

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.017.13 + 554.016.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ag–In–Pd

© 2023 г. А. С. Павленко^а, Е. А. Пташкина^а, Г. П. Жмурко^а, Е. Г. Кабанова^{а,*},
М. А. Карева^а, А. В. Хорошилов^б, В. Н. Кузнецов^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: kabanovaeg@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 25.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Фазовые равновесия в тройной системе Ag–In–Pd изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального (МРСА) и рентгенофазового (РФА) методов анализа. Установлена растворимость третьих компонентов в двойных фазах систем Ag–In и In–Pd, а также границы существования (от 4 до 17.5 ат. % Ag при 25 ат. % In) и кристаллическая структура (Al₃Ti) тройного соединения τ . По полученным в настоящей работе и литературным экспериментальным результатам выполнен новый термодинамический расчет системы Ag–In–Pd. Достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными как по фазовым равновесиям, так и по термодинамическим свойствам фаз системы. Корректность полученного описания дополнительно подтверждена хорошей сходимостью результатов расчета с результатами ДСК/ДТА исследования трех образцов, которые в оптимизацию не включались.

Ключевые слова: палладиевые сплавы, фазовые равновесия, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453723010235, **EDN:** BCRZNU

Сплавы на основе палладия находят широкое применение в различных областях промышленности: химической, электротехнической, автомобильной, в водородной энергетике и медицине. Компонентами палладиевых сплавов чаще всего являются металлы II группы, а также переходные низкотемпературные элементы, например, индий и олово [1]. Два последних металла заметно понижают температуры обработки сплавов, но образуют большое число интерметаллических соединений, свойства которых необходимо учитывать при разработке составов и выборе способов технологической обработки новых материалов.

Основным инструментом при разработке многокомпонентных сплавов являются фазовые диаграммы. В настоящее время для построения диаграмм состояния многокомпонентных систем успешно используется метод термодинамического моделирования CALPHAD-метод. Этот метод позволяет не только обобщать экспериментальные данные по фазовым равновесиям и свойствам фаз, но и предсказывать равновесия в сложных многокомпонентных системах при наличии термодинамических описаний граничных двойных и тройных систем.

Целью настоящего исследования являлся пересмотр термодинамического описания системы Ag–In–Pd с учетом всей имеющейся в литературе информации по свойствам ее фаз.

Фазовые равновесия в системе Ag–In–Pd при температурах 500 и 700°C изучались в работах [2, 3]. Следует отметить, что результаты этих исследований требуют некоторых уточнений, не была достоверно установлена граница существования ГЦК-твердого раствора в палладиевом угле системы, а также область гомогенности и кристаллическая структура обнаруженного тройного соединения. Что касается выполненного авторами [3] CALPHAD-расчета системы Ag–In–Pd, то он хорошо согласуется с их собственными экспериментальными данными при 500 и 700°C, но, по мнению авторов, требует дополнения, связанного с описанием обнаруженной тройной фазы. В расчете [3] также не проводилось моделирование расплава, хотя в литературе имеются термодинамические данные для этой фазы: энтальпии смешения [4] и парциальные энергии Гиббса компонентов, определенные методом ЭДС [5].

В настоящей работе для пересмотра термодинамического описания системы Ag–In–Pd установлены фазовые равновесия в богатой паллади-

ем области системы Ag–In–Pd при 500°C: определена растворимость индия в твердом растворе на основе палладия, а также область гомогенности и кристаллическая структура тройного соединения. Для получения экспериментальной информации в более широком интервале температур дополнительно изучены фазовые равновесия при 800°C. Кроме того, методом ДТА получены температуры фазовых переходов нескольких сплавов, которые использованы для валидации расчета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования фазовых равновесий в системе Ag–In–Pd было синтезировано 34 образца, 19 из которых отжигали при 500°C, 15 — при 800°C. Сплавы для исследования выплавляли из металлов высокой степени чистоты: палладий штрипсы (99.95 мас. %), серебро пластины (99.95 мас. %), индий полупроводниковой чистоты (99.999 мас. %). Сплавы готовили методом дуговой плавки в атмосфере аргона, предварительно очищенного плавкой геттера (титан). Угар полученных сплавов не превышал 1 мас. %.

Для достижения равновесного состояния сплавы подвергали отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах сопротивления. Время отжига сплавов варьировали от 720 до 2880 ч в зависимости от состава сплава и температуры отжига.

Микроструктуры образцов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss LEO EVO 50XPV. Съемку осуществляли в вакууме с остаточным давлением 10^{-7} Па при ускоряющем напряжении 20 кВ. Микроскоп был оборудован системой EDX энергодисперсионного анализа INCA Energy 450 фирмы Oxford Instruments (относительная точность измерений составляет 3–5%). С целью увеличения контрастности изображения использовали детектор Q-BSD.

Рентгенофазовый анализ проводили на автодифрактометре “STOE STADI P” на монохроматизированном $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении (германиевый монохроматор, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, интервал углов $2\theta = 20\text{--}90^\circ$, шаг 0.01° , время экспозиции — 10 с на точку). Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали программное обеспечение STOE WinXPOW, версия 2.24 [6].

Для определения температур солидуса и ликвидуса сплавов использовали метод дифференциально-термического анализа (ДТА). Образцы исследовали на термоанализаторе Jupiter STA 449 F1, NETZSCH-GERAETEBAU GmbH. Нагрев образцов осуществляли в токе гелия высокой очистки (99.9999%), скорость нагрева (охлаждения) составляла 5 К/мин.

Для расчета и термодинамического моделирования фазовых равновесий в тройной системе Ag–In–Pd использовали ряд модулей программы Thermo-Calc® (версия 2022a): SYSTEM, DATA, GIBBS–ENERGY–SYSTEM, POLY, SCHEIL и PARROT [7].

Модуль SYSTEM осуществляет общее управление программой. Работа с базами данных, выбор компонентов систем, а также чтение значений параметров проходит в модуле DATA. Для внесения изменений в описания моделей фаз используется модуль GIBBS–ENERGY–SYSTEM. Параметры моделей фаз находили с помощью модуля PARROT. Расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий выполняется в модуле POLY. С помощью постпроцессора POST модуля POLY осуществлялось графическое представление результатов.

Метод CALPHAD [8] основан на аналитическом представлении энергий Гиббса всех возможных фаз в зависимости от состава и температуры. При этом расплав и твердый раствор на основе ГЦК-компонентов описываются моделью неупорядоченного раствора замещения:

$$G^\psi(x, T) = \sum_i x_i {}^0G_i^\psi(T) + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + {}^{xs}G^\psi(\bar{x}, T), \quad (1)$$

где ${}^0G_i^\psi$ — энергия Гиббса компонента i в фазе ψ , называемая также параметром стабильности компонента. Второй член соответствует вкладу конфигурационной энтропии неупорядоченного раствора, а третий, называемый избыточной энергией Гиббса фазы, учитывает взаимодействия компонентов. Избыточная энергия Гиббса обычно выражается в виде полинома Редлиха–Кистера:

$${}^{xs}G(x_i, x_j) = x_i x_j \sum_{v=0}^n {}^vL_{i,j} (x_i - x_j)^v, \quad (2)$$

где ${}^vL_{i,j}$ — параметры взаимодействия, которые определяются в ходе оптимизации.

Для описания энергии Гиббса упорядоченных фаз используют подрешеточные модели, при этом количество подрешеток и типы атомов, находящихся в них, определяются в соответствии с кристаллической структурой и составом фазы. Параметрами подрешеточной модели фазы являются энергии Гиббса квазикомпонентов — соединений, содержащих только один компонент в каждой подрешетке, а также параметры взаимодействия между компонентами в одной и той же подрешетке. Энергии Гиббса квазикомпонентов, также называемые параметрами стабильности этих квазикомпонентов, описываются выражением

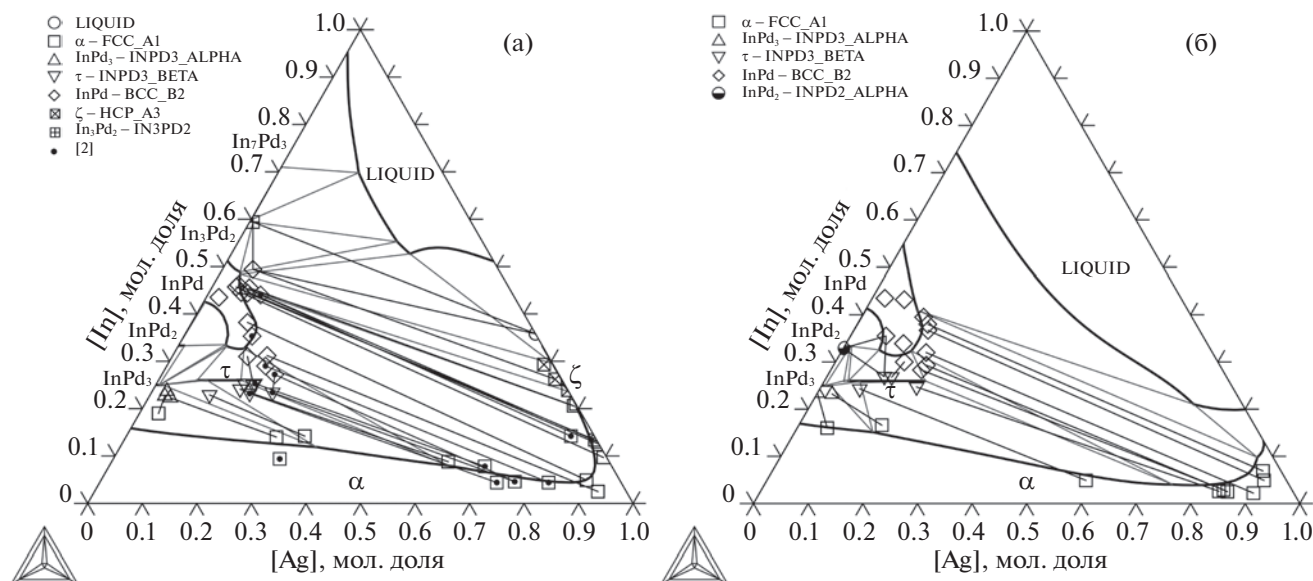


Рис. 1. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–In–Pd при 500°C (а) и 800°C (б) в сравнении с экспериментальными данными, полученными в настоящем исследовании и в [2].

$$G_{A_mB_n}(T) = mG_A^{\text{ref}} + nG_B^{\text{ref}} + \Delta_f G(A_mB_n), \quad (3)$$

где G_A^{ref} и G_B^{ref} — энергии Гиббса компонентов А и В в стандартных состояниях, а энергия Гиббса образования $\Delta_f G(A_mB_n)$, является подбираемым параметром.

Параметры взаимодействия в подрешеточной модели описываются выражением (2), в которое вместо концентраций компонентов x_i подставляются их концентрации в подрешетках y_i .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные исследования фазовых равновесий

Результаты рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа образцов, отожженных при 500 и 800°C, представлены в табл. 1 и 2. Коноды двухфазных и трехфазных равновесий нанесены на рис. 1.

Установлено, что в интерметаллидах InPd_2 и In_3Pd_5 серебро практически не растворяется. Область гомогенности экиатомной фазы InPd направлена вдоль изоконцентраты 50 ат. % и максимальное содержание серебра в ней при обеих температурах составляет ~17 ат. %. Следует отметить, что в работе [3] при 500°C растворимость серебра в InPd несколько больше (~20 ат.).

Растворимость индия в ГЦК-твердом растворе системы Ag–In–Pd проходит через минимум. В чистом палладии она составляет ~19 ат. % In, при добавлении ~90 ат. % Ag снижается до ~2 ат. % In, потом вновь резко возрастает. Подоб-

ный характер растворимости индия в ГЦК-твердом растворе отмечался и в работах [2, 3]. Однако минимум растворимости индия (5 ат. %) наблюдался при 80 ат. % серебра. Следует также отметить, что при 700°C растворимость индия в α -твердом растворе значительно ниже, чем установлено в настоящей работе при 500 и 800°C.

Кроме того, фаза ζ на изотермическом сечении при 500°C находится в равновесии с фазой InPd , в то время как авторы [2, 3] утверждают, что при 500°C реализуется равновесие $\zeta + \text{In}_3\text{Pd}_2$.

На изоконцентрате ~25 ат. % In до 18 ат. % Ag существуют две фазы — твердый раствор на основе низкотемпературной модификации InPd_3 и тройная фаза τ . Стоит отметить, что обе эти фазы имеют родственные кристаллические структуры и из-за близости факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами палладия, серебра и индия рентгенограммы этих соединений идентичны и соответствуют структурному типу индия. Колман и Риттер [9] показали, что в сплавах Pd с переходными металлами тетрагональные сверхструктуры к ГЦК-решетке (CuAu , Al_3Ti и Al_3Zr) можно различить рентгенографически по отношению c/a гранецентрированной тетрагональной ячейки или субъячейки структуры.

Найденные в настоящей работе значения c/a приведены в табл. 3. Видно, что при содержании серебра до 4 ат. % c/a равно 0.94, что соответствует фазе на основе низкотемпературной модификации InPd_3 со структурой Al_3Zr . При содержании серебра от 7 до 18 ат. % отношение параметров тетрагональной субъячейки c/a имеет значение 0.88. Такое значение соответствует структурному

Таблица 1. Результаты МРСА и РФА образцов системы Ag–In–Pd, отожженных при 500°C

№	Средний состав образца, ат. %			Фаза	Состав фазы, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å			Структ. тип
	Ag	In	Pd		Ag	In	Pd	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	3	21	76	α	3.5	19.0	77.5	3.900(2)	—	—	Cu
				InPd ₃	2.8	22.7	74.5	2.8699(8)	—	3.828(1)	Al ₃ Zr
2	9	22	69	α	27.6	14	58.4	3.9141(4)	—	—	Cu
				InPd ₃	4.0	22.3	73.7	2.8724(5)	—	3.8189(8)	Al ₃ Zr
3	17	20	63	α	32.7	14.2	53.1	4.0310(8)	—	—	Cu
				τ	10.9	22.9	66.2	4.1589(6)	—	7.3494(8)	Al ₃ Ti
4	23	21	56	α	61.7	8.8	29.5	4.0578(4)	—	—	Cu
				τ	15.9	24.1	60.0	4.1825(6)	—	7.3114(8)	Al ₃ Ti
5	32	25	43	α	92.3	2.5	5.2	4.0777(6)	—	—	Cu
				InPd	17.3	31.2	51.5	3.2140(5)	—	—	CsCl
6	47	28	25	α	87.5	12.5	0.0	4.1189(3)	—	—	Cu
				InPd	4.4	45.7	49.9	3.2403(8)	—	—	CsCl
7	72	19	9	α	87.0	13.0	0.0	4.1194(9)	—	—	Cu
				InPd	4.6	46.1	49.3	3.2420(9)	—	—	CsCl
8	16	25	59	τ	16.1	25.3	58.6	4.1900(1)	—	7.3342(2)	Al ₃ Ti
9	20	27	53	α^a	—	—	—	4.0767(7)	—	—	Cu
				τ	17.8	25.1	57.1	4.1985(8)	—	7.326(2)	Al ₃ Ti
				InPd	13.8	31.0	55.2	3.2125(1)	—	—	CsCl
10	13	37	50	α	89.0	4.9	6.1	4.081(1)	—	—	Cu
				InPd	10.2	38.2	51.6	3.2236(5)	—	—	CsCl
11	2	44	54	InPd	2.3	43.5	54.2	3.2390(3)	—	—	CsCl
12	6	57	37	L ^б	64.2	35.8	0.0	9.853(2)	—	—	Al ₄ Cu ₉
				InPd ^a	—	—	—	3.2411(8)	—	—	CsCl
				In ₃ Pd ₂	0.6	59.4	40.0	4.5444(6)	—	5.5180(8)	Al ₃ Ni ₂
13	17	25	58	α^a	—	—	—	4.071(1)	—	—	Cu
				τ	17.2	25.4	57.4	4.1985(4)	—	7.3338(6)	Al ₃ Ti
14	3	24	73	InPd ₃	2.7	23.7	73.6	2.8854(5)	—	3.7869(8)	Al ₃ Zr
15	79	21	0	α	79.0	21.0	0.0	4.1328(7)	—	—	Cu
16	77	22	1	α	78.8	20.6	0.6	4.1335(3)	—	—	Cu
				InPd	6.9	45.5	47.6	3.2415(7)	—	—	CsCl
17	69	29	2	ζ	69.0	29.3	1.7	2.9537(5)	—	4.7877(8)	Mg
18	75	25	0	ζ	76.1	23.9	0.0	2.9566(6)	—	4.7914(5)	Mg
19	66	28	6	ζ	72.6	26.2	1.2	2.9588(8)	—	4.7866(9)	Mg
				InPd	45.0	49.4	5.6	3.2424(7)	—	—	CsCl

^a Количество фазы в образце недостаточно для определения ее точного состава.^б Закристаллизовавшаяся жидкость.

Таблица 2. Результаты МРСА и РФА образцов системы Ag–In–Pd, отожженных при 800°C

№	Средний состав образца, ат. %			Фаза	Состав фазы, ат. %			Параметры кристаллической решетки, Å			Структ. тип
	Ag	In	Pd		Ag	In	Pd	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	3	20	77	α	5.5	16.0	78.5	3.9102(7)	—	—	Cu
				InPd ₃	0.0	23.4	76.6	2.8830(5)	—	3.7882(9)	Al ₃ Zr
2	8	21	71	α	15.2	16.6	68.2	^a	—	—	Cu
				InPd ₃	2.8	23.2	74.0	^a	—	—	Al ₃ Zr
3	16	20	64	α	58.4	4.9	36.7	4.0430(2)	—	—	Cu
				τ	7.3	24.3	68.4	4.1722(6)	—	7.3270(9)	Al ₃ Ti
4	33	23	44	α	85.5	2.5	12.0	4.0658(6)	—	—	Cu
				InPd	17.0	29.3	53.7	3.2002(4)	—	—	CsCl
5	34	21	45	α	84.6	2.9	12.5	4.0537(4)	—	—	Cu
				InPd	16.6	28.3	54.5	3.198(2)	—	—	CsCl
6	58	18	24	α	91.0	4.9	4.1	4.0797(7)	—	—	Cu
				InPd	13.6	36.7	49.7	3.2207(2)	—	—	CsCl
7	18	25	57	α	83.9	2.6	13.5	4.0622(8)	—	—	Cu
				τ	17.5	24.7	57.8	4.1960(6)	—	7.336(1)	Al ₃ Ti
8	24	29	47	α	90.4	2.2	7.4	4.0737(6)	—	—	Cu
				InPd	15.6	32.0	52.4	3.2088(6)	—	—	CsCl
9	10	34	56	InPd	10.5	33.9	55.6	3.2230(7)	—	—	CsCl
10	19	35	46	α	89.8	6.9	3.3	4.0849(4)	—	—	Cu
				InPd	12.9	38.0	49.1	3.2290(8)	—	—	CsCl
11	2	44	54	InPd	2.3	43.5	54.2	3.2328(6)	—	—	CsCl
12	11	40	49	InPd	11.4	39.5	49.1	3.2289(9)	—	—	CsCl
13	6	43	51	InPd	6.0	43.2	50.8	3.2351(9)	—	—	CsCl
14	12	27	61	τ	11.9	26.8	51.3	4.1862(6)	—	7.3350(9)	Al ₃ Ti
				InPd ^b	12.6	30.0	57.4	—	—	—	CsCl
15	5	28	67	τ	10.5	26.9	62.6	4.1557(6)	—	7.3576(9)	Al ₃ Ti
				InPd ₂	0	32.9	67.1	5.6060(9)	4.223(1)	8.207(5)	Co ₂ Si
				InPd	6.5	35.5	58.0	—	—	—	CsCl

^a Недостаточная интенсивность пиков для определения параметров решеток.

типу Al₃Ti, предложенному [9, 10] для высокотемпературной модификации InPd₃. Таким образом, можно утверждать, что на изоконцентрате 25 ат. % In при содержании серебра от ~7 до 18 ат. % существует тройная фаза τ со структурой Al₃Ti.

Образование нового тройного соединения на изоконцентрате индия 25 ат. % наблюдалось авторами также и в системе Cu–In–Pd. Поскольку фактор рассеяния рентгеновского излучения у атома меди заметно отличается, на рентгенограмме были обна-

ружены сверхструктурные линии, которые позволили определить кристаллическую структуру тройной фазы как структуру VRh₂Sn [11]. Эта структура является результатом дополнительного упорядочения структуры Al₃Ti.

В табл. 4 приведены результаты исследования трех сплавов системы Ag–In–Pd методом ДТА/ДСК. Составы этих сплавов лежат на линии In13Ag87–In47Pd53 и примерно соответствуют

Таблица 3. Значение отношения параметров ячейки c/a для фаз InPd_3 и τ системы Ag-In-Pd (образцы отжигались при 500°C)

№	Фаза	Состав фазы, ат. %	c/a
1	InPd_3	$\text{Ag}2.8 \text{ In}22.7 \text{ Pd}74.5$	0.94
2	InPd_3	$\text{Ag}4 \text{ In}22.3 \text{ Pd}73.7$	0.94
3	τ	$\text{Ag}9.9 \text{ In}23.9 \text{ Pd}66.2$	0.88
4	τ	$\text{Ag}16 \text{ In}24 \text{ Pd}60$	0.87
8	τ	$\text{Ag}16.1 \text{ In}25.3 \text{ Pd}58.6$	0.88
9	τ	$\text{Ag}17.8 \text{ In}25.1 \text{ Pd}57.1$	0.87
13	τ	$\text{Ag}17.2 \text{ In}25.4 \text{ Pd}57.4$	0.87
14	InPd_3	$\text{Ag}2.7 \text{ In}23.7 \text{ Pd}73.6$	0.93

Таблица 4. Результаты ДТА исследований образцов системы Ag-In-Pd , отожженных при 500°C

№	Фазовый состав	$T, ^\circ\text{C}$		
		солидус	ликвидус	$(\alpha + \text{InPd} + \text{L}) \rightarrow \rightarrow (\text{InPd} + \text{L})$
6	$\alpha + \text{InPd}$	804.3	883.7	—
7	$\alpha + \text{InPd}$	771.2	875.9	824.5
13	$\alpha + \text{InPd}$	752	1179.3	774.0

одной из конод равновесия фазы InPd с ГЦК-твердым раствором на основе серебра.

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий

Данные о чистых компонентах и двойных системах. Энергии Гиббса для Ag , In и Pd в жидком, ГЦК- и ОЦК-состояниях были взяты из базы данных Pure Element SGTE PURE5, которая распространяется с программным обеспечением Thermo-Calc [7].

Термодинамические описания ограничивающих двойных систем приняты по следующим источникам: Ag-In [12], Ag-Pd [13], In-Pd [14]. Эти описания с достаточной точностью воспроизводят как фазовые равновесия в указанных системах, так и результаты измерения термодинамических свойств существующих в них фаз.

Модели интерметаллических соединений. Поскольку экспериментально было установлено, что серебро практически не растворяется в соединениях InPd_2 и In_3Pd_5 , а растворимость палладия в фазе ζ системы Ag-In не превышает 2 ат. %, при термодинамическом моделировании тройной системы Ag-In-Pd растворимость третьего компо-

нента в этих фазах не учитывалась и оценка параметров стабильности квазикомпонентов моделей этих фаз в соответствующих двойных системах, Ag-In и In-Pd , не проводилась.

Фаза InPd_3 , со структурой Al_3Zr , растворимость серебра в которой составляет не менее 4 ат. %, описывалась двухподрешеточной моделью $(\text{Ag}, \text{Pd})_{0.75}(\text{In})_{0.25}$. Для воспроизведения экспериментально установленной области гомогенности фазы InPd , направленной к стороне Ag-Pd по изоконцентрате палладия, использовалась двухподрешеточная модель $(\text{Ag}, \text{In}, \text{Pd})_{0.5}(\text{Pd}, \text{Va})_{0.5}$.

Для описания тройной фазы τ со структурой Al_3Ti использовалась модель $(\text{Ag}, \text{Pd})_{0.74}(\text{In}, \text{Pd})_{0.26}$, предложенная [14] для высокотемпературной модификации фазы InPd_3 , несмотря на то, что модель дает смещение области существования этой фазы от экспериментально установленной на 1 ат. %.

Исходные данные. Параметры моделей фаз подбирались под экспериментально установленные фазовые равновесия в системе Ag-In-Pd при 500 и 800°C . Поскольку растворимость индия в α -фазе, полученная в работе [3] при 700°C , плохо согласуется с результатами настоящего исследования, при нахождении параметров мы в основном опирались на данные настоящей работы.

При моделировании расплава использовались литературные данные по энтальпиям смешения [4] и парциальные энергии Гиббса компонентов, определенные методом ЭДС [5], а также полученные в настоящей работе температуры ликвидус.

Расчет системы Ag-In-Pd . Первоначально параметры моделей фаз подбирались под фазовые границы при каждой температуре, 500 и 800°C , отдельно, затем определялись параметры a и b в

выражении $L_{\text{ABC}}^i = a_{\text{ABC}}^i + b_{\text{ABC}}^i T$. В заключение, в модуле PARROT пакета Thermo-Calc проводилась общая оптимизация системы.

Несмотря на использование нового термодинамического описания системы Ag-Pd [13], при высоких температурах (1000 – 1100°C) в богатой серебром части диаграммы наблюдалась тенденция к появлению области фиктивного расслоения ГЦК-фазы. 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 несколько понизить веса равновесий $\alpha + \text{InPd}$.

Использовать значения параметров тройных взаимодействий для жидкости, полученные [4] при описании энтальпий образования расплава, оказалось невозможно, поскольку на рассчитанных изотермических сечениях наблюдалась избыточная стабилизация жидкой фазы. Поэтому

Таблица 5. Параметры моделей фаз системы Ag–In–Pd

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
Расплав (LIQUID)	Модель (Ag, In, Pd)	
	${}^0L_{\text{Ag, In, Pd}}$	$-210999 + 167.1T$
	${}^1L_{\text{Ag, In, Pd}}$	$+8187 - 162T$
α (FCC_A1)	${}^2L_{\text{Ag, In, Pd}}$	$-338955 + 109.8T$
	Модель (Ag, In, Pd)(Va)	
	${}^0L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$-643369 + 554.28T$
InPd (BCC_B2)	${}^1L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$+700000$
	${}^2L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$-640199 + 202.68T$
	Модель (Ag, In, Pd) $_{0.5}$ (Pd, Va) $_{0.5}$	
αInPd_3	$G_{\text{Ag: Va}}$	$+1000 + 0.5 \text{ GBCCAG}$
	$G_{\text{Ag: Pd}}$	$+23000 + 0.5 \text{ GBCCAG} + 0.5 \text{ GBCCPD}$
	${}^0L_{\text{Ag, In: Pd}}$	$-89783 + 10.85T$
τ (βInPd_3)	${}^0L_{\text{Ag, Pd: Pd}}$	$-44596T$
	Модель (In) $_{0.25}$ (Ag, Pd) $_{0.75}$	
	${}^0L_{\text{In: Ag, Pd}}$	-20000
τ (βInPd_3)	Модель (In, Pd) $_{0.26}$ (Ag, Pd) $_{0.74}$	
	$G_{\text{In: Pd}}$	$-53227 + 13.154T + 0.26 \text{ GHSERIN} + 0.74 \text{ GHSERPD}$
	$G_{\text{In: Ag}}$	$+2000 + 0.26 \text{ GHSERIN} + 0.74 \text{ GHSERAG}$
	$G_{\text{Pd: Pd}}$	$+100 + \text{ GHSERPD}$
	$G_{\text{Pd: Ag}}$	$+100 + 0.26 \text{ GHSERPD} + 0.74 \text{ GHSERAG}$
	${}^0L_{\text{In: Ag, Pd}}$	$-38584 + 8T$
	${}^0L_{\text{In, Pd: Pd}}$	-1072

параметры взаимодействия расплава в настоящем исследовании были найдены заново по фазовым равновесиям, энтальпиям смешения [4] и активностям компонентов [5].

Параметры моделей фаз, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 5. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–In–Pd при температуре 500 и 800°C представлены на рис. 1.

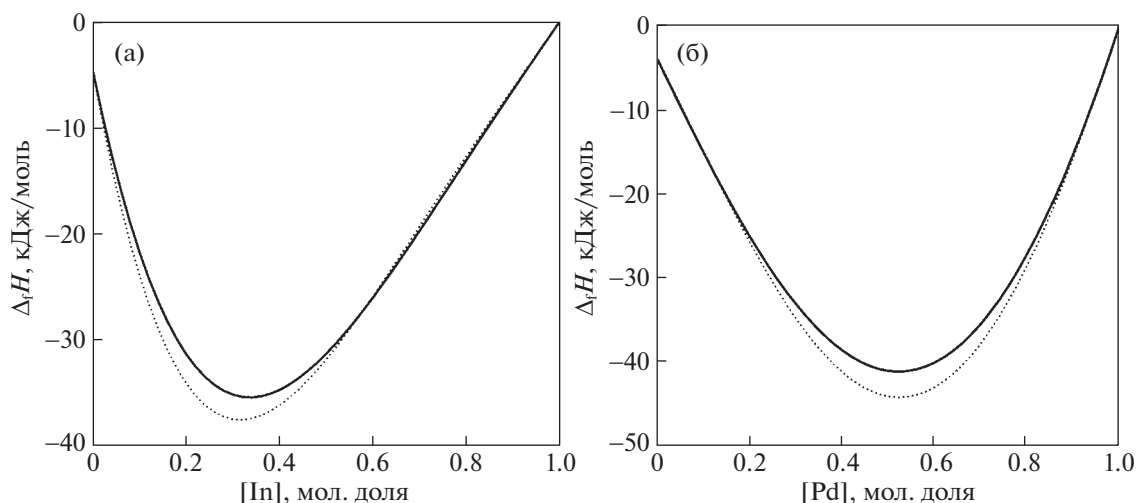


Рис. 2. Энтальпия образования расплава, рассчитанная по разрезам (а) Pd_{0.5}Ag_{0.5}–In, (б) Ag_{0.5}In_{0.5}–Pd. Пунктир – параметры [4], сплошная линия – параметры, полученные в настоящей работе.

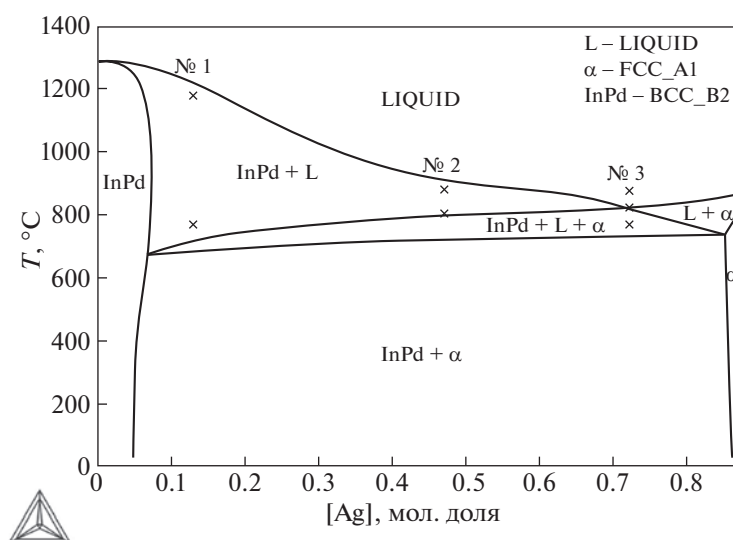


Рис. 3. Рассчитанный политермический разрез системы Ag–In–Pd между составами In13Ag87–In47Pd53 (крестиками показаны данные ДТА).

В целом полученное описание системы Ag–In–Pd находится в хорошем согласии с соответствующими экспериментальными данными. Можно отметить, что расчет дает несколько заниженную растворимость серебра в фазе InPd. Однако любые попытки увеличить ее приводили к появлению расслоения α -фазы.

На рис. 2 представлено сравнение энтальпий смешения, рассчитанных по полученным в настоящей работе параметрам, с результатами аппроксимации экспериментальных данных по [4]. Можно отметить очень хорошее согласие между экспериментом и расчетом (расхождения не превышают 2 кДж/моль).

На рис. 3 представлено сравнение рассчитанного политермического разреза тройной системы Ag–In–Pd с полученными в настоящей работе данными ДТА (табл. 4). В целом результаты расчета и эксперимента хорошо согласуются, хотя рассчитанные температуры плавления фазы InPd несколько выше, чем установленные экспериментально. С учетом того, что результаты ДТА не использовались в процессе оптимизации при нахождении параметров моделей фаз, можно утверждать, что полученное в настоящей работе термодинамическое описание системы Ag–In–Pd является корректным и хорошо воспроизводит имеющиеся экспериментальные данные.

Таким образом, методами СЭМ, МРСА и РФА построены изотермические сечения тройной системы Ag–In–Pd при 500°C и 800°C. В целом они согласуются с данными более раннего исследования фазовых равновесий [2, 3]. Подтверждено существование в системе Ag–In–Pd тройного соединения τ . Установлена область его существования и кристаллическая структура — Al_3Ti .

Методом ДТА определены температуры фазовых переходов в образцах трех составов. Температуры ликвидус использовались при нахождении параметров модели расплава, температуры фазового перехода $(\alpha + \text{InPd} + \text{L}) \rightarrow (\text{InPd} + \text{L})$ для проверки адекватности проведенных расчетов.

Выполнен CALPHAD-расчет тройной системы Ag–In–Pd. Получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по фазовым границам, установленных в настоящей работе, и литературным термодинамическим данным для расплава. Корректность полученного описания системы Ag–In–Pd подтверждается хорошим согласием рассчитанных температур фазовых переходов с экспериментальными данными ДТА, не использованных при оптимизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00565, <https://rscf.ru/project/22-23-00565/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shin H.-J., Kwon Y.H., Seol H.-J. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2020. V. 107. P. 103728. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103728>
2. Zemanová A., Semenova O., Kroupa A. et al. // Monatsch. Chem. 2005. V. 136. № 11. P. 1931. <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0384-x>
3. Zemanová A., Semenova O., Kroupa A. et al. // Intermetallics. 2007. V.15. № 1. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.03.002>
4. Luef C., Flandorfer H., Ipsner H. // Metall. Mater. Trans. A. 2005. V. 36. № 5. P. 1273. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0219-8>

5. *Garzeń G., Zabdyr L.A.* // *Rare Met.* 2006. V. 25. № 5. P. 587.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60104-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60104-6)
6. STOE WinXPow, version 2.24. Darmstadt электронный ресурс. — Software package (10.2 Mb). Germany: STOE & Cie GmbH; 2009.
7. Thermo-Calc®-Academic (Version 2022a) электронный ресурс. — Software package (235 Mb). — Stockholm: Thermo-Calc® Software AB.; 2022.
8. *Saunders N., Miodovnik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A comprehensive guide. London: Pergamon, 1998. 479 p.
9. *Kohlmann H., Ritter C.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. P. 1573.
<https://doi.org/10.1002/zaac.200900053>
10. *Bhan S., Schubert K.* // *J. Less-Common Met.* 1969. V. 17 P. 73.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90038-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90038-1)
11. *Ptashkina E.A., Kabanova E.G., Kalmykov K.B. et al.* // *J. of Alloys Comps.* 2020. V. 845. P. 156166.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156166>
12. *Muzzillo C.P., Anderson T.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 9. P. 6893.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-1999-8>
13. *Pavlenko A.S., Kabanova E.G., Kuznetsov V.N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 13. P. 2691.
<https://doi.org/10.1134/s0036024420130178>
14. *Jiang C., Liu Z.K.* // *Metall. Mater. Trans. A.* 2002. V. 33. № 12. P. 3597.
<https://doi.org/10.1007/s11661-002-0235-x>