

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 536.63:517.551

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ
В СИСТЕМЕ Ag–Au–Pd

© 2020 г. К. В. Чудненко^а, *

^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: chud@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 25.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Отсутствие согласованных термодинамических данных, описывающих системы Au–Pd, Ag–Pd и Ag–Au–Pd, не позволяет интерпретировать свойства этих типов сплавов. Предложен подход к созданию моделей расчета тройного и бинарных твердых растворов, основанный на едином вычислительном аппарате. Обобщены данные о термодинамических свойствах сплавов Au–Pd и Ag–Pd, полученные из различных экспериментальных работ и расчетных моделей, в которых приводятся термодинамические характеристики при определенных значениях температуры. С использованием формализма Редлиха–Кистера оценены избыточные парциальные энергии Гиббса и активности компонентов тройного твердого раствора в системе Ag–Au–Pd в интервале температур 400–1300 К. Подготовлен алгоритм для создания расчетных модулей в программах моделирования природного минералообразования в системах, содержащих Au, Ag и Pd.

Ключевые слова: Ag–Pd, Au–Pd, Ag–Au–Pd, энергия Гиббса, термодинамическая активность

DOI: 10.31857/S0044457X20010055

Физико-химическое моделирование равновесного состава сложных гетерогенных систем без учета образования твердых растворов является существенным упрощением реальных процессов [1–4]. Это в полной мере может быть отнесено к изучению генезиса палладистого золота, требующего знания процессов концентрирования Au, Pd, Ag в природных условиях, которые до сих пор остаются дискуссионными. Использование в моделях этих трех элементов как чистых компонентов не позволяет учесть присутствие серебра и палладия в составе самородного золота. Отсутствие термодинамических данных, описывающих системы Au–Pd, Ag–Pd и Ag–Au–Pd, препятствует интерпретации свойств этих типов сплавов [5].

Попытки оценить термодинамические константы в системе Ag–Au–Pd предпринимались в различных экспериментальных работах и расчетных моделях, в которых приводятся термодинамические характеристики при определенных температурах [6–18]. В целом формирование твердых растворов в системе Ag–Au–Pd требует более детального изучения [5].

Цель настоящей работы – уточнение термодинамических констант сплавов Au–Pd, Ag–Pd, Ag–Au–Pd, подготовка алгоритма для создания расчетных модулей в программах моделирования

природного минералообразования в системах, содержащих Au, Ag и Pd.

Тройная система Ag–Au–Pd состоит из трех бинарных систем: Ag–Pd, Au–Pd и Ag–Au. Равновесными фазами этих систем являются жидкость, ГЦК-твердый раствор и пар [11, 19, 20]. В системах Ag–Pd и Ag–Au температура ликвидуса плавно понижается от точки плавления палладия (1825 К) и, соответственно, золота (1336 К) до точки плавления серебра (1234 К) [16]. Упорядоченных фаз в этих системах в низкотемпературной области не обнаружено. Для системы Au–Pd [19, 20] подтверждено, что упорядочение происходит в поле фазы твердого раствора в диапазоне двух стехиометрических составов: Au₃Pd и AuPd₃. Упорядоченная структура AuPd также может существовать при низких температурах (ниже ~ 373 К) [9]. Теоретический расчет предсказывает существование длиннопериодных суперструктур вблизи состава Au₇₀Pd₃₀ и основного состояния Au₄Pd₂ [21].

(Pd, Au, Ag) представляет собой фазу тройного твердого раствора, в которой Ag, Au и Pd полностью растворимы друг в друге как в расплавленном, так и в твердом состоянии [22]. Тройная система Ag–Au–Pd показывает только двухфазное равновесие – L + (Pd, Au, Ag), но влияние добавок Ag к упорядоченным соединениям Au₃Pd и

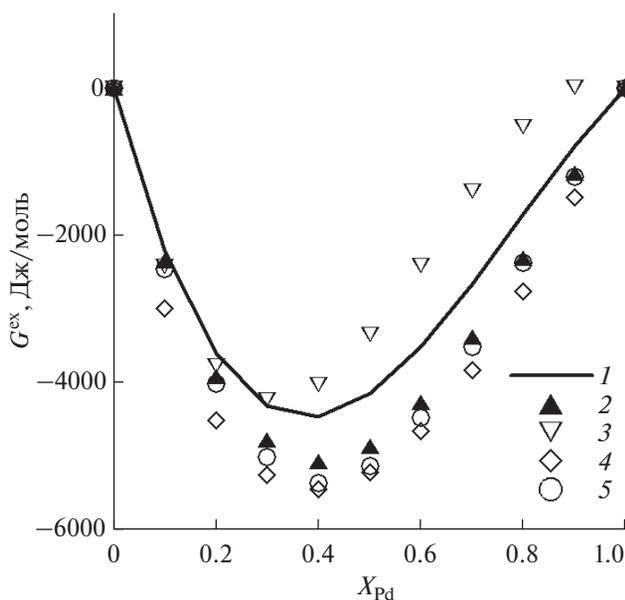


Рис. 1. G^{ex} бинарной системы Au–Pd. 1 – 1300 [17], 2 – 1300 [28], 3 – 1300 [9], 4 – 1200 [13], 5 – 1200 K [12].

AuPd₃ не изучено. Температурная зависимость параметров решетки для этих тройных сплавов является линейной функцией температуры до пределов измерений с небольшим отрицательным отклонением от закона Вегарда. Хотя упорядочение в системе Au–Pd происходит в диапазоне стехиометрических составов Au₃Pd и AuPd₃, не обнаружено никаких признаков образования сверхрешетки в тройных сплавах, медленно остывающих при температуре 1073 К.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для оценки термодинамических свойств тройной системы Au–Ag–Pd нами использован подход, основанный на формализме Редлиха–Кистера [23], который по существу идентичен широко известному численному методу Муггиана в расчете термодинамики сплавов [24]. Ранее он был использован нами при изучении твердых растворов Au–Ag–Hg и Au–Ag–Cu [25–27]. В исследуемой тройной системе Au–Ag–Pd существуют три бинарных твердых раствора: Ag_{1-x}Pd_x, Au_{1-x}Pd_x и Au_{1-x}Ag_x (0 ≤ x ≤ 1) и один тройной твердый раствор Au_{x1}Ag_{x2}Pd_{x3} (x₁ = 1 – x₂ – x₃, 0 ≤ x₂ ≤ 1, 0 ≤ x₃ ≤ 1, где x₁, x₂ и x₃ – атомные доли металлов соответственно).

Избыточную энергию смешения Гиббса бинарного твердого раствора определяли с использованием формализма Редлиха–Кистера [23]:

$$G^{ex} = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_{k=0}^m {}^k L_{ij} (x_i - x_j)^k, \quad (1)$$

где ${}^k L$ – параметры полинома аппроксимации; m – степень полинома. В расчетах сочли достаточным использование двухчленного полинома Редлиха–Кистера ($m = 1$). Для бинарного твердого раствора:

$$G^{ex} = x_1 x_2 ({}^0 L + {}^1 L (x_1 - x_2)), \quad (2)$$

где ${}^0 L$ – параметр регулярного раствора, ${}^1 L$ – параметр субрегулярного раствора [24], и для тройного твердого раствора:

$$G^{ex} = x_1 x_2 ({}^0 L_{12} + {}^1 L_{12} (x_1 - x_2)) + x_2 x_3 ({}^0 L_{23} + {}^1 L_{23} (x_2 - x_3)) + x_3 x_1 ({}^0 L_{31} + {}^1 L_{31} (x_3 - x_1)),$$

${}^k L_{ij} = {}^k L$ для i - j бинарного твердого раствора, $k = 0, 1$.

Избыточные парциальные энергии Гиббса рассчитывали по уравнениям [24] для бинарных твердых растворов:

$$G_1^{ex} = x_2^2 ({}^0 L + {}^1 L (3x_1 - x_2)), \quad (3)$$

$$G_2^{ex} = x_1^2 ({}^0 L + {}^1 L (x_1 - 3x_2)), \quad (4)$$

для тройных твердых растворов:

$$G_1^{ex} = x_2(x_2 + x_3)L_{12} - x_2 x_3 L_{23} + x_3(x_3 + x_2)L_{31}, \quad (5)$$

$$G_2^{ex} = x_1(x_1 + x_3)L_{12} + x_3(x_3 + x_1)L_{23} - x_3 x_1 L_{31}, \quad (6)$$

$$G_3^{ex} = -x_1 x_2 L_{12} + x_2(x_2 + x_1)L_{23} + x_1(x_1 + x_2)L_{31}. \quad (7)$$

Активности компонентов твердых растворов оценивали на основе избыточных парциальных энергий Гиббса:

$$a_i = x_i \exp(G_i^{ex} / (RT)), \quad (8)$$

$i = 1, 2$ (бинарный твердый раствор) или $i = 1-3$ (тройной твердый раствор).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система Au–Pd

Оценка стандартных термодинамических функций жидких и твердых фаз в системе Au–Pd выполнена в [17]. Там же приведены параметры уравнений Редлиха–Кистера для ГЦК-бинарного твердого раствора (Дж/моль):

$${}^0 L = -31504 + 11.45T; \quad {}^1 L = -14069 + 3.27T.$$

Оценка избыточной энергии Гиббса твердого раствора Au–Pd по данным различных авторов приведена на рис. 1. Расчетные значения G^{ex} для 1300 К по принятому уравнению занимают промежуточное положение между данными [9] и [28].

Сопоставление рассчитанных активностей Au и Pd с экспериментальными данными [9, 28] (рис. 2) показывает, что активности золота, по результатам экспериментальных работ, достаточно близки друг к другу при 1300 К и хорошо описываются предлагаемым уравнением. Отклонения от закона Рауля имеют максимальные значения при

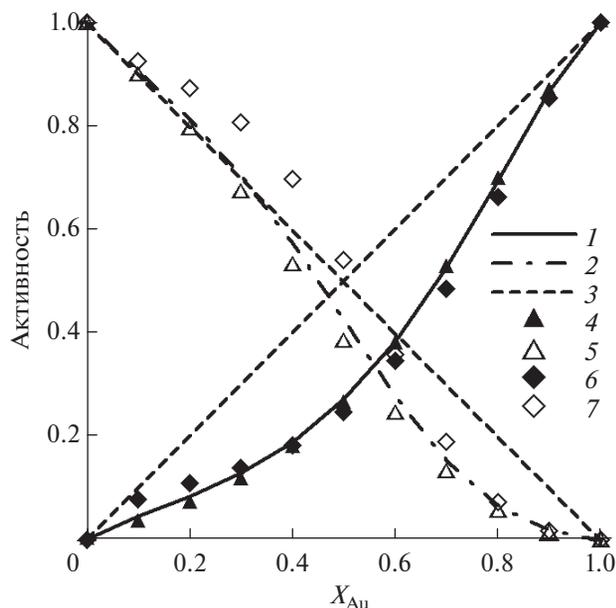


Рис. 2. Активности Au и Pd в бинарной системе Au–Pd при 1300 К. 1 – Au [17], 2 – Pd [17], 3 – закон Рауля, 4 – Au [28], 5 – Pd [28], 6 – Au [9], 7 – Pd [9].

$0.4 < x_{\text{Au}} < 0.7$, плавно снижаясь при уменьшении и возрастании x_{Au} за пределами этого интервала.

Активности палладия, по данным [9] и [28], имеют выраженные различия при $x_{\text{Au}} < 0.7$. При этом близость к закону Рауля наблюдается при $0.4 < x_{\text{Au}} < 0.6$ в данных [9] и при $x_{\text{Au}} < 0.4$ в данных [28]. Предложенное уравнение в целом достаточно хорошо согласуется с данными [28].

Система Ag–Pd

Параметры уравнений Редлиха–Кистера для твердого раствора Ag–Pd в температурном интервале 1000–1200 К были предложены в работе [15] (Дж/моль):

$${}^0L = -19062.1913 + 7.7262T;$$

$${}^1L = -16944.4417 + 0.9988T.$$

Представление новых экспериментальных данных для $T = 450\text{--}700$ К [16] позволило нам скорректировать полученные зависимости. Расчетные значения параметров уравнений Редлиха–Кистера, по данным [11] и [16] для твердого раствора Ag–Pd (Дж/моль):

$${}^0L = -6052.83 - 2.37T; \quad {}^1L = 2645.44 - 13.84T.$$

Значения избыточной энергии Гиббса твердого раствора Ag–Pd [11, 15] при 1200 К достаточно хорошо сопоставимы для всех составов твердого раствора, а значения G^{ex} [16] при 600 К имеют существенные отклонения, особенно в интервале

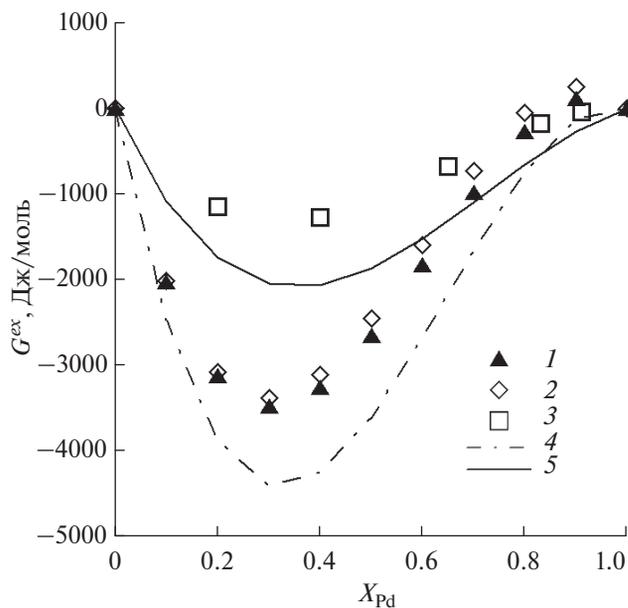


Рис. 3. G^{ex} бинарной системы Ag–Pd. 1 – 1200 [11], 2 – 1200 [15], 3 – 600 [16], 4 – 600 [15], 5 – 600 К (расчетная модель).

$0.2\text{--}0.6 X_{\text{Pd}}$ (рис. 3). Предложенное нами уравнение, в отличие от экстраполяции уравнения из работы [15] для 600 К, позволяет получить зависимость, более близкую к эксперименту [16].

Расчет активностей Ag и Pd, выполненный для 600 и 1200 К, показал достаточно универсальные возможности предложенного уравнения в заданном температурном интервале (рис. 4). Величины активностей при 1200 К, по результатам экспериментов различных авторов, и значения [16] при 600 К мало отличаются, за исключением точки $X_{\text{Ag}} = 0.35$, в которой, согласно [16], активность близка к значению, отвечающему закону Рауля. В то же время эта точка отклоняется и от аппроксимирующих кривых активностей, полученных в работе [16].

Отличия активности серебра в твердом растворе Ag–Pd от закона Рауля имеют ту же тенденцию, что и для золота в твердом растворе Au–Pd. Отклонение активности палладия от закона Рауля изменяется от положительного до отрицательного при разных количествах X_{Ag} в зависимости от температуры, при этом для 600 К прослеживается приближение активности палладия к закону Рауля при $x_{\text{Ag}} < 0.4$.

Система Ag–Au

Обзор экспериментальных и термодинамических данных в бинарной системе Ag–Au приведен в [10]. Золото и серебро образуют непрерывный твердый раствор $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$ ($x \leq 1$). Мы использовали

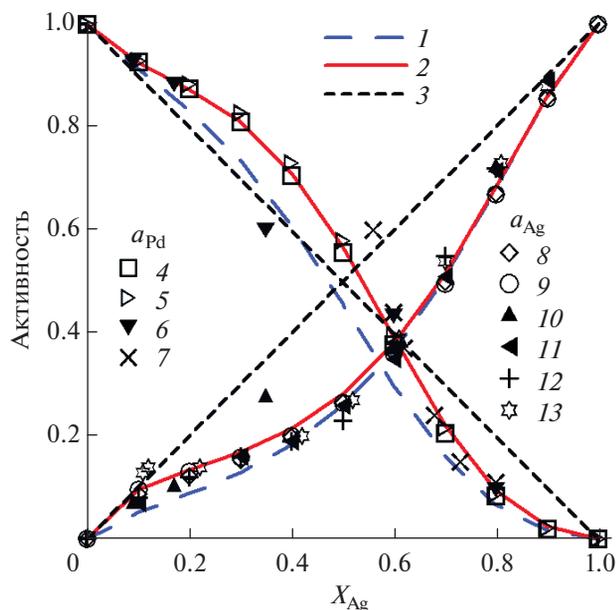


Рис. 4. Активности Ag и Pd в бинарной системе Ag–Pd. 1 – 600 (расчетная модель), 2 – 1200 (расчетная модель), 3 – закон Рауля, 4 – 1200 [11], 5 – 1200 [15], 6 – 600 [16], 7 – 956 [29], 8 – 1200 [11], 9 – 1200 [15], 10 – 600 [16], 11 – 1200 [7], 12 – 1200 [8], 13 – 1200 К [14].

уравнения расчета термодинамических свойств золотосеребряного твердого раствора [30], отказавшись от предложенных позднее в работе [31], так как они не были подтверждены независимыми экспериментами.

Параметры уравнений Редлиха–Кистера [25], (Дж/моль):

$${}^0L = -18618.8 + 5.753T; \quad {}^1L = 1673.6.$$

Система Ag–Au–Pd

Изменение избыточной энергии Гиббса твердого раствора Ag–Au–Pd при возрастании в сплаве количества x_A вдоль линии $x_B = x_C$, где A, B, C = {Ag, Au, Pd}, показано на рис. 5. Если при A = {Au, Pd} получена параболическая зависимость, подобная той, что определена для бинарных систем Au–Pd и Ag–Pd (рис. 1, 3), то изменение G^{ex} твердого раствора Ag–Au–Pd при увеличении x_{Ag} имеет выраженный возрастающий характер. Полученная зависимость $G^{ex} = f(x_{Ag})$ подтверждается данными интегральной избыточной энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G$) в твердотельной гальванической ячейке ЭДС-метода [18].

Сопоставление расчетной активности Ag в твердом растворе Ag–Au–Pd при 650 К с данными [18] показало отличия в интервале $0 < x_{Au} < 0.7$. В работе [18] приведен график линий изоактивно-

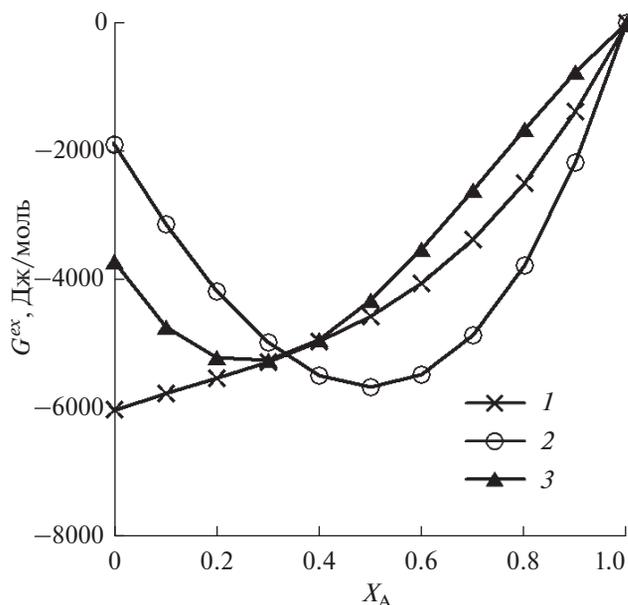


Рис. 5. G^{ex} тройного твердого раствора Ag–Au–Pd при 650 К. 1 – $x_A = x_{Ag}$ вдоль линии $x_{Au} = x_{Pd}$; 2 – $x_A = x_{Au}$ вдоль линии $x_{Ag} = x_{Pd}$; 3 – $x_A = x_{Pd}$ вдоль линии $x_{Au} = x_{Ag}$.

сти Ag (рис. 6а), на котором показано, что активности Ag в интервале $0 < x_{Au} < 0.328$ близки к величинам, полученным в расчете по закону Рауля. Полученная зависимость обоснована активностями в системе Ag–Pd [16], однако, как показано выше, приведенная в этой работе точка $X_{Ag} = 0.35$ находится в противоречии с аппроксимирующей кривой, предложенной в этой же работе. Кроме того, на рисунке [18] отсутствуют активности Ag для значений X_{Ag} , близких к нулю. Отсюда возникает вопрос, насколько предложенные зависимости действительны при малых количествах Ag в твердом растворе.

Приведенные значения активностей в бинарных системах Au–Pd и Ag–Pd (рис. 2, 4) свидетельствуют о том, что активности Au и Ag начинают отличаться от закона Рауля при значениях $X_{Au} > 0.2$ и $X_{Ag} > 0.2$ соответственно. С учетом этих закономерностей полученные нами величины активностей Ag (рис. 6б) имеют более выраженные отрицательные отклонения от закона Рауля для $0.2 < a_{Au} < 0.8$, что свидетельствует о более сильных взаимодействиях Au и Pd в пределах этого состава, и только при $x_{Au} < 0.1$ и $x_{Au} > 0.9$ эти величины близки друг к другу. Также полученные нами активности Ag в тройном твердом растворе Ag–Au–Pd меньше отличаются от активностей Ag в бинарных системах Ag–Au и Ag–Pd, чем в работе [18].

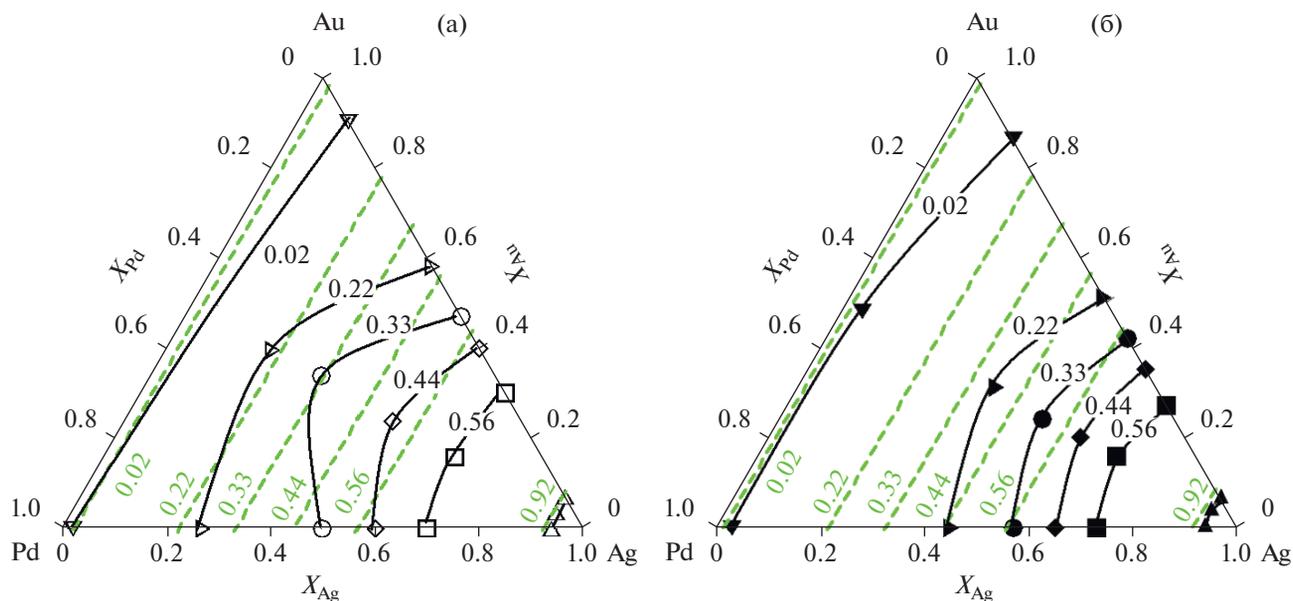


Рис. 6. Изаактивности Ag в системе Ag–Au–Pd при 650 К. а – [18], б – расчетная модель.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство экспериментальных работ с расчетом термодинамических свойств твердых растворов в системе Ag–Au–Pd проводилось при температурах 1200–1300 К. Появление первых сведений для систем Ag–Pd и Ag–Au–Pd, полученных с помощью метода ЭДС в твердотельных гальванических ячейках в температурном интервале от 475 до 675 К [16, 18], позволяет получить более обоснованные оценки термодинамических параметров в области температур 400–800 К. В то же время надежные экспериментальные работы для систем Au–Ag и Au–Pd в этом температурном интервале до сих пор не известны.

Нами предпринята попытка оценить избыточную энергию Гиббса и активности компонентов в системе Ag–Au–Pd с привлечением всей доступной в настоящее время информации. Предложенный подход основан на едином вычислительном аппарате, что позволяет создавать согласованные модели расчета тройного и бинарных твердых растворов. Достоверность предложенных зависимостей гарантируется их хорошим соответствием экспериментальным данным. В дальнейшем расчетные уравнения могут быть использованы для построения термодинамических моделей природного рудообразования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта государственного задания № 0350-2016-0033.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авченко О.В., Чудненко К.В., Вах А.С. Анализ минеральных парагенезисов методом минимизации потенциала Гиббса. М.: Геос, 2018. 254 с.
2. Bychinskii V.A., Fomichev S.V., Chudnenko K.V., Krenev V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. P. 854.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612060083>
3. Krenev V.A., Fomichev S.V., Pechenkina E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1505.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110104>
4. Krenev V.A., Pechenkina E.N., Fomichev S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 645.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619050127>
5. Chapman R.J., Leake R.C., Bond D.P.G. et al. // Econ. Geol. 2009. V. 104. P. 563.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.4.563>
6. Pratt J.N. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 975.
7. Myles K.M. // Acta Metall. 1965. V. 13. P. 109.
8. Eremenko V.N., Lukashenko G.M., Pritula V.L. // Russ. J. Phys. Chem. 1968. V. 42. P. 346.
9. Okamoto H., Massalski T.B. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1985. V. 6. P. 229.
10. Okamoto H., Massalski T.B. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1983. V. 4. P. 30.
11. Karakaya I., Thompson W.T. // Bull. Alloy Phase Diagr. 1988. V. 9. P. 237.
12. Hohn R., Herzig C. // Z. Metallkd. 1986. V. 77. P. 291.
13. Tanaka T., Gokcen N.A., Hari Kumar K.C. et al. // Z. Metallkd. 1996. V. 87. P. 779.
14. Raychaudhuri P.K. Mass spectrometric and galvanic cell studies of the thermodynamic properties of solid silver–palladium alloy. PhD Dissertation. Evanston, USA: Northwestern University, 1971. 236 p.

15. *Ghosh G., Kantner C., Olson G.B.* // J. Phase Equilibria. 1999. V. 20. P. 295.
16. *Feng D., Taskinen P.* // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 5790. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8310-4>
17. *Карева М.А.* Фазовые равновесия в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn: экспериментальное исследование и термодинамический расчет: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2016. 24 с. <http://www.chem.msu.ru/rus/theses/2016/2016-06-22-kareva/abstract.pdf>
18. *Santoso I., Taskinen P.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 12. P. 9232. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2189-4>
19. Благородные металлы. Справ. изд. / Под ред. Са-вицкого Е.М. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
20. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Ма-шиностроение, 1996. 992 с.
21. *Sluiter M.H., Colinet C., Pasturel A.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 174204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.174204>
22. *Prince A., Gröbner J., Rao Manga V., Kuznetsov V.* Silver–Gold–Palladium. Landolt-Börnstein, New Series IV/11B. https://doi.org/10.1007/10916070_6
23. *Redlich O., Kister A.T.* // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 248. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
24. *Hillert M.* Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 510 p.
25. *Chudnenko K., Pal'yanova G.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 572. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.08.024>
26. *Chudnenko K.V., Pal'yanova G.A.* // Russ. Geol. Geo-phys. 2014. V. 55. P. 349. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.01.016>
27. *Chudnenko K.V., Palyanova G.A.* // Appl. Geochem. 2016. V. 66. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.005>
28. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. Binary Systems. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. V. 19B1.
29. *Schmahl N.G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1951. V. 266. P. 1.
30. *White J.L., Orr R.L., Hultgren R.* // Acta Metall. 1957. V. 5. P. 747. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(57\)90078-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90078-0)
31. *Осадчий Е.Г., Корепанов Я.И., Ионов К.А.* // Вестн. ОНЗ РАН. 2011. Т. 3. NZ6075.