

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 669.017.13+554.016.2

CALPHAD-РАСЧЕТ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ag–Pd–Sn

© 2023 г. А. С. Павленко<sup>а</sup>, Г. П. Жмурко<sup>а</sup>, Е. Г. Кабанова<sup>а,\*\*</sup>, М. А. Карева<sup>а</sup>,  
Е. А. Пташкина<sup>а</sup>, В. Н. Кузнецов<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: vnk@general.chem.msu.ru

\*\*e-mail: kabanovaeg@gmail.com

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Выполнен CALPHAD-расчет тройной системы Ag–Pd–Sn. Неупорядоченные фазы, расплав и ГЦК-фазу описывали с помощью модели раствора замещения. Для описания интерметаллических соединений и тройной фазы применяли подрешеточные модели. Используемая для тройной фазы двухподрешеточная модель (Ag, Pd)<sub>4</sub>(Ag, Sn) позволила воспроизвести экспериментально установленный для нее наклон области гомогенности. Результаты термодинамического расчета системы Ag–Pd–Sn находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными по фазовым равновесиям и энтальпиям образования расплава. Согласие с данными по парциальной энергии Гиббса олова в расплаве несколько хуже.

*Ключевые слова:* палладиевые сплавы, фазовые равновесия, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453723090145, EDN: XOYJQW

Сплавы на основе палладия широко используются в химической промышленности, микроэлектронике, медицине и других областях. Компонентами таких сплавов часто являются серебро и легкоплавкие непереходные металлы, которые улучшают как технологические, в частности литейные, так и механические характеристики материалов [1]. При этом непереходные металлы образуют многочисленные интерметаллические соединения с палладием и серебром, которые, с одной стороны, обладают рядом положительных свойств, например, могут быть использованы в качестве высокоэффективных, селективных и стабильных катализаторов [2, 3]. С другой стороны, вызывают нежелательные эффекты. Например, в бесвинцовых припоях, содержащих индий, олово и серебро, серьезно ухудшают механические и проводящие свойства паяных соединений печатных плат [4]. В обоих случаях информация об условиях образования, устойчивости и строении интерметаллических соединений в системах палладия со всеми перечисленными выше металлами оказывается совершенно необходимой.

Для получения такой информации очень полезным может быть термодинамическое моделирование фазовых равновесий (CALPHAD-метод), поскольку оно позволяет получить общее описание системы и прогнозировать фазовые равновесия и фазовые свойства в неисследован-

ных областях диаграммы на основе ограниченно-го эксперимента [5]. Кроме того, при наличии описания бинарных и тройных граничных подсистем CALPHAD-метод позволяет предсказать строение фазовых диаграмм систем, состоящих из четырех и более компонентов.

Целью настоящего исследования являлось построение термодинамического описания системы Ag–Pd–Sn. В качестве исходных данных были взяты экспериментальные исследования фазовых равновесий, выполненные ранее авторами [6], и измерения термодинамических свойств, выполненные в работах [7, 8].

В работе [6] построены изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 и 800°C. Установлена значительная растворимость серебра (~17 ат. %) в фазах Pd<sub>3</sub>Sn и γ-Pd<sub>2-x</sub>Sn, а также наклон областей гомогенности этих фаз в сторону серебряного угла. Такой же наклон имеют фазы на основе соединений Pd<sub>2</sub>Sn и Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub>, хотя растворимость серебра в них гораздо меньше. При добавлении серебра к соединению γ-Pd<sub>2-x</sub>Sn область его гомогенности заметно расширяется в сторону стехиометрического состава соединения. Далее, при 500°C, область гомогенности γ-Pd<sub>2-x</sub>Sn распространяется в тройную систему по изоконцентрате олова ~33 ат. %. В области, богатой палладием, авторы [6] обнаружили новую

тройную фазу  $\tau_1$  с упорядоченной кристаллической структурой, в качестве прототипа которой был указан In.

В работе [7] методом ЭДС с жидким соевым электролитом измерены парциальные энергии Гиббса олова при 1050 К, а также его парциальные энтальпии и энтропии вдоль разрезов с отношением Pd : Ag = 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 60/40 и 80/20. Содержание олова, в зависимости от разреза, варьировалось от 25–45 до ~85 ат. %, интервал температур составлял 370–800°C. Графики температурной зависимости ЭДС содержали изломы, свидетельствующие о пересечении поверхности ликвидуса. Однако никакой информации о природе кристаллизующихся фаз получено не было. В работе [8] приведены энтальпии образования расплава, полученные методом прямой калориметрии реакции при 900°C вдоль восьми разрезов с содержанием олова более 60 ат. %.

Перед проведением термодинамического моделирования тройной системы Ag–Pd–Sn был проведен критический анализ опубликованных термодинамических описаний граничных двойных систем Ag–Pd, Ag–Sn и Pd–Sn, который показал, что:

– Термодинамическое описание системы Ag–Pd, выполненное недавно авторами настоящей статьи [9], использует современные значения энергии Гиббса компонентов [10] и хорошо воспроизводит результаты экспериментальных исследований как фазовых равновесий, так и термодинамических свойств фаз. Несомненным достоинством расчета [9] является то, что он позволяет устранить фиктивную область расслоения в твердом растворе (Ag, Pd), которая возникает при использовании параметров моделей фаз, предложенных в [11].

– Из двух расчетов системы Ag–Sn [12, 13], выполненных с использованием современного значения энергии Гиббса образования олова в ГЦК-структуре [10], предпочтителен вариант, представленный в работе [12], поскольку в [13] неупорядоченная фаза HCP\_A3 описана моделью, не соответствующей ее кристаллической структуре.

– Наиболее полное термодинамическое описание системы Pd–Sn предложено в работе [14]. Из двух моделей, предложенных авторами [14] для описания жидкой фазы, – полинома Редлиха–Кистера и модели ассоциированных растворов – выбор был сделан в пользу первой, поскольку она более простая и лучше совместима с моделями жидкости в других двойных системах, описания которых используются в настоящей работе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

CALPHAD-метод термодинамического описания системы заключается в том, что для каждой

фазы строится температурная и концентрационная зависимость энергии Гиббса, называемая термодинамической моделью фазы. Выбор модели определяется составом и структурой фазы. Зависимость энергии Гиббса от температуры и состава содержит параметры, которые необходимо определить по соответствующим экспериментальным или теоретическим данным [5].

### *Термодинамическое моделирование неупорядоченных фаз*

Расплав, ГЦК твердый раствор на основе палладия и серебра, а также  $\zeta$ -фаза с неупорядоченной ГП-структурой в настоящей работе описывались моделью раствора замещения:

$$G^{\Psi}(x_i, T) = \sum_i x_i^{\circ} G_i^{\Psi}(T) + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + {}^{Xs}G^{\Psi}(\{x_i\}, T).$$

Здесь  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$ ,  $G_i^{\Psi}$  – энергия Гиббса компонента  $i$  в структуре фазы  $\Psi$ ,  ${}^{Xs}G^{\Psi}$  – избыточная энергия Гиббса, которая описывается полиномом Редлиха–Кистера [5, 15]:

$${}^{Xs}G(x_i, x_j) = x_i x_j \sum_{v=0}^n {}^v L_{i,j} (x_i - x_j)^v,$$

где  $L_{i,j}$  – параметры взаимодействия, которые определяются при оптимизации системы.

Для описания избыточной энергии Гиббса в тройных системах можно использовать несколько методов экстраполяции. В случае системы Ag–Pd–Sn, в которой один из компонентов (Sn) отличается по свойствам от двух других, может быть применен метод Тупа [5, 16]. Однако нами была выбрана модель Редлиха–Кистера–Муггиану (РКМ) с учетом тройных взаимодействий [5, 15, 17], поскольку она более простая и имеет лучшую программную поддержку. В частности, в программном пакете Thermo-Calc® для расчета четырехкомпонентных систем реализована только эта модель. Кроме того, модель РКМ выбрана для согласованности с расчетами других тройных систем Ag–Pd–In и In–Pd–Sn, выполненных нами ранее [17, 18].

### *Термодинамическое моделирование упорядоченных фаз*

Энергии Гиббса упорядоченных фаз описывались подрешеточными моделями [5]:

$$G^{\Psi}(x_i, T) = \sum (\prod y_i^s \Delta_f^0 G_{A_m B_n}) + RT \sum_s \sum_i a^s y_i^s \ln y_i^s + {}^{Xs}G^{\Psi},$$

где  $\Delta_f^0 G_{A_m B_n}$  — энергия Гиббса образования квазикомпонентов (end-members), т.е. соединений, содержащих только один компонент в каждой подрешетке,  $a^s$  — стехиометрический коэффициент подрешетки  $s$ ,  $y_i^s$  — доля компонента  $i$  в подрешетке  $s$ . Избыточная свободная энергия Гиббса ( ${}^XsG^\Psi$ ) включает в себя параметры взаимодействий компонентов в подрешетках.

Параметрами подрешеточной модели фазы являются энергии Гиббса образования квазикомпонентов, а также параметры взаимодействий между компонентами, присутствующими в одной и той же подрешетке.

#### Модели упорядоченных фаз в системе Ag–Pd–Sn

Параметры моделей интерметаллических фаз, растворимость третьего компонента в которых не превышала 2 ат. %, были взяты без изменений из описаний двойных систем [12, 14]. Для фаз, обладающих большей растворимостью третьего компонента, модели были модифицированы.

Поскольку [6] области гомогенности фаз  $Pd_3Sn$  и  $Pd_2Sn$  распространяются в тройную систему Ag–Pd–Sn не по изоконцентрациям Sn (или Pd), а наклонены к стороне Ag–Pd, серебро вводилось как в подрешетку Pd, так и в подрешетку Sn.

Например, двухподрешеточная модель  $(Pd,Sn)_{0.25}(Pd,Sn)_{0.75}$  [14], используемая для двойного соединения  $Pd_3Sn$ , в тройной системе трансформировалась в модель  $(Ag, Pd, Sn)_{0.25}(Ag, Pd, Sn)_{0.75}$ . В результате такого изменения потребовался учет довольно большого числа виртуальных квазикомпонентов —  $G_{Ag:Ag}^{Pd_3Sn}$ ,  $G_{Ag:Sn}^{Pd_3Sn}$ ,  $G_{Sn:Ag}^{Pd_3Sn}$ ,  $G_{Ag:Pd}^{Pd_3Sn}$  и  $G_{Pd:Ag}^{Pd_3Sn}$ , значения энергий Гиббса которых первоначально оценивались как стехиометрическая сумма энергий Гиббса компонентов с добавлением +6000 Дж/моль. В процессе оптимизации значения параметров  $G_{Ag:Ag}^{Pd_3Sn}$ ,  $G_{Ag:Pd}^{Pd_3Sn}$  и  $G_{Pd:Ag}^{Pd_3Sn}$  были скорректированы. Кроме того, для воспроизведения области гомогенности фазы  $Pd_2Sn$  потребовалось ввести параметр тройного взаимодействия  $L_{Ag,Pd:Ag,Sn}$ .

Одноподрешеточная модель  $(Pd_2Sn)_1$ , используемая в работе [14] для описания фазы  $Pd_2Sn$ , была изменена на двухподрешеточную  $(Pd)_2(Sn)_1$ , которая в тройной системе принимает вид  $(Pd)_2(Ag,Sn)$ . Значение энергии Гиббса двойного квазикомпонента в этой модели приняли равным соответствующему значению из [14], т.е.  $G_{(Pd:Sn)}^{Pd_2Sn} = G_{Pd_2:Sn}^{Pd_2Sn}$ .

Для фазы  $\gamma$ - $Pd_{2-x}Sn$  со структурой NiAs/ $Ni_2In$  применена соответствующая ее кристаллической

структуре трехподрешеточная модель  $(Pd)(Sn)(Pd,Va)$  [14]. Чтобы воспроизвести экспериментально установленную широкую область гомогенности этой фазы в тройной системе Ag–Pd–Sn, серебро вводилось в первую и третью подрешетки (Ag, Pd) (Sn) (Ag, Pd, Va), при этом двойным квазикомпонентам (Ag)(Sn)(Ag) и (Ag)(Sn)(Va) пришлось присвоить высокие положительные значения. Значение параметра стабильности тройного квазикомпонента (Ag)(Sn)(Pd) было определено в процессе оптимизации.

Согласно результатам [6] область гомогенности тройной фазы  $\tau_1$  также наклонена в сторону серебряного угла тройной системы Ag–Pd–Sn. Поскольку достоверно определить структурный тип этой фазы не удалось, для ее описания использовалась формальная двухподрешеточная модель  $(Ag, Pd)_4(Ag, Sn)$ . При этом, чтобы избежать появления  $\tau_1$ -фазы в двойных граничных системах, энергиям Гиббса образования двойных квазикомпонентов  $(Ag)_4Ag$ ,  $(Ag)_4(Sn)$  и  $(Pd)_4(Ag)$  присваивались положительные значения.

#### Процедура оптимизации

Для расчетов использовали программу Thermo-Calc® (версия 2022b). Энергии Гиббса образования чистых компонентов брали из базы данных PURE5, поставляемой с пакетом программ Thermo-Calc® [10].

Расчет системы Ag–Pd–Sn проводили по методике, успешно примененной ранее при расчете тройных систем In–Pd–Sn и Ag–Pd–In [17, 18]. Параметры моделей фаз определяли под фазовые границы при каждой температуре, 500 и 800°C. Затем по полученным значениям рассчитывали параметры  $a$  и  $b$  в выражении  $L_{ABC}^i = a_{ABC}^i + b_{ABC}^i T$ . В заключение, в модуле PARROT пакета Thermo-Calc проводили общую оптимизацию системы. Следует отметить, что поиск оптимальных параметров с помощью PARROT был затруднен из-за сильной тенденции к образованию фиктивных областей расслоения расплава и ГЦК-фазы. Поэтому значения некоторых параметров были оценены методом проб и ошибок.

#### Исходные данные

Исходными данными для термодинамического расчета тройной системы Ag–Pd–Sn служили результаты изучения фазовых равновесий [6] и данные по энтальпии образования расплава [8]. Предварительная попытка совместного использования результатов измерений активности Sn [7] и энтальпии образования расплава [8] для определения параметров жидкости привела к образованию фиктивных областей расслоения расплава.

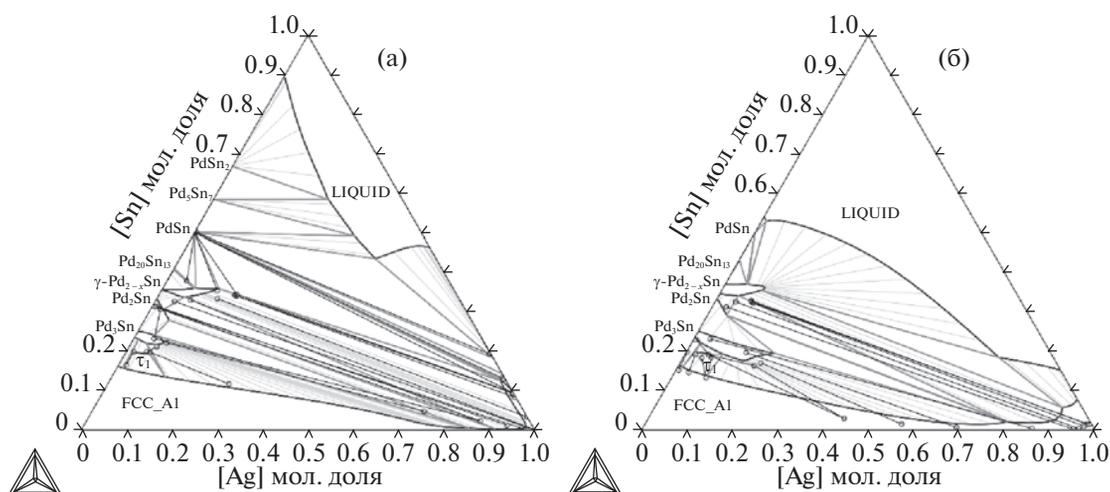


Рис. 1. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 (а) and 800°C (б). Жирные линии – коноды, полученные в [6].

Поэтому данные [7] в оптимизацию не включались. Однако, мы сравнили измеренную в [7] активность олова при 1050 К с результатами расчета.

### ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система Ag–Pd–Sn оказалась необычно сложной для расчета. Любые попытки совместного использования энтальпии смешения расплава [8] и парциальной энергии Гиббса олова [7] для нахождения параметров модели расплава оказались безуспешными, поскольку параметры, которые хорошо воспроизводили данные [7, 8] и согласовывались с конодами [6], приводили к появлению на рассчитанной диаграмме фиктивных областей расслоения в расплаве и/или в ГЦК-твердом растворе. В итоге, данные по парциальной энергии Гиббса олова были исключены из используемых при оптимизации, а для некоторых параметров моделей фаз пришлось ограничиться результатами метода проб и ошибок. Несмотря на это, в результате удалось получить в целом удовлетворительное описание системы.

Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 и 800°C представлены на рис. 1. В целом они хорошо согласуются с экспериментальными фазовыми границами, однако при 800°C расчет дает завышенную растворимость олова в богатой серебром ГЦК-фазе.

Значения используемых параметров моделей фаз приведены в таблице 1. Как видно из рис. 2а они хорошо воспроизводят экспериментальные данные по энтальпиям смешения расплава [8]. Увеличение содержания палладия приводит к уменьшению энтальпии смешения. Экспериментально зафиксированный излом на кривой Pd–Ag<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub> при ~33 ат. % Pd, соответствующий пер-

вичной кристаллизации твердой фазы, при расчете не воспроизводился.

Согласно данным [8] энтальпии смешения расплава по разрезам Ag–Pd<sub>n</sub>Sn<sub>100–n</sub> практически линейно увеличиваются при увеличении содержания серебра (рис. 2б). Расчет в целом воспроизводит эту тенденцию, однако для богатых оловом сечений – Ag–Pd<sub>10</sub>Sn<sub>90</sub> и Ag–Pd<sub>20</sub>Sn<sub>80</sub> – сходимость экспериментальных и расчетных данных несколько хуже.

Нужно также отметить, что хотя результаты определения парциальной энергии Гиббса олова в расплаве [7] не удалось использовать при оптимизации параметров моделей фаз, полученные в настоящей работе параметры моделей довольно удовлетворительно воспроизводят эти экспериментальные данные. На рис. 3 приведено сравнение рассчитанных по шести разрезам парциальных энергий Гиббса расплава при 1050 К. Можно отметить, что по разрезам с преобладающим содержанием серебра сходимость результатов расчета и эксперимента заметно хуже – расчет показывает заниженные значения. Наибольшее расхождение наблюдается в областях с низким содержанием олова.

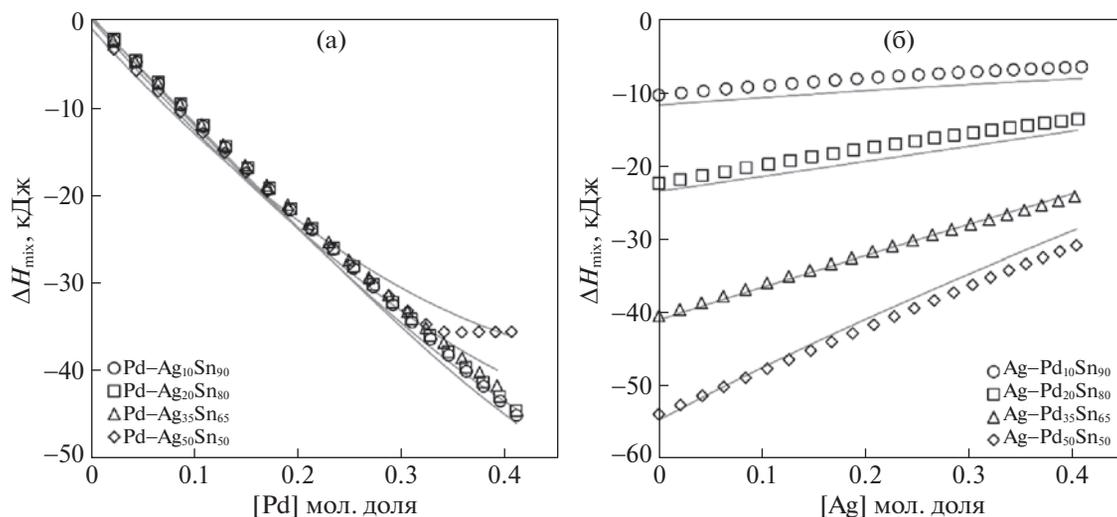
Рассчитанные политермические сечения системы Ag–Pd–Sn по двум из шести разрезов, исследованных в работе [7], показаны в качестве примера на рис. 4. Можно отметить хорошее согласие расчета с температурами ликвидуса, полученными по изломам на кривых ЭДС [7]. Особенно для богатых палладием разрезов. Поскольку эти данные не были включены в оптимизацию, такое согласие служит дополнительным подтверждением корректности полученного в настоящей работе описания.

Таблица 1. Параметры моделей фаз системы Ag–Pd–Sn

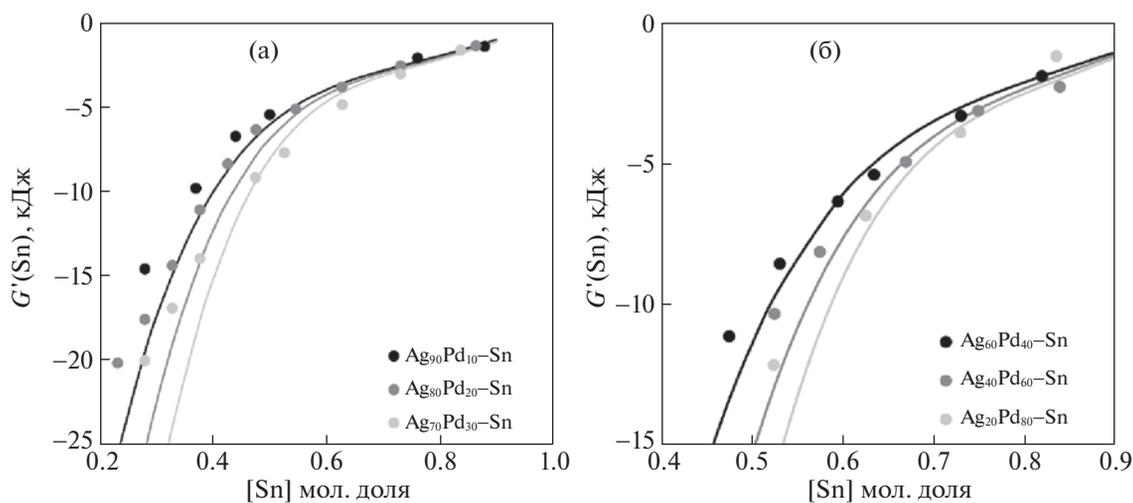
Фаза	Модель	Параметр (Дж/моль)
LIQUID	$(\text{Ag, Pd, Sn})_1$	${}^0L_{\text{Ag,Pd,Sn}} = -232895 + 54T$ ${}^1L_{\text{Ag,Pd,Sn}} = -145919 + 28T$ ${}^2L_{\text{Ag,Pd,Sn}} = -92680 + 35T$
FCC_A1	$(\text{Ag, Pd, Sn})_1(\text{Va})_1$	${}^0L_{\text{Ag,Pd,Sn:Va}} = -709200 + 400T$ ${}^1L_{\text{Ag,Pd,Sn:Va}} = -709200 + 400T$ ${}^2L_{\text{Ag,Pd,Sn:Va}} = +250000$
Pd <sub>3</sub> Sn	$(\text{Ag, Pd, Sn})_{0.75}(\text{Ag, Pd, Sn})_{0.25}$	$G_{\text{Ag:Ag}} = +13000 + \text{GHSERAG}$ $G_{\text{Ag:Sn}} = +6000 + 0.75 \text{GHSERAG} + 0.25 \text{GHSERSN}$ $G_{\text{Sn:Ag}} = +6000 + 0.75 \text{GHSERSN} + 0.25 \text{GHSERAG}$ $G_{\text{Ag:Pd}} = +1000 + 0.75 \text{GHSERAG} + 0.25 \text{GHSERPD}$ $G_{\text{Pd:Ag}} = +4500 + 0.75 \text{GHSERPD} + 0.25 \text{GHSERAG}$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Sn}} = -45440 + 36.67T$ ${}^0L_{\text{Pd:Ag,Sn}} = -17100$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Ag,Sn}} = +43800 - 143.33T$ ${}^1L_{\text{Ag,Pd:Ag,Sn}} = +195800 - 166.67T$ ${}^2L_{\text{Ag,Pd:Ag,Sn}} = +0$
$\tau_1$	$(\text{Ag, Pd})_4(\text{Ag, Sn})_1$	$G_{\text{Ag:Ag}} = +1000 + 5 \text{GHSERAG}$ $G_{\text{Ag:Sn}} = +1000 + 4 \text{GHSERAG} + \text{GHSERSN}$ $G_{\text{Pd:Sn}} = -40700 + 37.5T + 4 \text{GHSERPD} + \text{GHSERSN}$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Sn}} = -161533 + 66.667T$ ${}^1L_{\text{Ag,Pd:Sn}} = +83650 - 50T$ ${}^2L_{\text{Ag,Pd:Sn}} = +0$ ${}^0L_{\text{Pd:Ag,Sn}} = -83650 + 50T$
$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	$(\text{Ag, Pd})_1(\text{Sn})_1(\text{Ag, Pd, Va})_1$	$G_{\text{Ag:Sn:Ag}} = +90000 + 2 \text{GHSERAG} + \text{GHSERSN}$ $G_{\text{Ag:Sn:Va}} = +90000 + \text{GHSERAG} + \text{GHSERSN}$ $G_{\text{Ag:Sn:Pd}} = -108650 + 50T + \text{GHSERAG} + \text{GHSERSN} + \text{GHSERPD}$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Sn:Ag}} = -60000$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Sn:Pd}} = -80000$ ${}^0L_{\text{Ag:Sn:Pd,Va}} = -60000$
Pd <sub>2</sub> Sn	$(\text{Pd})_2(\text{Ag, Sn})_1$	$G_{\text{Pd:Sn}} = -218892 + 487.02T - 88.2326772T \ln(T) + 324533.633T^{-1} + 0.0194631T^2 - 6.489984E-6T^3$ $G_{\text{Pd:Ag}} = 2 \text{GHSERPD} + \text{GHSERAG}$ ${}^0L_{\text{Pd:Ag,Sn}} = -93770 + 33.33T$

На основании всего изложенного можно сделать вывод, что наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов достигается в системе Ag–Pd–Sn в областях, богатых палладием и оловом. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в серебряной части системы описываются несколько хуже.

Появление фиктивных областей расслоения расплава и ГЦК твердого раствора в процессе поиска параметров моделей фаз можно объяснить тем, что в двойной системе Pd–Sn эти фазы описываются полиномами высокой степени. В частности, модель расплава содержит параметр  ${}^3L(\text{Pd,Sn})$ . Кроме того, когда взаимодействие в



**Рис. 2.** Сравнение рассчитанных энтальпий образования расплава (линии) с соответствующими экспериментальными данными [8] по разрезам: Pd–Ag<sub>10</sub>Sn<sub>90</sub>, Pd–Ag<sub>20</sub>Sn<sub>80</sub>, Pd–Ag<sub>35</sub>Sn<sub>65</sub>, Pd–Ag<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub> (а); Ag–Pd<sub>10</sub>Sn<sub>90</sub>, Ag–Pd<sub>20</sub>Sn<sub>80</sub>, Ag–Pd<sub>35</sub>Sn<sub>65</sub>, Ag–Pd<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub> (б).



**Рис. 3.** Экспериментальные [7] (кружки) и рассчитанные (линии) парциальные энергии Гиббса олова по разрезам: Pd/Ag = 10/90, Pd/Ag = 20/80, Pd/Ag = 30/70 (а); Pd/Ag = 40/60, Pd/Ag = 60/40, Pd/Ag = 80/20 (б).

одной из двойных систем, ограничивающих тройную, намного сильнее, чем в двух других, избежать появления фиктивного расслоения в рамках модели РКМ очень трудно [20]. Возможно, что использование для расплава модели ассоциированных растворов [14] или модифицированной квазихимической модели [21] позволит улучшить расчет системы.

Таким образом, в настоящем исследовании был выполнен CALPHAD-расчет системы Ag–Pd–Sn на основании экспериментальных данных по фазовым равновесиям [6] и энтальпиям образования расплава [8]. Результаты измерения парциальной энергии Гиббса олова в расплаве [7]

пришлось исключить из процесса оптимизации, поскольку это приводило к образованию фиктивных областей расслоения расплава и ГЦК твердого раствора.

Полученные параметры моделей фаз достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 и 800°C, а также энтальпии смешения расплава и парциальные энергии Гиббса олова [7, 8]. Несколько худшее согласие расчета с экспериментом как по фазовым равновесиям, так и по термодинамическим свойствам фаз наблюдается в части системы, богатой серебром. Следует отметить, что окончательные значения параметров

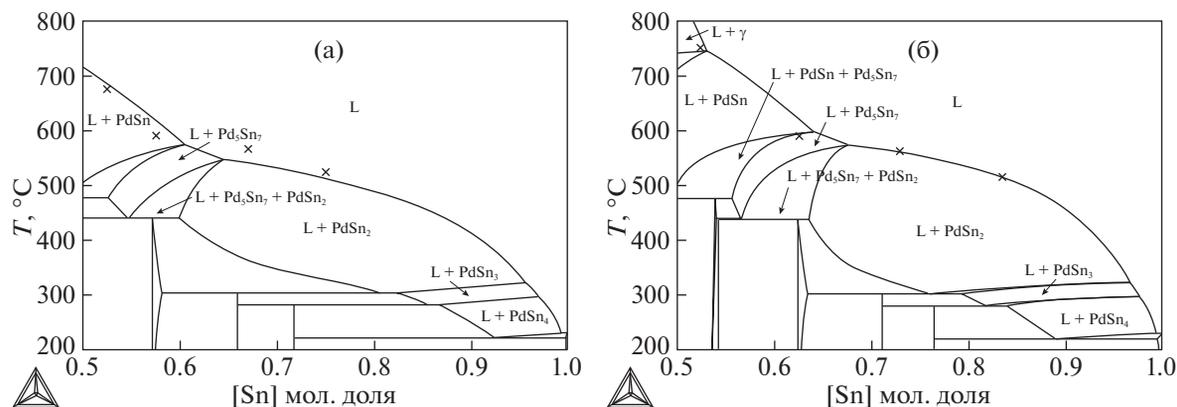


Рис. 4. Рассчитанные политермические разрезы системы Ag–Pd–Sn Pd/Ag = 60/40(a), Pd/Ag = 80/20(б); крестики – экспериментальные данные [7].

моделей фаз являются результатом некоторого компромисса, который позволил добиться в целом хорошего описания системы Ag–Pd–Sn и избежать появления фиктивных областей расслоения в расплаве и ГЦК-фазе.

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. Zhang R., Peng M., Ling L. et al. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 199. P. 64–78. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.01.018>
3. Zerdoumi R., Armbrüster M. // ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. № 10. P. 11279. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02119>
4. Lee C.Y., Yang S.P., Yang C.H. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 395. P. 125879. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125879>
5. Sundman B., Lukas H.L., Fries S.G. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. New York: Cambridge University Press, 2007. С. 313.
6. Pavlenko A.S., Ptashkina E.A., Kabanova E.G. et al. // Calphad. 2023. V. 81. P. 102533. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102533>
7. Laurie G.H., Pratt J.N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1964. V. 60. P. 1391–1401. <https://doi.org/10.1039/TF9646001391>
8. Luef C., Paul A., Flandorfer H. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 391. P. 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.056>
9. 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>
10. Thermo-Calc Software PURE5/SGTE Pure Element Database. <https://thermocalc.com/about-us/methodology/the-calphad-methodology/assessment-of-thermodynamic-data/>
11. Ghosh G., Kantner C., Olson G.B. // J. Phase Equilibria. 1999. V. 20. № 3. 295. <https://doi.org/10.1361/105497199770335811>
12. Gierlotka W., Huang Y.C., Chen S.W. // Metall. Mater. Trans. A. 2008. V. 39. № 13. P. 3199. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9671-6>
13. Vassilev G., Gandova V., Milcheva N. et al. // Calphad. 2013. V. 43. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.03.003>
14. Cui S., Wang J., You Z. et al. // Intermetallics. 2020. V. 126. P. 106945. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106945>
15. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
16. Toop G.W. // Trans. Metall. Soc. AIME. 1965. V. 233. № 5. P. 850.
17. Andersson J.-O., Helander T., Höglund L. et al. // Calphad. 2002. V. 26. № 2. P. 273. [https://doi.org/10.1016/s0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/s0364-5916(02)00037-8)
18. Pavlenko A.S., Ptashkina E.A., Zhmurko G.P. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. P. 42. <https://doi.org/10.1134/S0036024423010235>
19. Pavlenko A.S., Kabanova E.G., Kareva M.A. et al. // Materials. 2023. V. 16. № 4. P. 1690. <https://doi.org/10.3390/ma16041690>
20. Kuznetsov V.N., Kabanova E.G. // Calphad. 2015. V. 100. № 51. P. 346. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.011>
21. Cui S., Wang J., Jung I.H. // Metall. Mater. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci. 2022. V. 53. № 12. P. 4296. <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06825-9>