

УДК 669.011.17

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ СИСТЕМЫ Au–Pd–Sn ПРИ 500 И 800°C

М.А. Карева, Е.Г. Кабанова, В.Н. Кузнецов, Г.П. Жмурко, С.Е. Филиппова

(кафедра общей химии: e-mail: Stepanova-Maria@yandex.ru)

В настоящей работе комплексом методов физико-химического анализа изучены сплавы системы Au–Pd–Sn с содержанием олова до 35 ат.% и построены соответствующие участки изотермических сечений при 500 и 800°C. Установлено существование тройного соединения с тетрагональной структурой. Растворимость золота в двойных фазах системы Pd–Sn увеличивается с ростом температуры. Золото замещает в кристаллических решетках этих фаз не только палладий, но и олово.

Ключевые слова: сплавы золота, палладия, олова, изотермические сечения.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий в системе Au–Pd–Sn с содержанием олова до 35 ат.% при температурах 500 и 800°C. Интерес к изучению фазовых равновесий в системе Au–Pd–Sn связан с широким применением сплавов на основе палладия и золота в стоматологии. Добавление к этим сплавам олова повышает их механические характеристики (твердость и прочность) и понижает температуру плавления.

Анализ литературных данных показал, что сплавы системы Au–Pd–Sn изучали только в одной работе [1], причем в области, богатой оловом, а не благородными компонентами.

Двойные системы Au–Pd, Au–Sn и Pd–Sn, ограничивающие тройную систему Au–Pd–Sn, изучены достаточно подробно и приняты в настоящем исследовании по литературным источникам [2–4].

Методика

Для изучения фазовых равновесий в системе Au–Pd–Sn было синтезировано 40 сплавов массой 1 г каждый. Сплавы готовили методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электродуговой печи МАМ 1 «Buehler» в атмосфере аргона, очищенного предварительной плавкой геттера (титана). Потери при плавке не превышали 1 мас.%.

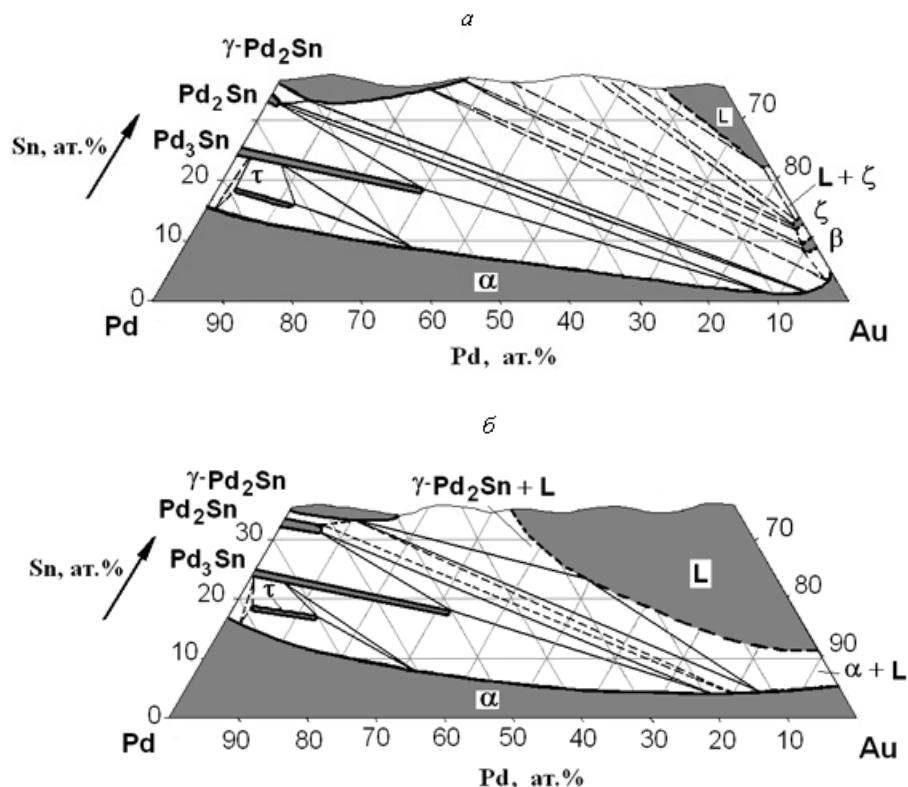
Приготовленные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах сопротивления в течение 900 ч при 800°C и 1100 ч при 500°C с последующей закалкой в холодную воду.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа, используя дифрактометр

«ДРОН-4». Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа «Carl Zeiss LEO EVO 50XPV». Съемку осуществляли в вакууме с остаточным давлением 10^{-7} Па при ускоряющем напряжении 20 кВ. В работе использовали микроскоп, оборудованный системой EDX энергодисперсионного анализа INCA Energy 450 фирмы «Oxford Instruments», относительная точность измерений составляла 3–5%. С целью увеличения контрастности изображения использовали детектор «Q-BSD». Для определения значений температуры твердофазных превращений, а также солидуса и ликвидуса сплавов применяли метод дифференциально-термического анализа (ДТА), использовали термоанализатор «Jupiter STA 449 F1, NETZSCH-GERAETEBAU GmbH».

Результаты и их обсуждение

Изотермические сечения системы Au–Pd–Sn с содержанием олова до 35 ат.% при 500 и 800°C представлены на рисунке. Видно, что в целом они подобны друг другу. Твердый раствор α на основе палладия и золота находится в равновесии с фазами на основе соединения Pd₃Sn, с высокотемпературной (γ) и низкотемпературной модификациями соединения Pd₂Sn, а также с обнаруженной в настоящей работе тройной фазой τ . При 800°C растворимость олова в α -твердом растворе закономерно уменьшается от палладиевого к золотому углу системы Au–Pd–Sn, однако при 500°C минимум растворимости олова (~1 ат.%) наблюдается не на стороне Au–Sn, а при ~4 ат.% Pd. Со стороны двойной системы Au–Sn в тройную систему проникает область расплава.



Изотермическое сечение системы Au–Pd–Sn при температуре, °C: а – 500, б – 800

Растворимость золота в фазах Pd_3Sn со структурой Cu_3Au и Pd_2Sn со структурой Co_2Si при понижении температуры уменьшается: с ~32 до ~30 ат.% Au для Pd_3Sn и с 7 до 2 ат.% для Pd_2Sn (таблица). При этом обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением содержания золота в фазах происходит одновременное уменьшение в них содержания олова. Это приводит к тому, что области гомогенности фаз Pd_3Sn и Pd_2Sn распространяются в тройную систему не по изоконцентраатам олова, а по направлению к золотому углу тройной системы. Физические причины такого одновременного замещения атомов палладия и олова в кристаллических структурах обеих фаз атомами золота на настоящий момент неясны, однако можно заметить, что точно так же направлена в тройной системе и область гомогенности обнаруженной в настоящей работе новой фазы τ .

Границы существования τ -фазы при обеих температурах практически одинаковы – от 3 до 12 ат.% Au. Ширина области гомогенности ~1 ат.% Sn. Имеющийся для τ -фазы набор отражений проиндексирован с использованием программного пакета STOE WinXPOW (Ver. 2.24) в рамках тетрагональной объемноцентрированной элементарной ячейки с периодами

$a = 2,8782(8) \text{ \AA}$, $c = 3,7487(1) \text{ \AA}$ (для состава, ат.%: Au (7,1), Pd (75,2), Sn (17,7)), которая, по-видимому, связана тетрагональным искажением с решеткой ГЦК-типа твердого раствора на основе палладия. Чтобы установить связь между ГЦК- и ОЦТ-типами решетки, мы выбрали новые базисные векторы тетрагональной ячейки:

$$\bar{a}_{\text{ГЦ}} = (\bar{a} - \bar{b}); \quad \bar{b}_{\text{ГЦ}} = (\bar{a} + \bar{b}); \quad \bar{c}_{\text{ГЦ}} = \bar{c},$$

получив, таким образом, нестандартную гранецентрированную тетрагональную решетку с параметрами $a = 4,0705(1) \text{ \AA}$, $c = 3,7487(1) \text{ \AA}$ (для состава, ат.%: Au (7,1), Pd (75,2), Sn (17,7)) и объемом, в два раза большим, чем у объемноцентрированной решетки. Величины параметров этой гранецентрированной решетки оказались очень близкими к периодам метастабильной фазы с тетрагонально искаженной ячейкой типа A1, обнаруженной ранее в системе Pd–Sn между 18 и 25 ат.% Sn [5].

Для фазы $\gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$ со структурой Ni_2In на изотермических сечениях обозначена только нижняя граница области гомогенности. Из рисунка видно, что при 500°C добавление золота приводит к расширению ее области гомогенности до стехиометрического состава

Результаты рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа сплавов системы Au–Pd–Sn

Состав по шихте, ат. %			T отжига, °C	Фазы	Тип структуры	Параметры решетки, Å			Состав фаз, ат %		
Au	Pd	Sn				a	b	c	Au	Pd	Sn
85	10	5	500	γ -Pd ₂ Sn	Ni ₂ In	–	–	–	6,3	61,1	32,6
				α	Cu	4,0711(7)	–	–	96,1	3,2	0,7
10	75	15	800	τ	–	4,0705(1)	–	3,7487(1)	7,1	75,2	17,7
				α	–	3,9492(1)	–	–	11,5	75,8	12,7
			500	τ	–	–	–	–	7,3	75,6	17,1
				α	Cu	–	–	–	1,5	75,7	12,8
20	65	15	800	Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	–	–	–	6,1	72,2	21,7
				α	Cu	3,9745(1)	–	–	30,5	60,4	9,1
				τ	–	4,0875(1)	–	3,7449(2)	13,4	69,9	16,7
			500	Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	–	–	–	6,6	71,7	21,7
				α	Cu	3,9649(2)	–	–	30,8	59,4	9,8
				τ	–	4,0808(1)	–	3,7528(2)	12,6	70,6	16,8
30	55	15	800	α	Cu	4,0481(1)	–	–	54,9	40,2	4,9
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	4,0053(3)	–	–	11,2	67,4	21,4
			500	α	Cu	4,0111(8)	–	–	54,2	40,2	5,6
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,9874(7)	–	–	12,0	66,8	21,2
50	35	15	800	α	–	–	–	–	66,1	25,7	8,2
				Pd ₂ Sn	–	–	–	–	7,1	61,6	31,3
			500	α	Cu	4,0580(3)	–	–	92,0	6,9	1,1
				Pd ₂ Sn	Co ₂ Si	8,090(5)	5,639(4)	4,3026(1)	1,1	66,9	32,0
65	20	15	500	α	Cu	4,0881(9)	–	–	94,6	1,6	3,8
				γ -Pd ₂ Sn	Ni ₂ In	4,47(2)	–	5,73(3)	13,3	53,3	33,4
35	48	17	800	α	Cu	4,0481(1)	–	–	67,7	26,0	6,3
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	4,0053(9)	–	–	32,5	51,2	16,3
			500	α	Cu	4,0567(5)	–	–	88,9	9,6	1,5
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,989(1)	–	–	7,8	69,4	22,8
0	82	18	800	α	Cu	3,9365(4)	–	–	0	84,5	15,5
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,9740(5)	–	–	0	75,2	24,8
			500	α	–	–	–	–	0	84,3	15,7
				Pd ₃ Sn	–	–	–	–	0	79,5	20,5
10	72	18	800	α	Cu	3,9559(7)	–	–	74,6	72,5	12,9
				τ	–	4,0735(8)	–	3,7481(1) (1)	7,9	74,2	17,9
3	78	19	800	α	Cu	3,9428(1)	–	–	3,7	81,7	14,6
				τ	–	4,0624(4)	–	3,7546(1)	3,1	77,6	19,3
			500	α	Cu	3,975(1)	–	–	3,2	76,7	20,1
				τ	–	4,078(1)	–	3,751(1)	3,9	79,3	16,8

Продолжение таблицы

Состав по шихте, ат. %			Т отжига, °С	Фазы	Тип структуры	Параметры решетки, Å			Состав фаз, ат %		
Au	Pd	Sn				a	b	c	Au	Pd	Sn
5	74	21	800	Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,9768(8)	–	–	1,7	75,3	23,0
				τ	–	–	–	6,7	74,9	18,4	
			500	Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,9804(1)	–	–	1,6	74,7	23,7
				τ	–	4,0780(9)	–	3,7503(1)	4,9	74,7	20,4
0	75	25	800	Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,9739(1)	–	–	0	75,8	24,2
5	70	25	800	Pd ₂ Sn	Co ₂ Si	8,118(4)	5,652(6)	4,312(1)	1,4	66,2	32,4
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,9827(1)	–	–	5,6	71,3	23,1
			500	Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,9824(5)	–	–	5,4	70,8	23,8
13	62	25	800	Pd ₂ Sn	Co ₂ Si	8,1563(4)	5,5096(7)	4,5889(5)	5,6	63,2	31,2
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,9976(0)	–	–	17,2	61,9	20,8
			500	Pd ₂ Sn	Co ₂ Si	8,095(2)	5,632(3)	4,310(1)	2,4	66,1	31,5
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,990(1)	–	–	15,5	63,4	21,1
20	55	25	800	Pd ₂ Sn	Co ₂ Si	8,103(1)	5,637(7)	4,308(4)	6,8	62,3	30,9
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	4,0083(4)	–	–	31,5	50,9	17,6
			500	α	Cu	4,0580(1)	–	–	85,1	12,7	2,2
				Pd ₂ Sn	Co ₂ Si	8,095(2)	5,639(2)	4,302(1)	1,6	67,0	31,4
				Pd ₃ Sn	Cu ₃ Au	3,988(1)	–	–	29,4	53,2	17,4
30	45	25	800	α	Cu	4,0461(4)	–	–	70,7	20,8	8,5
				γ-Pd ₂ Sn	–	–	–	–	10,7	57,3	32
				L	–	–	–	–	49,4	28,0	22,6
			500	α	–	–	–	–	94,9	3,7	1,4
				γ-Pd ₂ Sn	–	–	–	–	7,2	59,4	33,4
				Pd ₂ Sn	–	–	–	–	1,4	66,0	32,6
5	65	30	800	γ-Pd ₂ Sn	Ni ₂ In	4,483(4)	–	5,630(6)	5,6	62,1	32,3
5	62	33	800	Pd ₂ Sn	Co ₂ Si	–	–	–	6,1	62,6	31,3
12	55	33	800	L	–	–	–	–	–	–	–
				γ-Pd ₂ Sn	Ni ₂ In	4,4895(4)	–	5,6427(1)	10,9	56,9	32,2
			500	L	–	–	–	–	–	–	–
				γ-Pd ₂ Sn	Ni ₂ In	4,471(1)	–	5,649(1)	7,5	60,1	32,4

M₂Sn (M = Pd, Au). Такую же форму имеет область гомогенности фазы с аналогичной структурой в системе Au–Ni–Sn [6].

Результаты исследования системы Au–Pd–Sn при 500 и 800°C показали, что характер фазовых равновесий при обоих значениях температуры одинаков. Наблюдается только некоторое уменьшение растворимости золота в двойных фазах системы Pd–Sn. Облас-

ти гомогенности фаз на основе Pd₃Sn и Pd₂Sn при температурах исследования направлены не по изоконцентраматам олова, а к золотому углу системы.

Тройная фаза τ имеет предположительно тетрагональную структуру. Не исключено, что фаза τ появляется в тройной системе Au–Pd–Sn в результате стабилизации третьим компонентом (золотом) метастабильной фазы, обнаруженной в [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anhock S., Oppermann H., Kallmayer C., etc.* // IEEE/CPMT Berlin Int'l Electronics Manufacturing Technology Symposium. 1998. P. 156.
2. *Binary Alloy Phase Diagrams* / Ed. T.B. Massalski. Ohio, 1990. P. 409.
3. *Okamoto H.* // J. of Phase Equilibria and Diffusion. 2007. **28**. N 5. P. 490.
4. *Massalski T.B.* Binary Alloys phase diagrams //ASM International. Metals park. 2nd. Ohio, edition, 1990. P. 1871, 1874.
5. *Schubert K., Lukas H.L., Meisner H.-G., et.al.* // Z. Metallkunde. 1959. **50**. N 9. P. 534.
6. *Liu X.J., Kinaka M., Takaku Y.* // J. Electr. Mater. 2005. **34**. N 5. P. 670.

Поступила в редакцию 20.01.11

ISOTHERMAL SECTIONS OF Au-Pd-Sn SYSTEM AT 800 AND 500°C

M.A. Kareva, E.G. Kabanova, V.N. Kuznetsov, G.P. Zhmurko, S.E. Philippova

Alloys of Au–Pd–Sn system containing up to 35 at.% Sn were investigated using a complex of physico-chemical methods of analysis. Partial isothermal sections were drawn at 500 and 800°C. Ternary phase having tetragonal structure has been established. The solid solubility of gold in Pd–Sn phases goes up with the temperature increase. In all these phases gold seems to replace not only palladium, but also tin.

Key words: *gold and palladium-based alloys, tin alloying, isothermal sections.*

Сведения об авторах: *Карева Мария Александровна* – аспирант кафедры общей химии химического факультета МГУ (*Stapanova-Maria@yandex.ru*); *Кабанова Елизавета Генриховна* – доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (*Kabanova@general.chem.msu.ru*); *Кузнецов Виктор Николаевич* – вед. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук, доцент (*vnk@general.chem.msu.ru*); *Жмурко Галина Петровна* – доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ МГУ, канд. хим. наук, доцент (*zhmurko@general.chem.msu.ru*); *Филиппова Светлана Емельяновна* – ст. науч. сотр. кафедры общей химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (*s_philippova@mail.ru*).