

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический Факультет

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

Кузнецов Виктор Николаевич

к.х.н., доцент

Кабанова Елизавета Генриховна

Москва – 2022

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ	4
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
2.1. Двухкомпонентные системы	8
2.1.1. Система Ag–Au	8
2.1.2. Система Ag–In	9
2.1.3. Система Ag–Pd	11
2.1.4. Система Ag–Sn	13
2.1.5. Система Au–Cu	14
2.1.6. Система Au–In	16
2.1.7. Система Cu–In	18
2.1.8. Система In–Pd	20
2.1.9. Система In–Sn	22
2.1.10. Система Pd–Sn	24
2.2. Трехкомпонентные системы	26
2.2.1. Система Ag–Au–In	26
2.2.2. Система Au–Cu–In	27
2.2.3. Система Ag–In–Pd	27
2.2.4. Система Ag–Pd–Sn	30
2.2.5. Система In–Pd–Sn	30
2.3. Особенности структур соединений T_3M ($T = Pd, Ag; M = Sn, In$) в системах Pd–Sn, Pd–In, Ag–In	31
2.4. Метод термодинамического моделирования фазовых равновесий	35
2.4.1. Общие принципы термодинамического моделирования фазовых равновесий ...	35
2.4.2. Термодинамические модели фаз	36
2.4.3. Термодинамическое моделирование многокомпонентных систем	38
2.4.4. Методы нахождения параметров термодинамических моделей фаз	40
2.4.5. Программные средства, используемые для CALPHAD-расчетов	43
2.5. Заключение по литературному обзору	44
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
3.1. Методика эксперимента	46
3.1.1. Исходные материалы	46
3.1.2. Приготовление сплавов	46

3.1.3. Термическая обработка.....	46
3.1.4. Методы исследования.....	47
3.2. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системах Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn.....	49
3.2.1. Система Ag–Pd–Sn.....	49
3.2.2. Система In–Pd–Sn.....	67
3.3. Термический анализ образцов систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn.....	83
3.3.1. Система Ag–Au–In.....	84
3.3.2. Система Ag–In–Pd.....	85
3.3.3. Система Ag–Pd–Sn.....	86
3.3.4. Система Au–Cu–In.....	88
3.3.5. Система In–Pd–Sn.....	90
3.4. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в двойных и тройных системах.....	91
3.4.1. Термодинамические модели фаз.....	91
3.4.2. Пересмотр термодинамических описаний двойных систем.....	91
3.4.3. Выбор модели экстраполяции свойств двойных систем в тройные.....	100
3.4.4. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройных системах Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn.....	110
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	125
5. ВЫВОДЫ.....	136
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137
7. ПРИЛОЖЕНИЕ.....	154

1. Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности: Палладий и сплавы на его основе используются в качестве катализаторов в химической промышленности и для дожигания выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, для разделения газовых смесей и получения сверхчистого водорода, для изготовления контактных материалов в микроэлектронике и ряде других областей.

Компонентами палладиевых сплавов чаще всего являются металлы 11 группы – медь, серебро и золото, а также непереходные низкоплавкие элементы, например, индий и олово. Два последних металла заметно понижают температуры обработки сплавов, но 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. Большой интерес к интерметаллидам палладия с оловом и индием обусловлен еще и тем, что они являются высокоэффективными и избирательными катализаторами в процессах гидрирования ненасыщенных углеводородов.

Основным инструментом при разработке новых конструкционных сплавов являются фазовые диаграммы с участием составляющих их компонентов. Однако до настоящего времени сведения о фазовых равновесиях в тройных и более сложных системах палладия с медью, серебром, золотом, индием и оловом остаются крайне ограниченными, а для составов, богатых благородными металлами, почти отсутствуют. Это делает задачу исследования фазовых равновесий в таких системах весьма актуальной.

Наряду с традиционными экспериментальными методами построения фазовых диаграмм в последние годы все большее значение приобретает метод их термодинамического моделирования, или CALPHAD-метод. Этот метод позволяет не только обобщать экспериментальные данные по фазовым равновесиям, кристаллическим структурам, термодинамическим и другим физическим свойствам фаз, но и дает возможность предсказывать равновесия и свойства фаз сложных многокомпонентных систем при наличии описаний граничных двойных и тройных диаграмм состояния, дополненных сравнительно небольшим по объему экспериментом.

Совершенствование методов построения баз CALPHAD-данных, а также развитие программной поддержки метода приводит к тому, что результаты проектов по исследованию многокомпонентных систем нередко приводятся в виде баз данных в CALPHAD-формате. К примеру, в [1] таким образом представлены результаты исследования системы C–Co–Cr–Ni–Ta–W, а в [2] – системы Cu–Fe–O–Pb–S–Zn. Такие базы позволяют выполнять расчет равновесий и

термодинамических свойств фаз для произвольных сечений фазовых диаграмм в пределах учтенной при моделировании области составов и температур. В то же время полуэмпирический характер CALPHAD-метода приводит к тому, что качество результатов расчёта критически зависит от качества и полноты исходных экспериментальных и расчетных данных и согласованности используемых моделей фаз.

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.

Объекты исследования: тройные сплавы систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn.

Предмет исследования: изотермические сечения тройных систем Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn при 800 и 500°C; термодинамическое описание тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn.

Научная новизна: 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, Au–Cu–In и In–Pd–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 In–Pd–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. Термодинамический расчет диаграмм состояния выполнен CAPLHAD-методом с использованием программного пакета Thermo-Calc®.

Положения, выносимые на защиту:

- 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 TermoCalc 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.

2. Литературный обзор

Литературный обзор состоит из пяти разделов.

В первом разделе дан критический анализ имеющихся литературных данных по диаграммам состояния, термодинамическим свойствам фаз и расчетам двойных систем, ограничивающих исследуемые тройные системы: Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In, In–Pd–Sn.

Результаты исследования тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In представлены во втором разделе. Здесь же рассматривается термодинамическое описание тройной системы Ag–In–Pd [3].

В третьем разделе Литературного обзора рассмотрены структуры, реализующиеся в результате упорядочения ГЦК-решетки в двойных и тройных системах палладия, золота, серебра с индием и оловом.

Четвертый раздел посвящен описанию метода термодинамического моделирования фазовых равновесий в двойных и более сложных системах, называемый в современной литературе CALPHAD-методом.

В заключение по Литературному обзору (Раздел 2.5) сформулированы задачи настоящего исследования.

2.1. Двухкомпонентные системы

Двойные системы, ограничивающие исследуемые тройные системы Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn подробно изучены. Для каждой из них в литературе имеются термодинамические описания фазовых равновесий.

2.1.1. Система Ag–Au

Диаграмма состояния

На рисунке 1 представлена диаграмма состояния системы Ag–Au, которая построена на основании экспериментальных данных [4, 5].

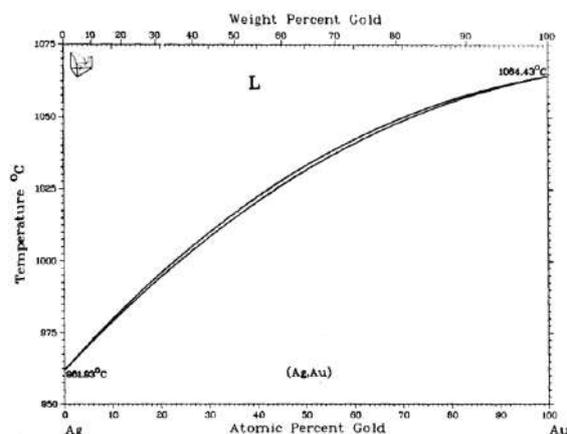


Рисунок 1. Диаграмма состояния системы Ag–Au [6]

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

Термодинамические свойства расплава в системе Ag–Au исследованы калориметрическим методом [7 – 10] и методом измерения ЭДС [11, 12]. Результаты измерения активности серебра в ГЦК-твердом растворе методом масс-спектрометрии паров из ячейки Кнудсена представлены в работе [13].

Моделирование двойной системы Ag–Au выполнено в работах [14] и [15]. Результаты первой работы (рисунок 2) вполне удовлетворительно описывают как фазовые равновесия, так и термодинамические свойства фаз. В частности, они подтверждаются выполненным позднее измерением энтальпии смешения жидких сплавов [10]. В [15] для ГЦК-твердого раствора использована модель, несовместимая с описанием этой фазы в большинстве других систем.

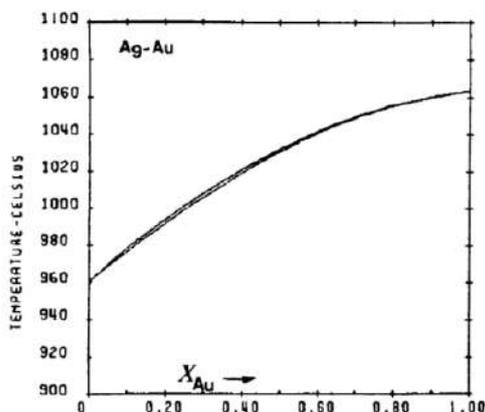


Рисунок 2. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Ag–Au [14]

2.1.2. Система Ag–In

Диаграмма состояния

В настоящий момент в литературе представлено два варианта диаграммы состояния системы Ag–In [16, 17]. Они отличаются размером области гомогенности фазы ζ , характером низкотемпературных превращений с её участием, а также температурами невариантных реакций. (рисунок 3а, б).

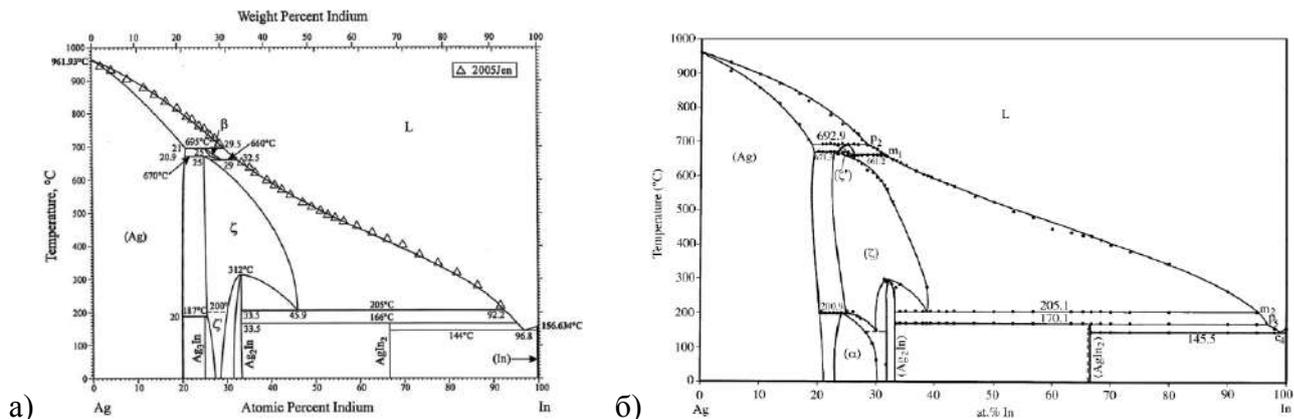


Рисунок 3. Диаграмма состояния системы Ag–In: (а) – [16], (б) – [17]

Следует отметить, что более ранние экспериментальные исследования в части богатой серебром [18 – 20] лучше согласуются с данными [17].

Температуры существования и кристаллографические параметры фаз, реализующихся в системе Ag–In, представлены в таблице 1 [18, 21 – 25].

Таблица 1. Кристаллографические параметры фаз системы Ag–In [18, 21 – 25].

Фаза	Температурный интервал существования, °С	Пространственная группа симметрии	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
(Ag)*	0 – 962	Fm $\bar{3}$ m	Cu	4,150	-	-
β	660 – 695	Im $\bar{3}$ m	W	3,3682	-	-
ζ	0 – 670	P6 $_3$ /mmc	Mg	2,9563	-	4,7857
Ag $_3$ In	0 – 187	Pm $\bar{3}$ m	AuCu $_3$	4,144	-	-
Ag $_2$ In	0 – 312	P $\bar{4}$ 3m	Cu $_9$ Al $_4$	9,922	-	-
AgIn $_2$	0 – 166	I4/mcm	Al $_2$ Cu	6,881	-	5,620

*ПКР для состава Ag $_0.8$ In $_0.2$

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

В литературе имеются результаты определения энтальпий образования расплава и ГЦК-твердого раствора, а также активностей индия и серебра в жидкой и твердой фазах [26 – 34]. Измерена теплоёмкость фазы ζ и энтальпии фазовых переходов в образцах составов Ag $_{74,5}$ In $_{25,5}$ и Ag $_{67}$ In $_{33}$ [35].

В литературе имеется много вариантов термодинамического описания системы Ag–In методом CALPHAD [30, 36 – 39]. Наилучшего согласия с экспериментально установленными фазовыми границами удалось добиться авторам [36, 37]. В работе [38] результаты [36, 37] были дополнены описанием области гомогенности фазы Ag $_2$ In (рисунок 4).

Следует отметить, что в работе [38] значения параметров стабильности компонентов приняты из [40].

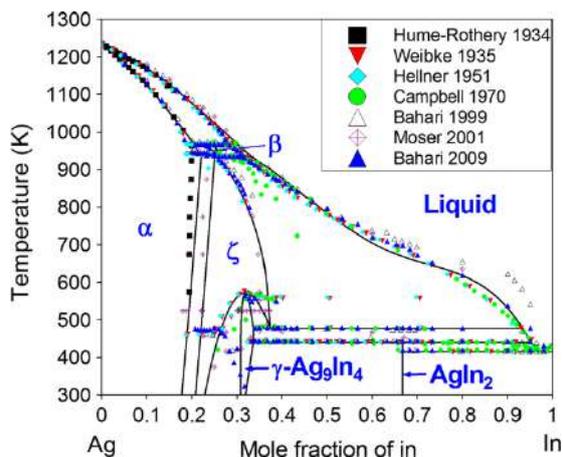


Рисунок 4. Рассчитанная диаграмма состояния системы Ag–In [38]

2.1.3. Система Ag–Pd

Диаграмма состояния

Палладий и серебро образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов [41]. Косвенные свидетельства в пользу существования упорядоченных промежуточных фаз AgPd и Ag₂Pd₃ [42, 43], опровергнуты недавними исследованиями сплавов данной системы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного (РСА) анализа [44].

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

В литературе имеются данные об активности серебра в жидкой фазе [45, 46] и об энтальпии образования расплава [47]. Кроме того, подробно исследованы термодинамические свойства α -твердого раствора: две публикации [48, 49] посвящены измерению энтальпии образования, шесть публикаций [50 – 55] – измерению активности серебра и палладия. Хотя термодинамические данные в перечисленных работах получены различными методами (таблица 2), в основном они находятся в хорошем согласии друг с другом. Для α -фазы также измерена теплоемкость сплава состава Ag_{69,7}Pd_{30,3} методами калориметрии релаксации и ДСК; по этим данным рассчитана избыточная энтропия образования при 450 К [56].

Таблица 2. Термодинамические свойства фаз системы Ag–Pd

Измеренная величина	Условия эксперимента	Метод исследования	Источник
Свойства расплава			
$a_{\text{Ag(liq)}}$	T = 1873K	Давление паров	[45]
	T = 1510K	Масс-спектрометрия паров из ячейки Кнудсена	[46]
$\Delta_f H_{\text{(liq)}}$	$x_{\text{Pd}} < 55$ ат. % T = 1673K	Прямая калориметрия реакции	[47]

Свойства α -твердого раствора			
$\Delta_f H_{(\alpha)}$	$x_{Pd} = 5-21$ ат. % $T = 915K$	Калориметрия растворения в олове	[48]
	$x_{Pd} = 20-80$ ат. % $T = 1200K$	Калориметрия растворения в олове	[49]
$a_{Ag(\alpha)}$	$T = 1200K$	Давление паров	[52]
	$T = 1273K$	Давление паров	[53]
	$T = 1000K$	ЭДС	[51]
	$T = 600K$	ЭДС	[55]
$a_{Pd(\alpha)}$	$T = 956K$	Исследование гетерогенных равновесий	[50]
	$T = 923-1023K$	Исследование гетерогенных равновесий	[54]
	$T = 1273K$	Давление паров	[53]
$C_p(\alpha)$	Ag69,7Pd30,3 $T = 5-303K$ $T = 283-560K$	Калориметрия релаксации ДСК	[56]

В ранних работах [41, 57] термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Ag–Pd было выполнено при отсутствии экспериментальных термодинамических данных о расплаве. Полученные результаты плохо согласуются с последующими экспериментальными исследованиями [46, 47, 55, 56].

Авторы работы [46] пересмотрели описание расплава, основываясь на собственных результатах для кривых плавления и активности серебра и литературных термодинамических данных [45, 47]. Для α -фазы было сохранено описание [57]. Полученное описание системы (рисунок 5) хорошо воспроизводит экспериментально установленные линии ликвидус-солидус [42, 46, 58] и термодинамические свойства жидкой фазы [45 – 47].

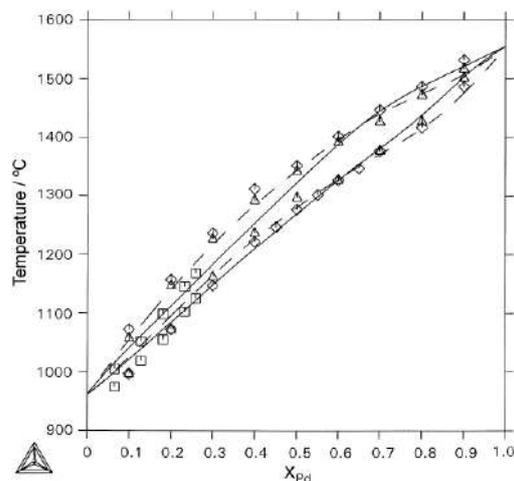


Рисунок 5. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Ag–Pd по параметрам [46] – сплошная линия, [57] – пунктирная линия

2.1.4. Система Ag–Sn

Диаграмма состояния

Диаграмма состояния системы Ag–Sn [59] основана на экспериментальных данных, полученных методами рентгеновской дифракции, термического и микроструктурного анализа в работах [60 – 62], и представлена на рисунке 6.

Максимальная растворимость олова в серебре наблюдается при температуре перитектики (724 °С) и составляет 11,5 ат.%. При понижении температуры растворимость олова несколько уменьшается.

Помимо твердого раствора на основе серебра, в системе также реализуются два интерметаллических соединения – фаза ζ с неупорядоченной гексагональной структурой и фаза ε с орторомбической структурой. Кристаллографические параметры и температурные интервалы существования фаз по данным [18, 21, 59, 63] представлены в таблице 3.

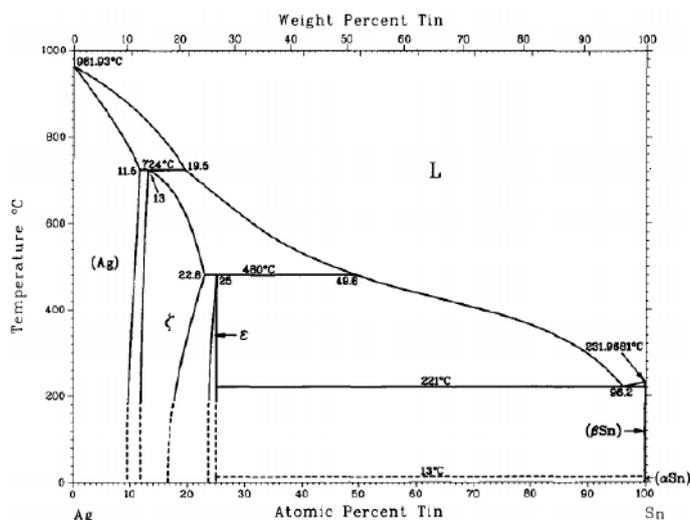


Рисунок 6. Диаграмма состояния системы Ag–Sn [59]

Таблица 3. Кристаллографические параметры фаз системы Ag–Sn

Фаза	Температурный интервал существования, °С	Пространственная группа симметрии	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
(Ag)*	0 – 961,93	Fm $\bar{3}$ m	Cu	4,142	–	–
ζ	0 – 724	P6 $_3$ /mmc	Mg	2,9658	–	4,7824
ε	0 – 487	Pmmn	Cu $_3$ Ti	4,78233	5,99752	5,1639

* для состава Ag_{0,89}Sn_{0,1}

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

Для системы Ag–Sn во всем интервале составов получено большое количество хорошо согласующихся между собой экспериментальных термодинамических данных. Большинство из них относятся к жидкой фазе [27, 64 – 74].

Термодинамические свойства твёрдых фаз системы Ag–Sn изучены в меньшей степени. Для α -твёрдого раствора имеются данные о теплотах образования, полученные [71] методом калориметрии растворения в олове при 450 °С. Значения энтальпий растворения и образования фаз ϵ и ζ , определенные в работах [71] и [75], находятся в хорошем взаимном согласии. Для этих интерметаллических фаз также измерены приращение энтальпии и теплоемкость [35].

Для системы Ag–Sn предложено пять термодинамических описаний [76 – 82]. Во всех них, за исключением работы [76], отмечается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных. Однако современные значения параметров стабильности олова в α -твёрдом растворе, рекомендованные [83], использованы только в работах [81, 82]. Предпочтение следует отдать расчетам, выполненным авторами [81], поскольку в [82] неупорядоченная фаза HCP_A3 описана моделью, не соответствующей ее кристаллической структуре. Диаграмма состояния системы Ag–Sn, рассчитанная в работе [81], представлена на рисунке 7.

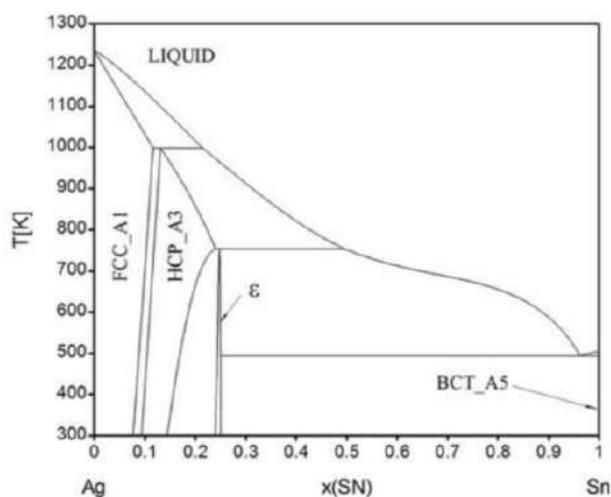


Рисунок 7. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Ag–Sn [81]

2.1.5. Система Au–Cu

Диаграмма состояния

Диаграмма состояния системы Au–Cu представлена на рисунке 8 [84].

Ликвидус и солидус в двойной системе проходят через минимум при температуре 910 °С и содержании меди 44 ат. %.

Ниже 410°C в системе происходит упорядочение ГЦК-твердого раствора, при этом образуется несколько промежуточных фаз AuCu₃(I), AuCu₃(II), AuCu(I), AuCu(II), Au₃Cu. Кристаллографические параметры фаз системы Au–Cu приведены в таблице 4.

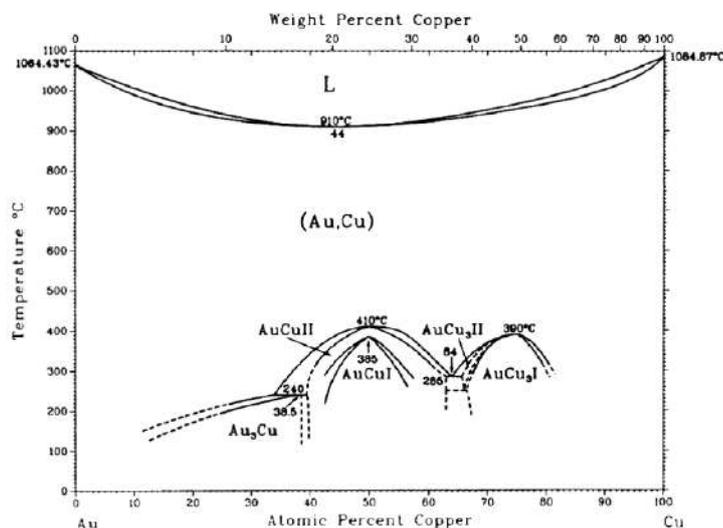


Рисунок 8. Диаграмма состояния системы Au–Cu [84]

Таблица 4. Кристаллографические параметры фаз системы Au–Cu [84]

Фаза	Температурный интервал существования, °C	Пространственная группа симметрии	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
(Au,Cu)	до 1084	Fm $\bar{3}$ m	Cu	0,3615- 0,4078	-	-
Au ₃ Cu	до 240	Pm $\bar{3}$ m	AuCu ₃	0,3952- 0,4042	-	-
AuCu(I)	до 385	P4/mmm	AuCu	0,2785- 0,2810	-	0,3675- 0,3712
AuCu(II)	до 410	Imma	AuCu(II)	0,3956	0,3972	0,3676
AuCu ₃ (I)	до 390	Pm $\bar{3}$ m	AuCu ₃	0,3742	-	-
AuCu ₃ (II)	до 390	P4mm	Cu ₃ Pd*	-	-	-

*Параметры кристаллической решетки не установлены

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

Энтальпия образования расплава в системе Au–Cu определена во всем интервале составов при температуре 1379 К в работе [9], а энтальпия образования неупорядоченного твердого раствора также во всем интервале составов при температурах 320 и 720 К представлена в работе

[85]. Активности компонентов в жидком и твердом состояниях получены методом измерения ЭДС в работах [11] и [86] соответственно. Кроме того, имеются сведения об энтальпиях образования упорядоченных соединений [85, 87] и теплоёмкостях фаз AuCu [88], AuCu₃ [89] и Au₃Cu [90].

Система Au–Cu оказалась сложной для термодинамического моделирования из-за необходимости описания процессов упорядочения ГЦК-твердого раствора. Поэтому первое количественное термодинамическое описание было выполнено только в 1998 году [91]. В работе получено два набора параметров, из которых первый описывает только равновесия расплава и неупорядоченной α -фазы, а также их термодинамические свойства, а второй учитывает упорядоченные фазы, но заметно хуже воспроизводит кривые плавления и термодинамические свойства фаз (рисунок 9).

В более позднем расчете [15] для ГЦК-фазы использована модель, несовместимая с описанием этой фазы в других системах, ограничивающих исследуемые в настоящей работе тройные системы.

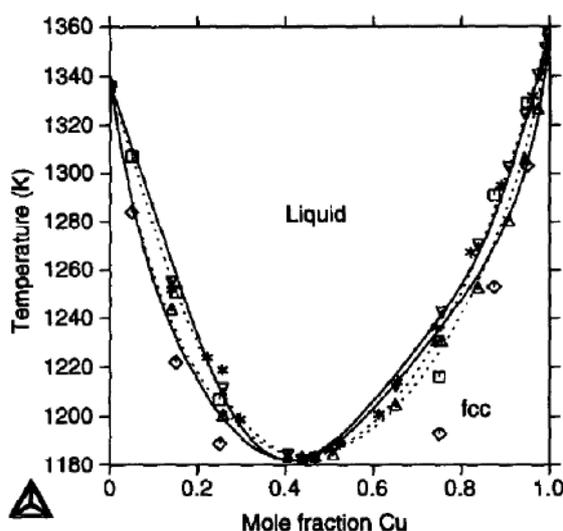


Рисунок 9. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Au–Cu [91]: сплошная линия – вариант расчет без учета упорядоченных фаз; пунктирная линия – с учетом упорядоченных фаз

2.1.6. Система Au–In

Диаграмма состояния

Диаграмма состояния системы Au–In, построенная в [6] по результатам работ [92 – 95], представлена на рисунке 10. Кристаллографические параметры фаз приведены в таблице 5.

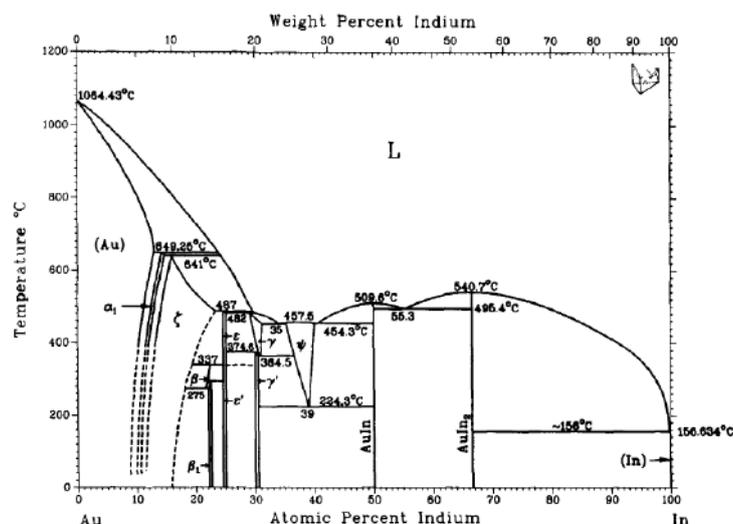


Рисунок 10. Диаграмма состояния системы Au-In [6]

Таблица 5. Кристаллографические параметры фаз системы Au-In [6]

Фаза	Температурный интервал существования, °C	ПГС	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
(Au)	0 – 1064,43	Fm $\bar{3}$ m	Cu	4,1136	-	-
α_1	0 – 649,25	P6 $_3$ /mmc	α -La	2,9008	-	9,5000
ζ	0 – 641	P6 $_3$ /mmc	Mg	2,8995	-	4,7801
β	275 – 337	Amm2	Cu $_{11}$ Sb $_3$	7,2914	-	4,775
β_1	0 – 299	P6 $_3$ /m	Cu $_{10}$ Sb $_3$	10,524	-	4,759
ϵ^*	337 – 487	-	-	5,86	4,56	4,26
ϵ'	0 – 337	Pmnm	β -Cu $_3$ Ti	5,8572	4,7352	5,1504
γ	365 – 482	P $\bar{4}$ 3m	Cu $_9$ Al $_4$	9,843	-	-
γ'	0 – 375	P $\bar{3}$	Au $_7$ In $_3$	12,215	-	8,509
ψ	224 – 458	Pnma	Ni $_2$ Al $_3$	4,538	-	5,659
AuIn	0 – 510	-	-	4,3	10,59	3,56
AuIn $_2$	0 – 541	Fm $\bar{3}$ m	CaF $_2$	6,515	-	-

*Разупорядоченная фаза ϵ' *Термодинамические свойства и термодинамический расчет*

В работах [8, 96 – 98] определены энтальпии образования расплава, а в работах [96, 97, 99] энтальпии образования твердых фаз. Методом измерения ЭДС получены активности

компонентов в расплаве [100, 101] и активность индия в ГЦК-твердом растворе в [102]. Теплоемкости фаз γ , AuIn и AuIn₂ измерены методом ДСК [35].

Известно три варианта расчета системы Au-In [103 – 105]. В работе [105] авторам удалось добиться хорошего согласия расчета с экспериментальной фазовой диаграммой (рисунок 11), однако они использовали устаревшие параметры стабильности индия в α -фазе и в фазе ВСТ_A5 из [40].

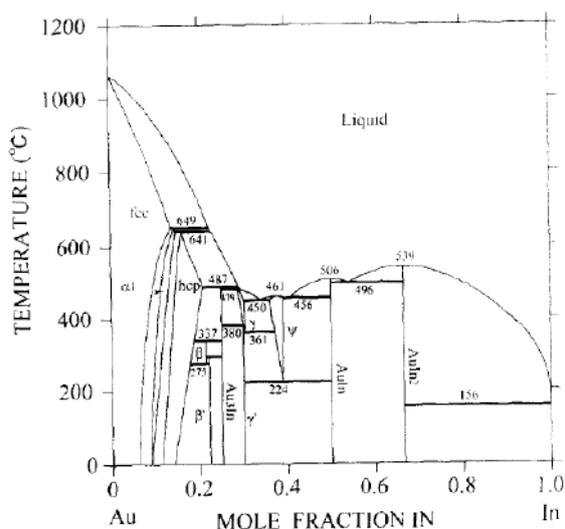


Рисунок 11. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Au–In [105]

2.1.7. Система Cu–In

Диаграмма состояния

Результаты исследования фазовых равновесий в системе Cu–In обобщены в работе [106] (рисунок 12). Кристаллографические параметры и температурные интервалы существования фаз представлены в таблице 6.

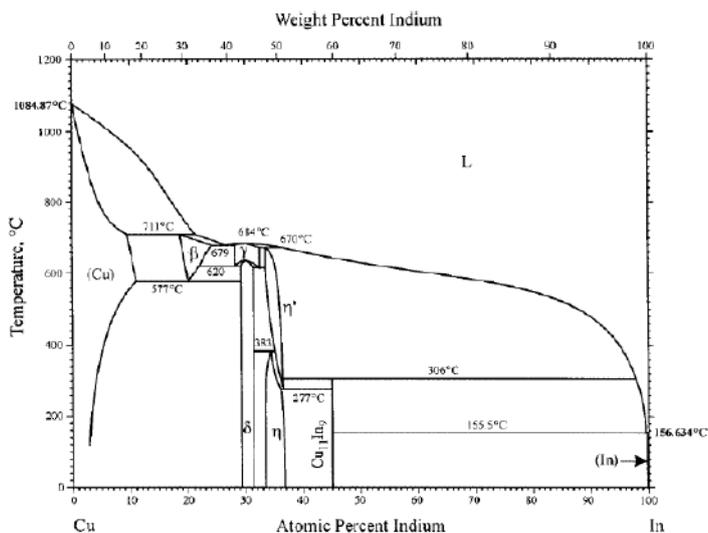


Рисунок 12. Диаграмма состояния системы Cu–In [106]

Таблица 6. Кристаллографические характеристики фаз системы Cu–In [106]

Фаза	Температурный интервал существования, °С	ПГС	Структурный тип	Параметры решетки		
				a	b	c
(Cu)	0 – 1084	Fm $\bar{3}$ m	Cu	0,36147	-	-
β	577 – 711	Im $\bar{3}$ m	W	0,30461	-	-
γ	631 – 684	P $\bar{4}$ 3m	Cu ₉ Al ₄	0,92503	-	-
δ	0 – 631	P $\bar{1}$	Cu ₇ In ₃	1,0071	0,9126	0,6724
η	0 – 383	P6 ₃ /mmc	NiAs	0,427	-	0,524
η'	277 – 670	P6 ₃ /mmc	Ni ₂ In	0,4269	-	0,5239
Cu ₁₁ In ₉	0 – 306	C2/m	AlCu	1,2814	0,4354	0,7353
In	0 – 156	I4/mmm	In	0,3253	-	0,4943

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

Наиболее полные и хорошо согласующиеся между собой результаты исследования термодинамических свойств расплава в системе Cu–In представлены в работах [107 – 109]. Термодинамические свойства ГЦК-твердого раствора описаны в [96, 100, 102, 110, 111], а термодинамические свойства промежуточных фаз в [35, 96, 107, 108, 112, 113].

Термодинамический расчет системы Cu–In был выполнен в 1993 г. [114]. Результаты расчета находились в хорошем согласии с большинством экспериментальных термодинамических данных и фазовыми равновесиями системы, однако неупорядоченный ОЦК-твердый раствор (β -фаза) с протяженной областью гомогенности был описан как стехиометрическое соединение, а фазы γ/δ и η/η' как единые фазы. Эти недостатки, а также появившиеся позднее экспериментальные термодинамические данные [115, 116] были учтены в работе [117]. Предложенный вариант описания [117] хорошо воспроизводит фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз системы Cu–In (рисунок 13), но базируется на устаревших значениях параметров стабильности индия в фазах α и ВСТ_A5 (β -Sn) из [40].

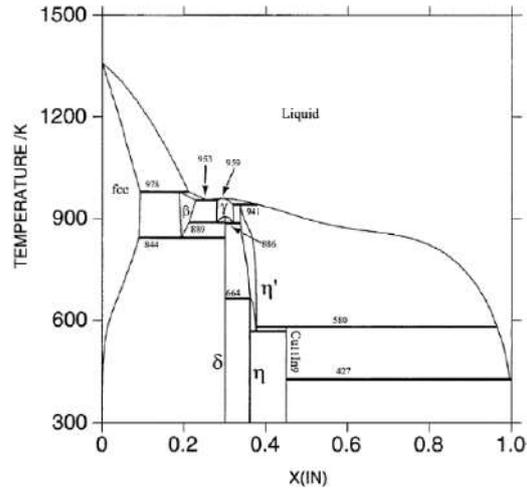


Рисунок 13. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Cu-In [117]

2.1.8. Система In–Pd

Диаграмма состояния

На рисунке 14 представлен вариант диаграммы состояния системы In–Pd, представленный в обзорной работе [118].

Граница растворимости индия в палладии была принята авторами [118] по результатам [119], согласно которым растворимость индия при понижении температуры уменьшается с 20 ат.% при 1357 °С до 12 ат.% при 800 °С. Однако в большом числе исследований [20, 120 –123] отмечается отсутствие зависимости растворимости индия в палладии от температуры. Согласно данным этих работ в интервале от 500 до 800 °С она составляет ~18 ат.%.

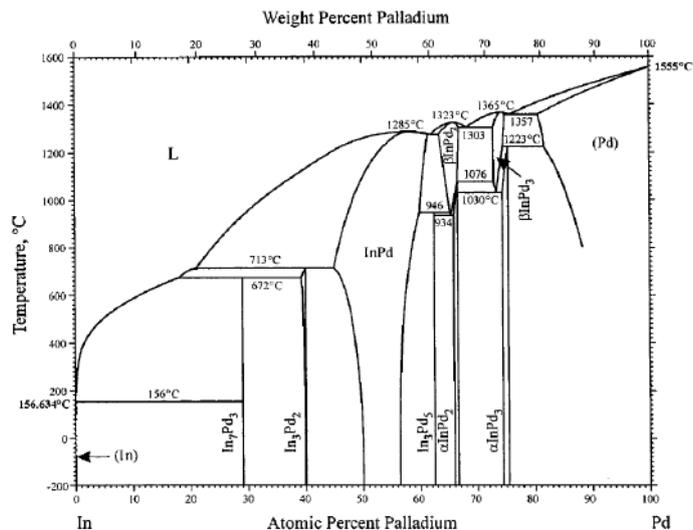


Рисунок 14. Диаграмма состояния системы In–Pd [118]

В системе In–Pd установлено существование 8 интерметаллических соединений, кристаллографические параметры и температурные границы существования которых приведены в таблице 7 [123 – 126].

Соединение InPd_3 в системе реализуется в виде двух различных модификаций: низкотемпературной – αInPd_3 и высокотемпературной – βInPd_3 [121, 125, 127]. Для высокотемпературной модификации установлена структура типа Al_3Ti с отношением параметров (для псевдокубической подъячейки) $c/a = 0,91$ [121, 125]. Для низкотемпературной модификации αInPd_3 в литературе приводятся сразу два структурных типа – AuCu и Al_3Zr , для обеих структур $c/a = 0,935$ [123 – 125]. Разногласия в литературных данных о структуре αInPd_3 связаны с тем, что структурные типы AuCu и Al_3Zr отличаются друг от друга только типом упорядочения атомов в тетрагональной ячейке, и, ввиду близких атомных факторов рассеяния рентгеновских лучей палладия и индия, рентгенографически практически неразличимы.

Таблица 7. Кристаллографические параметры фаз системы In-Pd [123–126]

Фаза	Температурный интервал существования, °C	ПГС	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
				a	b	c
(Pd)*	0–1555	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Cu	3,946	–	–
αInPd_3	0–1223	$\text{P4}/\text{mmm}$	AuCu	2,8722	–	3,8008
		$\text{I4}/\text{mmm}$	Al_3Zr	4,062	–	15,2031
βInPd_3	1030–1365	$\text{I4}/\text{mmm}$	Al_3Ti	4,0996	–	7,4759
αInPd_2	0–1076	Pnma	Co_2Si	5,6167	4,2171	8,2278
βInPd_2	934–1323	–**	–	–	–	–
In_3Pd_5	0–946	Pbam	Rh_5Ge_3	5,6135	11,0419	4,2426
InPd	0–1285	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	CsCl	3,2429	–	–
In_3Pd_2	0–713	$\text{P}\bar{3}\text{m1}$	Ni_2Al_3	4,5371	–	5,508
In_7Pd_3	0–672	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$	Ge_7Ir_3	9,4359	–	–
In	0–156,634	$\text{I4}/\text{mmm}$	In	3,2522	–	4,9461

* параметры для состава $\text{In}_{0,18}\text{Pd}_{0,82}$

** фаза претерпевает быстрые мартенситные превращения при закалке, структура не установлена

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

Для системы In-Pd в литературе имеется большой набор данных о термодинамических свойствах расплава и твердых фаз: энтальпии образования [122, 128 – 132], энтальпии растворения [122, 133], энтальпии смешения [134], активность In [135 – 137], парциальные давления паров [135, 130], теплоёмкость [136, 138, 139]. Большинство данных было получено калориметрическими методами, а также по результатам измерения ЭДС.

Единственное имеющееся в литературе термодинамическое описание системы In–Pd [140] основано на многочисленных термодинамических данных и фазовой диаграмме. Расчет выполнен с использованием современных параметров моделей фаз [140] и удовлетворительно воспроизводит результаты эксперимента (рисунок 15).

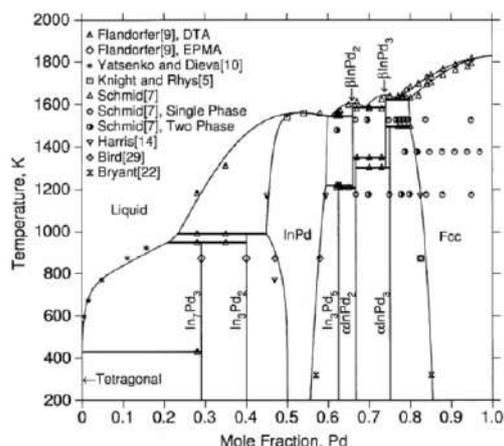


Рисунок 15. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы In-Pd [140]

2.1.9. Система In–Sn

Диаграмма состояния

Диаграмма состояния системы In–Sn, представленная в обзорной работе [6], показана на рисунке 16. В большей степени она основана на экспериментальных данных Хоймана и Альпа [141], которые в своем исследовании использовали методы дифференциально-термического анализа, рентгеновской дифракции, микроструктурного анализа и дилатометрические измерения.

В системе реализуется два твердых раствора на основе компонентов и два интерметаллических соединений – β и γ . Их кристаллографические параметры приведены в таблице 8 [142, 143].

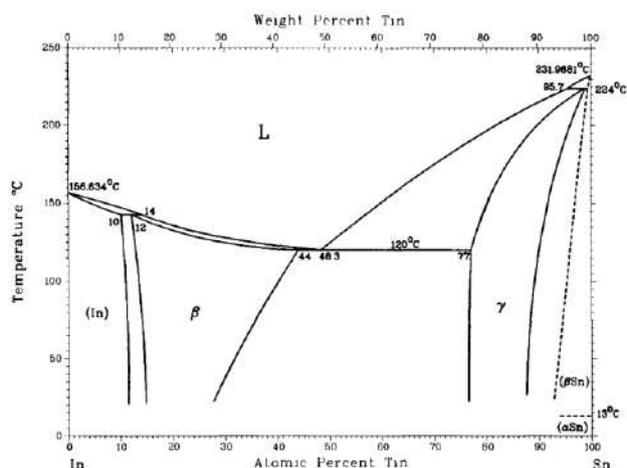


Рисунок 16. Диаграмма состояния системы In–Sn [6]

Таблица 8. Кристаллографические данные фаз системы In–Sn [142, 143]

Фаза	Температурный интервал существования, °C	ПГС	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
				a	b	c
(In)*	0–156,6	I4/mmm	In	3,7026	–	5,1064
β	0–141	I4/mmm	In	3,456	–	4,391
γ	0–224	P6/mmm	Hg _{0.1} Sn _{0.9}	3,2032	–	2,9820
(Sn)**	0–231,9	I4 ₁ /amd	β Sn	5,828	–	3,181

* для состава In_{0,91}Sn_{0,09}

** для состава In_{0,07}Sn_{0,93}

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

Большинство экспериментальных термодинамических данных получены калориметрическим методом и методом ЭДС и относятся к расплаву [144 – 152].

В работе [153] путем измерения ЭДС определена активность индия и олова во всем интервале составов при 100 °C, а также рассчитаны энтальпии образования, парциальные молярные энтальпии и энтропии сплавов системы In-Sn в интервале температур 75-125 °C. Значения энтальпий образования [153] удовлетворительно согласуются со значениями, полученными в работе [150] методом количественного ДТА.

Термодинамическое описание системы In-Sn представлено в работах [154 – 156]. Наилучшее совпадение с экспериментом дает описание [154] (рисунок 17). При использовании параметров, предложенных в работах [155, 156], фаза γ имеет очень широкую область гомогенности, противоречащую эксперименту. Помимо этого, в [156] положение линий двухфазных равновесий β - γ и β -L заметно отличается от экспериментальных линий.

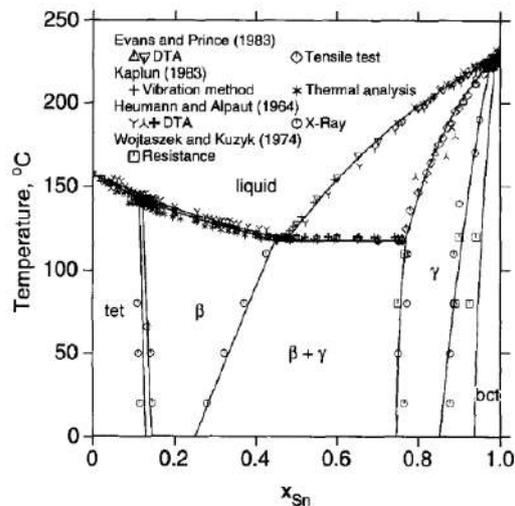


Рисунок 17. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы In–Sn [154]

Все предложенные варианты расчета [154 – 156] используют устаревшие значения параметров стабильности индия в структуре типа β -олова и олова в структуре индия [40], которые не соответствуют современным данным [83].

2.1.10. Система Pd–Sn

Диаграмма состояния

Диаграмма состояния системы Pd–Sn, приведенная на рисунке 18 [157], является результатом обобщения всех имеющихся к тому времени экспериментальных данных.

В системе реализуется 11 интерметаллических соединений: Pd₃Sn, Pd₂Sn, γ , Pd₂₀Sn₁₃, α -Pd₃Sn₂, β -Pd₃Sn₂, δ , PdSn, Pd₅Sn₇, PdSn₂, PdSn₃, PdSn₄, кристаллические структуры и температурные границы существования которых приведены в таблице 9.

Согласно [157] максимальная растворимость олова в палладии (~17 ат.%) наблюдается при 1280 °С, и при понижении температуры до 900 °С она практически не меняется [158, 159]. Исследование растворимости олова в палладии при 500 и 800 °С [160] показало, что при обеих температурах она составляет 15,5 ат.%, т.е. хорошо согласуется с [157].

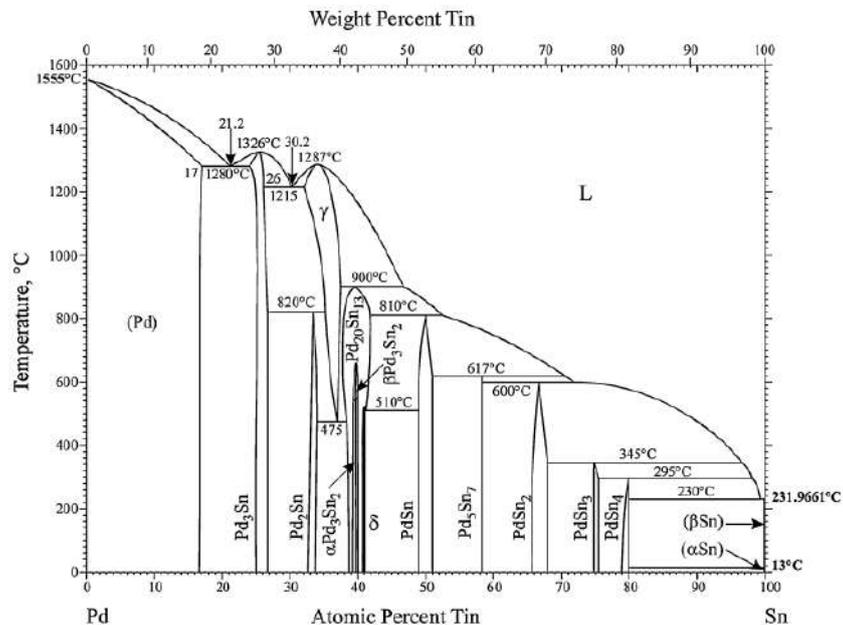


Рисунок 18. Диаграмма состояния системы Pd–Sn [157]

Согласно рисунку 18 в интервале составов 38–42 ат.% Sn в системе образуются четыре соединения: Pd₂₀Sn₁₃, α Pd₃Sn₂, β Pd₃Sn₂, δ . Следует отметить, что если существование и кристаллическая структура фазы Pd₂₀Sn₁₃ подтверждается целым рядом работ [160 – 162], то соединения α Pd₃Sn₂, β Pd₃Sn₂, δ были обнаружены только авторами [161]. В других работах, опубликованных до 2012 года и в более поздней работе [160], существование этих фаз не подтверждалось.

Таблица 9. Кристаллографические данные фаз системы Pd–Sn

Фаза	Температурный интервал существования, °C	ПГС	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
				a	b	c
(Pd)*	0–1555	Fm $\bar{3}m$	Cu	3,9716	–	–
Pd ₃ Sn	0–1326	Pm $\bar{3}m$	AuCu ₃	3,975	–	–
Pd ₂ Sn	0–820	Pnma	Co ₂ Si	5,6424	4,3072	8,0899
γ	475–1287	P6 ₃ /mmc	Ni ₂ In	4,389	–	5,703
Pd ₂₀ Sn ₁₃	0–900	P3 ₂ 21	Pd ₁₃ Sn ₉	8,77574	–	16,9004
PdSn	0–810	Pnma	FeAs	6,113	3,885	6,322
Pd ₅ Sn ₇	0–617	C2/m	Pd ₅ Sn ₇	12,9475	4,3764	9,5659
PdSn ₂	0–600	Aba2	PdSn ₂	6,478	6,478	12,155
PdSn ₃	0–345	Cmca	PdSn ₃	17,20	6,47	6,50
PdSn ₄	0–295	Aba2	PdSn ₄	6,3888	6,4415	11,4462
βSn	13–231,9661	I4 ₁ /amd	βSn	5,8197	–	3,1750
αSn	0–13	Fd $\bar{3}m$	C(dia)	6,4892	–	–

* параметры для состава Pd_{0,845}Sn_{0,155}

Термодинамические свойства и термодинамический расчет

Термодинамические свойства расплава системы Pd–Sn изучали прямой калориметрией реакции (энтальпии образования [144]), методом калориметрии сброса (энтальпии смешения [163]) и измерением ЭДС (активность олова) [65, 164]. При сопоставлении эти данные показывают хорошее взаимное согласие.

Методом калориметрии получены значения энтальпий образования большинства твердых фаз [122, 164], которые согласуются со значениями, измеренными методом ЭДС [122, 164]. По результатам измерений были также определены активность палладия [122], химический потенциал олова [164], парциальная энтальпия палладия в расплаве [165]. В работах [139, 144] методом ДСК была измерена теплоемкость сплавов системы Pd–Sn.

Первое термодинамическое описание системы Pd–Sn методом CALPHAD выполнено авторами [166]. Оно основывалось на имеющихся на тот момент данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз. Модификация описания [166] в соответствии с новыми параметрами стабильности ГЦК-олова [83] была выполнена в работе [167], однако полученные параметры плохо воспроизводило равновесия с участием жидкости, а также фаз α и Pd₃Sn.

Новые данные по фазовым равновесиям [168, 169] и термодинамическим свойствам фаз [130, 132, 139, 144, 163, 170] системы Pd–Sn учтены в расчете [171]. Авторы [171] предложили два варианта описания жидкой фазы: с использованием полинома Редлиха-Кистера и модели ассоциированных растворов. Оба варианта примерно одинаково воспроизводят всю имеющуюся на настоящий момент экспериментальную информацию (рисунок 19).

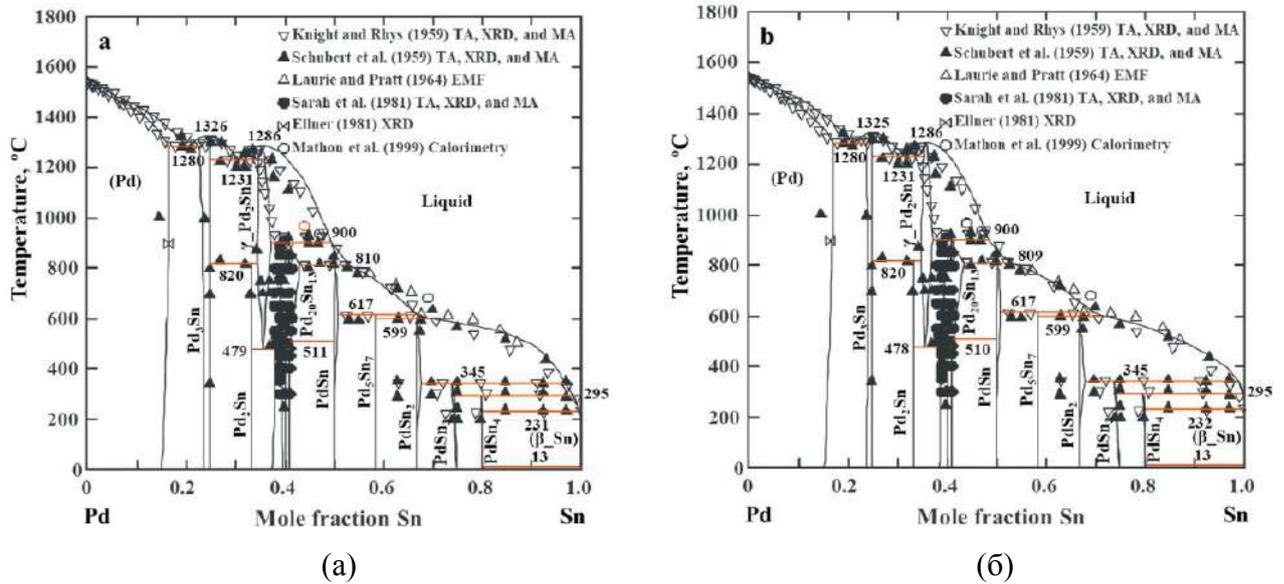


Рисунок 19. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Pd–Sn [171]: (а) расплав описан полиномом Редлиха-Кистера; (б) расплав описан моделью ассоциированных растворов

2.2. Трехкомпонентные системы

2.2.1. Система Ag–Au–In

Экспериментальное исследование системы Ag–Au–In методами микроструктурного, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов проводилось только в одной работе [172]. По полученным результатам построено изотермическое сечение при 500 °С, приведенное на рисунке 20.

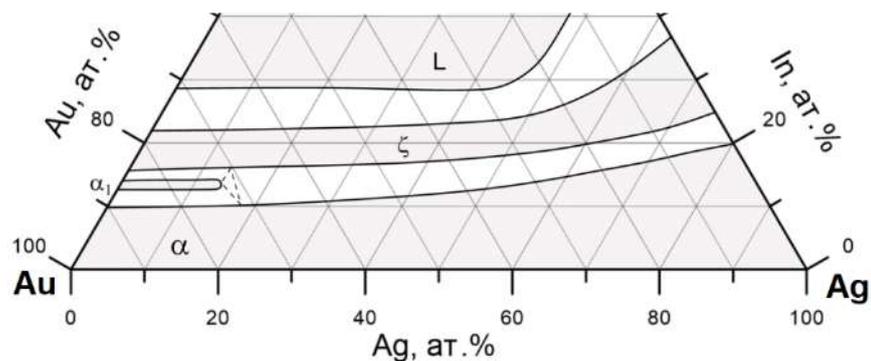


Рисунок 20. Изотермическое сечение системы Ag–Au–In при 500 °С [172]

Согласно [172], при 500 °С бóльшую часть сечения занимает расплав. Помимо жидкой фазы в системе реализуется два непрерывных ряда твердых растворов – твердый раствор на основе ГЦК-компонентов – золота и серебра – и твердый раствор, образованный ζ фазами двойных систем Au–In и Ag–In. Фаза α_1 системы Au–In с гексагональной структурой типа α -La в тройную систему проникает до 13 ат.% Ag вдоль изоконцентраты индия 13 ат.%.

2.2.2. Система Au–Cu–In

Наиболее полное исследование фазовых равновесий в системе Au–Cu–In представлено в работе [173]. Полученные результаты показаны на рисунке 21.

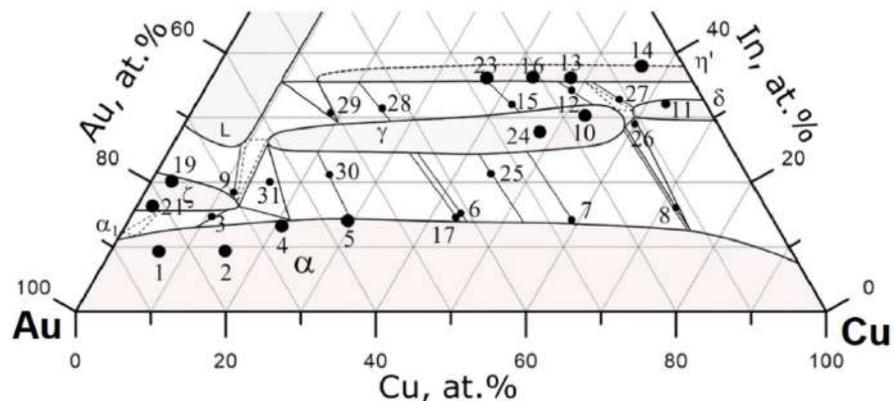


Рисунок 21. Изотермическое сечение системы Au–Cu–In при 500 °С [173]

Установлено, что растворимость индия в ГЦК-твердом растворе выше, чем в чистых компонентах. Фаза ζ двойной системы Au–In с гексагональной разупорядоченной структурой типа Mg растворяет ~13 ат.% Cu.

Со стороны Cu–In в систему проникают две фазы – δ с моноклинной структурой и η' со структурой Ni_2In . Растворимость золота в δ фазе составляет ~10 ат.%, а в фазе η' не менее 50 ат.%.

В центре изотермического сечения располагается область гомогенности фазы γ с кубической структурой типа Al_4Cu_9 . Авторы [173] пришли к заключению, что она является частью непрерывной области твердых растворов, образованной изоструктурными фазами γ двойных систем Au–In и Cu–In. Растворимость меди в двойной фазе α_1 в [173] не установлена.

Термодинамические свойства

В работе [102] при 900 К методом гетерогенных равновесий измерен химический потенциал индия в растворах золота и меди, содержащих от 2 до 6 ат.% In и 25, 50 и 75 ат.% меди.

2.2.3. Система Ag–In–Pd

Впервые фазовые равновесия в системе Ag–In–Pd исследовались в работах [3, 174]. По результатам исследования были построены изотермические сечения системы при 500 и 700 °С

(рисунок 22). Видно, что палладиевый угол системы Ag–In–Pd авторами [3, 174] практически не исследовался.

В более поздней работе [173], напротив, основное внимание было уделено области богатой палладием (рисунок 23). Представленные в работе [173] изотермические сечения в целом похожи на опубликованные ранее [3, 174]. Например, в обоих исследованиях линия растворимости индия в α -твердом растворе при температурах исследования проходит через минимум, хотя координаты этих минимумов по данным [3, 174] и [173] различаются. Например, при 500 °С в [3, 174] минимум растворимости индия (~6 ат.%) наблюдается при ~80 ат.% Ag, а в [173] при ~90 ат.% Ag и составляет ~2 ат.%.

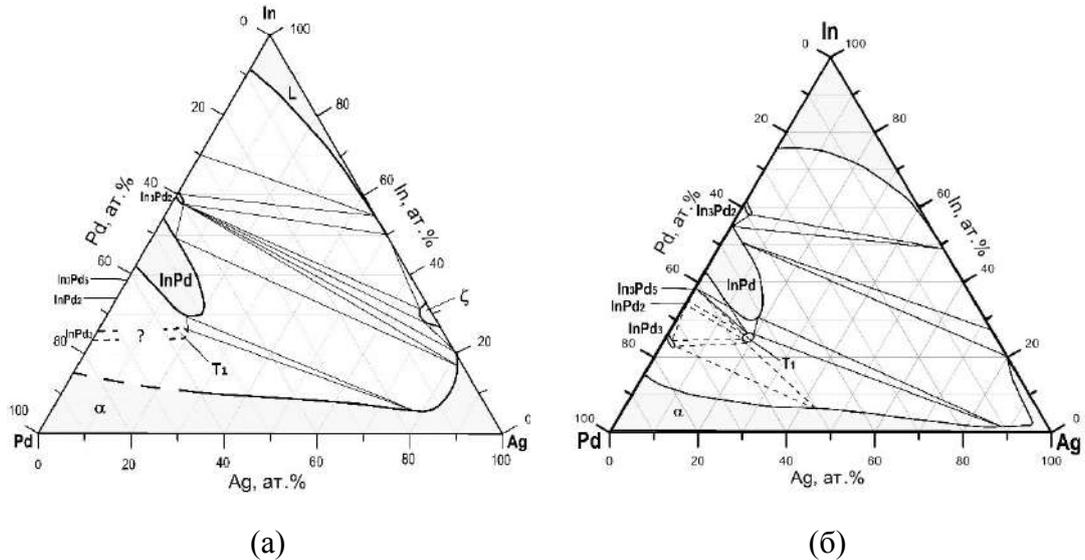


Рисунок 22. Изотермические сечения системы Ag–In–Pd при 500 °С – (а) и 700 °С – (б) [3, 174]

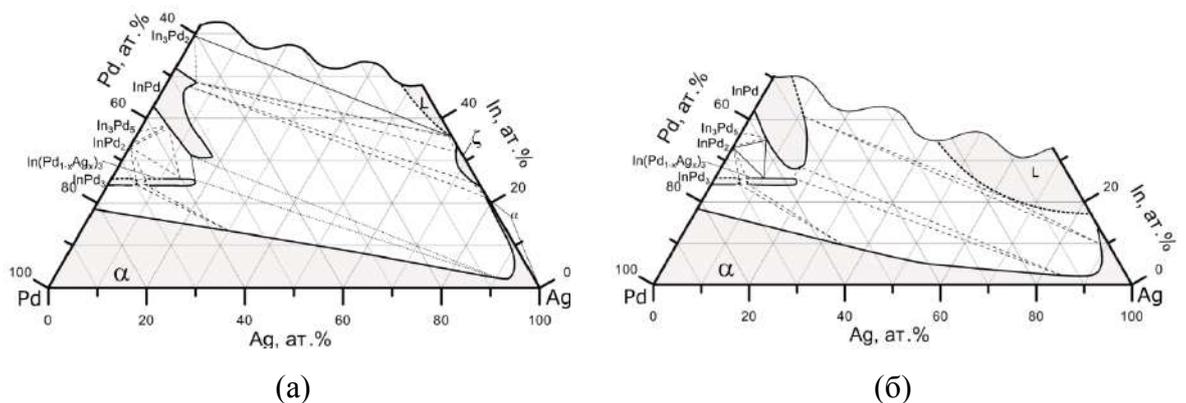


Рисунок 23. Изотермические сечения системы Ag–In–Pd при 500 °С – (а) и 800 °С – (б) [173]

Растворимость третьего компонента в соединениях InPd и ζ по данным работ [3, 174] и [173] совпадает. В соединении InPd растворяется ~20 ат.% Ag, в ζ -фазе системы Ag–In ~2 ат.% Pd. Область гомогенности фазы на основе соединения InPd направлена к эквиполному составу системы Ag–Pd [3, 173, 174], только ее форма при 500 °С в работе [173] более сложная.

В работе [3, 174] было высказано предположение о возможности существования на изоконцентрате индия 25 ат.% тройного соединения τ_1 . Но область гомогенности этого соединения и его структура была установлена только в работе [173]. Из рисунка 23 видно, что область гомогенности τ_1 на изоконцентрате индия 25 ат.% следует за небольшой по протяженности областью гомогенности соединения InPd_3 и содержит от ~ 7 до ~ 18 ат.% Ag. Соединение τ_1 имеет тетрагональную решетку. В работе [173] отмечается, что из-за близости факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами индия, серебра и палладия установить структурный тип для τ_1 -фазы рентгеновским экспериментом не удалось, однако согласно значению c/a (0,88) его псевдокубической подрешетки она кристаллизуется в структурном типе Al_3Ti .

Термодинамические свойства

Интегральные энтальпии смешения компонентов определены в работе [175] методом калориметрии сброса при 938°C в области составов, богатой Ag и In. В работе [176] показано, что в пределах ошибок эксперимента эти данные могут быть аппроксимированы полиномом Редлиха-Кистера-Муггиану с учетом тройных параметров (Раздел 2.3.3). В работе [177] с методом ЭДС определена активность индия в жидких сплавах, содержащих до 30 ат.% Pd, в диапазоне температур от 1000 до 1700 К.

Термодинамический расчет

Попытка CALPHAD-моделирования системы Ag–In–Pd была предпринята в работе [3]. Авторы подбирали параметры моделей твердых фаз под собственные экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе при 500°C и данные [174] при 700°C . При экстраполяции полученного описания на температуру 200°C было получено хорошее согласие рассчитанных равновесий с экспериментальными данными о фазовом составе образцов [3] (рисунок 24). Тем не менее авторы отмечают, что их расчет нуждается в уточнении. В частности, в нем не учтена жидкая фаза.

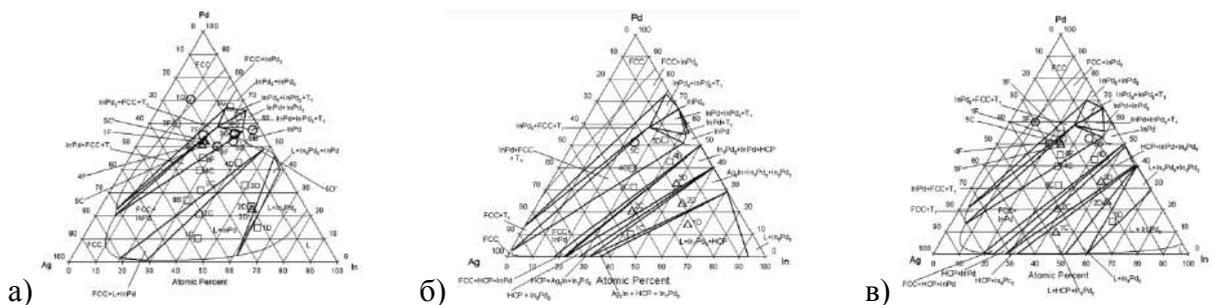


Рисунок 24. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Ag–In–Pd при 700°C (а); 500°C (б); 200°C (в) [3]

2.2.4. Система Ag–Pd–Sn

Автору настоящего обзора не удалось обнаружить в литературе каких-либо прямых экспериментальных исследований фазовых равновесий в системе Ag–Pd–Sn. В то же время при исследовании термодинамических свойств расплава методом ЭДС [65] были обнаружены изломы температурной зависимости ЭДС, указывающие на пересечение поверхности ликвидус. Однако природа выделяющейся при этом твердой фазы или фаз не установлена. Аналогичный излом концентрационной зависимости, указывающий на пересечение ликвидуса, был обнаружен на концентрационной зависимости энтальпии образования расплава на сечении Pd–Ag_{0.5}Sn_{0.5} при 900 °С [47], при этом характер кристаллизующейся фазы также остался неизвестен.

Термодинамические свойства

Парциальные энергии Гиббса при 1050К, а также парциальные энтальпии и энтропии олова измерены [65] методом ЭДС с жидким солевым электролитом вдоль разрезов с отношением Pd:Ag = 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 60/40 и 80/20. Содержание олова варьировалось от 25–45 (в зависимости от разреза) до ~85 ат.%, интервал температур 370–800 °С. Энтальпии образования расплава изучены методом калориметрии реакции при 900 °С вдоль 8 разрезов с содержанием олова более 60 ат.% [47]. Как и в предыдущей системе, результаты представлены в виде коэффициентов полинома Редлиха-Кистера-Муггиану (Раздел 2.3.2.1).

2.2.5. Система In–Pd–Sn

Впервые фазовые равновесия в системе In–Pd–Sn были исследованы в работе [178]. Результаты исследования не содержали информации о растворимости компонентов в фазах системы, а касались только равновесий, в которых эти фазы участвуют. Тройных соединений в системе обнаружено не было.

В работе [179] методами рентгеновской дифракции на порошке, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа были построены три изотермических сечения системы In–Pd–Sn при 200, 500 и 700 °С, два из которых приведены на рисунке 25. Содержание палладия в исследуемых сплавах не превышало 60 ат.%.

Согласно полученным в [179] данным, при 500 °С растворимость третьего компонента в фазах InPd, In₃Pd₂, In₇Pd₃, PdSn, Pd₂₀Sn₁₃ составляет ~7 ат.%. Фаза на основе соединения Pd₂Sn распространяется в тройную систему по изоконцентрате палладия до ~22 ат.% In.

При 700 °С соединений Pd₂Sn и In₇Pd₃ на изотермическом сечении нет, так как в двойной системе In–Pd они образуются при температуре ниже 700 °С. Растворимость олова в InPd и индия в Pd₂₀Sn₁₃ при 700 °С больше, чем при 500 °С (~10 ат.% Sn в InPd и больше 10 ат.% In в Pd₂₀Sn₁₃), а вот в PdSn растворимость индия с повышением температуры не изменяется.

Тройных соединений в области исследуемых составов авторы [179] не обнаружили.

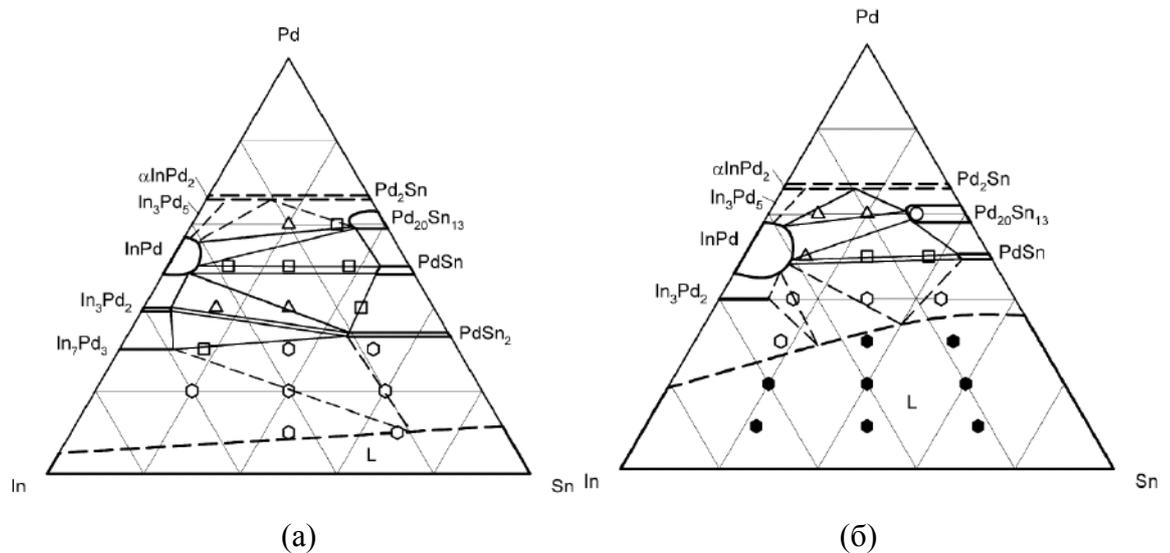


Рисунок 25. Изотермические сечения системы In–Pd–Sn при 500 °C – (а) и 700 °C – (б) [48]

Термодинамические свойства

Единственное экспериментальное исследование, посвященное термодинамическим свойствам системы In–Pd–Sn, было выполнено в 2004 году [144]. Методом калориметрии сброса были определены парциальные и интегральные энтальпии смешения жидких сплавов системы In-Pd-Sn при 900 °C до содержания палладия 40 ат.%. Результаты табулированы, а также представлены в виде коэффициентов полинома Редлиха-Кистера-Муггиану.

2.3. Особенности структур соединений T_3M ($T = Pd, Ag; M = Sn, In$) в системах Pd–Sn, Pd–In, Ag–In

В двойных системах, образованных палладием с непереходными металлами оловом и индием, а также в системе Ag–In твердые растворы на основе ГЦК-металла находятся в равновесии с интерметаллическими соединениями, имеющими составы, близкие к T_3M (где $T = Pd$ или Ag , $M = In$ или Sn). Кристаллические решетки этих соединений являются производными от ГЦК-структуры типа Cu и получаются в результате ее упорядочения ($AuCu_3$), которое может сопровождаться также тетрагональным искажением решетки ($AuCu$, Al_3Zr , Al_3Ti) [17, 124, 125, 180].

Структурный тип $AuCu_3$

Данная структура получается в результате упорядочения атомов в ГЦК-решетке (рисунок 26,а). При упорядочении атомы золота занимают позицию $1a$, с координатами $(0;0;0)$, а атомы меди оказываются выделенными в позицию $3c$ с координатами $(0;0,5;0,5)$ (рисунок 26,б).

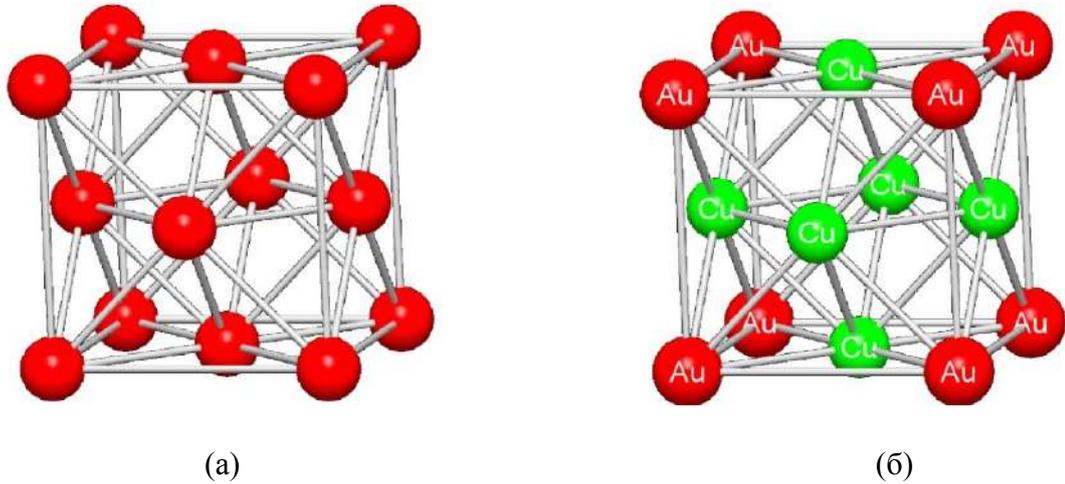


Рисунок 26. Элементарные ячейки: (а) – ГЦК, (б) – AuCu_3

В окружении атомов, находящихся в позиции $1a$ (Au), находятся атомы Cu (позиция $3c$). Последние в своей координационной сфере содержат только атомы того же типа.

Структурный тип AuCu

Структура AuCu является результатом упорядочения различных по размеру атомов золота и меди по двум слоям структуры. Слои из атомов каждого сорта чередуются вдоль оси c (рисунок 27,а). Из-за различия размеров атомов Au и Cu такое упорядочение вызывает тетрагональное искажение ГЦК-решетки. После стандартизации элементарной ячейкой структуры AuCu становится объемноцентрированная тетрагональная решетка (рисунок 27,б) с координатами атомов $0;0;0$ и $0,5;0,5;0,5$ и параметрами a и c (где $a = a'/\sqrt{2}$, a' – период исходной ГЦК-решетки).

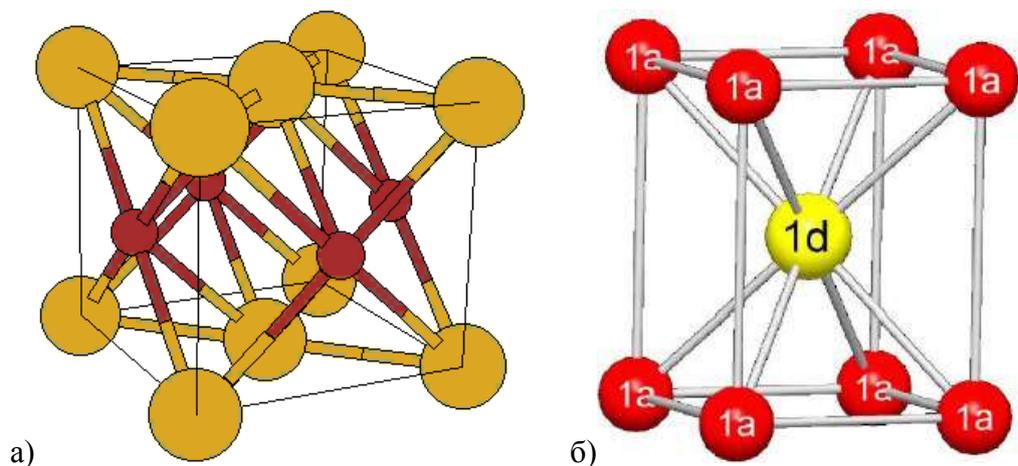


Рисунок 27. Структура AuCu: условная ГЦТ-ячейка (а); элементарная ОЦТ-ячейка (б)

В окружении позиции каждого типа ($1d$ и $1a$) находится по 4 атома, занимающих позиции того же типа, т.е. принадлежащие той же подрешетке, что и центральный атом, и 8 атомов другого типа ($1d$ в окружении $1a$ и наоборот).

Структурный тип AuCu соответствует идеальной стехиометрии АВ и большинство фаз, обладающих структурой этого типа, существует в окрестности эквиатомного состава. Однако в некоторых случаях, например в системе In–Pd [124], реализуется частично разупорядоченная структура AuCu: одна из подрешеток содержит только атомы палладия, а другая – статистически распределенные атомы обоих компонентов в равных концентрациях. Такое строение, которое можно выразить формулой (Pd)(Pd_{0,5}In_{0,5}), соответствует стехиометрии T₃M (InPd₃).

Структурный тип Al₃Ti

Элементарная ячейка структурного типа Al₃Ti приведена на рисунке 28. Она является результатом выстраивания двух тетрагонально искаженных AuCu₃-подъячеек вдоль оси *c* [124, 125]. Атомы в элементарной ячейке Al₃Ti распределены по трем кристаллографическим позициям: *2a*, координаты (0;0;0), в эту позицию выделены атомы титана, позиция *2b*, координаты (0;0;0,5), заселена атомами алюминия и позиция *4d*, координаты (0;0,5;0,25), в которой, как и в предыдущей, сепарированы атомы алюминия.

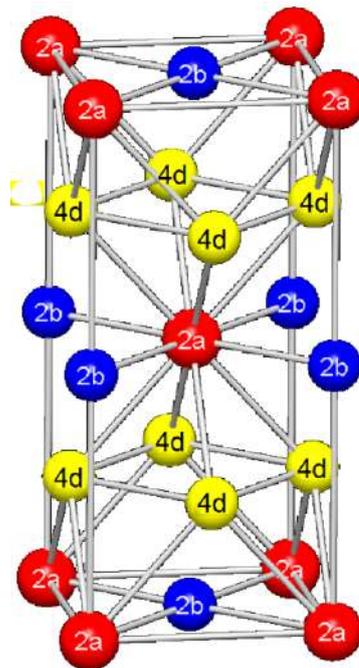


Рисунок 28. Структурный тип Al₃Ti [181]

Координационные многогранники в структуре типа Al₃Ti отличаются от существующих в структуре типа AuCu₃ практически только некоторым понижением симметрии из-за тетрагонального искажения исходной ГЦК-решетки при упорядочении структуры.

Структурный тип Al₃Zr

Структура Al₃Zr (рисунок 29) является результатом выстраивания четырех тетрагонально искаженных ячеек типа AuCu₃ вдоль оси *c* (на рисунке 29 ось *c* расположена горизонтально).

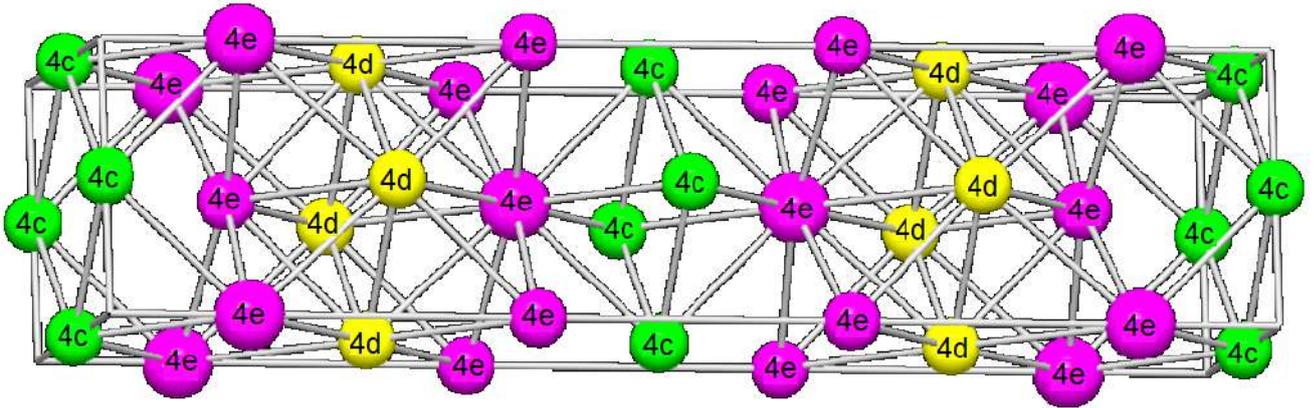


Рисунок 29. Элементарная ячейка Al_3Zr [181]

В элементарной ячейке Al_3Zr атомы распределены по четырем различным кристаллографическим позициям. Атомы циркония выделены в позицию $4e$ с координатами $(0;0;0,11886)$. Оставшиеся три позиции заняты атомами алюминия: позиция $4e$ с координатами $(0;0;0,37498)$, позиция $4d$ с координатами $(0;0,5;0,25)$ и позиция $4c$ с координатами $(0;0,5;0)$.

Как и в структурном типе Al_3Ti , координационные многогранники в структуре типа Al_3Zr отличаются от КП структуры AuCu_3 только пониженной из-за тетрагонального искажения решетки симметрией.

Среди систем, рассматриваемых в настоящей работе, структурный тип AuCu_3 имеют фазы Pd_3Sn и Ag_3In [17, 180], а структуры AuCu , Al_3Zr и Al_3Ti указываются в литературе для различных модификаций соединения InPd_3 [124, 125, 182].

Следует отметить, что экспериментальное определение кристаллической структуры упорядоченных фаз в системах, образованных Pd, Ag, In и Sn, сталкивается с значительными трудностями. Из-за близости атомных номеров указанных элементов факторы рассеивания рентгеновских лучей их атомами исключительно близки, что приводит к тому, что интенсивность сверхструктурных рефлексов, позволяющих различать различные типы атомного упорядочения, практически равна нулю. Структуры различных модификаций InPd_3 были установлены нейтронографическим методом Кольманом и сотр. в работах [125, 186]. Теми же авторами было найдено, что, несмотря на отсутствие на рентгенограммах сверхструктурных линий заметной интенсивности, тетрагональные структурные типы AuCu , Al_3Ti и Al_3Zr можно различить рентгенографически по характерным значениям отношения периодов c/a гранецентрированной тетрагональной ячейки или субъячейки. На основании данных [125, 186] и по аналогии с системой Pd–Ti [185] был сделан вывод [184], что отношение c/a параметров ГЦ подъячейки, равное 0,91, характерно для фаз со структурой Al_3Ti , в частности, высокотемпературной модификации InPd_3 , а отношение c/a_2 , равное 0,935, соответствует структурам типа AuCu и Al_3Zr , указанным, например, для низкотемпературной модификации InPd_3 .

Анализ условий устойчивости различных структур фаз типа T_3M ($T = Pd, Ag, M$ – легкоплавкий неперегородный металл 13–14 группы) с точки зрения влияния металлохимических факторов приводит к выводу, что основное влияние оказывает фактор электронной концентрации e/a [84, 87]. При этом под электронной концентрацией понимается среднее число валентных sp -электронов на атом. Так, например, при обсуждении структур соединений Pd_3M с неперегородными металлами M (Tl, Pb, Bi и их смеси) авторы работы [184] пришли к выводу, что при изменении e/a наблюдается следующее чередование структур: при e/a , равном 0,75, соединения имели структуру типа Al_3Zr , при e/a равном 0,83 – типа Al_3Ti , а при e/a равном 1,0 реализовалась структура $AuCu_3$. Такие же значения были получены Кольманом и сотр. в работах [125, 186] для фаз системы $In-Pd$. Что касается размерного фактора, то согласно имеющимся в литературе данным сверхструктуры на основе ГЦК-решетки типа $AuCu, Al_3Ti$ и Al_3Zr реализуются при значениях $\delta < 0,15$ [84]. При этом, чем меньше в интерметаллидах Pd_3M различие между радиусами атомов палладия и p -металла, тем больше (т.е. ближе к 1), отношение параметров c/a в кристаллической структуре фазы [124, 125].

2.4. Метод термодинамического моделирования фазовых равновесий

2.4.1. Общие принципы термодинамического моделирования фазовых равновесий

Наиболее широко используемым методом термодинамического моделирования фазовых равновесий в двойных, тройных и более сложных системах является так называемый CALPHAD метод (CALculation of PHase Diagrams). Этот метод заключается в том, что для каждой фазы, существующей в системе, моделируется температурная и концентрационная зависимость энергии Гиббса, после чего на основе полученных описаний рассчитываются фазовые равновесия.

Зависимость термодинамических свойств фаз от состава и температуры в большинстве случаев описывается с помощью полуэмпирических моделей. Коэффициенты этих моделей определяются с использованием экспериментальной информации по свойствам фаз и фазовым границам. При возможности экспериментальные данные могут быть дополнены теоретическими, полученными, например, расчетами из первых принципов.

Для тройных и более сложных систем такая информация не всегда существует или ее явно недостаточно. Поэтому основное практическое значение CALPHAD-метода связано с тем, что термодинамические описания чистых компонентов, двойных и тройных систем можно экстраполировать для описания систем с 4 и более компонентами. Для достижения приемлемой

точности таких расчетов вводят поправочные члены, которые определяют по результатам дополнительного эксперимента относительно небольшого объема.

Общая схема современного CALPHAD-метода представлена на рисунке 30.

2.4.2. Термодинамические модели фаз

Термодинамическая модель фазы – математическое выражение, которое позволяет находить значение энергии Гиббса фазы при произвольных значениях температуры и состава (при необходимости может быть включено давление).

Построение термодинамической модели фазы φ начинается с выбора частиц, так называемых составляющих (англ. “species”), из которых эта фаза состоит. Это могут быть: атомы, ионы, молекулы, дефекты структуры или группы атомов (кластеры). В моделях фаз металлических систем составляющими чаще всего считают атомы компонентов, и далее этот выбор будет принят по умолчанию.

Чаще всего энергию Гиббса фазы φ формулируют как сумму вкладов, зависящих от состава и температуры:

$$G^\varphi = G_{srf}^\varphi - T \cdot S_{cnf}^\varphi + G_E^\varphi, \quad (1)$$

Здесь G_{srf}^φ – энергия Гиббса механической (непрореагировавшей) смеси компонентов фазы, рассчитанная по их количествам (x_i) и энергиям Гиббса:

$$G_{srf}^\varphi = \sum_{i=1}^n x_i \cdot {}^\circ G_i^\varphi, \quad (2)$$

Величины ${}^\circ G_i^\varphi$ называют *параметрами стабильности* компонентов в структуре φ . Их значения, очевидно, должны быть одинаковы для всех систем с участием данного компонента. Поэтому в настоящее время они собраны в базы данных [83, 191].

Если составляющие во всех или некоторых позициях кристаллической структуры фазы распределены статистически, при расчете энергии Гиббса необходимо учитывать вклад конфигурационной энтропии:

$$S_{cnf}^\varphi = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i). \quad (3)$$

Сумма выражений (2) и (3) соответствует модели идеальных растворов. Отклонение от идеальности, вызванное межатомным взаимодействием или другими физическими причинами, учитывается последним слагаемым в формуле (1), которое называется *избыточной энергией Гиббса* G_E^φ [192, 193, 194].

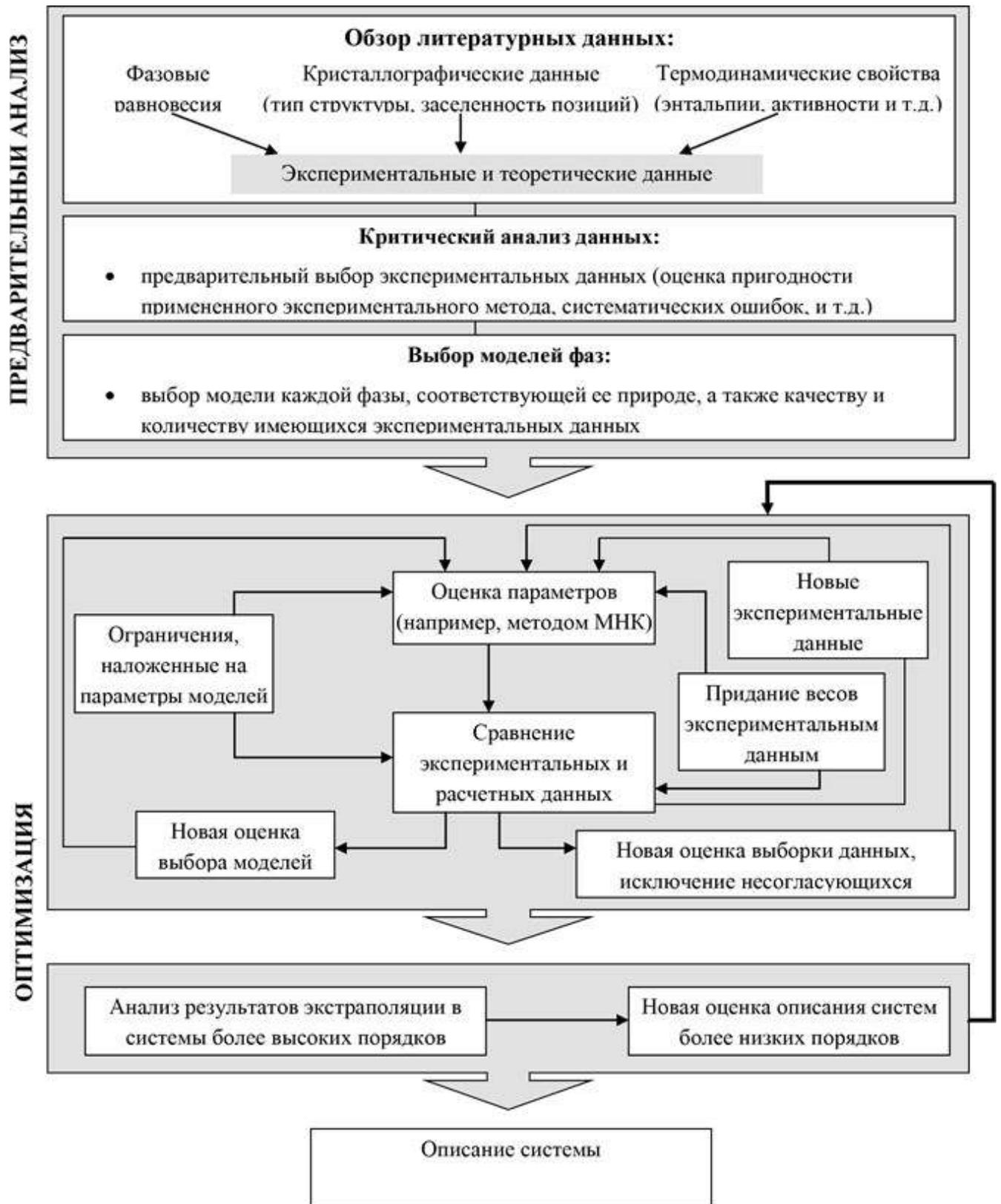


Рисунок 30. Общая схема метода CALPHAD [192]

2.4.2.1. Модели неупорядоченных фаз

В фазах, не имеющих дальнего порядка (расплавы, твердые растворы) составляющие статистически распределяются по узлам решетки этой фазы и ее энергия Гиббса описывается выражением (1). В двухкомпонентной системе (А–В) избыточную энергию Гиббса G_E^φ обычно записывают как произведение концентраций x_A и x_B на множитель $L_{A,B}$, который называется *параметром взаимодействия* компонентов А и В в фазе φ :

$$G_E^\varphi = x_A x_B L_{A,B}, \quad (4)$$

В зависимости от характера взаимодействия компонентов системы параметр взаимодействия может быть константой или функцией состава, температуры и давления [195]. Зависимость от состава чаще всего описывается *полиномом Редлиха-Кистера*:

$$L_{A,B} = \sum_{v=0}^k (x_A - x_B)^v \cdot {}^v L_{A,B}. \quad (5)$$

Если в сумме сохраняется только один параметр 0L , модель называется *регулярной*, если два (0L и 1L) – *субрегулярной*.

Параметры стабильности 0G_i и взаимодействия $L_{i,j}$ могут иметь температурную зависимость, которая обычно описывается обобщенной формулой Майера-Келли:

$${}^v L_{i,j} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1}, \quad (6)$$

Ее коэффициенты находятся по тем или иным экспериментальным данным.

При описании параметров взаимодействия в формуле (6) чаще всего сохраняют только два первых слагаемых, что соответствует правилу аддитивности теплоемкостей Неймана-Коппа.

В некоторых случаях более эффективно выбирать в качестве одного из компонентов (1) не один атом, а их группу (ассоциат). При необходимости может быть учтено более одного ассоциата. Такое описание называется моделью ассоциированных растворов. Эта модель широко используется при описании молекулярных жидкостей, но для металлических систем применяется сравнительно редко.

2.4.2.2. Многоподрешеточные модели упорядоченных фаз

Для описания интерметаллических соединений, в которых атомы того или иного типа занимают определенные позиции в кристаллической решетке, преимущественно используют многоподрешеточную модель (“sublattice model”), предложенную Б. Сандменом и Дж. Агреном [196]. В рамках этой модели составляющие (обычно – атомы компонентов) распределяются по определенным *подрешеткам* структуры фазы. Количество подрешеток, их «вклад» в суммарный состав фазы (стехиометрические коэффициенты), а также составляющие, присутствующие в той или иной подрешетке, выбираются с учетом кристаллической структуры и составов фазы.

Многоподрешеточную фазу можно представить как раствор, образованный соединениями, имеющими ту же структуру, но содержащими в каждой из подрешеток только один из возможных для нее сортов атомов. Такие соединения называют *квазикомпонентами* фазы (англ. “end-members”), они могут быть реальными или гипотетическими (виртуальными). Например, при описании фазы PdSn₃ авторы [171] использовали модель (Pd)_{0,25}(Pd,Sn)_{0,75}, где в первой подрешетке, содержащей четверть общего количества атомов, находятся только атомы палладия, а вторая, содержащая оставшиеся 75% атомов, заселена статистически атомами палладия и олова. Для этой модели квазикомпонентами будут реальное соединение Pd_{0,25}Sn_{0,75} и виртуальное Pd_{0,25}Pd_{0,75} (последнее по существу представляет собой палладий в структуре фазы PdSn₃). В документации к программам для термодинамических расчетов, например Thermo-Calc, часто используют сокращенные обозначения, в которых эти квазикомпоненты будут обозначены как Pd:Sn и Pd:Pd соответственно, коэффициенты подрешеток указаны отдельно.

Фазу стехиометрического состава без области гомогенности описывают формальной двухподрешеточной моделью, в которой в каждой подрешетке находятся атомы только одного компонента. В этом случае термодинамическое описание фазы сводится к определению энергии Гиббса образования единственного квазикомпонента:

$$\Delta_f G^\varphi = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (7)$$

В общем случае, когда в подрешетках содержатся два и более типов атомов, энергия Гиббса многоподрешеточной фазы представляет собой довольно сложную математическую функцию. Для гипотетической фазы, состоящей из компонентов A , B , C и D , описанной моделью $(A,B)_m(C,D)_n$, термодинамическое описание будет соответствовать уравнению (1), но вид входящих в него слагаемых будет отличаться. Так, первое слагаемое, т.е. энергия Гиббса механической смеси (G_{srf}^φ), примет вид:

$$G_{srf}^\varphi = y_A^I y_C^{II} \cdot {}^\circ G_{A:C}^\varphi + y_A^I y_D^{II} \cdot {}^\circ G_{A:D}^\varphi + y_B^I y_C^{II} \cdot {}^\circ G_{B:C}^\varphi + y_B^I y_D^{II} \cdot {}^\circ G_{B:D}^\varphi. \quad (8)$$

В этом выражении y_i^j - мольные доли составляющих в подрешетках I и II, ${}^\circ G^\varphi$ – параметры стабильности (энергии Гиббса образования) квазикомпонентов. По условию материального баланса сумма мольных долей каждой составляющей y_i^j в подрешетках равна общей мольной доле этой составляющей x_i :

$$x_i = m \cdot y_i^I + n \cdot y_i^{II}. \quad (9)$$

Вклад конфигурационной энтропии учитывает перестановку компонентов только в пределах подрешетки:

$$S_{cnf}^\varphi = -R \cdot \{m \cdot [y_A^I \ln(y_A^I) + y_B^I \ln(y_B^I)] + n \cdot [y_C^{II} \ln(y_C^{II}) + y_D^{II} \ln(y_D^{II})]\}, \quad (10)$$

Слагаемое G_E^φ в уравнении (1) принимает вид:

$$G_E^\varphi = y_A^I y_B^I \cdot (y_C^{II} L_{A,B:C} + y_D^{II} L_{A,B:D}) + y_C^{II} y_D^{II} \cdot (y_A^I L_{A:C,D} + y_B^I L_{B:C,D}) + y_A^I y_B^I y_C^{II} y_D^{II} L_{A,B:C,D}. \quad (11)$$

Параметры взаимодействия L в выражении (11) могут быть описаны полиномом Редлиха-Кистера (5), а их значения определяются составом остальных подрешеток. При моделировании интерметаллических фаз включение «взаимного» (reciprocal) параметра взаимодействия $L_{A,B:C,D}$ обычно не требуется.

Аналогичное (8) выражение получается при моделировании фаз с любым количеством подрешеток и компонентов [192, 195]. Если хотя бы одна составляющая содержится в двух или более подрешетках, фактическое распределение составляющих по подрешеткам определяется из условия минимальности энергии Гиббса фазы относительно этого распределения.

Подбираемыми параметрами модели многоподрешеточной фазы обычно служат энергии Гиббса квазикомпонентов и коэффициенты полиномов Редлиха-Кистера, описывающих параметры взаимодействия. Этот метод параметризации модели называется «формализмом энергий соединений» (CEF - compound-energy formalism).

Из-за большого числа параметров, возникающих при моделировании фаз со сколько-нибудь сложной структурой, часть из них обычно приходится оценивать при помощи каких-либо теоретических подходов, в частности, применять неэмпирические квантовомеханические расчеты.

2.4.3. Термодинамическое моделирование многокомпонентных систем

Как уже указывалось выше, одним из главных преимуществ метода CALPHAD является возможность предсказывать термодинамические свойства фаз в тройных и более сложных системах на основании описаний систем низшего порядка. С этой целью предложен ряд экстраполяционных моделей, в которых энергия Гиббса тройной фазы выражается через избыточные энергии Гиббса фаз двойных граничных систем [197, 198]:

$$G_{ABC}^E(x_A, x_B, x_C) = W_{AB} G_{AB}^E(x_A^{AB}, x_B^{AB}) + W_{AC} G_{AC}^E(x_A^{AC}, x_C^{AC}) + W_{BC} G_{BC}^E(x_B^{BC}, x_C^{BC}), \quad (12)$$

где $G_{AB}^E(x_A^{AB}, x_B^{AB})$, $G_{AC}^E(x_A^{AC}, x_C^{AC})$ и $G_{BC}^E(x_B^{BC}, x_C^{BC})$ – избыточные энергии Гиббса фаз двойных граничных систем, а W_{AB} , W_{AC} и W_{BC} – весовые коэффициенты, которые зависят от состава сплава. Имеющиеся экстраполяционные модели различаются выбором составов фаз двойных систем (x_A^{AB}, x_B^{AB}) , (x_A^{AC}, x_C^{AC}) и (x_B^{BC}, x_C^{BC}) и способом расчета весовых коэффициентов.

Структуру формул типа (12) можно проиллюстрировать графически, соединив состав сплава в тройной системе с составами двойных сплавов, энергия Гиббса которых используется для расчета энергии Гиббса тройной фазы. Такая интерпретация моделей более наглядна, чем

запись в аналитической форме, поэтому экстраполяционные модели нередко называют «геометрическими».

В настоящее время наиболее широко используется модель Муггиану [193] (рисунок 31,а), согласно которой свойства тройной системы рассчитываются на основе свойств граничных двойных систем в точках, ближайших к составу тройного сплава. Уравнение Муггиану имеет сложную аналитическую запись:

$$\Delta G^E = \sum_i \sum_{j>i} \frac{4x_i x_j}{(1+x_i-x_j)(1+x_j-x_i)} \cdot \Delta G_{ij}^E((1+x_i-x_j); (1+x_j-x_i)). \quad (13)$$

Если свойства двойных граничных систем представлены в виде полиномов Редлиха-Кистера (5), то избыточная энергия Гиббса тройного сплава в уравнении (12) равна сумме вкладов граничных систем [199]:

$$\Delta G_{ABC}^E = x_A x_B \Delta G_{AB}^E(x_A, x_B) + x_A x_C \Delta G_{AC}^E(x_A, x_C) + x_B x_C \Delta G_{BC}^E(x_B, x_C), \quad (14)$$

где x_A, x_B, x_C – содержание компонентов в тройном сплаве. Полученное уравнение носит название полинома Редлиха-Кистера-Муггиану (РКМ).

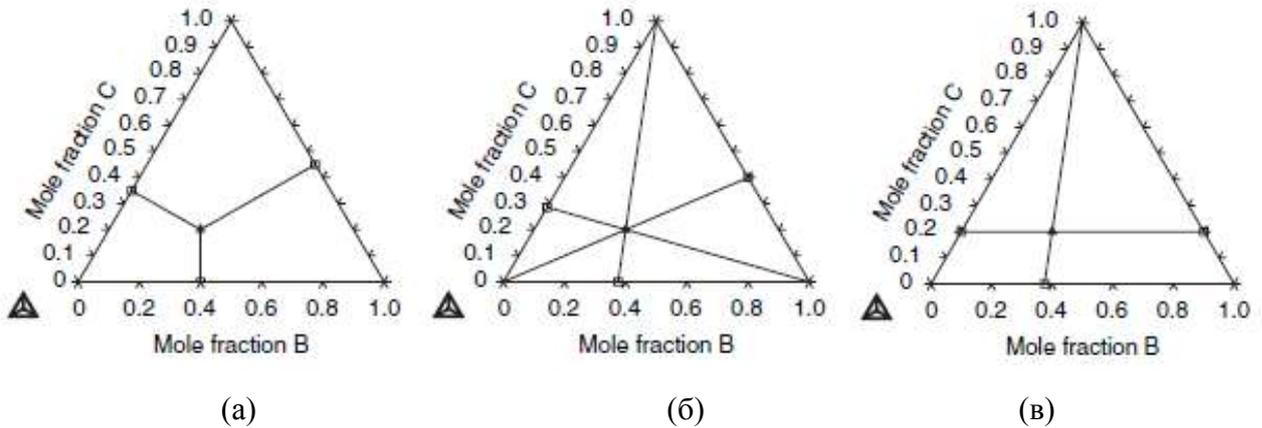


Рисунок 31. Модели экстраполяции свойств двойных систем в тройную [192]: (а) модель Муггиану, (б) модель Кёлера, (в) модель Тупа

Ранее широко применялась модель Кёлера [200], согласно которой избыточная энергия Гиббса фазы в тройной системе равна:

$$G_{ABC}^E = (x_A + x_B)^2 \cdot G_{AB}^E\left(\frac{x_A}{x_A+x_B}; \frac{x_B}{x_A+x_B}\right) + (x_B + x_C)^2 \cdot G_{BC}^E\left(\frac{x_B}{x_B+x_C}; \frac{x_C}{x_B+x_C}\right) + (x_A + x_C)^2 \cdot G_{AC}^E\left(\frac{x_A}{x_A+x_C}; \frac{x_C}{x_A+x_C}\right). \quad (15)$$

Свойства двойных граничных систем в этом методе берутся при тех же отношениях концентраций, что и в тройной системе (рисунок 31,б): $\frac{x_A}{x_A+x_B}, \frac{x_A}{x_A+x_C}, \frac{x_B}{x_A+x_B}, \frac{x_B}{x_B+x_C}, \frac{x_C}{x_B+x_C}, \frac{x_C}{x_A+x_C}$.

В настоящее время модель Кёлера используется довольно редко из-за потенциальной математической проблемы, возникающей при ее применении в областях составов, близких к чистым компонентам [201].

Вклады всех трех граничных систем в экстраполяционных моделях Муггиану (13, 14) и Кёлера (15) имеют одинаковую форму, так что результаты расчета не зависят от нумерации компонентов, поэтому эти модели называют симметричными [192, 197, 198].

Для экстраполяции свойств двойных систем в тройную есть и несимметричные модели. В этих моделях вклад от различных граничных систем в избыточную энергию Гиббса тройного сплава неодинаков. Среди таких моделей наиболее распространенной является модель Тупа [202], геометрическая интерпретация которой представлена на рисунке 31,в, с аналитическим выражением вида [198]:

$$G_{ABC}^E = \frac{x_B}{1-x_A} \Delta G_{AB}^E(x_A; 1-x_A) + \frac{x_C}{1-x_A} \Delta G_{AC}^E(x_A; 1-x_A) + (x_B + x_C)^2 \cdot \Delta G_E^{BC} \left(\frac{x_B}{x_B+x_C}; \frac{x_C}{x_B+x_C} \right). \quad (16)$$

Выражение (16) также называют моделью Тупа-Кёлера [203], так как вклад системы В–С имеет форму такую же, как в уравнении Кёлера (15).

Несимметричные модели более выгодны в случаях, когда один из компонентов системы сильно отличается от двух других по химическим свойствам. Так, например, применение модели Тупа желательно, если в системах А–В и А–С присутствует сильное отклонение от идеальности, а система В–С идеальна или регулярна [198].

Были предложены также другие экстраполяционные модели [197, 204], но, как показывает практика, результаты расчетов, выполненных с их помощью, близки между собой и с результатами рассмотренных выше моделей [205, 206].

Все экстраполяционные модели являются нестрогими и дают только приближенные результаты. По этой причине результаты расчета по формулам (13–16) почти всегда дополняют слагаемым:

$$\Delta G_{ABC}^E = \Delta G_{ABC}^E(extr) + x_A x_B x_C (L_{ABC}^0 x_A + L_{ABC}^1 x_B + L_{ABC}^2 x_C) \quad (17)$$

Коэффициенты L_{ABC} называются параметрами тройных взаимодействий (тройными параметрами). Их значения находят по тем или иным экспериментальным данным о тройной системе. Они могут иметь температурную зависимость в соответствии с уравнением (6).

2.4.4. Методы нахождения параметров термодинамических моделей фаз

Параметры моделей фаз могут быть определены по результатам экспериментальных термодинамических измерений (интегральных и парциальных энтальпий, термодинамической активности (парциальных энергий Гиббса) компонентов, теплоемкостей). Однако такие

исследования имеются далеко не всегда и обычно обладают недостаточной точностью. Кроме того, прямой эксперимент не дает сведения о свойствах виртуальных фаз и квазикомпонентов многоподрешеточных фаз, необходимых для построения моделей. Поэтому для определения параметров взаимодействия подключают также данные по положению фазовых границ.

В 1977 г. Лукас, Хениг и Циммерман [207] сформулировали «три основных проблемы генерирования фазовых диаграмм из первичных экспериментальных данных, для решения которых могут быть полезны компьютерные расчеты». Во-первых, при построении диаграмм должна быть достигнута максимально возможная точность за счет одновременного учета всей имеющейся информации и достижения максимальной взаимной согласованности термодинамических функций фаз и фазовых равновесий. Во-вторых, требуется разработка эффективного инструмента для оценки «громадного числа неизвестных пока многокомпонентных диаграмм». В-третьих, получаемая информация должна храниться в компактной форме.

Для решения этих проблем авторы предложили идею оптимизации параметров моделей фаз с помощью метода наименьших квадратов. Они разработали «уравнения ошибок», описывающие расхождения рассчитываемых и экспериментальных данных различного типа, которые должны быть минимизированы при оптимизации, а также компьютерные программы, реализующие предложенный подход для двойных, тройных и четверных систем.

Этот подход остается основным способом нахождения параметров термодинамических моделей вплоть до настоящего времени, хотя реализующие его программные средства значительно усовершенствованы.

Рекомендации по рациональному построению моделей фаз и нахождению их параметров можно найти в [208]. В статье [209] приводится подробное пошаговое описание процедуры оптимизации данных на примере системы Ni-Cr.

2.4.5. Программные средства, используемые для CALPHAD-расчетов

Задачи построения термодинамических моделей систем, а также фактического расчета фазовых диаграмм и их проекций и сечений, являются весьма сложными как с математической, так и с программной точки зрения. В настоящее время для их решения применяются главным образом коммерчески распространяемые продукты, являющиеся результатом многолетней работы.

Коммерческие пакеты

Программный пакет Thermo-Calc [210] разрабатывается с 1984 г. В состав пакета входят модули работы с базами данных, расчета равновесий при различных внешних условиях, расчета

и графического представления фазовых диаграмм, нахождения параметров термодинамических моделей по экспериментальным данным, а также для описания диффузионных данных и кинетики фазовых превращений. Помимо программного продукта Thermo-Calc® предлагает готовые базы термодинамических данных для многих групп систем (сталей, суперсплавов на основе никеля, сплавов магния, алюминия и ряда других). Имеются версии для работы под Windows, Linux и macOS.

Программный комплекс FactSage (Монреаль, Канада) [211] ориентирован преимущественно на солевые, оксидные и сульфидные (шлаковые) системы. Возможности пакета близки к возможностям системы Thermo-Calc. Предусмотрена работа только под Windows.

Пакет PANDAT, разрабатываемый в США [212], поначалу предлагал более совершенные и надежные, чем Thermo-Calc и FactSage, методы и алгоритмы расчета. В настоящее время это преимущество в значительной степени сглажено за счет совершенствования конкурирующих пакетов. Как и предыдущий, пакет PANDAT работает только под Windows.

Некоммерческие пакеты

В начале 2010-х гг. группа исследователей во главе с Б. Сандменом начали разработку некоммерческого пакета OpenCalphad [213, 214], который позволяет пользователям самостоятельно вносить изменения и тем самым развивать систему в соответствии со своими потребностями. Аналогичный пакет rucalphad [215] разрабатывается в группе проф. Z.-K. Liu. Оба пакета распространяются в исходных текстах и могут быть скомпилированы пользователями под Windows и Linux.

В настоящее время возможности некоммерческих пакетов заметно уступают их коммерческим аналогам, но различие между ними постепенно сглаживается.

2.5. Заключение по литературному обзору

Анализ имеющихся на момент настоящего исследования литературных данных показал:

1. Для всех двойных систем, ограничивающих тройные системы Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn, диаграммы состояния изучены достаточно подробно и их достоверность не вызывает сомнения.
2. Имеющиеся в литературе термодинамические описания систем Ag–Au, Ag–In, Ag–Pd, Ag–Sn, Au–Cu хорошо воспроизводят экспериментальные данные, базируются на современных параметрах стабильности компонентов и используют совместимые модели

изоструктурных фаз. После тестирования они могут быть приняты в настоящем исследовании без изменений.

3. В имеющихся расчетах систем Au–In, Cu–In и In–Sn использованы устаревшие значения параметров стабильности компонентов. Кроме того, в системах Au–In и Cu–In изоструктурные γ -фазы описаны разными моделями. Различные модели использованы также для описания изоморфных фаз Pd₂Sn и InPd₂ в системах Pd–Sn и In–Pd. Поэтому перед термодинамическим моделированием тройных систем описания двойных систем Au–In, Cu–In, In–Sn и Pd–Sn должны быть пересмотрены.
4. В литературе имеются сведения о фазовых равновесиях в системах Ag–Au–In, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In. Система Pd–In–Sn изучена до содержания палладия 60 ат.%. Границы существования ГЦК-твердого раствора в палладиевом углу этой системы, а также равновесия с его участием не установлены. Сведений о равновесиях твердых фаз в системе Ag–Pd–Sn нет.
5. Публикации, посвященные термодинамическому моделированию фазовых равновесий в системах Ag–Au–In, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и Pd–In–Sn отсутствуют. Имеющийся термодинамический расчет тройной системы Ag–In–Pd выполнен без учета расплава и недостаточно корректно описывает равновесия твердых фаз в этой системе.
6. Соединения Pd₃M, где M – металлы 13 и 14 групп, кристаллические структуры которых являются производными от структурного типа Cu, характеризуются определенными значениями электронной концентрации e/a и отношением параметров c/a тетрагональной ГЦ субъчейки.
7. Для термодинамического расчета тройных систем, в которых два элемента по свойствам значительно отличаются от третьего, в литературе рекомендуется использовать несимметричную модель Туа. Однако отмечается, что при учете параметров тройных взаимодействий симметричная модель Муггиану также позволяет достигать хорошего описания равновесий.

3. Экспериментальная часть

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

3.1. Методика эксперимента

3.1.1. Исходные материалы

В качестве исходных материалов в настоящей работе использовали гранулированное серебро (99,95% масс.), палладий порошкообразный (99,95% масс.), олово в прутках (99,95% масс.) и бруски индия (99,999% масс.).

3.1.2. Приготовление сплавов

Навески металлов, необходимые для приготовления сплавов заданного состава, взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, после чего помещали в электродуговую печь, закрывали ее и заполняли аргоном. Для очистки аргона плавил геттер. Образцы переплавляли не менее трех раз, переворачивая после каждой плавки. Масса образцов составляла 0,5 и 1 грамм. Угар не превышал 1 мас. %.

3.1.3. Термическая обработка

Перед проведением исследований приготовленные образцы подвергали гомогенизирующему отжигу. Для этого славы помещали в кварцевые ампулы, которые перед запаиванием вакуумировали. Ампулы помещали в трубчатые печи сопротивления и выдерживали при 500 или 800 °С. (Термическая обработка сплавов подобного состава чаще всего проводится при этих температурах). Помимо практического значения, температура 500 °С, представляет интерес как наиболее низкая, для которой в сплавах на основе палладия возможно достижение равновесия за практически приемлемое время.

Продолжительность отжига определялась температурой и составом сплава. Минимальное она составляло 1680 часов, максимально – 3600 часов.

Потеря в массе образцов, отожженных при 500 °С, не превышала 1 мас. %. Для некоторых образцов, подвергшихся термической обработке при 800 °С, эти потери достигали 4 мас. %.

Фактический состав таких сплавов устанавливали методом микрорентгеноспектрального анализа.

3.1.4. Методы исследования

3.1.4.1. Микроструктурный анализ

Структуру отожженных образцов определяли методом растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия). Для проведения исследования кусочек образца фиксировали в специальной обойме с помощью термопластичной смолы, после чего последовательно шлифовали и полировали на наждачных бумагах с различной зернистостью. На заключительном этапе для полировки использовали алмазные пасты.

Для достижения высокой контрастности изображения использовали детектор обратно рассеянных электронов QBSD. Ускоряющее напряжение при съемке образцов составляло 20 кВ.

3.1.4.2. Микрорентгеноспектральный анализ

Методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) определяли составы сплавов и элементный состав фаз, находящихся в равновесии. Для МРСА использовали сканирующий электронный микроскоп LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия), оснащенный энергодисперсионным детектором INCA-energy (Oxford Instruments, Англия). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Для обработки спектров, полученных при исследовании образца, применяли программное обеспечение INCA Energy. Стандартная ошибка определения составов в данном методе составляет ± 2 отн.% [216].

Состав образца определяли путем набора спектров с нескольких участков его поверхности. Состав каждой фазы в двухфазных и трехфазных образцах определяли не менее чем в трех точках. В таблицы вносили среднее значение.

3.1.4.3. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав исследуемых образцов определяли с помощью дифрактометра «ДРОН-4» и автодифрактометра «STOE STADI P» в интервале углов $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ и шагом 0,1 и 0,01° соответственно. В первом использовалось графитовое монохроматизированное $\text{CuK}\alpha$ излучение ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), во втором – германиевое монохроматизированное $\text{CuK}\alpha_1$ излучение ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Время экспозиции на каждую точку составляло 10 секунд.

Для получения дифрактограмм использовали порошок. Пластичные сплавы натирали алмазным надфилем, хрупкие растирали в агатовых ступках пестиком. Подготовленные порошки заворачивали в никелевую фольгу и помещали в кварцевые ампулы. После вакуумирования и запаивания, ампулы отжигали в печах сопротивления при 500 или 800 °С в течении 3 часов.

Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения STOE WinXPOW, v. 2.24 [217].

Структуру новых тройных фаз уточняли методом Ритвельда с помощью пакета программ FullProf [218]. О правильности выбранной структуры судили по рассчитанным критериям достоверности (χ^2 , $R(F)$, R_p , R_{wp} и R_B).

3.1.4.4. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Термический анализ (ДТА и ДСК) в настоящей работе проводили на анализаторе STA 449F1 Jupiter (NETZSCH-GERAETEBAU GmbH. Образцы в специальных тиглях помещали в камеру, через которую в течении всей съемки пропускали инертный газ (аргон марки «5.0» с чистотой 99.999%). Максимальная температура нагрева составляла 1500 °С, скоростью нагрева или охлаждения 10 или 20 град./мин. По полученным термограммам определяли температуры фазовых переходов и энтальпии плавления фаз. Точность определения температуры составляла ± 1 градус.

3.1.4.5 Программы, используемые при расчете диаграмм состояния

Для термодинамического моделирования или CALPHAD-расчета фазовых равновесий в двойных и тройных системах использовался ряд модулей программы Thermo-Calc® (версия 5.0): SYSTEM, DATA, GIBBS ENERGY SYSTEM, POLY, SCHEIL и PARROT [219].

Общее управление программой осуществлялось с помощью модуля SYSTEM. В модуле DATA проходила работа с базами данных, выбор компонентов систем, а также чтение значений параметров. С помощью модуля GIBBS ENERGY SYSTEM вносились изменения в описания моделей фаз. Расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий при заданных условиях выполнялся в модуле POLY. Модуль SCHEIL предназначался для моделирования процесса неравновесной кристаллизации в приближении Шайля. Графическое представление результатов осуществлялось в модуле POLY с помощью постпроцессора POST. Для нахождения параметров моделей фаз с помощью оптимизации описаний экспериментальных данных использовался модуль PARROT. При этом подбор начальных значений выполнялся методом проб и ошибок. Если получение оптимизированных значений с использованием PARROT для некоторых параметров оказывается невозможным, выбирают разумные значения.

Каждая фаза характеризуется функцией $GHSE(x,T)$, которая представляет собой энергию Гиббса этой фазы, отсчитанную от суммы энтальпий компонентов в их стандартных состояниях при стандартной температуре [40, 203].

Полное описание возможностей программного обеспечения Thermo-Calc® приведено в руководстве по применению [203].

3.2. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системах Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn

3.2.1. Система Ag–Pd–Sn

Для исследования фазовых равновесий в системе Ag–Pd–Sn было синтезировано 39 сплавов, которые после отжига при 800 и 500 °С были исследованы методами микроструктурного, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа. На основании полученных результатов были построены изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при двух температурах. Средние составы исследуемых образцов, установленные методом микрорентгеноспектрального анализа, приведены на рисунке 32.

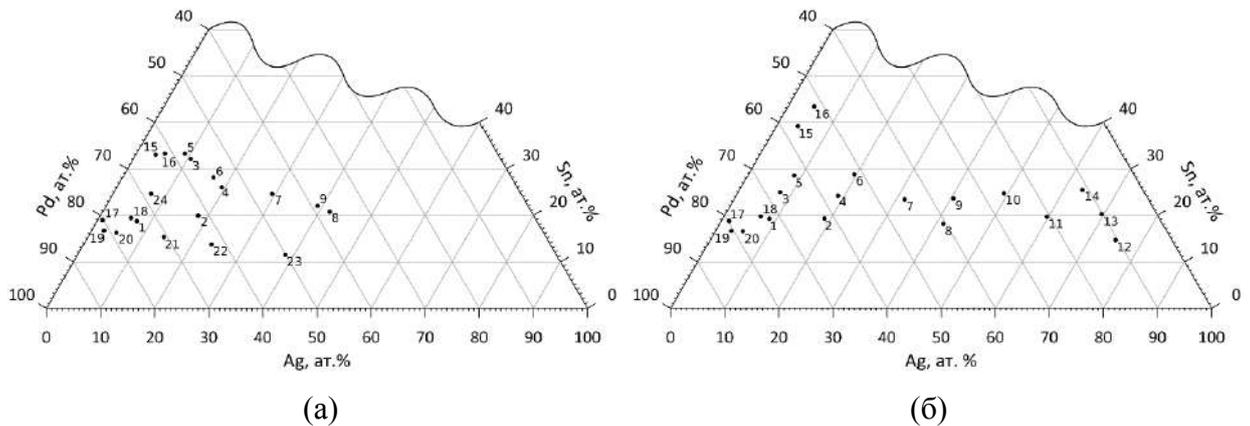


Рисунок 32. Средние составы образцов, исследованных при: (а) – 800 °С, (б) – 500 °С.

3.2.1.1. Изотермическое сечение системы Ag–Pd–Sn при 800 °С

Изотермическое сечение системы Ag–Pd–Sn при 800 °С представлено на рисунке 33. Фазовые области с участием соединений $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$ и PdSn на нем не показаны, поскольку при 800 °С эти соединения находятся в равновесии с расплавом, из которого во время закалки кристаллизуются неравновесные фазы.

Из рисунка 33 видно, что при добавлении серебра к ГЦК-твердому раствору (α) на основе палладия растворимость олова в нем плавно уменьшается и становится практически равной нулю при ~70 ат.% Ag. Со стороны серебряного угла системы растворимость олова в ГЦК-твердом растворе резко падает до нуля уже при добавлении сотых долей процента палладия.

В равновесии с α -твердым раствором находятся фазы на основе трех двойных соединений: Pd_3Sn , Pd_2Sn и $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$. Больше всего серебра (~17 ат.%) растворяется в соединении Pd_3Sn с кубической структурой типа AuCu_3 . В фазе на основе соединения $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ со структурой Ni_2In

растворяется ~9 ат.% Ag, в соединении Pd₂Sn не более 3 ат.% Ag. Области гомогенности всех фаз наклонены к стороне Ag–Pd тройной системы.

На изоконцентрате олова ~20 ат.% при 800 °С в системе Ag–Pd–Sn реализуется тройное соединение τ₁ с тетрагональной структурой типа Al₃Ti. Оно содержит от ~0,2 до 6 ат.% Ag и имеет узкую область гомогенности.

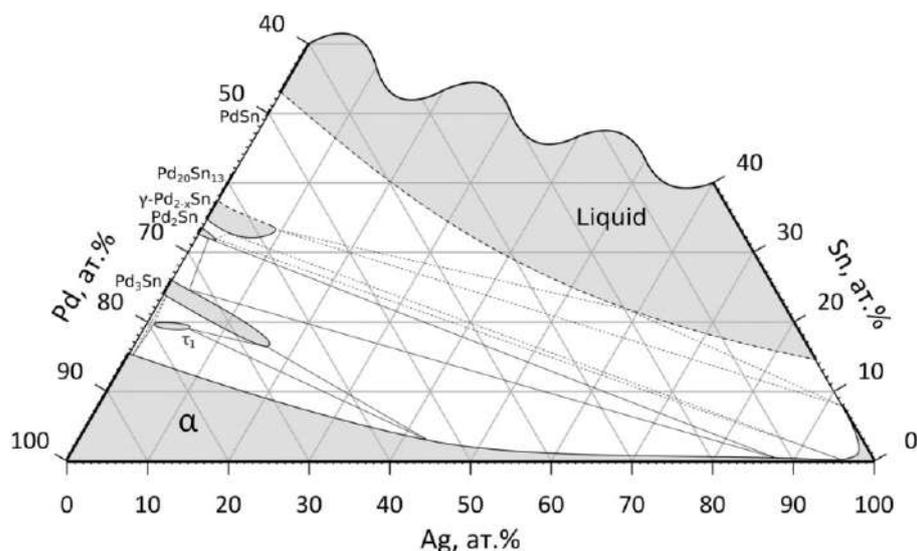


Рисунок 33. Изотермическое сечение системы Ag–Pd–Sn при 800 °С

Граница ГЦК-твердого раствора в системе Ag–Pd–Sn при 800 °С построена по результатам исследования 14 образцов, в которых реализуются следующие равновесия: α + τ₁ (образцы №№ 17, 19, 20), α + Pd₃Sn (образцы №№ 2, 22, 23), α + Pd₂Sn (образец № 4), α + γ-Pd_{2-*x*}Sn (образцы №№ 3, 6–9), α + τ₁ + Pd₃Sn (образцы №№ 17, 21) и α + Pd₃Sn + Pd₂Sn (образец № 24). Коноды, соответствующие этим равновесиям, нанесены на рисунок 34. Составы равновесных фаз и параметры их кристаллических решеток представлены в таблицах 10 и 11 соответственно.

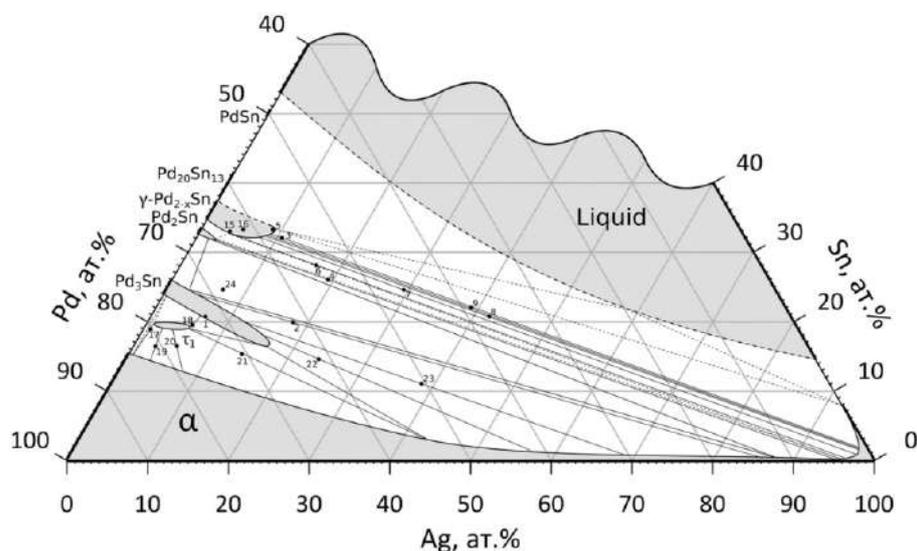


Рисунок 34. Изотермическое сечение системы Ag–Pd–Sn при 800 °С с конодами образцов

Таблица 10. Составы равновесных фаз образцов системы Ag–Pd–Sn при 800 °С .

№	Средний состав сплава, ат. %			Фазы	Состав фаз, ат. %		
	Ag	Pd	Sn		Ag	Pd	Sn
1	6,3	72,8	20,9	Pd ₃ Sn	6,3	72,8	20,9
2	18,1	62,0	19,9	α	85,9	13,7	0,4
				Pd ₃ Sn	3,6	73,3	23,1
3	10,6	57,3	32,1	α	97,9	0,9	1,2
				γ-Pd _{2-x} Sn	8,0	59,1	32,9
4	19,4	54,6	26,0	α	95,1	4,7	0,2
				Pd ₂ Sn	3,1	65,8	31,2
				γ-Pd _{2-x} Sn	-	-	-
5	8,9	57,8	33,3	γ-Pd _{2-x} Sn	8,9	57,8	33,3
6	16,9	55,0	28,1	α	96,3	3,4	0,3
				γ-Pd _{2-x} Sn	4,5	63,1	32,5
				Pd ₂ Sn	-	-	-
7	29,5	46,0	24,6	α	97,5	1,0	1,5
				γ-Pd _{2-x} Sn	7,8	59,4	32,8
8	42,0	37,3	20,8	α	97,1	1,9	1,0
				γ-Pd _{2-x} Sn	8,5	59,3	32,2
9	39,1	38,9	22,1	α	98,0	0,5	1,4
				γ-Pd _{2-x} Sn	8,0	59,5	32,5
15	3,7	63,3	33,1	γ-Pd _{2-x} Sn	3,7	63,3	33,1
16	5,3	61,5	33,3	γ-Pd _{2-x} Sn	5,3	61,5	33,3
17	0,9	80,2	19,0	α	0,6	84,3	15,2
				τ ₁	0,2	80,0	19,8
				Pd ₃ Sn	-	-	-
18	5,9	74,7	19,4	τ ₁	6,2	75,4	18,4
				Pd ₃ Sn	-	-	-
19	2,3	81,0	16,7	α	3,1	82,4	14,5
				τ ₁	2,3	78,6	19,1
20	4,8	78,9	16,3	α	7,6	79,1	13,3
				τ ₁	4,1	77,6	18,3
21	14,0	70,7	15,3	τ ₁	5,7	75,2	19,1

				Pd ₃ Sn	16,7	67	16,3
				α	43,2	53,8	3
22	23,6	62,6	13,8	α	56,6	41,9	1,5
				Pd ₃ Sn	15,1	66,8	18,1
23	38,4	50,1	11,5	α	69,1	30,2	0,7
				Pd ₃ Sn	13,3	67,1	19,6
24	7,0	68,3	24,7	α	-	-	-
				Pd ₃ Sn	2,8	72,7	24,5
				Pd ₂ Sn	0,9	67,5	31,6

Таблица 11. Составы и кристаллографические параметры фаз системы Ag–Pd–Sn при 800 °С.

№	Фазы	Состав фаз, ат.%			Структ. тип	Параметры решетки, Å		
		Ag	Pd	Sn		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	Pd ₃ Sn	6,3	72,8	20,9	AuCu ₃	3,9818(5)	-	-
2	α	85,9	13,7	0,4	Cu	4,0700(7)	-	-
	Pd ₃ Sn	3,6	73,3	23,1	AuCu ₃	3,9798(4)	-	-
3	α	97,9	0,9	1,2	Cu	4,0866(17)		
	γ-Pd _{2-x} Sn	8,0	59,1	32,9	Ni ₂ In	4,4911(7)	-	5,6493(8)
4	α	95,1	4,7	0,2	Cu	4,0845(9)		
	Pd ₂ Sn	3,1	65,8	31,2	Co ₂ Si	5,6484(12)	4,3177(11)	8,0891(19)
	γ-Pd _{2-x} Sn	-	-	-	Ni ₂ In	4,4835(17)	-	5,6519(19)
5	γ-Pd _{2-x} Sn	8,9	57,8	33,3	Ni ₂ In	4,4858(13)	-	5,632(3)
6	α	96,3	3,4	0,3	Cu	4,0843(9)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	4,5	63,1	32,5	Ni ₂ In	4,4889(7)	-	5,6477(9)
	Pd ₂ Sn	-	-	-	Co ₂ Si	5,6490(17)	4,3172(18)	8,091(4)
7	α	97,5	1,0	1,5	Cu	4,0850(3)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	7,8	59,4	32,8	Ni ₂ In	4,4885(10)	-	5,6482(12)
8	α	97,1	1,9	1,0	Cu	4,0856(4)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	8,5	59,3	32,2	Ni ₂ In	4,4893(11)	-	5,6480(15)
9	α	98,0	0,5	1,4	Cu	4,0859(3)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	8,0	59,5	32,5	Ni ₂ In	4,4871(7)	-	5,6486(9)
15	γ-Pd _{2-x} Sn	3,7	63,3	33,1	Ni ₂ In	4,4703(10)	-	5,6501(12)
16	γ-Pd _{2-x} Sn	5,3	61,5	33,3	Ni ₂ In	4,4673(6)	-	5,6515(8)

17	τ_1	0,2	80,0	19,8	Al_3Ti	4,0693(2)	-	7,4974(4)
	α	0,6	84,3	15,2	Cu	3,9439(9)	-	-
	Pd_3Sn	-	-	-	AuCu_3	3,9779(5)	-	-
18	τ_1	6,2	75,4	18,4	Al_3Ti	4,0850(4)	-	7,4714(16)
	Pd_3Sn	-	-	-	AuCu_3	3,98025(22)	-	-
19	α	3,1	82,4	14,5	Cu	3,9457(7)	-	-
	τ_1	2,3	78,6	19,1	Al_3Ti	4,0736(7)	-	7,4986(16)
20	α	7,6	79,1	13,3	Cu	3,94922(22)	-	-
	τ_1	4,1	77,6	18,3	Al_3Ti	4,0780(6)	-	7,4844(2)
21	τ_1	5,7	75,2	19,1	Al_3Ti	4,0851(3)	-	7,4744(12)
	Pd_3Sn	16,7	67	16,3	AuCu_3	3,9823(3)	-	-
	α	43,2	53,8	3	Cu	3,9934(7)		
22	α	56,6	41,9	1,5	Cu	4,0004(17)	-	-
	Pd_3Sn	15,1	66,8	18,1	AuCu_3	3,9819(5)	-	-
23	α	69,1	30,3	0,6	Cu	4,0247(3)	-	-
	Pd_3Sn	13,3	67,1	19,6	AuCu_3	3,9787(4)	-	-
24	α	-	-	-	Cu	4,0693(16)	-	-
	Pd_3Sn	2,8	72,7	24,5	AuCu_3	3,9830(3)	-	-
	Pd_2Sn	0,9	67,5	31,6	Co_2Si	5,6465(14)	4,2972(17)	8,1165(16)

Микроструктуры и рентгенограммы трехфазных образцов №№ 17, 21 и 24 показаны на рисунках 35, 36 и 37.

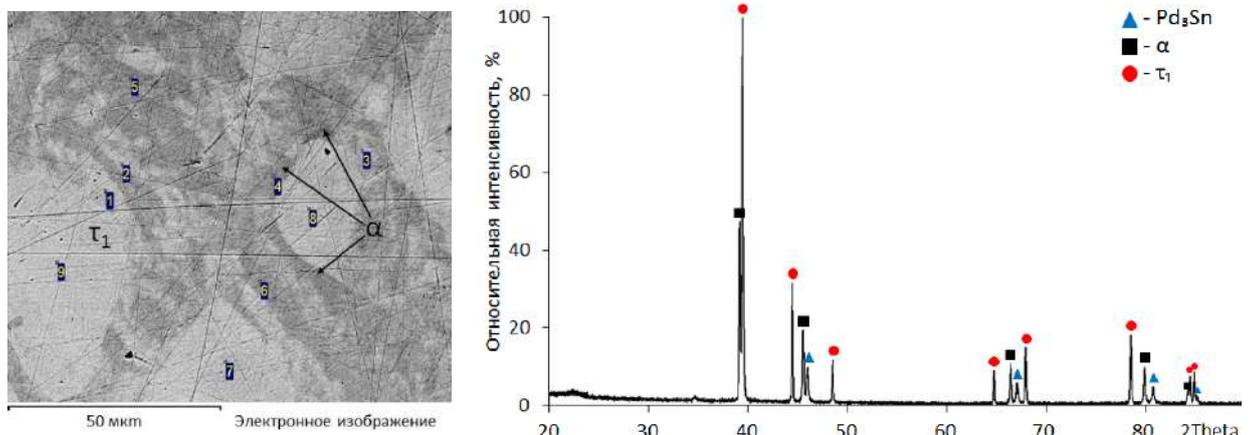


Рисунок 35. Микроструктура и рентгенограмма образца №17

Максимальную растворимость серебра (~17 ат.%) в фазе на основе соединения Pd_3Sn определяет конода трехфазной области $\alpha + \tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn}$ (образец № 21). В других образцах,

содержащих данную фазу (№№ 2, 18, 21, 23 и 24), концентрация серебра меньше (таблица 10). Как видно из данных таблицы 11, увеличение содержание серебра в фазе на основе соединения Pd_3Sn сопровождается небольшим возрастанием параметра ее элементарной ячейки. Так, двойное соединение Pd_3Sn имеет период решетки $3,976 \text{ \AA}$, а период решетки фазы с содержанием $\sim 17 \text{ ат.}\% \text{ Ag}$ равен $3,9823(3) \text{ \AA}$.

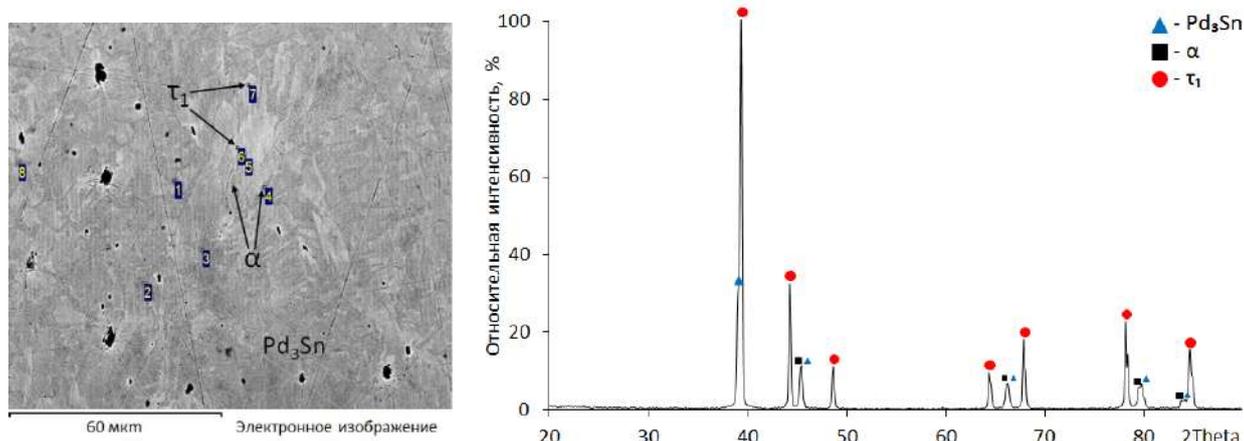


Рисунок 36. Микроструктура и рентгенограмма образца №21

В трехфазном образце № 24 (рисунок 37) методом МРСА определить состав ГЦК-твердого раствора не удалось. Этот состав был установлен по значению параметра кристаллической решетки. По рентгенографическим данным образцов (№№ 23, 2, 4), содержащих α -твердый раствор с очень низкой концентрацией олова ($< 0,6 \text{ ат.}\%$), была построена зависимость периода его решетки от концентрации серебра. Измеренный для образца № 24 период решетки (рисунок 38), соответствует содержанию серебра в α -фазе $87,5 \text{ ат.}\%$.

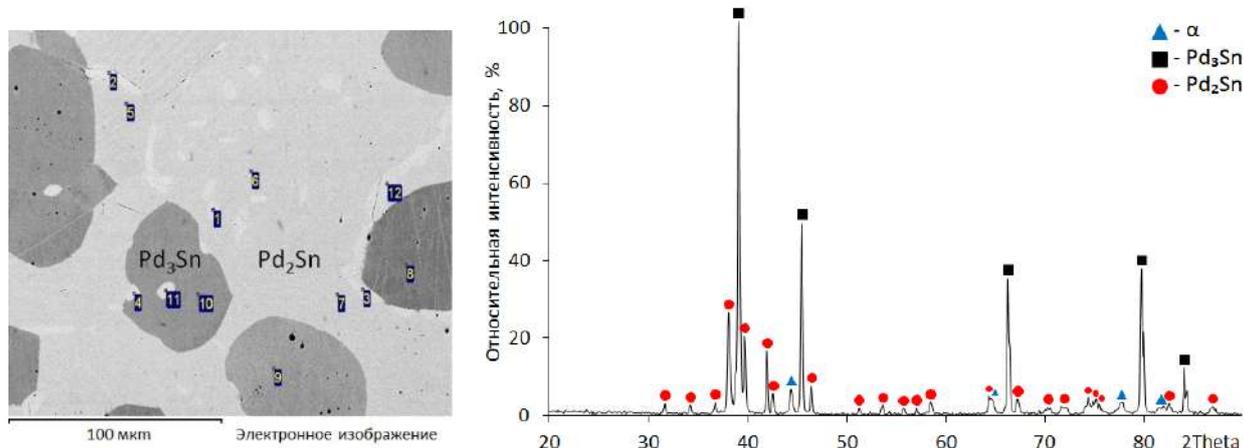


Рисунок 37. Микроструктура и рентгенограмма образца № 24

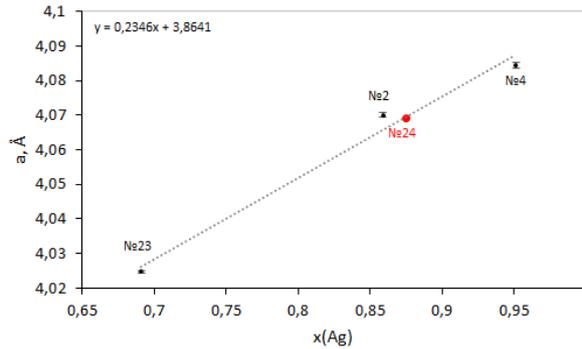


Рисунок 38. Зависимость параметра элементарной ячейки α -твердого раствора, содержащего ~0,5 ат.% Sn, от концентрации серебра

Тройное соединение τ_1 было обнаружено в сплавах №№ 17–21 и находилось в двухфазных и трехфазном равновесиях с ГЦК–твердым раствором и фазой на основе соединения Pd_3Sn . Микроструктура и рентгенограмма образца № 19 иллюстрируют равновесие $\tau_1 + \alpha$ (рисунок 39), а микроструктура и рентгенограмма образца № 21 – равновесие $\tau_1 + \alpha + \text{Pd}_3\text{Sn}$ (рисунок 36). Концентрация олова в τ_1 -фазе всех образцов составляла ~20 ат.% (таблица 10), минимальное содержание серебра (~0,2 ат.%) наблюдалось в образце № 17, максимальное (~6 ат%) – в трехфазном образце № 21.

Набор отражений, соответствующий фазе τ_1 , на рентгенограммах образцов №№ 17–21 был проиндексирован в тетрагональной структуре типа In (пространственная группа $I4/mmm$). Из-за близости факторов рассеяния рентгеновских лучей атомами Pd, Ag и Sn сверхструктурных пиков на рентгенограммах не наблюдалось (рисунки 36, 39), поэтому определить наличие и тип упорядочения в структуре фазы τ_1 не удалось. Однако, как будет показано в разделе 3.2.1.2, с достаточной долей достоверности можно утверждать, что прототипом структуры τ_1 -фазы является Al_3Ti .

Параметры элементарной ячейки фазы τ_1 в системе Ag–Pd–Sn приведены в таблице 11.

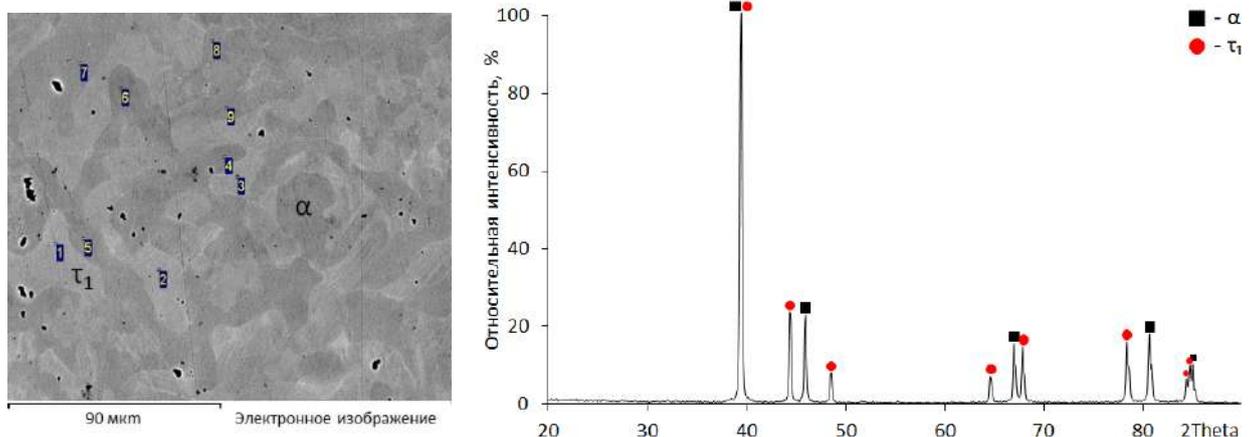


Рисунок 39. Микроструктура и рентгенограмма образца № 19

Растворимость серебра в соединении Pd_2Sn установлена по результатам исследования трехфазных образцов № 4 и № 24, структуры и рентгенограммы которых показаны на рисунках 40 и 37. В образце № 4 содержание серебра в фазе на основе соединения Pd_2Sn составляет ~3 ат.%, в образце № 24 – ~1 ат.%.

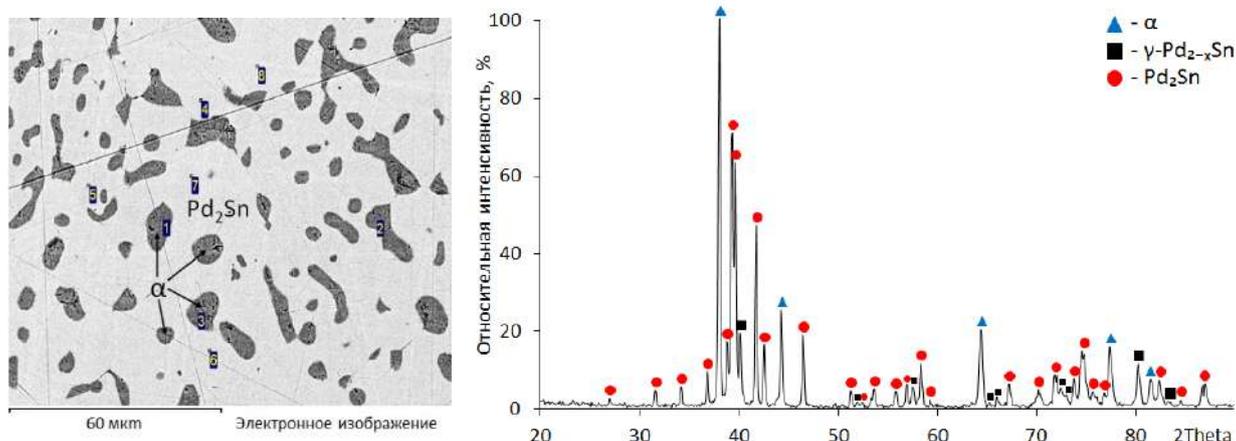


Рисунок 40. Микроструктура и рентгенограмма образца №4.

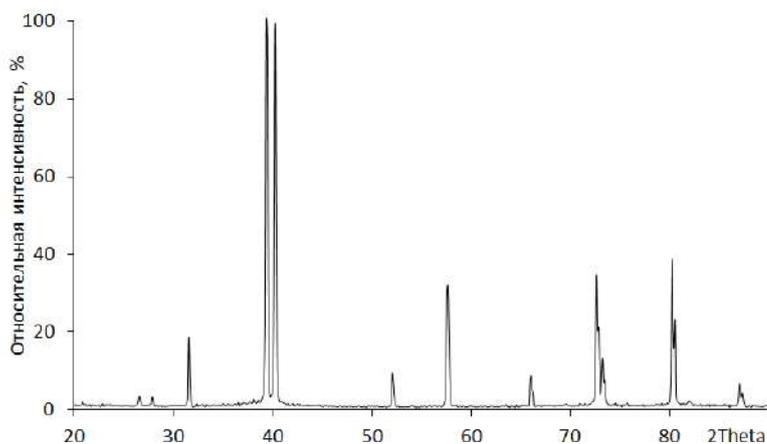


Рисунок 41. Рентгенограмма образца № 15

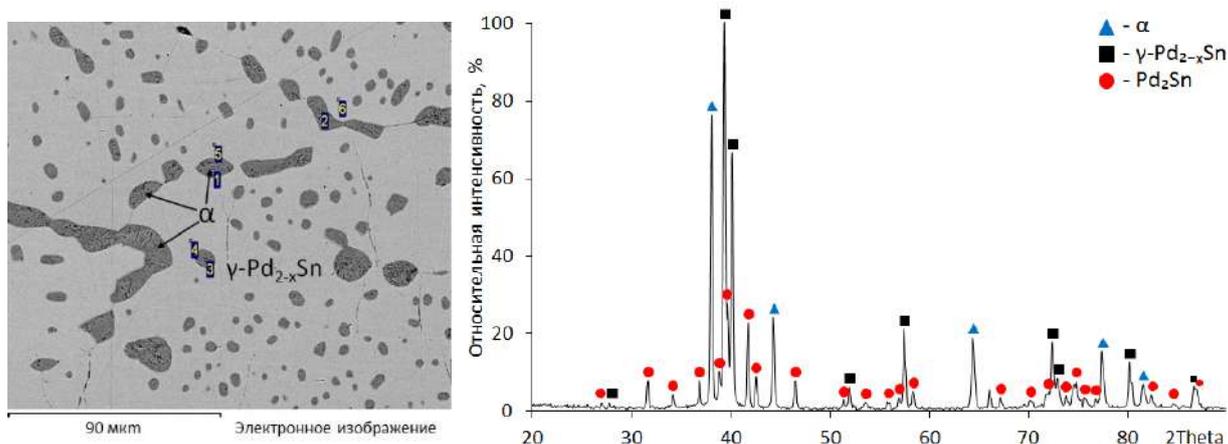


Рисунок 42. Микроструктура и рентгенограмма образца №6.

Фаза на основе соединения γ -Pd_{2-x}Sn реализовалась в образцах №№ 3–9, 15, 16. Три из перечисленных образцов (№№ 5, 15, 16) однофазные, четыре (№№ 3, 7, 8, 9) принадлежат области двухфазного равновесия $\alpha + \gamma$ -Pd_{2-x}Sn, два (№№ 4 и 6) – области трехфазного равновесия $\alpha + \gamma$ -Pd_{2-x}Sn + Pd₂Sn. Рентгенограмма однофазного образца № 15 представлена на рисунке 41, а рентгенограмма трехфазного образца № 6 – на рисунке 42. Максимальное содержание серебра в фазе (~9 ат.%) наблюдалось в образце № 5. Содержание олова во всех исследуемых образцах составляло ~33 ат.%.

3.2.1.2. Определение структуры тройных фаз τ_1 в системах (Au, Ag Cu)–Pd–Sn

Из литературы [187, 188] известно, что в системах Au–Pd–Sn и Cu–Pd–Sn существуют тройные фазы τ_1 примерно с тем же содержанием олова, что и фаза τ_1 в системе Ag–Pd–Sn. Прототипом структур этих фаз указывается In. Несмотря на предпринятые попытки [187, 188] определить возможный тип упорядочения τ_1 -фаз в системах Au–Pd–Sn и Cu–Pd–Sn авторам [187, 188] не удалось, хотя для получения подобных сведений имеются вполне определенные предпосылки. Во-первых, факторы рассеяния рентгеновского излучения атомами Cu и Au заметно отличаются от соответствующих факторов для Pd и Sn, а во-вторых, фазы τ_1 в системах Au–Pd–Sn и Cu–Pd–Sn имеют довольно значительное содержание меди и золота.

Чтобы определить тип упорядочения τ_1 -фаз в системах Au–Pd–Sn и Cu–Pd–Sn, в настоящей работе были синтезированы образцы составов Pd₅₅Cu₃₀Sn₁₅ и Pd₇₂Au₁₀Sn₁₈. Образцы отжигали при 800 °С в течении 720 ч, после чего исследовали методами электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. По данным МРСА (таблица 12) составы присутствующих в этих образцах τ_1 -фаз близки к составу шихты, хотя по результатам РФА незначительные количества α -твердых растворов на основе ГЦК компонентов в них все-таки присутствуют.

Рентгенограммы исследуемых сплавов представлены на рисунках 43,а,б. Видно, что в области углов 2θ от ~25 до 31° на них присутствуют сверхструктурные рефлексы малой интенсивности, которые, согласно рассчитанным по установленным параметрам теоретическим рентгенограммам (рисунок 43), соответствуют высокотемпературной модификации соединения Pd₃In, со структурой типа Al₃Ti.

Уточнение кристаллографических параметров фаз τ_1 проводили методом Ритвельда по порошкограммам. Детали проведенного уточнения приведены в таблице 12 и на рисунке 43. Полученные факторы достоверности R_p , R_{wp} , χ^2 , R_v и $R(F)$ (таблица 12) свидетельствуют о правильном выборе структуры.

Фазе τ_1 в системе Ag–Pd–Sn, по аналогии с фазами τ_1 в системах Au–Pd–Sn и Cu–Pd–Sn, также была приписана структура Al_3Ti .

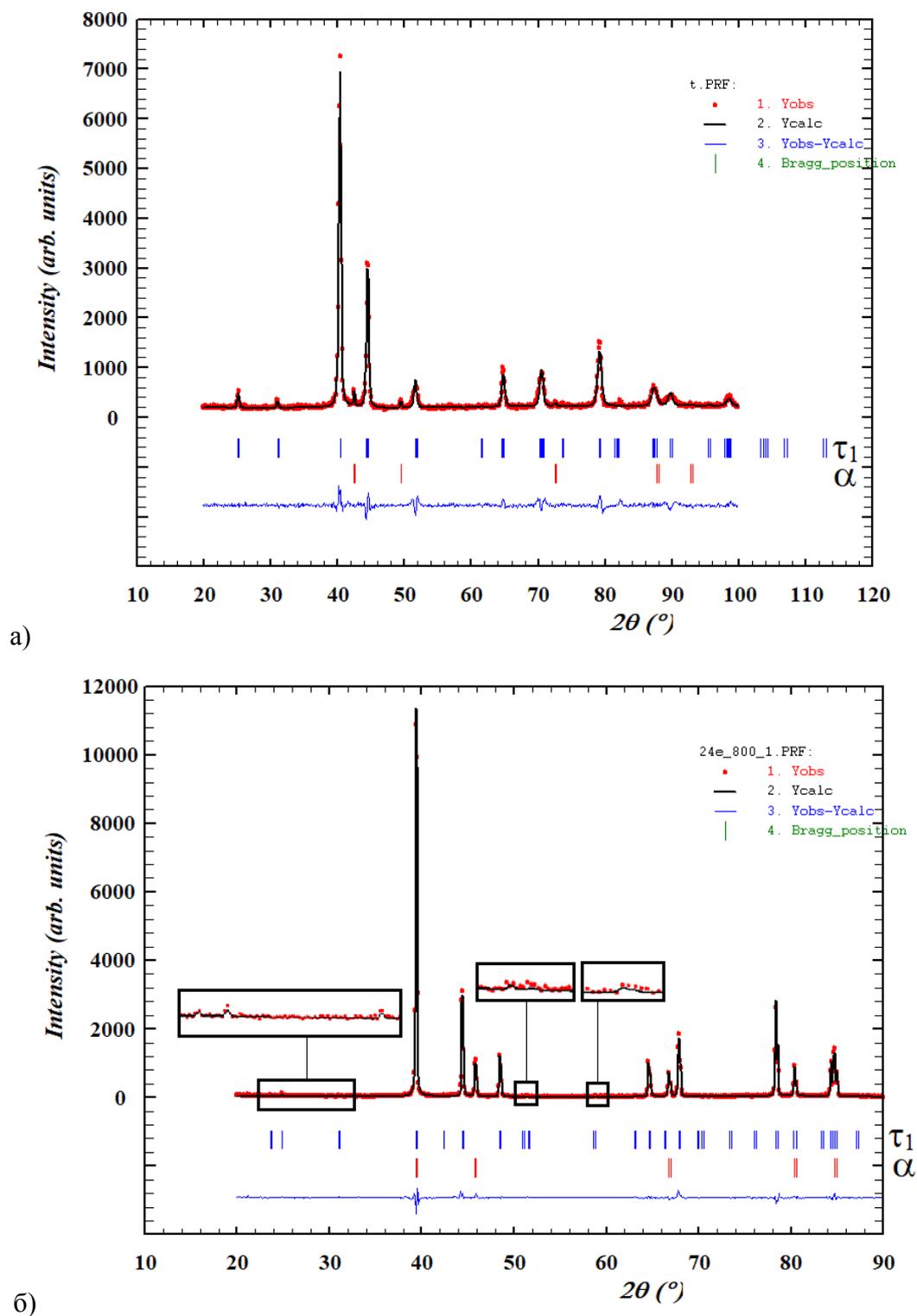


Рисунок. 43. Результаты уточнения по Ритвельду рентгенограмм сплавов Pd50Cu33Sn17 (а), Pd72Au10Sn18 (б). Красные линии — экспериментальные дифрактограммы, черные — расчетные, синие линии внизу — разность.

Таблица 12. Результаты уточнения структуры тройных фаз τ_1 в системах Au–Pd–Sn и Cu–Pd–Sn методом Ритвельда

Состав фазы τ_1 (МРСА), ат.%	Структурный тип фазы τ_1	Параметры решетки фазы τ_1 , Å	R_p / R_{wp} χ^2	$R_b / R(F)$
Pd53,4Cu29,4Sn17,2	Al_3Ti $I4/mmm$	$a=4,06947(5)$ $c=7,08453(14)$	0,0806/0,1006 3,75	0,05100/ 0,05548
Pd74,1Au7,9Sn18,0	Al_3Ti $I4/mmm$	$a=4,07768(15)$ $c=7,5059(3)$	0,0915/0,143 2,85	0,04445/ 0,07658

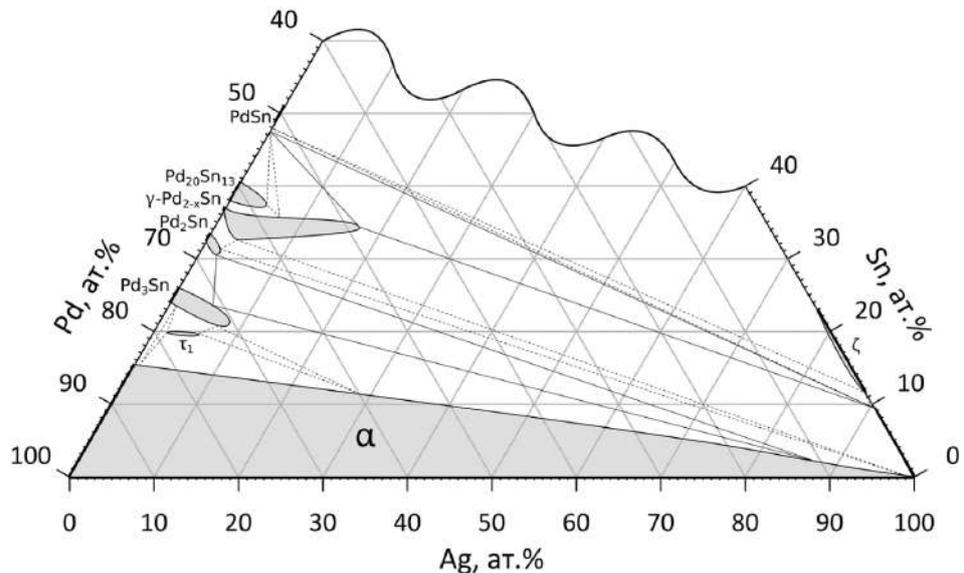
3.2.1.3. Изотермическое сечение системы Ag–Pd–Sn при 500 °C

Изотермическое сечение системы Ag–Pd–Sn при 500 °C представлена на рисунке 44.

Видно, что при 500 °C в фазовых равновесиях участвуют пять фаз системы Pd–Sn: Pd_3Sn , Pd_2Sn , γ - $Pd_{2-x}Sn$, $Pd_{20}Sn_{13}$, $PdSn$, – и фаза ζ системы Ag–Sn.

Со стороны палладиевого угла системы Ag–Pd–Sn растворимость олова в ГЦК-твердом растворе при добавлении серебра снижается до нуля медленнее, чем при температуре 800 °C. Растворимость палладия в серебряно-оловянном твердом растворе при 500 °C, также, как и при 800 °C, практически отсутствует.

При добавлении серебра к соединению γ - $Pd_{2-x}Sn$ область его гомогенности заметно расширяется в сторону стехиометрического состава соединения. От ~4 до ~17 ат.% Ag γ - $Pd_{2-x}Sn$ распространяется в тройную систему по изоконцентрате олова ~33 ат.%.



Рисунке 44. Изотермическое сечение системы Ag–Pd–Sn при 500 °C.

В фазе на основе соединения Pd_3Sn с кубической структурой типа AuCu_3 растворяется ~8 ат.% Ag. С увеличением концентрации серебра количество олова в ней уменьшается.

Максимальное содержание серебра в фазах Pd_2Sn и $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$ при 500 °С составляет ~2 и ~4,5 ат.% соответственно.

Соединение PdSn находится в равновесии с α -твердым раствором и гексагональной фазой ζ системы Ag-Sn. Как PdSn , так и фаза ζ практически не растворяют третий компонент.

Граница ГЦК-твердого раствора в системе Ag-Pd-Sn построена по результатам исследования тринадцати образцов (№№ 1–12, 17, 19 и 20). Составы фаз, реализующихся в этих образцах представлены в таблице 13, а соответствующие им коноды – на рисунке 45. Согласно данным таблицы 14 ГЦК-твердый раствор находится в равновесии с тройной фазой τ_1 (образцы №№1, 17, 19 и 20) и фазами на основе соединений Pd_3Sn (образец №2), Pd_2Sn (образцы № 5 и № 8) и $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ (образцы №№ 6, 7, 9, 11, 12). В образцах № 3 и № 4 реализуется трехфазное равновесие $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn} + \text{Pd}_2\text{Sn}$, а в образце № 10 – трехфазное равновесие $\alpha + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \text{PdSn}$. Микроструктуры образцов, иллюстрирующие двухфазные равновесия, представлены на рисунке 46.

Найденные составы α -фазы (рисунок 45 и таблица 13) показывают, что растворимость олова в ГЦК-твердом растворе постепенно снижается с ~16 ат.% при ~2 ат.% Ag (образец № 17) практически до нуля при ~99 ат.% Ag (образец № 7).

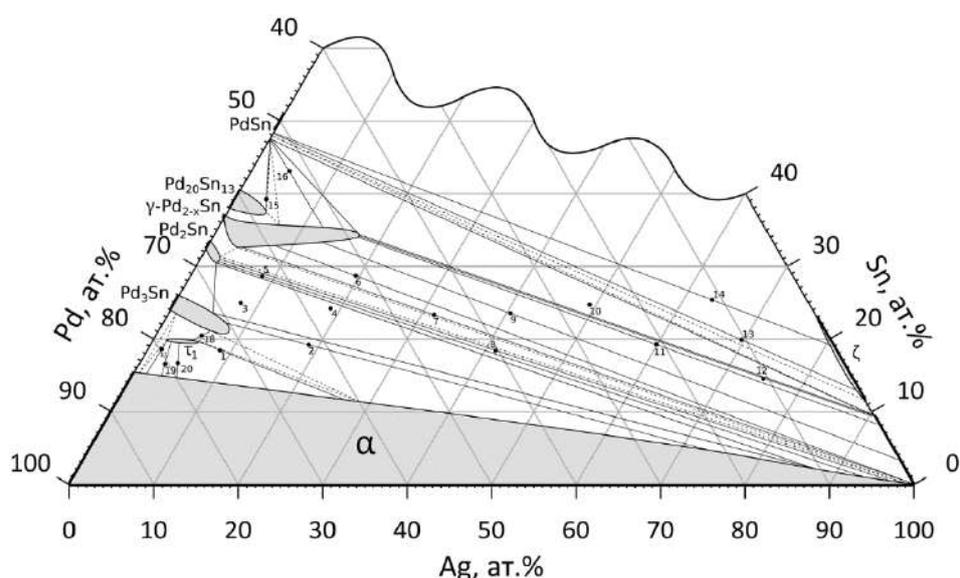


Рисунок 45. Изотермическое сечение системы Ag-Pd-Sn при 500 °С с конодами образцов

Область гомогенности фазы τ_1 определена по результатам исследования образцов №№ 1, 17–20. Во всех образцах различие в содержании олова в фазе не превышало 1 ат.%. Фаза τ_1

находится в равновесии с ГЦК твердым раствором (образцы №№ 17, 19, 20 и № 1) и с фазой на основе соединения Pd₃Sn. Минимальное содержание серебра в τ₁ составляет ~1,5 ат.% (образец № 17), максимальное ~5,5 ат.% (образец № 1). Параметры элементарной ячейки фазы τ₁ приведены в таблице 14.

Таблица 13. Составы равновесных фаз образцов системы Ag–Pd–Sn при 500 °С, установленные МРСА

№	Средний состав сплава, ат.%			Фазы	Состав фаз, ат.%		
	Ag	Pd	Sn		Ag	Pd	Sn
1	8,5	72,2	19,3	α	26,7	61,6	11,7
				τ ₁	5,4	74,9	19,7
2	18,8	61,9	19,3	α	73,3	22	4,7
				Pd ₃ Sn	7,8	70,1	22,1
3	7,8	67,2	25,0	α	86,9	10,8	2,3
				Pd ₃ Sn	4,5	72,3	23,2
				Pd ₂ Sn	2,1	67,3	30,6
4	18,9	56,9	24,2	α	91,5	7,8	0,7
				Pd ₃ Sn	5,3	71,4	23,3
				Pd ₂ Sn	2,2	67,4	30,4
5	8,6	62,8	28,6	α	93,3	5,5	1,2
				Pd ₂ Sn	0,9	67,7	31,4
6	19,6	51,6	28,8	α	99,9	0	0,1
				γ-Pd ₂ Sn	7,7	59,4	32,9
7	31,5	45,1	23,4	α	99,9	0,1	0
				γ-Pd ₂ Sn	4,3	63,1	32,6
8	41,3	40,5	18,2	α	97,7	2,1	0,2
				Pd ₂ Sn	0,6	68,1	31,3
9	40,5	35,9	23,6	α	96,7	0	3,3
				γ-Pd ₂ Sn	13,4	53,3	33,3
10	49,3	26	24,7	α	90,4	0,1	9,5
				PdSn	0	52,6	47,4
				γ-Pd ₂ Sn	17,1	48,5	34,4
11	59,8	20,6	19,6	α	91,5	0,2	8,3

				γ -Pd ₂ Sn	17,2	48,8	34
12	74,9	10,4	14,7	α	90,4	0,2	9,4
				γ -Pd ₂ Sn	16,8	49	34,2
13	69,6	10,2	20,2	ζ	86,6	0,4	13
				PdSn	0	51,6	48,4
14	63,4	11,2	25,4	ζ	80,4	0,4	19,2
				PdSn	0,5	51,7	47,8
15	3,9	56,8	39,3	Pd ₂₀ Sn ₁₃	4,4	57,9	37,7
				PdSn	0	52,4	47,6
16	4,8	51,8	43,4	γ -Pd ₂ Sn	12,3	52,3	35,4
				PdSn	0	51,9	48,1
17	1,4	79,8	18,8	α	1,7	81,8	16,5
				τ_1	1,7	78,5	19,8
18	6,8	73,4	19,8	Pd ₃ Sn	6,1	72,8	21,1
				τ_1	4,5	75,7	19,8
19	2,9	80,5	16,6	α	3,5	81,7	14,8
				τ_1	2,3	78,3	19,4
20	5,1	78,3	16,5	α	5,9	80,7	13,4
				τ_1	3,6	77,6	18,8

Таблица 14. Составы и кристаллографические параметры фаз системы Ag–Pd–Sn при 500 °С.

№	Фазы	Состав фаз, ат. %			Струк. тип	Параметры кристаллической решетки, Å		
		Ag	Pd	Sn		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	α	26,7	61,6	11,7	Cu	3,98201(17)	-	-
	τ_1	5,4	74,9	19,7	Al ₃ Ti	4,0792(10)	-	7,490(4)
2	α	73,3	22	4,7	Cu	4,0653(5)	-	-
	Pd ₃ Sn	7,8	70,1	22,1	AuCu ₃	3,9803(3)	-	-
3	α	86,9	10,8	2,3	Cu	4,0760(17)	-	-
	Pd ₃ Sn	4,5	72,3	23,2	AuCu ₃	3,9816(5)	-	-
	Pd ₂ Sn	2,1	67,3	30,6	Co ₂ Si	5,6473(11)	4,3031(11)	8,1073(24)
4	α	91,5	7,8	0,7	Cu	4,0735(11)	-	-
	Pd ₃ Sn	5,3	71,4	23,3	AuCu ₃	3,9791(6)	-	-

	Pd ₂ Sn	2,2	67,4	30,4	Co ₂ Si	5,6471(10)	4,3019(11)	8,0994(25)
5	α	93,3	5,5	1,2	Cu	4,1063(4)	-	-
	Pd ₂ Sn	0,9	67,7	31,4	Co ₂ Si	5,6502(14)	4,3145(10)	8,0932(18)
6	α	99,9	0	0,1	Cu	4,0863(7)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	7,7	59,4	32,9	Ni ₂ In	4,4868(9)	-	5,6520(15)
7	α	99,9	0,1	0	Cu	4,0836(6)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	4,3	63,1	32,6	Ni ₂ In	4,4900(9)	-	5,6484(11)
8	α	97,7	2,1	0,2	Cu	4,0845(5)	-	-
	Pd ₂ Sn	0,6	68,1	31,3	Co ₂ Si	5,6499(10)	4,3153(12)	8,0924(13)
9	α	96,7	0	3,3	Cu	4,1007(6)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	13,4	53,3	33,3	Ni ₂ In	4,4779(9)	-	5,6504(9)
10	α	90,4	0,1	9,5	Cu	4,1199(3)	-	-
	PdSn	0	52,6	47,4	MnP	6,135(3)	3,8900(23)	6,343(3)
	γ-Pd _{2-x} Sn	17,1	48,5	34,4	Ni ₂ In	4,4800(19)	-	5,648(3)
11	α	91,5	0,2	8,3	Cu	4,1213(8)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	17,2	48,8	34	Ni ₂ In	4,4805(16)	-	5,6480(14)
12	α	90,4	0,2	9,4	Cu	4,1251(4)	-	-
	γ-Pd _{2-x} Sn	16,8	49,0	34,2	Ni ₂ In	4,4765(11)	-	5,6452(11)
13	ζ	86,6	0,4	13	Mg	2,9260(5)	-	4,7803(11)
	PdSn	0	51,6	48,4	MnP	6,1419(13)	3,8902(16)	6,3376(19)
14	ζ	80,4	0,4	19,2	Mg	2,9566(8)	-	4,7770(17)
	PdSn	0,5	51,7	47,8	MnP	6,1474(18)	3,8894(8)	6,3353(11)
15	Pd ₂₀ Sn ₁₃	4,4	57,9	37,7	Pd ₁₃ Sn ₉	8,794(3)	-	16,979(4)
	PdSn	0	52,4	47,6	MnP	6,1453(20)	3,8941(19)	6,307(3)
16	γ-Pd _{2-x} Sn	12,3	52,3	35,4	Ni ₂ In	4,4435(17)	-	5,6564(24)
	PdSn	0	51,9	48,1	MnP	6,1415(14)	3,8926(13)	6,3403(18)
17	τ ₁	1,7	78,5	19,8	Al ₃ Ti	4,0698(6)	-	7,514(2)
	α	1,7	81,8	16,5	Cu	3,9531(15)	-	-
18	Pd ₃ Sn	6,1	72,8	21,1	AuCu ₃	3,9836(4)	-	-
	τ ₁	4,5	75,7	19,8	Al ₃ Ti	4,0772(10)	-	7,516(3)
19	α	3,5	81,7	14,8	Cu	3,9458(12)	-	-
	τ ₁	2,3	78,3	19,4	Al ₃ Ti	4,0724(7)	-	7,503(3)
20	α	5,9	80,7	13,4	Cu	3,9475(7)	-	-

	τ_1	3,6	77,6	18,8	Al_3Ti	4,0749(8)	-	7,495(3)
--	----------	-----	------	------	------------------------	-----------	---	----------

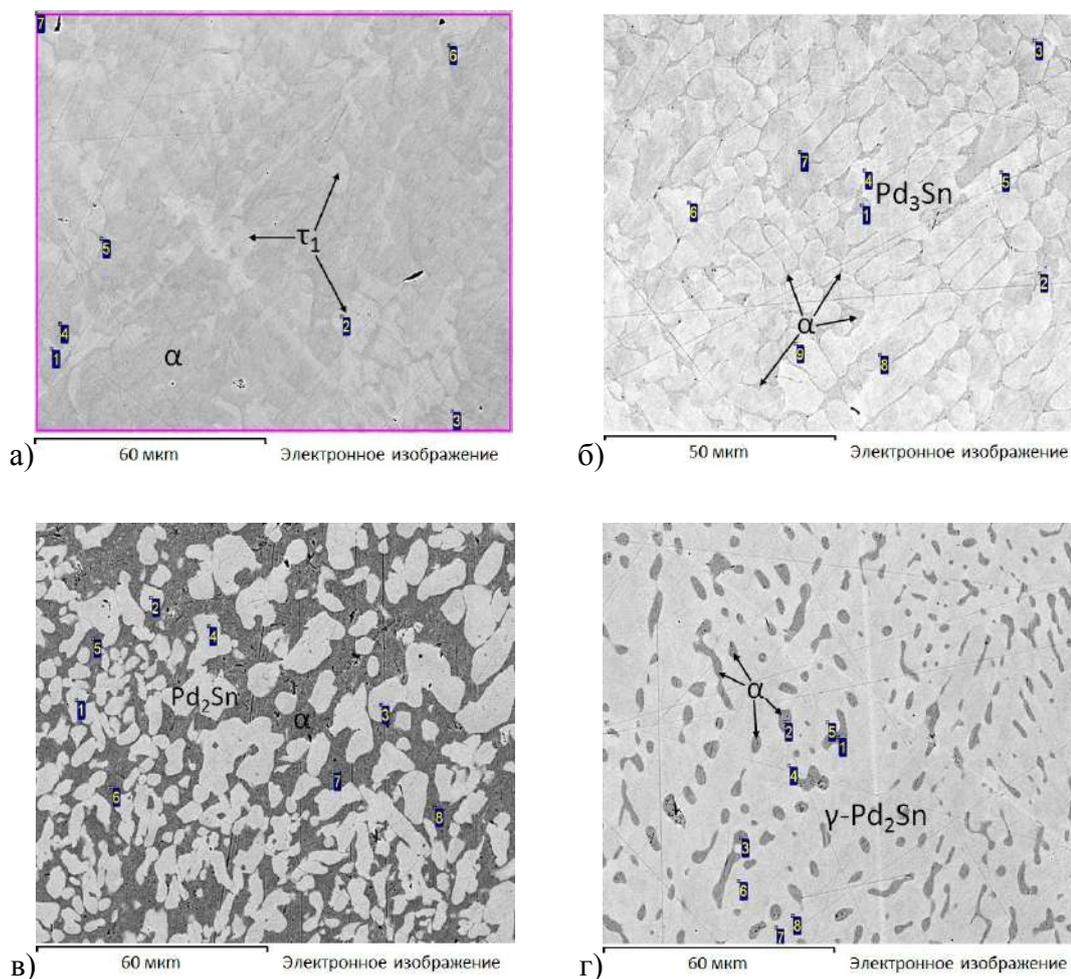


Рисунок 46. Микроструктуры образцов (а) – № 1, (б) – № 2, (в) – № 8, (г) – № 6.

Область гомогенности фазы на основе соединения Pd_3Sn очерчена на изотермическом сечении при $500\text{ }^\circ\text{C}$ по результатам изучения сплавов №№ 2, 3, 4, 18. Микроструктура образца № 2 из двухфазной области $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn}$ показана на рисунке 46(б).

При увеличении содержания серебра в фазе Pd_3Sn концентрация олова в ней несколько уменьшается (таблица 13). Так, на верхней границе при 4,5 ат.% Ag она составляет ~23 ат.% Sn, а при ~8 ат. % Ag – ~22 ат.% Sn. Ширина области гомогенности фазы по результатам МРСА образцов №№ 2, 3, 4, 18 не превышает 2 ат.% (таблица 13).

В образцах № 3 и № 4 реализовалось трехфазное равновесие $\text{Pd}_3\text{Sn} + \alpha + \text{Pd}_2\text{Sn}$. Составы, соответствующих этому равновесию, фаз приведены в таблице 13, микроструктура и рентгенограмма образца (№ 4) – на рисунке 47. Согласно координатам конодного треугольника, максимальная растворимость серебра в соединении Pd_2Sn составляет ~2 ат.%. В других образцах (№ 5 и № 8), содержащих Pd_2Sn , концентрация серебра в этой фазе меньше 1 ат.%.

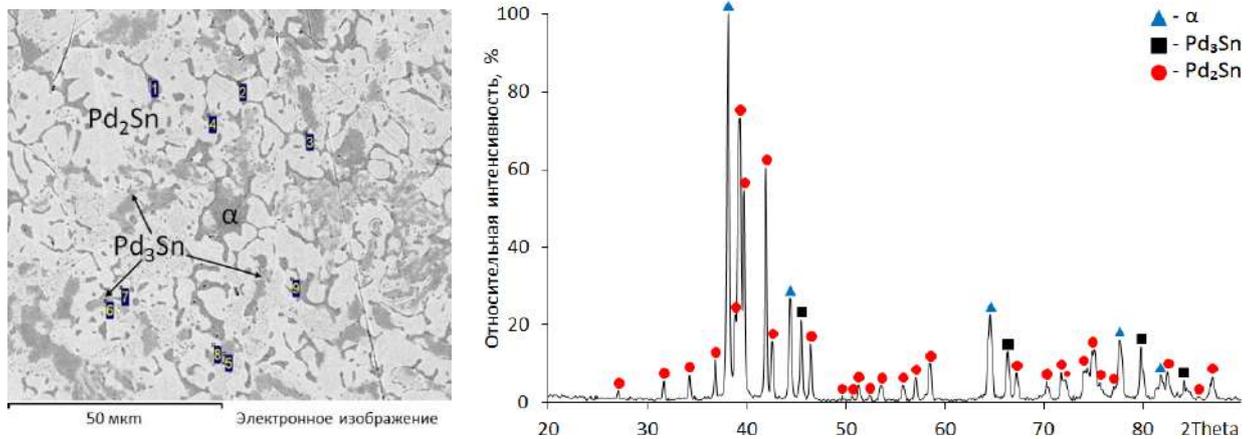


Рисунок 47. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) образца №4.

Самую протяженную область гомогенности при 500 °С в тройной системе Ag–Pd–Sn имеет фаза на основе соединения γ -Pd_{2-x}Sn. Она присутствовала в образцах №№ 6, 7, 9–12, 16. Согласно данным таблицы 13 нижняя граница области гомогенности фазы при содержании серебра более 4 ат.% проходит по изоконцентрате олова ~33 ат.%, верхняя граница соответствует максимальной растворимости (~37 ат.%) олова в γ -Pd_{2-x}Sn двойной системы. Максимальной ширины (~3 ат.%) область гомогенности фазы на основе соединения γ -Pd_{2-x}Sn достигает при 4÷5 ат.% Ag.

На рисунке 48 показано изменение объема элементарной ячейки фазы на основе соединения γ -Pd_{2-x}Sn по ее нижней границе. Видно, что сначала он резко возрастает из-за уменьшения содержания олова, а затем медленно уменьшается за счет увеличения концентрации серебра в фазе.

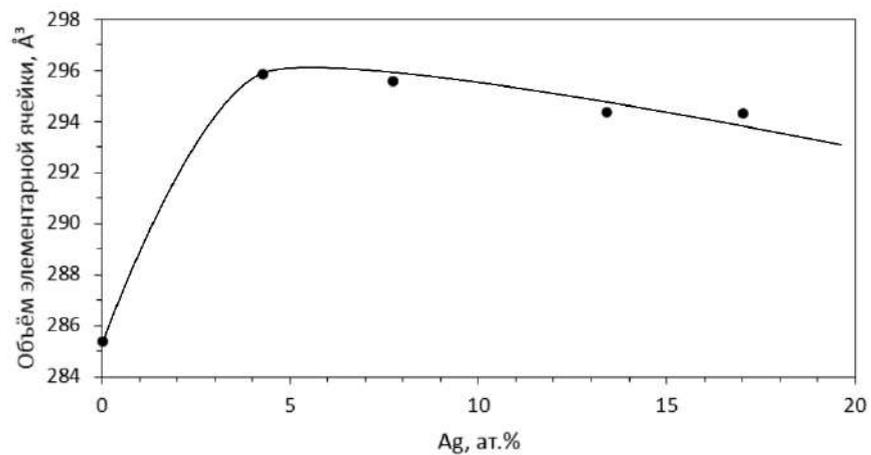


Рисунок 48. Зависимость объём элементарной ячейки γ -Pd_{2-x}Sn от содержания серебра в фазе

Равновесия с участием соединения PdSn реализовались в образцах №№ 10, 13, 14, 15. Образец № 10 относится к трехфазной области $\alpha + \text{PdSn} + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ (рисунок 49). В образцах №№ 13 и 14 отмечалось также присутствие фазы ζ двойной граничной системы Ag–Sn (рисунке 50), в образце № 15 – соединения $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$. Микроструктура и рентгенограмма образца № 15 представлены на рисунок 51.

По данным МРСА (таблица 13) растворимость третьего компонента в фазах PdSn и ζ практически отсутствует, растворимость серебра в $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$ составляет ~ 4 ат.%. Так же как в соединениях Pd_3Sn и Pd_2Sn , увеличение содержания серебра в фазе на основе соединения $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$ сопровождается одновременным уменьшением в них концентрации олова.

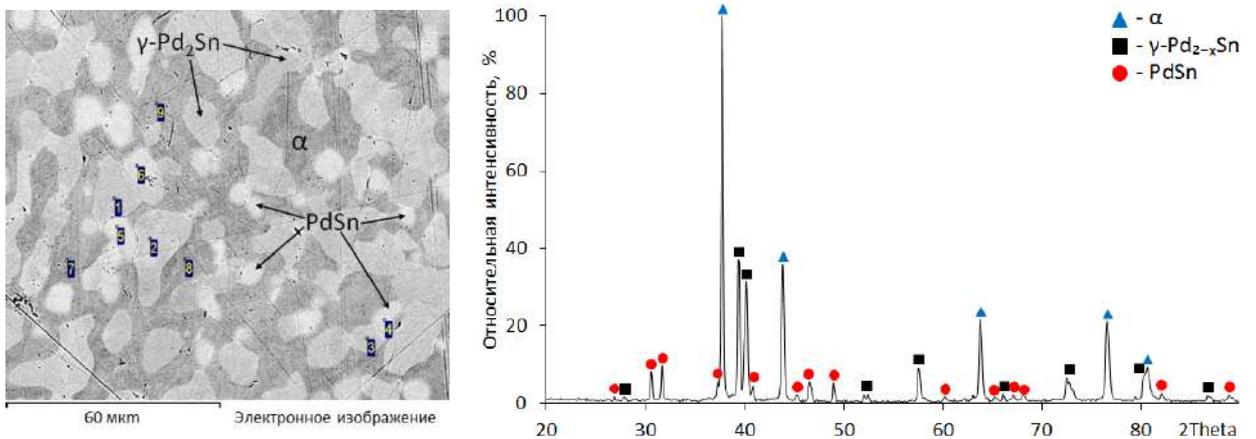


Рисунок 49. Микроструктура и рентгенограмма образца №10.

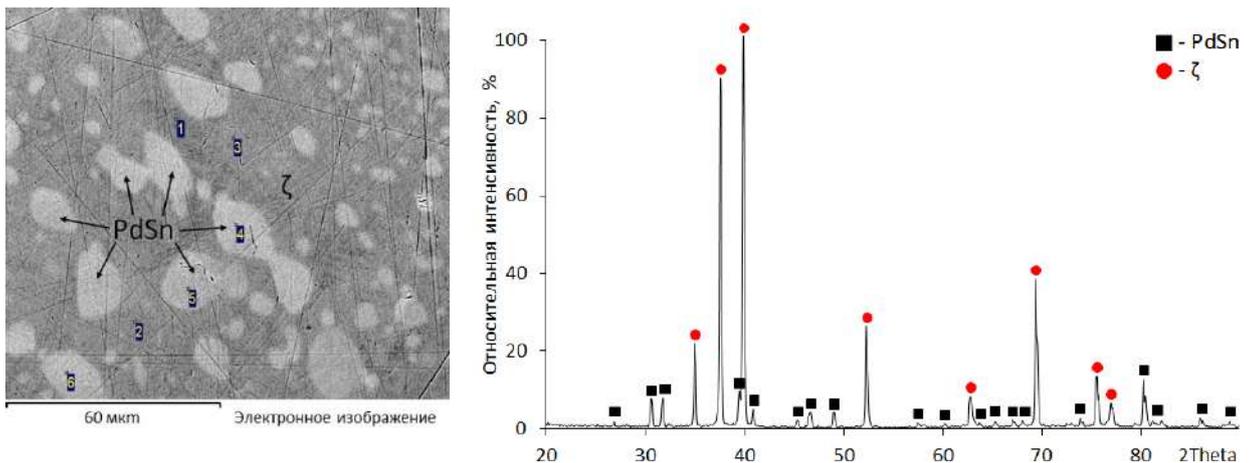


Рисунок 50. Микроструктура и рентгенограмма образца №14.

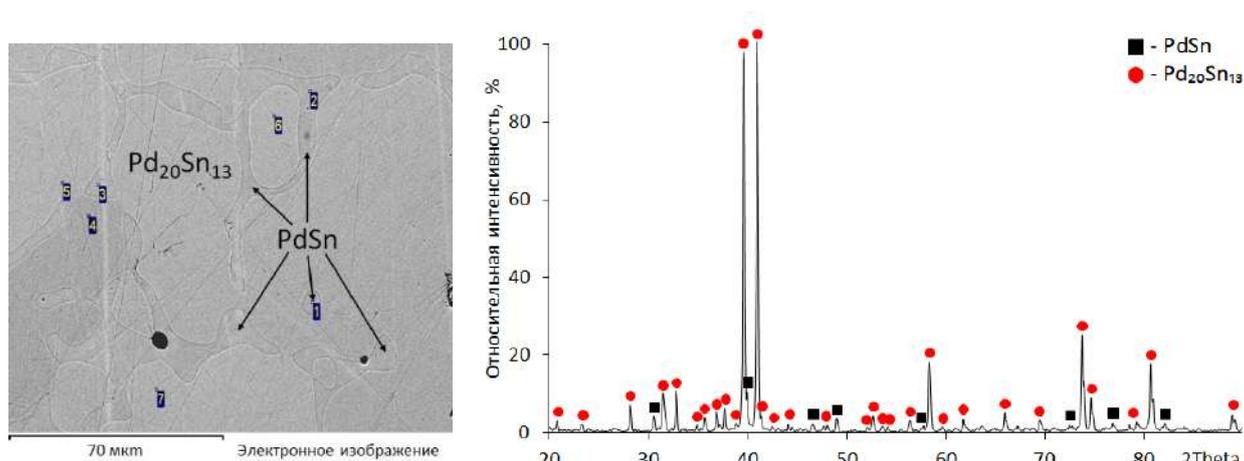


Рисунок 51. Микроструктура и рентгенограмма образца №15

3.2.2. Система In–Pd–Sn

Для исследования фазовых равновесий в системе In–Pd–Sn было синтезировано 32 сплава, 14 из которых отжигались при 800 °С, 18 образцов – при 500 °С. Результаты исследования образцов МРС и РФА представлены в таблицах 15 и 16 соответственно. На основании результатов исследования были построены части изотермических сечений системы In–Pd–Sn при 800 и 500 °С.

Составы исследованных сплавов приведены на рисунке 52.

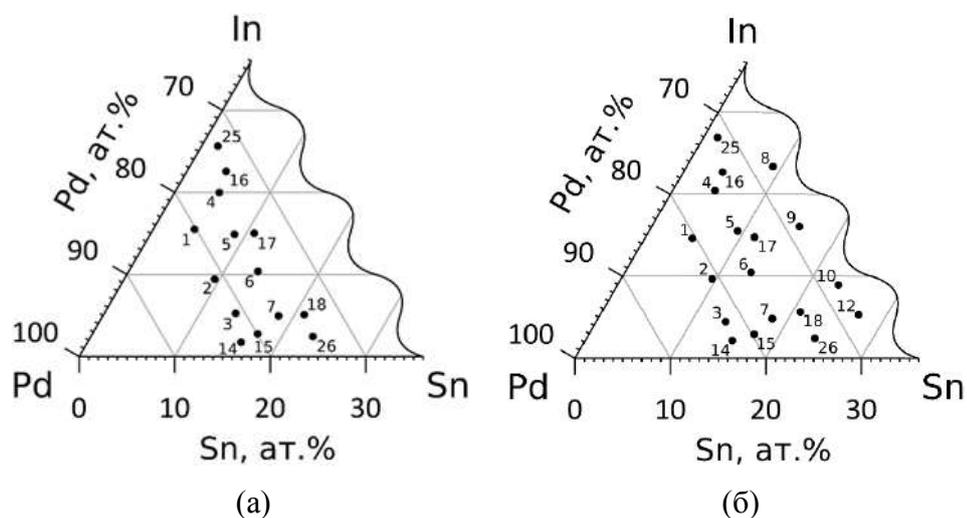


Рисунок 52. Средние составы образцов, исследованных при: (а) – 800 °С, (б) – 500 °С.

3.2.2.1 Изотермическое сечение системы In–Pd–Sn при 800 °С

На рисунке 53 показано изотермическое сечение системы In–Pd–Sn при 800 °С. Со стороны граничной двойной системы In–Sn сечение ограничено непрерывным твердым раствором между двумя изоструктурными фазами InPd_2 и Pd_2Sn .

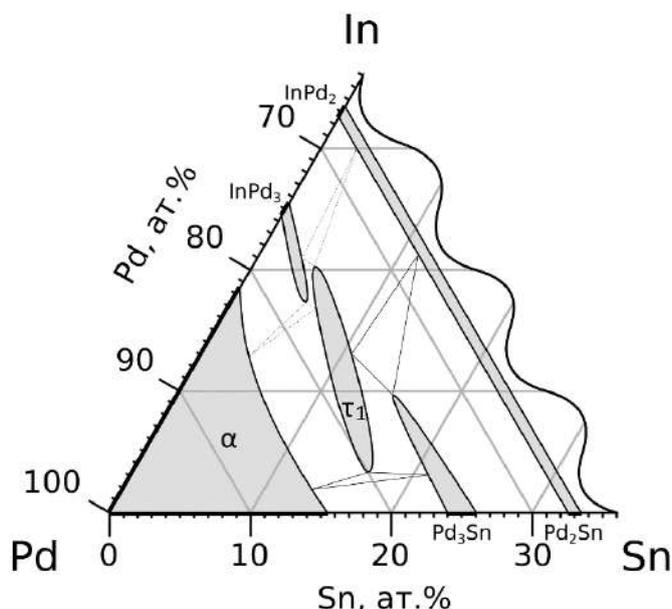


Рисунок 53. Часть изотермического сечения системы In–Pd–Sn при 800 °С

Граница ГЦК-твердого раствора на основе палладия представляет собой чуть вогнутую линию, соединяющую точки, соответствующих максимальной растворимости индия и олова в палладии при 800 °С.

Растворимость индия в фазе Pd₃Sn с кубической структурой типа AuCu₃ составляет ~10 ат.%. Растворимость олова в фазе InPd₃ с тетрагональной кристаллической решеткой типа AuCu – ~6 ат.%.

Тройное соединение τ₁ с тетрагональной кристаллической структурой типа Al₃Ti реализуется в тройной системе по линии постоянной электронной концентрации ($e/a \approx 0,8$) и содержит от ~5 до ~17 ат.% Sn.

Граница существования ГЦК-твердого раствора в системе In–Pd–Sn при 800 °С построена по результатам исследования пяти образцов: №№ 1–3, 14, 15 (таблицы 15 и 16). В одном из них (№1) реализуется двухфазное равновесие α + InPd₃, два (№№ 2, 3) принадлежат двухфазной области α + τ₁ и два (№№ 14, 15) – трехфазной области α + τ₁ + Pd₃Sn. Микроструктуры и рентгенограммы образцов, иллюстрирующие данные фазовые области, приведены на рисунке 54, составы равновесных фаз и соответствующие им коноды в таблице 15 и на рисунке 55. В трехфазном образце № 14 микрорентгеноспектральным анализом удалось определить составы только двух фаз – α и Pd₃Sn. Однако, полученные составы хорошо согласуются с результатами исследования образца № 15, что однозначно определяет координаты конодного треугольника.

Периоды решетки α-твердого раствора приведены в таблице 16 и на рисунке 56. Из рисунка видно, что с ростом содержания индия период его решетки увеличивается.

Таблица 15. Результаты МРСА образцов системы In–Pd–Sn, отожженных при 800 °С

№	Средний состав сплава, ат.%			Фазы	Состав фаз, ат.%		
	In	Pd	Sn		In	Pd	Sn
1	15,5	80,2	4,3	α	12,7	83,7	3,6
				InPd ₃	17,0	77,5	5,5
2	9,4	81,1	9,5	α	7,9	83,7	8,4
				τ_1	11,2	78,7	10,1
3	5,3	81,0	13,7	α	3,4	84,1	12,4
				τ_1	6,1	79,2	14,8
4	20,0	75,3	4,7	τ_1	20,0	75,3	4,7
5	14,9	76,3	8,8	τ_1	14,9	76,3	8,8
6	10,4	76,1	13,5	Pd ₃ Sn	7,5	76,1	16,4
				τ_1	10,7	76,3	13,0
7	5,0	76,7	18,4	Pd ₃ Sn	5,0	76,7	18,4
14	2	81	17	α	2,0	84,6	13,4
				Pd ₃ Sn	3,1	76,2	20,7
				τ_1	–	–	–
15	3	78,5	18,5	τ_1	3,3	80,2	16,5
				Pd ₃ Sn	3,6	76,6	19,8
				α	2,3	84,0	13,7
16	22,5	73,3	4,1	τ_1	19,6	75,7	4,7
				Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	28,2	68,3	3,5
17	15,0	74,2	10,8	τ_1	12,3	77,0	10,8
				Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	21,1	67,7	11,2
				Pd ₃ Sn	-	-	-
18	5,1	73,9	21,0	Pd ₃ Sn	1,6	76,6	21,8
				Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	10,4	68,9	20,8
25	25,6	72,7	1,7	InPd ₃	22,9	75,5	1,6
				Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	31,1	67,4	1,6
26	2,5	74,3	23,2	Pd ₃ Sn	0,4	77,2	22,4
				Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	6,0	69,3	24,8

Таблица 16. Результаты РФА образцов системы In–Pd–Sn, отожженных при 800 °С.

№	Фазы	Состав фаз, ат.%			Структ. тип	Параметры решетки, Å		
		In	Pd	Sn		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	α	12,7	83,7	3,6	Cu	3,9452(8)	-	-
	InPd ₃	17,0	77,5	5,5	AuCu	2,85867(7)	-	3,83084(12)
2	α	7,9	83,7	8,4	Cu	3,9427(7)	-	-
	τ_1	11,2	78,7	10,1	Al ₃ Ti	4,0835(6)	-	7,4757(14)
3	α	3,4	84,1	12,4	Cu	3,9413(8)	-	-
	τ_1	6,1	79,2	14,8	Al ₃ Ti	4,0740(9)	-	7,4784(23)
4	τ_1	20,0	75,3	4,7	Al ₃ Ti	4,1135(10)	-	7,4364(20)
5	τ_1	14,9	76,3	8,8	Al ₃ Ti	4,1053(8)	-	7,4634(18)
6	Pd ₃ Sn	7,5	76,1	16,4	AuCu ₃	3,9943(4)	-	-
	τ_1	10,7	76,3	13,0	Al ₃ Ti	4,1001(10)	-	7,4806(20)
7	Pd ₃ Sn	5,0	76,7	18,4	AuCu ₃	3,9864(6)	-	-
14	α	2,0	84,6	13,4	Cu	3,9416(6)	-	-
	Pd ₃ Sn	3,1	76,2	20,7	AuCu ₃	3,9799(13)	-	-
	τ_1	-	-	-	Al ₃ Ti	4,0685(5)	-	7,5270(14)
15	τ_1	3,3	80,2	16,5	Al ₃ Ti	4,0692(5)	-	7,5178(14)
	Pd ₃ Sn	3,6	76,6	19,8	AuCu ₃	3,9827(7)	-	-
	α	2,3	84,0	13,7	Cu	3,9409(8)	-	-
16	τ_1	19,6	75,7	4,7	Al ₃ Ti	4,1144(10)	-	7,434(3)
	Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	28,2	68,3	3,5	Co ₂ Si	5,621(4)	4,2320(16)	8,201(4)
17	τ_1	12,3	77,0	10,8	Al ₃ Ti	4,1005(9)	-	7,4728(20)
	Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	21,1	67,7	11,2	Co ₂ Si	5,6182(9)	4,2387(5)	8,2009(12)
	Pd ₃ Sn	-	-	-	AuCu ₃	3,9977(9)	-	-
18	Pd ₃ Sn	1,6	76,6	21,8	AuCu ₃	3,9815(4)		
	Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	10,4	68,9	20,8	Co ₂ Si	5,6381(20)	4,2553(13)	8,173(10)
25	InPd ₃	22,9	75,5	1,6	AuCu	2,8796(11)	-	3,7950(17)
	Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	31,1	67,4	1,6	Co ₂ Si	5,6099(21)	4,2284(15)	8,213(4)

26	Pd ₃ Sn	0,4	77,2	22,4	AuCu ₃	3,9784(3)	-	-
	Pd ₂ (In _x ,Sn _(1-x))	6,0	69,3	24,8	Co ₂ Si	5,6390(12)	4,2758(10)	8,1372(17)

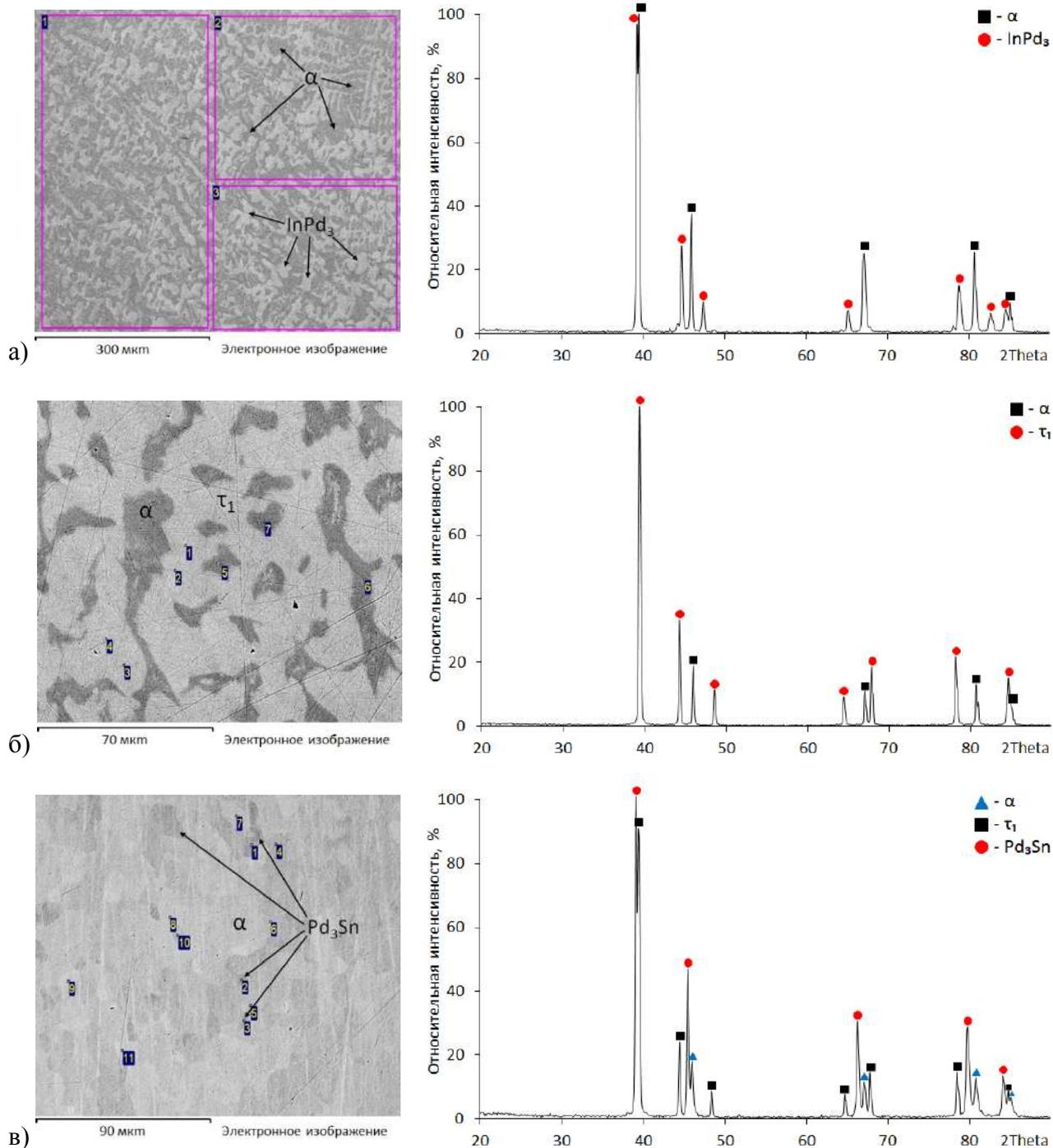


Рисунок 54. Микроструктуры и рентгенограммы образцов (а) – №1, (б) – №2, (в) – №14

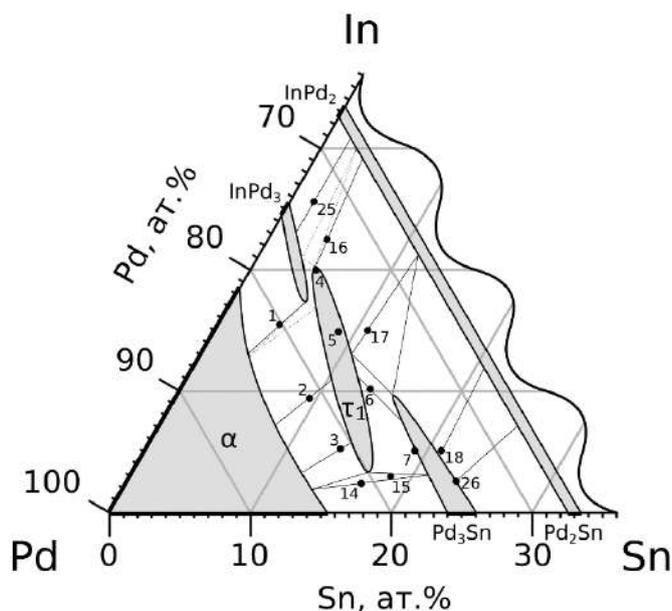


Рисунок 55. Часть изотермического сечения системы In–Pd–Sn при 800 °С с кодами

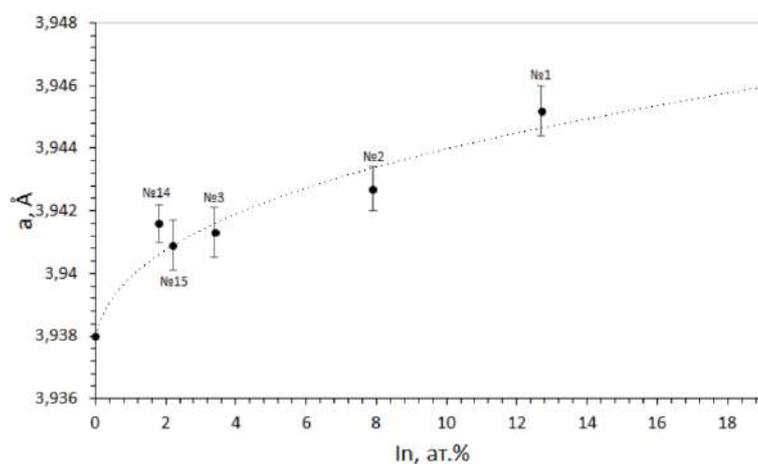


Рисунок 56. Изменение периода решетки α -твердого раствора при увеличении содержания индия

Присутствие фазы InPd_3 отмечалось в образцах № 1 и № 25. Максимальная растворимость олова в фазе InPd_3 по данным МРСА образца № 1 (таблица 15) составляет ~6 ат.%.

Соответствие структуры InPd_3 низкотемпературной модификации $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$ подтверждалось отношением параметров c/a (рисунок 57) для ее гранцентрированной тетрагональной субъчейки (см. Раздел 2.3). В образце № 1 оно было равно 0,95, в образце № 25 – 0,93. Значение электронной концентрации ~0,75.

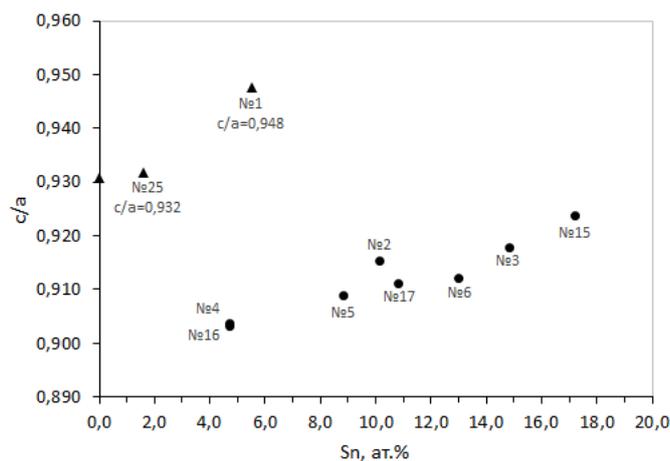


Рисунок 57. Зависимость отношения c/a в субъячейке фаз InPd_3 (треугольники) и τ_1 (кружки) от содержания олова

Фаза τ_1 была обнаружена в образцах №№ 2–6, 14, 15–17. Из данных таблиц 15, 16 и рисунка 55 видно, что она находится в равновесии с ГЦК-твердым раствором (образцы №№ 2, 3, 14, 15), с фазой $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)})$ (образцы №№ 16, 17) и с соединением Pd_3Sn (образцы №№ 6, 14, 15, 17). Так как отношению c/a в тетрагональной гранецентрированной субъячейке структуры фазы τ_1 равно $\sim 0,92$ (таблица 17) и она реализуется вдоль линии постоянной электронной концентрации e/a равной $\sim 0,8$, ей была приписана структура Al_3Ti (см. Раздел 2.3).

Таблица 17. Параметры субъячейки, отношение c/a и электронная концентрация e/a для фазы τ_1 системы In-Pd-Sn

№	Состав фазы, ат.%			Параметры субъячейки фазы, Å		c/a	e/a
	In	Pd	Sn	a	c		
2	11,2	78,7	10,1	4,0835	3,7379	0,915	0,74
3	6,1	79,2	14,8	4,0740	3,7392	0,918	0,78
4	20,0	75,3	4,7	4,1135	3,7182	0,904	0,79
5	14,9	76,3	8,8	4,1053	3,7317	0,909	0,80
6	10,7	76,3	13,0	4,1001	3,7403	0,912	0,84
15	2,6	80,2	17,2	4,0692	3,7589	0,924	0,77
16	19,6	75,7	4,7	4,1144	3,7170	0,903	0,78
17	12,3	77,0	10,8	4,1005	3,7364	0,911	0,80

Максимальное и минимальное содержание олова в фазе τ_1 определено по результатам МРСА образцов № 15 и № 16 и составляет ~17 и ~4 ат.% соответственно. Микроструктуры и рентгенограммы этих образцов представлены на рисунке 58.

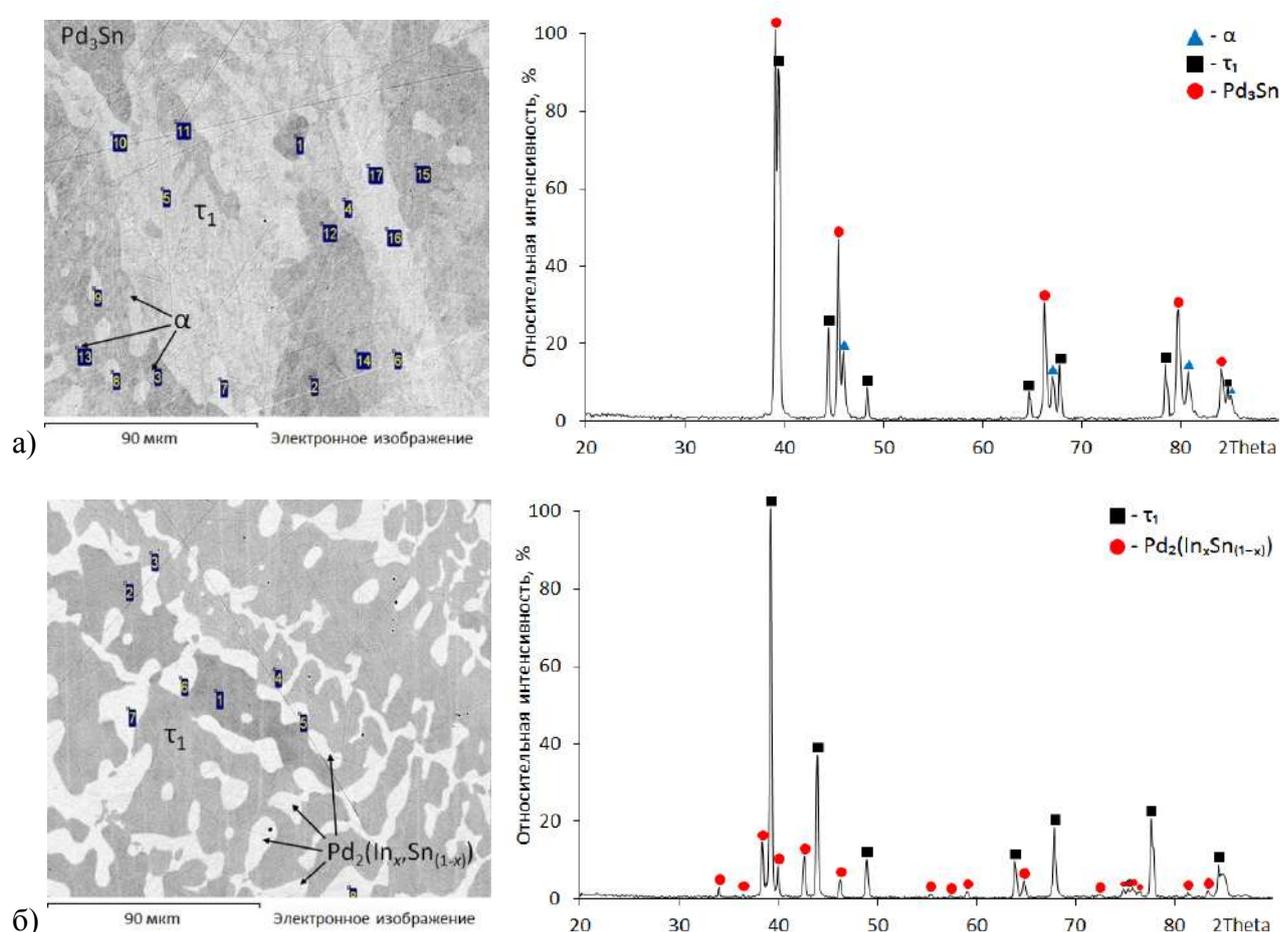


Рисунок 58. Микроструктуры и рентгенограммы образцов №№15-(а) и 16-(б).

Область гомогенности фазы на основе соединения Pd_3Sn установлена по результатам исследования образцов №№ 6, 7, 14, 15, 17, 18 и 26. Согласно данным МРСА, ширина области гомогенности фазы по мере увеличения в ней индия сужается. (таблица 16).

Методом МРСА максимальную концентрацию индия в фазе на основе соединения Pd_3Sn в трехфазном образце № 17 установить не удалось. Для ее определения воспользовались графиком зависимости параметра ячейки кристаллической структуры фазы Pd_3Sn от содержания индия (рисунок 60). Значению параметра решетки образца № 17 (3,9977 Å) соответствует содержание индия ~10 ат. %.

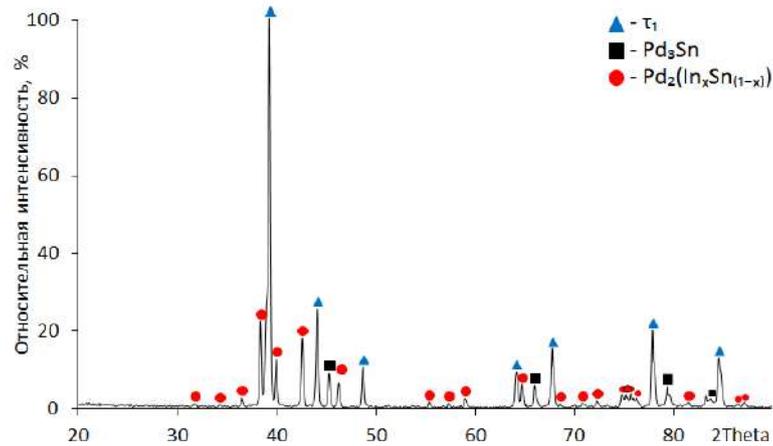


Рисунок 59. Рентгенограмма трехфазного образца №17

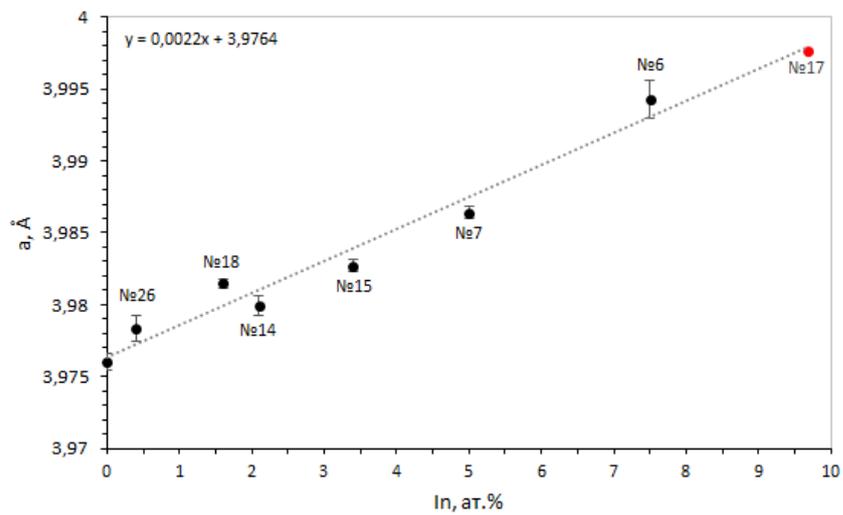


Рисунок 60. Зависимость параметра решетки фазы Pd_3Sn от содержания в ней индия

Непрерывную растворимость между изоструктурными фазами InPd_2 и Pd_2Sn при $800\text{ }^\circ\text{C}$ подтверждают результаты исследования образцов №№ 16–18, 25, 26 (таблицы 15, 16, рисунок 55). Все перечисленные образцы содержали фазу со структурой Co_2Si с различным содержанием олова и индия, но примерно с одинаковой концентрацией палладия ($67\div 69\text{ ат.}\%$). На рисунке 61 показано изменение объема элементарной ячейки фазы $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{1-x})$ по мере увеличения в ней концентрации индия.

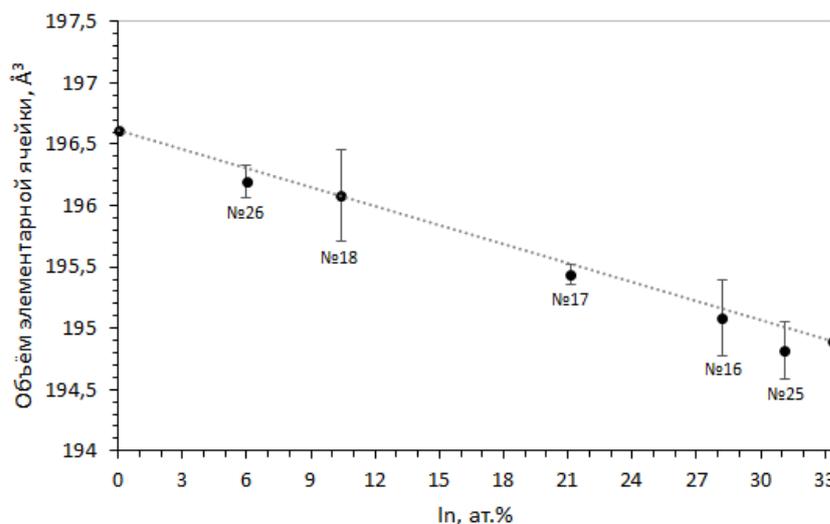
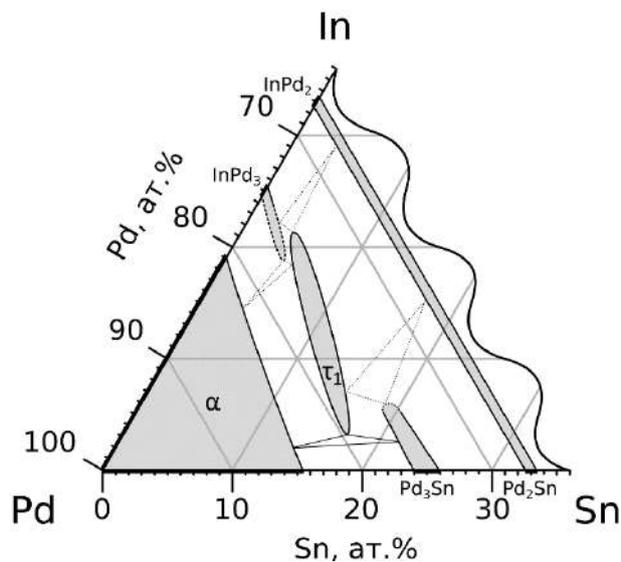


Рисунок 61. Зависимость объёма элементарной ячейки фазы $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{1-x})$ от содержания In.

3.2.2.2. Изотермическое сечение системы In–Pd–Sn при 500 °C

Изотермическое сечение системы In–Pd–Sn при 500 °C построено по результатам исследований 17 образцов (рисунок 52) и представлено на рисунке 62. Из рисунков 62 и 53 видно, что характер фазовых равновесий при понижении температуры от 800 до 500 °C практически не меняется. Наблюдается только небольшое уменьшение растворимости третьего компонента в соединениях InPd_3 и Pd_3Sn . Она составляет ~5 ат.% Sn в InPd_3 , и более 5, но менее 10 ат.% In в Pd_3Sn .



Рисунке 62. Часть изотермического сечения системы In–Pd–Sn при 500 °C

Как и при 800 °C, область гомогенности фазы τ_1 вытянута вдоль линии постоянной электронной концентрации ($e/a = 0,8$). Она образуется при той же концентрации олова (~5 ат.%), что и при 800 °C, а перестает существовать при содержании олова ~18 ат.% (~17 ат.% при 800 °C).

Как и при 800 °С, граница α -твердого раствора в тройной системе In–Pd–Sn при 500 °С определяется растворимостью индия и олова в палладии, а изоструктурные фазы InPd_2 и Pd_2Sn образуют между собой непрерывный твердый раствор.

Граница α -твердого раствора в системе In–Pd–Sn установлена по результатам исследования двухфазных образцов №№ 1–3 и трехфазного образца № 14. Составы реализующихся в этих образцах фаз определены методом МРСА и представлены в таблице 18, соответствующие этим составам коноды нанесены на рисунок 63. Микроструктуры и рентгенограммы образцов №№ 1–3 показаны на рисунке 64. Во всех образцах α -твердый раствор находится в равновесии с тройной фазой τ_1 (таблица 19). Период его решетки при замещении индия на олово незначительно возрастает, от 3,9519 Å при составе $\text{In}_{14}\text{Pd}_{82}\text{Sn}_4$ до 3,9546 Å при составе $\text{In}_{4,5}\text{Pd}_{84}\text{Sn}_{11,5}$.

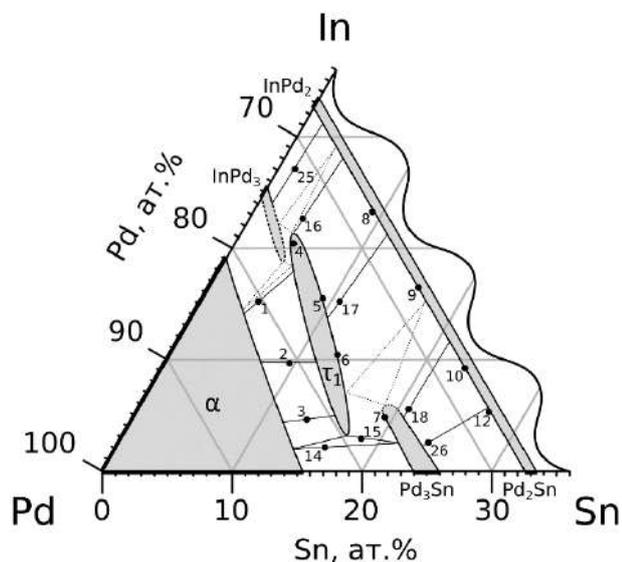


Рисунок 63. Экспериментально установленные фазовые равновесия в системе In–Pd–Sn при 500 °С.

Таблица 18. Результаты МРСА образцов системы In–Pd–Sn, отожженных при 500 °С.

№	Средний состав сплава, ат. %			Фазы	Состав фаз, ат. %		
	In	Pd	Sn		In	Pd	Sn
1	14,6	80,4	5,1	α	14,3	82,1	3,7
				τ_1	17,0	78,1	4,9
2	9,7	80,8	9,6	α	10,4	81,8	7,8
				τ_1	10,5	78,9	10,6
3	4,4	82,0	13,6	α	4,5	83,9	11,6
				τ_1	5,0	79,0	16,0

4	20,4	75,1	4,5	τ_1	20,4	75,1	4,5
5	15,5	75,2	9,3	τ_1	15,5	75,2	9,3
6	10,4	76,3	13,3	τ_1	10,4	76,3	13,3
7	4,8	76,9	18,3	Pd ₃ Sn	4,8	76,9	18,3
8	23,3	67,6	9,1	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	23,3	67,6	9,1
9	16,0	68,5	15,5	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	16,0	68,5	15,5
10	8,9	68,0	23,2	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	8,9	68,0	23,2
12	5,3	67,6	27,1	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	5,3	67,6	27,1
14	2,0	81,0	16,0	Pd ₃ Sn	2,5	76,2	21,3
				τ_1^*	2,65	79,4	18,0
				α	2,1	84,2	13,7
15	3,0	78,5	18,5	Pd ₃ Sn	2,8	76,0	21,8
				τ_1	3,2	79,5	17,3
				α^*	2,4	82,6	15,0
16	22,5	72,7	4,8	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	27,6	68,1	4,3
				τ_1	20,8	74,3	4,9
17	14,7	73,9	11,4	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	21,8	66,8	11,4
				Pd ₃ Sn	-	-	-
				τ_1	13,4	76,2	10,4
18	5,6	73,6	20,8	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	10,4	68,8	20,8
				Pd ₃ Sn	2,1	77,2	20,7
25	26,9	71,6	1,5	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	31,0	67,9	1,1
				InPd ₃	23,1	76,1	0,8
26	2,5	73,7	23,8	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	5,3	68,5	26,2
				Pd ₃ Sn	1,2	77,2	21,6

* выделение фаз очень мелкие для достоверного определения состава

Таблица 19. Результаты РФА образцов системы In–Pd–Sn, отожженных при 500 °С.

№	Фазы	Состав фаз, ат.%			Струк. тип	Параметры решетки, Å		
		In	Pd	Sn		a	b	c
1	α	14,3	82,1	3,7	Cu	3,9519(13)	-	-
	τ_1	17,0	78,1	4,9	Al ₃ Ti	4,0866(9)	-	7,483(2)
2	α	10,4	81,8	7,8	Cu	3,9543(18)	-	-
	τ_1	10,5	78,9	10,6	Al ₃ Ti	4,0830(6)	-	7,4866(20)

3	α	4,5	83,9	11,6	Cu	3,9546(13)	-	-
	τ_1	5,0	79,0	16,0	Al ₃ Ti	4,0700(10)	-	7,526(3)
4	τ_1	20,4	75,1	4,5	Al ₃ Ti	4,0960(11)	-	7,496(3)
5	τ_1	15,5	75,2	9,3	Al ₃ Ti	4,1018(11)	-	7,466(4)
6	τ_1	10,4	76,3	13,3	Al ₃ Ti	4,0924(5)	-	7,4872(18)
7	Pd ₃ Sn	4,8	76,9	18,3	AuCu ₃	3,9845(5)	-	-
8	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	23,3	67,6	9,1	Co ₂ Si	5,6167(11)	4,2226(12)	8,211(4)
9	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	16,0	68,5	15,5	Co ₂ Si	5,634(3)	4,2405(19)	8,2028(23)
10	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	8,9	68,0	23,2	Co ₂ Si	5,651(3)	4,2579(18)	8,164(3)
12	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	5,3	67,6	27,1	Co ₂ Si	5,6448(12)	4,2796(14)	8,131(3)
14	Pd ₃ Sn	2,5	76,2	21,3	AuCu ₃	3,9760(16)	-	-
	τ_1	2,65	79,4	18,0	Al ₃ Ti	4,0735(8)	-	7,530(3)
	α	2,1	84,2	13,7	Cu	3,9445(14)	-	-
15	Pd ₃ Sn	2,8	76,0	21,8	AuCu ₃	3,98387(11)	-	-
	τ_1	3,2	79,5	17,3	Al ₃ Ti	4,0711(17)	-	7,536(4)
	α	2,4	82,6	15,0	Cu	3,9352(17)	-	-
16	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	28,2	67,3	4,5	Co ₂ Si	5,6156(15)	4,2225(10)	8,2292(20)
	τ_1	21,2	74,9	3,9	Al ₃ Ti	4,1044(13)	-	7,460(3)
17	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	21,8	66,8	11,4	Co ₂ Si	5,6218(12)	4,2328(14)	8,206(12)
	τ_1	13,4	76,2	10,4	Al ₃ Ti	4,0987(14)	-	7,464(4)
18	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	10,4	68,8	20,8	Co ₂ Si	5,6411(15)	4,2583(8)	8,1521(23)
	Pd ₃ Sn	2,1	77,2	20,7	AuCu ₃	3,9807(3)	-	-
25	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	31,0	67,9	1,1	Co ₂ Si	5,6105(19)	4,2263(19)	8,2194(22)
	InPd ₃	23,1	76,1	0,8	AuCu/ Al ₃ Zr	2,8759(6)	-	3,8140(16)
26	Pd ₂ (In _x Sn _(1-x))	5,3	68,5	26,2	Co ₂ Si	5,6432(14)	4,2843(16)	8,131(3)
	Pd ₃ Sn	1,2	77,2	21,6	AuCu ₃	3,9798(5)	-	-

Растворимость олова в соединении InPd₃ однозначно не определена. Очевидно, что она меньше 5 ат.%, поскольку в образце № 1 в равновесии с α -твердым раствором находится не InPd₃, как при 800 °С, а фаза τ_1 . Это подтверждается отношением параметров c/a псевдокубической субъединицы данной фазы равным 0,92 (таблица 20).

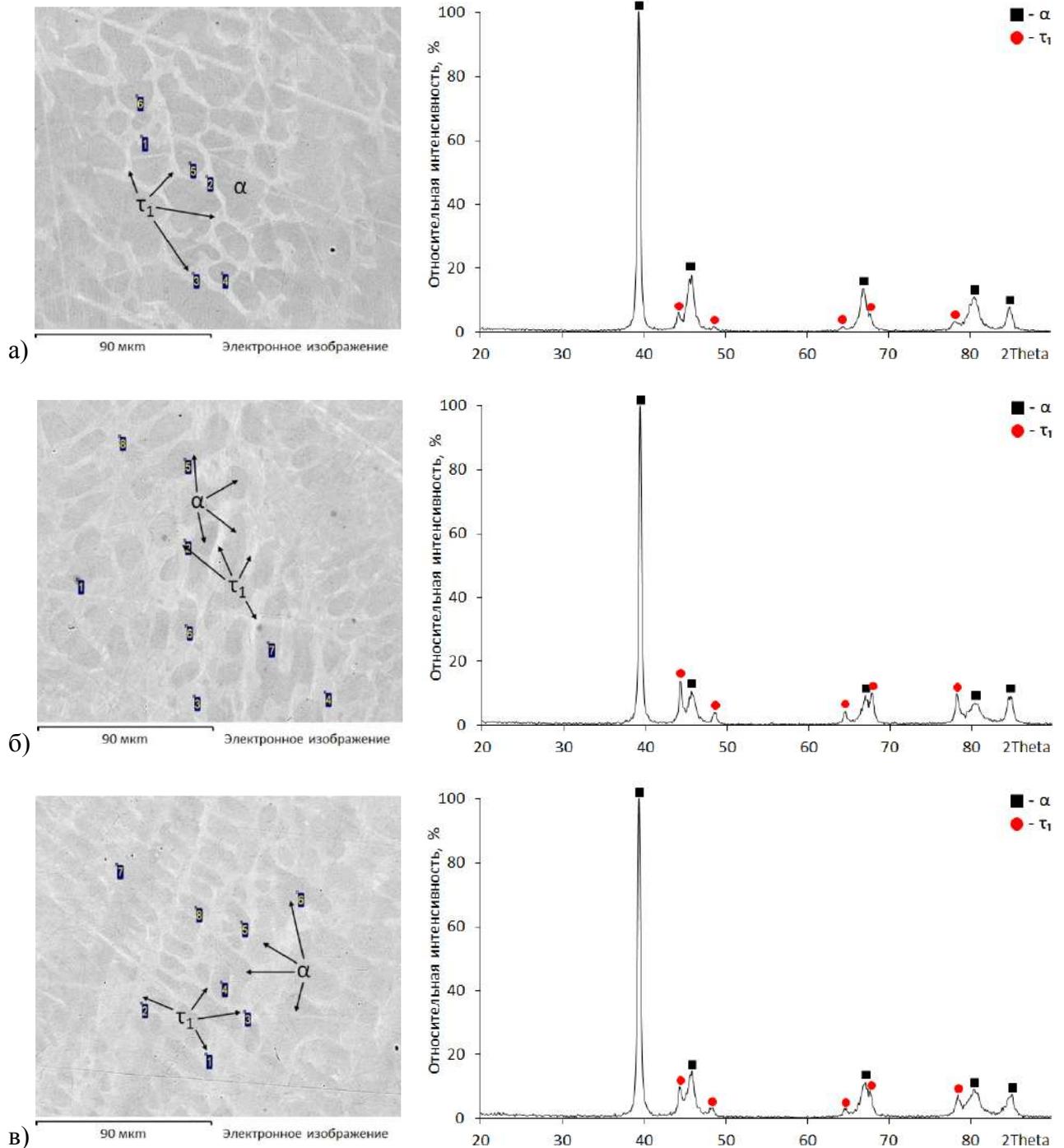


Рисунок 64. Микроструктуры и рентгенограммы образцов: (а) – № 1, (б) – № 2, (в) – №3

Присутствие фазы на основе соединения Pd_3Sn было обнаружено в образцах №№ 7, 14, 15, 18, 26.

Рентгенограмма однофазного образца № 7 показана на рисунке 65. На ней присутствует набор рефлексов кубической структуры типа AuCu_3 с параметром элементарной ячейки равным 3,9845 Å, что несколько больше, чем значение параметра элементарной ячейки двойного

соединения Pd_3Sn (3,976 Å). По данным МРСА фаза на основе этого соединения в образце № 7 содержит ~5 ат.% In (таблица 18).

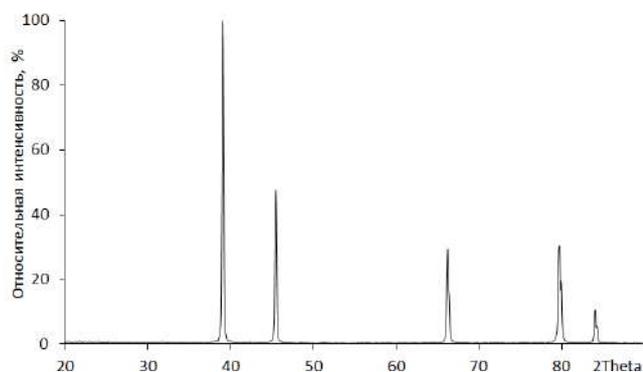


Рисунок 65. Рентгенограмма образца №7

Образцы №№ 14 и 15 относятся к трехфазной области $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn} + \tau_1$, образцы №№ 18, 26 к двухфазной области $\text{Pd}_3\text{Sn} + \text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{1-x})$. На рисунке 66 представлены микроструктуры и рентгенограммы образцов из этих фазовых областей. Фаза на основе соединения Pd_3Sn на всех микроструктурах темно-серая.

Максимальная растворимость индия в фазе Pd_3Sn экспериментально не установлена, однако, она согласно результатам исследования образца №7 составляет не менее 5 ат. %, но при этом не превышает 10 ат. %, поскольку при таком содержании олова на изоконцентрате палладия 75 ат. % реализуется уже τ_1 фаза.

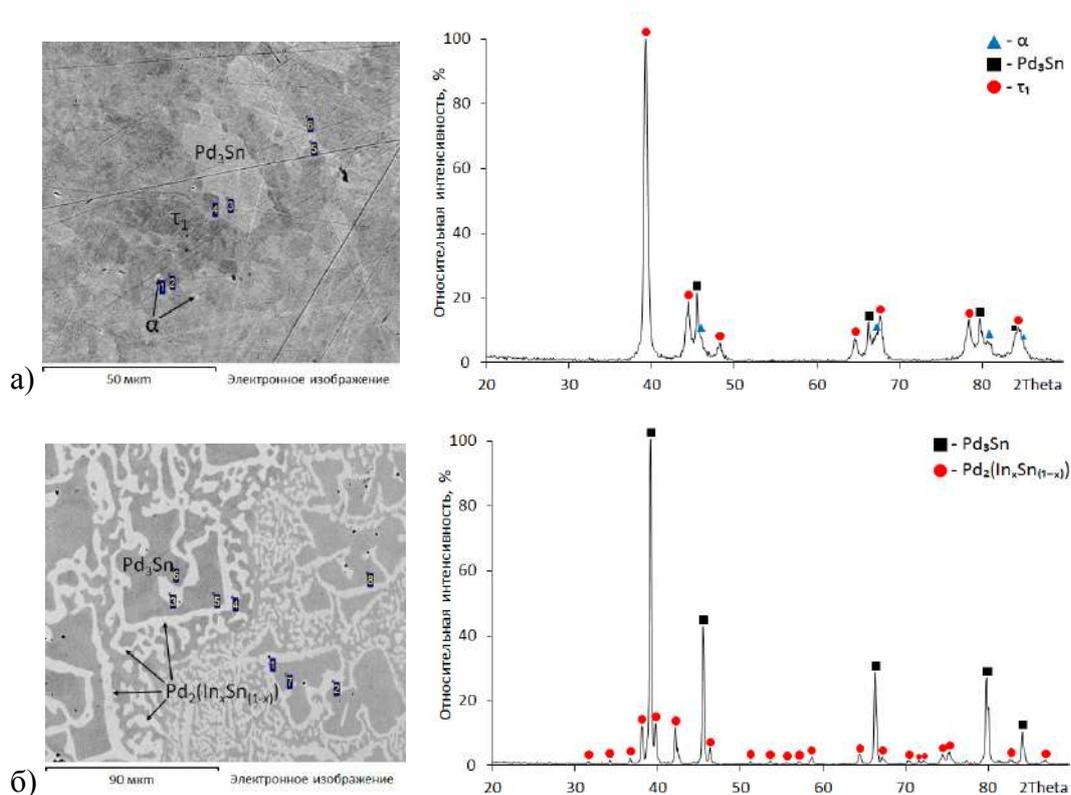


Рисунок 66. Микроструктуры и рентгенограммы образцов: (а) – № 15, (б) – № 26

Область гомогенности тройного соединения τ_1 определена по результатам исследования девяти образцов: №№ 1–6, 14–17. Согласно данным МРСА (таблица 18), минимальное содержание олова в фазе τ_1 составляет ~5 ат.% (образец № 4), максимальное ~18 ат.% (образец № 14). Параметры элементарной ячейки фазы τ_1 в системе In–Pd–Sn приведены в таблице 19. Рентгенограмма однофазного образца № 5 показана на рисунке 67.

В последнем столбце таблицы 20 дано отношение параметров c/a в субъячейке фазы τ_1 . Среднее значение этого отношение равно 0,92, что соответствует высокотемпературной модификации соединения InPd_3 , кристаллизующегося в структурном типе Al_3Ti .

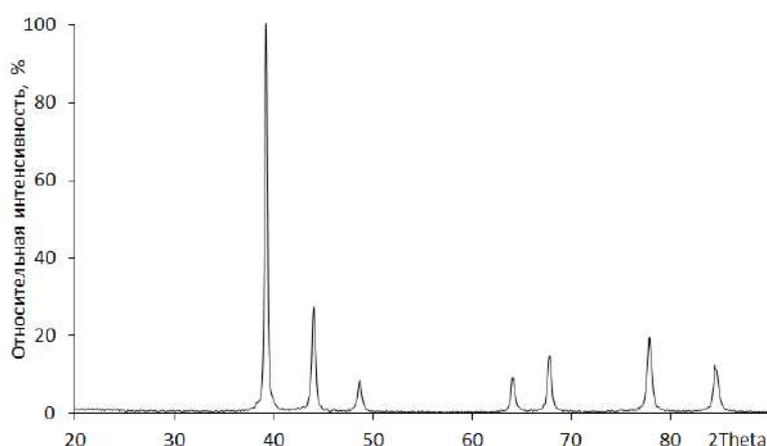


Рисунок 67. Рентгенограмма образца №5

Таблица 20. Параметры субъячейки и отношение c/a для фазы τ_1 системы In–Pd–Sn

№	Состав фазы, ат.%			Параметры субъячейки фазы, Å		c/a
	In	Pd	Sn	a	c	
1	17,0	78,1	4,9	4,0866	3,7415	0,916
2	10,5	78,9	10,6	4,0830	3,7433	0,917
3	5,0	79,0	16,0	4,0700	3,7630	0,925
4	20,4	75,1	4,5	4,0960	3,7480	0,915
5	15,5	75,2	9,3	4,1018	3,7330	0,910
6	10,4	76,3	13,3	4,0924	3,7436	0,915
14	2,65	79,4	18,0	4,0735	3,7650	0,924
15	3,2	79,5	17,3	4,0711	3,7680	0,926
16	21,2	74,9	3,9	4,1044	3,7300	0,909
17	13,4	76,2	10,4	4,0987	3,7320	0,911

Существование непрерывной растворимости между фазами InPd_2 и Pd_2Sn с орторомбической структурой типа Co_2Si подтверждено результатами исследования 9 сплавов. Четыре из них принадлежат области гомогенности твердого раствора на основе двойных фаз (№№ 8-10, 12), по два – областям двухфазных равновесий $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)}) + \tau_1$ (образцы №№ 16, 17) и $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)}) + \text{Pd}_3\text{Sn}$ (образцы №№ 18, 20), а в одном сплаве (№ 25) помимо $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)})$ обнаружена фаза на основе соединения InPd_3 . Составы однофазных образцов, а также коноды двухфазных равновесий по данным МРСА (таблица 18) нанесены на рисунок 63. Результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 19. Из рисунка 68 видно, что объем элементарной ячейки фазы $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)})$ с ростом в ней содержания индия постепенно уменьшается.

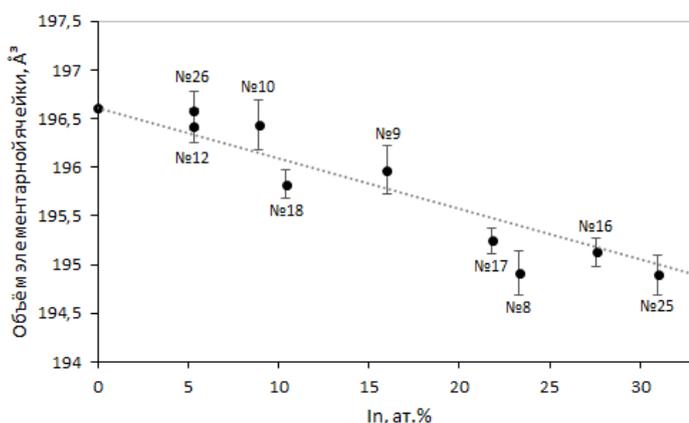


Рисунок 68. Зависимость объема элементарной ячейки фазы $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)})$ от содержания индия.

3.3. Термический анализ образцов систем Ag-Au-In , Ag-In-Pd , Ag-Pd-Sn , Au-Cu-In и In-Pd-Sn

Термодинамический расчет многокомпонентных систем позволяет описывать фазовые равновесия и свойства фаз во всем интервале составов и в широком диапазоне температур. Однако качество описания свойств системы напрямую зависит от корректности построенных моделей фаз, параметры которых желательно определять по экспериментальным данным, полученным при различных температурах. С этой целью ряд сплавов тройных систем Ag-Au-In , Ag-In-Pd , Ag-Pd-Sn , Au-Cu-In и In-Pd-Sn исследовался методом ДТА/ДСК. Полученные данные по температурам фазовых переходов были добавлены к имеющимся результатам по границам фазовых областей при температурах 500 и 800 °С. В качестве дополнительной информации были определены также энтальпии плавления некоторых фаз. Часть полученных данных использовалась в Разделе 3.4 при подборе температурных коэффициентов параметров взаимодействия моделей фаз, а оставшиеся – для верификации полученных описаний систем.

3.3.1. Система Ag–Au–In

В системе Ag–Au–In методом ДТА/ДСК было исследовано 5 образцов, отожженных при температуре 500 °С. Три образца принадлежали области гомогенности ζ -фазы, два – области гомогенности α -фазы (таблица 21). Термограммы образцов №№ 1 и 4 показаны на рисунке 69.

Таблица 21. Результаты ДТА/ДСК образцов системы Ag–Au–In

№	Состав сплава по результатам МРСА, ат.%			Фазовый состав	Температура, °С			Энтальпия плавления, Дж/моль
	Ag	Au	In		солидус	ликвидус	$L + \alpha = \zeta$	
1	23,7	65,6	10,7	α	692	885	-	9108
2	23,5	57,1	19,4	ζ	553	771	604	4151
3	48,6	32,6	19,8	ζ	616	798	616	4163
4	60,8	22,3	16,9	α	714	833	-	9222
5	56,0	17,5	26,5	ζ	561	693	648	6231

На термограммах образцов № 1 и 4 наблюдается только один пик, соответствующий плавлению α -фазы. Температура солидуса определялась по началу плавления на кривой нагрева, температура ликвидуса – по началу кристаллизации на кривой охлаждения (таблица 21). Полная сходимость максимумов пиков плавления на кривых нагрева и пиков кристаллизации на кривых охлаждения (рисунок 69) свидетельствует об отсутствии переохлаждения в исследуемых сплавах.

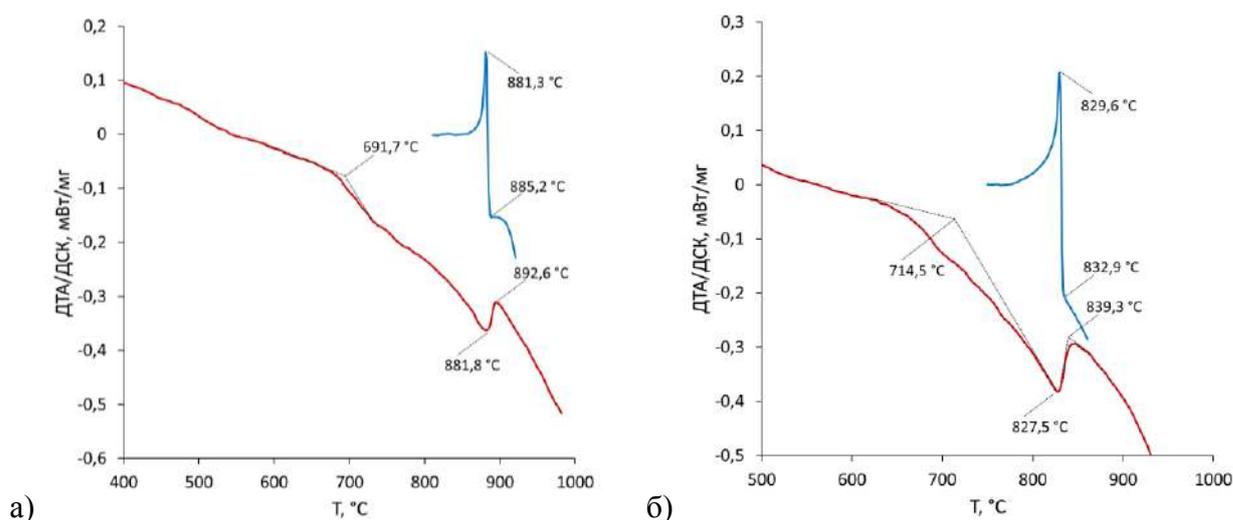


Рисунок 69. Термограммы образца № 1 (а) и № 4 (б): красная линия – нагрев, синяя – охлаждение.

Кривые плавления фазы ζ , образующейся в двойных системах Ag–In и Au–In по перитектической реакции $\zeta = \alpha + L$ при 670 и 641 °С соответственно, демонстрируют более сложный характер фазовых превращений. Так, в образце № 2 плавление ζ -фазы начинается при 553 °С (это граница $\zeta / (\zeta + L)$); острый пик при 604 °С соответствует моновариантному

равновесию $\zeta = \alpha + L$. Дальнейшее нагревание сопровождалось плавлением α -фазы, которое заканчивается при температуре 771 °С (рисунок 70,а). Похожая последовательность превращений происходит при плавлении образца № 5, однако все перечисленные процессы протекают при более высоких температурах. Термограмма образца № 3 отличается тем, что плавление ζ -фазы начинается сразу по перитектической реакции при 616 °С, затем происходит плавление образовавшейся α -фазы (рисунок 70,б).

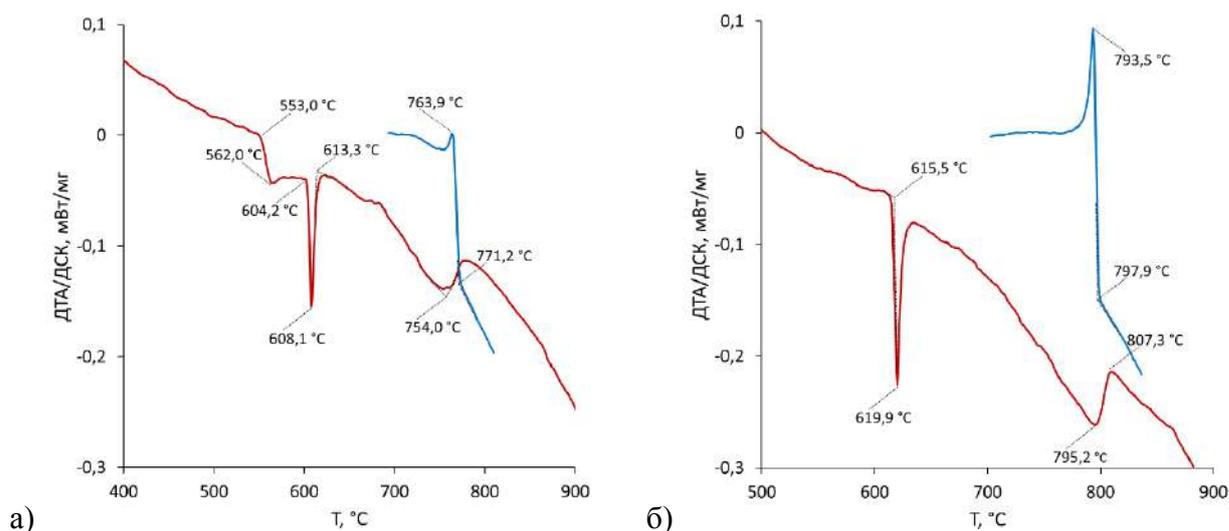


Рисунок 70. Термограммы образца №2 (а) и № 3 (б): красная линия – нагрев, синяя – охлаждение.

Помимо температур фазовых переходов, для всех образцов системы Ag–Au–In путем интегрирования сигнала плавления были получены энтальпии плавления α и ζ -фаз (таблица 21). Для образцов №№ 4 и 10 площадь пика на кривой нагрева соответствовала энтальпии процесса $\alpha \rightarrow L$. Под энтальпией плавления ζ -фазы подразумевается сумма энтальпий процессов протекающих при переходе $\zeta \rightarrow L$, т.е. $\zeta \rightarrow L + \zeta$, $\zeta \rightarrow L + \alpha$, $L + \alpha \rightarrow L$, соответственно энтальпия плавления ζ -фазы определялась по сумме площадей всех эффектов.

3.3.2. Система Ag–In–Pd

В системе Ag–In–Pd методом ДТА было исследовано 3 образца, принадлежащих при 500 °С к двухфазной области ($\alpha + \text{InPd}$). Составы всех образцов фактически находятся на общей коноде, соединяющей α -фазу состава Ag₈₇In₁₃ и соединение InPd состава In₄₅Pd₅₀Ag₅.

Результаты исследований суммированы в таблице 22. Термограммы всех образцов похожи, в качестве примера на рисунке 71 представлена термограмма двухфазного сплава №2.

Таблица 22. Результаты ДТА образцов системы Ag–Pd–In

№	Состав сплава по результатам МРСА, ат.%			Фазовый состав	Температура, °С		
	Ag	In	Pd		солидус	ликвидус	(α +InPd+L) \rightarrow (InPd+L)
1	47,1	28,0	24,9	α +InPd	804	884	-
2	71,3	19,4	9,3	α +InPd	771	871	825
3	12,9	40,3	46,8	α +InPd	752	1179	774

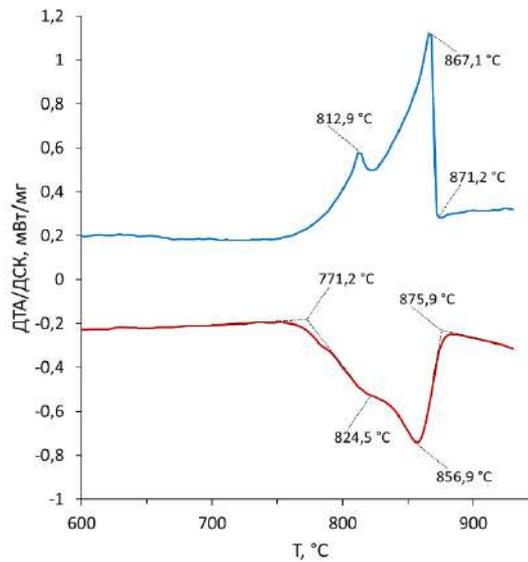


Рисунок 71. Термограммы образца №2: красная линия – нагрев, синяя – охлаждение.

На термограмме можно отметить два накладывающихся друг на друга пика. 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 свидетельствует об отсутствии переохлаждения, а равенство площадей пиков – об обратимости процессов.

3.3.3. Система Ag–Pd–Sn

Методом ДТА в системе Ag–Pd–Sn исследовано 3 образца, отожженных при температуре 500 °С. Составы образцов практически лежат на одной коноде, соединяющей α -фазу и фазу γ -Pd₂Sn. Результаты исследования представлены в таблице 23.

Таблица 23. Результаты МРСА и ДТА образцов системы Ag–Pd–Sn

№	Состав сплава по результатам МРСА, ат.%			Фазовый состав	Температура, °С		
	Ag	Pd	Sn		солидус	ликвидус	Другие переходы
10	49,3	26	24,7	$\alpha + \text{PdSn} + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$	684	1041	826
11	59,8	20,6	19,6	$\alpha + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$	725	980	867
12	74,9	10,4	14,7	$\alpha + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$	711	879	839

Термограмма плавления трехфазного образца №10 представлена на рис 72,а. Можно отметить сильный эндотермический эффект при 684°С, который с учетом данных по фазовым равновесиям двойных и тройных систем и того факта, что при более высоких температурах термограмма образца №10 становится похожей на термограммы двухфазных образцов №11 и 12, можно отнести к эвтектической реакции, при которой происходит плавление фазы PdSn. Далее, при температуре ~696 °С происходит плавление α фазы, потом следует широкая область трехфазного равновесия $\alpha + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn} + \text{L}$. При температуре 825 °С начинается плавление $\gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$, которое заканчивается при температуре 1041°С.

Термограммы образцов № 11 и № 12, относящихся двухфазной области $\alpha + \gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$, очень похожи и характеризуются последовательным плавлением фаз, находящихся в равновесии, вначале плавится α фаза, затем фаза на основе соединения $\gamma\text{-Pd}_2\text{Sn}$. В качестве примера на рисунке 72,б представлена термограмма образца №11.

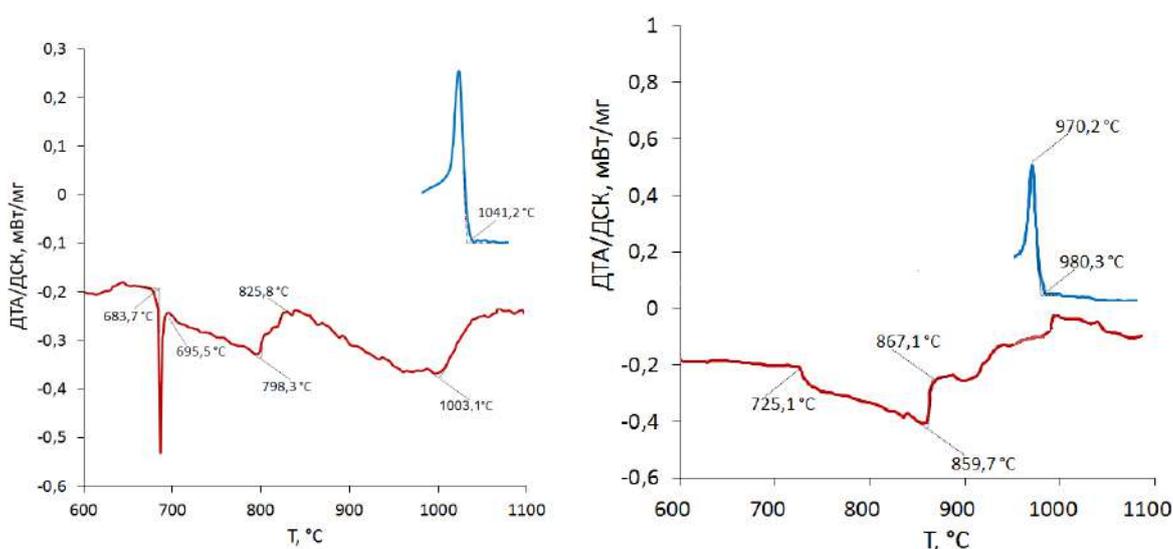


Рисунок 72. Термограммы образцов № 10 (а) и № 11 (б): красная линия – нагрев, синяя – охлаждение.

3.3.4. Система Au–Cu–In

В системе Au–Cu–In были исследовано 7 образцов, отожженных при 500 °С. Фазовый состав образцов и температуры фазовых переходов представлены в таблице 24.

Таблица 24. Результаты МРСА и ДТА образцов системы Au–Cu–In

№	Состав сплава по результатам МРСА, ат.%			Фазовый состав	Температура, °С		
	Au	Cu	In		солидус	ликвидус	Другие переходы
1	65,6	19,7	14,7	α	525	728	-
2	57,0	28,8	14,2	α	503	726	-
3	42,6	42,9	14,5	$\alpha+\gamma$	510	752	434 554
4	17,4	52,3	30,3	γ	623	637	341 456
5	16,7	47,7	35,6	η'	602	623	-
6	28,7	37,0	34,3	η'	559	582	-
7	25,0	47,3	27,7	γ	575	602	-

Кривые нагрева однофазных образцов № 1 и № 2 очень похожи и отличаются только температурами начала плавления α -фазы – 525 и 503 °С соответственно (термограмма образца № 1 представлена на рисунке 73). На обеих термограммах в широком интервале температур реализуется область двухфазного равновесия ($\alpha + L$), плавление α -фазы заканчивается выше 700 °С. Температуры ликвидуса α -фазы (таблица 24) определены по кривым охлаждения.

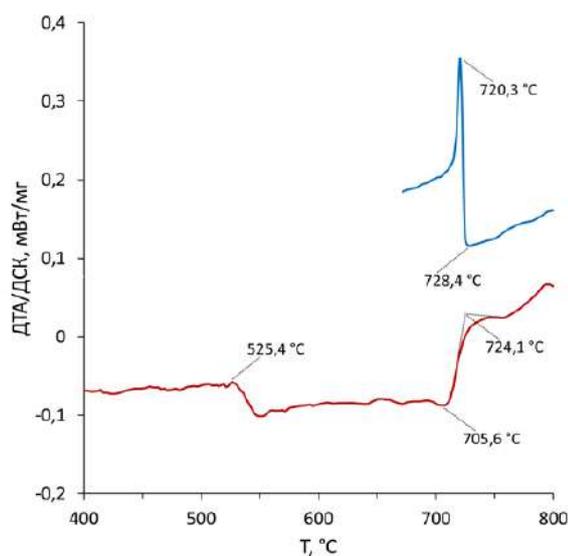


Рисунок 73. Термограммы образца №1: красная линия – нагрев, синяя – охлаждение.

Кривые плавления образцов № 4 и № 5 из областей гомогенности γ - и η' -фаз представлены на рисунке 74. Температуры солидуса определялись по кривым нагрева, ликвидуса – по кривым охлаждения. Два твердофазных перехода, на термограмме образца № 4 соответствуют превращениям $\gamma / (\gamma + \delta)$ при 456 °С и $(\gamma + \delta + \alpha) / (\delta + \alpha)$ при 341 °С.

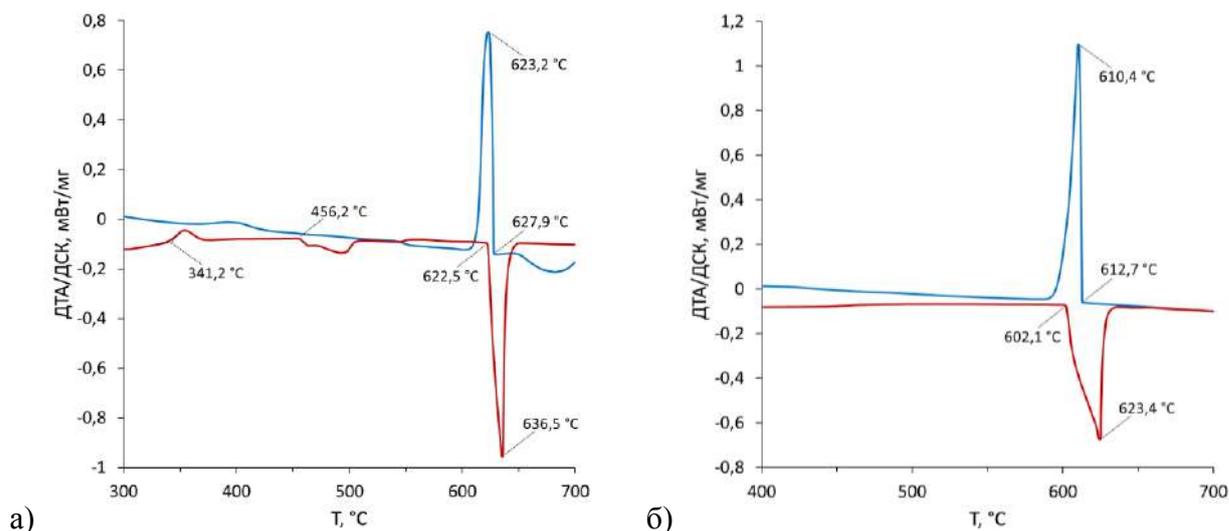


Рисунок 74. Термограммы образцов № 4 (а) и № 5 (б): красная линия – нагрев, синяя – охлаждение.

Термограмма двухфазного образца № 3 представлена на рисунке 75. На ней отмечается ряд эффектов. Первый из них – твердофазное превращение при 434 °С, затем следует плавление фазы γ при 510 °С с образованием трехфазного равновесия $\alpha + \gamma + L$. При 554 °С начинается плавление α -фазы, которое заканчивается при 752 °С. Кривая охлаждения образца полностью повторяет кривую нагрева.

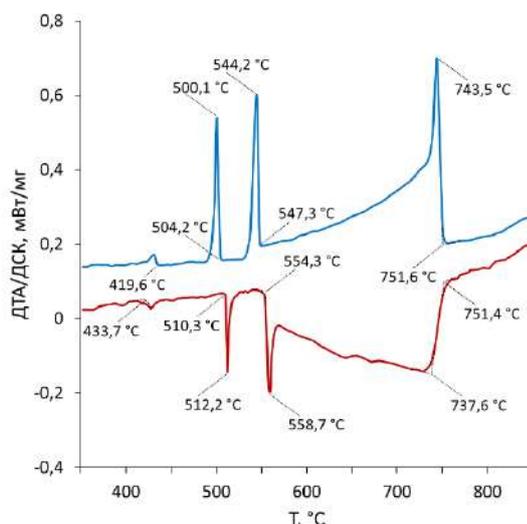


Рисунок 75. Термограммы образца №3: красная линия – нагрев, синяя – охлаждение.

3.3.5. Система In–Pd–Sn

Для исследования системы In–Pd–Sn методом ДТА/ДСК было выбрано 4 отожженных при 500 °С образца, составы которых лежат на луче, соединяющем чистый палладий и эквиатомный состав системы In–Sn (рисунок 52,б). Результаты исследований представлены в таблице 25.

Температуры фазовых превращений в сплавах системы In–Pd–Sn определялись по началу эффектов на кривых нагрева, поскольку при охлаждении этих образцов наблюдалось явное переохлаждение (рисунок 76).

Таблица 25. Результаты МРСА и ДТА образцов системы Pd–In–Sn

№ ¹	Фазовая область	Состав сплава по результатам МРСА, ат.%			Температура, °С		
		Pd	In	Sn	солидус	ликвидус	другие переходы
2	$\alpha + \tau_1$	80,8	9,7	9,6	1333	1356	1054
6	τ_1	76,3	10,4	13,3	1335	1378	619 1055
9	$\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)})$	68,5	16,0	15,5	1269	1308	1094
11	$\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)})$ + $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$	62,4	18,9	18,7	990	1278	1058 1213

Термограммы образцов № 2 и 6 представлены на рис. 76 а,б. При нагревании образца №2 в начале наблюдается эндотермический эффект при температуре 1054 °С, при 1333 происходит плавление образца, которое заканчивается при 1356°С.

На термограмме образца № 6 при температуре 619 °С наблюдается эффект, соответствующий переходу $\tau_1 \rightarrow (\tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn})$. Это подтверждается тем фактом, что отожжённый при 800 °С образец № 6 кроме τ_1 -фазы содержал соединение Pd_3Sn (Раздел 3.2.2.1). При 1055 °С наблюдается небольшой эндотермический эффект, после которого при ~1333°С происходит плавление образца.

¹ Сохранена нумерация образцов, показанная на рисунке 52,б

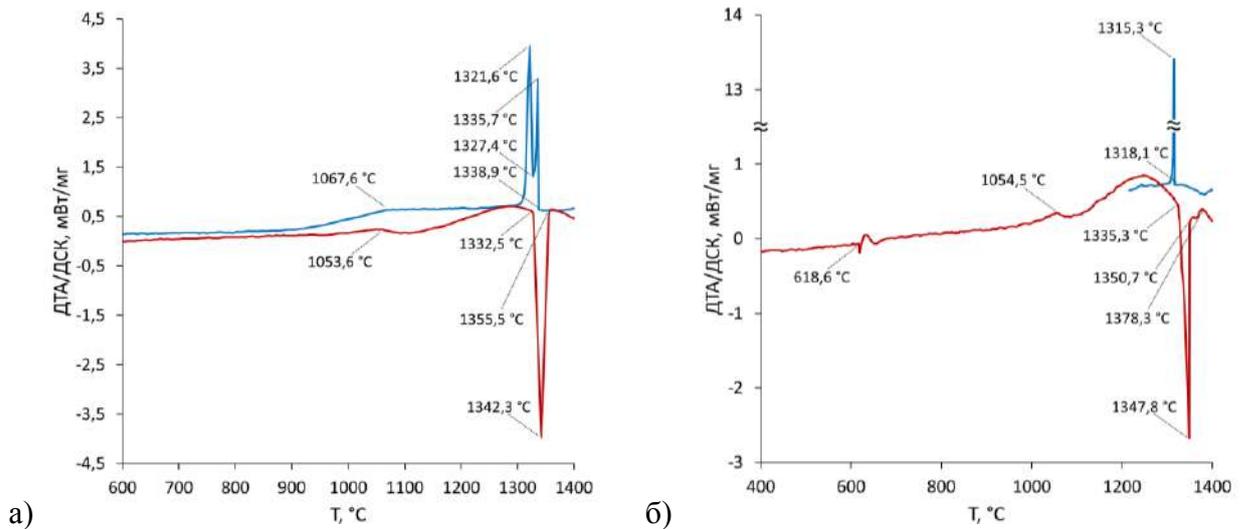


Рисунок 76. Термограммы нагрева образцов № 2 (а), № 6 (б) красная линия – нагрев, синяя – охлаждение.

3.4. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в двойных и тройных системах

Построение моделей фаз тройных систем и нахождение их параметров в значительной мере определяется качеством термодинамического моделирования фаз чистых компонентов и ограничивающих двойных систем. Естественно, что для расчета многокомпонентных систем нужны согласованные описания двойных граничных систем и совместимые модели изоструктурных фаз. Однако, как показано в Разделе 2.4 в уже имеющихся расчетах довольно часто использованы разные значения параметров стабильности одних и тех же компонентов в фазах с одинаковыми структурами, а также несовместимые модели изоструктурных фаз в различных системах. В таких случаях перед расчетом тройных систем необходимо выполнить пересмотр и унификацию имеющихся описаний граничных двойных систем и выбрать модель экстраполяции свойств фаз двойных систем в тройные.

3.4.1. Термодинамические модели фаз

Для описания проникновения интерметаллических фаз двойных систем в тройные необходимо расширение описывающих их моделей, учитывающее, в какие подрешетки их структуры попадают атомы растворяемого компонента.

В случае фаз, область существования которых в тройной системе распространяется вдоль изоконцентраты какого-либо компонентов, принимали, что третий компонент находится только в одной подрешетке. Например, модель δ -фазы в системе Au–Cu–In имеет вид $(\text{Au}, \text{Cu})_{0,7}\text{In}_{0,3}$.

При построении моделей фаз, области гомогенности которых не соответствуют фиксированной концентрации какого-либо элемента, третий компонент вводился во все

подрешетки. Например, для соединения Pd_3Sn в системе Ag-Pd-Sn была применена модель $(\text{Ag, In, Pd})_{0,75}(\text{Ag, In, Pd})_{0,25}$. В подобных случаях количество потенциально возможных параметров очень велико, поэтому в расчете учитывалось минимальное их количество, достаточное, чтобы воспроизвести экспериментально установленные фазовые границы.

3.4.2. Пересмотр термодинамических описаний двойных систем

Как следует из заключения по Литобзору (Раздел 2.5), в имеющихся расчетах систем Au-In , Cu-In и In-Sn были использованы устаревшие значения параметров стабильности компонентов $G_{\text{In}}^{\text{FCC_A1}}$, $G_{\text{Sn}}^{\text{TET_ALPHA1}}$ и $G_{\text{In}}^{\text{BCT_A5}}$, а изоструктурные γ -фазы в системах Au-In и Cu-In , а также фазы Pd_2Sn и InPd_2 в системах Pd-Sn и In-Pd , описывались разными моделями. Поэтому расчеты двойных систем Au-In , Cu-In и In-Sn были пересмотрены. Кроме того, в процессе расчета тройной системы Ag-In-Pd стало очевидно, что пересмотра требует и расчет системы Ag-Pd .

Соединение βInPd_3 , имеющее кристаллическую структуру типа Al_3Ti , в системе In-Pd описано моделью фиксированного состава $(\text{In})_{0,26}(\text{Pd})_{0,74}$. Однако в тройных системах In-Pd-Sn и Ag-In-Pd обнаружены тройные соединения τ_1 , которые имеют такую же кристаллическую структуру и должны быть описаны той же моделью. В отличие от двойной фазы βInPd_3 , содержание переходных металлов в них варьирует в интервале 20–25 ат.%. Чтобы воспроизвести экспериментально установленную область гомогенности фазы τ_1 в тройной системе In-Pd-Sn , модель двойной фазы βInPd_3 необходимо было модифицировать.

3.4.2.1. Система Ag-Pd

Выполненный в настоящей работе расчет диаграммы состояния системы Ag-Pd по параметрам [46] показал расслоение ГЦК твердого раствора при температурах ниже 600 К, которое экспериментально не наблюдается (рисунок 77). Наличие подобного расслоения представляется маловероятным, поскольку в системе наблюдается отрицательное отклонение от идеальности. Кроме того, при использовании этих данных для расчета тройных систем, например, Ag-In-Pd , фиктивное расслоение ГЦК твердого раствора начинается уже при более высоких температурах (723 К). Поэтому термодинамическое описание системы Ag-Pd нуждается в пересмотре. В новом расчете этой системы необходимо также учесть не учтенные [46] результаты экспериментальных измерений термодинамических свойств фаз [47, 55, 56].

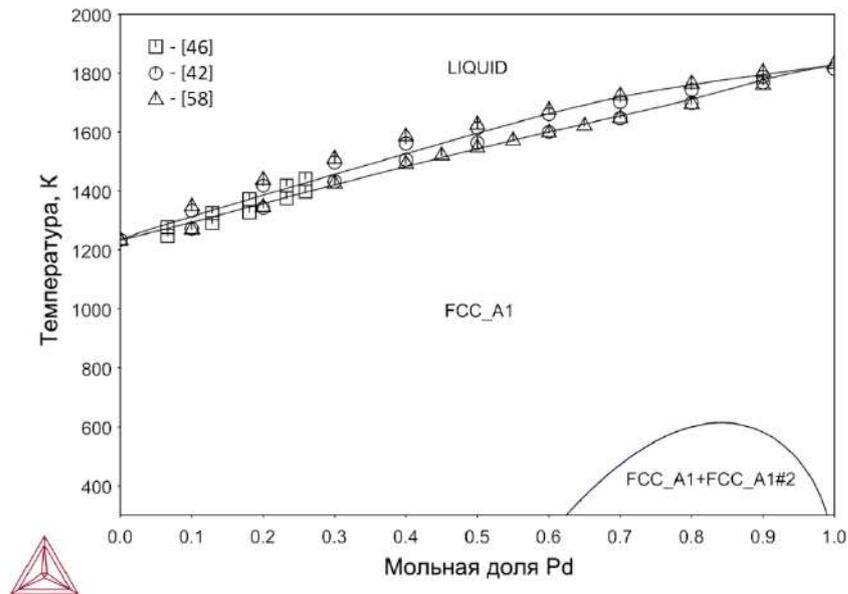


Рисунок 77. Рассчитанная по описанию [46] диаграмма состояния системы Ag–Pd

Для нахождения новых значений параметров моделей фаз системы Ag–Pd использовались следующие экспериментальные данные:

- температуры ликвидуса и солидуса [42, 46, 58];
- энтальпии образования расплава [46] и ГЦК-твердого раствора [48, 49];
- активности серебра [52, 53] и палладия [50, 54] в ГЦК твердом растворе.

Данные по активности серебра [51] не включались в оптимизацию, поскольку автор указывал на дрейф значений ЭДС в ходе его экспериментов, что ставит под сомнение их равновесность. Авторы предыдущих расчетов [41, 57] также отмечали, что эти данные несовместимы с результатами других исследований термодинамических свойств.

Поскольку принятые в настоящее время в CALPHAD-расчетах термодинамические описания элементов справедливы только выше стандартной температуры 298,15 К, непосредственное сравнение экспериментальной низкотемпературной теплоемкости сплава $\text{Ag}_{69.7}\text{Pd}_{30.3}$ [56] с результатами расчета не представляется возможным. Однако результаты [56] были использованы для проверки применимости правила Неймана-Коппа и результатов оптимизации системы Ag–Pd.

Сравнение экспериментальных теплоемкостей сплава $\text{Ag}_{69.7}\text{Pd}_{30.3}$ для температур выше 283К с усреднёнными по составу теплоёмкостями компонентов показало, что стандартное отклонение их разности от нуля в интервале температур 283–560 К равно $0,14 \text{ Дж/моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Учитывая, что средняя погрешность экспериментальной теплоемкости сплава составляет $0,06 \text{ Дж/моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [56], можно утверждать, что результаты находятся в хорошем согласии. Следовательно, использование модели с нулевой избыточной теплоемкостью, т.е. с линейной температурной зависимостью параметров взаимодействия, вполне корректно.

Кроме того, по первичным данным, предоставленным авторами [56], путем численного интегрирования C_p/T с использованием правила трапеций была рассчитана избыточная энтропия сплава $Ag_{69.7}Pd_{30.3}$ при температуре 560 К, значение которой составило $S^{xs}(560K) = 56.23$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Полученный результат в комбинации с энтропиями компонентов, взятыми для серебра из [220], а для палладия из [221], дает значение избыточной энтропии образования сплава $Ag_{69.7}Pd_{30.3}$ $\Delta_f S^{xs}(560K) = -1,37$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Это значение полностью согласуется со значением энтропии образования сплава $Ag_{69.7}Pd_{30.3}$, полученным авторами [56] при 450К ($-1,4$ Дж моль⁻¹·К⁻¹), что свидетельствует об отсутствии заметной температурной зависимости этой величины. Оно было использовано для независимой проверки результатов оптимизации системы.

При оптимизации данным по ликвидусу [46] и энтальпиям образования расплава [47] был присвоен вес 1,4. Все остальные данные использовались с весом 1.

В качестве начальных приближений для расплава были взяты параметры из [46], а для ГЦК-твердого раствора – из [57].

Использование данных [55] по активности серебра в ГЦК твердом растворе приводило либо к расходимости расчета, либо к значительному ухудшению описания остальных данных и появлению фиктивных областей расслоения ГЦК-фазы. После нескольких неудачных попыток результаты [55] были исключены из оптимизации.

В результате оптимизации были получены следующие параметры моделей расплава и ГЦК-твердого раствора:

$${}^0L_{Ag,Pd}^{Liquid} = -18794 + 8,9181 \cdot T;$$

$${}^1L_{Ag,Pd}^{Liquid} = -17496 + 0,3643 \cdot T;$$

$${}^0L_{Ag,Pd:Va}^{FCC_A1} = -20246 + 8,56238 \cdot T;$$

$${}^1L_{Ag,Pd:Va}^{FCC_A1} = -11320 - 3,67463 \cdot T.$$

Рассчитанная диаграмма состояния представлена на рисунке 78. Можно отметить, хорошее согласие с экспериментальными данными, особенно с [46], которым при оптимизации были даны большие веса. Кроме того, из рисунка видно, что нежелательное расслоение ГЦК твердого раствора на рассчитанной диаграмме не появляется.

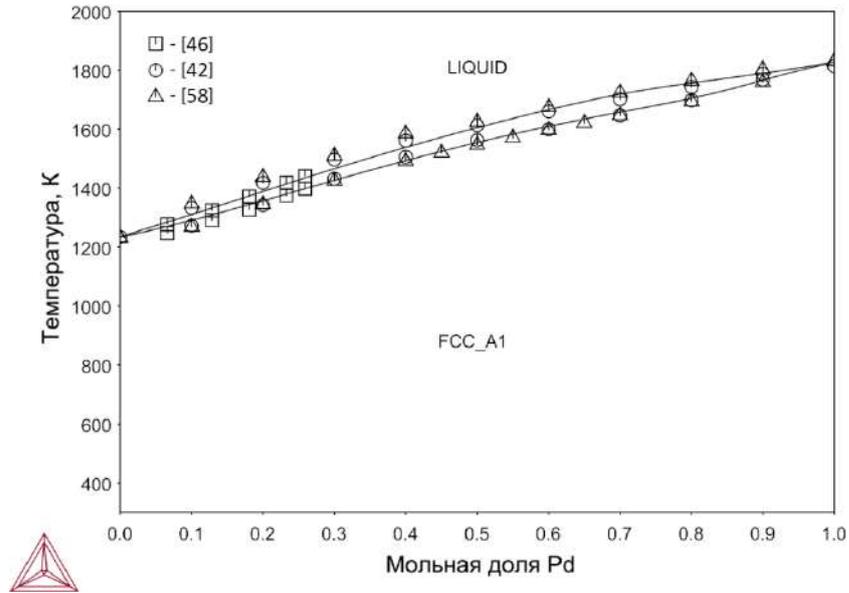


Рисунок 78. Рассчитанная диаграмма состояния системы Ag–Pd

На рисунке 79 представлены рассчитанные энтальпии образования расплава (70,а) и ГЦК-твердого раствора (70,б) в сравнении с соответствующими экспериментальными данными. На графиках представлены также результаты предыдущих расчетов. Видно, что выполненный в настоящей работе расчет находится в хорошем согласии с экспериментом и лучше описывает энтальпии образования ГЦК-фазы, чем расчет [57]. Рассчитанная [57] зависимость энтальпии образования от состава в области 50–100 ат.% Pd выпукла вверх, что, вероятнее всего, и привело к появлению фиктивного низкотемпературного расслоения ГЦК-твердого раствора в области, богатой палладием.

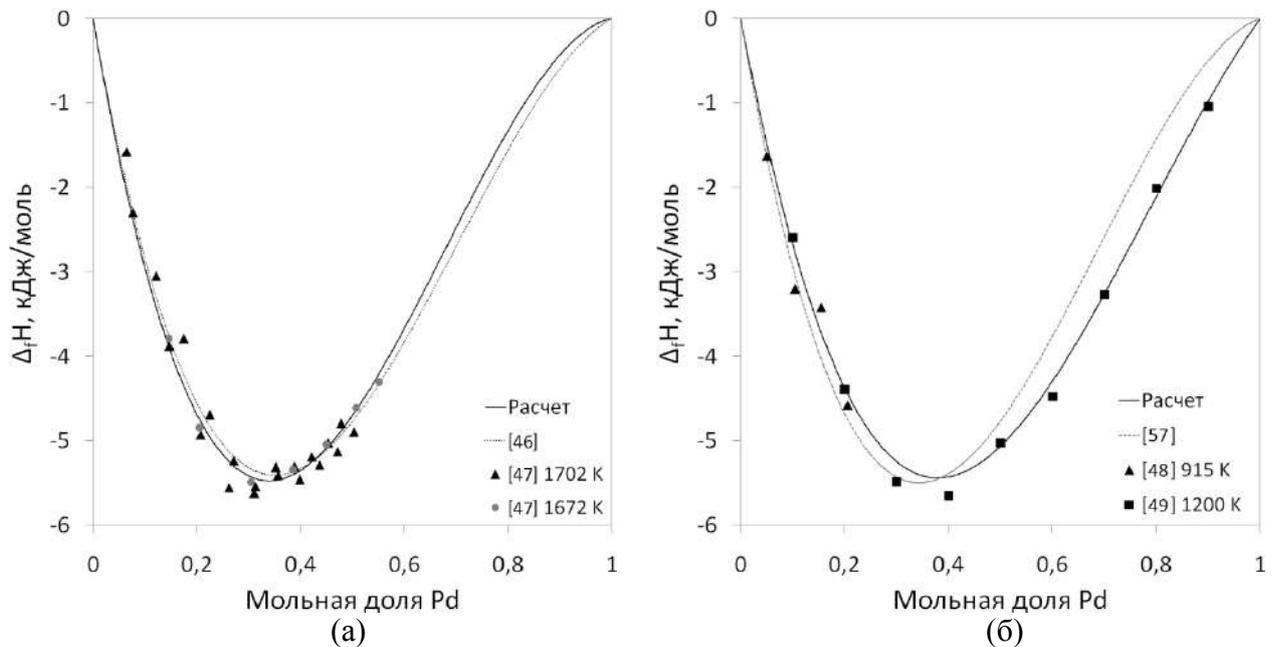


Рисунок 79. Энтальпия образования расплава (а) и ГЦК-твердого раствора (б)

На рисунке 80 приведено сравнение рассчитанных и экспериментальных значений активностей обоих компонентов в ГЦК фазе. Можно отметить хорошее согласие расчета с данными по активности серебра. Рассчитанная активность палладия описывает данные [50, 54] несколько хуже, но общее согласие можно считать вполне удовлетворительным.

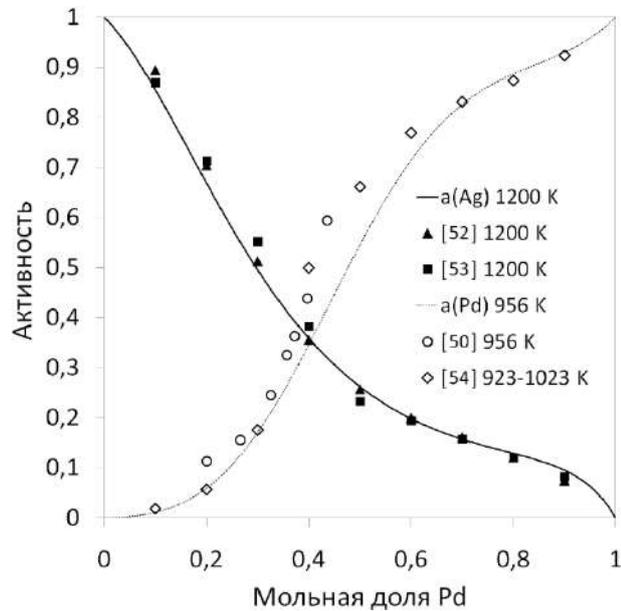


Рисунок 80. Рассчитанные и экспериментальные значения активности компонентов в ГЦК-фазе

Для дополнительной оценки адекватности расчета по полученным в настоящей работе параметрам была рассчитана избыточная энтропия образования $\Delta_f S^{Xs}$ сплава $Ag_{69.7}Pd_{30.3}$ при 560 К. Отличие полученного значения $-1,52$ Дж моль $^{-1} \cdot K^{-1}$ от определенного по экспериментальным значениям теплоемкости $-1,37$ Дж моль $^{-1} \cdot K^{-1}$ [56]) не превышает погрешности как экспериментальных данных, так и расчетов. Значение $\Delta_f S^{Xs}$ не использовалось при оптимизации, поэтому согласие рассчитанных и экспериментальных значений подтверждает правильность описания не только фазовых границ, но и значений термодинамических функций ГЦК фазы. Следует также отметить, что энтропия образования, рассчитанная по данным [57], дает значение $\Delta_f S^{Xs} = -1,72$ Дж моль $^{-1} \cdot K^{-1}$, что несколько больше отличается от экспериментальных данных.

3.4.2.2. Система Au–In

В расчете системы Au–In [105] параметры стабильности чистых компонентов были приняты по [40]. В современной базе данных для чистых компонентов [83] параметр стабильности In в ГЦК-структуре G_{In}^{FCC-A1} изменен. В связи с этим параметры взаимодействия индия и золота в ГЦК-твердом растворе были пересчитаны.

Как уже отмечалось, в системах Au–In и Cu–In использованы неодинаковые модели γ -фазы со структурой γ -латуни: $(Au)_{0.69231}(Au, In)_{0.23077}(In)_{0.07692}$ [105] и $(Cu)_{0.654}(Cu, In)_{0.115}(In)_{0.231}$

[117]. Модель, предложенная в [117], дает более широкие пределы возможного содержания индия в этой фазе (до 34,6 ат. % In), что значительно лучше согласуется с экспериментальными данными для тройной системы Au–Cu–In [173]. Поэтому она была выбрана для описания γ -фазы в тройной системе. Для корректировки термодинамического описания системы Au–In потребовалось определить значения энергий Гиббса новых квазикомпонентов $(\text{Au})_{0,654}(\text{Au})_{0,115}(\text{In})_{0,231}$, $(\text{Au})_{0,654}(\text{In})_{0,115}(\text{In})_{0,231}$ и регулярного параметра взаимодействия Au и In во второй подрешетке модели.

Оптимизация параметров взаимодействия в ГЦК-фазе и параметров для новой модели γ -фазы выполнялась на модуле PARROT пакета Thermo-Calc с использованием рекомендованных экспериментальных данных из [222]. При этом параметры моделей остальных фаз системы оказалось возможным оставить без изменения.

В таблице 26 представлены рассчитанные невариантные равновесия с участием ГЦК-твердого раствора и γ -фазы. Там же приведены соответствующие экспериментальные данные [222] и значения, полученные [105]. Как видно, расхождение результатов по температурам не превышает 3 градуса, а по составу – 1 ат.%. Параметры моделей фаз приведены в таблице 27.

Таблица 26. Координаты невариантных равновесий с участием ГЦК-твердого раствора и γ -фазы в системе Au–In.

Равновесие	Состав, ат.% In			Температура, °C	Ссылка
L + FCC = DHCP	24	12,5	14,2	649,25	[222]
	21,42	12,73	13,73	674,74	[105]
	22,45	13,79	14,48	649,14	Расчет
L + Au ₃ In = γ	29,7	25	28,8	487	[222]
	29,33	25,00	29,00	482,58	[105]
	28,99	25,00	28,77	486,54	Расчет
L = γ + ψ	35	31,4	35,3	456,5	[222]
	34,42	30,46	36,33	452,33	[105]
	34,75	31,32	36,47	453,93	Расчет
γ = Au ₃ In + ψ	30,7	30,4	36,7	364,5	[222]
	30,56	30,00	37,04	364,51	[105]
	31,13	30,00	37,05	364,36	Расчет

$\gamma = \text{Au}_3\text{In} + \text{Au}_7\text{In}_3$	30,3	25	30	374,6	[222]
или	30,03	25,00	30,00	376,49	[105]
$\gamma + \text{Au}_3\text{In} = \text{Au}_7\text{In}_3$	29,53	25,00	30,00	374,63	Расчет

Таблица 27. Параметры моделей ГЦК-твердого раствора и γ -фазы системы Au–In.

Фаза	Параметр, Дж/моль
α (FCC_A1)	${}^0L_{(\text{Au},\text{In})}^{\text{FCC}_A1} = -48656.978 + 46.3922 \cdot T - 6.8117 \cdot T \cdot \ln(T)$
	${}^1L_{(\text{Au},\text{In})}^{\text{FCC}_A1} = 497.026$
γ	$G_{(\text{Au}:\text{Au}:\text{In})}^Y = -8849.2 - 3.2738 \cdot T + 0.769 \cdot \text{GHSEAU} + 0.231 \cdot \text{GHSERIN}$
	$G_{(\text{Au}:\text{In}:\text{In})}^Y = -12804.41 - 3.511 \cdot T + 0.654 \cdot \text{GHSEAU} + 0.346 \cdot \text{GHSERIN}$
	${}^0L_{(\text{Au}:\text{Au}:\text{In}:\text{In})}^Y = -1197.05$

3.4.2.3. Система Cu–In

Как уже указывалось, в имеющемся расчете системы Cu–In [117] использовался устаревший параметр стабильности ГЦК-In [40]. Использование вместо него значения, предложенного [83], не привело к заметным изменениям рассчитанной диаграммы состояния и свойств фаз системы, поэтому значения всех остальных параметров моделей [117] были сохранены.

3.4.2.4. Система In–Pd

Тройные фазы τ_1 , образующиеся в системах Ag–In–Pd и In–Pd–Sn, изоструктурны фазе 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 фазы со структурой Al_3Ti (βInPd_3 и τ_1) была заменена на $(\text{Pd})_{0.74}(\text{In},\text{Pd})_{0.26}$. Параметры стабильности $G_{\text{In}:\text{Pd}}^{\beta\text{InPd}_3}$ и $G_{\text{Pd}:\text{Pd}}^{\beta\text{InPd}_3}$ и параметр взаимодействия $L_{\text{In},\text{Pd}:\text{Pd}}^{\beta\text{InPd}_3}$ модели $(\text{Pd})_{0.74}(\text{In},\text{Pd})_{0.26}$ фазы βInPd_3 подбирались в процессе совместной оптимизации систем In–Pd и In–Pd–Sn. Новая модель должна была сохранить описание температур и составов невариантных равновесий с участием βInPd_3 в двойной системе In–Pd. При этом параметры других фаз системы In–Pd остались неизменными.

3.4.2.5. Система In–Sn

Как отмечалось в Литературном обзоре (Раздел 2.4.9), расчет системы In–Sn [154] хорошо воспроизводит как фазовые равновесия, так и термодинамические свойства фаз. Однако в базе данных [83] приведены новые значения для параметров стабильности олова в структуре типа In (TET_ALPHA1) и индия в структуре $\beta\text{-Sn}$ (BCT_A5), поэтому в настоящей работе имеющийся расчет системы In–Sn был пересмотрен.

Как и в других системах, при учете новых параметров стабильности $G_{Sn}^{TET_ALPHA1}$ и $G_{In}^{BCT_A5}$ хорошего согласия с экспериментом удалось добиться, варьируя только параметры взаимодействия индия и олова в этих фазах, а параметры других фаз остались неизменными. Оптимизация параметров β -фазы и твердого раствора на основе олова проводилась на модуле PARROT с использованием экспериментальных данных о фазовых границах и координатах невариантных равновесий [141, 223, 224, 225].

На рисунке 81 представлена рассчитанная по полученным параметрам диаграмма состояния системы In–Sn. Видно, что рассчитанные фазовые границы находятся в весьма удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными.

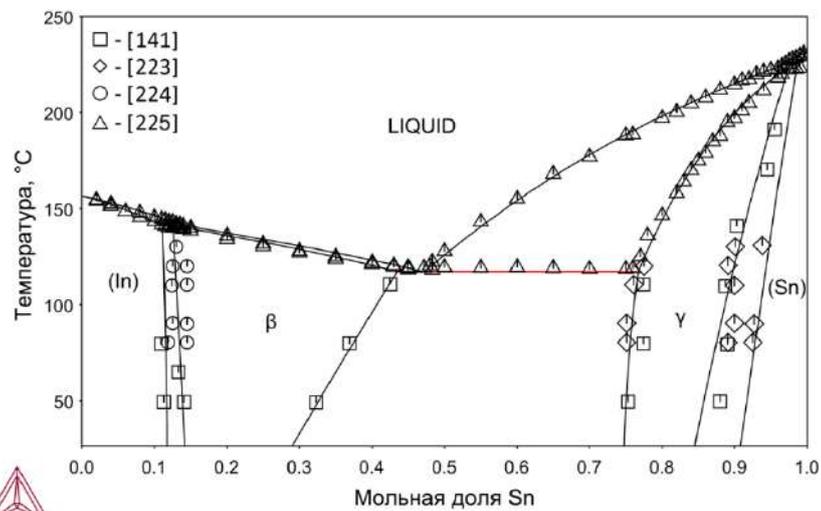


Рисунок 81. Диаграмма состояния системы In–Sn, рассчитанная по параметрам, полученным в настоящей работе.

Полученные параметры:

$${}^0L_{In,Sn}^{TET_ALPHA1} = -1003 - 2,4 \cdot T$$

$${}^1L_{In,Sn}^{TET_ALPHA1} = -406 + 0,479 \cdot T$$

$${}^0L_{In,Sn}^{BCT_A5} = -5297 + 10,3 \cdot T$$

3.4.2.5. Система Pd–Sn

В системах Pd–Sn и In–Pd для описания фаз Pd_2Sn и $InPd_2$ со структурой Co_2Si применялись различные модели. В системе Pd–Sn для этой фазы предложена одноподрешеточная модель $(Pd_2Sn)_1$ [171], в системе In–Pd – двухподрешеточная $(Pd)_{0,667}(In)_{0,333}$ [140]. Поскольку экспериментально установлено (Раздел 3.2.2), что в тройной системе Pd–In–Sn эти фазы образуют непрерывный раствор, их модели были приведены в соответствие. С этой целью в системе Pd–Sn модель фазы Pd_2Sn изменили на $(Pd)_{0,667}(Sn)_{0,333}$, при этом значение параметра стабильности квазикомпонента определили как: $G_{(Pd:Sn)}^{Pd_2Sn} = 1/3 G_{Pd_2Sn}^{Pd_2Sn}$.

3.4.3. Выбор модели экстраполяции свойств двойных систем в тройные

После того как были получены взаимно согласованные описания двойных граничных систем (Раздел 3.4.1), в настоящем исследовании решалась задача выбора модели экстраполяции свойств двойных систем в тройные.

Все тройные системы, кроме Pd–In–Sn, состоят из двух благородных металлов и одного легкоплавкого *p*-металла, а последняя – из палладия и двух непереходных металлов. Во всех случаях взаимодействия в двух граничных системах (благородный металл – (In, Sn)) значительно отличаются от взаимодействий в третьей (два благородных или два непереходных металла), поэтому хорошие результаты может показать несимметричная модель Тупа. Однако симметричная модель Муггиану более простая, распространённая [192] и имеет лучшую программную поддержку. В частности, в пакете Thermo-Calc она является единственной, которая реализована для систем с 4 и более компонентами. При учете тройных взаимодействий эта модель дает хорошие результаты в самых различных системах.

Для того чтобы выяснить, имеет ли несимметричная модель Тупа существенное преимущество при описании исследуемых в настоящей работе систем по сравнению с более простой и общепринятой симметричной моделью Муггиану, возможности обеих моделей были сопоставлены на примере тройных систем Ag–Au–In и Au–Cu–In. Этот выбор обусловлен тем, что в первой из них (Ag–Au–In) в широком интервале температур и составов в равновесиях участвуют только неупорядоченные фазы: fcc, hcp, dhcp и расплав, а в системе Au–Cu–In, помимо обширных областей существования неупорядоченных фаз, имеются, хотя и ограниченные, экспериментальные данные по термодинамическим свойствам: определен химический потенциал индия в сплавах золота и серебра до содержания индия 5 % [102].

3.4.3.1. Система Ag–Au–In

Принятые описания двойных граничных систем включают только устойчивые в этих системах фазы. Для термодинамического расчета тройной системы Ag–Au–In было необходимо оценить параметры нескольких виртуальных фаз.

При оценке параметра стабильности серебра в dhcp-структуре ориентировались на значение G_{Au}^{dhcp} [104], которое практически равно среднему арифметическому между G_{Au}^{hcp} и G_{Au}^{fcc} . Однако, чтобы фаза dhcp не появлялась на стабильной диаграмме системы Ag–In, G_{Ag}^{dhcp} было оценено как:

$$G_{Ag}^{dhcp} = 2/3 G_{Ag}^{hcp} + 1/3 G_{Ag}^{fcc}$$

Параметры взаимодействия для виртуальных hcp и dhcp фаз системы Ag–Au сначала приняли равным соответствующему параметру для ГЦК-фазы. Впоследствии они были

незначительно изменены для достижения лучшего описания равновесий между ГЦК и ГПУ фазами в тройной системе Ag–Au–In.

Параметр взаимодействия для виртуальной dhcp-фазы двойной системы Ag–In был оценен так, чтобы ее энергия Гиббса была приближенно равна среднему арифметическому между соответствующими величинами для ГЦК- и ГПУ-фаз. Оцененные значения параметров двойных виртуальных фаз приведены в таблице 28.

Таблица 28. Значения параметров моделей виртуальных фаз

Фаза	Параметр	Значение
α_1 (DHCP)	G_{Ag}	$GHSEERAG + 200 + 0,2 \cdot T$
	${}^0L_{Ag,Au:Va}$	-16600
	${}^0L_{Ag,In:Va}$	$-12500 + 6 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,In:Va}$	$-46500 + 3 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,In:Va}$	+20000
ζ (HCP_A3)	${}^0L_{Ag,Au:Va}$	-16600

С полученными параметрами двойных фаз был выполнен расчет тройной системы Ag–Au–In с использованием экстраполяции по Муггиану и Тупу. Результаты расчета фазовых равновесий при температуре 500 °С представлены на рисунке 82. Без параметров тройных взаимодействий экстраполяция по Муггиану давала качественно неверные результаты. Модель Тупа хорошо описывала равновесия с участием твердых фаз fcc, hcp и dhcp при температуре 500 °С. Однако равновесия с участием жидкости при этой температуре, а также температуры плавления всех фаз воспроизводились неудовлетворительно.

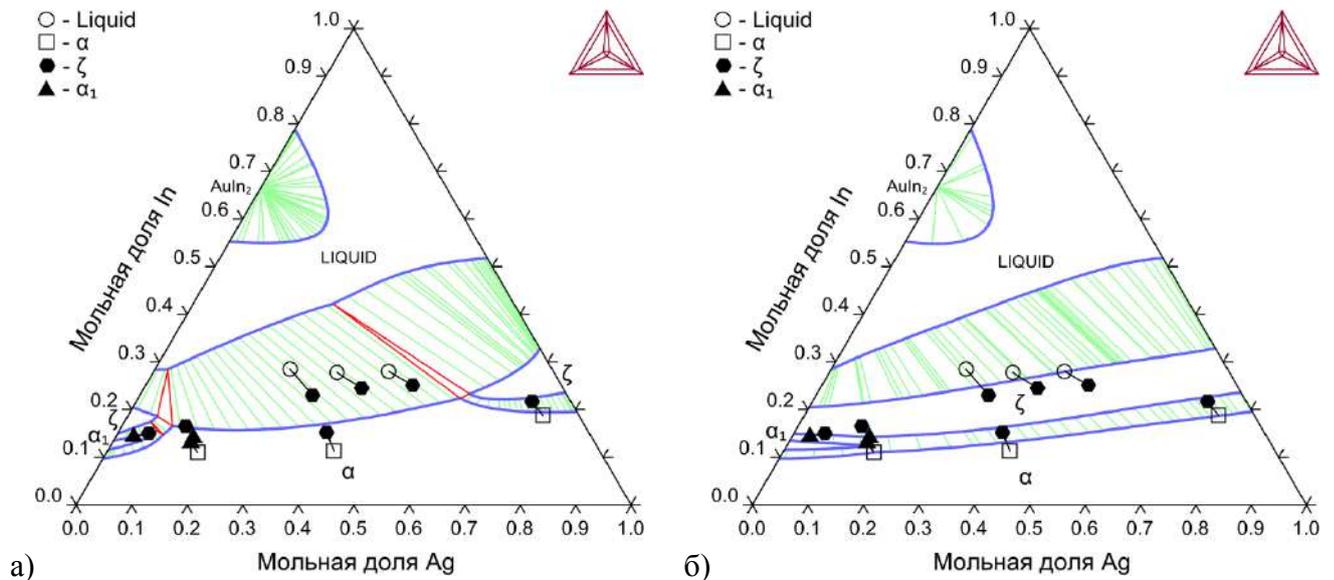


Рисунок 82. Рассчитанное без учета тройных взаимодействий изотермическое сечение системы Ag–Au–In при 500 °С: (а) модель Муггиану; (б) модель Тупа

Таким образом, без привлечения параметров тройных взаимодействий добиться удовлетворительного описания тройной системы Ag–Au–In ни с моделью Муггиану, ни с моделью Тупа не удалось, хотя модель Тупа значительно лучше воспроизводит равновесия с участием твердых фаз.

Параметры тройных взаимодействий подбирались на модуле PARROT программного пакета ThermoCalc, при этом параметры всех двойных фаз оставались фиксированными. Для моделирования тройной системы Ag–Au–In использовались экспериментальные данные по фазовым равновесиям при 500 °С, полученные ранее [172], а также определенные в настоящем исследовании температуры фазовых превращений и энтальпии плавления ГЦК-сплавов. Энтальпии плавления ГПУ-сплавов не были включены в набор данных для оптимизации, но использовались для оценки результатов расчета. Для улучшения сходимости при оптимизации, в ряде случаев дополнительно накладывались условия термодинамической устойчивости определенных фаз при заданных температурах и составах. Набор экспериментальных данных был одинаковый для экстраполяции как по Муггиану, так и по Тупу. Однако веса, присваиваемые разным видам данных при оптимизации, для каждой модели были свои.

Первоначально параметры подбирались таким образом, чтобы максимально корректно воспроизвести экспериментальные данные по фазовым равновесиям при 500 °С [172]. Затем для определения температурной зависимости использовались результаты настоящего исследования по температурам и теплотам плавления. Чтобы сохранить значения, полученные на предыдущем этапе расчета, температурная зависимость параметров тройных взаимодействий была представлена следующим образом:

$$L_{AgAuIn}^{(i)} = a_{AgAuIn}^{(i)} + b_{AgAuIn}^{(i)} \cdot (T - 773)$$

Полученные параметры тройных взаимодействий приведены в таблице 29.

Таблица 29. Параметры тройных взаимодействий, рассчитанные для моделей Муггиану и Туа

Фаза	Параметр	Значение	
		Модель Муггиану	Модель Туа
Расплав (LIQUID)	${}^0L_{Ag,Au,In}$	$-203000 + 28,5 \cdot (T - 773)$	$-287824 + 230 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Au,In}$	$-110000 + 10 \cdot (T - 773)$	$-76389 + 60 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,Au,In}$	$-240000 + 30 \cdot (T - 773)$	$-109630 + 200 \cdot T$
α (FCC_A1)	${}^0L_{Ag,Au,In:Va}$	$-219000 - 101 \cdot (T - 773)$	$+ 13194,5 - 30 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Au,In:Va}$	$-138000 - 82 \cdot (T - 773)$	$+ 29271 - 27,5 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,Au,In:Va}$	$-104000 + 25 \cdot (T - 773)$	$-208,25 + 45 \cdot T$
ζ (HCP_A3)	${}^0L_{Ag,Au,In:Va}$	$-182000 - 29 \cdot (T - 773)$	$-23865,75 + 5 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Au,In:Va}$	$-149000 - 7,5 \cdot (T - 773)$	$-6134,25 + 5 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,Au,In:Va}$	$-142000 - 25 \cdot (T - 773)$	$-53194,5 + 30 \cdot T$
α_1 (DHCP)	${}^0L_{Ag,Au,In:Va}$	$-159000 + 35 \cdot (T - 773)$	$+2000$
	${}^1L_{Ag,Au,In:Va}$	$-153000 + 35 \cdot (T - 773)$	$+3000$
	${}^2L_{Ag,Au,In:Va}$	-173000	-32500

Результаты расчета системы Ag–Au–In с использованием моделей Муггиану и Туа представлены на рисунках 83 и 84: изотермическое сечение при 500 °С – на рисунках 83,а,б, а политермический разрез при содержании индия 20 ат. % – на рисунках 84,а,б.

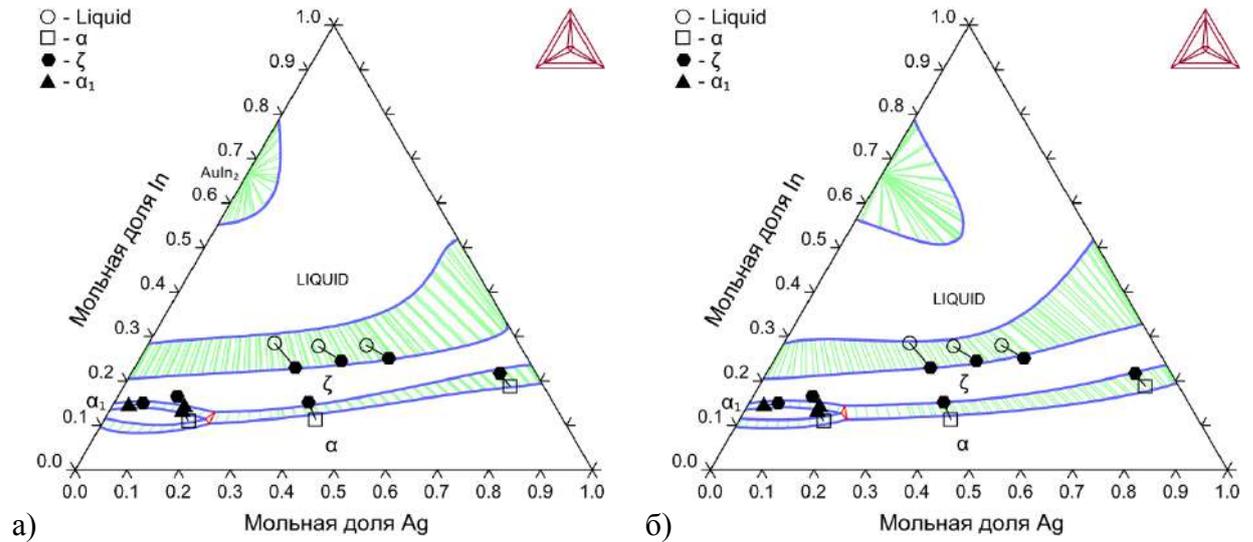


Рисунок 83. Рассчитанное с учетом тройных взаимодействий изотермическое сечение системы Ag–Au–In при температуре 500 °С с экстраполяцией по Муггиану (а) и по Тупу (б).

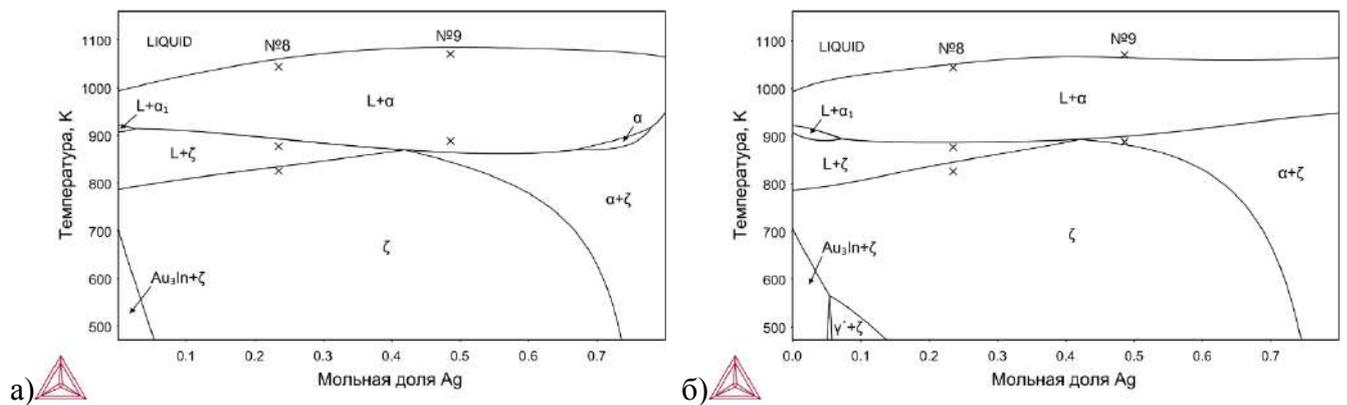


Рисунок 84. Политермический разрез системы Ag–Au–In при 20 ат.% индия, (а) расчет с использованием модели Муггиану; (б) расчет с использованием модели Тупа (крестиками показаны данные ДТА)

В таблице 30 представлено сравнение энтальпий плавления ГЦК- и ГПУ-фаз, рассчитанных с использованием экстраполяции по Муггиану и Тупу с учетом тройных взаимодействий, с экспериментальными значениями, полученными в настоящей работе методом ДТА/ДСК (Раздел 3.3.1).

Таблица 30. Энтальпии плавления ГЦК- и ГПУ-сплавов, рассчитанные по Муггиану и Тупу

№ образца	Фазовый переход	Рассчитанная $\Delta_{пл}H$, Дж/моль		$\Delta_{пл}H$, Дж/моль экспериментальная
		По Муггиану	По Тупу	
4	fcc \rightarrow L	7329	5777	9108
10	fcc \rightarrow L	7804	4502	9222

8	hcp → L	6968	4063	4151
9	hcp → L	8342	4032	4163
15	hcp → L	8352	4744	6231

Можно отметить, что тройные параметры для расплава имеют более отрицательные значения, чем параметры ГЦК- и ГПУ-фаз, причем в расчете с моделью Тупа они различаются примерно в 10 раз. Это указывает на стабилизацию расплава в центральной части концентрационного треугольника Ag–Au–In, о чем свидетельствует также форма границы двухфазной области $L/(L + \zeta)$. Стабилизация расплава экспериментально подтверждается также значениями энтальпий плавления ГЦК-сплавов (таблица 30), которые значительно ниже, чем у чистых компонентов: 11,3 кДж/моль для Ag и 12,55 кДж/моль у Au [40]. Для ГПУ-фазы с более высоким содержанием индия это различие выражено еще больше (таблица 30). Ни модель Муггиану, ни модель Тупа не могут воспроизвести эту стабилизацию жидкости без введения тройных взаимодействий.

Как уже упоминалось выше, без учета тройных взаимодействий экстраполяционная модель Муггиану не давала даже качественно правильного описания системы, тогда как модель Тупа достаточно хорошо описывала равновесия между твердыми фазами. Однако при учете тройных взаимодействий обе модели описывают все фазовые равновесия в тройной системе Ag–Au–In (рисунки 83 и 84) примерно одинаково. Можно отметить, что модель Тупа несколько лучше описывает энтальпии плавления сплавов с ГПУ-структурой (таблица 30), значения которых не были включены в исходные данные для оптимизации, а использовались для оценки качества расчета. Однако энтальпии плавления сплавов с ГЦК структурой воспроизводятся значительно хуже, чем в расчете, основанном на модели Муггиану.

3.4.3.2. Система Au–Cu–In

В качестве исходных экспериментальных данных для расчета системы Au–Cu–In были взяты: результаты исследования фазовых равновесий в системе Au–Cu–In при 500 °C [173], температуры ликвидуса и/или солидуса некоторых фаз этой системы (Раздел 3.3.3), а также парциальные энергии Гиббса индия в трех сплавах золота и меди, при содержании In до 5 ат.% при 900 K [102].

Для термодинамического моделирования необходимо было оценить параметры моделей виртуальных двойных фаз и тройных квазикомпонентов.

Параметры взаимодействия в виртуальных ГПУ (ζ) фазах подсистем Au–Cu и Cu–In были приняты равными соответствующим параметрам взаимодействия в ГЦК фазах: $L_{Au,Cu}^{hcp} = L_{Au,Cu}^{fcc}$,

$L_{Cu,In}^{hcp} = L_{Cu,In}^{fcc}$, поскольку обе фазы имеют близкие кристаллические структуры и низкие значения (менее 1 кДж/моль) параметров стабильности компонентов в ГПУ-структуре.

Поскольку согласно [173] медь в $dhcp$ (α_1)-фазе практически не растворяется, в расчетах растворимость меди в ней не учитывалась.

Соединение Cu_7In_3 в двойной системе описано формальной двухподрешеточной моделью $(Cu)_{0,7}(In)_{0,3}$. В тройной системе в этой фазе растворяется значительное количество золота, но содержание In остается постоянным. Соответственно модель этой фазы принимает вид $(Au,Cu)_{0,7}(In)_{0,3}$. Значение энергии Гиббса виртуального квазикомпонента $Au_{0,7}In_{0,3}$ определялось в ходе оптимизации тройной системы $Au-Cu-In$.

Для η' -фазы двойной системы $Cu-In$ в [117] предложена трехподрешеточная модель $(Cu)_{0,545}(Cu,In)_{0,122}(In)_{0,333}$. Согласно результатам экспериментального исследования фазовых равновесий в тройной системе [173], содержание индия в этой фазе остается примерно постоянным. Поэтому в модели тройной системы золото вводилось только в подрешетки, содержащие медь, т.е. эта фаза описывалась моделью: $(Au, Cu)_{0,545}(Au, Cu, In)_{0,122}(In)_{0,333}$. Параметры стабильности двойных виртуальных $Au_{0,545}In_{0,122}In_{0,333}$ и $Au_{0,545}Cu_{0,122}In_{0,333}$, а также тройных квазикомпонентов $Cu_{0,545}Au_{0,122}In_{0,333}$ и $Au_{0,545}Cu_{0,122}In_{0,333}$ находили методом проб и ошибок. При этом двойным квазикомпонентам присваивались максимально возможные значения, чтобы с одной стороны, добиться экспериментально наблюдаемой растворимости золота в η' -фазе, а с другой стороны, избежать появления η' -фазы на диаграмме состояния системы $Au-In$.

Модель тройной γ -фазы имеет вид $(Au, Cu)_{0,654}(Au, Cu, In)_{0,115}(In)_{0,231}$. Чтобы уменьшить количество подбираемых параметров, энергия Гиббса тройных квазикомпонентов $Au_{0,654}Cu_{0,115}In_{0,231}$ и $Cu_{0,654}Au_{0,115}In_{0,231}$ была оценена как средневзвешенное по концентрации между двойными квазикомпонентами с тем же содержанием индия ($Cu_{0,654}Cu_{0,115}In_{0,231}$ и $Au_{0,654}Au_{0,115}In_{0,231}$). Однако для квазикомпонента $Au_{0,654}Cu_{0,115}In_{0,231}$ полученное значение в ходе оптимизации потребовалось несколько изменить.

Первоначально расчет системы $Au-Cu-In$ был выполнен с использованием моделей Муггиану и Туа без учета тройных взаимодействий. Результаты представлены на рисунке 85. Ни в том, ни в другом случаях удовлетворительного описания границы ГЦК / (ГЦК + γ) достичь не удалось. При этом модель Туа не показывала сколько-нибудь существенного преимущества в описании фазовых границ, хотя даже без учета тройных взаимодействий хорошо описывала экспериментальные данные по парциальной энергии Гиббса индия в сплавах золота с медью [102].

Таким образом, для достижения хорошего согласия результатов расчета с экспериментом в обеих моделях необходимо учитывать тройные взаимодействия, поэтому нами был сделан выбор в пользу модели Муггиану, как более простой, распространенной и имеющей лучшую программную поддержку.

На первом этапе, как и при расчете системы Ag–Au–In, параметры моделей фаз подбирались под фазовые равновесия при температуре 500 °С. Однако в этом случае определение параметров проводилось не одновременно для всех фаз, а последовательно. В первую очередь определялись параметры моделей тех фаз, которые образуют широкие двухфазные области со значительным числом других фаз.

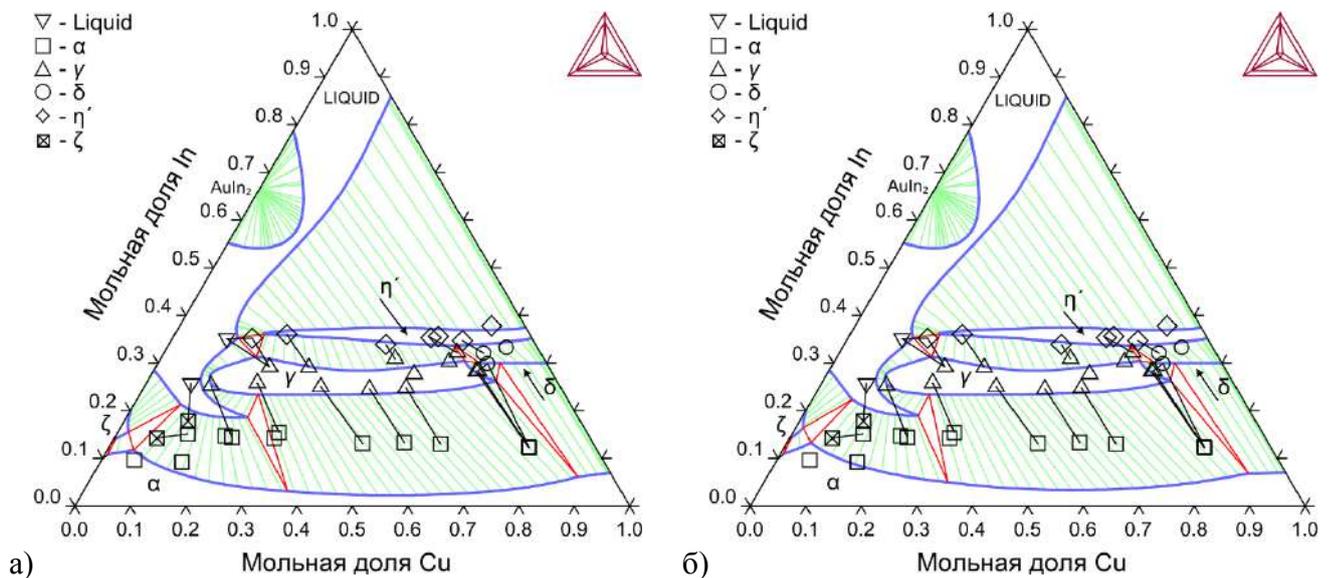


Рисунок 85. Рассчитанное без учета тройных взаимодействий изотермическое сечение системы Au–Cu–In при 500 °С с использованием модели Муггиану (а) и модели Тупа (б).

Поэтому вначале подбирались параметры тройных взаимодействий ГЦК-фазы и параметры γ -фазы. Трехподрешеточной модели γ -фазы с взаимодействиями компонентов в двух подрешетках соответствуют большое число параметров взаимодействия, для нахождения которых недостаточно имеющихся экспериментальных данных. Достичь необходимой ширины и протяженности области гомогенности γ -фазы оказалось возможным, учитывая пять параметров взаимодействия (Приложение таблица 5). при этом, учитывая сравнительно слабые взаимодействия в системе Au–Cu, было применено следующее приближение: $L_{(Au,Cu:Au:In)}^{GAMMA} = L_{(Au,Cu:Cu:In)}^{GAMMA}$ и ${}^0L_{(Au:Au,Cu:In)}^{GAMMA} = L_{(Cu:Au,Cu:In)}^{GAMMA}$.

После получения параметров моделей ГЦК- и γ -фаз, удовлетворительно воспроизводящих границы двухфазной области (ГЦК + γ), подбирались параметры моделей ζ -, δ - и η' -фаз и только после этого параметры тройных взаимодействий для расплава.

На рисунке 86 представлено рассчитанное изотермическое сечение системы Au–Cu–In при температуре 500 °С. Можно отметить, что результаты расчета находятся в хорошем согласии с результатами экспериментальных исследований этой системы [173].

Следует отметить, что парциальные энергии Гиббса индия в его разбавленных растворах в ГЦК сплавах Au–Cu [102] воспроизводились моделью Муггиану с учетом тройных взаимодействий заметно хуже, чем моделью Тупа без тройных поправок. Однако модель Тупа не позволяет корректно описать фазовые равновесия.

Температурная зависимость параметров моделей фаз определялась по температурам плавления ГЦК, γ и η' фаз, определенным методом ДТА/ДСК (Раздел 3.3.1). При этом использовался тот же самый подход, что и при расчете системы Ag–Au–In. Как и в системе Ag–Au–In, чтобы сохранить значения параметров, полученных на первом этапе при 500 °С, температурная зависимость оптимизируемых параметров была записана как

$$L_{AuCuIn}^{(i)} = a_{AuCuIn}^{(i)} + b_{AuCuIn}^{(i)} \cdot (T - 773)$$

При этом подбирались только значения температурных коэффициентов $b_{AuCuIn}^{(i)}$. Рассчитанные политермические сечения системы Au–Cu–In при содержании индия 29 и 36 ат. % представлены на рисунке 87. Можно отметить хорошее согласие расчета с определенными в настоящей работе температурами плавления γ - и η' -фаз.

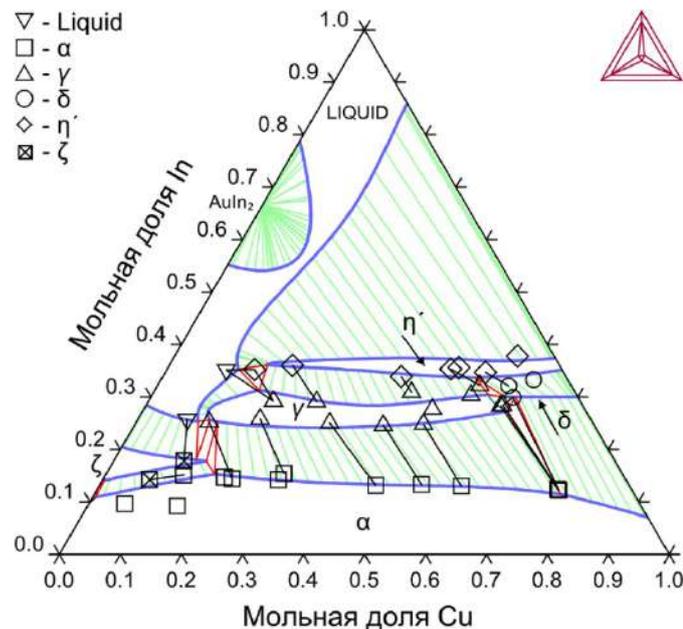


Рисунок 86. Рассчитанное изотермическое сечение системы Au–Cu–In при 500 °С (неупорядоченные фазы описаны моделью Муггиану с учетом тройных взаимодействий)

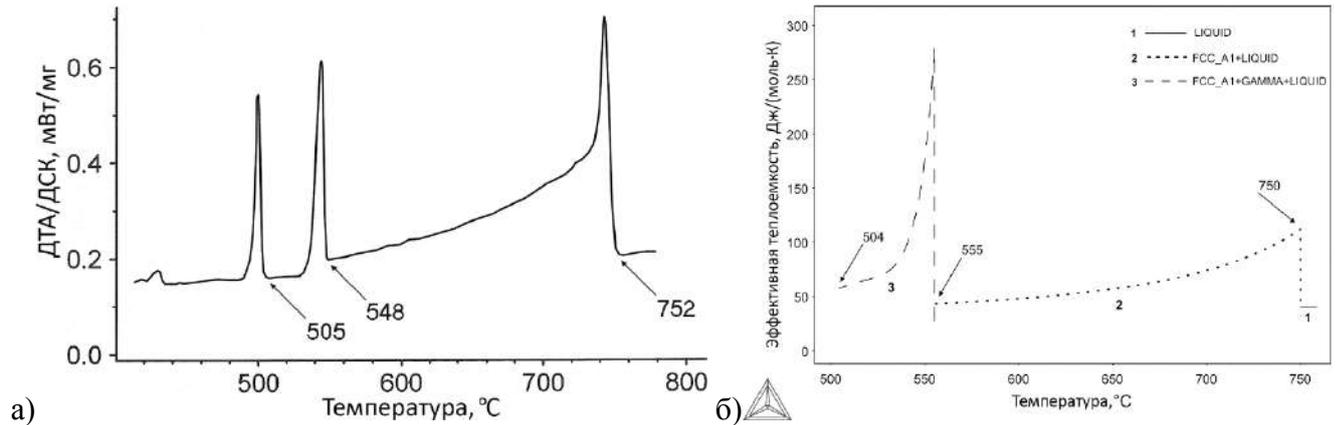


Рисунок 88. Кривые охлаждения образца №6: результаты ДТА/ДСК (а), расчет эффективной теплоёмкости в приближении Шайля.

Таким образом, на данном этапе удалось добиться хорошего описания фазовых равновесий в тройных системах Ag–Au–In и Au–Cu–In с использованием модели Муггиану с учетом тройных взаимодействий. Поэтому эта экстраполяционная модель была использована при расчете тройных систем Ag–Pd–In, Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn.

3.4.4. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройных системах Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn и Pd–In–Sn

3.4.4.1. Расчет системы In–Pd–Sn

Параметры моделей фаз тройной системы In–Pd–Sn подбирались с использованием следующих экспериментальных данных:

- 1) энтальпии смешения жидких сплавов при 900 °C [144];
- 2) данные о фазовых равновесиях при 500 и 700 °C в системе Pd–In–Sn до 60 ат. % Pd [179];
- 3) полученные в настоящем исследовании результаты экспериментального исследования фазовых равновесий при 500 и 800 °C и содержании палладия более 66 ат. % (Раздел 3.2.2.);
- 4) измеренные в настоящей работе температуры ликвидуса и солидуса сплавов, содержащих индий и олово в соотношении 1:1, (раздел 3.3.4.)

Кроме того, по изломам концентрационной зависимости энтальпий смешения расплава [49] были определены составы, при которых при температуре 900 °C начиналась кристаллизация (точки ликвидуса) Эти данные также использовались в процессе нахождения параметров расплава.

Моделирование равновесий с участием фаз InPd_3 , τ_1 и Pd_3Sn в области 75–80 ат.% Pd представляет значительные трудности, поскольку все три указанные фазы являются упорядоченными производными ГЦК-структуры, причем типы упорядочения, а значит, и энергии их близки между собой.

Для описания τ_1 фазы использовалась модель, предложенная в разделе 3.4.2.4. При учете растворения олова она принимает вид $\text{Pd}_{0,76}(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0,24}$.

При расчете системы In–Pd–Sn потребовалось определить параметры стабильности большого числа виртуальных фаз в двойных системах In–Pd, Pd–Sn и In–Sn. Модели этих фаз приведены в таблице 31. Для описания всех фаз использовались двухподрешеточные модели. В зависимости от направления и протяженности областей гомогенности третий компонент вводился либо в одну, либо в обе подрешетки.

Указанные в таблице параметры стабильности моделей фаз подбирались таким образом, чтобы воспроизвести границы областей существования соответствующих фаз в тройной системе Pd–In–Sn, при этом не изменив диаграмм состояния двойных систем In–Pd, In–Sn и Pd–Sn.

Таблица 31 Параметры моделей упорядоченных фаз, подбираемые в настоящей работе

Фаза	Модель	Подбираемые параметры стабильности квазикомпонентов
Pd_3Sn	$(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0,25}(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0,75}$	$G_{\text{In:Sn}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}, G_{\text{Sn:In}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}, G_{\text{In:In}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}, G_{\text{In:Pd}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}, G_{\text{Pd:In}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$
$\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$	$(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0,25}(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0,75}$	$G_{\text{Pd:In}}^{\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}}, G_{\text{In:Pd}}^{\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}}$
PdSn	$(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0,5}(\text{Pd}, \text{Va})_{0,5}$	$G_{\text{Pd:In}}^{\text{PdSn}}, G_{\text{Va:In}}^{\text{PdSn}}$
PdSn_2	$(\text{Pd}, \text{Sn})(\text{In}, \text{Sn})_2$	$G_{\text{Pd:In}}^{\text{PdSn}_2}, G_{\text{Sn:In}}^{\text{PdSn}_2}$
InPd_3	$(\text{In}, \text{Sn})_{0,25}(\text{Pd})_{0,75}$	$G_{\text{Sn:Pd}}^{\text{InPd}_3}$
In_7Pd_3	$(\text{In}, \text{Sn})_{0,71}(\text{Pd})_{0,29}$	$G_{\text{Sn:Pd}}^{\text{In}_7\text{Pd}_3}$
InPd	$(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0,5}(\text{Pd}, \text{Va})_{0,5}$	$G_{\text{Sn:Pd}}^{\text{InPd}}, G_{\text{Sn:Va}}^{\text{InPd}}$
βInPd_3	$(\text{In}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0,24}(\text{Pd})_{0,76}$	$G_{\text{Sn:Pd}}^{\beta\text{InPd}_3}, G_{\text{Pd:Pd}}^{\beta\text{InPd}_3}$

При нахождении параметров стабильности виртуальных квазикомпонентов $\text{In}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$ со структурой типа AuCu_3 и $\text{Pd}_{0,76}\text{Sn}_{0,24}$ со структурой типа Al_3Ti были использованы результаты неэмпирических расчетов, приведенные в базе данных OQMD [226]. Поскольку рассчитанные энтальпии образования стабильных фаз заметно (примерно на 10–15%) отличаются от экспериментальных, для оценки параметров стабильности использовались *разности* энтальпий образования, рассчитанных для структур типа AuCu_3 и Al_3Ti . Так, значение параметра стабильности $G_{\text{Sn:Pd}}^{\beta\text{InPd}_3}$ для фазы InPd_3 в этом приближении было рассчитано, как

$$G_{\text{Sn:Pd}}^{\beta\text{InPd}_3} = G_{\text{Sn:Pd}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}} + \Delta H_{\text{Al}_3\text{Ti}-\text{Cu}_3\text{Au}}$$

где $G_{\text{Sn:Pd}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ – значение параметра стабильности квазикомпонента Pd_3Sn в структуре типа AuCu_3 , а $\Delta H_{\text{Al}_3\text{Ti}-\text{Cu}_3\text{Au}}$ – разность рассчитанных в [226] энтальпий образования фазы Pd_3Sn в структуре

Al_3Ti и в структуре AuCu_3 . Полученные значения оказались хорошим первым приближением, однако значение энергии Гиббса квазикомпонента $\text{Pd}_{0.76}\text{Sn}_{0.24}$ в структуре типа Al_3Ti потребовалось немного изменить для улучшения описания области существования этой фазы.

Область существования фазы τ_1 в системах Ag-Pd-Sn и In-Pd-Sn близко подходит к составу $\text{Pd}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$. Поэтому параметры стабильности $G_{\text{Pd:Pd}}^{\beta\text{InPd}_3}$ и взаимодействия $L_{\text{Pd,Sn:Pd}}^{\beta\text{InPd}_3}$ модели τ_1 фазы подбирались таким образом, чтобы в двойной системе Pd-Sn при условии исключения из расчета фазы Pd_3Sn виртуальная фаза τ_1 имела узкую область гомогенности на 20 ат.% Sn, т.е. была почти стабильна при этом составе, который соответствует предпочтительному для ее структуры значению $e/a = 0,8$.

Параметры $G_{\text{In:Sn}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ и $G_{\text{Sn:In}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ были оценены как сумма энергий Гиббса чистых компонентов в стехиометрическом соотношении, т.е. их энергия Гиббса образования считалась равной нулю. Параметрам $G_{\text{In:In}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ и $G_{\text{In:Pd}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ были приписаны положительные значения для исключения возможности появления этих фаз в двойных системах In-Pd и In-Sn . Параметр стабильности $G_{\text{Pd:In}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ в первом приближении был приравнен параметру $G_{\text{Pd:In}}^{\text{Pd}_3\text{In}}$, однако, в процессе оптимизации энтальпийная составляющая этого параметра была несколько изменена для лучшей сходимости с экспериментом.

Как и при расчёте тройных систем Ag-Au-In и Au-Cu-In , параметры моделей фаз первоначально подбирались под фазовые равновесия при каждой температуре, в данном случае при 500, 700, 800 и 900 °C. Полученные численные значения аппроксимировались функцией $a + b \cdot T$. После этого проводилась совместная оптимизация всех параметров на модуле PARROT программного пакета Thermo-Calc с учетом всех указанных выше экспериментальных данных.

Расчет изотермических сечений системы In-Pd-Sn начинался с поиска параметров тройных взаимодействий для α -фазы, без которых ее стабильность была сильно завышена, что в значительной мере меняло характер рассчитанных фазовых взаимодействий.

Следующей фазой, для которой подбирались параметры, был расплав. В настоящем исследовании для описания неупорядоченных фаз в тройных системах используется модель Муггиану. Однако авторы [144] отмечали, что полученные ими экспериментальные данные по энтальпиям смешения жидких сплавов хорошо описываются моделью Туа. Поэтому в первом приближении тройные параметры взаимодействия для расплава подбирались следующим образом. По модели Туа были рассчитаны энергии Гиббса образования расплава в широком интервале температур и составов. Затем полученные значения аппроксимировались моделью Муггиану с учетом тройных взаимодействий.

Получив таким образом параметры моделей для расплава и α -фазы, в расчет последовательно добавлялись другие фазы: In_3Pd , τ_1 , Pd_3Sn , In_7Pd_3 , PdSn_2 , $\text{Pd}_2(\text{In}_x\text{Sn}_{(1-x)})$, $\text{Sn}_{20}\text{In}_{13}$, InPd и PdSn .

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 №9 и 11 (Раздел 3.3.4.) был введен небольшой регулярный параметр взаимодействия.

Параметры моделей фаз представлены в Приложении (таблица 6). Результаты расчета тройной системы Pd–In–Sn представлены на рисунке 89. Можно отметить хорошее согласие расчета с экспериментальными данными по фазовым равновесиям [179] и полученными в настоящем исследовании (Раздел 3.2.2.).

Следует отметить, что на изотермическом сечении системы при 700 °С, приведенном в работе [179], указан трехфазный треугольник ($\text{InPd} + \text{PdSn} + \text{PdSn}_2$). Однако фаза PdSn_2 образуется в системе Pd–Sn только при 600 °С. Трехфазные образцы, как отмечают авторы [179] были частично расплавлены. Вероятно, состав, приписанный фазе PdSn_2 , в действительности соответствует закристаллизовавшемуся расплаву.

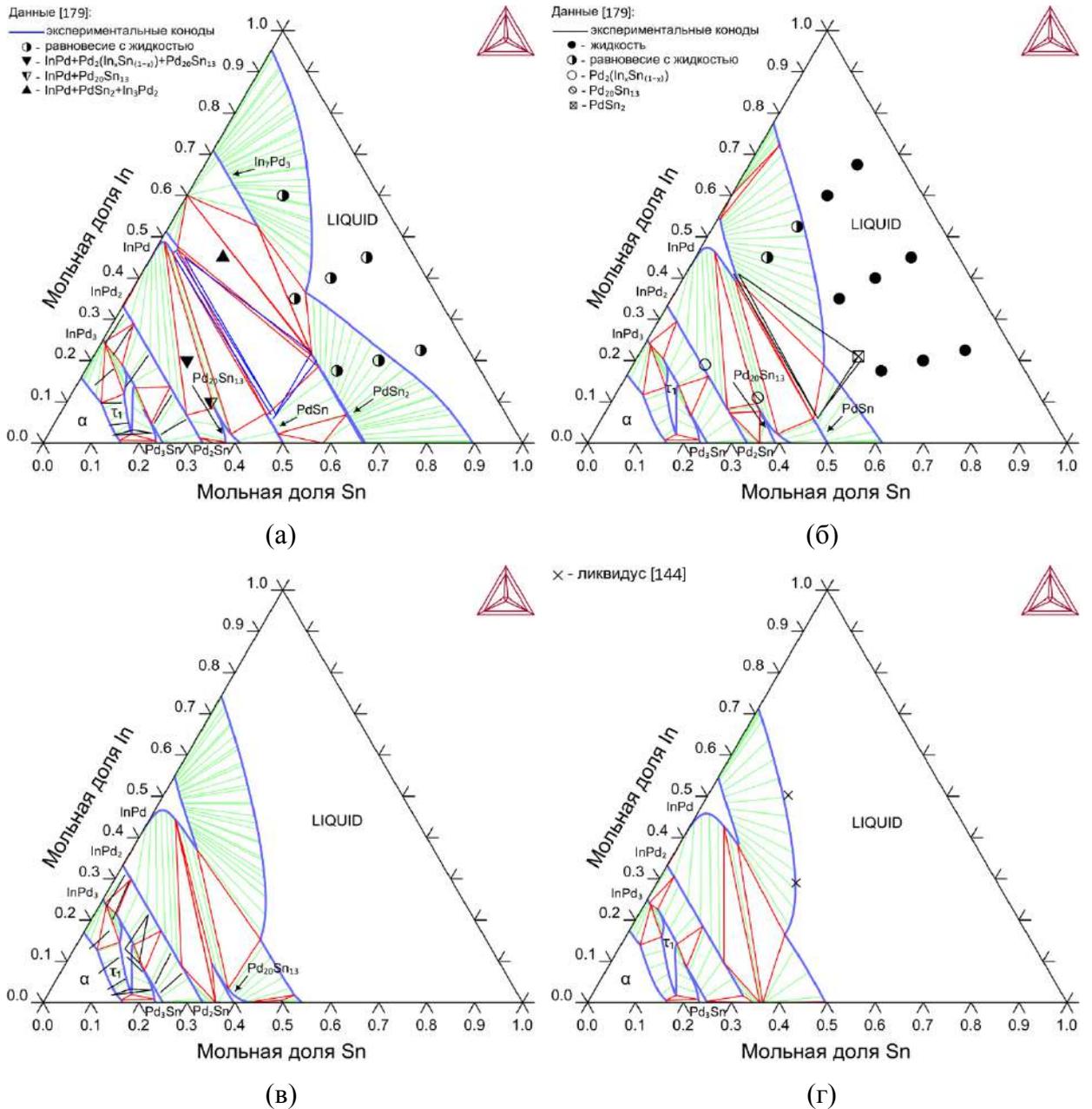


Рисунок 89. Рассчитанные изотермические сечения системы Pd–In–Sn при температурах 500 – (а), 700 – (б), 800 – (в) и 900 °С – (г).

На рисунке 90 приводится сопоставление рассчитанного политермического разреза тройной системы Pd–In–Sn по лучу Pd–In₅₀Sn₅₀ с температурами фазовых переходов, полученными в настоящей работе. Следует подчеркнуть, что для нахождения параметров моделей фаз были использованы только температуры ликвидуса и солидуса. Хорошее согласие расчетов с температурами других фазовых переходов подтверждает корректность полученного описания тройной системы Pd–In–Sn.

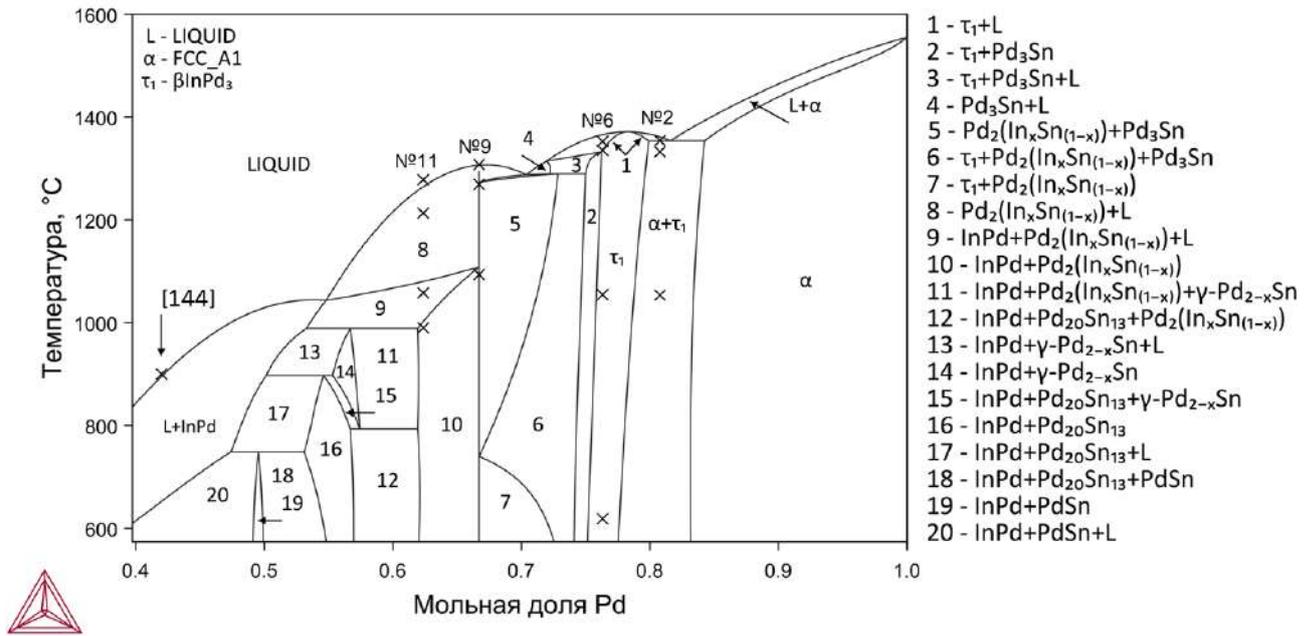


Рисунок 90. Часть политермического разреза Pd–In₅₀Sn₅₀ системы Pd–In–Sn (крестиками показаны данные ДТА)

На рис. 91 представлено сравнение рассчитанных энтальпий образования расплава по полученным в настоящем исследовании параметрам с экспериментальными данными [45]. Можно отметить хорошую сходимость результатов эксперимента и расчета.

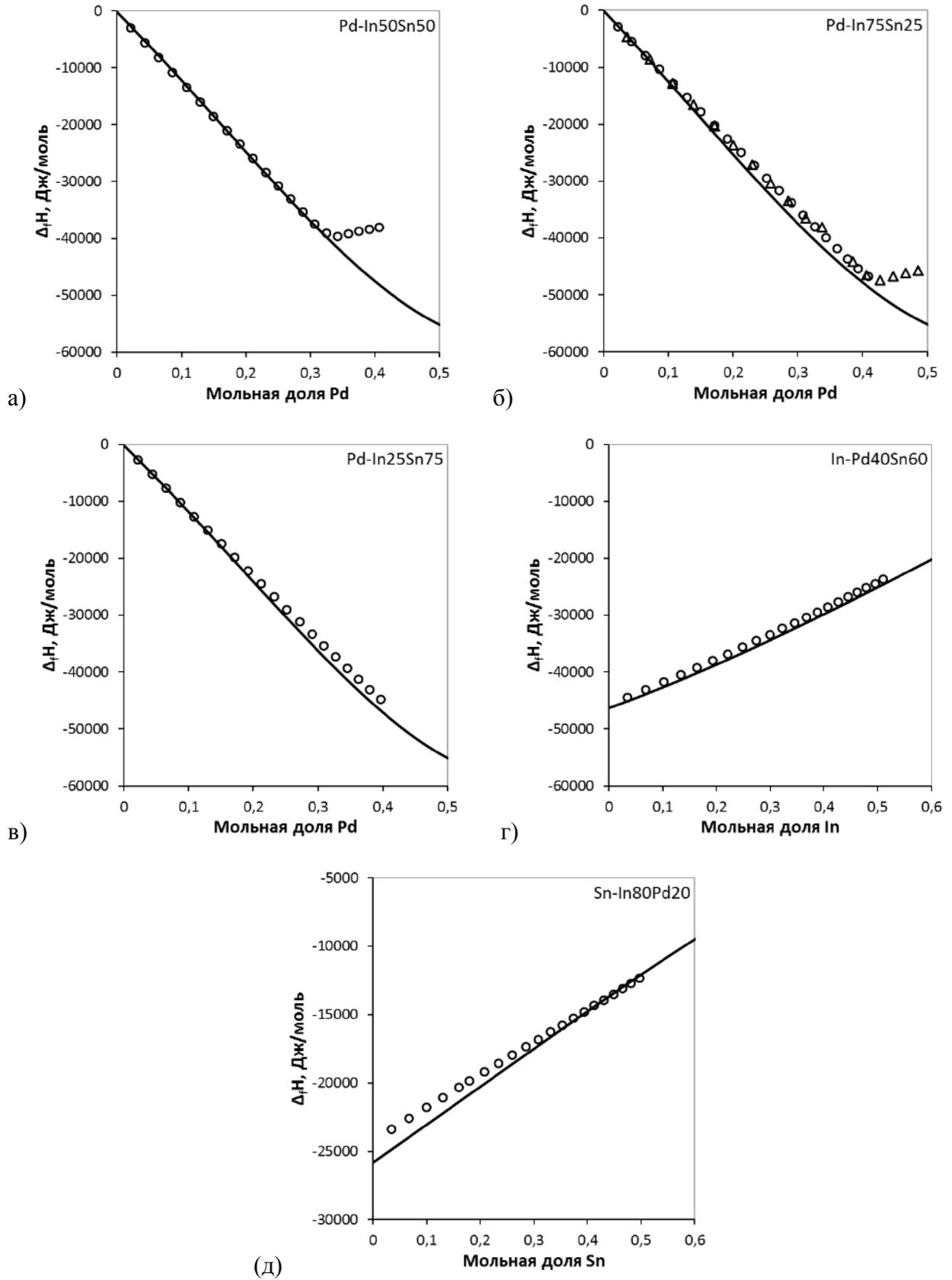


Рисунок 91. Рассчитанные энтальпии образования расплава по разрезам Pd–In50Sn50 (а), Pd–In75Sn25 (б), Pd–In25Sn75 (в), In–Pd40Sn60 (г), Sn–In80Pd20 (д); точки - экспериментальные данные [45].

3.4.4.2. Система Ag–Pd–Sn.

В качестве исходных данных для термодинамического расчета тройной системы Ag–Pd–Sn были использованы результаты исследования фазовых равновесий, полученные в настоящей работе (раздел 3.2.1.), результаты измерения температур фазовых переходов (раздел 3.3.3), а также измерения энтальпии образования расплава из [47]. Результаты исследования парциальных свойств олова методом ЭДС [65] в оптимизацию не включались, поскольку ранее было показано [227], что аппроксимация данных [65] полиномом Редлиха-Кистера-Муггиану приводит к появлению фиктивной области расслоения расплава. По излому на концентрационной зависимости энтальпии образования расплава [47] был определен состав сплава, кристаллизующегося при температуре 900 °С.

Экспериментально установлено, что области гомогенности ряда фаз двойной системы Pd–Sn – Pd₃Sn, γ -Pd_{2-x}Sn и Pd₂₀Sn₁₃ – не направлены по изоконцентраатам олова. Соответственно в моделях этих фаз серебро необходимо вводить как в подрешетки палладия, так и подрешетки олова. Это приводит к возникновению большого числа двойных и тройных квазикомпонентов, параметры стабильности которых необходимо определить. Их список представлен в таблице 32.

Таблица 32 Параметры моделей упорядоченных фаз системы Ag–Pd–Sn, подбираемые в настоящей работе

Фаза	Модель	Подбираемые параметры стабильности квазикомпонентов
Pd ₃ Sn	(Ag,Pd,Sn) _{0,25} (Ag,Pd,Sn) _{0,75}	$G_{Ag:Sn}^{Pd_3Sn}$, $G_{Sn:Ag}^{Pd_3Sn}$, $G_{Ag:Ag}^{Pd_3Sn}$, $G_{Ag:Pd}^{Pd_3Sn}$, $G_{Pd:Ag}^{Pd_3Sn}$
Pd ₂₀ Sn ₁₃	(Ag,Pd,Sn) _{0,25} (Ag,Pd,Sn) _{0,75}	$G_{Pd:Ag}^{Pd_{20}Sn_{13}}$, $G_{Ag:Pd}^{Pd_{20}Sn_{13}}$
γ Pd ₂ Sn	(Ag,Pd)(Sn)(Ag,Pd,Va)	$G_{Ag:Sn:Ag}^{\gamma Pd_2 Sn}$, $G_{Ag:Sn:Va}^{\gamma Pd_2 Sn}$, $G_{Ag:Sn:Pd}^{\gamma Pd_2 Sn}$

Для описания фазы Pd₃Sn использовалась двухподрешеточная модель (Pd,Sn)_{0,25}(Pd,Sn)_{0,75} [171]. Для воспроизведения установленной экспериментально области гомогенности этой фазы в тройной системе, для описания фазы Pd₃Sn применялась модель (Ag,Pd,Sn)_{0,25}(Ag,Pd,Sn)_{0,75}. При этом возникает значительное количество дополнительных квазикомпонентов: $G_{Ag:Ag}^{Pd_3Sn}$, $G_{Ag:Sn}^{Pd_3Sn}$, $G_{Sn:Ag}^{Pd_3Sn}$, $G_{Ag:Pd}^{Pd_3Sn}$ и $G_{Pd:Ag}^{Pd_3Sn}$. Вначале значение этих параметров было оценено как сумма энергий Гиббса чистых компонентов в стехиометрическом соотношении плюс дополнительный вклад, равный +6000 Дж. Для параметров $G_{Ag:Ag}^{Pd_3Sn}$, $G_{Ag:Pd}^{Pd_3Sn}$ и $G_{Pd:Ag}^{Pd_3Sn}$ этот дополнительный вклад уточнялся в процессе моделирования фазовых равновесий в тройной системе, для улучшения воспроизведения фазовых границ.

Поскольку область гомогенности фазы Pd₂Sn в тройной системе распространяется по изоконцентрате палладия, для описания этой фазы в тройной системе выбрана модель (Pd)₂(Ag,Sn), в которой серебро присутствует только в подрешетке олова. Параметр стабильности $G_{Pd:Ag}^{Pd_2Sn}$ был оценен как сумма энергий Гиббса чистых компонентов в стехиометрическом соотношении.

В двойной системе Pd–Sn фаза γ -Pd_{2-x}Sn описывается трехподрешеточной моделью (Pd)(Sn)(Pd,Va) [171]. Экспериментально установлено, что в тройной системе Ag–Pd–Sn эта фаза имеет широкую область гомогенности и реализуется приблизительно вдоль изоконцентраты олова ~33 ат.% (рисунок 44). Для воспроизведения области существования фазы в тройной системе серебро вводилось в обе подрешетки с палладием и модель имела вид – (Ag,Pd)(Sn)(Ag,Pd,Va). Параметры двойных квазикомпонентов (Ag)(Sn)(Ag) и (Ag)(Sn)(Va) были оценены таким образом, чтоб избежать появления γ -Pd_{2-x}Sn на рассчитанной фазовой диаграмме системы Ag–Sn. Значение энергии Гиббса тройного квазикомпонента (Ag)(Sn)(Pd) подбиралось в процессе оптимизации.

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.

Для описания нового тройного соединения τ_1 была выбрана формальная модель (Ag₅,Pd₄Sn), которая учитывает наклон области гомогенности этой фазы к серебряному углу треугольника. Эта модель была предложена в [160] для описания подобного соединения в системе Cu–Pd–Sn. Начальные значения параметров стабильности $G_{Ag_5}^{\tau_1}$ и $G_{Pd_4Sn}^{\tau_1}$ также были взяты из [160] и модифицировались в процессе расчета тройной системы. Для описания фазы в тройной системе потребовались два параметра взаимодействия ${}^0L_{Ag_5,Pd_4Sn}^{\tau_1}$ и ${}^1L_{Ag_5,Pd_4Sn}^{\tau_1}$.

Процесс расчета изотермических сечений системы Ag–Pd–Sn при 500 и 800 °C начался с подбора параметров модели фазы α , так как подавляющее большинство установленных фазовых равновесий реализуется с её участием. Подбор параметров тройных взаимодействий ${}^0L_{Ag,Pd,Sn:Va}^{FCC_A1}$, ${}^1L_{Ag,Pd,Sn:Va}^{FCC_A1}$ и ${}^2L_{Ag,Pd,Sn:Va}^{FCC_A1}$ осуществлялся таким образом, чтоб расчет максимально точно воспроизводил экспериментально установленную границу ГЦК-твердого раствора.

Получив параметры для ГЦК-твердого раствора, в расчет поочередно включали остальные фазы системы в следующем порядке: γ -Pd_{2-x}Sn, Pd₃Sn, τ_1 , Pd₂Sn, PdSn, расплав.

Параметры расплава определялись в последнюю очередь. Анализ экспериментальных данных по энтальпиям образования расплава [47], показал, что они значительно лучше описываются моделью Тупа, чем моделью Муггиану (рисунок 92). Поэтому начальные значения

параметров тройных взаимодействий в расплаве находились таким же образом, как в системе In–Pd–Sn. В широком интервале температур, во всей области составов с использованием модели Тупа рассчитывалась избыточная энергия Гиббса расплава, которая затем аппроксимировалась моделью Муггиану с тройными параметрами.

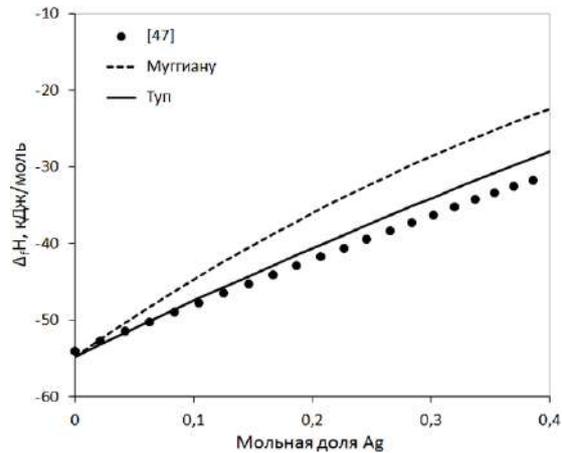


Рисунок 92. Сравнение рассчитанных энтальпий образования жидких сплавов в системе Ag–Pd–Sn с экспериментальными данными [47]. Сечение Ag–Pd₅₀Sn₅₀.

Следует отметить, что с полученными таким образом параметрами расплава, кристаллизация сплава состава Ag_{33,5}Pd₃₃Sn_{33,5} при температуре 900 °С [47], не воспроизводилась.

Полученные параметры моделей фаз уточнялись на модуле PARROT для достижения лучшего согласия между результатами расчета и эксперимента.

Рассчитанные изотермы Ag–Pd–Sn при 500 и 800 °С представлены на рисунке 93, а параметры моделей фаз приведены в Приложении в таблице 7. На рисунке 93 видно хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных фазовых границ.

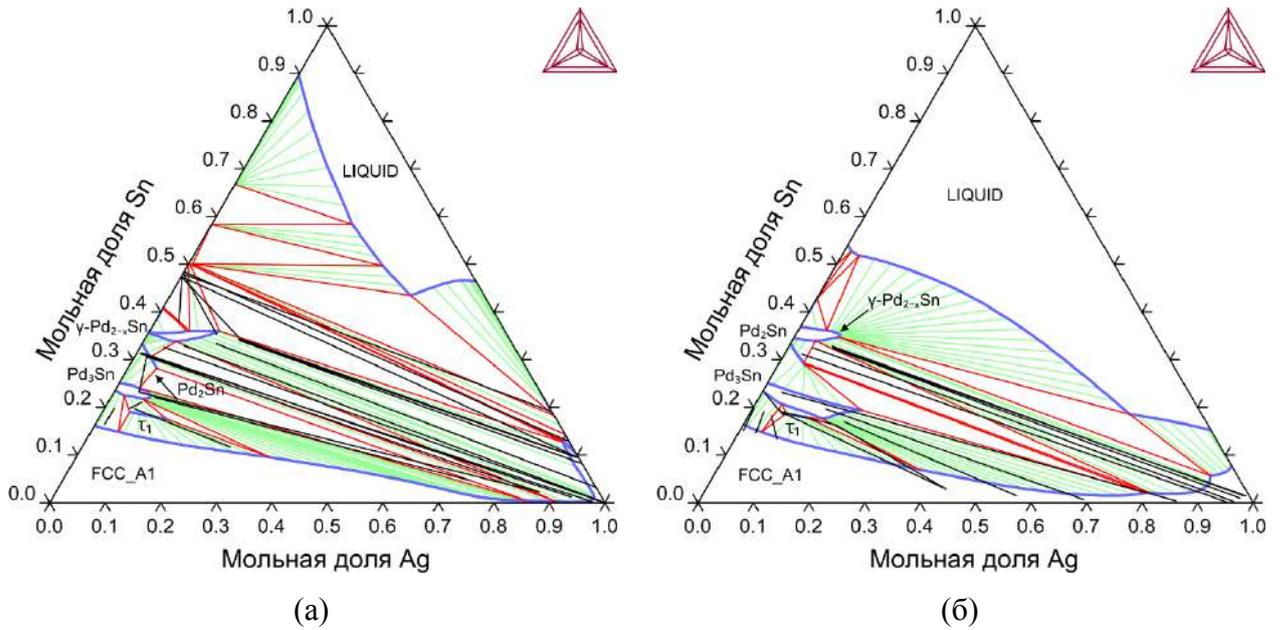


Рисунок 93. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 (а) и 800 °С (б).

На рисунке 94 представлен рассчитанный политермический разрез системы Ag–Pd–Sn вдоль линии, соединяющей α -фазу состава Ag₉₂Sn₈ и фазу γ -Pd₂Sn состава Pd₅₆Sn₄₄ в сравнении с результатами ДТА, полученными в настоящей работе (Раздел 3.3.3). В целом можно отметить удовлетворительное согласие расчета и эксперимента. Заметное расхождение наблюдается только у температур солидуса α фазы. Рассчитанные значения значительно ниже, чем установленные экспериментально методом ДТА.

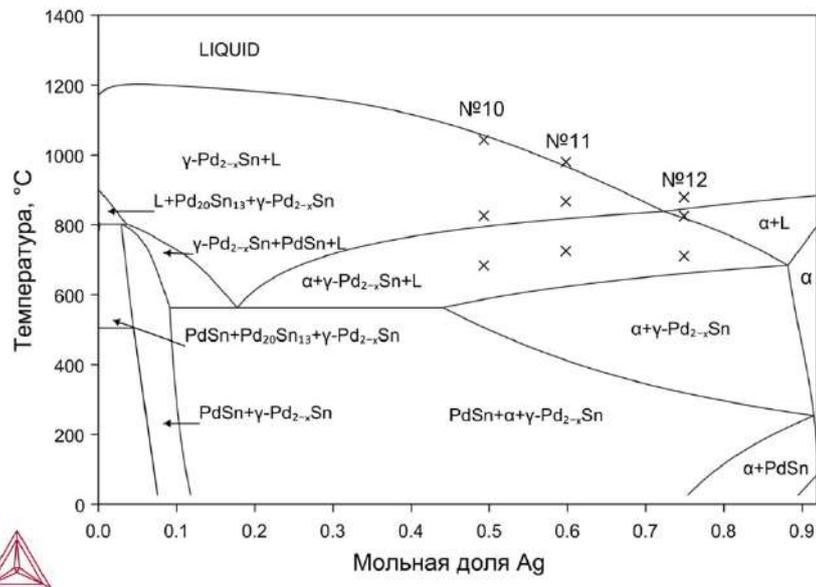


Рисунок 94 Политермический разрез Ag₉₂Sn₈–Pd₅₆Sn₄₄ системы Ag–Pd–Sn (крестиками показаны данные ДТА)

3.4.4.3. Система Ag–In–Pd

Термодинамический расчет системы Ag–In–Pd, выполненный [3], показывает хорошее согласие с собственными экспериментальными данными. Однако в этом расчете отсутствует описание расплава. Кроме того, он некорректно воспроизводит более поздние данные [173] по фазовым равновесиям в этой системе.

В настоящей работе было выполнено новое термодинамическое моделирование системы Ag–In–Pd. В Литературном обзоре (раздел 2.2.3.) показано, что результаты [174] при 700°C, а именно граница растворимости индия в α фазе, не согласуются с данными [173] при 500 и 800°C и с данными [3] при 500°C. Поэтому результаты [174] не были включены в набор данных для нахождения параметров фаз.

Таким образом, в качестве исходных данных были использованы:

- 1) фазовые равновесия, исследованные в [3, 173];
- 2) энтальпии образования расплава, полученные авторами [176];
- 3) результаты измерения ЭДС в жидких сплавах [177].

Для описания фаз InPd_3 и τ_1 , которые реализуются при содержании индия 25 ат.%, использовались модели $(\text{In})_{0.25}(\text{Ag},\text{Pd})_{0.75}$ и $(\text{In},\text{Pd})_{0.26}(\text{Ag},\text{Pd})_{0.74}$ соответственно.

Согласно [173] растворимость серебра в соединениях InPd_2 , In_3Pd_5 и палладия в фазе ζ системы Ag–In практически отсутствует и не учитывалась в настоящем расчете.

Область гомогенности фазы InPd направлена к стороне Ag–Pd. Для описания этой фазы оказалась достаточной простейшая из возможных моделей $(\text{Ag},\text{In},\text{Pd})_{0,5}(\text{Pd},\text{Va})_{0,5}$.

В первом приближении параметры стабильности и параметры взаимодействия моделей фаз InPd_3 и InPd были взяты из [3]. Таким образом, необходимо было оценить только параметры стабильности квазикомпонентов фазы τ_1 – $G_{\text{Pd:Ag}}^{\tau_1}$ и $G_{\text{In:Ag}}^{\tau_1}$.

Как и при моделировании фазовых равновесий в тройных системах Pd–In–Sn и Ag–Pd–Sn на первом этапе расчета определялись значения параметров тройных взаимодействий ${}^0L_{\text{Ag,In,Pd}}^{\text{FCC}_A1}$, ${}^1L_{\text{Ag,In,Pd}}^{\text{FCC}_A1}$ и ${}^2L_{\text{Ag,In,Pd}}^{\text{FCC}_A1}$ для α -фазы. Подбор параметров осуществлялся под границу растворимости индия в α -фазе, установленную в [173]. При этом значения параметров моделей, находящихся в равновесии с α -фазой интерметаллидов InPd , InPd_3 были временно зафиксированы

После этого подбирались параметры соединения InPd_3 , τ_1 и затем соединения InPd . Для достижения хорошего описания областей гомогенности этих фаз и равновесий с их участием параметры моделей этих фаз были заметно изменены по сравнению с [3]. В частности, для фазы InPd были изменены параметры стабильности виртуальных квазикомпонентов $G_{\text{Ag:Pd}}^{\text{InPd}}$ и $G_{\text{Ag:Va}}^{\text{InPd}}$ в

системе Ag–Pd. Для описания области гомогенности этой фазы в тройной системе оказалось необходимо учесть параметры взаимодействия ${}^0L_{Ag,In:Pd}^{InPd}$ и ${}^0L_{Ag,Pd:Pd}^{InPd}$.

Непосредственно использовать значения параметров тройных взаимодействий для расплава, которые были получены [176] для энтальпий образования расплава, оказалось невозможным, поскольку на рассчитанных изотермических сечениях наблюдалась избыточная стабилизация расплава. Поэтому параметры взаимодействия для расплава пришлось подбирать заново под фазовые равновесия, энтальпии смешения [176] и активности компонентов [177].

Как и при моделировании фазовых равновесий в предыдущих тройных системах, вначале подбирались параметры фаз для каждой температуры, позволяющие воспроизвести изотермические сечения при 500 и 800 °С, после чего полученные параметры аппроксимировались уравнением $a + bT$ для получения температурной зависимости. В заключение, в модуле PARROT пакета Thermo-Calc проводилась общая оптимизация системы.

Следует отметить, что, несмотря на использование нового термодинамического описания системы Ag–Pd, в процессе расчета наблюдалась сильная тенденция к появлению области фиктивного расслоения α -фазы в богатой серебром части диаграммы при высоких температурах (1000-1100°C). Для ее устранения пришлось, во-первых, присвоить параметрам тройных взаимодействий в α -фазе достаточно высокие по модулю значения, а во-вторых, при окончательной оптимизации системы понизить веса равновесий α +InPd до 0,7.

Параметры моделей фаз, полученные в настоящей работе, приведены в Приложении (таблица 8). Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–In–Pd при температуре 500 и 800 °С представлены на рисунке 95. Как видно из рисунка 95, результаты расчета хорошо сходятся с экспериментальными данными [173]. Можно отметить, что расчет дает немного заниженную растворимость серебра в фазе InPd и завышенную растворимость индия в α -фазе при высоком (более 90 ат. %) содержании серебра. Однако любые попытки улучшить описание равновесия α +InPd приводили к появлению расслоения α -фазы.

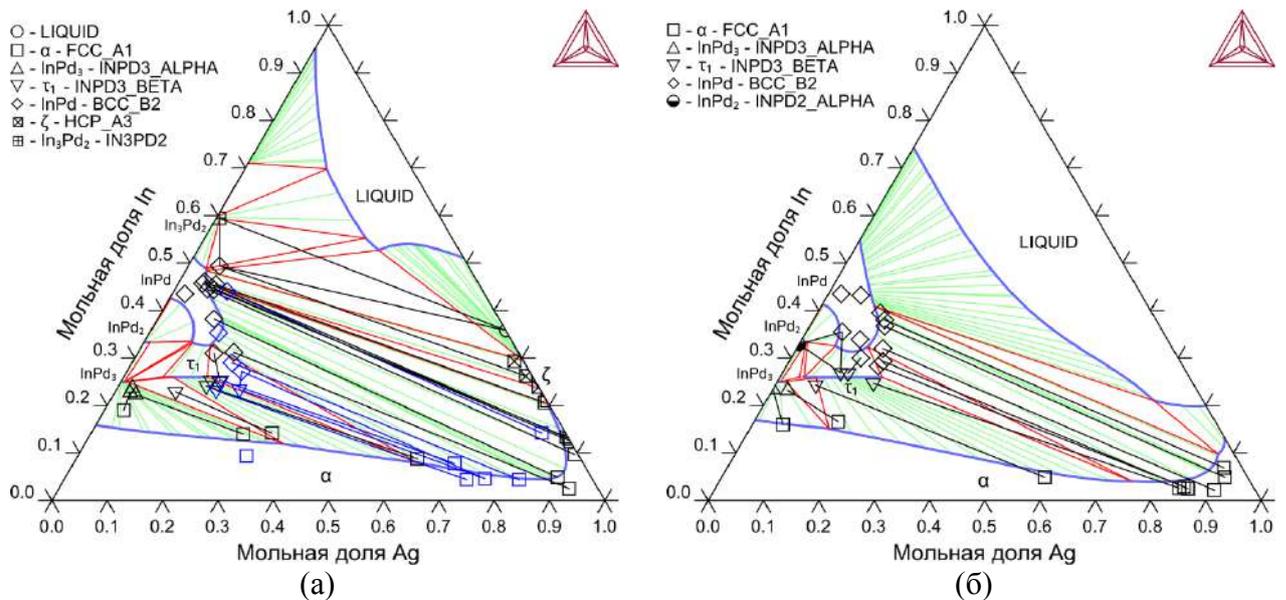


Рисунок 95. Сравнение рассчитанных изотермических сечений системы Ag–In–Pd при 500 °C (а) и 800 °C (б) с экспериментальными данными [173].

На рисунке 96 рассчитанные значения энтальпий смешения расплава сопоставлены с результатами аналитического описания экспериментальных данных [176]. Видна очень хорошая сходимость результатов (расхождение не превышает 2 кДж/моль).

На рисунке 97 представлен рассчитанный политермический разрез системы Ag–In–Pd в сравнении с данными ДТА, полученными в настоящей работе. В целом получено хорошее согласие расчета с результатами эксперимента, хотя рассчитанные температуры плавления фазы InPd несколько выше, чем установленные экспериментально. С учетом того, что результаты ДТА исследования не использовались в процессе оптимизации при нахождении параметров моделей фаз, можно утверждать, что полученное в настоящей работе термодинамическое описание системы Ag–In–Pd является вполне корректным и хорошо воспроизводит имеющиеся экспериментальные данные.

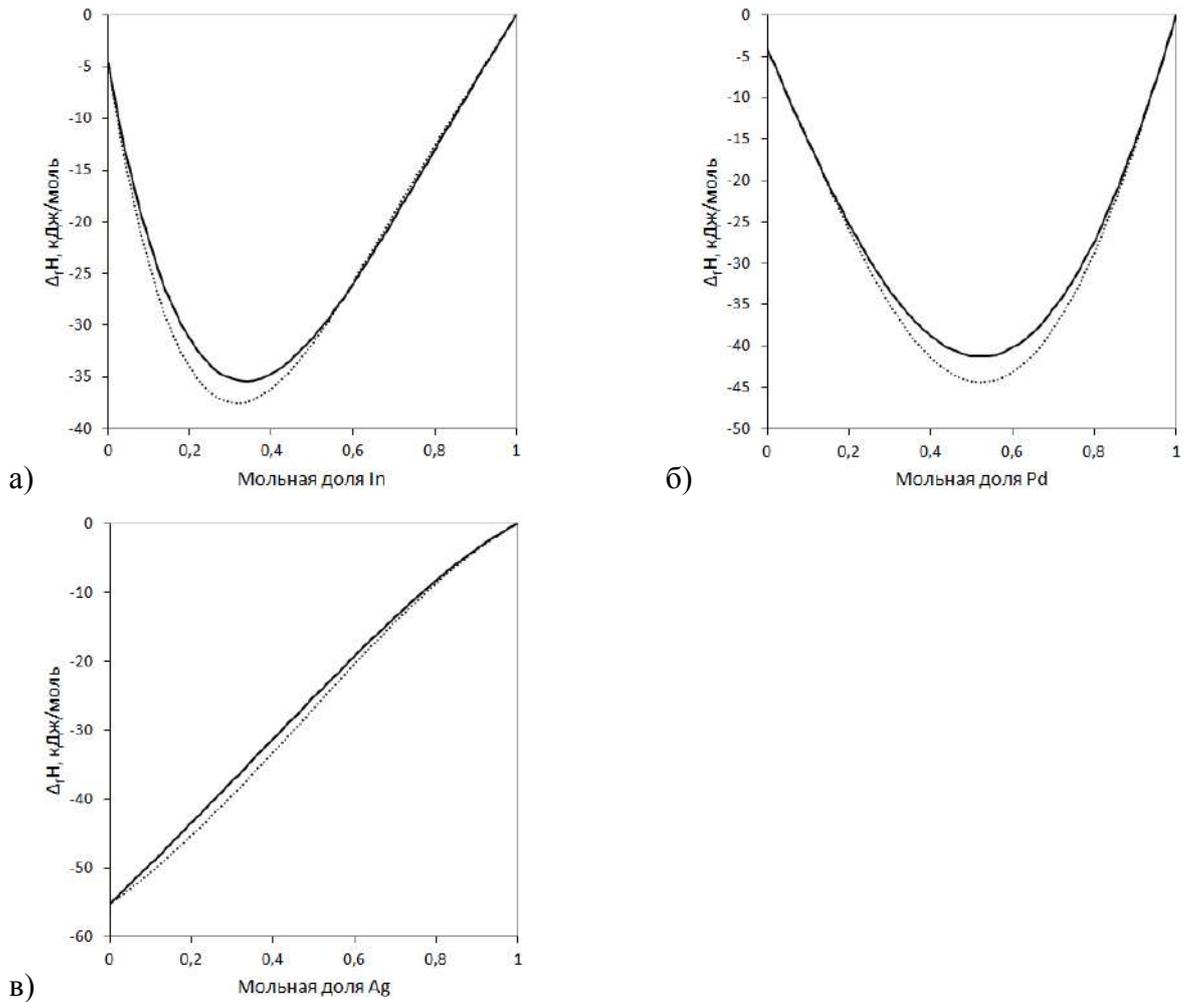


Рисунок 96. Энтальпия образования расплава, рассчитанная по разрезам (а) Pd0.5Ag0.5– In, (б) Ag0.5In0.5– Pd и (в) In0.5Pd0.5 – Ag. Пунктир – параметры [176], сплошная линия – параметры, полученные в настоящей работе

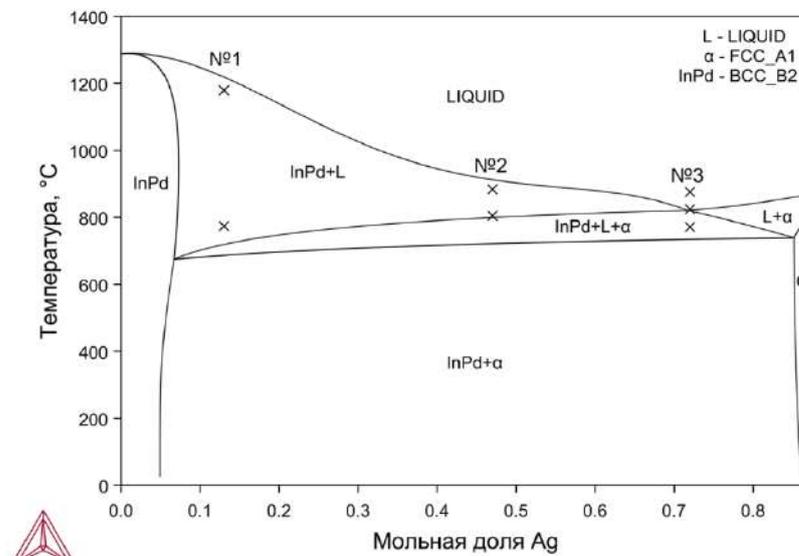


Рисунок 97. Политермический разрез In13Ag87–In47Pd53 системы Ag–In–Pd (крестиками показаны данные ДТА)

4. Обсуждение результатов

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройных системах, образованных палладием, металлами 11 группы (Cu, Ag, Au) и низкоплавкими непереходными металлами индием и оловом. План работы был сформулирован после проведения критического обзора всех имеющихся в литературе данных по фазовым диаграммам, термодинамическим свойствам, а также термодинамическому моделированию двойных и тройных систем, образованных перечисленными металлами, и включал в себя два этапа: экспериментальное исследование фазовых равновесий в тройных системах Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn и проведение CALPHAD расчета этих и еще трех систем (Ag–Au–In, Ag–In–Pd и Au–Cu–In), исследованных ранее. В процессе выполнения термодинамического описания тройных систем потребовался новый расчет диаграммы состояния Ag–Pd и пересмотр описаний двойных систем: Au–In, In–Pd, In–Sn и Pd–Sn. Кроме того, перед проведением расчетов, к имеющимся экспериментальным данным по фазовым равновесиям, были добавлены результаты дифференциального термического анализа сплавов тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn. Большая часть этих данных использовалась при подборе температурных коэффициентов параметров взаимодействия моделей фаз, а оставшаяся – для верификации полученных описаний тройных систем.

Экспериментальное исследование систем Ag–Pd–Sn и In–Pd–Sn.

Изотермические сечения системы **Ag–Pd–Sn** при 800 и 500 °C приведены на рисунках 33 и 44 соответственно. Видно, что при обеих температурах растворимость индия в α -твердом растворе на основе ГЦК-компонентов (Pd и Ag) снижается с возрастанием в нем концентрации серебра. При 800 °C это снижение происходит быстрее и растворимость становится практически равной нулю при 70 ат.% Ag. При 500 °C минимум растворимости достигается только при ~99 ат.% Ag. В серебряно-оловянном α -твердом растворе палладий почти не растворяется.

Самые протяженные области гомогенности в системе Ag–Pd–Sn имеют фазы на основе соединений Pd₃Sn и γ -Pd_{2-x}Sn. Максимальное содержание серебра в них составляет соответственно ~17 и ~9 ат.% при 800 °C и ~8 и ~17 ат.% при 500 °C. При этом следует отметить, что предел растворимости серебра в γ -Pd_{2-x}Sn при 800 °C точно не установлен, поскольку в равновесии с этой фазой находится расплав. При 500 °C добавление серебра к фазе γ -Pd_{2-x}Sn сопровождается расширением ее области гомогенности по олову вплоть до идеального состава (Pd,Ag)₂Sn.

Растворимость серебра в соединении Pd_2Sn при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и в соединениях $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$ и Pd_2Sn при $500\text{ }^\circ\text{C}$ не превышает 3 ат.%. Эквипланарная фаза PdSn в тройную систему практически не проникает.

Как видно из рисунков 33 и 44 области гомогенности фаз на основе соединений Pd_3Sn , Pd_2Sn и $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$ наклонены к стороне Ag-Pd изотермического треугольника, т.е. растворение серебра в этих фазах сопровождается пропорциональным снижением в них олова.

При $500\text{ }^\circ\text{C}$ на изотермическом сечении системы Ag-Pd-Sn наблюдаются равновесия с участием гексагональной плотноупакованной ζ -фазы системы Ag-Sn . Однако растворения палладия в этой фазе не происходит.

При 20 ат.% Sn и содержании серебра от $\sim 0,2$ до ~ 6 ат.% при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и от 1,5 до 5,5 ат.% при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в системе Ag-Pd-Sn существует тройная фаза τ_1 . Определить наличие и тип упорядочения ее структуры рентгенофазовым методом анализа не удалось, поскольку из-за близких факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами Ag, Pd и Sn, сверхструктурных пиков на рентгенограммах не наблюдалось (рисунки 36, 39). Аналогичная ситуация отмечалась авторами [187, 188] при исследовании фазовых равновесий в системах Cu-Pd-Sn и Au-Pd-Sn (рисунок 98). В них также вблизи стороны Pd-Sn при 18–20 ат.% Sn существовали τ_1 -фазы со структурами типа In [187, 188]. При этом, хотя факторы рассеяния рентгеновского излучения атомами Cu и Au заметно отличаются от соответствующих факторов для Pd и Sn, данные о наличии и типе упорядочения этих фаз в работах [187, 188] не получены. Связано это, видимо, с тем, что исследуемые авторами τ_1 -фазы не содержали того количества меди или золота, которое необходимо для появления сверхструктурных линий на рентгенограммах. Поскольку можно ожидать, что рефлексы, соответствующие определенному структурному типу, появятся при содержании в τ_1 -фазах заметно большего количества металла 11 группы, в настоящей работе были синтезированы образцы из области гомогенности τ_1 -фаз с содержанием в них меди и золота соответственно 30 и 9 ат.%. Рентгенограммы этих образцов приведены на рисунках 43, а, б. Видно, что в области углов 2θ от ~ 25 до $\sim 31^\circ$ существуют рефлексы малой интенсивности, соответствующие упорядоченной структуре типа Al_3Ti . Поскольку фаза τ_1 в системе Ag-Pd-Sn реализуется практически на тех же составах, что и фазы τ_1 в системах Cu-Pd-Sn и Au-Pd-Sn , ей также была приписана структура Al_3Ti . В пользу данного выбора говорил и тот факт, что соединения палладия с непереходными металлами, структуры которых являются производными от ГЦК-решетки (AuCu_3 , AuCu , Al_3Zr , Al_3Ti), реализуются при определенных значениях электронной концентрации e/a и отношении параметров c/a их псевдокубической подъячейки (см. Раздел 2.3.). Для фазы τ_1 в системе Ag-Pd-Sn , так же как и для фаз τ_1 в системах Cu-Pd-Sn и Au-Pd-Sn , эти значения приведены в таблице 33 и соответственно равны $\sim 0,8$ и $\sim 0,92$. Согласно

данным, приведенным в этой же таблице, они совпадают с e/a и c/a для высокотемпературной модификации соединения Pd_3In с кристаллической структурой Al_3Ti .

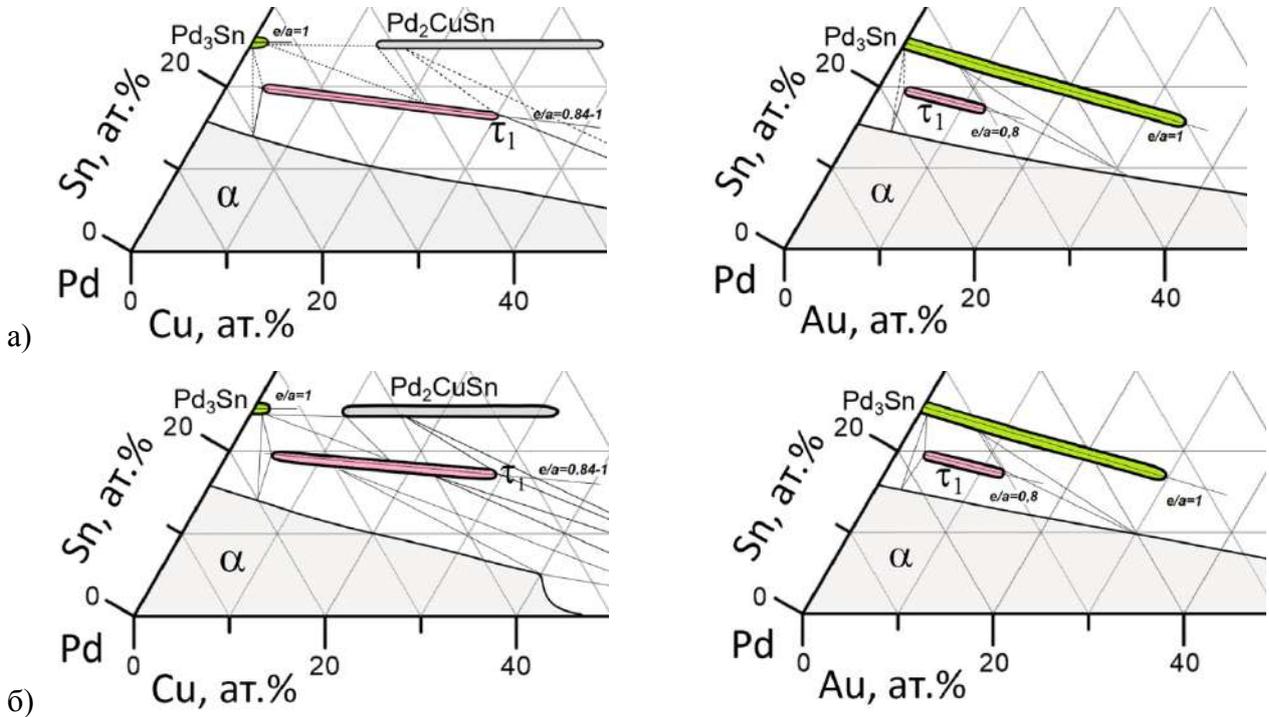


Рисунок 98. Фрагменты изотермических сечений систем Cu-Pd-Sn и Au-Pd-Sn при (а) 800°C и (б) 500°C [160].

Сведения по фазовым равновесиям в системе Ag-Pd-Sn были дополнены данными по температурам плавления α и $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ фаз.

Система In-Pd-Sn в настоящей работе изучена при содержании палладия более 66 ат.%. Соответствующие участки изотермических сечений при 800 и 500°C показаны на рисунках 55 и 63. Кроме того, методом ДТА/ДСК определены температуры равновесия твердых фаз с расплавом по лучевому разрезу с соотношением $\text{In}:\text{Sn} = 1:1$.

Из рисунков 53 и 62 видно, что граница совместной растворимости In и Sn в палладии проходит почти по линии, соединяющей значения растворимости этих элементов в двойных системах. Как и в обеих граничных подсистемах, она почти не зависит от температуры.

В равновесии с α -твердым раствором в системе In-Pd-Sn находятся три фазы: InPd_3 (структура $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$), τ_1 (Al_3Ti) и Pd_3Sn (AuCu_3). Отметим, что структуры всех этих фаз являются упорядоченными производными ГЦК-решетки и две первые невозможно различить рентгеновскими методами. Для их идентификации использовали отношение параметров c/a

тетрагональной ячейки или подъячейки структуры. Как видно из рисунка 57 и данных таблицы 17, для фазы на основе соединения InPd_3 со структурой $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$ $c/a \approx 0,94$, для фазы τ_1 со структурой Al_3Ti – $c/a \approx 0,92$.

Растворимость олова в соединении InPd_3 , имеющего структуру типа $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$, не превышает 4 ат. %. Фаза τ_1 стабильна при содержании олова от 5 до 16 ат.% при 800 °С и от 5 до 18 ат.% при 500 °С. Отметим, что области гомогенности этих фаз распространяются в тройную систему In-Pd-Sn не по изоконцентрате палладия, а вдоль линий постоянной электронной концентрации соответственно $\sim 0,75$ и $\sim 0,8$ (см. Раздел 3.2.2.1).

Соединение Pd_3Sn растворяет до ~ 10 ат.% In при 800°С и до ~ 6 ат. % при 500°С. В равновесии с этой фазой находится ГЦК-твердый раствор, τ_1 фаза и твердый раствор на основе изоструктурных соединений Pd_2In и Pd_2Sn . В отличие от InPd_3 и τ_1 , область гомогенности Pd_3Sn направлена по изоконцентрате палладия 75 ат.%.

Сведения о фазовых равновесиях в системах Ag-Pd-Sn и In-Pd-Sn существенно дополняют имеющиеся на момент настоящего исследования данные о сверхструктурных фазах, образующихся в системах Pd с металлами 11 группы и легкоплавкими непереходными металлами. В Литературном обзоре (см. раздел 2.3) показано, что тип кристаллической структуры соединений T_3M ($\text{T} = \text{Pd}, \text{Ag}, \text{M} = \text{In}, \text{Sn}$) контролируется электронной концентрацией e/a (средним числом sp -электронов на атом) и отношением параметров c/a субъчейки кристаллической структуры фазы [125, 184]. Естественным было предположить, что закономерности установленные для двойных интерметаллидов будут соблюдаться и для тройных фаз, в которых изменение e/a происходит в результате замещения палладия на элементы 11 группы. Значения c/a и e/a для двойных и тройных соединений, реализующихся в системах $\text{Pd}-(\text{In}, \text{Sn})$, $\text{Pd-Cu}-(\text{In}, \text{Sn})$, $\text{Pd-Au}-(\text{In}, \text{Sn})$, и $\text{Pd-Ag}-(\text{In}, \text{Sn})$ и In-Pd-Sn в интервале составов от ~ 20 до ~ 25 ат.% In (Sn) приведены в таблице 33 и нанесены на рисунки 98 и 99. На рисунке 99 помимо фрагментов изотермических сечений при 500 °С, полученных в настоящей работе (Ag-Pd-Sn и In-Pd-Sn), приведены результаты полученные ранее в работах [160, 173].

Из рисунков 98 и 99, а также данных таблицы 33 видно, что во всех представленных системах существуют фазы со структурами AuCu_3 , Al_3Ti и $\text{AuCu}/\text{Al}_3\text{Zr}$. Исключением являются тройные интерметаллиды Pd_2CuIn и Pd_2CuSn со структурами VRh_2Sn и Pd_2CuSn . Однако, как показано в работе [173], структурный тип VRh_2Sn возникает в результате дополнительного упорядочения атомов в структуре Al_3Ti , при котором каждый сорт атомов в этой структуре занимает отдельную позицию. Причиной можно считать тот факт, что размеры атома меди значительно отличаются от размеров атома палладия и, тем более индия ($r_{\text{Cu}} = 128$ пм, $r_{\text{Pd}} = 137$ пм, $r_{\text{In}} = 166$ пм) [228], поэтому медь сепарируется в отдельную кристаллографическую позицию.

Что касается электронной концентрации, то появление фазы Pd₂CuIn происходит при $e/a = 0,8$, что согласуется со значениями электронной концентрации для всех фаз со структурой Al₃Ti (таблица 33). С ростом концентрации меди e/a растет от 0,8 до 1.

Тройная фаза Pd₂CuSn [188], как и Pd₂CuIn, реализуется на изоконцентрате 25 ат.% непереходного металла олова и существует в значительном интервале концентраций меди. В отличие от Pd₂CuIn, структура Pd₂CuSn не может быть представлена как результат упорядочения ГЦК-решетки. Значение электронной концентрации в пределах области существования этой фазы меняется от 1,1 до 1,32, т. е. выходит за пределы, наблюдаемые в остальных системах. Это, вероятно, и является причиной отличия ее структуры от структур остальных фаз, исследованных в настоящей работе.

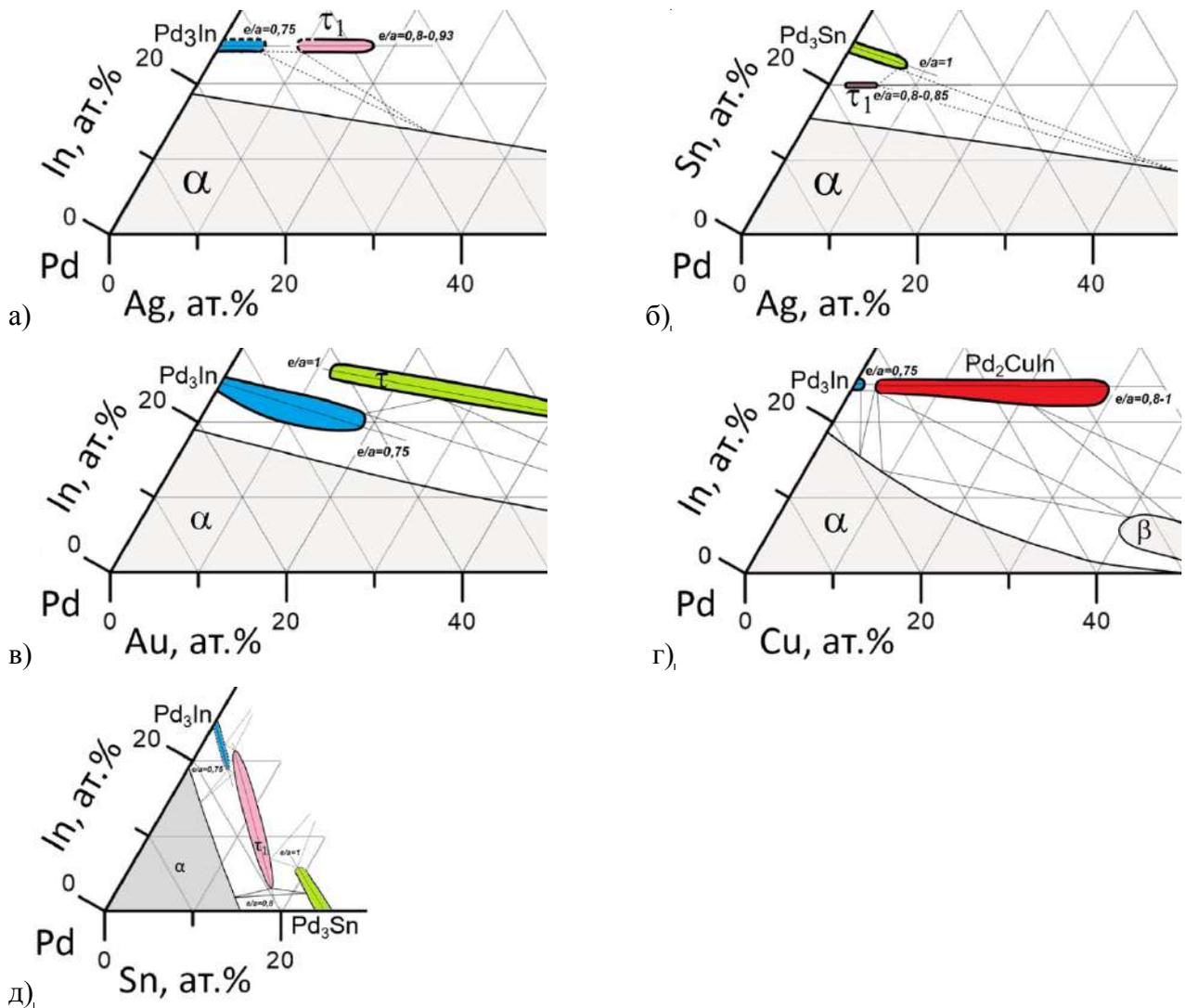


Рисунок 99. Фрагменты изотермических сечений систем Ag–In–Pd (а), Ag–Pd–Sn (б), Au–In–Pd (в), Cu–In–Pd (г) и In–Pd–Sn (д) при 500°C [160, 173]

Таблица 33. Значения c/a и e/a для двойных и тройных соединений на основе Pd систем Pd–B, Pd–Cu–B, Pd–Au–B и Pd–Ag–In (B=In, Sn).

Система	Фаза	Структурный тип	c/a^*	e/a
Pd–In	βPd_3In	Al_3Ti	0,91	0,8
	αPd_3In	AuCu/ Al_3Zr	0,935	0,75
Pd–Sn	Pd_3Sn	$AuCu_3$	1	1
	$Pd_{0,8}Sn_{0,2}$ (metastable)	AuCu	0,92	0,8
Pd–Cu–In	Pd_3In	AuCu/ Al_3Zr	0,94	0,75
	Pd_2CuIn	VRh_2Sn	0,88	0,8-1
Pd–Cu–Sn	Pd_3Sn	$AuCu_3$	1	1
	τ_1	Al_3Ti	0,92	0,8-1
	τ_2	Pd_2CuSn	0,5	1,05-1,32
Pd–Ag–In	Pd_3In	AuCu/ Al_3Zr	0,94	0,71-0,74
	τ_1	Al_3Ti	0,88	0,83-0,93
Pd–Ag–Sn	Pd_3Sn	$AuCu_3$	1	1
	τ_1	Al_3Ti	0,92	0,8
Pd–Au–In	Pd_3In	AuCu/ Al_3Zr	0,94	0,75
	τ	$AuCu_3$	1	1
Pd–Au–Sn	Pd_3Sn	$AuCu_3$	1	1
	τ_1	Al_3Ti	0,92	0,8
Pd–In–Sn	Pd_3In	AuCu/ Al_3Zr	0,935	0,75
	τ_1	Al_3Ti	0,915-0,925	0,8
	Pd_3Sn	$AuCu_3$	1	1

*для псевдокубической подъячейки

Обращает на себя внимание различное поведение золота и серебра соответственно в системах с Pd–Au–In(Sn) и Pd–Ag–In(Sn). Растворимость золота в фазах Pd_3In и в Pd_3Sn составляет 20 и 30 ат.% соответственно. Области гомогенности обеих фаз распространяются вдоль линии, отвечающей постоянным значениям e/a : 0,75 для раствора золота в Pd_3In и 1 для раствора золота в Pd_3Sn . Более того, значение e/a для фазы τ в системе Pd–Au–In со структурой типа $AuCu_3$ также равно 1 [182], а область гомогенности фазы τ_1 в системе Au–Pd–Sn, имеющей

структуру типа Al_3Ti , направлена вдоль линии $e/a = 0.8$, что соответствует значению для изоструктурной высокотемпературной модификации $\beta-Pd_3In$ [187]. Это позволяет сделать вывод, что золото, растворяясь в этих соединениях, встраивается в позиции как палладия, так и Sn, т.е. не проявляет заметного предпочтения к той или иной подрешетке. Отсутствие избирательности золота можно считать проявлением размерного фактора. В отличие от меди, металлический радиус золота отличается от радиусов палладия и непереходных In и Sn примерно в равной степени. По всей видимости, это и приводит к тому, что в системах с золотом электронная концентрация оказывается, по существу, единственным фактором, определяющим структуру.

У серебра атомный радиус и количество валентных электронов такие же, как у золота, однако строение систем Ag–In–Pd и Ag–Pd–Sn заметно отличается от строения систем с золотом. Растворимость серебра в $\alpha-Pd_3In$ и в Pd_3Sn – 4 и 8 ат.% соответственно, т.е. значительно ниже, чем золота. Область гомогенности фазы Pd_3In в тройной системе Ag–In–Pd направлена вдоль изоконцентраты индия 25 ат.%, т.е. атомы серебра в ней замещают только атомы палладия. Однако, как и во всех остальных рассматриваемых системах переход от структуры типа AuCu/ Al_3Zr ($\alpha-Pd_3In$) к структуре типа Al_3Ti , происходит при $e/a = 0,8$, и в системе Ag–Pd–Sn, как и в аналогичной системе с золотом, в структуре AuCu₃ серебро замещает атомы как палладия, так и олова, благодаря чему поддерживается характерное для этой структуры значение $e/a = 1$.

Таким образом, настоящее исследование в целом подтверждает выводы [125, 184] об определяющем влиянии электронной концентрации на тип сверхструктуры интерметаллических соединений, образуемых палладием с непереходными металлами 13–14 групп и распространяет их на системы, в которых e/a изменяется за счет легирования Pd элементами 11 группы. Во всех рассмотренных нами системах области существования фаз со структурами, производными от ГЦК структуры Cu, четко коррелируют с определенными значениями e/a , вне зависимости от природы металла 11 группы или непереходного элемента. Когда значения e/a превышают 1,0, упорядоченные фазы на основе ГЦК-решетки теряют устойчивость и замещаются структурами другого типа.

В настоящее время трудно сказать что-либо определенное о причинах наблюдаемого различия в поведении Au и Ag, имеющих однотипное электронное строение и практически одинаковые размеры атомов. Многие специфические свойства золота рассматриваются как результат релятивистской стабилизации s -состояний его атомов [229], но указать конкретный механизм, приводящий к различию взаимодействия атомов Au и Ag с атомами Pd, с одной стороны, и металлов 13–14 групп, с другой, в настоящее время затруднительно.

Термодинамическое моделирование.

1. Модели фаз.

Несмотря на то, что для всех ограничивающих двойных систем в литературе имеются термодинамические описания в целом удовлетворительного качества, использование их для анализа тройных систем потребовало предварительного решения некоторых вопросов.

Во-первых, параметры моделей некоторых фаз систем Au–In, Cu–In и In–Sn были пересчитаны для учета принятых в настоящее время значений параметров стабильности компонентов. Кроме того, была выполнена унификация моделей изоструктурных фаз в различных системах: фаз α -Pd₂In и Pd₂Sn, фаз со структурой γ -латуни в системах Au–In и Cu–In и некоторых других. При этом параметры моделей остальных фаз были по возможности сохранены. В качестве исходных для пересчета параметров были использованы данные по фазовым равновесиям, преимущественно координаты нонвариантных равновесий. Поскольку значения параметров моделей фаз обычно изменялись не очень значительно, качество описания термодинамических свойств фаз в результате пересчета не пострадало.

Наиболее значительная модификация модели оказалась необходима при описании фазы со структурой типа Al₃Ti (τ_1), существующей в ряде тройных систем. Среди двойных систем эта фаза устойчива лишь в системе In–Pd (β -InPd₃), в которой она имеет весьма ограниченную область гомогенности. Поэтому в литературном описании этой системы [140] для нее принята формальная двухподрешеточная модель (Pd)_{0.74}(In)_{0.26}, не связанная с кристаллической структурой, но отражающая фактически наблюдаемый состав. Однако в различных тройных системах фазы с этой структурой образуются при содержании непреходных металлов (In и Sn) от ~20 до 25 ат.%. Чтобы модель была в состоянии воспроизвести эти данные, было принято решение расширить ее, сохраняя общую структуру, что дает модель (Pd)_{0.74}(In,Pd)_{0.26}, в которую могут быть добавлены также атомы металла 11 группы, замещающие Pd в одной из подрешеток, или Sn, замещающие In. Такая модификация приводит к появлению в описании системы In–Pd дополнительных параметров стабильности $G_{Pd:Pd}^{\beta InPd_3}$ и взаимодействия $L_{Pd:In,Pd}^{\beta InPd_3}$. Их значения найдены при пересчете описания системы.

Как показано в разделе 3.4.2.1, для системы Ag–Pd оказалось необходимо выполнение нового расчета параметров моделей фаз. При этом удалось добиться устранения фиктивного расслоения ГЦК-твердого раствора и учесть новые результаты исследований термодинамических свойств фаз. В частности, заметно улучшено описание экспериментальных данных по энтальпии образования ГЦК-твердого раствора.

Для учета растворимости третьих компонентов модели фаз двойных систем были модифицированы. В большинстве случаев модификация сводилась к добавлению

дополнительного компонента в ту или иную подрешетку модели фазы. Выбор этой подрешетки основан на характере распространения области гомогенности описываемой фазы в тройной системе. Для сокращения числа подбираемых параметров количество подрешеток, в которых учитываются дополнительные компоненты, было максимально ограничено. Например, для фазы $(\text{Pd,Ag})\text{In}$ со структурой типа CsCl дополнительный компонент (Ag) включен лишь в одну подрешетку, что дает модель $(\text{In,Pd,Ag})_{0.5}(\text{Pd,Va})_{0.5}$.

При этом в модели появляются новые квазикомпоненты, энергии Гиббса которых являются подбираемыми параметрами моделей соответствующих тройных систем. В отдельных случаях оказался необходимым также учет параметров взаимодействия в подрешетках тройных фаз. Подробности приведены при описании расчетов соответствующих тройных систем (раздел 3.4).

2. Выбор экстраполяционной модели для неупорядоченных фаз.

Системы, моделируемые в настоящей работе, содержат либо два переходных металла (Pd и Ag) и непереходный металл (In или Sn), либо Pd и два непереходных металла (In и Sn). Металлохимические свойства их значительно различаются между собой. В литературе отмечено (см. раздел 2.4.3 Литературного обзора), что для систем такого рода может быть эффективным использование модели Туа (16). Более того, эта модель хорошо воспроизводит энтальпию образования расплава в системе In–Pd–Sn [144].

Учитывая то, что поддержка экстраполяционных моделей, отличных от модели Редлиха-Кистера-Муггиану (14), в программных пакетах для термодинамического расчета фазовых равновесий в системе Thermo-Calc® ограничена, а в системах OpenCalphad и pyCalphad по существу отсутствует, представляло интерес выяснить, имеет ли модель Туа для наших систем принципиальное преимущество перед моделью Муггиану с учетом тройных взаимодействий.

Для ответа на этот вопрос были использованы результаты экспериментального исследования систем Ag–Au–In и Au–Cu–In, фазовые диаграммы которых в значительной степени определяются взаимодействием расплавов и неупорядоченных твердых растворов с различной структурой (ГЦК, ГП и четырехслойной плотноупакованной типа $\alpha\text{-La}$). Детальное термодинамическое моделирование экспериментальных данных по фазовым равновесиям как в твердой фазе, так и в области плавления (раздел 3.4.3), позволило прийти к заключению, что модель Муггиану при учете тройных взаимодействий позволяет достичь вполне удовлетворительного описания систем, типа рассматриваемых в настоящей работе. Поэтому она была принята для последующих расчетов всех систем.

Рассчитанное изотермическое сечение системы Ag–Au–In при 500 °C представлено на рисунке 83,а. Можно отметить хорошее воспроизведение экспериментально установленных

фазовых границ твердых растворов α , ζ и α_1 [172]. При этом равновесия с участием расплава воспроизводятся несколько хуже. Полученные в настоящей работе данные о температурах фазовых переходов (см. Раздел 3.3.1) позволили определить температурную зависимость параметров тройных взаимодействий и рассчитать политермическое сечение вдоль изоконцентрации индия 20 ат.% (рисунок 84,а), а также энтальпии плавления фаз α и ζ .

Результаты расчета системы Au–Cu–In представлены на рисунке 86. Из рисунка видно, что расчет находится в хорошем согласии с данными работы [173] о фазовых границах. Расчетом хорошо воспроизведены составы фаз, участвующих в равновесиях $(\alpha+\delta+\gamma)$ и $(L+\gamma+\eta')$. По данным ДТА о температурах плавления ГЦК-твердого раствора, а также фаз γ и η' (раздел 3.3.4) была получена температурная зависимость параметров и рассчитан ряд политермических сечений (рисунок 87). Надежность полученных параметров моделей фаз была дополнительно подтверждена на примере расчета кривых неравновесной кристаллизации в приближении Шайля (рисунок 88). Было получено хорошее согласие с данными о температурах фазовых переходов.

Расчет фазовых равновесий системы In–Pd–Sn выполнен на основе экспериментальных данных о фазовых границах, представленных в работе [179] и полученных в рамках настоящего исследования. Кроме того, для расплава системы In–Pd–Sn имеются результаты измерения энтальпии образования [144]. Они хорошо описываются моделью Тупа, поэтому в первом приближении тройные параметры взаимодействия расплава были получены путем аппроксимации моделью Муггиану значений энергии Гиббса образования расплава, рассчитанных по модели Тупа. «Наклонная» область гомогенности фазы τ_1 , расположенная вдоль линии $e/a=0,8$, описана моделью $(Pd)_{0,76}(In,Pd,Sn)_{0,24}$ (раздел 3.4.2.4). Рассчитанные изотермические сечения при температурах 500, 700, 800 и 900 °C приведены на рисунке 89.

Можно также отметить хорошее согласие результатов расчета энтальпии образования расплава с экспериментальными данными. Рассчитанное политермическое сечение системы In–Pd–Sn по полученным параметрам представлено на рисунке 90. Из рисунка видно, что температуры фазовых переходов, полученные методом ДТА (раздел 3.3.5) находятся в хорошем согласии с расчетом. Следует отметить, что при оптимизации системы использовались только температуры ликвидуса, температуры других фазовых превращений служили для оценки корректности полученного термодинамического описания системы.

Система **Ag–Pd–Sn** была рассчитана на основе экспериментальных данных о фазовых равновесиях и температурах фазовых переходов, полученных в настоящей работе. Кроме того, в литературе имеются результаты измерения энтальпии образования расплава [47]. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными о фазовых границах представлено на рисунке 93. Результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Сравнение рассчитанного с использованием полученных параметров политермического сечения системы Ag–Pd–Sn с данными о температурах фазовых переходов (раздел 3.3.3) представлено на рисунке 94. Можно отметить хорошее согласие рассчитанных и экспериментально установленных температур ликвидуса при некотором расхождении температур солидуса.

Для системы **Ag–In–Pd**, кроме данных о фазовых равновесиях [3, 173, 174], в литературе имеются результаты термодинамического расчета [3]. В настоящей работе описание системы Ag–In–Pd полностью пересмотрено, с учетом новых данных по фазовым равновесиям [173] и энтальпиям образования расплава [176] и активности индия [177]. Рассчитанные изотермические сечения при температурах 500 и 800 °С представлены на рисунке 95. Видно, что эксперимент и расчет находятся в хорошем согласии. Параметры расплава были получены на основе результатов экспериментальных исследований термодинамических свойств [176, 177]. Качество полученного описания жидкой фазы проверялось с помощью данных ДТА, которые не были включены в процедуру оптимизации параметров. Рассчитанный политермический разрез, демонстрирующий хорошее согласие с данными термического анализа, приведен на рисунке 97.

Термодинамические описания тройных систем Ag–Au–In, Ag–In–Pd, Ag–Pd–Sn, Au–Cu–In и In–Pd–Sn, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются как с литературными, так и с полученными в настоящей работе экспериментальными данными.

5. 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.

6. Список литературы

1. Cacciamani, G. Thermodynamic modelling of a six component (C-Co-Cr-Ni-Ta-W) system for the simulation of Cobalt based alloys / G. Cacciamani, G. Roncallo, Y. Wang, E. Vacchieri, A. Costa // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 730. – P. 291-310.
2. Shishin, D. Multicomponent thermodynamic databases for complex non-ferrous pyrometallurgical processes / D. Shishin, P. C. Hayes, E. Jak // *Extraction 2018*. – Springer, Cham, 2018. – P. 853-868.
3. Zemanová, A. Assessment of thermodynamic properties and phase diagram in the Ag–In–Pd system / A. Zemanová, O. Semenova, A. Kroupa [et al.] // *Intermetallics*. – 2007. – V. 15. – №. 1. – P. 77-84.
4. White, J. L. The thermodynamics of the liquidus-solidus gap in binary alloys the silver-gold system / J. L. White // *Transactions of The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. – 1959. – V. 215. – №. 2. – P. 178-181.
5. Cooke, C. J. A note on the freezing range of the equiatomic Ag-Au alloy / C. J. Cooke, W. Hume-Rothery // *Acta Metallurgica*. – 1961. – V. 9. – №. 10. – P. 982.
6. Massalski, T. B. Binary alloy phase diagrams. vol. I and II / T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker // *American Society for Metals*, – 1986. – C. 2224.
7. Oriani, R. A. Differential Calorimeter for Heats of Formation. of Solid Alloys. Heats of Formation of Alloys of the Noble Metals / R. A. Oriani, W. K. Murphy // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1958. – V. 62. – №. 3. – P. 327-331.
8. Itagaki, K. Measurements of heats of mixing in liquid gold binary alloys / K. Itagaki, A. Yazawa // *J. Jpn. Inst. Met.* – 1971. – V. 35 – P. 389-394.
9. Topor, L. Thermochemistry of binary liquid gold alloys: The systems gold-copper and gold-silver at 1379 K / L. Topor, O. J. Kleppa // *Metallurgical Transactions A*. – 1984. – T. 15. – №. 1. – C. 203-208.
10. Fitzner, K. Enthalpies of liquid–liquid mixing in the systems Cu–Ag, Cu–Au and Ag–Au by using an in-situ mixing device in a high temperature single-unit differential calorimeter / K. Fitzner, Q. Guo, J. Wang, O. J. Kleppa // *Journal of alloys and compounds*. – 1999. – V. 291. – №. 1-2. – P. 190-200.
11. Oriani, R. A. Thermodynamics of liquid Ag-Au and Au-Cu alloys and the question of strain energy in solid solutions / R. A. Oriani // *Acta Metallurgica*. – 1956. – T. 4. – №. 1. – C. 15-25.

12. Wagner, C. Engelhardt G. Beiträge zur Kenntnis der thermodynamischen Aktivitäten in binären Legierungen / C. Wagner, G. Engelhardt // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1932. – V. 159. – №. 1. – P. 241-267.
13. Peltner, H. E. Direct determination of thermodynamic activities by a two radioisotope technique based on the knudsen effusion method: Application to gold-silver alloys / H. E. Peltner, C. Herzig // *Acta Metallurgica*. – 1981. – V. 29. – №. 6. – P. 1107-1115.
14. Hassam, S. Experimental and calculated Ag+Au+Ge phase diagram / S. Hassam, M. Gambino, M. Gaune-Escard, J. P. Bros // *Metallurgical Transactions A*. – 1988. – V. 19. – №. 3. – P. 409-416.
15. Cao, W. Thermodynamic modeling of the Cu–Ag–Au system using the cluster/site approximation / W. Cao, Y. A. Chang, J. Zhu [et al.] // *Intermetallics*. – 2007. – V. 15. – №. 11. – P. 1438-1446.
16. Okamoto, H. Ag–In (silver-indium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2006. – V. 27. – №. 5. – P. 535.
17. Bahari, Z. Experimental study of the ternary Ag–Cu–In phase diagram / Z. Bahari, M. Elgadi, J. Rivet [et al.] // *Journal of alloys and compounds*. – 2009. – V. 477. – №. 1-2. – P. 152-165.
18. King, H. W. Lattice spacing relationships and the electronic structure of HCP ζ phases based on silver / H. W. King, T. B. Massalski // *Philosophical Magazine*. – 1961. – V. 6. – №. 65. – P. 669-682.
19. Weibke, F. Das Zustandsdiagramm des Systems Silber–Indium / F. Weibke, H. Eggers // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1935. – V. 222. – №. 2. – P. 145-160.
20. Hellner, E. Kristallchemie des In und Ga in legierungen mit einigen übergangselementen (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au) / E. Hellner, F. Laves // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 1947. – V. 2. – №. 3. – P. 177-184.
21. Yuantao, N. Metastable extension of solid solubility of alloying elements in silver / N. Yuantao, Z. Xinming // *Journal of alloys and compounds*. – 1992. – V. 182. – №. 1. – P. 131-144.
22. Morris, D. P. The β -Ag₃In phase / D. P. Morris, I. Williams // *Acta Crystallographica*. – 1961. – V. 14. – №. 1. – P. 74-74.
23. Campbell, A. N. The silver–indium system: thermal analysis, photomicrography, electron microprobe, and X-ray powder diffraction results / A. N. Campbell, R. Wagemann, R. B. Ferguson // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1970. – V. 48. – №. 11. – P. 1703-1715.
24. Brandon, J. K. γ -Brasses with I and P cells / J. K. Brandon, R. Y. Brizard, W. B. Pearson [et al.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1977. – V. 33. – №. 2. – P. 527-537.

25. Havinga, E. E. Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl₂ (C16)-type structure I. Preparation and X-ray results / E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling [et al] // *Journal of the Less Common Metals*. – 1972. – V. 27. – №. 2. – P. 169-186.
26. Kleppa, O. J. Heat of formation of solid and liquid alloys in the systems silver–cadmium, silver–indium and silver–antimony at 450 / O. J. Kleppa // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1956. – V. 60. – №. 7. – P. 846-852.
27. Itagaki, K. Measurements of heats of mixing in liquid silver binary alloys / K. Itagaki, A. Yazawa // *Nippon Kinzoku Gakkai-Si*. – 1968. – V. 32. – №. 12. – P. 1294-1300.
28. Nozaki, T. Thermodynamic studies on liquid silver-indium alloys / T. Nozaki, M. Shimoji, K. Niwa // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. – 1966. – V. 7. – №. 1. – P. 52-55.
29. Kameda, K. Activities of liquid silver-indium alloys by EMF measurements using zirconia solid and fused salt electrolytes. / K. Kameda, Y. Yoshida, S. Sakairi // *J Jpn Inst Met* – 1981. – V. 45. – №. 6. – P. 614-620.
30. Jendrzeczyk, D. Thermodynamic properties of liquid silver–indium alloys determined from emf measurements / D. Jendrzeczyk, K. Fitzner // *Thermochimica acta*. – 2005. – V. 433. – №. 1-2. – P. 66-71.
31. Alcock, C. B. A mass spectrometric study of the binary liquid alloys, Ag-In and Cu-Sn / C. B. Alcock, R. Sridhar, R. C. Svedberg // *Acta Metallurgica*. – 1969. – V. 17. – №. 7. – P. 839-844.
32. Qi, G. Thermodynamic study of liquid Ag–In and Ag–Ga alloys with a Knudsen cell-mass spectrometer / G. Qi, M. Hino, T. Azakami // *Materials transactions, JIM*. – 1989. – V. 30. – №. 8. – P. 575-582.
33. Orr, R. L. Hultgren R. Heats of formation of α -phase silver–indium alloys / R. L. Orr, R. Hultgren // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – T. 65. – №. 2. – C. 378-380.
34. Alcock, C. B. Thermodynamics of α -solid solutions of silver with indium and tin / C. B. Alcock, K. T. Jacob, T. Palamutcu // *Acta Metallurgica*. – 1973. – T. 21. – №. 7. – C. 1003-1009.
35. Wallbrecht, P. C. The heat capacity and enthalpy of some Hume–Rothery phases formed by copper, silver and gold. Part II. Cu+ Ge, Cu+ Sn, Ag+ Sn, Au+ Sn, Au+ Pb systems / P. C. Wallbrecht, R. Blachnik, K. C. Mills // *Thermochimica Acta*. – 1981. – V. 46. – №. 2. – P. 167-174.
36. Moser, Z. Studies of the Ag-In phase diagram and σ phase tension measurements / Z. Moser, W. Gasior, J. Pstrus [et al.] // *Journal of electronic Materials*. – 2001. – V. 30. – №. 9. – P. 1120-1128.
37. Gierlotka, W. Thermodynamic description of the quaternary Ag-Cu-In-Sn system / W. Gierlotka // *Journal of electronic materials*. – 2012. – V. 41. – №. 1. – P. 86-108.
38. Muzzillo, C. P. Thermodynamic assessment of Ag–Cu–In / C. P. Muzzillo, T. Anderson // *Journal of materials science*. – 2018. – V. 53. – №. 9. – P. 6893-6910.

39. Borisov, I. I. Proračun faznih ravnoteža u sistemu Ag–In–Sb Calphad metodom / I. I. Borisov, D. M. Manasijević, D. T. Živković // *Hem Ind.* – 2007. – V. 61. – P. 152-156.
40. Dinsdale, A. T. SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // *CALPHAD.* –1991. – Vol. 15, No. 4. – P. 317– 425.
41. Karakaya, I. The Ag– Pd (silver-palladium) system / I. Karakaya, W. T. Thompson // *Bulletin of alloy phase diagrams.* – 1988. – V. 9. – №. 3. – P. 237-243.
42. Савицкий, Е. М. Фазы Курнакова в системе палладий-серебро / Е. М. Савицкий, Н. Л. Правозеров // *Журнал неорганической химии.* – 1961. – Т. 6. – С. 253-254.
43. Савицкий, Е. М. Коэффициент деформационной чувствительности как метод физико-химического анализа. / Е. М. Савицкий, Н. Л. Правозеров // *Журнал неорганической химии.* – 1961. – Т. 6. – С. 1402-1404.
44. Hayat, S. Effect of Pd Concentration on the Structure and Physical Properties of Ag 100–x Pd x (x= 40, 50, and 60 at%) Alloys / S. Hayat, A. B. Ziya, N. Ahmad, F. Bashir // *Physics of the Solid State.* – 2020. – V. 62. – №. 1. – P. 54-58.
45. Ватолин Н. А. Упругость пара и термодинамические свойства сплавов палладия с серебром / Н. А. Ватолин, А. И. Тимофеев, Э. Л. Дубинин // *Труды Института физики металлов.* – 1971. – Т. 28. – С. 236.
46. Sopoušek, J. Experimental determination of phase equilibria and reassessment of Ag–Pd system / J. Sopoušek, A. Zemanová, J. Vřešťál, P. Brož, // *Journal of alloys and compounds.* – 2010. – V. 504. – №. 2. – P. 431-434.
47. Luef, C. Enthalpies of mixing of metallic systems relevant for lead-free soldering: Ag–Pd and Ag–Pd–Sn / C. Luef, A. Paul, H. Flandorfer [et al.] // *Journal of alloys and compounds.* – 2005. – V. 391. – №. 1-2. – P. 67-76.
48. Oriani, R. Thermodynamics of ordering alloys IV. Heats of formation of some alloys of transition metals / R. Oriani, W. K. Murphy // *Acta Metallurgica.* – 1962. – V. 10. – №. 9. – P. 879-885.
49. Chan, J. P. The thermodynamic properties of silver+ palladium alloys / J. P. Chan, R. Hultgren // *The Journal of Chemical Thermodynamics.* – 1969. – V. 1. – №. 1. – P. 45-50.
50. Schmahl, N. G. Die Erleichterung der Reduzierbarkeit von Metallverbindungen durch Legierungsbildung und ihre Berechnung / N. G. Schmahl // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1951. – V. 266. – №. 1-3. – P. 1-29.
51. Pratt, J. N. The thermodynamic properties of silver-palladium alloys / J. N. Pratt // *Transactions of the Faraday Society.* – 1960. – V. 56. – P. 975-987.
52. Myles, K. M. Thermodynamic properties of solid palladium-silver alloys / K. M. Myles // *Acta Metallurgica.* – 1965. – V. 13. – №. 2. – P. 109-113.

53. Еременко, В. Н. Исследование термодинамических свойств твердых растворов в системе Ag–Pd методом измерения давления пара / В. Н. Еременко, Г. М. Лукашенко, В. Л. Притула // Журнал физической химии. – 1968. – Т. 42. – №3. – С. 657-659.

54. Schmahl, N. G. Ermittlung der Palladium-Aktivität in Palladium–Silber-Legierungen mit Hilfe oxidischer Zersetzungsdrucke / N. G. Schmahl, W. Schneider // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1968. – V. 57. – №. 3_6. – P. 218-233.

55. Feng, D. Thermodynamic properties of silver–palladium alloys determined by a solid state electrochemical method / D. Feng, P. Taskinen // Journal of Materials Science. – 2014. – V. 49. – №. 16. – P. 5790-5798.

56. Benisek, A. A relationship to estimate the excess entropy of mixing: application in silicate solid solutions and binary alloys / A. Benisek, E. Dachs // Journal of alloys and compounds. – 2012. – V. 527. – P. 127-131.

57. Ghosh, G. Thermodynamic modeling of the Pd-X (X= Ag, Co, Fe, Ni) systems / G. Ghosh, C. Kantner, G. B. Olson // Journal of phase equilibria. – 1999. – V. 20. – №. 3. – P. 295-308.

58. Ruer, R. Über die Legierungen des Palladiums mit Silber / R. Ruer // Zeitschrift für anorganische Chemie. – 1906. – V. 51. – №. 1. – P. 315-319.

59. Karakaya, I. The Ag-Sn (silver-tin) system / I. Karakaya, W. T. Thompson // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1987. – V. 8. – №. 4. – P. 340-347.

60. Murphy, A. J. The constitution of the alloys of silver and tin / A. J. Murphy // J. Inst. Metals. – 1926. – V. 35. – P. 107-129.

61. Nial, O. Röntgenanalyse der Systeme Gold–Antimon und Silber–Zinn / O. Nial, A. Almin, A. Westgren // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1931. – V. 14. – №. 1. – P. 81-90.

62. Уманский, М. М. Диаграмма состояния сплава серебро-олово / М. М. Уманский // Журнал физической химии. – 1940. – Т. 14. – С. 846-849.

63. Rossi, P. J. Redetermination of the crystal structure of the Ag₃Sn intermetallic compound / P. J. Rossi, N. Zotov, E. J. Mittemeijer // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2016. – V. 231. – №. 1. – P. 1-9.

64. Yamaji, T. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the Ag-Sn system / T. Yamaji, E. Kato // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1972. – V. 3. – №. 4. – P. 1002-1004.

65. Laurie, G. H. Electronic constitution and partial thermodynamic properties of liquid tin+ palladium+ silver alloys / G. H. Laurie, J. N. Pratt // Transactions of the Faraday Society. – 1964. – V. 60. – P. 1391-1401.

66. Frantik, R. O. A Thermodynamic Study of the Tin-Silver System / R. O. Frantik, H. J. McDonald // Transactions of the Electrochemical Society. – 1945. – V. 88. – №. 1. – P. 253.
67. Yanko, J. A. Thermodynamic studies of dilute solutions in molten binary alloys / J. A. Yanko, A. E. Drake, F. Hovorka // Transactions of the Electrochemical Society. – 1946. – V. 89. – №. 1. – P. 357.
68. Nozaki, T. Thermodynamic properties of silver-tin and silver-antimony liquid alloys / T. Nozaki, M. Shimoji, K. Niwa // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1966. – V. 70. – №. 2. – P. 207-214
69. Elliott, G. R. B. Activities of Molten Tin Alloys from EMF Measurements / G. R. B. Elliott, J. F. Lemons // Journal of The Electrochemical Society. – 1967. – V. 114. – №. 9. – P. 935.
70. Okajima, K. TIE Measurements on the Activities of the Silver-Antimony, Silver-Lead and Silver-Tin Molten Alloys / K. Okajima, H. Sakao // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1974. – V. 15. – №. 1. – P. 51-56
71. Kleppa, O. J. A calorimetric investigation of the system silver-tin at 450 ° C / O. J. Kleppa // Acta Metallurgica. – 1955. – V. 3. – №. 3. – P. 255-259.
72. Rakotomavo, J. Enthalpies of Formation at 1373 K of the Liquid Alloys Ag+ Au, Ag+ Sn, Au+ Sn and Ag+ Au+ Sn / J. Rakotomavo, M. Gaune-Escard, J. P. Bros, P. Gaune, // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1984. – V. 88. – №. 7. – P. 663-670.
73. Wittig, F. E. Eine kalorimetrische Bestimmung der Mischungswärme im flüssigen System Silber-Zinn bei 975 ° C in einem neuen Hochtemperaturkalorimeter / F. E. Wittig, E. Gehring // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1963. – V. 18. – №. 3. – P. 351-362.
74. Ticknor, L. B. Heats of Solution of Group IB Metals in Liquid Tin / L. B. Ticknor, M. B. Bever // JOM. – 1952. – V. 4. – №. 9. – P. 941-945
75. Flandorfer, H. Interfaces in lead-free solder alloys: enthalpy of formation of binary Ag–Sn, Cu–Sn and Ni–Sn intermetallic compounds / H. Flandorfer, U. Saeed, C. Luef, // Thermochemica Acta. – 2007. – V. 459. – №. 1-2. – P. 34-39
76. Karakaya, I. The Ag-Sn (silver-tin) system / I. Karakaya, W. T. Thompson // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1987. – V. 8. – №. 4. – P. 340-347.
77. Kattner, U. On the Sn-Bi-Ag ternary phase diagram / U. Kattner, W. J. Boettinger // Journal of electronic materials. – 1994. – V. 23. – №. 7. – P. 603-610.
78. Oh, C. S. A thermodynamic study on the Ag–Sb–Sn system / C. S. Oh, J. H. Shim, B. J. Lee, D. N. Lee // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – V. 238. – №. 1-2. – P. 155-166.
79. Xie, Y. Thermodynamic reoptimization of the Ag-Sn system / Y. Xie, Z. Qiao // Journal Of Phase Equilibria. – 1996. – V. 17. – №. 3. – P. 208-217.

80. Ohtani, H. Thermodynamic analysis of the Sn-Ag-Bi ternary phase diagram / H. Ohtani, I. Satoh, M. Miyashita, K. Ishida // *Materials Transactions*. – 2001. – V. 42. – №. 5. – P. 722-731.
81. Gierlotka, W. Phase Equilibria of Sn-Sb-Ag Ternary System (II): Calculation / W. Gierlotka, Y. C. Huang, S. W. Chen // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2008. – V. 39. – №. 13. – P. 3199-3209.
82. Vassilev, G. Thermodynamic description of the system Ag–Sn–Zn / G. Vassilev, V. Gandova, N. Milcheva, G. Wnuk, // *Calphad*. – 2013. – V. 43. – P. 133-138.
83. PURE5 – SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 5.1) [Electronic resource] / dev. by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) ; prov. by TCSAB. – 1991-2010.
84. Okamoto, H. The Au–Cu (gold-copper) system / H. Okamoto, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin [et al.] // *Journal of Phase Equilibria*. – 1987. – V. 8. – №. 5. – P. 454-474.
85. Orr, R. L. Heats of formation of solid Au-Cu alloys / R. L. Orr // *Acta Metallurgica*. – 1960. – V. 8. – №. 7. – P. 489-493.
86. Oriani, R. A. Thermodynamics of ordering alloys, II. The gold-copper system / R. A. Oriani // *Acta Metallurgica*. – 1954. – V. 2. – №. 4. – P. 608-615.
87. Orr, R. L. Energy of the order-disorder transformation in AuCu / R. L. Orr, J. Luciat-Labry, R. Hultgren // *Acta Metallurgica*. – 1960. – V. 8. – №. 7. – P. 431-434.
88. Hirabayashi, M. On the superlattices of the Cu-Au system (II) / M. Hirabayashi // *The Journal of the Japan Institute of Metals*. B. – 1951. – V. 15. – №. 12. – P. 565-571.
89. Kuczynski, G. C. Transformations in disordered gold copper alloys / G. C. Kuczynski, M. Doyama, M. E. Fine // *Journal of Applied Physics*. – 1956. – V. 27. – №. 6. – P. 651-655.
90. Tissot, P. Study of order—disorder transformation of copper—gold alloys by means of differential thermal analysis / P. Tissot, R. Dallenbach // *Thermochemica Acta*. – 1978. – V. 25. – №. 2. – P. 143-153.
91. Sundman, B. A thermodynamic assessment of the Au-Cu system / B. Sundman, S. G. Fries, W. A. Oates // *Calphad*. – 1998. – V. 22. – №. 3. – P. 335-354.
92. Hiscocks, S. E. R. The equilibrium diagram of the system gold-indium / S. E. R. Hiscocks, W. Hume-Rothery // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1964. – V. 282. – №. 1390. – P. 318-330.
93. Owen, E. A. The solubility of certain metals in gold / E. A. Owen, R. Eao, G. V. Raynor // *Journal of the Institute of Metals*. – 1945. – V. 71. – №. 4. – P. 553-556.
94. Schubert, K. Zum Aufbau der Systeme Gold-Indium Gold-Zinn, Gold-Indium-Zinn Und Gold-Zinn-Antimon / K. Schubert, H. Breimer, R. Gohle // *Zeitschrift Fur Metallkunde*. – 1959. – V. 50. – №. 3. – P. 146-153.

95. Никитина, В. К. Диаграмма состояния системы Au–In / В. К. Никитина, А. А. Бабицына, Ю. К. Лобанова // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1971. – Т. 7, № 3. – С. 421-427.
96. Kleppa, O. J. Heat of formation of some solid and liquid binary alloys of gold with cadmium, indium, tin and antimony / O. J. Kleppa // The Journal of Physical Chemistry. – 1956. – V. 60. – №. 7. – P. 858-863.
97. Castanet, R. Thermodynamic investigations of liquid gold-indium alloys / R. Castanet, W. Ditz, K. L. Komarek [et al.] // International Journal of Materials Research. – 1981. – V. 72. – №. 3. – P. 176-180.
98. Gather, B. A simple heat-flow calorimeter and the excess enthalpies of (gold+ gallium) and (gold+ indium) / B. Gather, R. Blachnik // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1984. – V. 16. – №. 5. – P. 487-495.
99. Itagaki, K. Measurements of Heat of Fusion and Specific Heat of Au Binary Compounds and Derivation of Excess Free Energy of Mixing in Liquid Au Binary Alloys / K. Itagaki // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1976. – V. 40. – №. 10. – P. 1038-1046.
100. Predel, B. Investigation of thermodynamic properties of binary liquid alloys of silver and gold with gallium, indium, and germanium / B. Predel, U. Schallner // Zeitschrift fur Metallkunde. – 1972. – V. 63. – №. 6. – P. 341-347.
101. Kameda, K. Activities of Indium and Antimony in Gold Base Binary Alloy Systems / K. Kameda, T. Azakami, M. Kameda // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1974. – V. 39. – №. 5. – P. 434–439.
102. Jacob, K. T. Activity of indium in α -solid solutions of Cu+ In, Au+ In and Cu+ Au+ In alloys / K. T. Jacob, C. B. Alcock // Acta Metallurgica. – 1973. – V. 21. – №. 7. – P. 1011-1016.
103. Ansara, I. A thermodynamic assessment of the Au-In system / I. Ansara, J. P. Nabot // Thermochemica acta. – 1988. – V. 129. – №. 1. – P. 89-97.
104. Ansara, I. A thermodynamic re-assessment of the Au-In system in the Au-rich region / I. Ansara, J. P. Nabot // Calphad. – 1992. – V. 16. – №. 1. – P. 13-18.
105. Liu, H. S. Thermodynamic reassessment of the Au–In binary system / H. S. Liu, Y. Cui, K. Ishida, Z. P. Jin, // Calphad. – 2003. – V. 27. – №. 1. – P. 27-37.
106. Okamoto, H. Cu–In (Copper-Indium) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2005. – Vol. 26, № 6. – P. 645.
107. Kang, T. Thermodynamic Study of the Copper-Indium Binary System. I. Calorimetric Study / T. Kang, H. V. Kehaiaian, R. Castanet // J. Calorim. Anal. Therm. – 1976. – V. 7. – P. 1–14.
108. Kang, T. Thermodynamic study of the binary system copper-indium. II / T. Kang, H. V. Kehaiaian, R. Castanet // Journal of the Less-Common Metals. – 1977. – V. 53. – №. 2. – P. 153-166.

109. Kameda, K. Activity Measurements of Liquid Cu–In Alloys by EMF Method Using Zirconia Electrolyte / K. Kameda // *J. Jpn. Inst. Met.* – 1990. – V. 54. – №. 1. – P. 54-60.
110. Bhattacharya, D. Thermodynamic Properties of Cu-In Alloys by the Method of Atomic Absorption / D. Bhattacharya D.B. Masson // *Metall. Trans.* – 1974. – V. 5. – P. 1357-1361.
111. Masson, D. B. Effect of excess entropy on the activity coefficient of indium in α Cu–In alloys / D. B. Masson, D. Bhattacharya // *Scripta Metallurgica.* – 1975. – V. 9. – №. 2. – P. 207-210.
112. Винокурова, Г. А. Термодинамические свойства сплавов индия с медью / Г. А. Винокурова, В. А. Гейдерих // *Журнал физической химии* – 1976. – Т. 50. – №. 11. – С. 2782-2786.
113. Куценко, И. Б. Исследование термодинамических свойств сплавов системы индий – медь методом мгновенного фиксирования ЭДС / И. Б. Куценко, В. А. Гейндрих, Я. И. Герасимов, Х. К. Ялканен // *Журнал физической химии* – 1984. – Т. 57. – №. 11. – С. 2712-2716.
114. Као, С. R. Phase equilibria of the Cu-In system II: thermodynamic assessment and calculation of phase diagram / С. R. Као, А. Bolccwage, S. L. Chen // *Journal of phase equilibria.* – 1993. – V. 14. – №. 1. – P. 22-30.
115. Bahari, Z. Heat content and heat capacity of Cu_{0.7}In_{0.3} from 298 K to 1273 K / Z. Bahari, E. Dichi, B. Legendre // *Z. Metallkd.* – 1999. – V. 90. – №. 1. – P. 55-59.
116. Dichi, E. Enthalpy of formation of Cu_{0.70}In_{0.30} and Cu_{0.64}In_{0.36} phases by solution calorimetry / E. Dichi, B. Legendre // *Zeitschrift für Metallkunde.* – 2000. – V. 91. – №. 1. – P. 47-50.
117. Liu, H. S. Thermodynamic assessment of the Cu-In binary system / H. S. Liu, Y. Cui, K. Ishida // *Journal of Phase Equilibria.* – 2002. – V. 23. – №. 5. – P. 409-415.
118. Okamoto, H. In-Pd (Indium-Palladium) / H. Okamoto // *Journal of phase equilibria.* – 2003. – V. 24. – №. 5. – P. 481-481.
119. Schmid, E. E. Systematische metallographische Praeparation zur Gefuegeinterpretation mehrkomponentiger Palladium-Systeme / E. E. Schmid, V. Carle // *Prakt. Metallogr.* – 1988. – Bd. 25, № 7. – P. 340-348.
120. Knight, J. R. The systems palladium-indium and palladium-tin / J. R. Knight, D. W. Rhys // *Journal of the Less Common Metals.* – 1959. – V. 1. – №. 4. – P. 292-303.
121. Harris, I. R. A study of some palladium-indium, platinum-indium and platinum-tin alloys / I. R. Harris, M. Norman, A. W. Bryant // *Journal of the Less Common Metals.* – 1968. – V. 16. – №. 4. – P. 427-440
122. Darby Jr, J. B. The thermodynamic properties of solid palladium-rich Pd-Cd, Pd-In, Pd-Sn and Pd-Sb alloys / J. B. Darby Jr, K. M. Myles, J. N. Pratt // *Acta Metallurgica.* – 1971. – V. 19. – №. 1. – P. 7-14.

123. Ptashkina, E. A. Isothermal sections of the Au-In-Pd system at 500 and 800 ° C / E. A. Ptashkina, E. G. Kabanova, A. V. Yatsenko, V. N. Kuznetsov, G. P. Zhmurko, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 776. – P. 620-628.
124. Kohlmann, H. Refinement of the crystal structures of palladium-rich In-Pd compounds by x-ray and neutron powder diffraction / H. Kohlmann, C. Ritter // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2007. – V. 62. – №. 7. – P. 929-934.
125. Kohlmann, H. Reaction Pathways in the Formation of Intermetallic InPd₃ Polymorphs / H. Kohlmann, C. Ritter // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – Bd. 635. – P. 1573-1579.
126. Flandorfer, H. Phase relationships in the In-rich part of the In–Pd system / H. Flandorfer // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 336. – №. 1-2. – P. 176-180.
127. Schubert, K. Über die Ortskorrelation der äusseren Elektronen bei den Strukturtypen CuAu (L10), PdCu (L20) und Cu₃Au (L12) / K. Schubert // *Z. Metallkd.* – 1955. – Bd. 46, № 1. – P. 43-51.
128. Vogelbein, W. Kalorimetrische untersuchung von binären legierungen des platins und palladiums mit gallium, indium und thallium / W. Vogelbein, M. Ellner, B. Predel // *Thermochimica Acta*. – 1981. – V. 44. – №. 2. – P. 141-149.
129. Allam, D. E. Enthalpies of formation of liquid and solid (palladium+ indium) alloys / D. E. Allam, M. Gaune-Escard, J. P. Bros, E. Hayer // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 1995. – V. 26. – №. 4. – P. 767-773.
130. Ciccioli, A. Vaporization behaviour and some thermodynamic properties of the Pd-In, Pd-Pb, Pd-Sn systems / A. Ciccioli, G. Balducci, G. Gigli [et al.] // *Intermetallics*. – 2000. – V. 8. – №. 3. – P. 195-201.
131. Meschel, S. V. Standard enthalpies of formation of some transition metal indium compounds by high temperature direct synthesis calorimetry / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // *Journal of alloys and compounds*. – 2002. – V. 333. – №. 1-2. – P. 91-98.
132. Amore, S. Thermochemistry of Pd–In, Pd–Sn and Pd–Zn alloy systems / S. Amore, S. Delsante, N. Parodi, G. Borzone, // *Thermochimica Acta*. – 2009. – V. 481. – №. 1-2. – P. 1-6.
133. Colinet, C. Thermodynamic investigation of (Ni, Pd, Pt)-(Al, In) alloys / C. Colinet, A. Bessoud, A. Pasturel // *Zeitschrift Fur Metallkunde*. – 1986. – V. 77. – №. 12. – P. 798-804.
134. Anres, P. The limiting molar partial enthalpies of mixing of iron, cobalt, nickel, palladium and platinum in liquid gallium and indium / P. Anres, R. Haddad, D. El Allam // *Journal of alloys and compounds*. – 1995. – V. 220. – №. 1-2. – P. 189-192.
135. Anantamula, R. P. Thermodynamics of lattice disorder of β'PdIn phase / R. P. Anantamula // *Acta Metallurgica*. – 1975. – V. 23. – №. 10. – P. 1205-1208.

136. Bird, J. M. Thermodynamic properties of palladium+ indium alloys: solid electrolyte cell and differential scanning calorimetry studies / Bird J. M., Bryant A. W., Pratt J. N. // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1975. – V. 7. – №. 6. – P. 577-586.
137. Schaller, H. J. Thermodynamic Properties of Palladium-Indium Alloys / H. J. Schaller, H. Brodowsky // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1978. – V. 82. – №. 8. – P. 773-778.
138. Bryant, A. W. Some observations on the heat capacities of palladium-indium and palladium-tin intermediate phases / A. W. Bryant, J. M. Bird, J. N. Pratt // *Journal of the Less Common Metals*. – 1975. – V. 42. – №. 2. – P. 249-253.
139. Perring, L. Heat capacity measurements by differential scanning calorimetry in the Pd–Pb, Pd–Sn and Pd–In systems / L. Perring, J. J. Kuntz, F. Bussy, J. C. Gachon, // *Thermochimica acta*. – 2001. – V. 366. – №. 1. – P. 31-36.
140. Jiang, C. Thermodynamic modeling of the indium-palladium system / C. Jiang, Z. K. Liu // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – V. 33. – №. 12. – P. 3597-3603.
141. Heumann, T. Das Zustandsdiagramm Indium-Zinn / T. Heumann, O. Alpaut // *Journal of the Less Common Metals*. – 1964. – V. 6. – №. 2. – P. 108-117.
142. Lee, J. A. The lattice spacings of binary tin-rich alloys / J. A. Lee, G. V. Raynor // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. – 1954. – V. 67. – №. 10. – P. 737.
143. Zhang, J. Structural Characterization, Optical Properties, and Phase Transitions of $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloy Thin Films / J. Zhang, Y. Zheng, Z. Wang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – №. 14. – P. 7822-7828.
144. Luef, C. Enthalpies of mixing of liquid alloys in the Pd–In–Sn system and the limiting binary systems / C. Luef, H. Flandorfer, H. Ipser // *Thermochimica acta*. – 2004. – V. 417. – №. 1. – P. 47-57.
145. Kleppa, O. J. A calorimetric investigation of some binary and ternary liquid alloys rich in tin / O. J. Kleppa // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1956. – V. 60. – №. 7. – P. 842-846.
146. Wittig, F. E. Die Mischungswärmen in den binären Systemen des Indiums und Thalliums mit Zinn und Blei / F. E. Wittig, P. Scheidt // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1961. – V. 28. – №. 1_2. – P. 120-142.
147. Yazawa, A. Measurements of Heats of Mixing in Liquid Alloys with an Adiabatic Calorimeter / A. Yazawa, T. Kawashima, K. Itagaki // *Nippon Kinzoku Gakkai-Si*. – 1968. – V. 32. – №. 12. – P. 1281-1287.
148. Bros, J. P. Enthalpies of formation of indium+ tin alloys in the liquid state / J. P. Bros, M. Laffitte // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1970. – V. 2. – №. 1. – P. 151-152.

149. Rechchach, M. Enthalpies of mixing of liquid In–Sn and In–Sn–Zn alloys / M. Rechchach, A. Sabbar, H. Flandorfer, H. Ipsier // *Thermochimica acta*. – 2010. – V. 502. – №. 1-2. – P. 66-72.
150. Alpaut, O. Die thermodynamische daten der festen indium-zinn-legierungen / O. Alpaut, T. Heumann // *Acta Metallurgica*. – 1965. – V. 13. – №. 5. – P. 543-548.
151. Vassiliev, V. Liquid-state electrochemical study of the system indium–tin / V. Vassiliev, Y. Feutelais, M. Sghaier, B. Legendre // *Thermochimica acta*. – 1998. – V. 315. – №. 2. – P. 129-134.
152. Živković, D. Thermodynamic analysis of liquid In–Sn alloys using Oelsen calorimetry / D. Živković, A. Mitovski, L. Balanović, // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2010. – V. 102. – №. 3. – P. 827-830.
153. Cakir, O. Thermodynamic properties of solid In-Sn alloys / O. Cakir, O. Alpaut // *Journal of the Less Common Metals*. – 1988. – V. 141. – №. 1. – P. 11-27.
154. Lee, B. J. Thermodynamic assessments of the Sn-In and Sn-Bi binary systems / B. J. Lee, C. S. Oh, J. H. Shim // *Journal of Electronic Materials*. – 1996. – V. 25. – №. 6. – P. 983-991
155. Korhonen, T. M. Thermodynamics of the Sn-In-Ag solder system / T. M. Korhonen, J. K. Kivilahti // *Journal of electronic materials*. – 1998. – V. 27. – №. 3. – P. 149-158.
156. David, N. Thermodynamic optimization of the In–Pb–Sn system based on new evaluations of the binary borders In–Pb and In–Sn / N. David, K. El Aissaoui, J. M. Fiorani // *Thermochimica acta*. – 2004. – V. 413. – №. 1-2. – P. 127-137.
157. Okamoto, H. Pd-Sn (palladium-tin) / H. Okamoto // *Journal of phase equilibria and diffusion*. – 2012. – V. 33. – №. 3. – P. 253.
158. Schubert, K. Zum Aufbau der Systeme Kobalt-Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Zinn und verwandter Legierungen / K. Schubert, H. Breimer, R. Gohle // *Z. Metallkde*. – 1959. – Bd. 50, N. 3. – P. 146-153.
159. Ellner, M. Relation between structural and thermodynamic properties in cooper family phases in T10-T4 systems / M. Ellner // *J. Less-Common Met*. – 1981. – Vol. 78. – P. 21-32.
160. 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.
161. Sarah, N. Kristallstruktur von Pd₂₀Sn₁₃, Pd₆AgPb₄ und Ni₁₃ZnGe₈ / N. Sarah, K. Alasafi, K. Schubert // *Z. Metallkde*. – 1981. – Bd. 72, N. 7. – P. 517-520.
162. Klein, W. Pd₂₀Sn₁₃'revisited: crystal structure of Pd_{6.69}Sn_{4.31} / W. Klein, H. Jin, V. Hlukhyy, T. F. Fässler // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. – 2015. – T. 71. – №. 7. – C. 807-809.

163. Mathon, M. [Pd– Sn] system: enthalpies of formation of the liquid [Pd+ Sn] and heat capacities of PdSn, PdSn₂, PdSn₃ and PdSn₄ compounds / M. Mathon, M. Gambino, E. Hayer // *Journal of alloys and compounds*. – 1999. – Т. 285. – №. 1-2. – С. 123-132.
164. Bryant, A. W. Calorimetric and galvanic cell studies of the thermodynamic properties of palladium-tin alloys / A. W. Bryant, W. G. Bugden, J. N. Pratt // *Acta Metallurgica*. – 1970. – V. 18. – №. 1. – P. 101-107.
165. Guadagno, J. R. Liquid palladium-tin alloys / J. R. Guadagno, M. J. Pool // *J. Phys. Chem.* – 1968. – Vol. 72, No. 7. – P. 2535-2538.
166. Ghosh, G. Thermodynamic modeling of the palladium-lead-tin system / G. Ghosh // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1999. – V. 30. – №. 1. – P. 5-18.
167. Vizdal, J. The Experimental and Theoretical Study of Phase Equilibria in the Pd–Zn (-Sn) System / J. Vizdal, A. Kroupa, J. Popovic, A. Zemanova // *Advanced Engineering Materials*. – 2006. – V. 8. – №. 3. – P. 164-176.
168. Romaka, V. V. Pd₅Sn₇—A novel binary stannide in Pd–Sn system / V. V. Romaka, A. Tkachuk, V. A. Romaka // *Journal of alloys and compounds*. – 2010. – V. 496. – №. 1-2. – P. L7-L9.
169. Kareva, M. A. Isothermal Sections of Pd–Cu–Sn System at 500 and 800 ° C / M. A. Kareva, E. G. Kabanova, K. B. Kalmykov, G. P. Zhmurko, V. N. Kuznetsov // *Journal of phase equilibria and diffusion*. – 2014. – Т. 35. – №. 4. – С. 413-420.
170. Jo, N. H. Extremely large magnetoresistance and Kohler's rule in PdSn₄: A complete study of thermodynamic, transport, and band-structure properties / N. H. Jo, Y. Wu, L. L. Wang [et al.] // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – №. 16. – P. 165145.
171. Cui, S. Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Pd–Sn system / S. Cui, J. Wang, Z. You, R. E. Napolitano // *Intermetallics*. – 2020. – V. 126. – P. 106945.
172. Пташкина, Е. А. Фазовые равновесия в системе Ag–Au–In при 500 ° C / Е. А. Пташкина и др. // *Журнал физической химии*. – 2017. – Т. 91. – №. 2. – С. 266-269.
173. 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.
174. Zemanová, A. Phase Equilibria in the Ag–In–Pd System at 700 ° C / A. Zemanová, O. Semenova, A. Kroupa [et al.] // *Monatshefte für Chemie*. – 2005. – V. 136. – №. 11. – P. 1931-1937.
175. Hayer, E. The Fermi enthalpy in liquid alloys / E. Hayer, M. Gaune-Escard, J. P. Bros // *Journal of non-crystalline solids*. – 1996. – V. 205. – P. 312-316.

176. Luef, C. Lead-free solder materials: Experimental enthalpies of mixing of liquid Ag-In-Pd-Sn alloys / C. Luef, H. Flandoreer, H. Ipser // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – V. 36. – №. 5. – P. 1273-1277.
177. Garzeł, G. Electromotive force measurements in liquid Ag–In–Pd lead-free alloys / G. Garzeł, L. A. Zabdyr // *Rare Metals*. – 2006. – V. 25. – №. 5. – P. 587-591.
178. Kosovinc, I. On the phase diagram of Pd-In-Sn and of some related alloys / I. Kosovinc, M. El-Boragy, K. Schubert // *Metall.* – 1972. – V. 26. – P. 917.
179. Luef, C. The Pd–In–Sn phase diagram ($x_{Pd} \leq 0.6$): Isothermal sections / C. Luef, H. Flandorfer, A. Paul, A. Kodentsov, H. Ipser // *Intermetallics*. – 2005. – V. 13. – №. 11. – P. 1207-1213.
180. Pd–Sn (Palladium-Tin). Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. Ed. W. Martienssen, “Binary Systems” Phase Diagrams. Volume 5, 1994, P. 1-5.
181. Pauling File, Binaries Edition [Электронный ресурс]. — ASM International, Materials Park, Ohio-USA, 2002. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
182. Ptashkina, E. A. Isothermal sections of the Au-In-Pd system at 500 and 800° C / E. A. Ptashkina, E. G. Kabanova, A. V. Yatsenko [et.al] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 776. – P. 620-628.
183. Schubert, K. Anwendung des Bandmodells der Elektronentheorie auf die Kristallchemie der Legierungen / K. Schubert // *International Journal of Materials Research*. – 1952. – V. 43. – №. 1. – P. 1-10.
184. Bhan, S. Über die Struktur von Phasen mit Kupfer Unterstruktur in einigen T–B Legierungen (T=Ni, Pd, Pt; B=Ga, In, Tl, Pb, Sb, Bi) / S. Bhan, K. Schubert // *J. Less-Common Met.* – 1969. – V. 17. – P. 73-90.
185. Pd–Tl (Palladium-Thallium). Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. Ed. W. Martienssen, “Binary Systems” Phase Diagrams. Volume 5, 1994, P. 1-2.
186. Kohlmann, H. Hydrogenation of palladium rich compounds of aluminium, gallium and indium / H. Kohlmann // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – V. 183. – №. 2. – P. 367-372.
187. Карева, М. А. Изотермические сечения системы Au-Pd-Sn при 500 и 800° C / М. А. Карева, Е. Г. Кабанова, В. Н. Кузнецов и др. // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2011. – Т. 52. – №. 6. – С. 438-442.
188. Kareva, M. A. Isothermal sections of Pd-Cu-Sn system at 500 and 800 C / M. A. Kareva, E. G. Kabanova, K. B. Kalmykov [et.al] // *Journal of phase equilibria and diffusion*. – 2014. – V. 35. – №. 4. – P. 413-420.

189. Ptashkina, E. A. Isothermal section of the Pd–Cu–In system at 500° C / E. A. Ptashkina, E. G. Kabanova, K. B. Kalmykov [et.al] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 845. – P. 156166.
190. Schubert, K. Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen II / K. Schubert, H. Breimer, W. Burkhardt [et al.] // *Naturwissenschaften*. — 1957. — Bd. 44, N. 7. — P. 229-230.
191. PURE4 – SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 4.6) [Electronic resource] / dev. by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) ; prov. by TCSAB. — 1991-2008.
192. Lukas, H. L. Computational Thermodynamics, The Calphad Method / H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman. – New York : Cambridge University Press, 2007. – 313 p.
193. Muggianu, Y.-M. Enthalpies de formation des alliages liquides bismuth-étain-gallium à 723 K. Choix d'une représentation analytique des grandeurs d'excès intégrales et partielles de mélange / Y.-M. Muggianu, M. Gambino, J.-P. Bros // *J. Chim Phys*. – 1975. – Vol. 2. – P. 83-88.
194. Redlich, O. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and Classification of Solutions / O. Redlich, A. Kister // *Indust Eng. Chem*. – 1948. – Vol. 40. – P. 345-348.
195. COST action 531 Atlas of phase diagrams for lead-free soldering / ed. A. T. Dinsdale, A. Watson, A. Kroupa [et.al]. – Czech Republic: COST Office, 2008. – Vol. 1. – 289 p.
196. Sundman, B. The sublattice model / B. Sundman, J. Agren. – Alloy phase diagrams symp. Boston, 1982. – N. Y.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1983. – Vol. 19. – P. 115-127.
197. Hillert, M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations / M. Hillert. – 2nd ed. – Cambridge : Cambridge University Press, 2007. – 510 p.
198. Saunders, N. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / N. Saunders, A. P. Miodownik. – Oxford, New York : Pergamon, 1998. – 480 p.
199. Saulov, D. N. Proof of the equivalence of the Hillert analytical method and the method of orthogonal projection (Short report) / D. N. Saulov // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2008. – Vol. 32. – P. 608–609.
200. Kohler, F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines Ternary Systems / F. Kohler // *Monatsh. Chem*. – 1960. – Bd. 91. – S. 738-740.
201. Agren, J. A note on the use of different representations of excess-energies in ternary systems / J. Agren // *Calphad*. – 1982. – V. 6. – №. 4. – P. 279-281.
202. Toop, G. W. Prediction ternary activities using binary data / G. W. Toop // *Trans. Met. Soc. Aime*. – 1965. – Vol. 233. – P. 850-855.
203. TCCS (Thermo-Calc® Classic version S) User's Guide [electronic resource] / ed. P. Shi, B. Sundman. – Stockholm : Thermo-Calc® Software AB, 2010. – 509 p.

204. Chou, K.-C. A General solution model for predicting ternary thermodynamic properties // K.-C. Chou. – CALPHAD. –1995. – Vol. 19, No. 3. – P. 315–325.
205. Spenser, P. J. The prediction of the thermodynamic properties of ternary metallic solutions from binary alloy data / P. J. Spenser, F. H. Hayes, O. Kubaschewski // Rev. Chim. minerale. – 1972. – T. 9. – P. 13–29.
206. Ansara, I. Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams / I. Ansara // Internat. Met. Rev. –1979. – Vol. 1. – P. 20–52.
207. Lukas, H. L. Optimization of phase diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data / H. L. Lukas, E. T. Henig, B. Zimmermann // Calphad. – 1977. – V. 1. – №. 3. – P. 225-236.
208. Okamoto, H. Reevaluation of thermodynamic models for phase diagram evaluation / H. Okamoto // Journal of phase equilibria. – 1991. – V. 12. – №. 6. – P. 623-643.
209. Tang, F. Using the PARROT module of Thermo-Calc with the Cr–Ni system as example / F. Tang, B. Hallstedt // Calphad. – 2016. – V. 55. – P. 260-269.
210. Thermo-Calc Software: [electronic resource] URL: <https://thermocalc.com/> (accessed: 26.07.2020)
211. Facility for the analysis of chemical thermodynamics: [electronic resource] URL: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/> (accessed: 26.07.2020)
212. Pandat Software : [electronic resource] URL: <https://computherm.com/>
213. Sundman, B. OpenCalphad-a free thermodynamic software / B. Sundman, U. R. Kattner, M. Palumbo, S. G. Fries // Integrating Materials and Manufacturing Innovation. – 2015. – V. 4. – №. 1. – P. 1-15.
214. OpenCalphad: [electronic resource] URL: <http://www.opencalphad.com/> (accessed: 26.07.2020)
215. pycalphad: [electronic resource] URL: <https://pycalphad.org/docs/latest/> (accessed: 26.07.2020)
216. Калмыков, К. Б. Методическое пособие по электронно-зондовому микроанализу для студентов-химиков (на примере сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP) / К. Б. Калмыков, Н. Е. Дмитриева, Н. Л. Зверева. – Москва, 2009. – 68 P.
217. STOE WinXPOW. Version 2.24 [электронный ресурс]. – Software package (10.2 Mb).– STOE & Cie GmbH : Darmstadt, 2009.
218. Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis / J. Rodriguez-Carvajal // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France. – 1990. – P. 127.

219. Thermo-Calc®-Academic (Version 4.0.0.4674) [electronic resource]. – Software package (235 Mb). – Thermo-Calc® Software AB. – Stockholm, 2009.
220. Arblaster, J. W. Thermodynamic properties of silver / J. W. Arblaster // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2015. – V. 36. – №. 6. – P. 573-591.
221. Arblaster, J. W. A re-assessment of the thermodynamic properties of palladium / J. W. Arblaster // *Johnson Matthey Technol. Rev.* – 2018. – V. 62. – P. 48-59.
222. Okamoto, H. Au–In (Gold–Indium) / H. Okamoto, T. B. Massalski // *Binary Alloy Phase Diagrams*. – 1990. – P. 268-271.
223. Wojtaszek, Z. Phase diagram of the In-Sn system in the range 60-100 atomic% tin / Z. Wojtaszek, H. Kuzyk // *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellonskiego, Prace Chemiczne*. – 1974. – V. 19. – P. 281-287.
224. Wojtaszek, Z. Phase diagram of the In-Sn system in the range 0-60 atomic per cent of tin / Z. Wojtaszek, H. Kuzyk // *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellonskiego, Prace Chemiczne*. – 1976. – V. 21. – P. 27-32.
225. Evans, D. S. The In–Sn Phase Diagram/ D. S. Evans, A. Prince // *MRS Online Proceedings Library Archive*. – 1982. – V. 19. – P. 389-394.
226. Saal, J. E. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD) / J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol [et al.] // *JOM*. – 2013. – V. 65. – P. 1501-1509.
227. Kuznetsov, V. N. [O4] The Ag-Pd-Sn and Au-Cu-Sn systems: hard cases for polynomial model? / V. N. Kuznetsov, E. G. Kabanova // *Calphad*. – 2015. – V. 100. – №. 51. – P. 346.
228. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / Пер. с англ. канд. физ.-мат. наук С. Н. Горина. – Москва: Мир, 1977.
229. Pykkö, P. Theoretical chemistry of gold / P. Pykkö, // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37. – P. 1967-1997.

7. Приложение

Таблица 1. Параметры моделей фаз системы Ag–Pd, полученные в настоящей работе

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
Расплав (LIQUID)	${}^0L_{Ag,Pd}$	$-18794 + 8,9181 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Pd}$	$-17496 + 0,3643 \cdot T$
α (FCC_A1)	${}^0L_{Ag,Pd:Va}$	$-20246 + 8,56238 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Pd:Va}$	$-11320 - 3,67463 \cdot T$

Liquid: модель (Ag,Pd)

α / FCC_A1: модель (Ag,Pd:Va)

Таблица 2. Параметры моделей фаз системы Au–In, полученные в настоящей работе

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
α (FCC_A1)	${}^0L_{Au,In:Va}$	$-48656,978 + 46,3922 \cdot T - 6,8117 \cdot T \cdot \ln(T)$
	${}^1L_{Au,In:Va}$	$+497,026$
γ	$G_{Au:Au:In}$	$-8849,2 - 3,2738 \cdot T + 0,769 \cdot GHSERAU + 0,231 \cdot GHSERIN$
	$G_{Au:In:In}$	$-12804,41 - 3,511 \cdot T + 0,654 \cdot GHSERAU + 0,346 \cdot GHSERIN$
	${}^0L_{Au:Au,In:In}$	$-1197,05$

α / FCC_A1: модель (Au,In:Va)

γ : модель $(Au,Cu)_{0,654}(Au,Cu,In)_{0,115}(In)_{0,231}$

Таблица 3. Параметры моделей фаз системы In–Sn, полученные в настоящей работе

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
β (TET_ALPHA1)	${}^0L_{In,Sn}$	$-1003 - 2,4 \cdot T$
	${}^1L_{In,Sn}$	$-406 + 0,479 \cdot T$
(Sn) (BCT_A5)	${}^0L_{In,Sn}$	$-5297 + 10,3 \cdot T$

β / TET_ALPHA1: модель (In,Sn)

(Sn) / BCT_A5: модель (In,Sn)

Таблица 4. Параметры моделей фаз системы Ag–Au–In, полученные в настоящей работе

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль	
		Модель Муггиану	Модель Тупа
Расплав (LIQUID)	${}^0L_{Ag,Au,In}$	$-225031 + 28,5 \cdot T$	$-287824 + 230 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Au,In}$	$-117730 + 10 \cdot T$	$-76389 + 60 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,Au,In}$	$-263190 + 30 \cdot T$	$-109630 + 200 \cdot T$
α (FCC_A1)	${}^0L_{Ag,Au,In:Va}$	$-140927 - 101 \cdot T$	$+13194,5 - 30 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Au,In:Va}$	$-74614 - 82 \cdot T$	$+29271 - 27,5 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,Au,In:Va}$	$-123325 + 25 \cdot T$	$-208,25 + 45 \cdot T$
ζ (HCP_A3)	${}^0L_{Ag,Au:Va}$	-16600	
	${}^0L_{Ag,Au,In:Va}$	$-159583 - 29 \cdot T$	$-23865,75 + 5 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Au,In:Va}$	$-143203 - 7,5 \cdot T$	$-6134,25 + 5 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,Au,In:Va}$	$-222675 - 25 \cdot T$	$-53194,5 + 30 \cdot T$
α_1 (DHCP)	G_{Ag}	$+200 + 0,2 \cdot T$	
	${}^0L_{Ag,Au:Va}$	-16600	
	${}^0L_{Ag,In:Va}$	$-12500 + 6 \cdot T$	
	${}^1L_{Ag,In:Va}$	$-46500 - 3 \cdot T$	
	${}^2L_{Ag,In:Va}$	-20000	
	${}^0L_{Ag,Au,In:Va}$	$-186055 + 35 \cdot T$	$+2000$
	${}^1L_{Ag,Au,In:Va}$	$-186055 + 35 \cdot T$	$+3000$
	${}^2L_{Ag,Au,In:Va}$	-173000	-32500

Liquid: модель (Ag,Au,In)

 α / FCC_A1: модель (Ag,Au,In:Va) ζ / HCP_A3: модель (Ag,Au,In:Va) α_1 / DHCP: модель (Ag,Au,In:Va)

Таблица 5. Параметры моделей фаз системы Au–Cu–In, полученные в настоящей работе

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
Расплав (LIQUID)	${}^0L_{Au,Cu,In}$	$+18950 - 150 \cdot T$
	${}^1L_{Au,Cu,In}$	$+95950 - 150 \cdot T$

	${}^2L_{Au,Cu,In}$	$+ 95950 - 150 \cdot T$
α (FCC_A1)	${}^0L_{Au,Cu,In:Va}$	$+ 20834 - 160 \cdot T$
	${}^1L_{Au,Cu,In:Va}$	$+ 40811 - 160 \cdot T$
	${}^2L_{Au,Cu,In:Va}$	$+ 4629$
ζ (HCP_A3)	${}^0L_{Au,Cu:Va}$	$-28000 + 78,8 \cdot T - 10 \cdot T \cdot \ln(T)$
	${}^1L_{Au,Cu:Va}$	$+6000$
	${}^0L_{Cu,In:Va}$	$- 6475,9 + 21,830 \cdot T$
	${}^1L_{Cu,In:Va}$	$-29935,2 - 5,672 \cdot T$
	${}^2L_{Cu,In:Va}$	$+ 47350,2 - 40,210 \cdot T$
	${}^0L_{Au,Cu,In:Va}$	$- 95500$
γ	$G_{Au:Cu:In}$	$- 7855,57 - 3,2991 \cdot T + 0,654 \cdot GHSERAU + 0,115 \cdot GHSERCU + 0,115 \cdot GHSERIN$
	$G_{Cu:Au:In}$	$-2550 - 3.4177 \cdot T + 0.654 \cdot GHSERCU + 0.115 \cdot GHSERAU + 0.115 \cdot GHSERIN$
	${}^0L_{Au,Cu:Au:In}$	$- 16308$
	${}^0L_{Au,Cu:Cu:In}$	$- 16308$
	${}^0L_{Au,Cu:In:In}$	$- 13578$
	${}^0L_{Au:Au,Cu:In}$	$- 3945$
	${}^0L_{Cu:Au,Cu:In}$	$- 3945$
δ (CUIN_DELTA)	$G_{Au:In}$	$- 13585 + 1,989 \cdot T + 0,7 \cdot GHSERAU + 0,3 \cdot GHSERIN$
	${}^0L_{Au,Cu:In}$	$- 16000$
η' (CUIN_ETAS)	$G_{Au:Au:In}$	$- 14673 + T + 0.667 \cdot GHSERAU + 0.333 \cdot GHSERIN$
	$G_{Au:In:In}$	$-1724 - 12 \cdot T + 0.545 \cdot GHSERAU + 0.455 \cdot GHSERIN$
	${}^0L_{Au:Au,In:In}$	$- 11000$
	$G_{Au:Cu:In}$	$- 14000 + 0,545 \cdot GHSERAU + 0,122 \cdot GHSERCU + 0,333 \cdot GHSERIN$
	$G_{Cu:Au:In}$	$- 11000 + 0,545 \cdot GHSERCU + 0,122 \cdot GHSERAU + 0,333 \cdot GHSERIN$
	${}^0L_{Au,Cu:Au:In}$	$- 12340$
	${}^0L_{Au,Cu:Cu:In}$	$- 12340$
	${}^0L_{Au,Cu:In:In}$	$- 12340$

	${}^0L_{Cu: Au, In: In}$	$+ 7776 - 12 \cdot T$
--	--------------------------	-----------------------

Liquid: модель (Au,Cu,In)

α / FCC_A1: модель (Au,Cu,In:Va)

ζ / HCP_A3: модель (Au,Cu,In:Va)

γ : модель (Au,Cu)_{0,654}(Au,Cu,In)_{0,115}(In)_{0,231}

δ / CUIN_DELTA: модель (Au,Cu)_{0,7}(In)_{0,3}

η' / CUIN_ETAS: модель (Au, Cu)_{0,545}(Au, Cu, In)_{0,122}(In)_{0,333}

Таблица 6. Параметры моделей фаз системы In–Pd–Sn, полученные в настоящей работе

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
Расплав (LIQUID)	${}^0L_{In, Pd, Sn}$	$+ 202182 - 58,24 \cdot T$
	${}^1L_{In, Pd, Sn}$	$+ 275610 - 94,07 \cdot T$
	${}^2L_{In, Pd, Sn}$	$+ 193130 - 65,45 \cdot T$
α (FCC_A1)	${}^0L_{Ag, Pd, Sn: Va}$	$+ 130000$
	${}^1L_{Ag, Pd, Sn: Va}$	$+ 130000$
	${}^2L_{Ag, Pd, Sn: Va}$	$+ 130000$
InPd (BCC_B2)	$G_{Sn: Va}$	$+ 5000 + 0,5 \cdot GBCCSN$
	$G_{Sn: Pd}$	$- 43000 + 0,5 \cdot GHSERPD + 0,5 \cdot GHSERSN$
	${}^0L_{In, Sn: Pd}$	$- 1500$
In ₇ Pd ₃	$G_{Sn: Pd}$	$- 30000 + 0,71 \cdot GHSERSN + 0,29 \cdot GHSERPD$
α InPd ₃	$G_{Sn: Pd}$	$- 65000 + 172,71 \cdot T - 30,2744878 \cdot T \cdot \ln(T) +$ $131596,913 \cdot T^{-1} + 0,0023214421 \cdot T^2 - 9,236E-7 \cdot T^3$
τ_1 (β InPd ₃)	$G_{In: Pd}$	$- 53227 + 13,154 \cdot T + 0,26 \cdot GHSERIN + 0,74 \cdot GHSERPD$
	$G_{Sn: Pd}$	$- 63000 + 172,71 \cdot T - 30,2744878 \cdot T \cdot \ln(T) +$ $131596,913 \cdot T^{-1} + 0,0023214421 \cdot T^2 - 9,236E-7 \cdot T^3$
	$G_{Pd: Pd}$	$+ 100 + GHSERPD$
	${}^0L_{In, Pd: Pd}$	$- 1072$
	${}^0L_{Pd, Sn: Pd}$	$- 28996 + 6,8 \cdot T$
	${}^1L_{Pd, Sn: Pd}$	$+ 24000$
	${}^0L_{In, Sn: Pd}$	$- 17450 + 5,75 \cdot T$
	${}^1L_{In, Sn: Pd}$	$+ 5000$

Pd ₃ Sn	$G_{In:In}$	+ 5000 + GHSERIN
	$G_{In:Sn}$	+ 0,75·GHSERIN + 0,25·GHSESN
	$G_{Sn:In}$	+ 0,75·GHSESN + 0,25·GHSERIN
	$G_{In:Pd}$	+ 5000 + 0,75·GHSERIN + 0,25·GHSERPD
	$G_{Pd:In}$	- 53712 + 14,320·T + 0,25·GHSERIN + 0,75·GHSERPD
Pd ₂ (In _x Sn _{1-x})	$G_{Pd:Sn}$	- 72964 + 162,34·T - 29,4108924·T·ln(T) + 108177,878·T-1 + 0,0064877·T ² - 2,163328E - 6·T ³
	${}^0L_{Pd:In,Sn}$	- 2500
Pd ₂₀ Sn ₁₃	$G_{Pd:In}$	- 62800 + 18·T + 0,6·GHSERPD + 0,4·GHSERIN
	$G_{In:Pd}$	+ 5000 + 0,4·GHSERPD + 0,6·GHSERIN
PdSn	$G_{Pd:In}$	- 65325 + 25·T + 0,5·GHSERPD + 0,5·GHSERIN
	$G_{Va:In}$	+ 5000 + 0,5·GHSERPD
PdSn ₂	$G_{Pd:In}$	- 102000 + GHSERPD + 2·GHSERIN
	$G_{Sn:In}$	+ 5000 + GHSESN + 2·GHSERIN

Liquid: модель (In,Pd,Sn)

α / FCC_A1: модель (In,Pd,Sn:Va)

InPd / BCC_B2: модель (In,Pd,Sn)_{0,5}(Pd,Va)_{0,5}

In₇Pd₃: модель (In,Sn)_{0,71}(Pd)_{0,29}

α InPd₃: модель (In,Sn)_{0,25}(Pd)_{0,75}

τ_1 / β InPd₃: модель (In,Sn)_{0,26}(Pd)_{0,74}

Pd₃Sn: модель (In,Pd,Sn)_{0,25}(In,Pd,Sn)_{0,75}

Pd₂(In_xSn_{1-x}): модель (Pd)_{0,667}(In,Sn)_{0,333}

Pd₂₀Sn₁₃: модель (In,Pd,Sn)_{0,6}(In,Pd,Sn)_{0,4}

PdSn: модель (In,Pd,Sn)_{0,5}(Pd,Va)_{0,5}

PdSn₂: модель (Pd,Sn)(In,Sn)₂

Таблица 7. Параметры моделей фаз системы Ag-Pd-Sn, полученные в настоящей работе

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
Расплав (LIQUID)	${}^0L_{Ag,Pd,Sn}$	- 232895 + 54·T
	${}^1L_{Ag,Pd,Sn}$	- 145919 + 28·T
	${}^2L_{Ag,Pd,Sn}$	- 92680 + 35·T
α (FCC_A1)	${}^0L_{Ag,Pd,Sn:Va}$	- 709200 + 400·T
	${}^1L_{Ag,Pd,Sn:Va}$	- 709200 + 400·T

	${}^2L_{Ag,Pd,Sn:Va}$	+ 250000
Pd ₃ Sn	$G_{Ag:Ag}$	+ 13000 + GHSERAG
	$G_{Ag:Sn}$	+ 6000 + 0,75·GHSERAG + 0,25·GHSERSN
	$G_{Sn:Ag}$	+ 6000 + 0,75·GHSERSN + 0,25·GHSERAG
	$G_{Ag:Pd}$	+ 1000 + 0,75·GHSERAG + 0,25·GHSERPD
	$G_{Pd:Ag}$	+ 4500 + 0,75·GHSERPD + 0,25·GHSERAG
	${}^0L_{Ag,Pd:Sn}$	– 45440 + 36,67·T
	${}^0L_{Pd:Ag,Sn}$	– 17100
	${}^0L_{Ag,Pd:Ag,Sn}$	+ 43800 – 143,33·T
	${}^1L_{Ag,Pd:Ag,Sn}$	+ 195800 – 166,67·T
τ ₁	G_{Ag_5}	+ 1000 + 5·GHSERAG
	G_{Pd_4Sn}	– 240700 + 37,5·T + 4·GHSERPD + GHSERSN
	${}^0L_{Ag_5,Pd_4Sn}$	+ 70000
	${}^1L_{Ag_5,Pd_4Sn}$	+ 170000
γ–Pd _{2–x} Sn	$G_{Ag:Sn:Ag}$	+ 90000 + 2·GHSERAG+GHSERSN
	$G_{Ag:Sn:Va}$	+ 90000 + GHSERAG+GHSERSN
	$G_{Ag:Sn:Pd}$	– 108650 + 50·T + GHSERAG + GHSERSN + GHSERPD
	${}^0L_{Ag,Pd:Sn:*}$	– 60000
	${}^0L_{Ag,Pd:Sn:Pd}$	– 20000
	${}^0L_{Ag:Sn:Pd, Va}$	– 60000
Pd ₂ Sn	$G_{Pd:Ag}$	2·GHSERPD + GHSERAG
	${}^0L_{Pd:Ag,Sn}$	– 93770 + 33,33·T

Liquid: модель (Ag,Pd,Sn)

α / FCC_A1: модель (Ag,Pd,Sn:Va)

Pd₃Sn: модель (Ag,Pd,Sn)_{0,25}(Ag,Pd,Sn)_{0,75}

τ₁: модель (Ag₅, Pd₄Sn)

γ–Pd_{2–x}Sn: модель (Ag,Pd)(Sn)(Ag,Pd,Va)

Pd₂Sn: модель (Pd)₂(Ag,Sn)

PdSn: модель (Ag,Pd,Va)_{0,5}(Ag,Pd,Sn)_{0,5}

Таблица 8. Параметры моделей фаз системы Ag–In–Pd, полученные в настоящей работе

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
Расплав	${}^0L_{Ag,In,Pd}$	– 210999 + 167,1·T

(LIQUID)	${}^1L_{Ag,In,Pd}$	$+ 8187 - 162 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,In,Pd}$	$- 338955 + 109,8 \cdot T$
α (FCC_A1)	${}^0L_{Ag,In,Pd:Va}$	$- 643369 + 554,28 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,In,Pd:Va}$	$+ 700000$
	${}^2L_{Ag,In,Pd:Va}$	$- -640199 + 202,68 \cdot T$
InPd (BCC_B2)	$G_{Ag:Va}$	$+ 1000 + 0,5 \cdot GBCCAG$
	$G_{Ag:Pd}$	$+ 23000 + 0,5 \cdot GBCCAG + 0,5 \cdot GBCCPD$
	${}^0L_{Ag,In:Pd}$	$- 89783 + 10,85 \cdot T$
	${}^0L_{Ag,Pd:Pd}$	$- 44596 \cdot T$
$\alpha InPd_3$	${}^0L_{In:Ag,Pd}$	-20000
τ_1 ($\beta InPd_3$)	$G_{In:Pd}$	$- 53227 + 13,154 \cdot T + 0,26 \cdot GHSERIN + 0,74 \cdot GHSERPD$
	$G_{In:Ag}$	$+ 2000 + 0,26 \cdot GHSERIN + 0,74 \cdot GHSERAG$
	$G_{Pd:Pd}$	$+ 100 + GHSERPD$
	$G_{Pd:Ag}$	$+100+0,26 \cdot GHSERPD + 0,74 \cdot GHSERAG$
	${}^0L_{In:Ag,Pd}$	$- 38584 + 8 \cdot T$
	${}^0L_{In,Pd:Pd}$	$- 1072$

Liquid: модель (Ag,In,Pd)

α / FCC_A1: модель (Ag,In,Pd:Va)

InPd / BCC_B2: модель (Ag,In,Pd)_{0,5}(Pd,Va)_{0,5}

$\alpha InPd_3$: модель (In)_{0,25}(Ag,Pd)_{0,75}

τ_1 / $\beta InPd_3$: модель (In,Pd)_{0,26}(Ag,Pd)_{0,74}