

05

Тройное расслоение в системе $Pb(+Ru)-Zn(+Sn)$

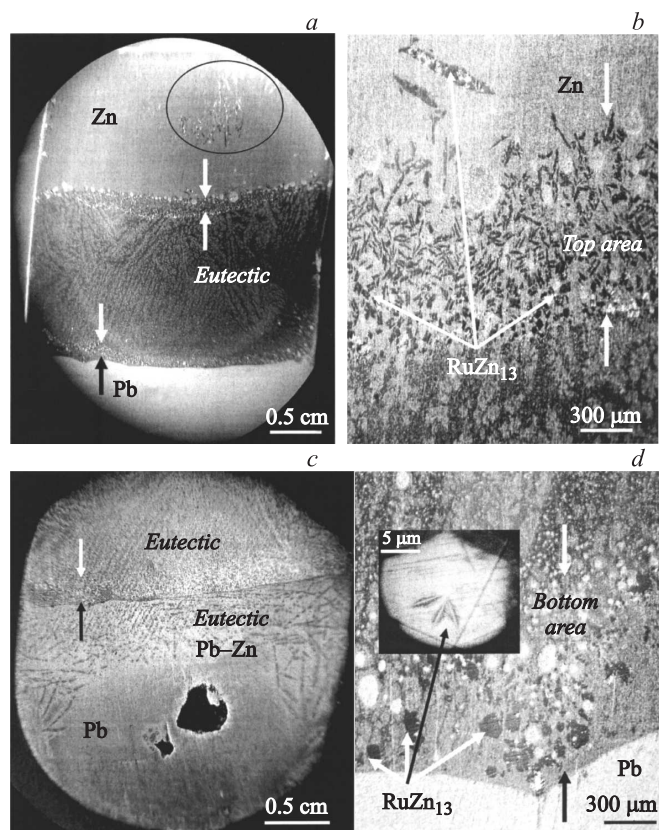
© М.В. Коновалов, В.Н. Гурин, Л.И. Деркаченко, Т.Б. Попова,
М.В. Заморянская, У. Буркхардт, Ю. Гринь

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия
Институт Химической Физики Твердого Тела Общества Макса Планка,
Дрезден, Германия
E-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 января 2012 г.

При использовании новой технологии в бинарных расслаивающихся системах наблюдается образование третьего промежуточного слоя в системе $Pb(+Ru)-Zn(+Sn)$. Этот слой содержит все элементы системы и предположительно состоит из смеси тройной эвтектики $Pb-Sn-Zn$ с тремя двойными эвтектиками ($Pb-Zn$, $Pb-Sn$ и $Sn-Zn$). Он располагается между исходными слоями Pb и Zn . На его краях со стороны как Pb , так и Zn находятся также образующиеся в системе кристаллы соединения $RuZn_{13}$, заключенные в узких областях чистого Zn .

Система $Pb(+Ru)-Zn(+Sn)$ была ранее использована авторами для синтеза нового соединения $RuZn_{13}$ [1,2], хотя первоначальная цель синтеза состояла в получении интерметаллида $RuSn_2$. Однако соединение $RuZn_{13}$ оказалось при условиях синтеза более устойчивым в этой системе и выделилось преимущественно в виде отдельных кристаллов и сростков вблизи границы расслоения [1]. Повторение эксперимента с большим количеством Sn неожиданно привело к тройному расслоению системы (см. рисунок, *a, b, c*), которая без добавки Sn расслаивается как бинарная $Pb-Zn$ [3]. Это явление представляет определенный интерес для нового метода, так как в перспективе может быть использовано для улучшения синтеза на границе расслоения и проведения синтеза в ограниченном объеме среднего слоя, изменяя толщину которого можно регулировать условия взаимодействия компонентов и роста кристаллов синтезируемого соединения.



Общий вид и фрагменты шлифа в системе $\text{Pb}(\text{+Ru})\text{-Zn}(\text{+Sn})$. Видно образование 3-го промежуточного слоя на общем шлифе (*a*) и на нижнем — $\text{Pb}\text{-Eut}$ (*c*) его фрагменте. На фрагментах (*b* и *d*) соответственно в верхней и нижней части промежуточного слоя видно образование соединения RuZn_{13} (черные кристаллы). Эти кристаллы расположены в двух „поясах“, находящихся в верхней и нижней части промежуточного слоя (*a*, *b* и *d*, отмечено противоположно направленными стрелками). На фрагменте (*c*) в верхней части Pb -слоя видно образование эвтектики $\text{Pb}\text{-Zn}$. Фрагмент (*a*) показывает образование всплывших к поверхности тонких игл RuZn_{13} (отмечено кружком). На вставке (*d*) показаны отпечатки пирамиды Кнупа на грани пинакоида (0001) соединения RuZn_{13} , различия в длине отпечатков (правый длиннее других) свидетельствует о значительной анизотропии микротвердости.

Попытка изначально получить тройное расслоение на основе литературных данных (с учетом, разумеется, использования только элементов, не являющихся токсичными или радиоактивными и т.п.) показала, что трехслойная система не образуется: нет такого элемента, который одновременно образовывал бы с двумя другими элементами расслаивающиеся бинарные системы. В то же время в единственной работе [4] было установлено, что в системе $Pb-Sn-Zn$ существует тройная эвтектика (температура плавления $T_{melt} \cong 171-183^\circ C$), а тройное расслоение происходит при составных $Pb_{0,150-0,725}Sn_{0,200-0,100}Zn_{0,650-0,175}$ и температурах соответственно $471-525^\circ C$, при которых весовые соотношения изменяются в установленных пределах (wt.%): $Pb(22-33)$, $Sn(64-74)$, $Zn(3-5)$.

Таким образом, обнаруженное тройное расслоение частично (без пределов по температуре и концентрации) подтверждается независимыми от технологических процессов исследованиями в тройной системе $Pb-Sn-Zn$.

Изучение шлифа (см. рисунок) показывает, что образовавшийся промежуточный слой состоит из эвтектических игл (пластинок), которые представляют собой либо тройную эвтектику $Pb-Sn-Zn$, либо „смесь“ всех эвтектик ($Pb-Sn-Zn$, $Pb-Sn$, $Pb-Zn$ и $Sn-Zn$). Хорошая растворимость соединения $RuZn_{13}$ в кислоте (HCl) делает практически невозможным его выделение из цинкового и среднего слоя (содержащего эвтектики с участием Pb). Поэтому его изучение, как и изучение различных других областей, целесообразно проводить в шлифе. На микротвердомере ПМТЗ была измерена микротвердость по Виккерсу (H_V) компонентов шлифа в каждом слое (см. рисунок, *a*). Так, микротвердость H_V Zn -слоя изменяется в пределах $510-627$ МПа, в то время как для чистого Zn изменения составляют $163-510$ МПа (в зависимости от кристаллографического направления, чистоты и способа получения образцов [5]). В Pb -слое $H_V = 98-167$ МПа, а чистый свинец имеет $H_V = 31.4-50$ МПа. Промежуточный „эвтектический“ слой, заключенный между ограничивающими поясами с кристаллами $RuZn_{13}$ (рисунок, *a*), показывает $H_V = 549-823$ МПа. Несколько большая микротвердость по сравнению с чистыми металлами может быть объяснена наличием незначительного количества очень мелких кристаллов $RuZn_{13}$, которые как бы „включены“ в ветви крупных эвтектических дендритов.

Был проведен также химический анализ на содержание каждого элемента системы всех слоев шлифа. Анализ проводился на приборе САМЕВАХ (рентгеноспектральном электронно-зондовом анализаторе с волнодисперсионным спектрометром; 15 keV и 15 mA; PbL_{α} , ZnK_{α} , SnL_{α} , RuL_{β} ; ошибка измерения в пределах 1.5–3.0 at.%).

В большинстве случаев результаты химического анализа соответствуют данным измерения микротвердости H_V . В первую очередь это относится к соединению $RuZn_{13}$, которое имеет, вероятно, некоторую область гомогенности, где содержание Zn колеблется в заметных пределах — 0.67 at.%. Это хорошо подтверждается данными химического анализа и микротвердости. Как видно из таблицы, кристаллы с меньшим количеством Zn (11.2 at. parts), поскольку они становятся тяжелее, располагаются внизу среднего слоя (в нижнем поясе), а с большим количеством Zn (12; 12.2; 12.27 at. parts), так как они легче, — в верхнем поясе и в самом Zn-слое. Значения микротвердости аналогично изменяются в обратном направлении: уменьшение доли Zn ведет к увеличению доли Ru (который значительно тверже Zn) в структуре таких кристаллов и это приводит к увеличению их плотности и H_V . Данные по различным слоям подтверждают также наличие чистых фаз (в частности Zn) в „поясах“ с кристаллами $RuZn_{13}$ и Pb-слое иглы (пластины) Zn. Выделение чистых фаз из взаимных растворов возможно при медленном охлаждении. Вместе с тем наблюдается в каждом слое в определенных областях сочетание элементов Pb:Zn:Sn в различных соотношениях (атомные доли, их сумма для всех элементов для каждой точки составляет 1) в Zn-слое от 0.100 : 0.171 : 0.318 до 0.100 : 0.490 : 0.510; в среднем слое от 0.100 : 0.145 : 0.152 до 0.100 : 0.230 : 0.307; в Pb-слое от 0.400 : 0.100 : 0.450 до 0.100 : 0.400 : 0.450. Как видно из этих данных, такие соотношения, как установленные в [5], практически не наблюдаются, хотя направление их изменения характерно для среднего слоя и Zn-слоя. Возможно, это связано с недостаточным количеством Sn, взятым в эксперименте.

С помощью пирамиды Кнупа впервые была исследована полярная анизотропия микротвердости (H_K) на монокристаллах $RuZn_{13}$ на грани пинакоида (0001) и призмы ($10\bar{1}0$) при нагрузке 10 g. Гексагональная пластинка $RuZn_{13}$ располагалась в районе нижнего пояса. Измерения показали большую полярную анизотропию на грани пинакоида (0001) у этого соединения (до ~ 30 %): при $0^\circ H_K = 5490$, при $45^\circ H_K = 3910$ и при $90^\circ H_K = 5290$ МПа (см. рисунок, *d*). На грани призмы ($10\bar{1}0$)

Результаты химического анализа (CAMEBAX, at.%) и микротвердость (H_V , МПа) фаз в тройной расслаивающейся системе $Pb(+Ru)-Zn(+Sn)$

Фазы в шлифе системы Pb–Zn–Ru–Sn	Элементы, at.%			
	Pb	Zn	Ru микротвердость и полученная формула соединения $RuZn_{13}$	Sn
Кристаллы $RuZn_{13}$ в области слоя Zn с левого края образца	0	92.29	$RuZn_{12,0}$; $H_V = 3230-5440$ 7.7	0
Кристаллы $RuZn_{13}$ в области среднего слоя	0	Верхний пояс 92.4	Верхний пояс $RuZn_{12,2}$; $H_V = 3140-4410$ 7.57	0
	0	Нижний пояс 91.9	Нижний пояс $RuZn_{11,2}$; $H_V = 3630-5190$ 8.2	0
Кристаллы $RuZn_{13}$ в верху слоя Zn	0	92.37	$RuZn_{12,27}$; $H_V = 3040-3720$ 7.53	0
Фазы в области слоя Zn	0	Матрица 100 Включения 9–17	0	0
Фазы в области среднего слоя	46–54		0	29–44
	0	Верхний пояс: между кристаллами 100	0	0
	44–92	между поясами 7–29	0	3–42
Фазы в области слоя Pb; игольчатые включения	0	Нижний пояс: между кристаллами 100	0	0
	90–96	2–8	0	2
	0	100	0	0

анизотропия почти в 2 раза меньше ($\sim 17\%$): при $0^\circ H_K = 5100$, при $45^\circ H_K = 4410$ и при $90^\circ H_K = 5290$ МПа. Учитывая то, что объем элементарной ячейки у гексагонального $RuZn_{13}$ очень велик ($a = 12921(1) \text{ \AA}$, $x = 57.743(6) \text{ \AA}$, $V = 8348.8(1) \text{ \AA}^3$ [6]), а расположе-

ние атомов в различных направлениях (при различном азимуте на поверхности граней) в ней весьма „неравномерное“, то это и объясняет полученную анизотропию и сравнительно невысокую микротвердость.

Таким образом, тройное расслоение является весьма интересным и полезным явлением для нового метода синтеза и кристаллизации в расслаивающихся системах. Образование 3-го промежуточного слоя между Zn- и Pb-слоями показывает, что он имеет собственную „структуру“ в виде ограничивающих „поясов“, в которых могут расти кристаллы, в частности RuZn_{13} (в рассматриваемой системе). Интересной особенностью таких „поясов“ является наличие в них чистого Zn и нечеткое ограничение их овальными выделениями Pb. У полученных кристаллов RuZn_{13} впервые установлена (в шлифе) на грани пинакоида (0001) высокая полярная анизотропия микротвердости по Кнупу.

Список литературы

- [1] Burkhardt U., Bostrom M., Schnelle W., Hui Z., Grin Yu., Gurin V. // Proc. 9th. European Conf. Solid State Chemistry. Stuttgart, September 3–6, 2003. MPI SSR. Stuttgart, Germany, 2003. P. 204.
- [2] Burkhardt Ulrich, Gurin Vladimir, Grin Yuri // Development of the Institute and Scientific Report. MPI CPfS. Dresden, Germany, 2006. P. 246.
- [3] *Диаграммы* состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. Т. 3. Кн. 2. С. 188.
- [4] Васильев В.П. Термодинамические свойства и фазовые диаграммы некоторых полупроводниковых и металлических систем. Докт. дис. М.: МГУ, 2007.
- [5] *Свойства* элементов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. Ч. 1. С. 539.
- [6] Burkhardt U., Boström M., Gurin V., Zhang H., Schnelle W., Grin Yu. // Proc. IGMA. Austria, 2003. P. 157.