



Au-Pt-Sn 三元合金相图的 700 °C 等温截面

胡洁琼^{1,2}, 谢明^{1,2}, 陈松^{1,2}, 陈永泰^{1,2}, 王松², 王塞北^{1,2}

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093;

2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 采用 X 射线衍射仪(XRD)和电子探针显微分析仪(EPMA)等方法测定了 Au-Pt-Sn 三元系 700 °C 等温截面。结果表明: Au-Pt-Sn 体系 700 °C 等温截面由 3 个单相区、7 个两相区和 6 个三相区组成。6 个三相区分别为 Pt₃Sn+FCC-A1+PtSn、PtSn+FCC-A1+Au₅Sn、PtSn+Pt₃Sn+Au₅Sn、Pt₃Sn+FCC-A1+Au₅Sn、PtSn+Pt₂Sn₃+Liquid 和 PtSn+FCC-A1+Liquid。Au-Pt-Sn 体系中存在 Au-Pt 合金的调幅分解反应, 随着 Pt 含量的减少, 合金中调幅分解相逐渐消失, 在 Au₁₆Pt₃₀Sn₅₄ 和 Au₁₆Pt₂₀Sn₆₄ 合金中完全消失。由于 Pt-Sn 合金相的熔点较 Au-Sn 合金的相高, 所以在 700 °C 等温截面, 大都只存在 Pt-Sn 合金相, 而 Au-Sn 合金相大都只存在于液相中。合金 Au₁₆Pt₆₉Sn₁₅、Au₁₆Pt₅₄Sn₃₀ 和 Au₁₆Pt₄₂Sn₄₂ 由于存在调幅分解相, 组织分布较均匀, 其强度明显比合金 Au₁₆Pt₃₀Sn₅₄ 和 Au₁₆Pt₂₀Sn₆₄ 的高。

关键词: Au-Pt-Sn 体系; 相图; 等温截面; 显微组织; 相平衡; 调幅分解

文章编号: 1004-0609(2019)-03-0538-11

中图分类号: TB31

文献标志码: A

贵金属的使用特点可归结为“少、小、精、广、贵”, 即批量及用量少, 单件物品及元器件体积、质量小, 但是技术性能要求精、应用于关键和核心部位, 应用领域广, 使用价值昂贵。因此, 高效、低成本地研发高性能贵金属新材料是当前贵金属材料研究者迫切需要解决的问题。然而由于用量少、研究成本高, 贵金属合金相图的研究十分薄弱, 难以为贵金属合金的实验研究和新材料开发提供应有的指导。因此, 构建贵金属合金相图并建立相关体系的热力学数据库是研发贵金属新材料迫切需要开展的工作。

Au-Pt 体系合金由于具有良好的物理、化学及生物性能, 使其在电子器件、催化剂、生物医药、微电子封装等领域得到了广泛的应用^[1-3]。早在 1986 年, OKAMOTO 等^[4]第一次对 Au-Pt 二元合金相图进行评估。他的评估主要是参考 20 世纪 50 和 60 年代利用 X 射线衍射法、热分析法以及电阻法获得的相平衡数据, 而对于热力学数据, 在 Okamoto 的这次评估中从未涉及。后来, GROLIER 等^[5]利用与 OKAMOTO 等^[4]评估时所采用的同样相平衡数据基础上, 同时考虑了热力学数据, 利用亚正规溶体模型对液相以及面心立方

相(FCC 相)重新评估。GROLIER 等评估后获得的 Au-Pt 二元系统的热力学参数可以成功地再现大部分的相平衡和热力学实验数据。但是, 利用 GROLIER 等评估的热力学参数外延 Au-Pt 元相图至绝对零度时, 平衡两相成分分别为纯 Pt 和~3%Pt(摩尔分数), 这与热力学第三定律相矛盾。徐晓宁等^[2]基于最近实验测得到的 Au-Pt 二元体系相平衡数据, 利用 CALPHAD 方法重新评估 Au-Pt 二元体系的热力学参数。采用亚正规溶体模型 Redlich-Kister 等式描述液相和面心立方相的 Gibbs 自由能。考虑热力学第三定律的限定, 以再现相平衡数据和固相热力学性质, 包括活度和混合焓, 优化 Au-Pt 二元系统热力学参数。优化结果表明: Au-Pt 合金系统的溶解度间隙边界向富 Au 侧偏移, 其顶点位置在 1200 °C, Au-56%Pt(摩尔分数)。而该体系的失稳分解特征对材料组织及性能的影响并没有得到系统研究。

Au-Sn 合金具有浸润性好、焊接强度高和耐腐蚀性能好等优点, 广泛应用于高可靠微电子器件和光电子器件封装的钎焊材料, 该合金钎料系的二元共晶成分为 80Au/20Sn, 熔点为 280 °C, 是目前熔点在

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0305700); 国家自然科学基金资助项目(U1602275, U1602271); 云南省重大科技专项(2018ZE011, 2018ZE012, 2018ZE022, 2018ZE026); 云南省应用基础研究计划资助项目(2018FB088, 2017FB144)

收稿日期: 2018-01-16; 修订日期: 2018-05-10

通信作者: 谢明, 教授, 博士; 电话: 0871-68328841; E-mail: powder@ipm.com.cn

280~360 °C 内惟一可以替代高熔点铅基合金的钎料^[6-8]。Au-Sn 二元体系存在 4 个二元合金化合物^[9], 分别为 AuSn、AuSn₂、AuSn₄ 和 Au₅Sn。AuSn 的晶体结构属于六方晶系, 具有 NiAs 型结构, 空间群为 *P63/mmc*; AuSn₂ 的晶体结构属于正交晶系, 空间群为 *PBCA*, 晶胞中含有 24 个原子, 其中 8 个 Au 原子, 16 个 Sn 原子; AuSn₄ 的晶体结构也属于正交晶系, 具有 PtSn₄ 型结构, 空间群为 *ABA2*; Au₅Sn 的晶体结构属于三方晶系, 空间群为 *R3H*。

由于其较高的活性, Pt-Sn 催化剂广泛应用于催化重整、电极催化氧化和烷烃催化脱氢^[10-12]。此外, Pt-Sn 催化剂在催化加氢方面也具有应用潜能。Pt-Sn 二元体系存在 5 个二元合金化合物^[13], 分别为 PtSn、PtSn₂、PtSn₄、Pt₂Sn₃ 和 Pt₃Sn。其中 Pt₃Sn 的形成温度较高, 由共晶反应生成; 在 898 °C 时, PtSn 与液相发生包晶反应生成 Pt₂Sn₃; 748 °C 时, Pt₂Sn₃ 与液相发生包晶反应, 生成 PtSn₂; PtSn₂ 与液相在 540 °C 时发生包晶反应, 生成 PtSn₄; 228 °C 时, 剩余的液相发生共晶反应, 完全转化为 PtSn₄ 和 β -Sn, 而 β -Sn 在室温时转化为 α -Sn^[14]。

前期研究表明, 在传统 Pt-Sn 催化剂基础上, 加入 Au, 采用等体积浸渍法制备了 Au-Pt-Sn 催化剂, 在比较研究 Au 对异丁烷脱氢催化剂转化率和选择性的影响后, 发现加入一定量 Au 后, 增强了催化剂活性^[10]。ALEXANDRA 等^[16]用实验的方法对 Au-Pt-Sn 三元体系富 Sn 部分(Sn \geq 50%, 摩尔分数)的 400 °C 等温截面进行了研究。DONG 等^[17]计算了 Au-Pt-Sn 体系 400 °C、320 °C 和 150 °C 的等温截面, 并对 Au-20%Sn-Pt 的微观组织和相平衡信息进行了研究和表征。ALEXANDRA 等^[16]和 DONG 等^[17]主要是对 Au-Pt-Sn 体系的低温等温截面进行研究, 而本文对 Au-Pt-Sn 三元系合金相图 700 °C 等温截面进行研究, 探索体系可能存在的相以及相关关系, 为材料的制备与性能研究提供科学依据。

1 实验

实验用原料为纯度分别为 99.99% 的高纯金、99.95% 铂和 99.99% 锡。实验所设计的合金成分如表 1 所示。各合金样品的质量为 5 g。合金在氩气保护下进行真空电弧熔炼。为保证合金成分均匀, 每个合金样品至少熔炼 3 次。熔炼后, 将所熔铸锭从熔炼炉中取出, 剪成小块, 然后再次熔炼, 确保样品成分均匀。完成合金制备后, 将样品封入真空石英玻璃管中进行

均匀化退火。将样品置于 700 °C 均匀化退火 20 d, 然后将试样置于冷水中快速淬火。对经过均匀化热处理后的块状合金试样, 用粗砂纸磨去表面的氧化层, 并经磨样和抛光得到一完整平面, 进行 X 射线衍射分析和电子探针分析显微组织与微区成分分析。物相分析是用 Empyrean 型(帕纳科)X 射线衍射仪进行, 辐射源为 Cu K α , 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描速度选择 10 (°)/min, 扫描角度 2θ 为 10°~100°。形貌分析和微区成分分析采用的是电子探针显微分析仪(EPMA), 仪器型号是 JXA8230(日本电子), 背散射电子像分辨率是 20 nm, 加速电压 0~30 kV, 束流范围为 1×10^{-5} ~ 1×10^{-12} A, 定量分析精度可以识别 0.2%(质量分数)以上的元素。

表 1 实验设计合金的名义成分

Table 1 Nominal compositions of designed Au-Pt-Sn alloys

Sample No.	Alloy	x(Au)/%	x(Pt)/%	x(Sn)/%
1	Au ₁₆ Pt ₆₉ Sn ₁₅	16	69	15
2	Au ₁₆ Pt ₅₄ Sn ₃₀	16	54	30
3	Au ₁₆ Pt ₄₂ Sn ₄₂	16	42	42
4	Au ₁₆ Pt ₃₀ Sn ₅₄	16	30	54
5	Au ₁₆ Pt ₂₀ Sn ₆₄	16	20	64

2 结果与讨论

图 1 和表 2 所示分别为合金 1(Au₁₆Pt₆₉Sn₁₅)经 700 °C 均匀化退火后样品的电子探针显微组织照片和电子探针微区成分分析。图 2 所示为平衡合金 1 的 XRD 谱。从图 1(a)、(b)中可以看出, 合金 1 的平衡组织中存在 3 个相, 根据表 2 成分分析可知: 白色基体为调幅分解 Au-Pt 合金, 其成分为 Au_{80.45}Pt_{19.55}(富 Au 固溶体), 结构与 Pt 结构一致; 黑色枝晶相为 Au_{4.51}Pt_{74.28}Sn_{21.21}, 成分与 Pt₃Sn 成分接近, 进一步由图 2 所示的 XRD 谱可以发现, 其衍射峰都可以被 Pt₃Sn 所标定。黑色枝晶周围的灰色区域为 Pt-Sn 合金相与另一种调幅分解 Au-Pt 合金(富 Pt 固溶体)的混合相。两种调幅分解固溶体结构相同, 都与 Pt 的结构一致, 但成分不同, 白色区域固溶体 Au 含量较高, 灰白色区域 Pt 含量较高。而灰色有黑色小颗粒聚集区域固溶了部分 Sn, 在 Sn 含量较高区域即在黑色枝晶周围形成了 Pt-Sn 合金, 进一步由 XRD 结果分析可知, 该 Pt-Sn 合金为 HCP 相, 可标定为 PtSn。因而可以确定合金 1 在 700 °C 时, 存在 3 个相, 即 Pt₃Sn、HCP-PtSn

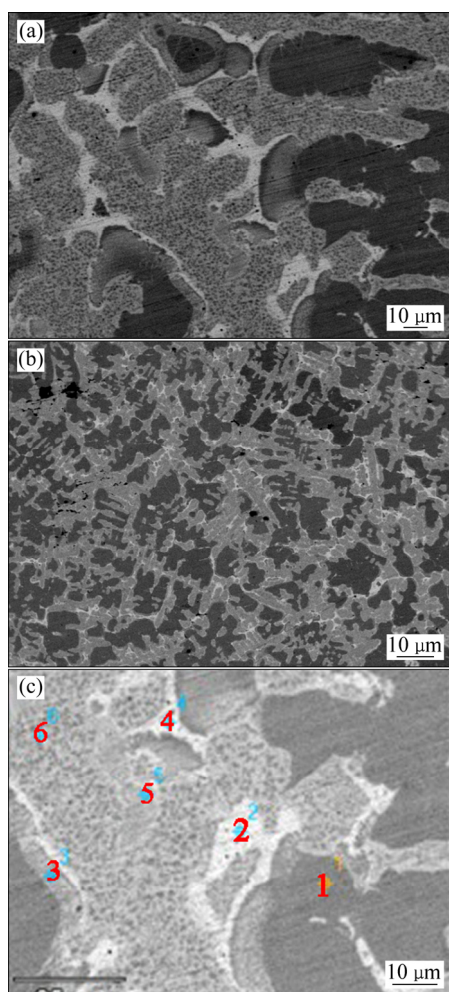


图1 合金1 $\text{Au}_{16}\text{Pt}_{69}\text{Sn}_{15}$ 的显微组织

Fig. 1 Microstructure of $\text{Au}_{16}\text{Pt}_{69}\text{Sn}_{15}$ alloy at different magnifications

表2 图1(c)各点的 EMPA 分析结果

Table 2 EPMA elemental analysis and possible phase of each spot marked in Fig.1(c)

Spot No.	Mole fraction/%			Possible phase
	Au	Pt	Sn	
1	4.51	74.28	21.21	Pt_3Sn
2	80.45	19.55	—	Au-Pt alloy (gold-rich solid solution)
3	23.47	65.04	11.49	HCP-PtSn and platinum-rich solid solution
4	80.07	19.93	—	Au-Pt alloy (gold-rich solid solution)
5	34.13	58.48	7.39	HCP-PtSn and platinum-rich solid solution
6	13.01	83.26	3.73	HCP-PtSn and platinum-rich solid solution

以及调幅分解形成的两种成分不同的 FCC 固溶体。这个实验结果说明, 在 Au-Pt-Sn 三元合金体系富 Pt 区, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 等温截面存在 1 个包含 $\text{Pt}_3\text{Sn}+\text{FCC-A1}+\text{PtSn}$ 的三相区。由图 3 中合金 1 的 EPMA 元素面分布图还可以更加清晰直观的看出, 调幅分解富 Pt 固溶体的含量较富 Au 固溶体的含量多, 且 Au 元素只集中分布在白色区域, Sn 元素的分布也比较集中在黑色区域, 而 Pt 元素的分布范围较广, 而且较均匀。

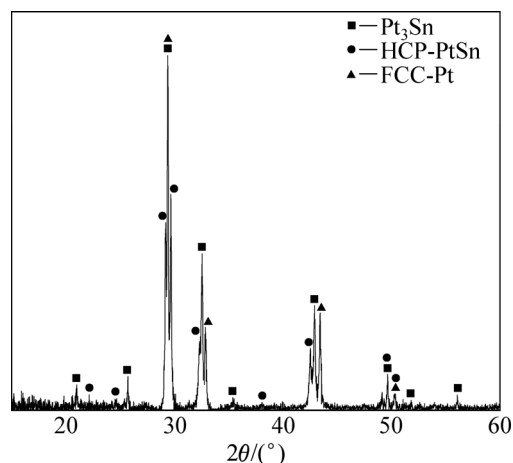


图2 合金1的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of alloy 1 ($\text{Au}_{16}\text{Pt}_{69}\text{Sn}_{15}$)

图 4 和 5 所示分别为合金 2 ($\text{Au}_{16}\text{Pt}_{54}\text{Sn}_{30}$) 的电子探针显微组织照片和 XRD 谱。合金 2 的 XRD 谱中可清晰标定出 Pt_3Sn 、 PtSn 两相。与合金 1 相比, 随着 Sn 含量的增加, Pt 含量随之减少, PtSn 相完全从富 Pt 固溶体中析出, 富 Pt 固溶体的量也随着 PtSn 相的析出和 Pt_3Sn 的大量生成而大幅减少。进一步的电子探针成分分析发现, 合金 2 也由三相组成, 如表 3 所示。根据成分分析的结果(见表 3)可判别, 深黑色相为 PtSn , 浅灰色物相为 Pt_3Sn , 基体为 Au-Pt 合金(富 Au 固溶体)。X 射线衍射发现, Au-Pt 合金基体的结构与 Au 一致, 由此可以推测, 随着合金成分的改变, 调幅分解固溶体的结构也有所变化。由合金 2 的 XRD 谱还可以看出, 最强峰的出现是因为合金相中 Pt_3Sn 的数量较多且排列具有一定的取向性。图 6 所示为合金 2 的 EPMA 元素面分布图。由图 6 可以更加清晰直观地看出, Pt 元素与 Sn 元素主要以合金相的形式存在, Au 元素依旧只集中分布在白色区域, 分布面积较合金 1 的大。

图 7 和 8 所示分别为合金 2 ($\text{Au}_{16}\text{Pt}_{42}\text{Sn}_{42}$) 的电子探针显微组织和 XRD 谱。分析可知, 合金 3 的物相组成与合金 2 的基本一致, 只是合金 3 中灰色 Pt_3Sn 相的量大大减少, 由富 Pt 固溶体取而代之, 黑色颗粒为

PtSn 相, 调幅分解富 Au 与富 Pt 固溶体同时存在, 在富 Au 区域, 还有新相 Au_5Sn 生成。结合图 8、图 9 和表 4 分析可知, 调幅分解合金具有两种结构, 可以

推测, 合金 3 样品形成了两种结构类型的调幅分解合金, 包括了合金 1 与 2 的调幅分解合金类型。正因为两种结构调幅分解合金的共同存在, 所以 XRD 衍射

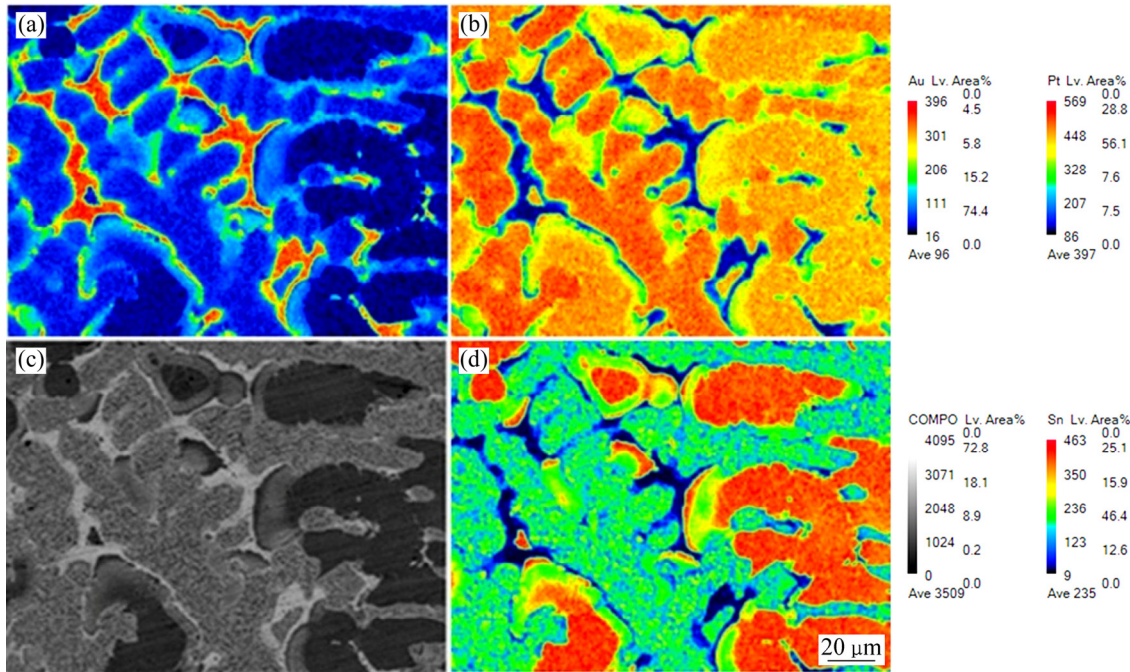


图 3 合金 1 的显微组织及 EPMA 元素面分布分析

Fig. 3 Microstructures of alloy 1 and EPMA mapping distributions of elements in alloy 1 ($Au_{16}Pt_{69}Sn_{15}$): (a) Au element area profile; (b) Pt element area profile; (c) Original image; (d) Sn element area profile (Redder the higher the contents, bluer the lower the content)

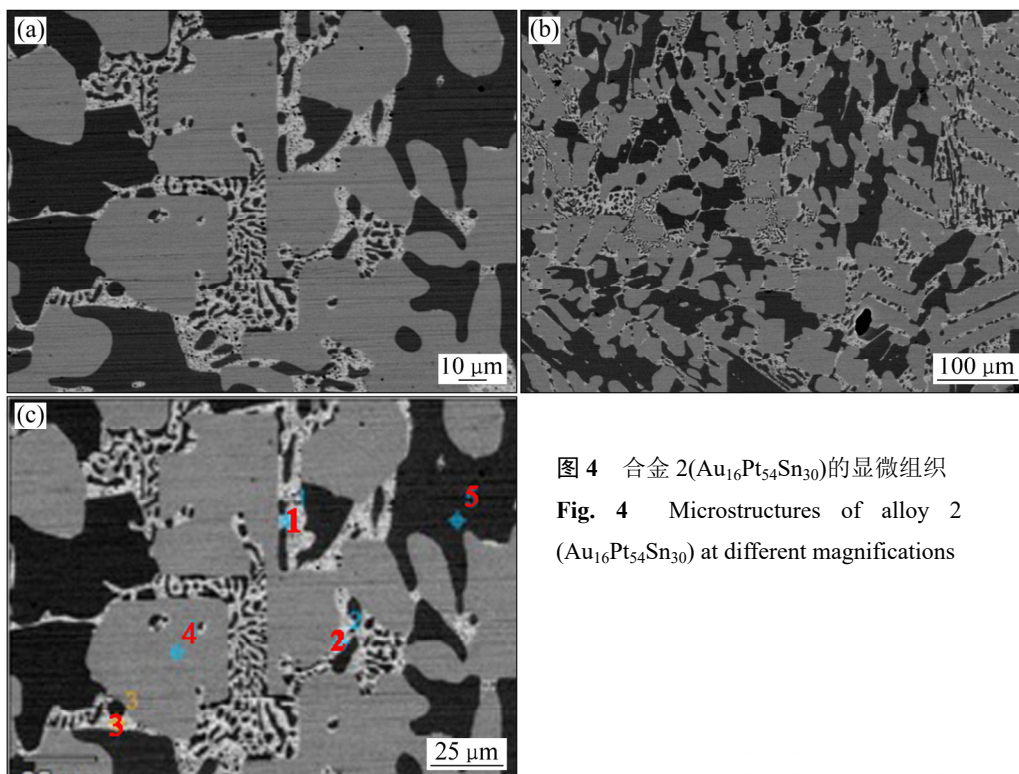


图 4 合金 2 ($Au_{16}Pt_{54}Sn_{30}$) 的显微组织

Fig. 4 Microstructures of alloy 2 ($Au_{16}Pt_{54}Sn_{30}$) at different magnifications

表3 图4(c)中各点的 EMPA 分析结果

Table 3 EPMA elemental analysis and possible phase of each spot marked in Fig.4(c)

Spot No.	Mole fraction/%			Possible phase
	Au	Pt	Sn	
1	91.08	6.49	2.43	Gold-rich solid solution
2	50.45	36.59	12.96	Pt ₃ Sn and gold-rich solid solution
3	91.22	5.91	2.87	Gold-rich solid solution
4	3.38	73.26	23.36	Pt ₃ Sn
5	0.75	53.67	45.58	PtSn

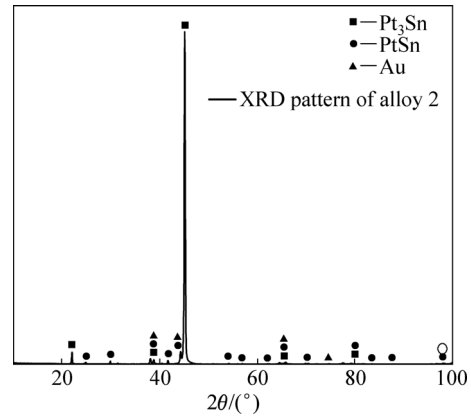


图5 合金2的XRD谱

Fig. 5 XRD pattern of alloy 2 (Au₁₆Pt₅₄Sn₃₀)

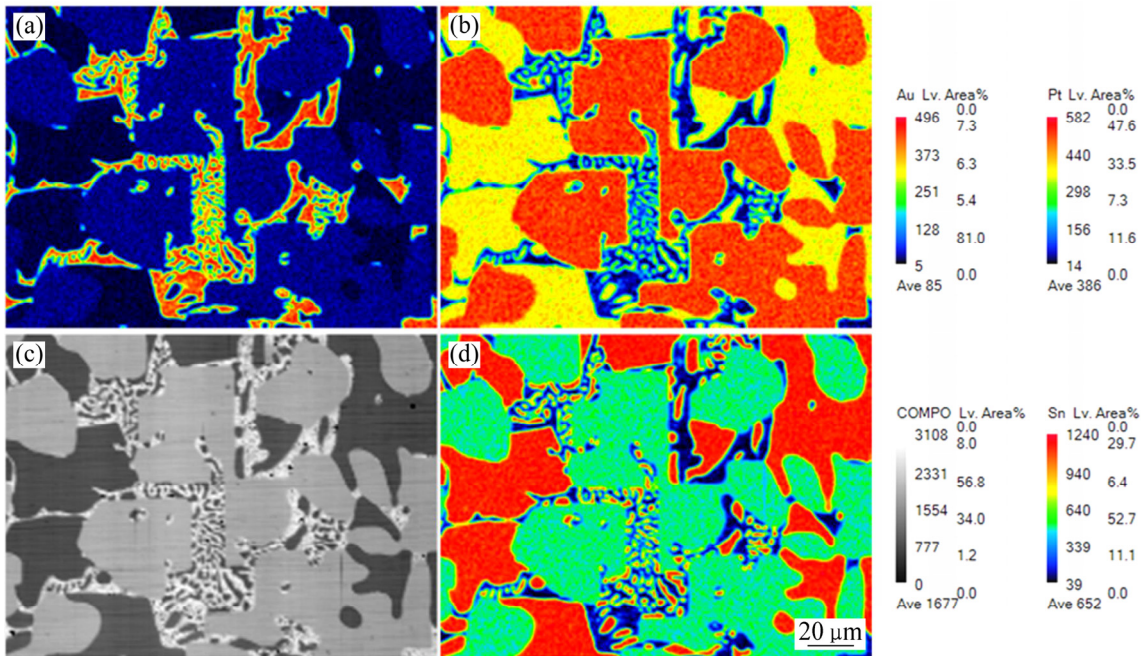


图6 合金2的显微组织及 EPMA 元素面分布分析

Fig. 6 Microstructures and EPMA mapping distributions of element of alloy 2 (Au₁₆Pt₅₄Sn₃₀): (a) Au element area profile; (b) Pt element area profile; (c) Original image; (d) Sn element area profile (The redder the higher the content, the bluer the lower the content)

分析才检测出合金具有 Au 和 Pt 两种结构的物相存在。这个实验结果说明，在 Au-Pt-Sn 三元合金体系中，在 700 °C 等温截面存在 1 个包含 PtSn+FCC-A1+Au₅Sn 的三相区。

图 10 所示为合金 4(Au₁₆Pt₃₀Sn₅₄)的电子探针显微组织照片。合金 4 为富锡区合金，且在 700 °C 时，有液相存在，灰色球形颗粒周围的枝晶相就是从液相中析出的物相。根据表 6、7、8 的 EPMA 成分分析结果，灰色球形相为 PtSn 中固溶了少量 Au 形成的 Pt_{47.5}Sn_{47.5}Au₅ 三元合金相，结合图 11 中的 XRD 分析可知，该三元合金相的结构与 PtSn 相同；球形相周围

的细小枝晶相较复杂，其中白色枝晶中的灰黑色物相为 Pt₂Sn₃，其中还有少量的 Au 固溶；白色枝晶和其中颜色较浅的灰白色组织物相为液相区，成分是 Au_{47.5}Sn_{47.5}Pt₅，由 XRD 分析可知其结构与 AuSn 相同；而白色枝晶周围黑灰色物相也是液相区，成分是 Au_{35.05}Sn_{64.95}，由 XRD 分析可知其结构与 AuSn₂ 相同。由样品 4 的 XRD 谱还可以看出，最强峰的出现是因为合金 Pt_{47.5}Sn_{47.5}Au₅ 的球形颗粒较大，数量较多且排列具有一定的取向性，所以才有最强峰的出现。进一步由图 12 合金元素的面分布图深入分析可知，灰色球形物相周围主要是 Au 元素和 Sn 元素的富集区，且为

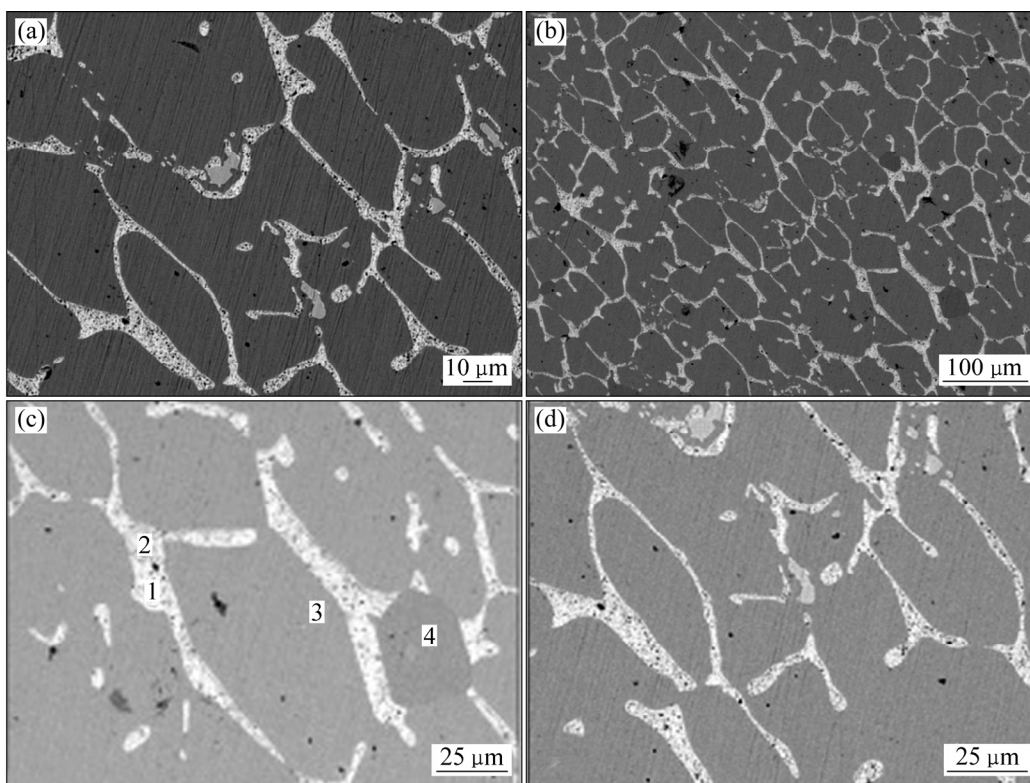


图 7 合金 3(Au₁₆Pt₄₂Sn₄₂)的显微组织

Fig. 7 Microstructures of alloy 3 (Au₁₆Pt₄₂Sn₄₂) alloy at different magnifications

表 4 图 7(c)各点的 EMPA 分析结果

Table 4 EPMA elemental analysis and possible phase of each spot marked in Fig.7(c)

Spot No.	Mole fraction/%			Possible phase
	Au	Pt	Sn	
1	91.56	4.13	4.31	Gold-rich solid solution and Au ₅ Sn
2	93.6	3.79	2.61	Gold-rich solid solution and Au ₅ Sn
3	0.56	51.65	47.79	PtSn
4	1.01	51.04	47.95	PtSn

表 5 图 7(d)点 1 的 EMPA 分析结果

Table 5 EPMA elemental analysis and possible phase of spot 1 marked in Fig.7(d)

Mole fraction/%			Possible phase
Au	Pt	Sn	
2.36	75.22	22.42	Platinum-rich solid solution

液相区, 由于退火温度较高, 退火时间较长, 导致液相区生成了两种不同的 Au-Sn 合金相。由此可以得出结论, 在 Au-Pt-Sn 三元合金体系中, 在 700 °C 等温截面存在 1 个包含 PtSn+ Pt₂Sn₃+液相的三相区。

图 13 和 14 所示为合金 5(Au₁₆Pt₂₀Sn₆₄)的电子探针显微组织照片及其 XRD 谱。同样, 合金 5 在 700 °C 时也有液相存在。图 13 和表 9、表 10 分析可知, 合金试样由 AuSn、Pt₂Sn₃、AuSn₂ 和 AuSn₄ 四相组成; 图 15(a)的电子照片中, 灰色球形物相为 Pt₂Sn₃, 灰色基体和针状物相为 AuSn₂, 黑色物相成分为 Au_{24.5}Sn_{75.5}, 经图 14 进一步确认为该相为 AuSn₄; 白色小颗粒为 AuSn。进一步由图 15 合金元素的面分布

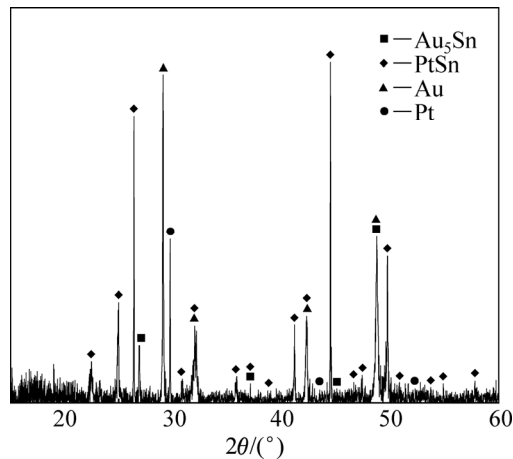


图 8 合金 3 的 XRD 谱

Fig. 8 XRD pattern of alloy 3 (Au₁₆Pt₄₂Sn₄₂)

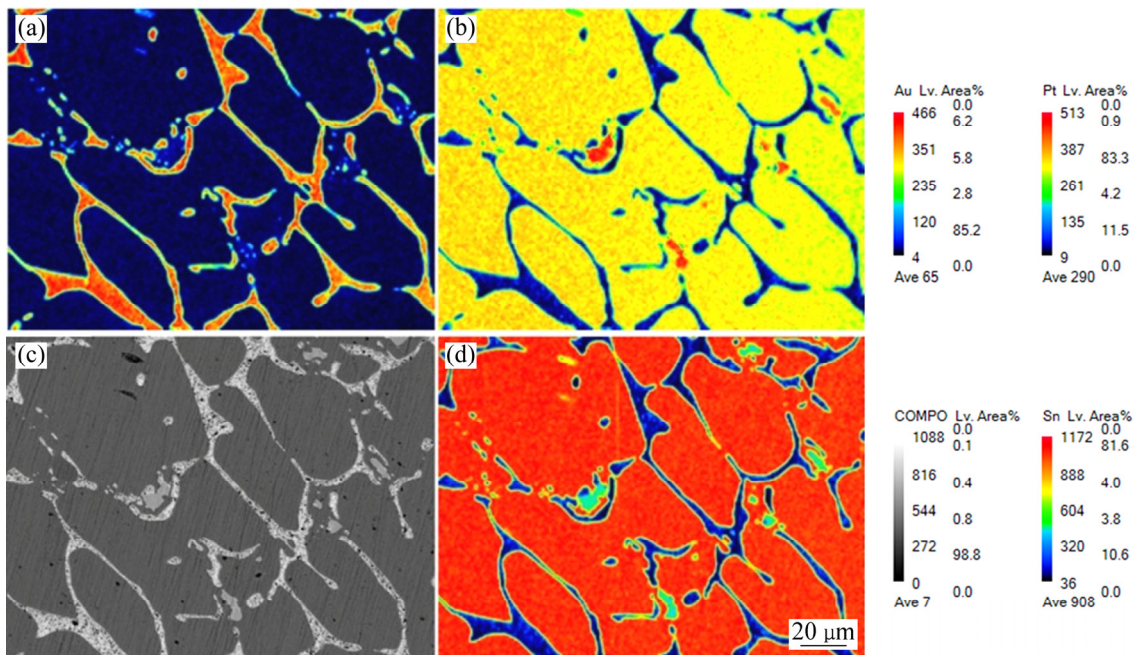


图9 合金3的显微组织和EPMA元素分布面分析

Fig. 9 Microstructures and EPMA mapping distributions of element of alloy 3 ($\text{Au}_{16}\text{Pt}_{42}\text{Sn}_{42}$): (a) Au element area profile; (b) Pt element area profile; (c) Original image; (d) Sn element area profile (The redder the higher the content, the bluer the lower the content)

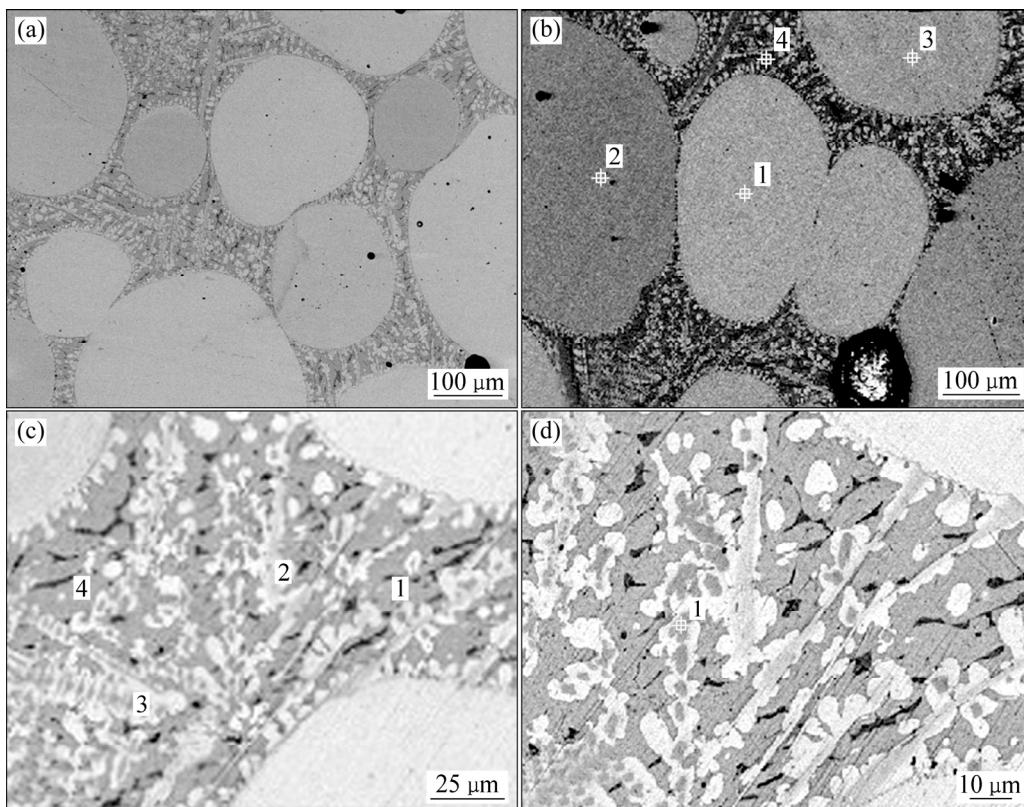


图10 合金4的显微组织

Fig. 10 Microstructures of alloy 4 at different magnifications

表 6 图 10(b)中各点的 EMPA 分析结果

Table 6 EPMA elemental analysis and possible phase of each spot marked in Fig.10(b)

Spot No.	Mole fraction/%			Possible phase
	Au	Pt	Sn	
1	4.81	47.90	47.29	PtSn
2	4.91	48.72	46.37	PtSn
3	4.84	47.84	47.32	PtSn
4	36.30	0.44	63.25	AuSn ₂ (Liquid)

表 7 图 10(c)中各点的 EMPA 分析结果

Table 7 EPMA elemental analysis and possible phase of each spot marked in Fig.10(c)

Spot No.	Mole fraction/%			Possible phase
	Au	Pt	Sn	
1	35.57	-	64.43	AuSn ₂ (Liquid)
2	47.96	4.96	47.08	AuSn(Liquid)
3	6.84	31.53	61.63	Pt ₂ Sn ₃
4	35.05	-	64.95	AuSn ₂ (Liquid)

图深入分析可知, 灰色球形物相周围主要是 Au 元素和 Sn 元素的富集区, 且为液相区, 由于退火温度较高, 退火时间较长, 导致液相区生成了 3 种不同的 Au-Sn 合金相。这个实验结果说明, 在 Au-Pt-Sn 三

元合金体系富 Sn 区, 700 °C 等温截面存在 1 个包含 Pt₂Sn₃+液相的两相区。

通过以上 5 个合金样品的组织分析可知, 样品合金 1~3 的组织分布较均匀, 且 3 个合金样品的基底相都是强度较高的 Au-Pt 合金调幅分解相, 所以合金 1~3 的强度和硬度较高。而合金 4 和 5 的组织分布不均匀,

表 8 图 10(d)点 1 的 EMPA 分析结果

Table 8 EPMA elemental analysis and possible phase of spot 1 marked in Fig.10(d)

	Mole fraction/%			Possible phase
	Au	Pt	Sn	
	5.88	32.76	61.35	Pt ₂ Sn ₃

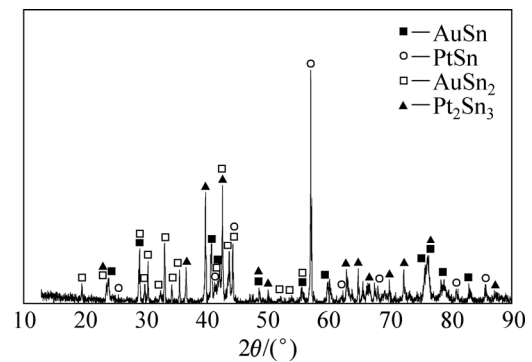


图 11 合金 4 的 XRD 谱

Fig. 11 XRD pattern of alloy 4 (Au₁₆Pt₃₀Sn₅₄)

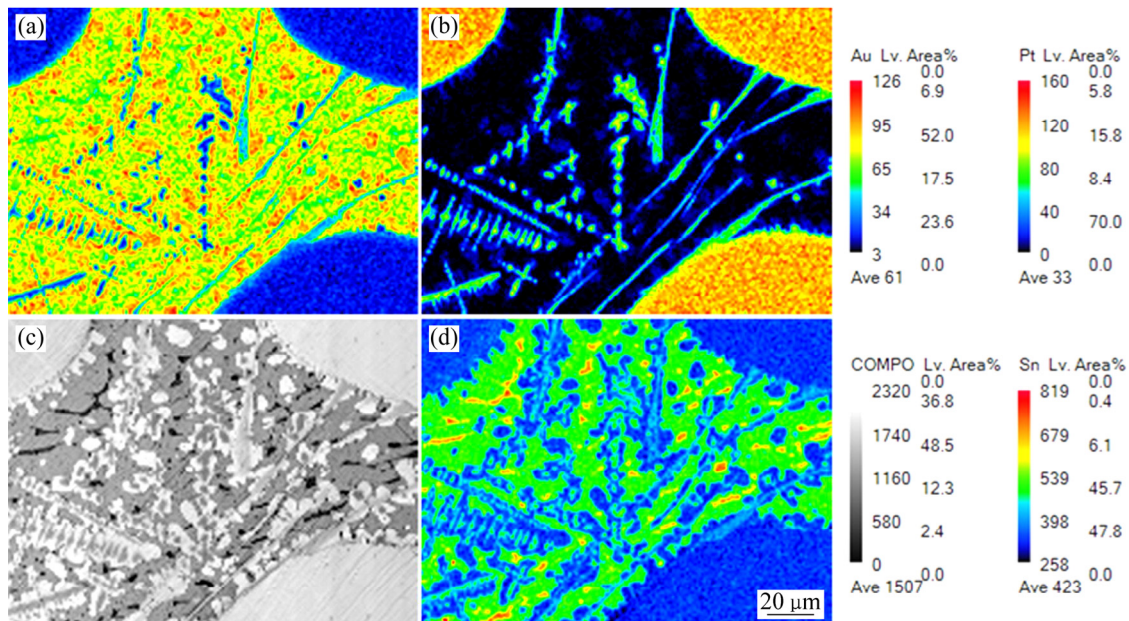


图 12 合金 4 的 EPMA 元素分布面分析

Fig. 12 EPMA mapping of elements of alloy 4 (Au₁₆Pt₃₀Sn₅₄): (a) Au element area profile; (b) Pt element area profile; (c) Original image; (d) Sn element area profile (The redder the higher the content, the bluer the lower the content)

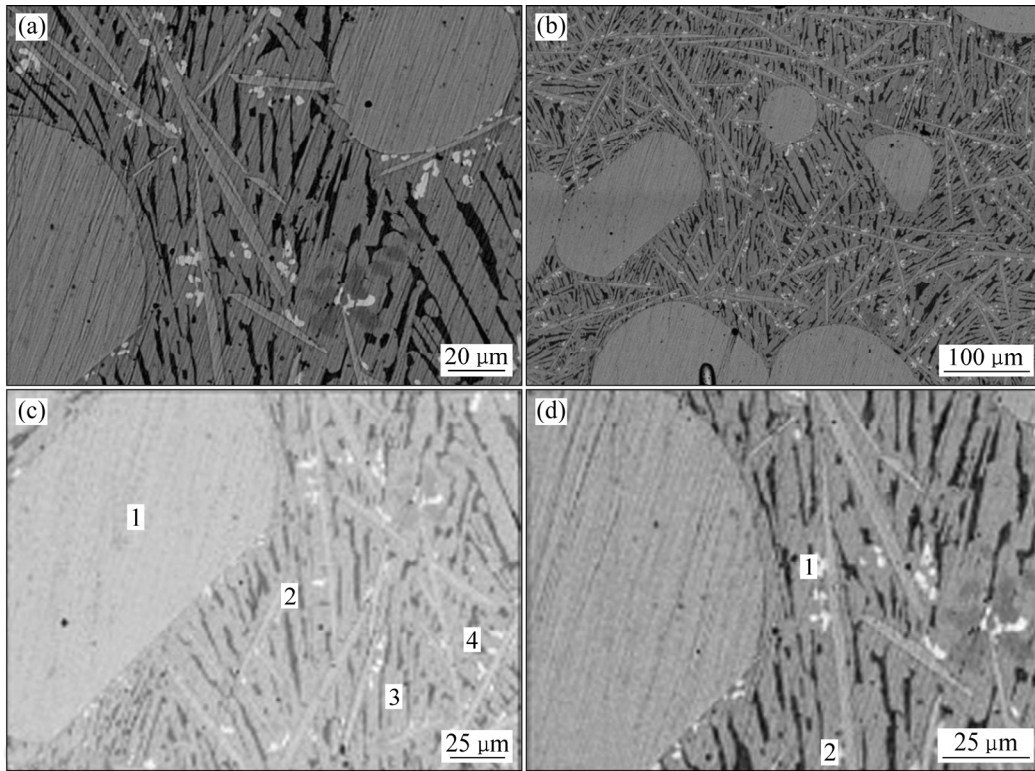


图 13 合金 5 的显微组织

Fig. 13 Microstructures of alloys at different magnifications

表 9 图 13(c)中各点的 EMPA 分析结果

Table 9 EPMA elemental analysis and possible phase of each spot marked in Fig.13(c)

Spot No.	Mole fraction/%			Possible phase
	Au	Pt	Sn	
1	1.48	40.36	58.16	Pt ₂ Sn ₃
2	34.99	2.41	62.60	AuSn ₂ (Liquid)
3	34.24		65.76	AuSn ₂ (Liquid)
4	24.50		75.50	AuSn ₄ (Liquid)

表 10 图 13(d)中各点的 EMPA 分析结果

Table 10 EPMA elemental analysis and possible phase of each spot marked in Fig.13(d)

Spot No.	Mole fraction/%			Possible phase
	Au	Pt	Sn	
1	47.91	1.92	50.18	AuSn(Liquid)
2	48.73	1.86	49.41	AuSn(Liquid)

且基底组织大都是强度和硬度较低的 Au-Sn 合金相，所以合金 4 和 5 的强度和硬度均较低。根据以上实验的数据和已有的 Au-Pt-Sn 体系热力学数据^[17-18]，还可

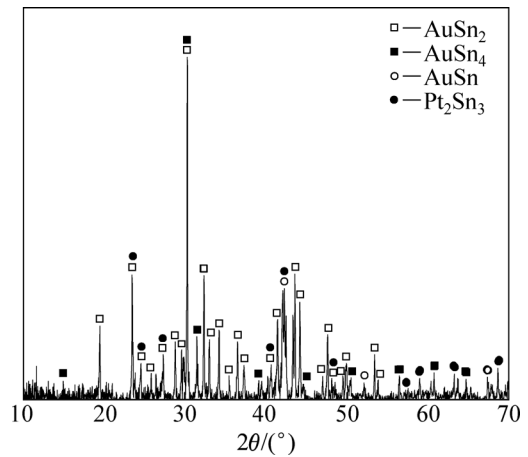


图 14 合金 5 的 XRD 谱

Fig. 14 XRD pattern of alloy 5 (Au₁₆Pt₂₀Sn₆₄)

以绘制出 Au-Pt-Sn 三元系 700 °C 等温截面相图，如图 16 所示。图 16 中矩形(■)表示三相区域。

3 结论

1) 在 700 °C，Au-Pt-Sn 三元系由 3 个单相区、7

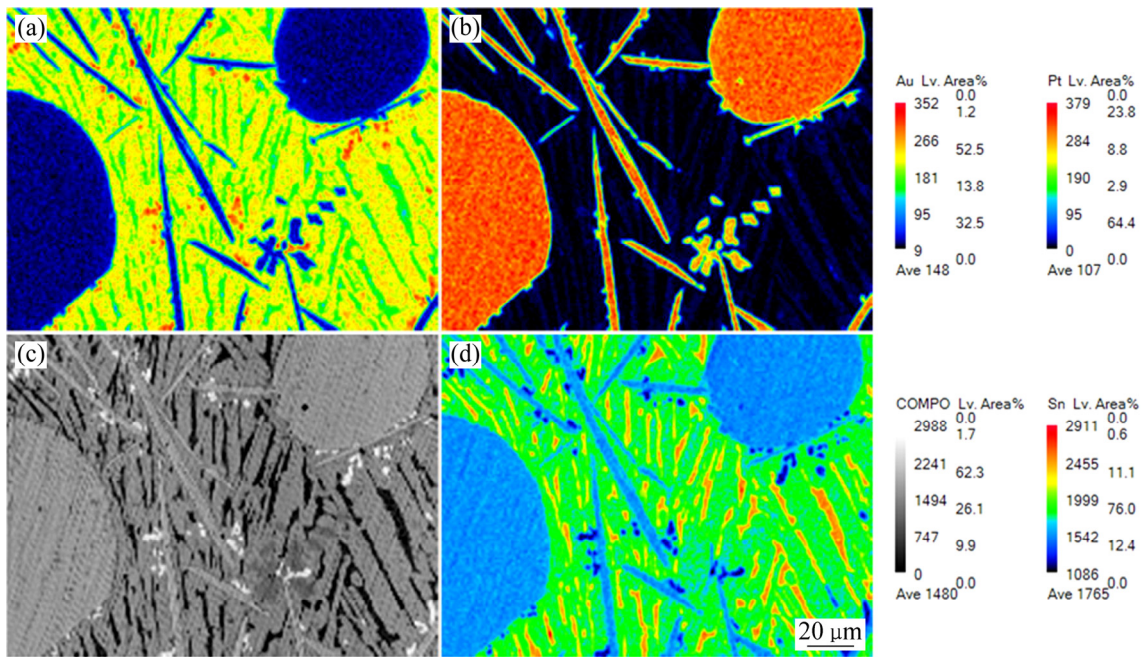


图 15 合金 5 的显微组织和 EPMA 元素分布面分析

Fig. 15 Microstructures and EPMA mapping of elements of alloy 5 ($Au_{16}Pt_{20}Sn_{64}$): (a) Au element area profile; (b) Pt element area profile; (c) Original image; (d) Sn element area profile (The redder the higher the content, the bluer the lower the content)

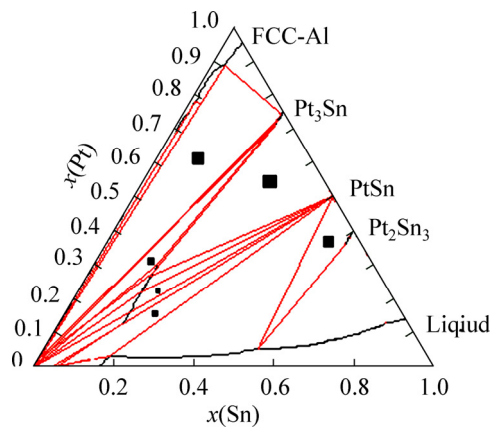


图 16 Au-Pt-Sn 三元系 700 °C 等温截面

Fig. 16 Isothermal section of Au-Pt-Sn system at 700 °C

个两相区和 6 个三相区组成。6 个三相区分别为 $Pt_3Sn+FCC-Al+PtSn$ 、 $PtSn+FCC-Al+Au_5Sn$ 、 $PtSn+Pt_3Sn+Au_5Sn$ 、 $Pt_3Sn+FCC-Al+Au_5Sn$ 、 $PtSn+Pt_2Sn_3+液相$ 、 $PtSn+FCC-Al+液相$ 。

2) 由于 Pt-Sn 合金相的熔点较 Au-Sn 合金相高, 所以在 700 °C 等温截面, 大都只存在 Pt-Sn 合金相, 且随着 Sn 含量的增加, 调幅分解 Au-Pt 合金固溶体逐渐消失, 在合金 4 和 5 中完全消失。合金 1~3 由于存在调幅分解相, 组织分布较均匀, 合金强度和硬度明显比合金 4 和 5 的高。

REFERENCES

- [1] SHEN Yi-hong, LI Yu-ming, LIU Hai-chao. Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO_2 -supported bimetallic Au-Pt catalysts[J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(5): 669–673.
- [2] XU Xiao-ning, REN Yu-ping, LI Chang-fa, LI Song, QIN Gao-wu. Thermodynamic assessment of Au-Pt system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6): 1432–1436.
- [3] LIU Ya-jun, WANG Jiang, DU Yong, SHENG Guang, LONG Zhao-hui, ZHANG Li-jun. Phase boundary migration, Kirkendall marker shift and atomic mobilities in fcc Au-Pt alloys[J]. CALPHAD, 2012, 36: 94–99.
- [4] OKAMOTO H, MASSALSKI T. The Au-Pt system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1985, 6(1): 46–56.
- [5] GROlier V, SCHMID F R. Experimental study of Au-Pt-Sn phase equilibria and thermodynamic assessment of Au-Pt and Au-Pt-Sn system[J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 37(3): 264–278.
- [6] HU Jie-qiong, XIE Ming, ZHANG Ji-ming, LIU Man-men, YANG You-cai, CHEN Yeng-tai. First principles study of Au-Sn intermetallic[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(24): 247102.
- [7] ARABI F, THEOLIER L, MARTINEAU D, DELETAGE J Y, MEDINA M, WOIRGARD E. Power electronic assemblies: Thermo-mechanical degradations of gold-tin solder for attaching devices[J]. Microelectronics Reliability,

- 2016, 64: 409–414.
- [8] HUANG M L, YANG Y C, CHEN Y, DONG C. Microstructure and mechanical properties of Sn-rich Au-Sn solders designed using cluster-plus-glue-atom model[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 664: 221–226.
- [9] DEBSKI A, GĄSIOR W, MOSER Z, MAJOR R. Enthalpy of formation of intermetallic phases from the Au-Sn system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 491(1/2): 173–177.
- [10] PATRICIA G, CORRADINIA ERMETE ANTOLINI, JOELMA PEREA. Electro-oxidation of ethanol on ternary non-alloyed Pt-Sn-Pr/C catalysts[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 377–383.
- [11] LAI Yu-long, HE Song-bo, LUO Sha, BI Wen-jun, LI Xian-ru, SUN Cheng-lin, SESHAN K. Hydrogen peroxide modified Mg-Al-O oxides supported Pt-Sn catalysts for paraffin dehydrogenation[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 69: 39–42.
- [12] SHAN Yu-ling, WANG Ting, SUI Zhi-jun, ZHU Yi-an, ZHOU Xing-gui. Hierarchical MgAl₂O₄ supported Pt-Sn as a highly thermostable catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84: 85–88.
- [13] ZHOU Wei, LIU Li-juan, LI Bao-ling, WU Ping, SONG Qing-gong. Structural, elastic and electronic properties of intermetallics in the Pt-Sn system: A density functional investigation[J]. *Computational Materials Science*, 2009, 46(4): 921–931.
- [14] Vincent Grolier, Rainer Schmid-Fetzer. Thermodynamic analysis of the Pt-Sn system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 46(4): 921–931.
- [15] WANG Jian-she, XI Jing-yu, ZHANG Lei, ZHANG Jiu-jun, GUO Xun, ZHAO Jian-hong, SONG Cheng-ying, WANG Liu-cheng. Synthesis of highly active SnO₂-CNTs supported Pt-on-Au composite catalysts through site-selective electrodeposition for HCOOH electrooxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 480–485.
- [16] ALEXANDRA N T, LAILA O, KJEKSHUS A, KJEKSHUS A OLSEN. The tin-rich part of the Au-Pt-Sn system[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2001, 314(1/2): 92–95.
- [17] DONG Hong-qun, VUORINEN V, BROAS M, PAULASTO-KRÖCKEL M. Thermodynamic reassessment of the Au-Pt-Sn system and microstructural evolution of the (AuSn)_{eut}-Pt interconnection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 388–398.

Isothermal section of Au-Pt-Sn ternary system at 700 °C

HU Jie-qiong^{1,2}, XIE Ming^{1,2}, CHEN Song^{1,2}, CHEN Yong-tai^{1,2}, WANG Song², WANG Sai-bei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The isothermal section of the Au-Pt-Sn ternary system at 700 °C was investigated by X-ray diffractometer and electron probe microanalyzer. The results show that the isothermal section of the Au-Pt-Sn ternary system at 700 °C is composed of three single-phase regions, seven two-phase regions and six three-phase regions. The six three-phase regions including Pt₃Sn+FCC-A1+PtSn, PtSn+FCC-A1+Au₅Sn, PtSn+Pt₃Sn+Au₅Sn, Pt₃Sn+FCC-A1+Au₅Sn, PtSn+Pt₂Sn₃+Liquid, PtSn+FCC-A1+Liquid. The spinodal decomposition reaction of Au-Pt alloy exists in the Au-Pt-Sn system. With decreasing Pt content, the spinodal decomposition phase in the alloy gradually disappears, and it completely disappears in Au₁₆Pt₃₀Sn₅₄ and Au₁₆Pt₂₀Sn₆₄ samples. Because the melting point of Pt-Sn alloy phase is higher than that of Au-Sn alloy, most of phases in 700 °C isothermal section are Pt-Sn alloy, while Au-Sn alloy phase mainly exists in liquid phase. The microstructures distribution of Au₁₆Pt₆₉Sn₁₅, Au₁₆Pt₅₄Sn₃₀ and Au₁₆Pt₄₂Sn₄₂ alloy are more uniform and the strengths of the alloy are higher than that of Au₁₆Pt₃₀Sn₅₄ and Au₁₆Pt₂₀Sn₆₄ alloy because of the existence of spinodal decomposition phase.

Key words: Au-Pt-Sn system; phase diagram; isothermal section; microstructure; phase equilibrium; spinodal decomposition

Foundation item: Projects (2017YFB0305700) supported by the National Key R&D Program of China; Projects (U1602275, U1602271) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (2018ZE011, 2018ZE012, 2018ZE022, 2018ZE026) supported by the Major Science and Technology Projects of Yunnan Province, China; Projects (2018FB088, 2017FB144) supported by the Applied Basic Research Foundation of Yunnan Province, China

Received date: 2018-01-16; **Accepted date:** 2018-05-10

Corresponding author: XIE Ming; Tel: +86-871-68328841; E-mail: powder@ipm.com.cn

(编辑 龙怀中)