

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра общей химии

*На правах рукописи*

**Карева Мария Александровна**

**Фазовые равновесия в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn:  
экспериментальное исследование и термодинамический расчет**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
ведущий научный сотрудник,  
кандидат химических наук  
Кузнецов Виктор Николаевич

Москва – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	ВВЕДЕНИЕ.....	5
II.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
II.1.	Двухкомпонентные системы.....	9
II.1.1.	Система Au–Pd.....	9
II.1.2.	Система Au–Sn.....	12
II.1.3.	Система Cu–Pd.....	14
II.1.4.	Система Cu–Sn.....	17
II.1.5.	Система Pd–Sn .....	19
II.2.	Трехкомпонентные системы.....	24
II.2.1.	Система Pd–Cu–Sn.....	24
II.2.2.	Система Pd–Au–Sn.....	26
II.3.	Кристаллические структуры фаз, реализующихся в двойных системах Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn.....	28
II.3.1.	Фазы семейства NiAs.....	28
II.3.2.	Упорядочение ГЦК- и ОЦК-твердых растворов .....	32
II.3.2.1.	Структуры на основе ГЦК-решетки .....	32
II.3.2.2.	Структуры на основе ОЦК-решетки .....	33
II.4.	Метод термодинамического расчета фазовых равновесий .....	35
II.4.1.	Общие принципы метода CALPHAD .....	35
II.4.2.	Термодинамические модели фаз.....	37
II.4.2.1.	Термодинамические модели неупорядоченных фаз.....	38
II.4.2.2.	Многоподрешеточные модели твердых фаз .....	39
II.4.2.3.	Модели для описания упорядоченных фаз .....	41
II.4.3.	Термодинамическое моделирование многокомпонентных систем .....	45
II.5.	Заключение по литературному обзору .....	48
III.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	49
III.1.	Методика эксперимента.....	49
III.1.1.	Исходные материалы.....	49
III.1.2.	Приготовление сплавов .....	49
III.1.3.	Методы исследования.....	49
III.1.3.1.	Микроструктурный анализ .....	49
III.1.3.2.	Энергодисперсионный микроанализ (ЭДМА) .....	50
III.1.3.3.	Метод рентгеновской дифракции на порошке.....	50
III.1.3.4.	Метод рентгеновской дифракции на монокристалле .....	51
III.1.3.5.	Дифференциально-термический анализ (ДТА) .....	51

III.1.3.6. Программы, использованные при расчете диаграмм состояния.....	51
III.2. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системах Pd–Sn, Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn.....	53
III.2.1. Система Pd–Sn.....	53
III.2.2. Система Pd–Cu–Sn.....	58
III.2.2.1. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 500 °С.....	59
III.2.2.2. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 800 °С.....	76
III.2.2.3. Структурные исследования тройных фаз системы Pd–Cu–Sn.....	87
III.2.2.4. Определение температур плавления сплавов системы Pd–Cu–Sn, принадлежащих области ГЦК-твердого раствора.....	92
III.2.3. Система Pd–Au–Sn.....	93
III.2.3.1. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 500 °С.....	94
III.2.3.2. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 800 °С.....	107
III.2.3.3. Исследование области гомогенности фазы $\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn.....	116
III.2.3.4. Определение температур плавления сплавов системы Pd–Au–Sn, принадлежащих области ГЦК-твердого раствора.....	119
III.3. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системах Au–Pd, Cu–Pd, Cu–Sn, Pd–Sn, Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn.....	121
III.3.1. Модели фаз для термодинамического описания двойных и тройных систем.....	121
III.3.1.1. Модель описания расплава.....	121
III.3.1.2. Модель описания твердых растворов.....	121
III.3.1.3. Модель описания интерметаллических соединений.....	122
III.3.2. Двойные системы Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn.....	122
III.3.2.1. Система Au–Pd.....	123
III.3.2.2. Система Cu–Pd.....	124
III.3.2.3. Система Cu–Sn.....	126
III.3.2.4. Система Pd–Sn.....	129
III.3.3. Тройные системы Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn.....	134
III.3.3.1. Система Pd–Cu–Sn.....	134
III.3.3.2. Система Pd–Au–Sn.....	139
IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	143
V. ВЫВОДЫ.....	155
VI. БЛАГОДАРНОСТИ.....	156
VII. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157
VII. ПРИЛОЖЕНИЕ.....	170

## Используемые обозначения

ПГС	пространственная группа симметрии
SBD	система обозначений кристаллических структур Strukturbericht Designation
ДТА	дифференциально-термический анализ
ДСК	дифференциально-термическая калориметрия
ГЦК	гранцентрированная кубическая решетка
ОЦК	объемноцентрированная кубическая решетка
$\Delta_f H$	энтальпия образования
$\Delta_{mix} H$	энтальпия смешения
$\Delta_{mix} \bar{H}$	парциальная энтальпия смешения
$\Delta \bar{H}_{Pd}^\circ$	парциальная энтальпия растворения Pd в условиях бесконечно разбавленных растворов
$a_{Au}$	термодинамическая активность компонента (Au)
$\bar{G}(Sn)$	парциальная энергия Гиббса компонента (Sn)
${}^{xs} \bar{G}$	парциальная избыточная энергия Гиббса

# I. ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.** Сплавы на основе благородных металлов находят широкое применение в самых разных областях промышленности, от электронной техники до ювелирных изделий. Особую популярность они приобрели в стоматологии, что обусловлено, в первую очередь, их нетоксичностью, биоинертностью, отсутствием сенсibiliзирующего действия, высокой коррозионной стойкостью в условиях полости рта человека, а также высокими технологическими свойствами [1, 2]. В последние десятилетия сплавы на основе золота все больше заменяют сплавами на основе палладия [2]. Однако высокие температуры плавления палладиевых сплавов и их меньшая пластичность по сравнению со сплавами на основе золота нередко создают технологические сложности при обработке. Для устранения этих недостатков в палладиевые сплавы, кроме золота, вводят такие неблагородные компоненты, как медь и олово. Добавление этих компонентов положительно влияет на технологические характеристики сплавов: снижает их температуры плавления, улучшает механические и литейные свойства [3-5]. В то же время интерметаллические соединения, образуемые палладием, золотом и медью с оловом, в процессе обработки могут выделяться из твердого раствора и вызывать резкое изменение физико-механических характеристик сплавов. Поэтому при выборе составов сплавов необходимо обладать полной информацией о фазовых превращениях и областях существования фаз, которые могут реализоваться в сплавах [6] при условиях их обработки. Эта информация может быть получена как из эксперимента, так и в результате термодинамического расчета.

Несмотря на широкое использование палладиевых сплавов, экспериментальные данные о фазовых равновесиях в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, являющиеся основой для изучения четверной системы Pd–Au–Cu–Sn, практически отсутствуют. Термодинамический расчет выполнен только для граничных двойных систем. Поэтому исследование трехкомпонентных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn и их термодинамическое моделирование является актуальной задачей.

**Цели и задачи работы.** Целью настоящей работы являлось установление фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn до 50 ат.% олова, а также термодинамическое моделирование этих систем.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- 1) критический анализ имеющихся в литературе сведений о диаграммах состояния и термодинамических описаниях двойных систем Au–Pd, Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn;

- 2) уточнение фазовых границ в этих двойных системах и получение их согласованного термодинамического описания;
- 3) установление фазовых равновесий в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn до содержания олова 50 ат.% при температурах 500 и 800 °С;
- 4) установление структур тройных соединений, обнаруженных в настоящей работе;
- 5) определение температур плавления сплавов из области твердого раствора на основе ГЦК-компонентов (Pd, Cu и Au); термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройных системах Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn.

#### **Научная новизна работы**

- 1) Комплексом методов физико-химического анализа впервые построены изотермические сечения систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn до 50 ат.% олова при температурах 500 и 800 °С;
- 2) Для ранее неизвестных тройных соединений  $\tau_1$  и  $\tau_2$  установлена концентрационная область существования и выявлен структурный мотив;
- 3) Доказано, что в системе Pd–Au–Sn двойные соединения  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и  $\delta$ -AuSn со структурами Ni<sub>2</sub>In и NiAs, соответственно, образуют единую фазовую область;
- 4) Выполнен новый термодинамический расчет двойной системы Au–Pd и согласованное термодинамическое описание систем Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn;
- 5) Получено термодинамическое описание тройных систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Сведения о фазовых равновесиях в трехкомпонентных системах Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn, полученные в настоящей работе, были использованы при разработке и выборе режимов термообработки запатентованного стоматологического сплава «ПАЛЛАДЕНТ-УНИ», а также могут служить справочным материалом для исследователей, работающих в области материаловедения. Термодинамическое описание тройных систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn может быть использовано при моделировании фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Полученные в процессе моделирования параметры моделей фаз могут также применяться для предсказания фазовых равновесий в очень широком интервале температур, а также для предсказания термодинамических, физических и механических свойств фаз.

#### **Методология и методы исследования**

Для приготовления сплавов использовали метод высокотемпературного жидкофазного синтеза в атмосфере аргона в электродуговой печи с последующим отжигом образцов. Полученные образцы исследовали микроструктурным, рентгенофазовым, рентгеноструктурным, энергодисперсионным и дифференциально-термическим методами анализа. Подбор параметров термодинамических моделей фаз, а также расчет фазовых

равновесий и термодинамических свойств осуществили с использованием программного обеспечения Thermo-Calc.

**На защиту выносятся:**

- 1) Строение изотермических сечений тройных систем Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn при температурах 500 и 800 °С до содержания олова 50 ат. %.
- 2) Результаты определения кристаллических структур тройных соединений  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .
- 3) Сведения о распределении атомов по кристаллографическим позициям фазы переменного состава, образованной в системе Pd–Au–Sn соединениями  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn со структурой Ni<sub>2</sub>In и  $\delta$ -AuSn со структурой NiAs.
- 4) Результаты термодинамического моделирования фазовых равновесий в двойных системах Au–Pd, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn.
- 5) Результаты расчета фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного оборудования и комплекса методов анализа, а также соответствием результатов, полученных в данной работе, имеющимся в литературе данным по тематике работы. Результаты настоящей работы были представлены на XIX Международной конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2010 г.), XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 2010 г.), III и IV Международных конференциях HighMatTech (Киев, 2011 и 2013 гг.), XXVI International Seminar on Heterogeneous Multicomponent Equilibria (Германия, 2012 г.), Международной конференции «Платиновые металлы в современной промышленности, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего «КУНЬМИН – ПМ'2012»» (Китай, 2012 г.), CALPHAD-XLIII International Conference, (Китай, 2014 г.), RCCT-2015 International conference on chemical thermodynamics in Russia (Нижний Новгород, 2015).

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в международных журналах, индексируемых международными базами данных (2 из них из перечня, рекомендованного ВАК), 1 патент, а также 8 тезисов докладов на международных и национальных конференциях.

**Личный вклад автора**

Автором работы был самостоятельно выполнен сбор и анализ имеющихся в литературе данных по тематике диссертационной работы, осуществлен синтез сплавов, их термообработка и приготовление к исследованиям физико-химическими методами анализа. При непосредственном участии автора были получены и интерпретированы результаты следующих

методов анализа: энергодис-персионного, рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциально-термического. Термодинамический расчет двойных систем был выполнен автором под руководством в.н.с. В.Н. Кузнецова и доц. Е.Г. Кабановой. Моделирование трехкомпонентных систем осуществлено автором самостоятельно. Автор работы самостоятельно систематизировал все полученные результаты, подготовил материалы для публикации в научных журналах и для представления на международных и национальных конференциях.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений, благодарностей, списка литературы (168 источников) и приложения. Работа изложена на 173 страницах печатного текста (из них 4 страницы приложения), содержит 108 рисунков и 32 таблицы (из них 2 таблицы приложения).



## II. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### II.1. Двухкомпонентные системы

Исследуемые трехкомпонентные системы Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn ограничены диаграммами состояния двойных систем Au–Pd, Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn, образованными благородными металлами 10 и 11 групп Периодической системы, а также оловом – элементом 14 группы. Все перечисленные двойные системы изучены достаточно подробно, и для них построены модельные описания фазовых равновесий с использованием методов термодинамического моделирования.

#### II.1.1. Система Au–Pd

##### Диаграмма состояния

На Рисунке 1 приводится общепринятый в настоящее время вариант фазовой диаграммы системы Au–Pd [8, 9], основанный на результатах [10-18]. При высоких температурах Au и Pd образуют непрерывный ряд твердых растворов (Au,Pd), а при понижении температуры предполагается образование упорядоченных фаз Au<sub>3</sub>Pd, AuPd и AuPd<sub>3</sub>.

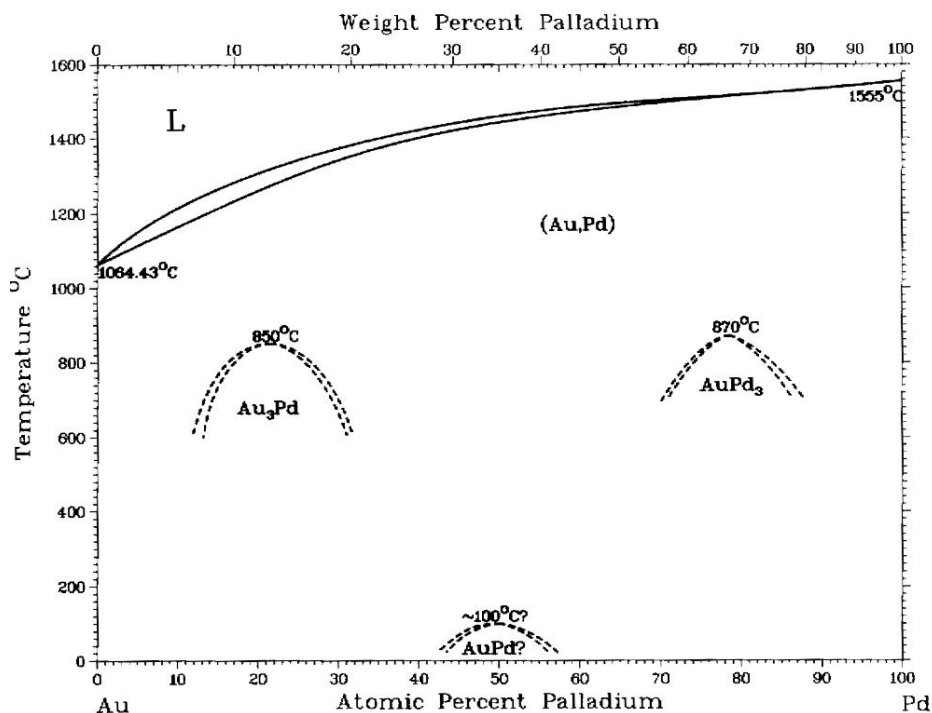


Рисунок 1. Диаграмма состояния системы Au–Pd [8]

Температуры плавления сплавов системы Au–Pd, экспериментально определенные в единственной работе [10], датированной 1906 годом, были пересчитаны авторами [8] в соответствии с стандартными температурами плавления компонентов [19].

Что касается фаз Au<sub>3</sub>Pd и AuPd<sub>3</sub>, их присутствие отмечалось только в тонких пленках [12, 14–16, 20]. В объемных образцах данных фаз не наблюдалось [16, 20], хотя авторы [21] интерпретировали обнаруженные ими диффузные максимумы рентгеновского рассеяния в сплаве Pd<sub>70</sub>Au<sub>30</sub> как сверхструктурные максимумы, принадлежащие фазе Au<sub>3</sub>Pd. Фаза AuPd нанесена на экспериментальную диаграмму на основании результатов исследования ближнего порядка в твердом растворе. Ее структура и температура образования оценены теоретически на основе энергий взаимодействия атомов [17, 22].

В последнее время возможность образования упорядоченных фаз неоднократно исследовалась с помощью полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия, а также неэмпирического (*ab initio*) квантовомеханического расчета [23–30]. Результаты этих расчетов подтверждают возможность существования упорядоченных фаз при соотношениях Au:Pd = 3:1, 1:1 и 1:3, но рассчитанные температуры упорядочения не превышают 300–400 °С. Столь низкие значения температуры практически исключают возможность экспериментального наблюдения этих фаз, что согласуется с данными [16, 20]. Надежность результатов неэмпирических расчетов подтверждается тем, что рассчитанная энтальпия образования твердого раствора [29] очень хорошо согласуется с экспериментальными данными [31].

Таким образом, в системе Au–Pd достоверно установленным можно считать только факт непрерывной взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состоянии (от плавления до температур порядка 400 °С) и положение кривых ликвидус и солидус. Кристаллографические данные твердого раствора приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики твердого раствора на основе золота и палладия [8]

Фаза	$X_{Pd}$ , ат. %	ПГС	SBD	Структурный тип	Параметр решетки, нм	
					$a$ , нм	$X_{Pd}$ , ат. %
(Au,Pd)	0-100	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu	0,40784	0
					0,40412	20
					0,40082	40
					0,39661	60
					0,39296	80
					0,38901	100

### Термодинамические свойства

Сводка работ, посвященных термодинамическому исследованию фаз системы Au–Pd, приведена в Таблице 2. Для твердой фазы измерены энтальпия образования [31, 32], активности компонентов [33] и избыточная энергия Гиббса [34]; для расплава имеются измерения избыточной энергии Гиббса образования [35] и выполненная по температурной зависимости этой величины оценка энтальпии образования. Результаты различных работ для твердой фазы [31–34] показывают хорошее взаимное согласие.

Таблица 2. Экспериментальные термодинамические данные фаз системы Au–Pd

Измеренное свойство	Условия измерения	Метод исследования	Источник
<i>Свойства жидкой фазы</i>			
${}^{xs}\bar{G}$	$T=1850$ К	Масс-спектрометрия паров из ячейки Кнудсена	[35]
<i>Свойства твердой фазы</i>			
$\Delta_f H$	$T=298$ К	Калориметрия растворения в олове	[31]
$\Delta_f H$	$T=423-573$ К	Прямая калориметрия реакции	[32]
$a_{Au}(T, x_{Au})$	$T=1070-1300$ К $x_{Au}=0,048-0,850$	Масс-спектрометрия паров из ячейки Кнудсена	[33]
${}^{xs}\bar{G}$	$T=1500$ К	Масс-спектрометрия паров из ячейки Кнудсена	[34]

### Термодинамический расчет

Впервые термодинамический анализ кривых плавления системы Au–Pd был выполнен авторами [8]. Для описания энтальпии образования твердой фазы использовались данные [31, 32], а для энтропии была принята оценка [32], сделанная по положению области несмешиваемости в системе Au–Pd–Pt. Свойства расплава были оценены следующим образом: избыточная энтропия принята такой же, как и для твердого раствора, а энтальпию смешения  $\Delta H_m(L)$  считали равной  $0,822 \cdot \Delta H_m^{fcc}(Au, Pd)$  (множитель подобран так, чтобы получить хорошее описание кривых плавления). Кривые ликвидус и солидус, принятые в [8], представляют собой результат расчета по полученным в [8] моделям фаз.

В сборнике [36] представлены фазовая диаграмма и термодинамические свойства твердой и жидкой фаз, основанные на неопубликованном расчете П.Дж. Спенсера. К сожалению, подробности расчета и параметры моделей фаз не приводятся.

Й. Томишка указывает [34], что при попытках комбинирования полученных им термодинамических данных для расплава [35] с опубликованными данными для твердой фазы

[31-33] получить удовлетворительное описание кривых плавления не удастся, особенно в области высоких концентраций палладия. При использовании для твердой фазы данных, полученных самим автором [34], рассчитанное положение линий ликвидус и солидус оказывается близким к [8]. Автор подчеркивает, что этот расчет опирается исключительно на экспериментальные исследования термодинамических свойств фаз [34, 35]. Причина несогласованности результатов [34] с остальными данными для твердых растворов системы Au–Pd не вполне ясна, поскольку сами значения термодинамических функций, найденные в [34], близки к их значениям, полученным в других исследованиях [31–33].

## II.1.2. Система Au–Sn

### Диаграмма состояния

Современный вариант диаграммы состояния системы Au–Sn приведен в работе [37] (Рисунок 2) и основывается на [9]. Фазовые границы в интервале концентраций олова от 0 до 50 ат.% в [37] построены с учетом более поздних относительно [9] экспериментальных данных [38], полученных методами ДТА, ДСК и микрорентгеноспектрального анализа.

Как видно из Рисунка 2, в системе Au–Sn реализуется большое количество промежуточных фаз, среди которых присутствуют как фазы с разупорядоченными ГЦК- и ГПУ-структурами (фазы (Au) и  $\zeta$  соответственно), так и многочисленные интерметаллические соединения. Данные о фазах системы Au–Sn приведены в Таблице 3.

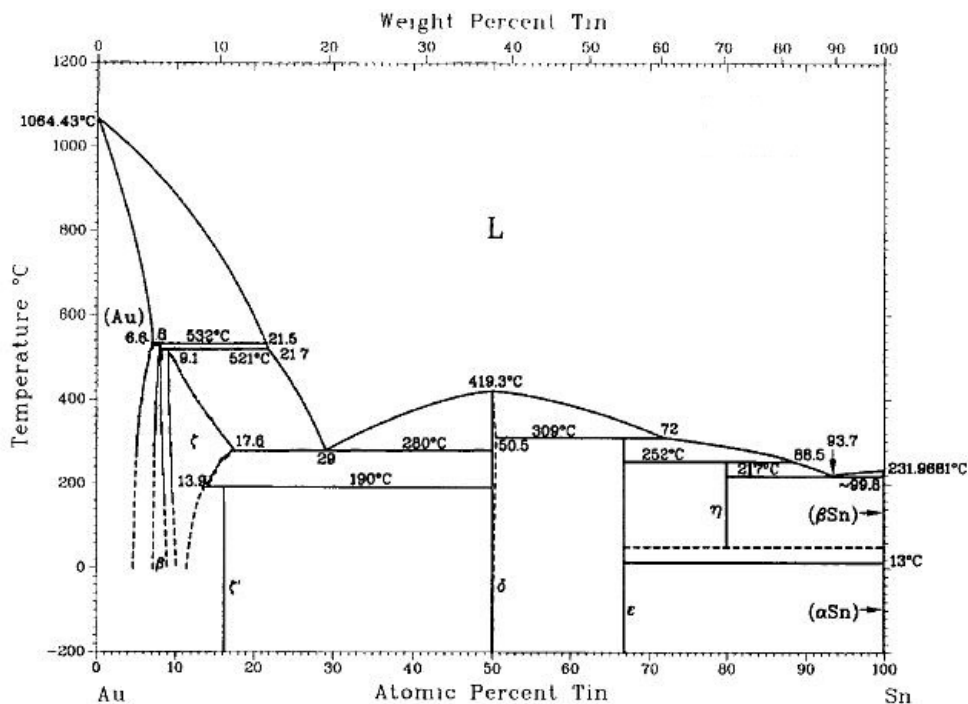


Рисунок 2. Диаграмма состояния системы Au–Sn [37]

Таблица 3. Кристаллографические характеристики фаз системы Au–Sn [37, 39]

Фаза	$X_{\text{Sn}}$ , ат.%	ПГС	SBD	Структурный тип	Параметры решетки, нм		
					$a$	$b$	$c$
(Au)	0–6,81	Fm $\bar{3}m$	A1	Cu	0,4072- 0,4 (1053)	–	–
$\beta$ -Au <sub>10</sub> Sn	9,1	P6 <sub>3</sub> /mmc	DO <sub>24</sub> <sup>1</sup>	Ni <sub>3</sub> Ti	0,2902	–	0,9510
$\zeta$	10–18,5	P6 <sub>3</sub> /mmc	A3	Mg	0,29305	–	0,47761
$\zeta'$ -Au <sub>5</sub> Sn	16,7	R3	–	Au <sub>5</sub> Sn	0,5092	–	1,4333
$\delta$ -AuSn	50–50,5	P6 <sub>3</sub> /mmc	B8 <sub>1</sub>	NiAs	0,43218	–	0,55230
$\varepsilon$ -AuSn <sub>2</sub>	66,7	Pbca	–	AuSn <sub>2</sub>	0,6909	0,7037	1,1789
$\eta$ -AuSn <sub>4</sub>	80	Aba2	D1 <sub>8</sub>	PdSn <sub>4</sub>	0,65124	0,65162	1,17065
$\beta$ -Sn	99,8–100	I4 <sub>1</sub> /amd	A5	Sn	0,58316	–	0,31815
$\alpha$ -Sn	99,994–100	Fd $\bar{3}m$	A4	C (алмаз)	0,64892	–	–

#### Термодинамические свойства

В литературе имеются многочисленные данные о термодинамических свойствах фаз системы Au–Sn. Большинство из них было получено до 1983 г. калориметрическим методом, методами измерения ЭДС и масс-спектрометрии и обобщено в обзорной работе [42]. В последующие годы термодинамические исследования касались только жидкой фазы [43, 44], при этом измеренные калориметрическим методом значения  $\Delta_{\text{mix}}H$  не противоречат данным предыдущих исследований.

#### Термодинамический расчет

Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы Au–Sn впервые были оптимизированы методом CALPHAD в работе [45] в 1988 г. Авторы [46] в 2003 г. выполнили новый расчет этой системы в соответствии с современным вариантом диаграммы состояния [37], а также термодинамическими данными для чистых компонентов Au и Sn, приведенными в [47]. Полученное описание находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по фазовым равновесиям (Рисунок 2), однако неудовлетворительно воспроизводит некоторые экспериментально определенные термодинамические свойства (температурную зависимость

<sup>1</sup> Некоторые авторы считают эту фазу неупорядоченным твердым раствором Sn в Au со структурой типа  $\alpha$ -La [40, 41].

энтальпии смешения жидкой фазы  $\Delta_{\text{mix}}H(\text{Liq})$ , энтальпии образования  $\Delta_f H$  интерметаллических фаз в области, богатой оловом).

Чтобы улучшить термодинамическое описание системы Au–Sn, В. Гролье и Р. Шмид-Фетцер в 2007г. осуществили новый расчет этой системы [40]. Полученное ими термодинамическое описание одинаково хорошо воспроизводит как данные о фазовых равновесиях, так и термодинамические свойства системы Au–Sn (Рисунок 3). Одним из достоинств расчета [40] является также относительно простое термодинамическое описание фаз. При расчете использовались параметры стабильности компонентов из базы данных [47].

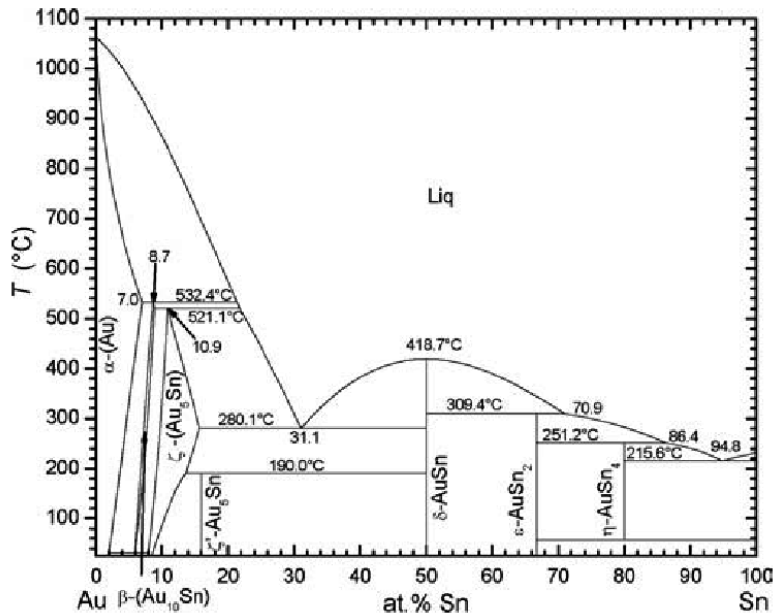


Рисунок 3. Диаграмма состояния системы Au–Sn, рассчитанная в работе [40]

### II.1.3. Система Cu–Pd

#### Диаграмма состояния

В работе [48] была построена диаграмма состояния системы Cu–Pd (Рисунок 4), согласно которой при высоких температурах компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов (Cu,Pd). Линии ликвидус и солидус построены по данным исследований области плавления [49, 50].

При температурах ниже 600 °C в системе Cu–Pd происходит ряд твердофазных превращений (Таблица 4), изученных в многочисленных работах (см., например, [51-56]). На основании этих данных авторы работы [48] построили низкотемпературный участок диаграммы состояния, в котором наблюдаются равновесия с участием фаз  $\beta$ -CuPd, Cu<sub>3</sub>Pd, 1D-LPS и 2D-LPS<sup>2</sup>. Эта область была уточнена методом просвечивающей электронной микроскопии [57]. Полученные данные практически совпадают с результатами более ранних исследований [48].

<sup>2</sup> 1D-LPS, 2D-LPS – соответственно, одно- и двумерная длиннопериодные структуры

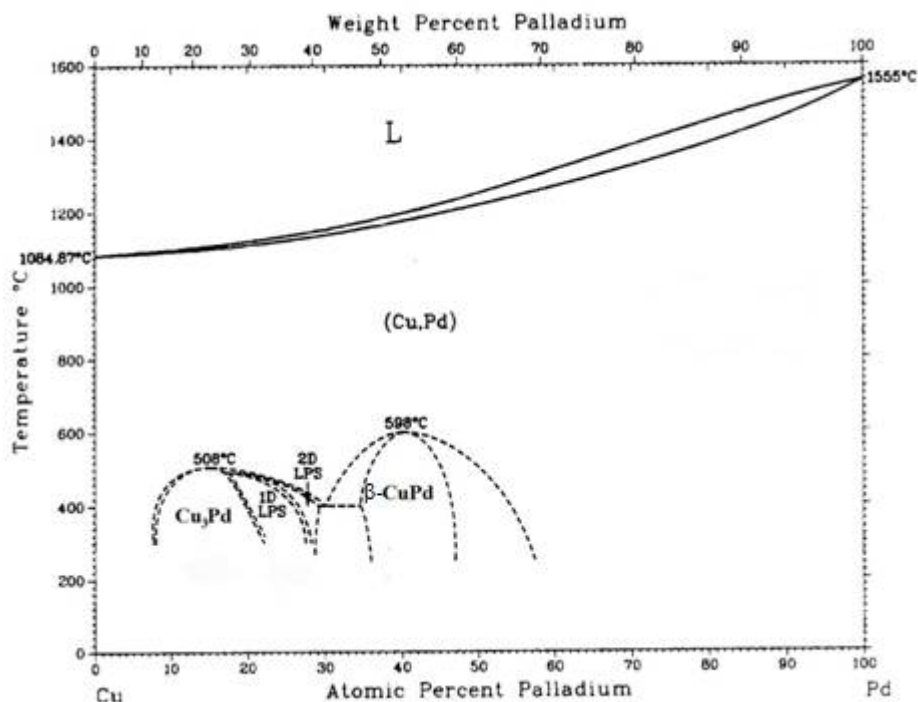


Рисунок 4. Диаграмма состояния системы Cu–Pd [48]

Таблица 4. Кристаллографические характеристики фаз системы Cu–Pd [39, 48]

Фаза	$X_{Pd}$ , ат. %	ПГС	SBD	Структурный тип	Параметры решетки, нм			
					$a$	$b$	$c$	$X_{Pd}$ , ат. %
(Cu,Pd)	0–100	$Fm\bar{3}m$	A1	Cu	0,3608	–	–	0,0
					0,3768	–	–	50,0
					0,3890	–	–	100,0
Cu <sub>3</sub> Pd	~7,6–22	$Pm\bar{3}m$	$L1_2$	Cu <sub>3</sub> Au	0,3661	–	–	14,3
1D–LPS	~19–28,5	$P4mm$		Cu <sub>3</sub> Pd	0,3703	–	2,8883	25,0
2D–LPS	~22–30	–	–	–	2,6647	0,3701	2,3686	29,0
β–CuPd	~36–47	$Pm\bar{3}m$	B2	CsCl	0,2961	–	–	40,0

#### Термодинамические свойства

Термодинамические свойства жидкой фазы и твердого раствора (Cu,Pd) изучены методом калориметрии (в том числе высокотемпературной и калориметрии растворения в жидком олове), методами измерения ЭДС и давления паров и обобщены в работе [48]. Данные по термодинамическим свойствам низкотемпературных упорядоченных фаз практически отсутствуют. Существует единственная работа [58], в которой методом ДСК в интервале температур 769–940 К измерена энтальпия образования  $\Delta_f H$  сплава Cu<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub>, находящегося в упорядоченном (фаза β-CuPd) и разупорядоченном (твердый раствор на основе Cu и Pd) состояниях.

В работе [59] были выполнены неэмпирические расчеты термодинамических свойств твердых фаз системы Cu–Pd. Энтальпия образования  $\Delta_f H$  фазы  $\beta$ -CuPd была рассчитана на основе теории функционала плотности. Полученная величина  $\Delta_f H$  хорошо согласуется с экспериментальными данными [58]. Энтальпии образования неупорядоченных ГЦК- и ОЦК-фаз были оценены методом Монте-Карло с использованием модели кластерного разложения при содержании палладия 50 ат.% в интервале температур от 0 до 2000 К.

В базе данных OQMD («An Open Quantum Materials Database») [60], содержащей свойства металлов и сплавов, которые были получены в результате неэмпирических расчетов, приведены энтальпии образования  $\Delta_f H$  ОЦК-фаз со структурами типа B2 и D0<sub>3</sub>. Эти данные находятся в хорошем согласии с энтальпиями образования, полученными в [59].

#### Термодинамический расчет

В первых расчетах системы Cu–Pd подбирались только модели расплава и твердого раствора (Cu,Pd) [48, 61]. В последующем расчете [62] были также учтены равновесия с участием твердой фазы  $\beta$ -CuPd.

Результаты термодинамического моделирования всех фаз системы Cu–Pd были опубликованы в работе [63]. Параметры стабильности индивидуальных компонентов взяты из базы данных [64]. Твердые фазы Cu<sub>3</sub>Pd, 1D-LPS и 2D-LPS описаны общей моделью с разупорядоченным ГЦК-твердым раствором на основе меди и палладия, а  $\beta$ -CuPd – как самостоятельная фаза. Полученное описание системы хорошо воспроизводит экспериментальные данные по термодинамике и фазовым равновесиям (Рисунок 5).

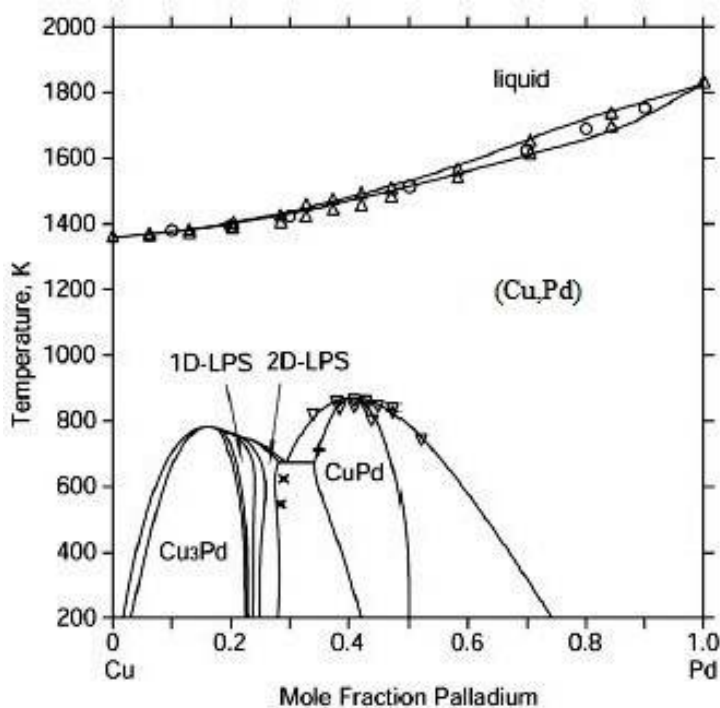


Рисунок 5. Рассчитанная фазовая диаграмма системы Cu–Pd [63]



## II.1.4. Система Cu–Sn

### Диаграмма состояния

В обзорной работе [65] диаграмма состояния системы Cu–Sn приведена на основании экспериментальных данных, опубликованных до 1990 г. По данным этой работы, в области составов, богатых медью, существуют две неупорядоченные фазы с ГЦК- и ОЦК-структурами. При увеличении концентрации олова на равновесной диаграмме состояния наблюдается ряд интерметаллических фаз с различными структурами (Таблица 5).

В последующие годы исследования системы Cu–Sn касались только области фазового перехода между неупорядоченной ( $\beta$ ) и упорядоченной ( $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn) ОЦК-фазами [66, 67]. Методами ДТА, ЭДМА, РФА было установлено, что фазовый переход  $\beta/\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn относится к переходам II рода. Эти данные были учтены при построении принятого на сегодняшний день варианта диаграммы состояния [67], представленного на Рисунке 6.

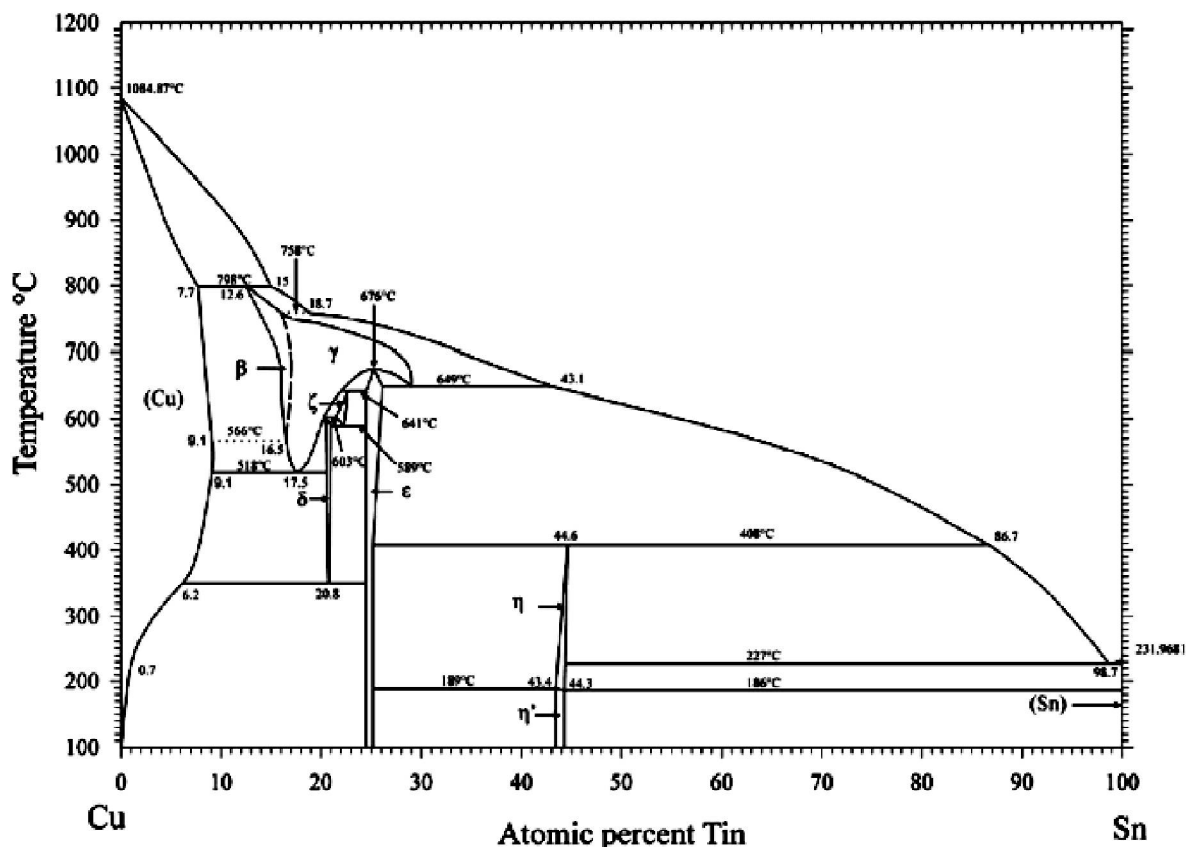


Рисунок 6. Фазовая диаграмма системы Cu–Sn [67]

Таблица 5. Кристаллические характеристики фаз системы Cu–Sn [39, 66, 67]

Фаза	$X_{Sn}$ , ат.%	ПГС	SBD	Структурный тип	Параметры решетки, нм		
					$a$	$b$	$c$
(Cu)	0–9,1	Fm $\bar{3}m$	A1	Cu	0,36148 – 0,37046	–	–
$\beta$	13–15	Im $\bar{3}m$	A2	W	0,29781 – 0,29871	–	–
$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	14–27,5	Fm $\bar{3}m$	D0 <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>	0,60605 – 0,61176	–	–
$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	20–21	F $\bar{4}3m$	–	Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	1,7980	–	–
$\zeta$ -Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	20,3–22,5	P6 <sub>3</sub>	–	Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	0,7330	–	0,7864
$\varepsilon$ -Cu <sub>3</sub> Sn	24,4–25,9	Cmcm	–	Cu <sub>3</sub> Sn	0,5529	4,7750	0,4323
$\eta$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	43,5–44,5	P6 <sub>3</sub> /mmc	B8 <sub>1</sub>	Ni <sub>2</sub> In	0,4190	–	0,5086
$\eta'$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	45	C2/c	–	$\eta'$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	1,1022 $\beta=98,84^\circ$	0,7202	0,9827
$\beta$ -Sn	100	I4 <sub>1</sub> /amd	A5	Sn	0,58315	–	0,31814
$\alpha$ -Sn	100	Fd $\bar{3}m$	A4	C (алмаз)	0,64892	–	–

### Термодинамические свойства

Термодинамические свойства фаз системы Cu–Sn изучены в многочисленных работах и хорошо согласуются друг с другом. Исчерпывающий обзор данных, опубликованных до 1996 г., приведен в статье [68]. Впоследствии новые сведения о системе были получены в работах [69, 70], где определение энтальпии смешения  $\Delta_{mix}H$  жидкой фазы и энтальпий образования  $\Delta_f H$  интерметаллических соединений проводилось методами высокотемпературной калориметрии и калориметрии растворения соответственно.

Для интерметаллической фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> со структурой Ni<sub>2</sub>In выполнены два неэмпирических расчета [71] и [72] на основе теории функционала плотности. Результаты расчета энтальпии образования виртуальных фаз Cu<sub>2</sub>Sn и CuSn со структурами Ni<sub>2</sub>In и NiAs соответственно, полученные в этих работах, хорошо согласуются друг с другом.

### Термодинамический расчет

В литературе имеется большое количество вариантов термодинамического описания системы Cu–Sn. Результаты термодинамических расчетов с участием всех фаз, реализующихся в системе Cu–Sn, приведены в [68, 73–77]. Ряд работ [78–81] посвящен также термодинамическому описанию фазовых областей  $\beta/\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn, что связано с периодическим обновлением экспериментальных данных о характере равновесий в этой области [65–67].

Принятое в настоящей работе термодинамическое описание системы [77] выполнено теми же авторами, которые установили принятую версию диаграммы состояния [67]. Этот вариант расчета хорошо согласуется с экспериментальными данными по фазовым равновесиям (Рисунок 7). Параметры стабильности индивидуальных компонентов в [77] взяты из базы данных [82].

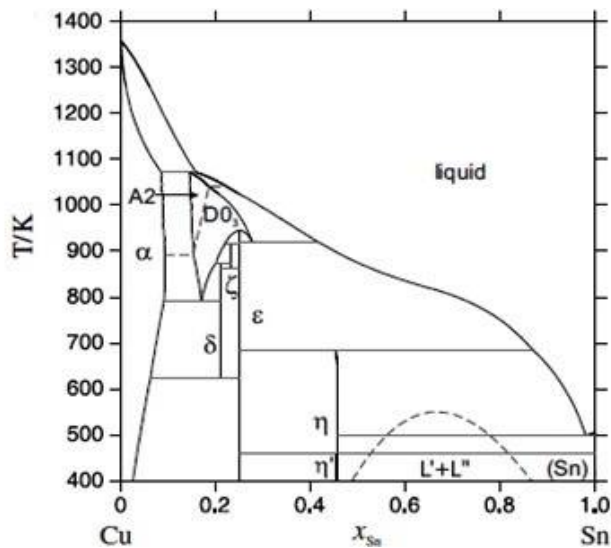


Рисунок 7. Рассчитанная фазовая диаграмма системы Cu–Sn [77]

### II.1.5. Система Pd–Sn

#### Диаграмма состояния

Современный вариант диаграммы состояния системы Pd–Sn приведен в обзорной работе [83] (Рисунок 8). За его основу была взята фазовая диаграмма из [84], которая является результатом обобщения экспериментальных данных, опубликованных до 1990 г. Согласно этой диаграмме, в системе Pd–Sn реализуется большое количество интерметаллических соединений. Их структуры и интервалы существования приведены в Таблице 6. В последующие годы изменения в диаграмме состояния связаны с добавлением фазы Pd<sub>5</sub>Sn<sub>7</sub>, температура образования и структура которой были исследованы в работах [85] и [86] соответственно.

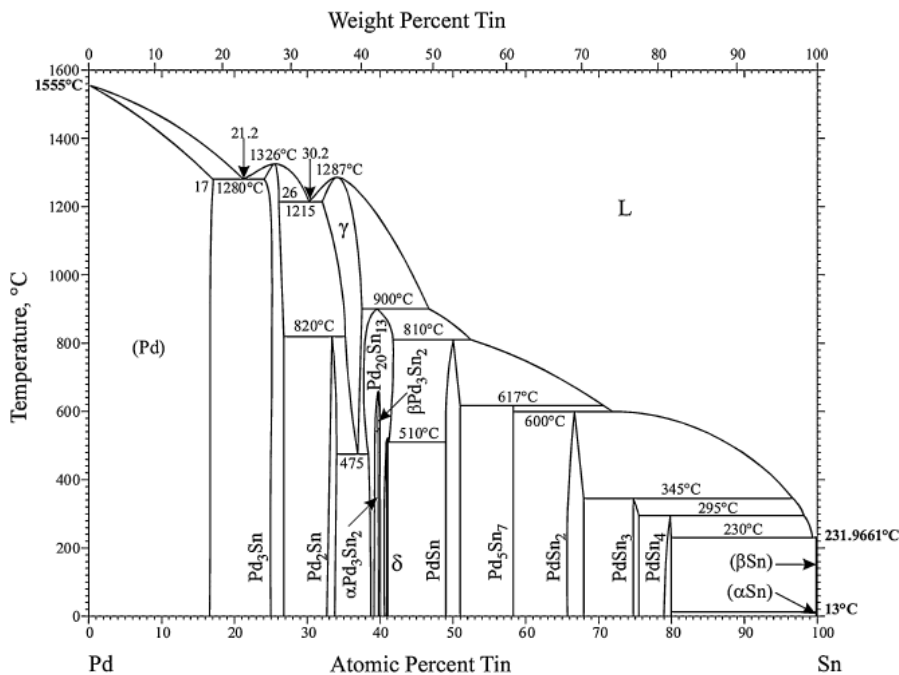


Рисунок 8. Фазовая диаграмма системы Pd–Sn [83]

В целом, строение фазовой диаграммы системы Pd–Sn установлено достаточно надежно. Наименее достоверно определена граница твердого раствора на основе палладия, она построена всего по двум экспериментальным точкам, лежащим в области температур выше 900 °C [87, 88]. Согласно этим данным, растворимость олова в палладии при 900 °C составляет 16,5 ат.%. Данные о растворимости олова при более низких температурах в литературе отсутствуют.

Таблица 6. Кристаллографические характеристики фаз системы Pd–Sn [39, 83, 86]

Фаза	$X_{\text{Sn}}$ , ат.%	ПГС	SBD	Структурный тип	Параметры решетки, нм		
					$a$	$b$	$c$
(Pd)	0-17	Fm $\bar{3}m$	A1	Cu	0,3890- 0,3941	–	–
Pd <sub>3</sub> Sn	24–26	Pm $\bar{3}m$	L1 <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> Au	0,3975	–	–
Pd <sub>2</sub> Sn	32,5–33,5	Pnma	C23	Co <sub>2</sub> Si	0,565	0,431	0,812
$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	33,3–37,5	P6 <sub>3</sub> /mmc	B8 <sub>1</sub>	Ni <sub>2</sub> In	0,4389	–	0,5703
Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	38–42	P3 <sub>1</sub> 21	–	Ni <sub>13</sub> Ga <sub>3</sub> Ge <sub>6</sub>	0,87985	–	1,69837
$\alpha$ -Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	40	–	–	–	–	–	–
$\beta$ -Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	40	–	–	–	–	–	–
$\delta$ -Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	41	–	–	–	–	–	–
PdSn	49–51	P2 <sub>1</sub> /m	B31	MnP	0,387	0,613	0,632
Pd <sub>5</sub> Sn <sub>7</sub>	58,3	C2/m	–	Pd <sub>5</sub> Sn <sub>7</sub>	1,29475	0,43764	0,95659
PdSn <sub>2</sub>	66–68	Aba2	C <sub>e</sub>	PdSn <sub>2</sub>	0,6478	0,6478	1,2155
PdSn <sub>3</sub>	75–75,5	Cmca	–	PdSn <sub>3</sub>	1,720	0,647	0,650
PdSn <sub>4</sub>	7–80	Aba2	D1 <sub>c</sub>	PdSn <sub>4</sub>	0,63888	0,64415	1,14462
$\beta$ -Sn	100	I4 <sub>1</sub> /amd	A5	Sn	0,58197	–	0,31750
$\alpha$ -Sn	100	Fd $\bar{3}m$	A4	C (алмаз)	0,64892	–	–

Среди большого количества интерметаллических фаз, реализующихся в системе Pd–Sn, можно выделить ряд соединений со структурами, родственными структуре NiAs, которые образуются в интервале концентраций олова 32,5–51 ат.%. Наиболее протяженная из них – фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn с дефектной структурой Ni<sub>2</sub>In (Раздел II.3.1). Область существования этой фазы на приведенной в обзоре [83] диаграмме состояния (Рисунок 8) была принята по данным работы [85] и составила 32–37,5 ат.% Sn. Отметим, что в рамках структурного типа Ni<sub>2</sub>In физически невозможно, чтобы содержание олова в фазе такого типа было меньше стехиометрического

соотношения Pd:Sn=2:1, т.е. меньше 33,3 ат.%. Отличие экспериментально установленного минимального содержания олова (32 ат.%) от идеального (33,3 ат.%) составляет ~1 ат.% и, по-видимому, находится в пределах ошибки эксперимента. Таким образом, в Таблице 6 минимальное содержание олова для фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn указано с учетом особенностей структуры этой фазы – 33,3 ат.% Sn.

Три низкотемпературные модификации фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn ( $\alpha$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>,  $\beta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> и  $\delta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>) (Рисунок 9) были найдены в единственной работе [89], где концентрационная область 39–41 ат.% Sn исследовалась методами металлографии, РФА и ДТА при температурах 300–850 °С. Следует отметить, что равновесность исследованных образцов вызывает сомнение, поскольку сплавы подвергались ступенчатому отжигу в течение непродолжительного времени. Кроме этого, в работе [89] не указан метод и точность определения составов фаз и данные об их структурах. Поэтому существование на равновесной диаграмме состояния системы Pd–Sn фаз  $\alpha$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>,  $\beta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> и  $\delta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> представляется маловероятным.

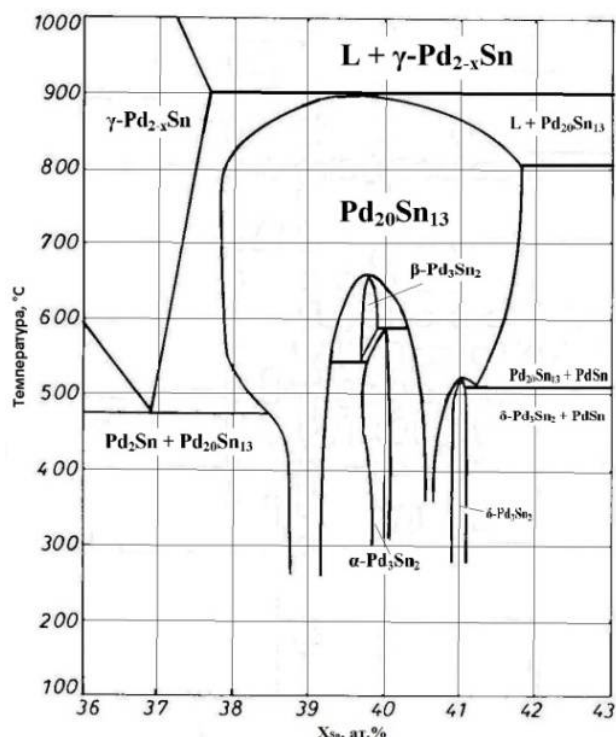


Рисунок 9. Участок диаграммы состояния системы Pd–Sn в интервале от 36 до 43 ат.% Pd [89]

В результате исследования системы Pd–Sn [87, 90] при 850–1000 °С в области составов 15–25 ат.% Sn была обнаружена фаза с тетрагонально искаженной ГЦК-ячейкой с параметрами  $a = 4,07 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,915$ . Данная фаза была отнесена к структурному типу CuAu (L1<sub>0</sub>) [90]. Авторы работы не смогли установить, является ли эта фаза метастабильной, или она образовалась в результате попадания примесей в образцы системы Pd–Sn.

Термодинамические свойства

В литературе имеется достаточное количество хорошо согласующихся между собой данных по термодинамическим свойствам как жидкой, так и многочисленных твердых фаз системы Pd–Sn (Таблица 7).

Таблица 7. Экспериментальные термодинамические данные о системе Pd–Sn

Измеренное свойство	Условия измерения	Метод исследования	Источник
<i>Свойства жидкой фазы</i>			
$\Delta_f H(T)$	$T=1150$ К	Прямая калориметрия реакции	[91]
$\Delta_{\text{mix}} \bar{H}$ , $\Delta_{\text{mix}} H$	$T=900$ °C $x_{\text{Pd}} \leq 53$ ат.% Pd	Калориметрия сброса	[92]
$a_{\text{Sn}}$	$T=924-1062$ К $x_{\text{Sn}}=57,3-87$ ат.%	Измерение ЭДС	[93]
<i>Свойства <math>\alpha</math>-фазы</i>			
$\Delta_f H$	$T=298$ К $x_{\text{Sn}}=5-15$ ат.%	Калориметрия	[94]
$\Delta_f H$	$T=298$ К, $T=320$ К	Калориметрия растворения в олове	[95]
$C_p$	$T=310-1000$ К $x_{\text{Sn}}=5$ ат.%, $x_{\text{Sn}}=10$ ат.%	ДСК	[96]
$a_{\text{Pd}}$	$T=1050$ К,	Измерение ЭДС	[95]
$\Delta_f H$	$T=298$ К, $T=320$ К	Измерение ЭДС	[95]
$\Delta \bar{H}_{\text{Pd}}^\circ$	$T=638-797$ К	Измерение ЭДС	[97]
$\bar{G}$ (Sn) в Pd	$T=1050-1273$ К, $x_{\text{Sn}}=1-17$ ат.% Sn	Измерение ЭДС	[98]
<i>Свойства интерметаллических фаз</i>			
$\Delta_f H$ соединений Pd <sub>3</sub> Sn, Pd <sub>2</sub> Sn, $\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn, PdSn, PdSn <sub>2</sub> , PdSn <sub>3</sub> и PdSn <sub>4</sub>	$T=298$ К, $T=320$ К	Калориметрия растворения в олове	[95]
$C_p$ соединений Pd <sub>3</sub> Sn, Pd <sub>2</sub> Sn, PdSn, PdSn <sub>2</sub>	$T=150-298$ К	ДСК	[91]
$C_p$ соединений PdSn, PdSn <sub>2</sub> , PdSn <sub>3</sub> и PdSn <sub>4</sub>	$T=310-1000$ К	ДСК	[96]
$a_{\text{Pd}}$ в соединениях Pd <sub>3</sub> Sn, Pd <sub>2</sub> Sn, $\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn, PdSn, PdSn <sub>2</sub> , PdSn <sub>3</sub> и PdSn <sub>4</sub>	$T=1050$ К	ЭДС	[95]
$\Delta_f H$ соединений PdSn, PdSn <sub>2</sub> и PdSn <sub>4</sub>	$T=273$ К	ЭДС	[97]

Для жидкой фазы определены интегральные и парциальные энтальпии смешения [92], энтальпии образования [91], а также активности олова [93]. Для твердого раствора на основе палладия и соединений имеются данные об энтальпиях образования [95, 94], теплоемкостях [91, 96], парциальным энергиям Гиббса олова [98] и активностям [95] олова. В работе [97] измерена предельная энтальпия растворения палладия в олове. Энтальпии образования  $\Delta_f H$  виртуальных ОЦК-фаз со структурами типа B2 и D0<sub>3</sub>, рассчитанные неэмпирическими методами, приведены в базе данных OQMD [60].

### Термодинамический расчет

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Pd–Sn было выполнено в работе [99] (Рисунок 10) с использованием параметров стабильности компонентов из базы данных [100], совпадающими с данными [47]. Этот расчет основан на варианте диаграммы состояния 1990 г. [84] и содержит описание всех фаз, кроме фазы Pd<sub>5</sub>Sn<sub>7</sub>, отсутствовавшей на принятой в то время фазовой диаграмме [84]. Полученные модели фаз [99] в целом хорошо описывают как фазовые равновесия, так и термодинамические свойства фаз. Недостатки этого расчета заключаются в том, что рассчитанные линии ликвидус и солидус расположены гораздо ближе друг к другу, а растворимость олова в палладии значительно сильнее зависит от температуры, чем это было установлено экспериментально (Рисунок 8).

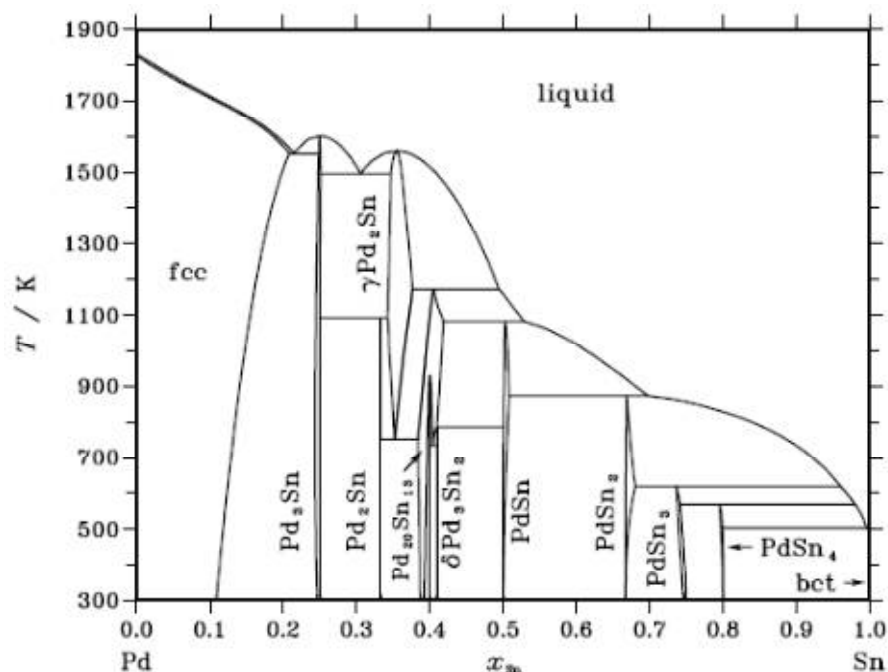


Рисунок 10. Фазовая диаграмма системы Pd–Sn, рассчитанная в [99]

## II.2. Трехкомпонентные системы

### II.2.1. Система Pd–Cu–Sn

#### Диаграмма состояния

Часть изотермического сечения системы Pd–Cu–Sn при 200 °С и содержании олова более 50 ат.% построена в двух работах [101, 102]. В работе [101] исследовали диффузионные пары, в работе [102] – равновесные сплавы, данные о которых были получены методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. В целом, полученные результаты согласуются друг с другом. Различие заключается в том, что области гомогенности фаз PdSn<sub>4</sub> и η-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> в [101] направлены друг к другу (Рисунок 11,а), а в [102] – вытянуты вдоль соответствующих изоконцентрат олова (Рисунок 11,б). Тройных соединений в исследованной области составов обнаружено не было.

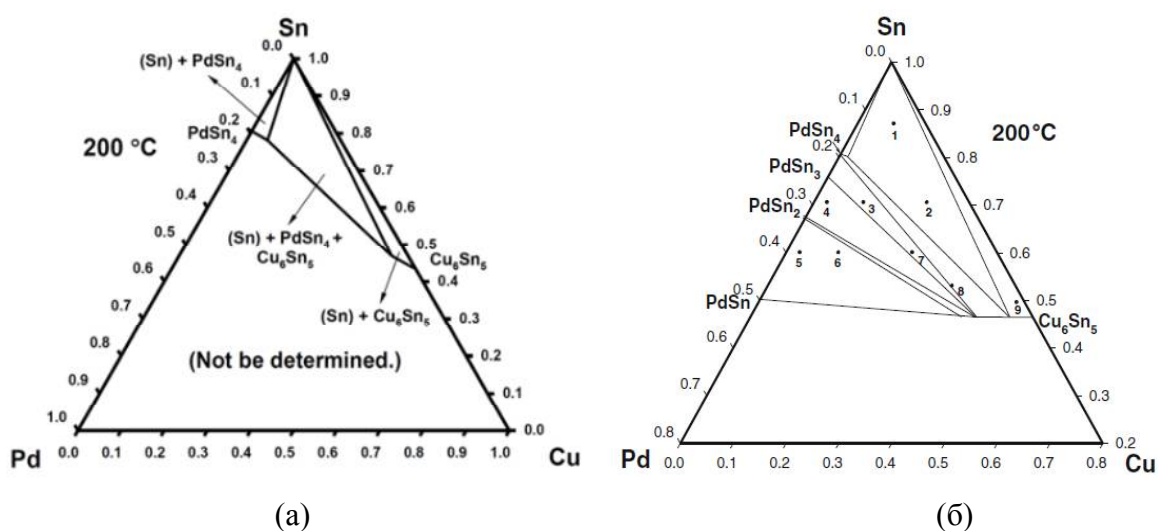


Рисунок 11. Участок изотермического сечения системы Pd–Cu–Sn при 200 °С: (а) данные [101], (б) данные [102]

Политермическое сечение тройной системы Pd–Cu–Sn при 25 ат.% Sn построено в работе [103] по результатам анализа образцов методами дифференциально-термического, рентгенофазового, рентгеноспектрального анализа и методом высокотемпературной рентгенографии (Рисунок 12,а). Несмотря на то, что на термограммах всех исследуемых сплавов было зафиксировано только плавление, метод микрорентгеноспектрального анализа позволил авторам [103] предположить наличие на политермическом сечении ряда низкотемпературных соединений со структурами, родственными структуре Cu<sub>3</sub>Au фазы Pd<sub>3</sub>Sn. Вывод о количестве низкотемпературных соединений и их составах был сделан по результатам



анализа образцов, полученных после исследования методом ДТА без последующего их отжига, т.е. при использовании неравновесных сплавов.

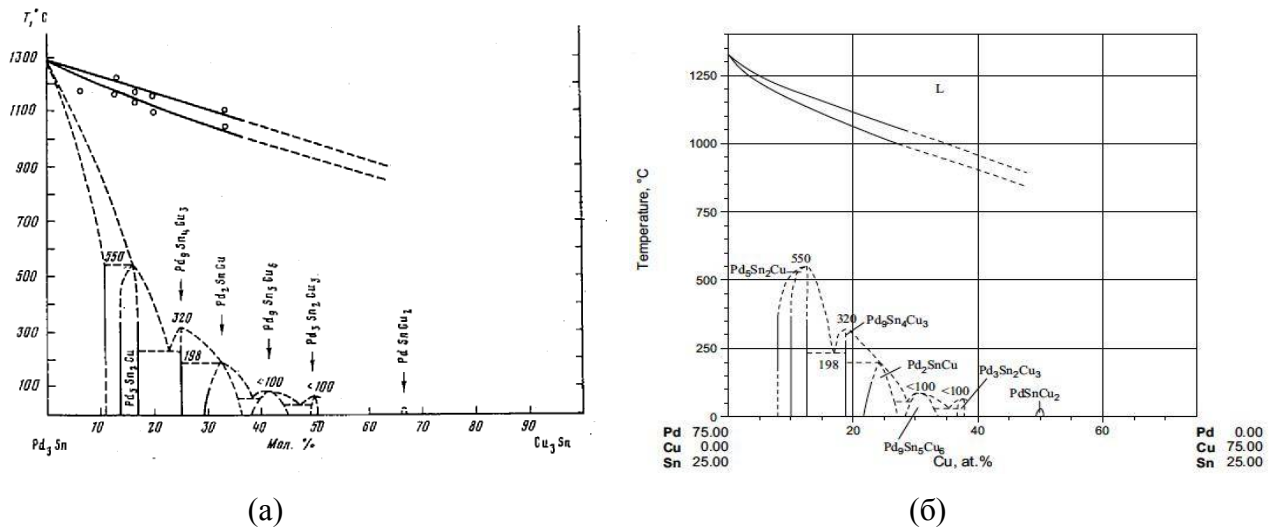


Рисунок 12. Политермический разрез  $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$ : (а) по данным [103]; (б) по данным [106]

Следует отметить, что качество рентгенограмм, полученных в [103], оказалось довольно плохим (большинство пиков были широкими и размытыми). Поэтому установить структуры низкотемпературных фаз и определить параметры ячеек на основании этих рентгенограмм авторам не удалось. В последующей работе [104] те же авторы индцировали одну из низкотемпературных фаз,  $\text{Pd}_2\text{SnCu}$ , в рамках ромбической сингонии (предположительно, группа  $R\text{mmm}$ ). Параметры ячейки составили  $a \approx b \approx 7,88(5) \text{ \AA}$ ,  $c \approx 3,94(2) \text{ \AA}$ . В работе [105] после калориметрических исследований был получен однофазный образец с соотношением компонентов  $\text{Pd}:\text{Cu}:\text{Sn} = 2:1:1$ . Параметры полученного соединения  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$  были определены в рамках ромбической сингонии:  $a = b = 7,885 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,042 \text{ \AA}$ .

В обзорной работе [106] политермическое сечение, построенное авторами [103], претерпело некоторые изменения (Рисунок 12,б). Так, вместо перитектоидной реакции образования фазы  $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}$ , изображенной на сечении [103] с нарушением правила фаз Гиббса и без какого-либо экспериментального обоснования, было предложено конгруэнтное образование этой фазы. Помимо этого, положение линий ликвидус и солидус было скорректировано так, чтобы они находились в согласии с современными данными о температуре плавления двойного соединения  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  [19]. Автором [106] было высказано мнение, что низкотемпературную область политермического разреза  $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$  нельзя считать достоверно установленной; необходимы дальнейшие исследования, в особенности неинвариантных реакций, приведенных в [103].

### Термодинамические свойства

В работе [105] методом прямой калориметрии реакции была измерена стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H^\circ$  соединения ромбической сингонии  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$ . Результаты неэмпирических расчетов  $\Delta_f H$  гипотетических фаз  $\text{Cu}_2\text{PdSn}$ ,  $\text{CuPd}_2\text{Sn}$  и  $\text{CuPdSn}_2$  со структурой Гейслера приведены в базе данных OQMD [60];  $\Delta_f H$  фазы Гейслера состава  $\text{CuPd}_2\text{Sn}$  рассчитана также в работе [107].

### Термодинамический расчет

Результаты термодинамического расчета системы  $\text{Pd-Cu-Sn}$  с участием фаз, содержащих не менее 40 ат.% олова, приведены в работе [102]. В этой работе модели фаз были получены на основании экспериментальных данных о фазовых равновесиях при 200 °С [101, 102]. При расчете использовались термодинамические параметры компонентов системы, приведенные в базе данных [108]; термодинамические параметры для граничных двойных систем приняты из источников [63, 75, 99]. Как видно из Рисунка 13, полученное в [102] описание хорошо воспроизводит топологию фазовых равновесий в системе.

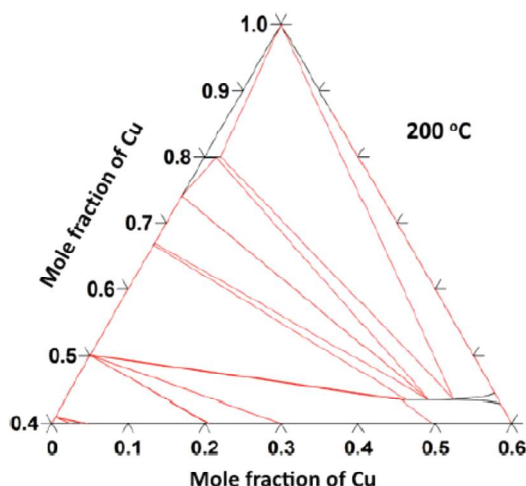


Рисунок 13. Рассчитанное изотермическое сечение системы  $\text{Pd-Cu-Sn}$  при 200 °С [102]

## **II.2.2. Система $\text{Pd-Au-Sn}$**

### Диаграмма состояния

Единственное известное исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Pd-Au-Sn}$  было осуществлено авторами работы [109]. На основании этих данных построено изотермическое сечение при 25 °С (Рисунок 14). В обзорной работе [110] В. Гролье и Р. Шмид-Фетцер подвергли сомнению результаты [109], поскольку сечение при комнатной температуре построено по результатам анализа неотожженных образцов, полученных после ДТА-исследований. Кроме того, составы образцов, указанные на диаграмме, не совпадают с составами, приведенными в тексте работы. Также не объяснены причины того, почему в

области, выделенной на Рисунке 14 овальным контуром, метод микрорентгеноспектрального анализа не позволил определить составы сосуществующих фаз. На сечении также отсутствует область неупорядоченного твердого раствора на основе золота и палладия.

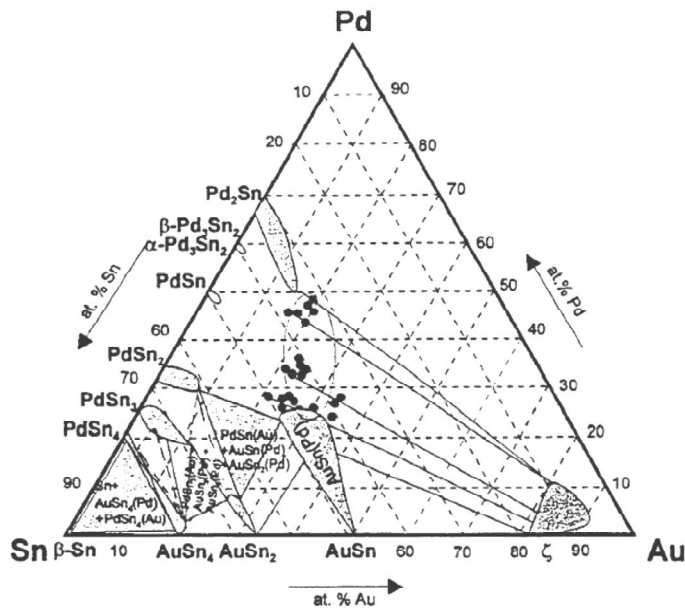


Рисунок 14. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 25 °C [109]

Авторы работы [111] исследовали сплав состава Pd<sub>24</sub>Au<sub>72</sub>Sn<sub>4</sub> в литом и отожженном состояниях методами световой и просвечивающей электронной микроскопии, а также методом электронно-зондового микроанализа. Очень малое время отжига (10 минут при 950°C) в совокупности с последующим охлаждением сплава на воздухе ставят под сомнение равновесность исследованного образца. Кроме того, в тексте статьи указано, что исследованный образец содержит мелкодисперсную вторую фазу Pd<sub>3</sub>Sn, в то время как на фотографии его микроструктуры отчетливо наблюдаются выделения двух фаз, сопоставимые по количеству и размерам. К недостаткам работы также можно отнести недостаточную информацию об условиях исследования сплава (неясно, какому состоянию образца – литому или отожженному – соответствуют приведенный фазовый состав и фотография микроструктуры).

#### Термодинамический расчет

Термодинамический расчет системы Pd–Au–Sn с участием всех фаз в литературе отсутствует. В работе [111] выполнен расчет зависимости количества фаз (в молях) от температуры для единственного сплава состава Pd<sub>24</sub>Au<sub>72</sub>Sn<sub>4</sub>. Расчет выполнялся на основе моделей двойных фаз из [112] с помощью экстраполяции двойных систем в тройную (метод экстраполяции не указан) без введения тройных параметров. Попытки сопоставления рассчитанных результатов с экспериментом отсутствуют.

## II.3. Кристаллические структуры фаз, реализующихся в двойных системах Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn

### II.3.1. Фазы семейства NiAs

В двойных системах, ограничивающих исследованные тройные системы Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn, реализуется большое число фаз со структурами, принадлежащими семейству NiAs. Так, в системе Au–Sn существует фаза  $\delta$ -AuSn со структурой NiAs, в системе Cu–Sn – фаза  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> со структурой Ni<sub>2</sub>In. В системе Pd–Sn реализуется целый ряд фаз со структурами, родственными NiAs: фазы с гексагональными ячейками  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub>, кристаллизующиеся в структурных типах Ni<sub>2</sub>In и GaGe<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> соответственно, а также фазы ромбической сингонии – Pd<sub>2</sub>Sn со структурой Co<sub>2</sub>Si и PdSn со структурой MnP.

Структура NiAs – одна из самых распространенных структур фаз состава АВ в химии переходных металлов [113]. Она представляет большой интерес с кристаллохимической точки зрения, так как служит основой для многочисленных дефектных и заполненных производных структур, например Ni<sub>2</sub>In, CdI<sub>2</sub>, MnP и др. [114].

Арсенид никеля кристаллизуется в гексагональной сингонии (группа P6<sub>3</sub>/mmc) и имеет элементарную ячейку с параметрами  $a = 3,619 \text{ \AA}$  и  $c = 5,034 \text{ \AA}$  [114]. Гексагональная элементарная ячейка содержит два атома никеля и два атома мышьяка (Рисунок 15).

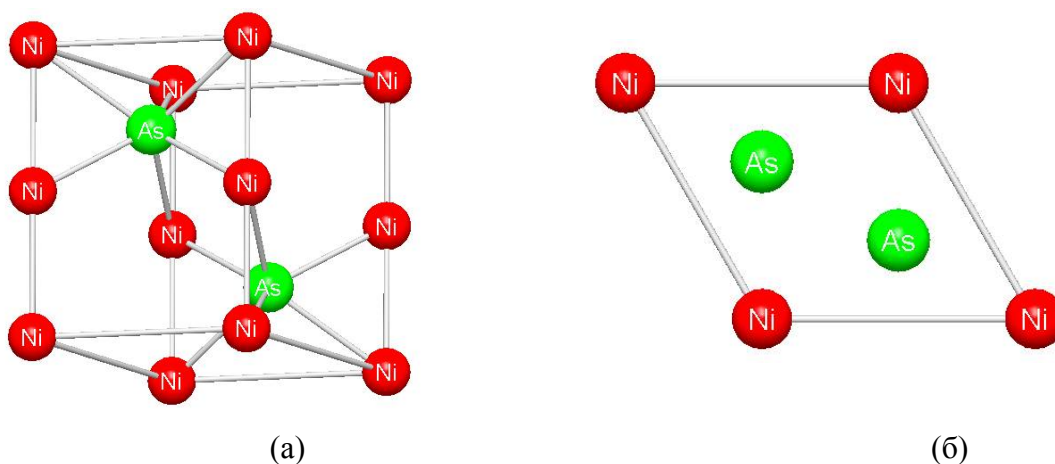


Рисунок 15. Структура NiAs: (а) – элементарная ячейка; (б) – проекция элементарной ячейки на плоскость  $ab$

Структурный тип NiAs можно рассматривать как гексагональный аналог структуры хлорида натрия [115]. Аналогия состоит в том, что для обоих типов характерно заполнение октаэдрических пустот атомами металла в плотнейшей упаковке из атомов неметалла. Различие

заключается в том, что в структуре NiAs атомы неметалла образуют гексагональную, а в структуре NaCl – кубическую плотнейшую упаковку. Позиции атомов металла и неметалла в структуре NiAs, в отличие от структуры NaCl, неравноценны. Координационные числа атомов обоих типов равны 6, но координационные полиэдры атомов Ni и As различны (соответственно, октаэдр и тригональная призма) [115].

Фазы со структурой типа NiAs и ее производными обычно образуются при взаимодействии переходных металлов, например, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Au, Cu, Pd, Pt с умеренно активными неметаллами (S, Se, Te, As) и некоторыми непереходными металлами (Bi, Ge, Sn, Pb) [116]. Так, в двойной системе Au–Sn структура NiAs реализуется в соединении эквиатомного состава  $\delta$ -AuSn, существующего при температурах ниже 419 °C.

Среди структур, производных от NiAs, наиболее важной является структура Ni<sub>2</sub>In (группа P6<sub>3</sub>/mmc). Она образуется при заполнении атомами In тригонально-призматических пустот, половина из которых остаются незаполненными в структуре NiAs (другая половина этих пустот занята атомами As) [117] (Рисунок 16).

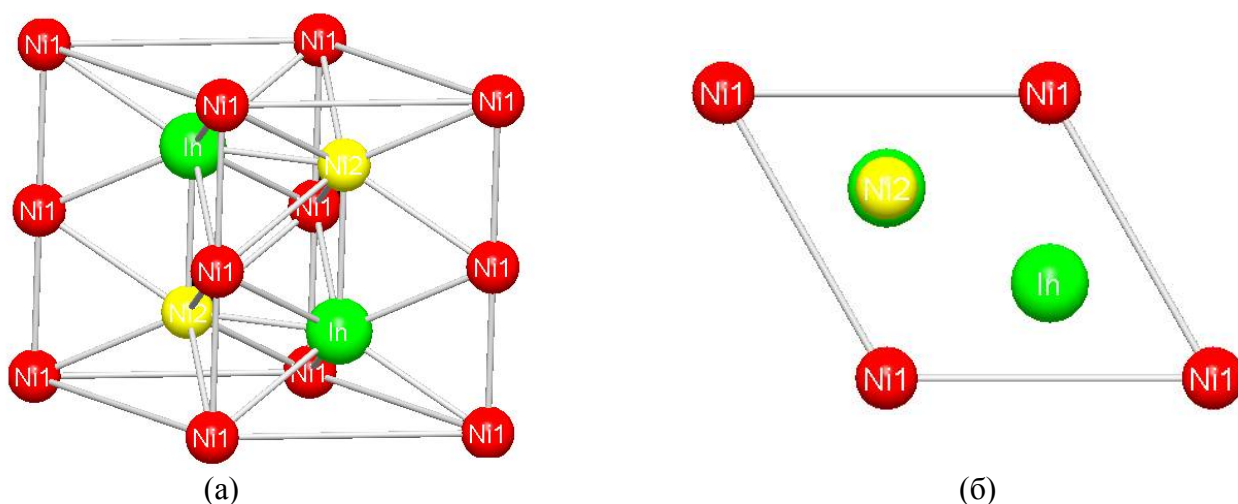


Рисунок 16. Структура соединения Ni<sub>2</sub>In: (а) – элементарная ячейка; (б) – проекция элементарной ячейки на ось *c*

Структуру Ni<sub>2</sub>In можно также рассматривать как гексагональную плотную упаковку типа BC, которая образована атомами In, занимающими позиции  $2c$ . В центрах октаэдрических пустот (позиции  $2a$ ) этой упаковки располагаются атомы Ni(1), образуя тригональные призмы вокруг атомов индия. Атомы Ni(2) занимают центры остальных тригональных призм (позиции  $2d$ ) из атомов Ni(1). Отношение осей  $c/a$  ячейки всегда меньше идеального значения 1,63, так что плотноупакованные слои слегка сплюснены в направлении  $c$  [114].

Известно свыше 30 двойных и тройных фаз со структурой типа Ni<sub>2</sub>In. В большинстве из них позиции  $2d$  заняты неполностью [114], так что их структуру можно представить либо как

NiAs с частично заполненными позициями  $2d$ , либо как дефектную структуру  $\text{Ni}_2\text{In}$  [118]. Таким образом, структуры NiAs и  $\text{Ni}_2\text{In}$  можно рассматривать как крайние члены непрерывного ряда, в пределах которого степень заполнения позиций  $2d$  изменяется от 0 до 1. В этой связи можно отметить, что фазу  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ , существующую в системе Cu–Sn на составах 43,5–44,5 ат.% Sn, относили к структурному типу NiAs [119]. В действительности же позиции  $2d$  в ней должны быть частично заполненными [120], поскольку правильное значение плотности и стехиометрия  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  получаются, если в позициях  $2a$  и  $2c$  находятся, соответственно, атомы меди и олова, а позиция  $2d$  частично занята атомами меди (заселенность – 20 ат.% Cu) [118].

Подобным образом структуру фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ , реализующейся в двойной системе Pd–Sn при 475–1287 °C в интервале составов 33,3–37,5 ат.% Sn, можно представить как структуру NiAs [121], в которой степень заполнения позиций  $2d$  больше, нежели в структуре фазы  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ . В большинстве работ структуру фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  относят к типу  $\text{Ni}_2\text{In}$  [39, 83], поскольку в двойной системе Pd–Sn область существования этой фазы находится вблизи идеального для структуры  $\text{Ni}_2\text{In}$  состава  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ , и заселенность позиций  $2d$  близка к единице. В структуре фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  атомы палладия занимают позиции  $2a$  (полностью) и  $2d$  (частично), а атомы олова расположены в позициях  $2c$ . Отношение осей  $c/a$  в элементарной ячейке составляет, в среднем, 1,29. С ростом содержания палладия объем ячейки увеличивается: при введении атомов палладия в дополнительные позиции  $2d$  ячейка удлиняется вдоль оси  $c$  [121].

Еще одна структура семейства NiAs –  $\text{Ni}_{13}\text{Ga}_3\text{Ge}_6$  – реализуется в двойной системе Pd–Sn в соединении  $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$  [39, 89]. Она получается из ячейки NiAs за счет ее удвоения вдоль осей  $a$  и  $b$  и утроения вдоль оси  $c$ , а также смещения атомов относительно их идеальных позиций (Рисунок 17) [122,123].

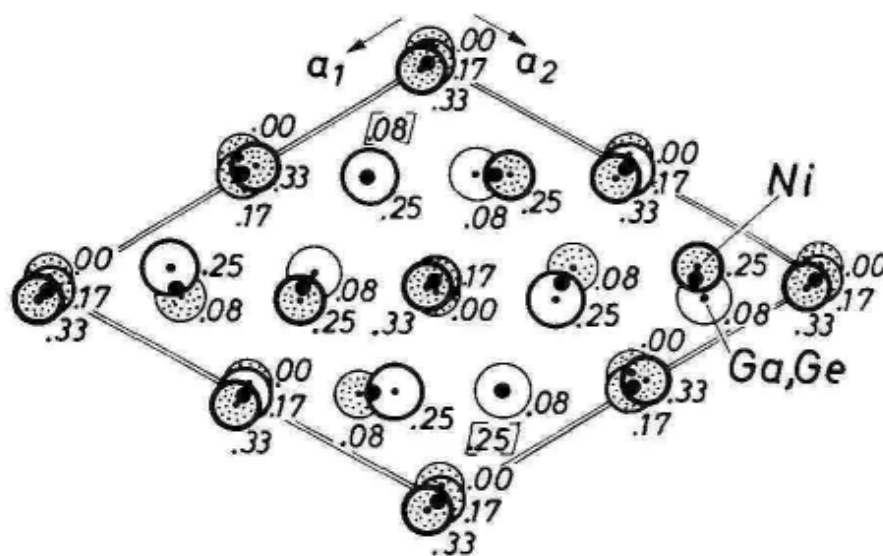


Рисунок 17. Структура соединения  $\text{Ni}_{13}\text{Ga}_3\text{Ge}_6$  [122]. (Жирными точками обозначены идеальные позиции. Сдвиги из идеальных позиций на рисунке преувеличены.)

Аналогичным способом из структуры  $\text{Ni}_2\text{In}$  можно получить ромбическую структуру  $\text{Co}_2\text{Si}$ . В результате искажения симметрия ячейки понижается и происходит переход от гексагональной сингонии (структура  $\text{Ni}_2\text{In}$ ) к ромбической (структура  $\text{Co}_2\text{Si}$ ) (Рисунок 18) [114]. Структура  $\text{Co}_2\text{Si}$  реализуется в фазе  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  [87]. Распределение по позициям в ячейке происходит следующим образом: атомы палладия занимают позиции Co(1) и Co(2), а атомы олова заселяют позиции Si [39].

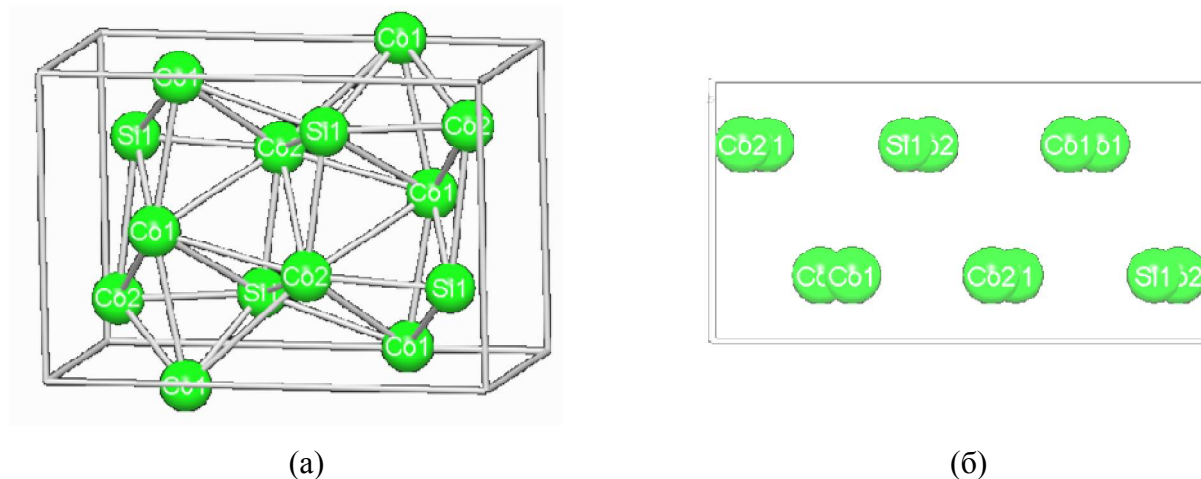


Рисунок 18. Структура соединения  $\text{Co}_2\text{Si}$ : а – элементарная ячейка; б – проекция элементарной ячейки на плоскость  $ab$

Структура  $\text{MnP}$  также принадлежит семейству никельарсенидных фаз [117]. Атомы  $\text{Mn}$  слегка смещены из идеальных позиций, отвечающих структуре  $\text{NiAs}$ , в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси, в то время как атомы  $\text{P}$  сдвинуты вдоль этой оси (Рисунок 19). Таким образом, помимо двух коротких связей металл-металл, имеющих в структурном типе  $\text{NiAs}$ , в структуре  $\text{MnP}$  благодаря сдвигу добавляются еще две таких связи немного большей длины (2,66 Å). Это приводит к тому, что атомы  $\text{Mn}$  образуют зигзагообразные цепочки, идущие вдоль оси  $c$ . В результате подобного искажения структуры  $\text{NiAs}$  образуются также цепочки из атомов  $\text{Mn}$  и  $\text{P}$ , расположенные вдоль направления  $a$  (110) [113, 114].

Структурный тип  $\text{MnP}$  реализуется в системе  $\text{Pd-Sn}$  в фазе  $\text{PdSn}$  [121]. Атомы палладия занимают позиции атомов  $\text{Mn}$ , а атомы олова замещают атомы  $\text{P}$  [39].

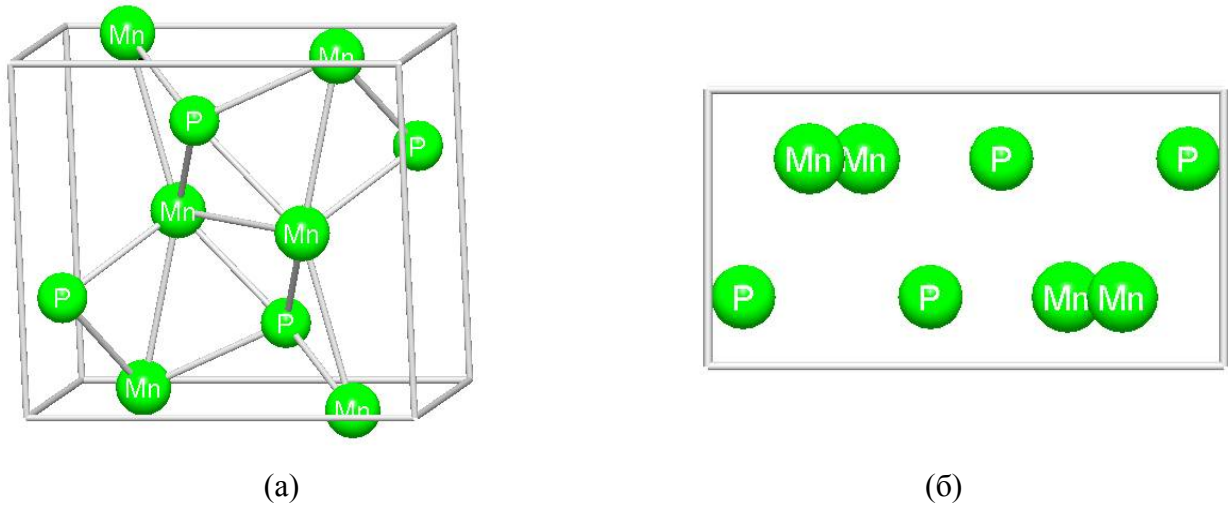


Рисунок 19. Структура соединения MnP: а – элементарная ячейка; б – проекция элементарной ячейки на плоскость  $ab$

### II.3.2. Упорядочение ГЦК- и ОЦК-твердых растворов

В некоторых системах (например, Cu–Pd и Cu–Sn) при понижении температуры наблюдаются превращения неупорядоченных твердых растворов в фазы с упорядоченной структурой, основанной на той же решетке.

#### II.3.2.1. Структуры на основе ГЦК-решетки

Структура типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $L1_2$ ). В неупорядоченном состоянии сплав состава  $\text{Au}_{25}\text{Cu}_{75}$  имеет ГЦК-решетку, во всех узлах которой с одинаковой вероятностью встречаются атомы Au и Cu (Рисунок 20,а). В упорядоченном состоянии атомы Au занимают вершины кубических ячеек, а атомы Cu – центры граней этих ячеек (Рисунок 20,б) [116, 124, 125].

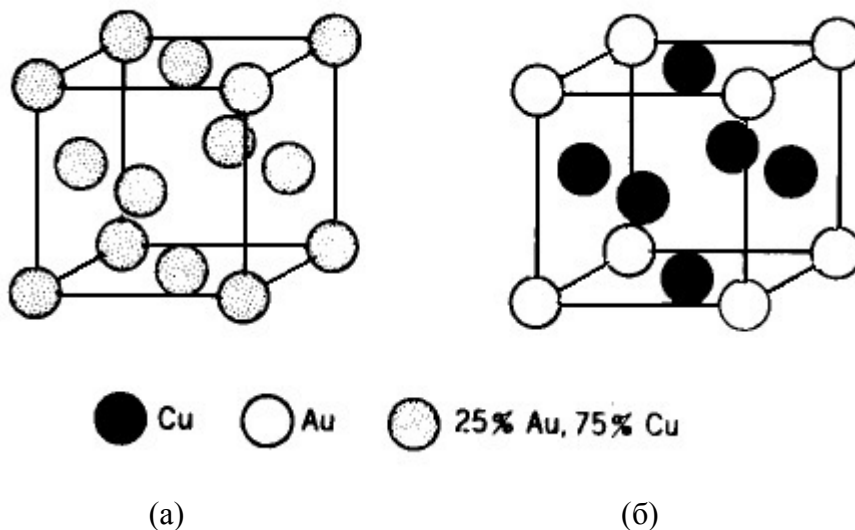


Рисунок 20. ГЦК-ячейка: (а) неупорядоченное состояние типа Cu (A1), (б) упорядочение типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $L1_2$ )



Примерами данной структуры могут служить фазы  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , которые реализуются в двойных системах  $\text{Cu-Pd}$  и  $\text{Pd-Sn}$ , соответственно. Соединение  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  образуется конгруэнтно из неупорядоченного раствора на основе ГЦК-компонентов ( $\text{Cu}$  и  $\text{Pd}$ ). При переходе в упорядоченное состояние в узлах кубической ячейки располагаются атомы палладия, а в центрах граней – атомы меди [126, 127]. Соединение  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  того же структурного типа плавится конгруэнтно до разупорядочения. В ее элементарной ячейке атомы палладия занимают положения в центрах граней, а атомы олова располагаются в узлах решетки [88, 125].

В системе  $\text{Cu-Pd}$  реализуются длиннопериодные сверхструктуры 1D-LPS и 2D-LPS, являющиеся производными структуры типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (соединение  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ). Элементарную ячейку одномерной структуры 1D-LPS можно представить в виде ряда из десяти кубических ячеек типа  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  вдоль оси  $x$ . При этом половина этих ячеек сдвинута относительно другой на вектор  $(\bar{b}/2; \bar{c}/2)$ . В двумерной структуре 2D-LPS аналогичные сдвиги происходят вдоль осей  $x$  и  $z$  [116].

### II.3.2.2. Структуры на основе ОЦК-решетки

Структура типа  $\text{CsCl}$  (B2). ОЦК-ячейку можно представить как совокупность двух взаимопроникающих кубических ячеек, имеющих два типа позиций (две подрешетки). Если вероятность заполнения в обеих подрешетках атомами разного сорта равна, то образуется полностью разупорядоченная ОЦК-структура типа A2. В этом структурном типе кристаллизуется фаза  $\beta$  в системе  $\text{Cu-Sn}$ , в которой атомы меди и олова равномерно распределены по позициям ОЦК-ячейки (Рисунок 21,а).

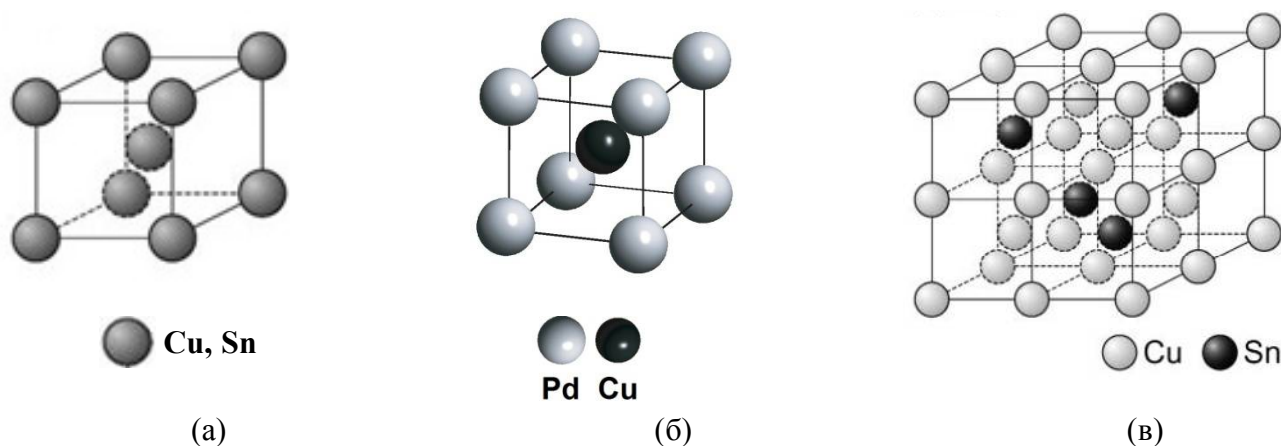


Рисунок 21. Кристаллическая структура фаз: (а)  $\beta$  (структурный тип W, A2), (б)  $\beta\text{-CuPd}$  (структурный тип  $\text{CsCl}$ , B2); (в)  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  (структурный тип  $\text{BiF}_3$ , D0<sub>3</sub>) [66]

Если каждая из подрешеток заселена только одним сортом атомов, то образуется полностью упорядоченная структура типа  $\text{CsCl}$  (B2) [114, 128]. Структура  $\text{CsCl}$  реализуется в системе  $\text{Cu-Pd}$  в соединении  $\beta\text{-CuPd}$ , где атомы меди занимают центры ячеек, а палладий

располагается в узлах кристаллической решетки [126, 127] (Рисунок 21,б). Образование этого соединения из ГЦК-твердого раствора при понижении температуры изучалось в работах [129], 130].

Структура типа  $\text{BiF}_3$  ( $D0_3$ ). В структуре  $\text{BiF}_3$  вершины кубических ячеек заняты атомами F, а оставшиеся атомы Bi и F, занимающие центры ячеек, образуют упорядоченную структуру типа NaCl. В этой структуре каждый атом в 1- и 2-ой координационных сферах имеет максимально возможное количество соседей – атомов другого сорта. Примером структуры  $\text{BiF}_3$  в исследуемых двойных системах может служить соединение  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  (Рисунок 21,в) [131]. Оно образуется при упорядочении ОЦК-фазы  $\beta$  в результате фазового перехода II рода [66, 67].

## **II.4. Метод термодинамического расчета фазовых равновесий**

### **II.4.1. Общие принципы метода CALPHAD**

«CALPHAD-метод» (CALculation of PHAse Diagrams) – это способ моделирования фазовых равновесий, согласно которому для каждой фазы строится описание зависимости ее термодинамических свойств (например, энергии Гиббса  $G$ ) от состава, температуры, давления и др., после чего на основе полученных описаний рассчитываются фазовые равновесия. Общая схема метода представлена на Рисунке 22.

В процессе моделирования методом CALPHAD можно выделить две основные стадии. На первой стадии осуществляется критический анализ всей имеющейся экспериментальной и теоретической информации о фазовых равновесиях, кристаллической структуре и термодинамических свойствах фаз системы и на основании результатов такого анализа для описания термодинамических свойств каждой фазы выбираются математические модели, содержащие подбираемые параметры. На втором этапе производится оптимизация моделей фаз, т.е. нахождение таких значений параметров этих фаз, которые позволяют наиболее точно воспроизвести свойства системы, отобранные на первом этапе. При хорошем согласии рассчитанных и экспериментальных данных можно говорить об адекватности выбранных моделей.

При описании многокомпонентных систем моделирование происходит последовательно, начиная с двухкомпонентных ограничивающих подсистем, с последовательным увеличением числа компонентов [80, 132, 133].

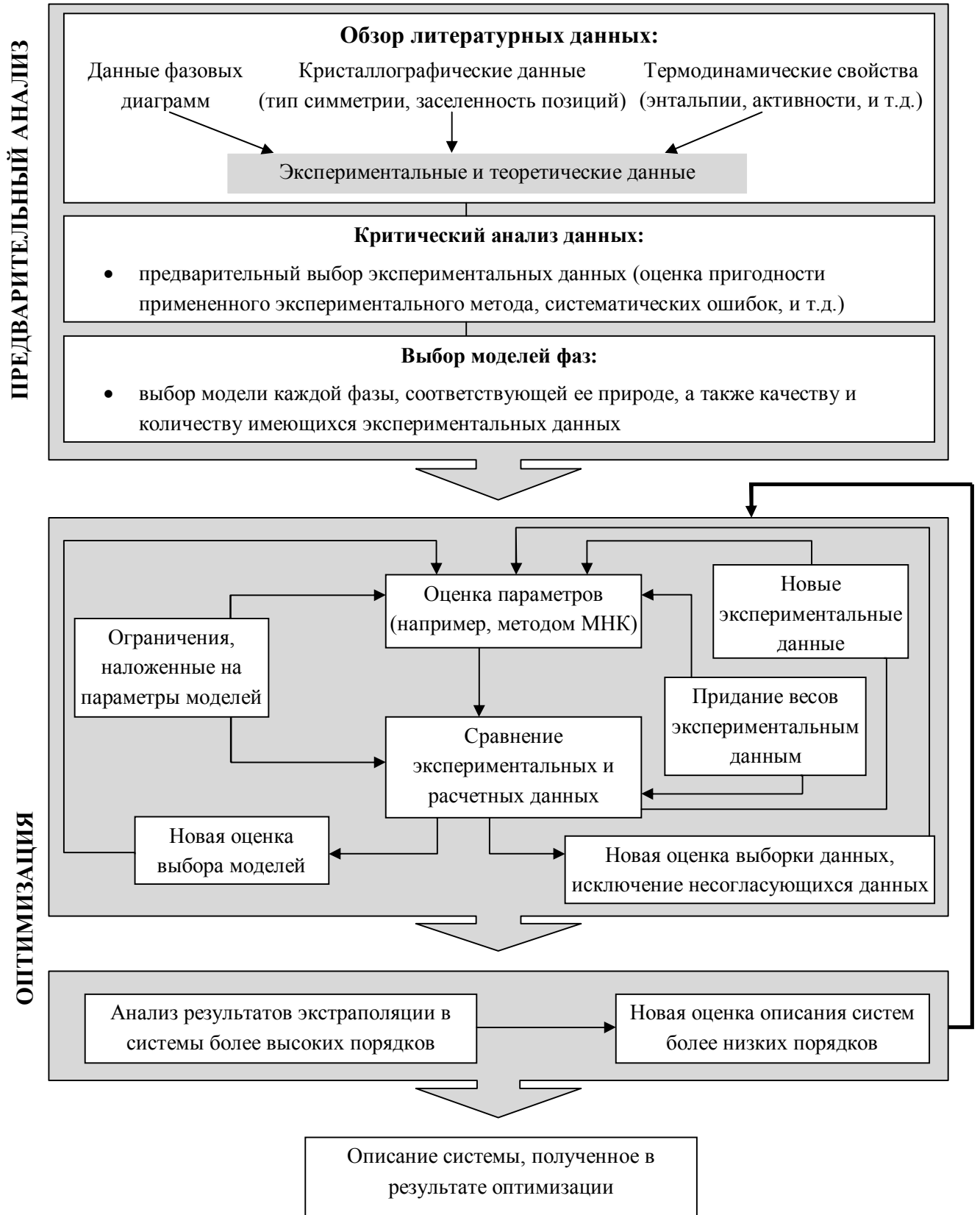


Рисунок 22. Общая схема метода CALPHAD [132]

## II.4.2. Термодинамические модели фаз

Под термодинамической моделью фазы понимают математическое выражение, представляющее термодинамические свойства фазы как функцию от выбранных переменных (чаще всего – температуры и состава). В большинстве случаев в качестве термодинамического свойства выбирается энергия Гиббса, поскольку большинство экспериментальных данных получено в изобарно-изотермических условиях [128].

Для построения модели фазы  $\varphi$  необходимо зафиксировать набор частиц, из которых, по предположению, построена фаза. Это могут быть атомы, ионы, молекулы; в отдельных случаях целесообразно использовать, к примеру, дефекты кристаллической структуры или мысленно выделенные группы атомов. Они называются *составляющими фазы*<sup>3</sup>. При описании металлических фаз в качестве составляющих чаще всего выбираются атомы независимых компонентов.

Молярную энергию Гиббса фазы  $\varphi$  можно представить как сумму вкладов:

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

В этом выражении  $G_{srf}^\varphi$  – энергия Гиббса механической смеси составляющих. Она зависит от количества вещества каждой из составляющих и их энергий Гиббса образования, которые носят название *параметров стабильности*  ${}^\circ G_i^\varphi$ :

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

Параметры стабильности компонентов в фазах с различными структурами сведены в базы данных, например [64, 82].

Если во всех или некоторых позициях структуры фазы находятся различные составляющие, распределенные статистически, возникает вклад конфигурационной энтропии, связанный с возможностью их перестановки:

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

Взаимодействие составляющих, а также влияние других физических эффектов на термодинамические свойства фазы учитывается третьим слагаемым уравнения (1) –  $G_E^\varphi$ , которое носит название избыточной энергии Гиббса [132, 134, 135]. При необходимости из него можно выделить явное описание отдельных эффектов, например, вклада магнитного упорядочения  $G_{mag}^\varphi$  [136], влияния давления  $G_p^\varphi$ , вибрационный и электронный вклады и пр. [80, 132].

<sup>3</sup> Иногда используется также термин «зависимые компоненты». В литературе на английском языке используется термин “species” («частицы»).

### II.4.2.1. Термодинамические модели неупорядоченных фаз

В неупорядоченных фазах, например, жидкостях и твердых растворах, в качестве составляющих обычно выбирают атомы независимых компонентов. Все составляющие считаются находящимися в единой решетке. Энергия Гиббса такой фазы может быть выражена уравнением (1), слагаемые которого  $G_{srf}^{\varphi}$  и  $S_{cnf}^{\varphi}$  описаны уравнениями (2) и (3) соответственно. Если уравнение (1) ограничено первыми двумя слагаемыми, то такая модель называется моделью идеальных растворов.

Для описания неидеального смешения компонентов в уравнение (1) добавляется избыточная энергия Гиббса  $G_E^{\varphi}$ , которая (на примере двухкомпонентной системы) может быть выражена как:

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

Зависимость параметра  $L_{A,B}$  от концентрации обычно представляют в виде ряда Редлиха-Кистера:

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

Коэффициенты  $L_{A,B}$  называются параметрами взаимодействия составляющих А и В [80]. Для некоторых частных случаев уравнения (5) имеются общепринятые названия. Так, в случае, если  $v = 0$ , т.е. в выражение для  $G_E^{\varphi}$  входит только один параметр взаимодействия  ${}^0L$ , модель называется регулярной, если  $v = 1$  (два параметра,  ${}^0L$  и  ${}^1L$ ) – субрегулярной.

Как параметры стабильности, так и (обычно) параметры взаимодействия зависят от температуры. Для этой зависимости в настоящее время обычно используется формальное описание:

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

Для описания параметров взаимодействия обычно достаточно первых двух слагаемых; более сложное описание оправдано лишь в тех случаях, когда имеются надежные данные о теплоемкости фазы [128].

#### Модель ассоциированных растворов

В некоторых случаях выбор отдельных атомов в качестве составляющих неупорядоченной фазы приводит к тому, что для моделирования свойств этой фазы требуется вводить слишком много параметров (например, для описания ближнего порядка или устранения несуществующих фазовых областей). В таких случаях в качестве дополнительной составляющей фазы может быть выбрана группа разнородных атомов (ассоциат), которая статистически появляется чаще остальных. Образование ассоциата рассматривается как химическая реакция между составляющими – атомами независимых компонентов. Состав

ассоциата, его энергия Гиббса образования, а также параметры взаимодействия его с другими составляющими фазы являются параметрами модели. При необходимости можно учитывать более одного ассоциата.

В случае, когда среди компонентов фазы присутствует только один ассоциат, его стехиометрию выбирают таким образом, чтобы она соответствовала минимуму энтальпии образования описываемой фазы [132, 128].

Для фазы раствора, описанной моделью ассоциированного раствора, слагаемые уравнения (1) выглядят аналогично (2–4):

$$G_{srf}^{\varphi} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot {}^{\circ}G_i^{\varphi}, \quad (7)$$

$$S_{cnf}^{\varphi} = -R \sum_{i=1}^n y_i \ln(y_i), \quad (8)$$

но вместо мольных долей атомов независимых компонентов  $x_i$  в них входят  $y_i$  – мольные доли составляющих фазы. Избыточная энергия Гиббса  $G_E^{\varphi}$  может быть описана так же, как и в случае неупорядоченных фаз (выражение (4)), при этом взаимодействие между каждой парой составляющих, включая ассоциат, рассматривается отдельно [132, 136]. Довольно часто избыточной энергией Гиббса вообще пренебрегают, получая в результате модель идеального ассоциированного раствора.

#### ***II.4.2.2. Многоподрешеточные модели твердых фаз***

В структуре интерметаллических соединений почти всегда можно выделить различные типы позиций (подрешетки), которые различаются предпочтительным заполнением компонентов, окружением, координационным числом и пр. [128]. Для построения модели такой фазы нужно задать количество и стехиометрические коэффициенты подрешеток, т.е. доли полного числа атомов в элементарной ячейке, принадлежащих каждой из них. Кроме того, для каждой из выделенных подрешеток нужно указать составляющие, которые, согласно принятой модели, могут в ней находиться [132]. Например, в работе [99] для фазы PdSn<sub>2</sub> была выбрана двухподрешеточная модель (Pd,Sn)<sub>0,333</sub>(Sn)<sub>0,667</sub>. Согласно этой модели, первая подрешетка заселена атомами палладия и олова, которые составляют 33,3 % от общего количества атомов в элементарной ячейке фазы PdSn<sub>2</sub>. Вторая подрешетка полностью занята атомами олова, которые составляют оставшиеся 66,7 % атомов.

Если фаза не имеет области гомогенности, т.е. является стехиометрическим соединением, ее можно описать моделью, согласно которой составляющей в каждой подрешетке являются атомы только одного компонента, а слагаемое  $G_E^{\varphi}$  отсутствует. Термодинамические свойства такой фазы определяются единственным параметром стабильности. Например, энергия Гиббса фазы Pd<sub>2</sub>Sn описывается моделью (Pd)<sub>0,667</sub>(Sn)<sub>0,333</sub>, имеющей один параметр:

$$\Delta_f G_{(Pd_2Sn)} = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (9)$$

При необходимости может быть использована более сложная температурная зависимость энергии Гиббса образования, аналогичная уравнению (6).

Если в каждой подрешетке находятся атомы нескольких компонентов, многоподрешеточную фазу можно представить в виде твердого раствора между реальными или гипотетическими соединениями с той же структурой, содержащими в каждой подрешетке атомы только одного типа. Такие предельные соединения называют квазикомпонентами (англ. “end-members”). Например, квазикомпонентами указанной выше фазы PdSn<sub>2</sub> в рамках модели (Pd,Sn)<sub>0,333</sub>(Sn)<sub>0,667</sub>, будет реальное соединение Pd<sub>0,333</sub>Sn<sub>0,667</sub> и гипотетическое – Sn<sub>0,333</sub>Sn<sub>0,667</sub>, представляющее собой олово в структуре рассматриваемой фазы. Иногда для удобства используются упрощенные обозначения типа A:B, в которых не указаны стехиометрические коэффициенты подрешеток, но зафиксирован порядок их перечисления. Такие обозначения, в частности, широко используются в документации к программе для термодинамических расчетов Thermo-Calc®. При такой записи квазикомпоненты фазы PdSn<sub>2</sub> будут обозначены как Pd:Sn и Sn:Sn.

Общее выражение для энергии Гиббса многоподрешеточной фазы, учитывающее все возможные частные случаи, весьма громоздко. Поэтому рассмотрим простейший частный случай фазы, которая может быть описана двухподрешеточной моделью; стехиометрические коэффициенты подрешеток равны  $m$  и  $n$ , и в каждой подрешетке присутствуют по две составляющих [132, 128]:



Энергию Гиббса такой фазы можно описать выражением, подобным (1). Роль составляющих в первом слагаемом играют квазикомпоненты  $A_mC_n$ ,  $A_mD_n$ ,  $B_mC_n$  и  $B_mD_n$ . Однако вместо количеств вещества составляющих  $x_i$  в него входят произведения концентраций соответствующих составляющих в каждой из подрешеток фазы  $y_i$  [137]. При этом первое слагаемое выражения (1) принимает вид:

$$G_{srf}^{\phi} = y'_A y''_C \cdot {}^{\circ}G_{A:C}^{\phi} + y'_A y''_D \cdot {}^{\circ}G_{A:D}^{\phi} + y'_B y''_C \cdot {}^{\circ}G_{B:C}^{\phi} + y'_B y''_D \cdot {}^{\circ}G_{B:D}^{\phi}. \quad (11)$$

Здесь  $y'_A$  и  $y'_B$  – мольные доли составляющих A и B в подрешетке I,  $y''_C$  и  $y''_D$  – мольные доли составляющих C и D в подрешетке II, а  ${}^{\circ}G_{A:C}^{\phi}$ ,  ${}^{\circ}G_{A:D}^{\phi}$ ,  ${}^{\circ}G_{B:C}^{\phi}$  и  ${}^{\circ}G_{B:D}^{\phi}$  – энергии Гиббса образования (параметры стабильности) соответствующих квазикомпонентов. Концентрации атомов независимых компонентов в подрешетках связаны с брутто-мольными долями независимых компонентов соотношениями, вытекающими из условия материального баланса:

$$x_i = m \cdot y'_i + n \cdot y''_i. \quad (12)$$



Конфигурационная энтропия вычисляется с учетом того, что перестановки атомов компонентов возможны только в пределах каждой из подрешеток:

$$S_{cnf}^{\phi} = -R \cdot \{m \cdot [y'_A \ln(y'_A) + y'_B \ln(y'_B)] + n \cdot [y''_C \ln(y''_C) + y''_D \ln(y''_D)]\}, \quad (13)$$

Избыточная энергия Гиббса записывается в следующем виде:

$$G_E^{\phi} = y'_A y'_B \cdot (y''_C L_{A,B:C} + y''_D L_{A,B:D}) + y''_C y''_D \cdot (y'_A L_{A:C,D} + y'_B L_{B:C,D}) + y'_A y'_B y''_C y''_D L_{A,B:C,D}. \quad (14)$$

В выражение для  $G_E^{\phi}$  входят параметры взаимодействия составляющих в подрешетках, значения которых, вообще говоря, зависят от состава остальных подрешеток. Например, параметр  $L_{A,B:C}$  описывает взаимодействие составляющих А и В в первой подрешетке, когда во второй подрешетке находится составляющая С. Каждый параметр взаимодействия может быть представлен полиномом Редлиха-Кистера (5). Последним, «взаимным» (reciprocal) параметром взаимодействия  $L_{A,B:C,D}$  чаще всего пренебрегают.

Подобным образом можно описать фазу с любым количеством подрешеток [80, 132]. При необходимости в качестве составляющих можно использовать вакансии, а также группы атомов, как было сделано в рассмотренной выше модели ассоциированных растворов.

Если каждая из составляющих присутствует только в одной из подрешеток, составы последних можно определить из условий материального баланса (12). В противном случае для нахождения равновесных составов подрешеток необходимо решать вспомогательную задачу минимизации энергии Гиббса фазы относительно распределения каждой из таких составляющих по подрешеткам. Поэтому для практического использования многоподрешеточных моделей необходима компьютерная реализация.

В качестве подбираемых параметров многоподрешеточной модели выступают энергии Гиббса квазикомпонентов этой модели и значения параметров взаимодействия. Этот подход получил название «формализм энергий соединений» (compound-energy formalism, CEF).

#### ***II.4.2.3. Модели для описания упорядоченных фаз***

В интерметаллических системах при уменьшении температуры довольно часто встречается явление упорядочения сплавов. В системах, исследованных в настоящей работе, явление упорядочения встречается при образовании фазы  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (тип  $L1_2$ ) из ГЦК-неупорядоченного твердого раствора, а также при образовании соединения  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  (структура типа  $D0_3$ ) из ОЦК-неупорядоченного твердого раствора (Раздел II.3.2).

Вообще говоря, сами по себе упорядоченные фазы могут быть описаны многоподрешеточной моделью, рассмотренной в предыдущем разделе. Однако с физической точки зрения неупорядоченные и образующиеся из них упорядоченные фазы более естественно

описывать единой моделью [138]. Такое совместное описание оказывается совершенно необходимым тогда, когда упорядочение протекает как фазовый переход II рода [128].

Для совместного моделирования разупорядоченной и упорядоченной фаз в настоящее время чаще всего используется формальный прием, который позволяет разделить вклады упорядоченной и неупорядоченной части в термодинамические параметры фазы. Он заключается в разделении вклада упорядочения в энергию Гиббса фазы на два слагаемых:

$$G_m = G_m^{dis}(x) + \Delta G_m^{ord}(y), \quad (15)$$

$$\Delta G_m^{ord}(y) = G_m^{ord}(y_i^{(s)}) - G_m^{ord}(x_i), \quad (16)$$

Здесь  $G_m^{dis}(x_i)$  – энергия Гиббса фазы в неупорядоченном состоянии (см. Раздел II.4.2.1), а  $\Delta G^{ord}$  – дополнительный вклад в энергию Гиббса, связанный с собственно упорядочением. Этот вклад описывается многоподрешеточной моделью, параметры которой, однако, характеризуют не полную энергию квазикомпонента, а лишь изменение энергии Гиббса при упорядочении.

Если упорядоченное состояние фазы устойчиво, равновесные концентрации атомов в подрешетках  $y_i^{(s)}$  не равны общей концентрации  $x_i$ ; в противном случае слагаемые уравнения (16) взаимно уничтожаются, и  $\Delta G^{ord}$  обращается в нуль. Более того, упорядоченное состояние реализуется лишь тогда, когда первое слагаемое (16)  $G_m^{ord}(y_i^{(s)})$  будет меньше (более отрицательна), чем второе –  $G_m^{ord}(x_i)$ , рассчитанное при концентрациях атомов в подрешетках, равных среднему составу сплава [77, 133, 139].

Использование выражения (15) для описания упорядоченных фаз приводит, как будет показано ниже, к появлению довольно большого количества квазикомпонентов, параметры стабильности которых требуется определить; применение «формализма энергий соединений» (CEF) в этом случае оказывается нецелесообразным. Для уменьшения числа параметров, а также для возможности использования результатов, полученных в традиционной теории упорядочения, параметры стабильности и взаимодействия, описывающие упорядочение, можно выразить через энергии взаимодействия атомов в кристаллической решетке. Этот подход далее будет обозначен как «модель энергий связи» (bond-energy model). Уровень получаемого описания примерно соответствует приближению Горского-Брегга-Вильямса в классической статистической теории упорядочения [128].

#### Модель упорядочивающейся фазы типа A1/L1<sub>2</sub>

Кристаллохимическое описание структуры упорядоченных фаз типа L1<sub>2</sub> приведено в Разделе II.3.2.1. Упорядочение такого типа удобно представлять двухподрешеточной моделью (A,B)<sub>0,75</sub>(A,B)<sub>0,25</sub>. Энергия Гиббса в рамках такой модели равна:

$$G_m^{ord} = G_{sr}^{ord} + G_{id}^{ord} + G_E^{ord}, \quad (17)$$

где  $G_{srf}^{ord} = \sum_i \sum_j y_i' y_j'' G_{i,j}^{ord}$ , (18)

$$G_{id}^{ord} = RT[0,75 \cdot \sum_{i=1} y_i' \cdot \ln(y_i') + 0,25 \cdot \sum_{j=1} y_j' \cdot \ln(y_j')], \quad (19)$$

$$G_E^{ord} = \sum_i \sum_{j>i} y_i' y_j' \sum_k y_k'' L_{i,j;k}^{ord} + \sum_i \sum_{j>i} y_i'' y_j'' \sum_k y_k' L_{k,i,j}^{ord} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k \sum_{l>k} y_i' y_j' y_k'' y_l'' L_{i,j;k,l}^{ord} . \quad (20)$$

Параметры взаимодействия могут быть представлены в соответствии с уравнением (5) полиномами Редлиха-Кистера, которые в данном случае имеют вид [63, 132, 128]:

$$L_{i,j;k}^{ord} = \sum_{v=0} (y_i' - y_j')^v \cdot {}^v L_{i,j;k}^{ord}; \quad L_{k,i,j}^{ord} = \sum_{v=0} (y_i'' - y_j'')^v \cdot {}^v L_{k,i,j}^{ord}. \quad (21)$$

Эта модель была применена для описания перехода A1–L1<sub>2</sub> в системе Cu–Pd [63]. Та же модель, только с другими значениями параметров, использована в работе [63] и для описания длиннопериодных сверхструктур LPS-1D и LPS-2D, также имеющих идеальную стехиометрию Cu<sub>3</sub>Pd.

#### Моделирование упорядочивающихся фаз A<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>/B<sub>32</sub>/D<sub>03</sub> на основе ОЦК-решетки

Для описания переходов (в том числе II рода) между фазами со структурами типа A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>32</sub> и D<sub>03</sub> минимально необходима четырехподрешеточная модель (4SL) [77]:

$$(A, B)_{0,25}^I (A, B)_{0,25}^{II} (A, B)_{0,25}^{III} (A, B)_{0,25}^{IV}. \quad (22)$$

Во всех подрешетках находятся компоненты A и B, номера подрешеток обозначены римскими цифрами (Рисунок 23). Кратность каждой из позиций составляет ¼.

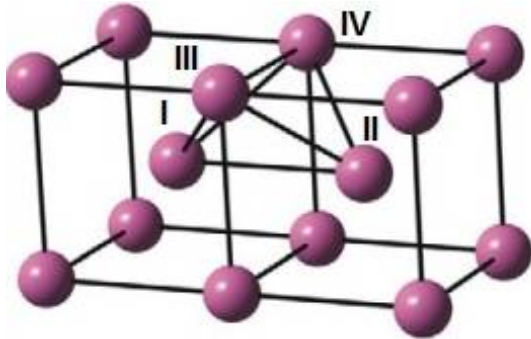


Рисунок 23. Нумерация позиций (подрешеток) в ОЦК-решетке

Квазикомпоненты модели (22) имеют следующие составы: A (во всех подрешетках находятся атомы A), A<sub>0,75</sub>B<sub>0,25</sub> (атомы A находятся в трех подрешетках, B – в четвертой), A<sub>0,5</sub>B<sub>0,5</sub> (атомы каждого типа занимают по две подрешетки), A<sub>0,25</sub>B<sub>0,75</sub> (в одной из подрешеток – атомы A, в остальных трех – атомы B) и B (атомы B во всех подрешетках). Квазикомпоненты составов A<sub>0,75</sub>B<sub>0,25</sub> и A<sub>0,25</sub>B<sub>0,75</sub> имеют структуры типа D<sub>03</sub> (BiF<sub>3</sub>). Для каждого из них возможно по четыре разновидности квазикомпонентов – A:A:A:B, A:A:B:A, A:B:A:A и B:A:A:A, которые различаются тем, какая из подрешеток занята атомами компонента, находящегося в меньшинстве. Из соображений симметрии очевидно, что свойства (в частности,

термодинамические) этих квазикомпонентов должны быть одинаковы. Аналогично, одинаковы между собой свойства квазикомпонентов A:B:B:B, B:A:B:B, B:B:A:B и B:B:B:A.

Квазикомпоненты, имеющие состав  $A_{0,5}B_{0,5}$ , распадаются на две группы: A:B:A:B и эквивалентный ему по симметрии B:A:B:A описывают вклад упорядочения типа B32 (NaTl), а A:A:B:B с вариантами A:B:B:A, B:A:A:B и B:B:A:A – типа B2 (CsCl).

Энергия Гиббса фазы, представленной моделью (22), может быть выражена уравнением (15), в котором вклад упорядочения принимает вид:

$$G_m^{ord}(y_i^{(s)}) = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l y_i^I y_j^{II} y_k^{III} y_l^{IV} \cdot G_{i,j:k:l}^{4SL} + 0,25RT \sum_i \sum_s y_i^{(s)} \ln(y_i^{(s)}). \quad (23)$$

В выражение (23) формально входит также слагаемое  $G_E$ , описывающее взаимодействие компонентов внутри каждой подрешетки, однако обычно для описания вклада упорядочения достаточно двух слагаемых:  $G_{srf}^\varphi$  и конфигурационной энтропии  $T \cdot S_{cnf}^\varphi$ .

Поскольку в рамках данного подхода формализм многоподрешеточной модели используется только для описания вклада упорядочения, энергии Гиббса квазикомпонентов A:A:A:A и B:B:B:B, не соответствующих никакому упорядочению, равны нулю. Энергии Гиббса квазикомпонентов остальных типов:  $A_{0,75}B_{0,25}$  и  $A_{0,25}B_{0,75}$  со структурой D0<sub>3</sub> и  $A_{0,5}B_{0,5}$  со структурами B2 и B32 в рамках CEF являются подбираемыми параметрами модели в дополнение к параметрам, описывающим (15) вклад неупорядоченной ОЦК-фазы.

В трехкомпонентной системе A–B–C к списку квазикомпонентов, описывающих вклады упорядочения каждого типа от каждой из граничных двойных систем, добавляются тройные квазикомпоненты со структурами A:A:B:C и A:B:A:C (также с рядом эквивалентных по симметрии вариантов для каждого), A:B:B:C/B:A:B:C и A:B:C:C/C:A:C:B [140]. Первые два квазикомпонента соответствуют различным вариантам структур фазы Гейслера L2<sub>1</sub> (тип Cu<sub>2</sub>MnAl), остальные – структурам типа CuHg<sub>2</sub>Ti.

Для уменьшения числа параметров может быть использована модель энергий связи, которая позволяет выразить энергии Гиббса всех квазикомпонентов двойной системы через две величины – энергии взаимодействия ближайших соседей  $u_{ij}$  и вторых соседей  $v_{ij}$  [132, 141]. В этом приближении энергии квазикомпонентов  $A_{0,75}B_{0,25}$  и  $A_{0,25}B_{0,75}$  оказываются одинаковыми.

Для фазы  $\beta(A2)/\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}(D0_3)$ , которая в [77] была описана моделью  $(\text{Cu}, \text{Sn})_{0,25}^I (\text{Cu}, \text{Sn})_{0,25}^{II} (\text{Cu}, \text{Sn})_{0,25}^{III} (\text{Cu}, \text{Sn})_{0,25}^{IV}$ , энергии Гиббса квазикомпонентов в рамках модели энергий связи равны [141a, 140a]:

$$\begin{aligned} G_{\text{Cu:Cu:Cu:Sn}}^{4SL} &= G_{\text{Cu:Cu:Sn:Cu}}^{4SL} = G_{\text{Cu:Sn:Cu:Cu}}^{4SL} = G_{\text{Sn:Cu:Cu:Cu}}^{4SL} = G_{\text{Sn:Sn:Sn:Cu}}^{4SL} = \\ &= G_{\text{Sn:Sn:Cu:Sn}}^{4SL} = G_{\text{Sn:Cu:Sn:Sn}}^{4SL} = G_{\text{Cu:Sn:Sn:Sn}}^{4SL} = 2u_{\text{CuSn}} + 1,5v_{\text{CuSn}}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$G_{\text{Cu:Sn:Cu:Sn}}^{4SL} = G_{\text{Cu:Sn:Sn:Cu}}^{4SL} = G_{\text{Sn:Cu:Cu:Sn}}^{4SL} = G_{\text{Sn:Cu:Sn:Cu}}^{4SL} = 2u_{\text{CuSn}} + 3v_{\text{CuSn}}, \quad (25)$$

$$G_{\text{Cu:Cu:Sn:Sn}}^{4SL} = G_{\text{Sn:Sn:Cu:Cu}}^{4SL} = 4u_{\text{CuSn}}. \quad (26)$$

Параметры стабильности тройных квазикомпонентов также можно выразить через энергии взаимодействия первых и вторых соседей в граничных двойных системах [140]. Для системы Pd–Cu–Sn энергии квазикомпонентов имеют следующий вид:

$$G_{Cu:Cu:Pd:Sn}^{4SL} = 2u_{CuPd} + 2u_{CuSn} + 3/2v_{PdSn}, \quad (27)$$

$$G_{Cu:Pd:Sn:Sn}^{4SL} = 2u_{CuSn} + 2u_{PdSn} + 3/2v_{CuPd}, \quad (28)$$

$$G_{Cu:Sn:Pd:Pd}^{4SL} = 2u_{CuPd} + 2u_{PdSn} + 3/2v_{CuSn}, \quad (29)$$

$$G_{Cu:Pd:Cu:Sn}^{4SL} = u_{CuPd} + u_{CuSn} + u_{PdSn} + 1,5v_{CuPd} + 1,5v_{CuSn}, \quad (30)$$

$$G_{Cu:Pd:Pd:Sn}^{4SL} = u_{CuPd} + u_{CuSn} + u_{PdSn} + 1,5v_{CuPd} + 1,5v_{PdSn}, \quad (31)$$

$$G_{Cu:Sn:Pd:Sn}^{4SL} = u_{CuPd} + u_{CuSn} + u_{PdSn} + 1,5v_{CuSn} + 1,5v_{PdSn}. \quad (32)$$

### II.4.3. Термодинамическое моделирование многокомпонентных систем

Свойства неупорядоченных фаз (твердых растворов и расплавов) тройных и более сложных систем могут быть приближенно предсказаны на основании данных о системах более низких порядков. Для этого свойство (например, избыточную энергию Гиббса) представляют в виде взвешенной суммы избыточных энергий Гиббса этой фазы в граничных двойных системах [128, 133]:

$$G_{ABC}^E(x_A, x_B, x_C) = W_{AB}G_{AB}^E(x_A^{AB}, x_B^{AB}) + W_{AC}G_{AC}^E(x_A^{AC}, x_C^{AC}) + W_{BC}G_{BC}^E(x_B^{BC}, x_C^{BC}), \quad (33)$$

где  $G_{AB}^E(x_A^{AB}, x_B^{AB})$ ,  $G_{AC}^E(x_A^{AC}, x_C^{AC})$  и  $G_{BC}^E(x_B^{BC}, x_C^{BC})$  – энергии Гиббса фаз двойных систем, а  $W_{AB}$ ,  $W_{AC}$  и  $W_{BC}$  – весовые коэффициенты, зависящие от состава сплава.

Различные методы, предложенные в литературе, отличаются выбором составов двойных фаз  $(x_A^{AB}, x_B^{AB})$ ,  $(x_A^{AC}, x_C^{AC})$  и  $(x_B^{BC}, x_C^{BC})$ , свойства которых используются при вычислении свойств тройного сплава, а также видом весовых коэффициентов.

Формуле (33) можно дать геометрическую интерпретацию, соединив линиями состав тройного сплава с составами двойных сплавов, энергия Гиббса которых определяет энергию Гиббса тройной фазы. Полученные рисунки (Рисунок 24) поясняют структуру модели более наглядно, чем аналитическая запись, поэтому модели такого типа часто называют «геометрическими» [126].

Наиболее распространенный метод такого расчета — уравнение Муггиану [134], согласно которому для расчета свойства тройной системы берутся свойства граничных систем в точках, ближайших к составу тройного сплава (Рисунок 24,а). Общий аналитический вид этого уравнения довольно сложен:

$$\Delta G^E = \sum_i \sum_{j>i} \frac{4x_i x_j}{(1+x_i-x_j)(1+x_j-x_i)} \cdot \Delta G_{ij}^E((1+x_i-x_j); (1+x_j-x_i)), \quad (34)$$

однако в том случае, когда свойства граничных систем выражены в виде полиномов Редлиха-Кистера (5), избыточная энергия Гиббса трехкомпонентной фазы принимает вид суммы вкладов граничных систем, вычисленных при значениях  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  из тройной:

$$\Delta G_{ABC}^E = x_A x_B \Delta G_{AB}^E(x_A, x_B) + x_A x_C \Delta G_{AC}^E(x_A, x_C) + x_B x_C \Delta G_{BC}^E(x_B, x_C). \quad (35)$$

Эквивалентность (34) и (35) доказана [142] для систем с любым числом компонентов.

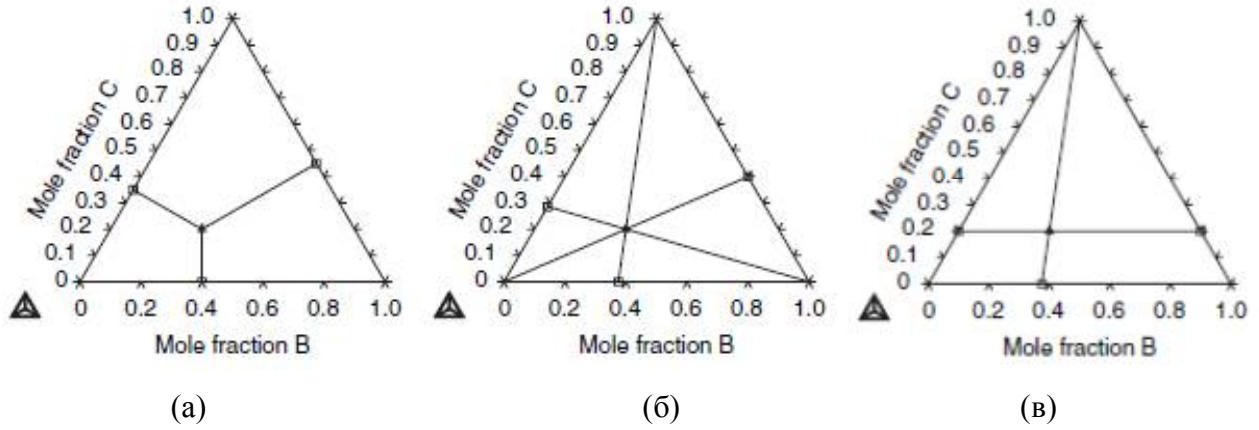


Рисунок 24. Экстраполяционные модели для трехкомпонентных систем [132]: (а) модель Муггиану, (б) модель Кёлера, (в) модель Тупа

Экстраполяционная модель Кёлера широко применялась в 70-е годы [143]. Согласно уравнению Кёлера, избыточная энергия Гиббса тройной фазы равна [144]:

$$G_E^{ABC} = (x_A + x_B)^2 \cdot G_E^{AB} \left( \frac{x_A}{x_A + x_B}; \frac{x_B}{x_A + x_B} \right) + (x_B + x_C)^2 \cdot G_E^{BC} \left( \frac{x_B}{x_B + x_C}; \frac{x_C}{x_B + x_C} \right) + (x_A + x_C)^2 \cdot G_E^{AC} \left( \frac{x_A}{x_A + x_C}; \frac{x_C}{x_A + x_C} \right). \quad (36)$$

В этом методе свойства двойных систем берутся при тех же отношениях концентраций  $\frac{x_A}{x_A + x_B}$ ,  $\frac{x_A}{x_A + x_C}$ ,  $\frac{x_B}{x_A + x_B}$ ,  $\frac{x_B}{x_B + x_C}$ ,  $\frac{x_C}{x_B + x_C}$ ,  $\frac{x_C}{x_A + x_C}$ , что и в тройной системе (Рисунок 24,б).

Результаты расчета по методам Муггиану (34, 35) и Кёлера (36) не зависят от того, каким компонентам приписаны обозначения А, В и С. Такие модели были названы симметричными [128, 132, 133]. Были предложены также несимметричные модели, результаты расчета по которым зависят от нумерации компонентов. Среди них наиболее распространена модель Тупа [145], поскольку в том случае, когда все три граничные системы регулярны, она (как и модели Муггиану и Кёлера) является точной. Геометрическая интерпретация этой модели представлена на Рисунке 24,в, а ее аналитическое выражение имеет следующий вид [133]:

$$G_{ABC}^E = \frac{x_B}{1-x_A} \Delta G_{AB}^E(x_A; 1-x_A) + \frac{x_C}{1-x_A} \Delta G_{AC}^E(x_A; 1-x_A) + (x_B + x_C)^2 \cdot \Delta G_E^{BC} \left( \frac{x_B}{x_B + x_C}; \frac{x_C}{x_B + x_C} \right). \quad (37)$$

Вклад двойной системы В–С имеет такой же вид, как и в формуле Кёлера (36), поэтому в литературе метод Тупа иногда называют методом Тупа-Кёлера [146]. Несимметричные модели находят применение в тех случаях, когда взаимодействия в двух граничных двойных системах (например, А–В и А–С) существенно отличаются от взаимодействий в третьей системе (В–С), в частности, когда в системах А–В и А–С наблюдается сильное отклонение от идеальности, а система В–С регулярна или даже идеальна [133].

Предложен ряд других методик предсказания свойств тройных и многокомпонентных систем [128, 147]. Однако на практике результаты, полученные с их помощью, обычно близки между собой и с результатами использования рассмотренных выше подходов [148, 149].

Все рассмотренные в настоящем разделе методы не являются строгими и дают лишь приближенные результаты. При наличии результатов экспериментального или теоретического исследования тройных систем к результату расчета по формулам (34, 35, 36, 37) можно добавить дополнительный член:

$$\Delta G_{ABC}^E = \Delta G_{ABC}^E(\text{calc}) + x_A x_B x_C (L_{ABC}^0 x_A + L_{ABC}^1 x_B + L_{ABC}^2 x_C) \quad (38)$$

(использованы обозначения, принятые в документации к системе Thermo-Calc® [150]). Его обычно называют «поправкой на тройные взаимодействия». При недостатке данных можно принять  $L_{ABC}^0 = L_{ABC}^1 = L_{ABC}^2$ ; с другой стороны, можно использовать и более высокую степень разложения. Параметры (38) могут зависеть от температуры согласно (6).

## II.5. Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных показал:

1. Диаграммы состояния двойных систем, ограничивающих тройные системы Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, установлены достаточно надежно. Уточнения требует граница ГЦК-твердого раствора на основе палладия в системе Pd–Sn при температурах ниже 900 °С и возможность реализации в данной системе низкотемпературных фаз  $\alpha$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>,  $\beta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> и  $\delta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>.
2. Для всех двойных систем в литературе имеется термодинамическое описание, однако по ряду причин применить их в существующем виде при моделировании фазовых равновесий в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn невозможно. Расчет одной из систем – Au–Pd – выполнен довольно давно [8], а термодинамические свойства системы исследовались гораздо позже. Для учета имеющихся на настоящий момент экспериментальных термодинамических данных описание системы Au–Pd следует выполнить заново. В системе Cu–Sn для олова в ГЦК-фазе выбраны параметры стабильности, не соответствующие параметрам стабильности этого элемента в других граничных двойных системах – Pd–Sn и Au–Sn. При расчетах двойных систем Au–Sn, Cu–Sn и Pd–Sn использованы разные модели описания фаз с родственными структурами NiAs и Ni<sub>2</sub>In. Расчет системы Pd–Sn был выполнен без учета фазы Pd<sub>5</sub>Sn<sub>7</sub>.
3. Тройные системы Pd–Au–Sn и Pd–Cu–Sn исследованы фрагментарно. Имеющие данные по фазовым равновесиям содержат ошибки и противоречат правилу фаз Гиббса. Достоверные термодинамические расчеты тройных систем отсутствуют.



## III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### III.1. Методика эксперимента

#### III.1.1. Исходные материалы

Для приготовления сплавов использовали золото гранулированное (99,9 % масс), палладий прокат (99,95 %), медь (99,95 %) и олово (99,95 %) в виде стружки. Для удаления окисной пленки медная стружка предварительно обрабатывалась соляной кислотой, после чего промывалась дистиллированной водой и высушивалась.

#### III.1.2. Приготовление сплавов

Сплавы массой 1 г готовили методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в электродуговой печи МАМ 1 Buehler в атмосфере аргона, очищенного предварительной плавкой геттера (титана). С целью получения однородных по составу образцов сплавы переплавляли три раза; после каждой плавки их переворачивали. Угар полученных сплавов определялся путем взвешивания и не превышал 1,2 вес.%.

Для достижения равновесного состояния приготовленные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах сопротивления с последующей закалкой в холодную воду. Сплавы отжигали при 500 °С в течение 1100 ч, при 800 °С – в течение 900 ч.

#### III.1.3. Методы исследования

##### *III.1.3.1. Микроструктурный анализ*

Для исследования микроструктуры равновесные сплавы запрессовывали в термопластичную электропроводящую смолу на установке SimpliMet 1000 (Buehler GmbH) или заливали в обоймах сплавом Вуда. После этого образцы шлифовали на наждачных бумагах и полировали алмазными пастами различной зернистости.

Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss). Съемку осуществляли в вакууме с остаточным давлением  $10^{-7}$  Па при ускоряющем напряжении 20 кВ. С целью увеличения контрастности изображения использовался детектор обратно рассеянных электронов Q-BSD.

### ***III.1.3.2. Энергодисперсионный микроанализ (ЭДМА)***

Составы сплавов, а также содержание элементов в фазах этих сплавов определяли методом энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащённом энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments). Съёмку осуществляли в вакууме с остаточным давлением  $10^{-7}$  Па при ускоряющем напряжении 20 кВ. Обработка полученных результатов проводилась на ЭВМ при помощи программного обеспечения «INCA» методом XPP, который учитывает поправки на атомный номер и эффект поглощения. Состав каждой фазы получен в результате обработки методами математической статистики трех измерений состава этой фазы. Состав образца определялся в результате статистической обработки спектров, набранных с площади трех участков поверхности. Стандартная ошибка определения состава в данной методике составляет  $\pm 2$  отн. % [151].

Составы сплавов, определенные методом ЭДМА, отличались от шихтовых составов не более чем на 2 ат. %.

### ***III.1.3.3. Метод рентгеновской дифракции на порошке***

Большая часть синтезированных образцов была исследована методом рентгеновской дифракции на порошке. В зависимости от структуры сплава порошок получали либо растиранием кусочков сплавов в агатовой ступке агатовым пестиком, либо напильником сплавов алмазными надфилями. В результате на рентгенограммах образцов всегда присутствовала линия  $2\theta = 44,01^\circ$  – самая интенсивная линия на дифрактограмме фазы со структурой алмаза. Для снятия механических напряжений порошки в никелевых конвертах помещали в вакуумированные кварцевые ампулы и отжигали при соответствующих температурах в течение трех часов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили путем снятия дифрактограмм с порошка на аппарате «ДРОН-4» на монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$  излучении (графитовый монохроматор, интервал углов  $2\theta = 20^\circ\text{--}100^\circ$ , шаг –  $0,1^\circ$ , время экспозиции – 10 секунд на точку), а также на порошковом автодифрактометре «STOE STADI P» в геометрии на пропускание (Ge-монохроматор, излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , линейный PSD, интервал углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ , шаг  $0,01^\circ$ , время экспозиции – 10 секунд на точку).

Расшифровка полученных рентгенограмм, расчет параметров ячеек и графическое представление рентгенограмм производили с помощью программ STOE WinXPOW, Version 2.24 [152] и FullProf Suite Program (1.00), Version Feb-2007 [153].

Индексирование рентгенограмм новых тройных соединений, определение сингонии и систематических погасаний проводилось по интенсивным отражениям с помощью программы «TREOR». Для этих соединений в базе данных ICSD-2011-1 с помощью программы FindIt

(версия 1.7.2) был проведен поиск структурного прототипа. Исходные координаты атомов новой структуры Pd<sub>2</sub>CuSn были найдены методом Монте-Карло в варианте симулированного отжига с использованием программы FOX [154]. Уточнение кристаллических структур тройных соединений по порошковым рентгенограммам выполнялось методом Ритвельда [155] с применением программ FULLPROF [153] и MRIA [156]. Для оценки правильности уточнения структуры были использованы следующие факторы достоверности:  $\chi^2$ , взвешенный фактор  $R_w$ , профильный фактор  $R_p$ , весовой профильный фактор  $R_{wp}$ , ожидаемый взвешенный профильный фактор  $R_{exp}$  и брэгговский фактор  $R_B$  [157].

Графическое представление структур было выполнено при помощи программы Diamond [158].

#### ***III.1.3.4. Метод рентгеновской дифракции на монокристалле***

Для рентгеноструктурного анализа (РСА) методом монокристалла механически были выделены несколько кристаллов, среди которых при помощи поляризационного микроскопа были выбраны монокристаллы.

Набор дифракционных отражений был получен при комнатной температуре на четырехкружном рентгеновском автодифрактометре CAD-4 ("Enraf Nonius") с графитовым монохроматором и точечным сцинтилляционным детектором, монохроматизированное излучение (AgK $\alpha$ ). Поправка на поглощение вводилась после  $\psi$ -сканирования. Первичная обработка массива экспериментальных дифракционных данных проводилась с использованием комплекса программ WinGX. Определение мотива структуры выполнялось с помощью программы SHELXS97, а уточнение позиционных параметров и определение анизотропных тепловых параметров — по программе SHELXL [159]. Точность определения концентрации атомов в подрешетках оценивается в  $\pm 5$  ат. %.

#### ***III.1.3.5. Дифференциально-термический анализ (ДТА)***

Температуры фазовых переходов определяли методом дифференциально-термического анализа на установке-термоанализаторе «Jupiter STA 449 F1» (NETZSCH-GERAETEBAU GmbH). Исследуемый образец и эталон в корундовых тиглях помещали в платиново-родиевые печи. Датчиками температуры служили струнные платино-родиевые термопары с содержанием родия 10%. Нагрев образцов осуществлялся в атмосфере гелия высокой чистоты ( $p = 10^5$  Па) при постоянной скорости 20 °С /мин. Точность определения температуры составляла  $\pm 1$  °С.

#### ***III.1.3.6. Программы, использованные при расчете диаграмм состояния***

Для термодинамического моделирования и расчета фазовых равновесий в двойных, тройных системах и системах более высоких порядков существует несколько программных

продуктов [160]. В настоящей работе использовался пакет программ Thermo-Calc® S (версия 5.0), разработанное компанией Thermo-Calc Software [150] (Стокгольм, Швеция). Эта программа предназначена для выполнения расчетов фазовых равновесий и термодинамических свойств в многокомпонентных системах (до 40 элементов). В качестве исходных данных для каждой фазы используется функция  $GHSE(x, T)$ , представляющая собой энергию Гиббса компонента в этой фазе, отсчитанную от энтальпии компонента, взятого в его стандартном состоянии при стандартной температуре [47, 146].

Для описания твердых растворов в двойных системах возможно использование полиномов Редлиха-Кистера (Раздел II.4.2.1) до девятой степени. При работе с трехкомпонентными системами можно выбрать метод экстраполяции свойств двойных систем Муггиану, Кёлера или Тула-Кёлера (Раздел II.4.3), при этом для описания тройных взаимодействий в каждом методе предусмотрено не более трех параметров взаимодействия (уравнение (38)). В многоподрешеточных моделях (Раздел II.4.2.2) можно выбирать число подрешеток, их стехиометрические коэффициенты и компоненты, заселяющие подрешетки. Для упорядочивающихся фаз в программе реализована модель, позволяющая создавать единое описание для упорядоченной и соответствующей ей неупорядоченной фазы (Раздел II.4.2.3). Возможен учет нехимического вклада (например, магнитного упорядочения) в энергию Гиббса. Кроме того, реализован ряд других моделей, например, модель ассоциированных растворов (Раздел II.4.2.1), модифицированная квазихимическая теория для расплавов, модель идеальных газов.

В данной диссертационной работе использовались несколько модулей программы Thermo-Calc®. В модуле SYS осуществлялось общее управление программой, модуль DAT использовался для работы с базами данных (выбор компонентов системы и чтение значений параметров). В модуле GIBBS ENERGY SYSTEM вносились изменения описания моделей фаз. Модуль POLY по фиксированному набору параметров моделей фаз позволяет производить расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий при заданных условиях. Для стандартных расчетов, например для расчета поверхности ликвидуса в трехкомпонентных системах, удобно использовать вспомогательный модуль TERN. Графическое представление результатов расчета осуществлялось с помощью постпроцессора POST модуля POLY.

Для нахождения параметров моделей, как правило, использовалась оптимизация описаний экспериментальных данных с помощью модуля PARROT программной системы Thermo-Calc®. Поиск начальных приближений, которые принципиально важны для достижения сходимости расчета, осуществлялся методом проб и ошибок. Для некоторых параметров получить оптимизированное решение с помощью PARROT оказалось невозможно из-за плохой сходимости расчета. Для них приходилось ограничиться оценкой или подбором методом проб и ошибок физически разумных значений. Полное описание возможностей программного обеспечения Thermo-Calc® приведено в руководстве по применению [146].

## III.2. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системах Pd–Sn, Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn

Как показал анализ имеющихся литературных данных, диаграмма состояния двойной системы Pd–Sn требует уточнения. Следовало определить, действительно ли растворимость олова в палладии не зависит от температуры, подтвердить или опровергнуть существование в этой системе трех низкотемпературных модификаций фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn ( $\alpha$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>,  $\beta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> и  $\delta$ Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>), а также, с целью обнаружения фазы с тетрагонально-искаженной ГЦК-ячейкой, дополнительно исследовать часть фазовой диаграммы при содержании олова от 15 до 25 ат.%.

Тройные системы Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn изучали при температурах 500 °С и 800 °С до содержания олова 50 ат.%. Наиболее досконально исследовалась область твердых растворов на основе ГЦК-компонентов, фазы, находящиеся в равновесии с этим твердым раствором, и взаимная растворимость соединений со структурами семейства NiAs.

### III.2.1. Система Pd–Sn

Для исследования системы Pd–Sn было синтезировано восемь сплавов. Составы сплавов, а также результаты их исследования приведены в Таблицах 8, 9 и на Рисунке 25. Сплавы ПО1, ПО2, ПО7 и ПО8 отжигали при 500 °С, сплавы ПО1, ПО2, ПО3, ПО4, ПО5 и ПО6 при 800 °С.

Рентгенограммы отожженных при двух температурах образцов ПО1 состава Pd<sub>82</sub>Sn<sub>18</sub> (ПО7), оказались идентичными: на них присутствовали две системы отражений, принадлежащих твердому раствору олова в палладии ( $\alpha$ -фаза) и фазе Pd<sub>3</sub>Sn (Рисунок 26, Таблица 8). Согласно результатам энергодисперсионного микроанализа, содержание олова в твердом растворе на основе палладия как при 500, так и при 800 °С составило 15,5 ат.% (Таблица 9).

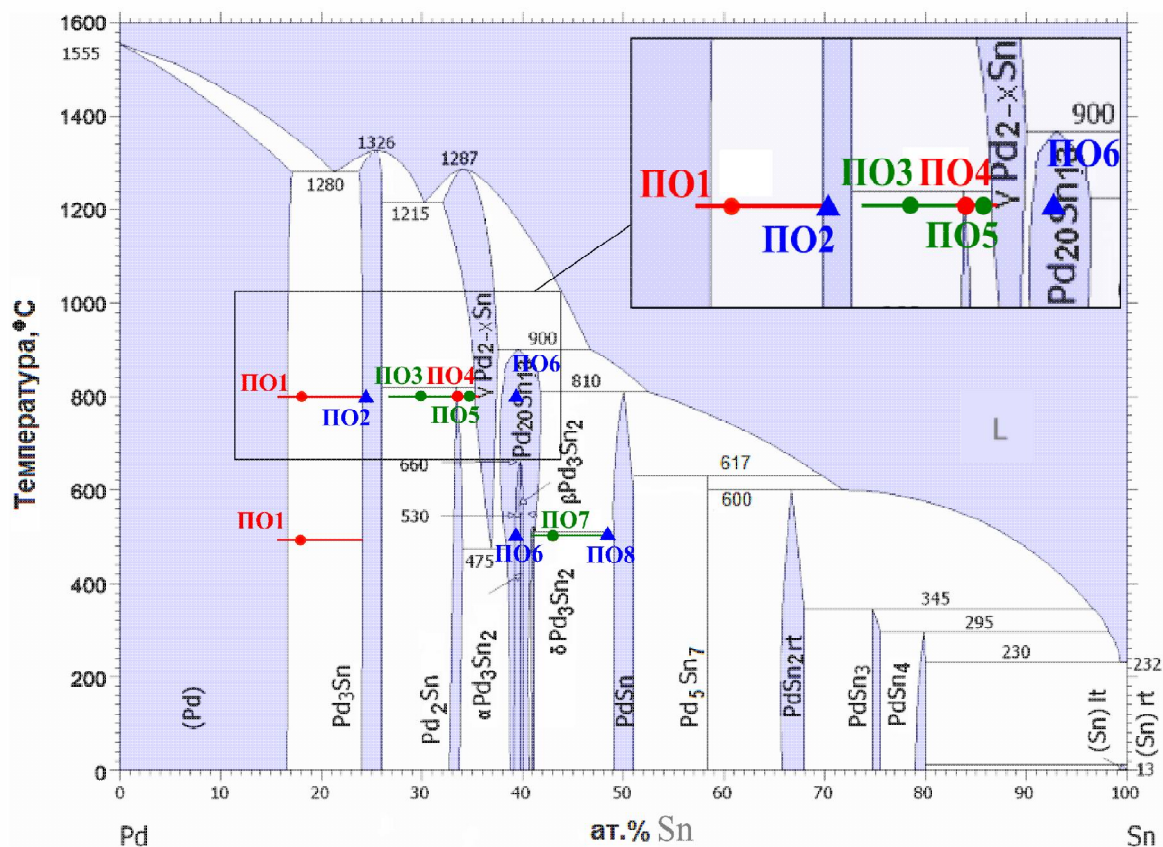


Рисунок 25. Составы сплавов системы Pd–Sn и результаты их исследования

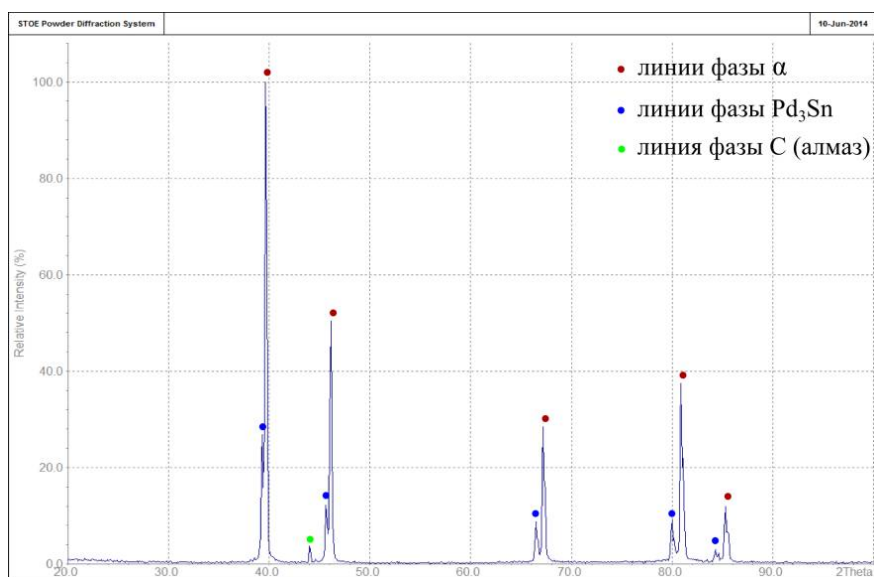


Рисунок 26. Рентгенограмма образца ПО1, отожженного при 800 °С

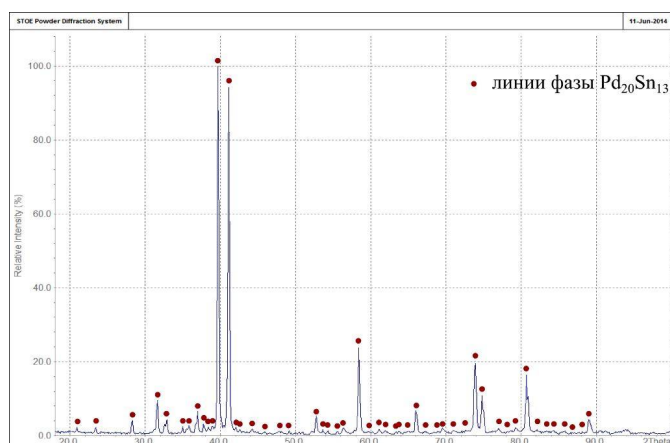
На рентгенограммах сплава состава Pd60Sn40 (ПО6) при 500 и 800 °С присутствовали рефлексы, соответствующие структуре только одного соединения – Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> (Рисунок 27,а). Микроструктура сплава также иллюстрирует его однофазность (Рисунок 27,б).

Таблица 8. Результаты РФА сплавов системы Pd–Sn

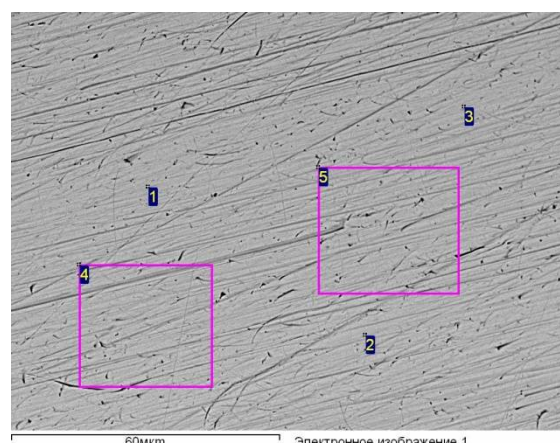
№ сплава	Состав сплава по шихте, ат.%		Температура отжига, °С	Фаза	Структурный тип	Параметры ячейки, Å		
	Pd	Sn				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ПО1	82	18	500	$\alpha$	Cu	3,9716(4)	–	–
				Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9380(6)	–	–
			800	$\alpha$	Cu	3,9727(8)	–	–
				Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9365(5)	–	–
ПО2	75	25	800	Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9739(5)	–	–
ПО3	70	30	800	Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9689(14)	–	–
				Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,084(4)	5,6338(1)	4,2966(11)
ПО4	67	33	800	Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	–	–	–
				$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	8,086(3)	5,6442(14)	4,3078(10)
ПО5	65	35	800	Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,087(6)	5,641(3)	4,3096(3)
				$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	–	–	–
ПО6	60	40	500	Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	Ni <sub>13</sub> Ga <sub>3</sub> Ge <sub>6</sub>	8,7977(3)	–	16,9830(9)
			800	Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	Ni <sub>13</sub> Ga <sub>3</sub> Ge <sub>6</sub>	8,7961(4)	–	16,9831(7)
ПО7	58	42	500	Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	Ni <sub>13</sub> Ga <sub>3</sub> Ge <sub>6</sub>	8,7981(1)	–	–
				PdSn	MnP	6,3140(16)	3,8675(2)	6,1235(8)
ПО8	50	50	500	PdSn	MnP	6,330(4)	6,126(4)	3,901(8)

Таблица 9. Результаты ЭДМА сплавов системы Pd–Sn

№ сплава	Состав сплава по шихте, ат.%		Температура отжига, °С	Фаза	Состав фазы, ат.%	
	Pd	Sn			Pd	Sn
ПО1	82	18	500	$\alpha$	84,5	15,5
				Pd <sub>3</sub> Sn	75,8	24,2
			800	$\alpha$	84,6	15,4
				Pd <sub>3</sub> Sn	75,2	24,8
ПО2	75	25	800	Pd <sub>3</sub> Sn	75,8	24,2
ПО3	70	30	800	Pd <sub>3</sub> Sn	73,3	26,7
				Pd <sub>2</sub> Sn	66,4	33,6
ПО4	67	33	800	Pd <sub>2</sub> Sn	65,9	34,1
				$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	64,2	35,8
ПО5	65	35	800	Pd <sub>2</sub> Sn	66,8	33,2
				$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	63,1	36,9
ПО6	60	40	500	Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	61,0	39,0
			800	Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	62,0	38,0
ПО7	58	42	500	Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	59,8	40,2
				PdSn	51,4	48,6
ПО8	50	50	500	PdSn	51,6	48,4



(а)



(б)

Рисунок 27. Рентгенограмма (а) и микроструктура (б) образца ПО6, отожженного при 500 °С

Микроструктура сплава состава Pd58Sn42 (ПО7) после отжига при 500 °С показана на Рисунке 28,а. Видно, что состав сплава соответствует двухфазной области. По данным РФА, на его рентгенограмме присутствуют линии соединений Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> и PdSn (Рисунок 28,б). Состав



сплава ПО8 по результатам энергодисперсионного микроанализа мало отличался от состава шихты (Таблица 9). Микроструктура этого сплава была однофазной, а на рентгенограмме присутствовала одна система отражений, соответствующая структуре соединения PdSn.

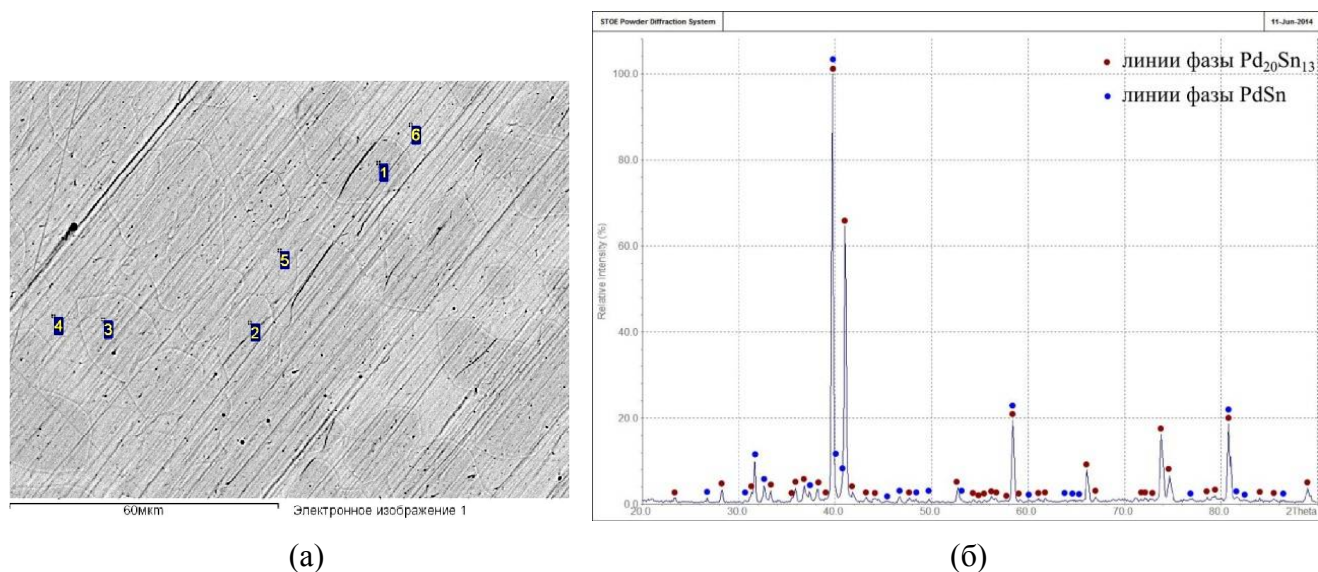


Рисунок 28. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) образца ПО7, отожженного при 500 °С

Сплавы ПО2-ПО5 исследовали после отжига при 800 °С. Как показали результаты рентгенофазового анализа, в образце ПО2 состава Pd75Sn25 присутствовала фаза Pd<sub>3</sub>Sn, в образце ПО3 состава Pd70Sn30 – соединения Pd<sub>3</sub>Sn и Pd<sub>2</sub>Sn, в образцах ПО4 (Pd67Sn33) и ПО5 (Pd65Sn35) – Pd<sub>2</sub>Sn и  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn. Параметры решеток соответствующих фаз приведены в Таблице 9, рентгенограмма образца ПО5 – на Рисунке 29.

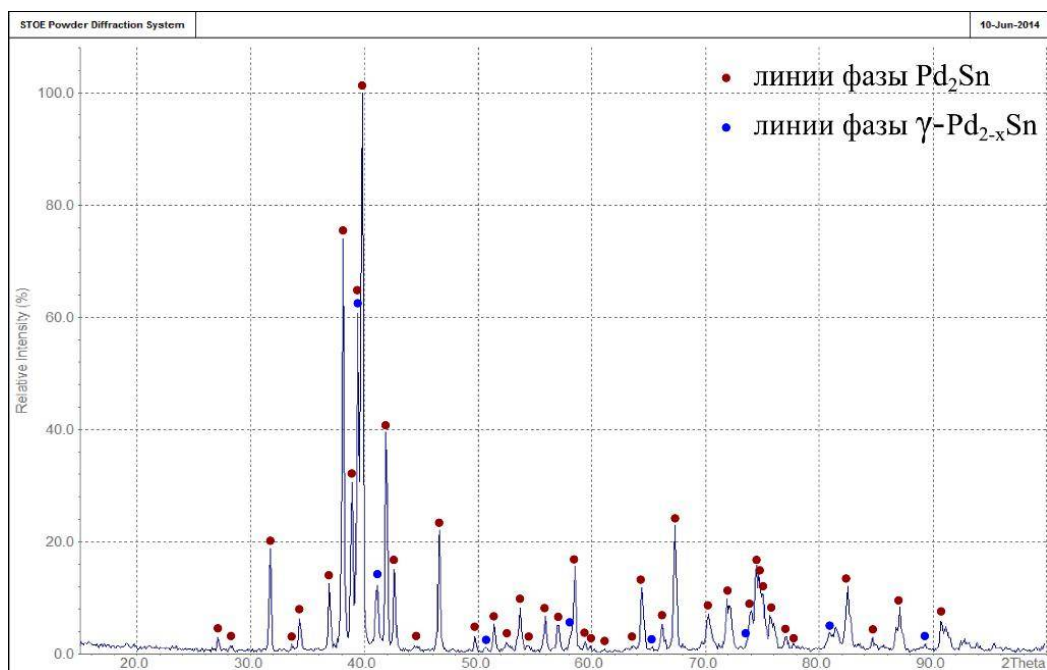


Рисунок 29. Рентгенограмма образца ПО5, отожженного при 800 °С

### III.2.2. Система Pd–Cu–Sn

Для изучения фазовых взаимодействий в системе Pd–Cu–Sn было синтезировано 68 сплавов. Чтобы избежать их подплавления во время изотермического отжига, ряд сплавов перед проведением отжига исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) (Таблица 10). Полученные данные о температурах плавления этих сплавов позволили определить составы образцов, пригодных для исследования при 500 (Рисунок 30,а) и 800 °С (Рисунок 30,б).

Таблица 10. Результаты ДТА сплавов системы Pd–Cu–Sn

№ сплава	Состав образца по шихте, ат.%			Температура солидус, °С	Температура ликвидус, °С
	Pd	Cu	Sn		
42	3	85	12	776	813
12	10	55	35	571	742
35	10	70	20	782	822
8	15	60	25	800	821
4	15	70	15	817	879
11	25	40	35	758	824

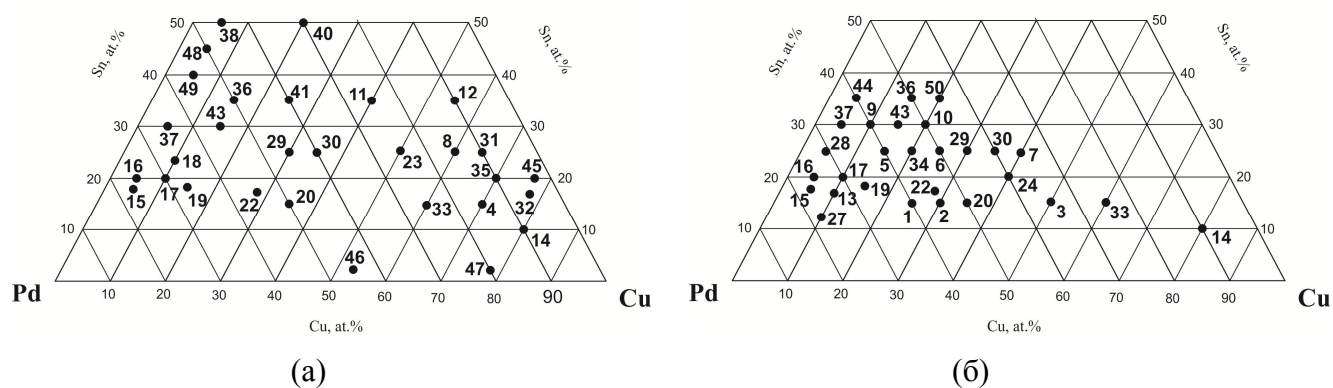


Рисунок 30. Составы образцов, исследованных (а) – при 500 °С; (б) – при 800 °С

Сплавы изучали методами микроструктурного анализа, энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА), рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа. На основании результатов исследования построены изотермические сечения системы Pd–Cu–Sn при 500 и 800 °С до содержания олова 50 ат.%, определены структуры новых тройных соединений, реализующихся в системе, а также

установлены температуры плавления сплавов, принадлежащих области ГЦК-твердого раствора на основе палладия и меди.

### III.2.2.1. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 500 °С

Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 500 °С до содержания олова 50 ат.% представлено на Рисунке 31. Из рисунка видно, что ГЦК-компоненты данной системы образуют между собой  $\alpha$ -твердый раствор, область существования которого прерывается равновесиями с участием фазы  $\beta$ -CuPd со структурой CsCl, проникающей в тройную систему до ~2 ат.% Sn. Растворимость олова в  $\alpha$ -фазе максимальна на стороне Pd–Sn изотермического треугольника и минимальна (~1 ат.%) при содержании меди 85÷98 ат.%. На стороне Cu–Sn растворимость олова в меди составляет 9,7 ат.%.

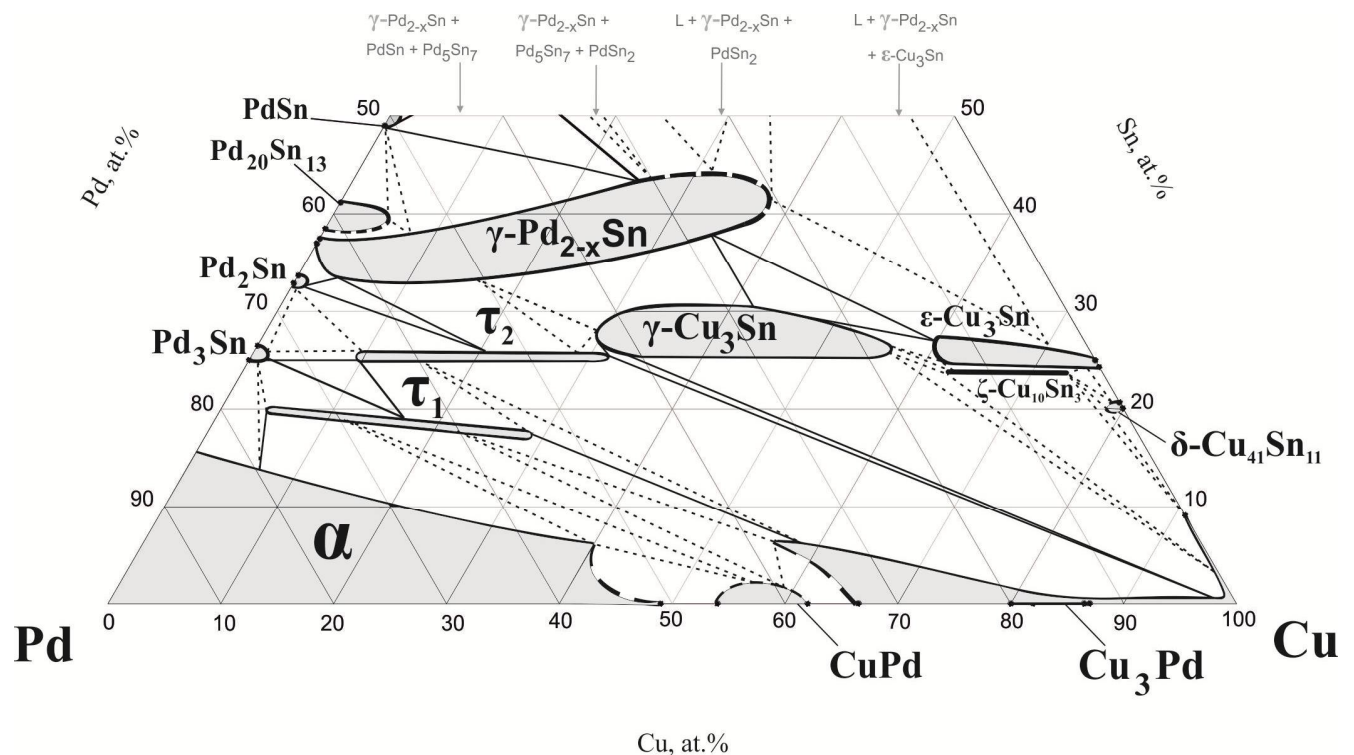


Рисунок 31. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 500 °С

В области, богатой палладием, в системе Pd–Cu–Sn при 500 °С существует тройное соединение  $\tau_1$ . Оно реализуется в интервале составов от 4 до 29 ат.% Cu, при этом по мере увеличения содержания меди концентрация олова в нем уменьшается от ~20 до ~17 ат.% Sn. Структура этого соединения принадлежит группе симметрии  $I4/mmm$ . Определение структурного типа  $\tau_1$ -фазы описано в Разделе III.2.2.3. Со стороны Cu–Sn при 20 ат.% Sn в тройную систему до ~2 ат.% Pd проникает фаза  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> с собственной структурой Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>.

При содержании олова от 24 до 32 ат.% в системе Pd–Cu–Sn установлено существование областей гомогенности пяти фаз: фазы на основе соединения Pd<sub>3</sub>Sn, тройной фазы,

обозначенной на Рисунке 31 как  $\tau_2$ , и трех фаз на основе соединений медно-оловянной системы –  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn,  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn и  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>. Фаза Pd<sub>3</sub>Sn со структурой AuCu<sub>3</sub> растворяет в себе не более 2 ат.% Cu. Тройная фаза  $\tau_2$  с собственной структурой существует вдоль изоконцентраты олова 25 ат.% от 9 до 33 ат.% Cu. Фаза  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn со структурой BiF<sub>3</sub> реализуется в интервале составов от ~18 до ~43 ат.% Pd и имеет довольно широкую область гомогенности по олову (~6 ат.%). Фаза  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn растворяет в себе 14 ат.% Pd, по мере увеличения содержания палладия ее область гомогенности несколько расширяется. Практически вплотную к нижней границе области гомогенности фазы  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn от 4 до 14 ат.% Pd примыкает фаза  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>, существующая в граничной двойной системе Cu–Sn при температуре выше 582 °С.

При содержании олова более 25 ат.% на изотермическом сечении со стороны системы Pd–Sn в твердофазных равновесиях участвуют четыре фазы: Pd<sub>2</sub>Sn,  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> и PdSn. Фазы Pd<sub>2</sub>Sn и PdSn со структурами типа Co<sub>2</sub>Si и MnP соответственно, практически не растворяют медь; область гомогенности фазы Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> с собственной структурой существует до ~5 ат.% Cu, область гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn – как минимум, до 38 ат.% Cu (дальнейшее распространение фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn в тройную систему ограничивается появлением жидкой фазы). Как видно из Рисунка 31, область гомогенности фазы на основе соединения  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn со структурой Ni<sub>2</sub>In сначала расширяется в сторону идеального стехиометрического состава (Pd,Cu):Sn = 2:1, а затем оказывается направленной к составу изоструктурной ей фазы  $\eta$ -Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub>, существующей в двойной системе Cu–Sn.

Перед исследованием трехкомпонентных образцов системы Pd–Cu–Sn, содержащих  $\alpha$ -твердый раствор, был проведен микроструктурный, рентгенофазовый и энергодисперсионный анализ двух сплавов палладия с медью (ПМ1 и ПМ2) и одного сплава олова с медью (МО1) (Таблицы 11, 12). Составы первых двух сплавов соответствовали областям гомогенности упорядоченных фаз, существующих при температуре настоящего исследования на равновесной диаграмме состояния системы Cu–Pd (Рисунок 4). Как и следовало ожидать, микроструктура этих двух сплавов была однофазной, состав фазы в каждом образце соответствовал составу шихты, а на рентгенограммах присутствовали линии, соответствующие фазам  $\beta$ -CuPd (тип CsCl) (ПМ1) и Cu<sub>3</sub>Pd (Cu<sub>3</sub>Au) (ПМ2). Параметры решеток соответствующих фаз приведены в Таблице 12.

Структура образца состава Cu<sub>86</sub>Sn<sub>14</sub> (МО1) оказалась двухфазной (Рисунок 32,а). По его рентгенограмме были определены параметры решетки ГЦК-твердого раствора и фазы  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>, обладающей собственной структурой (Таблица 12). Содержание олова в ГЦК-твердом растворе по результатам ЭДМА составило 9,7 ат.% (Таблица 11).

Таблица 11. Результаты РФА образцов системы Pd–Cu–Sn, отожженных при 500 °С

№ сплава	Состав сплава по шихте, ат.%			Число фаз	Фаза	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
	Pd	Cu	Sn				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ПМ1	42	58	–	1	β-CuPd	CsCl	2,9661(6)	–	–
ПМ2	16	84	–	1	Cu <sub>3</sub> Pd	Cu <sub>3</sub> Au	3,6689(9)	–	–
МО1	–	86	14	2	α	Cu	3,6850(14)	–	–
					δ-Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	17,946(5)	–	–
4	15	70	15	2	α	Cu	3,6263(4)	–	–
					γ-Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,1691(4)	–	–
7	35	40	25	2	α	Cu	3,6144(5)	–	–
					γ-Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,2045(4)	–	–
8	15	60	25	2	ζ-Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	7,3791(2)	–	7,966(3)
					γ-Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,111(5)	–	–
11	25	40	35	3	ε-Cu <sub>3</sub> Sn <sup>(a)</sup>	Cu <sub>3</sub> Sn	–	–	–
					γ-Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,1918(7)	–	–
					γ-Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,312(1)	–	5,3865(9)
12	10	55	35	2	ε-Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn	5,518(3)	4,738(15)	4,3213(8)
					γ-Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,2565(9)	–	5,2234(10)
14	10	80	10	2	α	Cu	3,6272(5)	–	–
					γ-Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,1744(7)	–	–
15	77	5	18	3	α	Cu	3,9277(8)	–	–
					τ <sub>1</sub>	На основе In	2,8717(2)	–	3,7152(11)
					Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9662(10)	–	–
16	75	5	20	1	τ <sub>1</sub>	На основе In	2,8711(3)	–	3,7205(14)
17	70	10	20	2	α	Cu	3,9710(9)	–	–
					τ <sub>1</sub>	На основе In	2,8797(9)	–	3,680(3)

18	67	10	23	3	$\tau_1$	На основе In	2,8766(5)	–	3,7188(14)
					Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9679(10)	–	–
					$\tau_2^{(a)}$	Pd <sub>2</sub> CuSn	–	–	–
19	67	15	18	2	$\alpha$	Cu	3,8506(14)	–	–
					$\tau_1$	На основе In	2,8770(7)	–	3,6862(24)
					CuPd	CsCl	3,0099(12)	–	–
20	50	33	17	3	$\alpha$	Cu	3,67318(16)	–	–
					$\tau_1$	На основе In	2,8726(2)	–	3,5339(11)
					$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn <sup>(a)</sup>	–	–	–
23	25	50	25	1	$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,1452(6)	–	–
29	45	30	25	1	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,984(3)	5,9237(8)	4,5279(2)
30	40	35	25	3	$\alpha^{(a)}$	Cu	–	–	–
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,2194(16)	–	–
					$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,977(6)	5,918(6)	4,528(3)
31	10	65	25	1	$\varepsilon$ -Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn	5,536(3)	4,759(2)	4,385(12)
32	5	78	17	2	$\alpha$	Cu	3,6642(3)	–	–
					$\zeta$ -Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	7,377(9)	–	7,947(2)
33	25	60	15	2	$\alpha$	Cu	3,6144(5)	–	–
					$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,946(2)	5,910(16)	4,527(1)
35	10	75	15	2	$\alpha$	Cu	3,6415(10)	–	–
					$\zeta$ -Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	7,4086(16)	–	8,0084(17)
36	55	10	35	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,3699(10)	–	5,5652(3)
37	65	5	30	2	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	9,083(3)	5,9210(7)	4,5330(15)
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,088(3)	5,6445(15)	4,3010(9)
38	45	5	50	3	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,228(5)	–	5,364(3)
					PdSn	MnP	6,3284(14)	6,1369(8)	3,8892(6)
					Pd <sub>5</sub> Sn <sub>7</sub> <sup>(a)</sup>	Pd <sub>5</sub> Sn <sub>7</sub>	–	–	–

40	30	20	50	2	PdSn <sub>2</sub>	PdSn <sub>2</sub>	6,456(9)	6,456(9)	12,149(2)
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,2884(16)	–	5,326(4)
41	40	25	35	2	$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,2165(10)	–	–
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,3525(9)	–	5,503(2)
43	55	15	30	3	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,992(4)	5,9368(5)	4,5353(2)
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,087(4)	5,626(3)	4,3154(2)
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,373(6)	–	5,683(2)
45	3	77	20	2	$\alpha$	Cu	3,6834(13)	–	–
					$\zeta$ -Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	7,351(3)	–	7,902(4)
46	45	52	3	2	CuPd	CsCl	2,9992(6)	–	–
					$\alpha$	Cu	3,7229(7)	–	–
47	15	83	2	2	$\alpha$	Cu	3,6359(2)	–	–
					$\tau_2$ <sup>(a)</sup>	Pd <sub>2</sub> CuSn	–	–	–
48	50	5	45	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,362(5)	–	5,571(2)
					PdSn	MnP	6,3320(2)	6,312(3)	3,8857(15)
49	55	5	40	2	Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	Ni <sub>13</sub> Ga <sub>3</sub> Ge <sub>6</sub>	8,764(2)	–	16,810(9)
					PdSn <sup>(a)</sup>	MnP	–	–	–

(a) Количество фазы в образце недостаточно для определения параметров ячейки

Таблица 12. Результаты ЭДМА сплавов системы Pd–Cu–Sn, отожженных при 500 °С

№ сплава	Состав сплава по шихте, ат.%			Число фаз	Фаза	Состав фазы, ат.%		
	Pd	Cu	Sn			Pd	Cu	Sn
ПМ1	42	58	–	1	$\beta$ -CuPd	42,9	57,1	–
ПМ2	16	84	–	1	Cu <sub>3</sub> Pd	15,3	84,7	–
МО1	–	86	14	2	$\alpha$	–	90,3	9,7
					$\delta$ -Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>	–	77,7	22,3
4	15	70	15	2	$\alpha$	0,9	97,2	1,9
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	27,6	47,7	24,7
7	35	40	25	2	$\alpha$	1,1	98,5	0,4
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	37,4	37,5	25,1
8	15	60	25	2	$\zeta$ -Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	12,5	63,3	24,2
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	17,9	55,7	26,4
11	25	40	35	3	$\varepsilon$ -Cu <sub>3</sub> Sn	14,3	58,6	27,1
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	27,6	41,6	30,8
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	27,6	34,8	37,6
12	10	55	35	2	$\varepsilon$ -Cu <sub>3</sub> Sn	4,2	69,1	26,7
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	22,1	38,0	39,9
14	10	80	10	2	$\alpha$	0,8	97,3	1,9
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	27,5	48,4	24,1
15	77	5	18	3	$\alpha$	79,8	6,2	14,0
					$\tau_1$	76,4	4,1	19,5
					Pd <sub>3</sub> Sn <sup>(a)</sup>	–	–	–
16	75	5	20	1	$\tau_1$	76,0	4,7	19,3
17	70	10	20	2	$\alpha$ <sup>(b)</sup>	65,2	21,4	13,4
					$\tau_1$	72,1	8,8	19,1
18	67	10	23	3	$\tau_1$	64,6	16,3	19,1
					Pd <sub>3</sub> Sn	74,3	1,8	23,9
					$\tau_2$	67,4	9,3	23,3
19	67	15	18	3	$\alpha$	~58	~33	~9
					$\tau_1$	70,1	10,9	19,0
					$\beta$ -CuPd	–	–	–
20	50	33	17	3	$\alpha$	35,4	58,3	6,3
					$\tau_1$	53,4	29,4	17,2
					$\tau_2$ <sup>(a)</sup>	–	–	–
23	25	50	25	1	$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	23,6	50,5	25,9
29	45	30	25	1	$\tau_2$	46,3	28,8	24,9



30	40	35	25	3	$\alpha$	1,5	98,2	0,3
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	43,6	32,4	24,0
					$\tau_2$	43,5	30,5	26,0
31	10	65	25	1	$\varepsilon$ -Cu <sub>3</sub> Sn	8,8	65,4	25,8
32	5	78	17	2	$\alpha$	0,3	93,0	6,7
					$\zeta$ -Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	8,0	69,2	22,8
33	25	60	15	2	$\alpha$	3,5	95,6	0,9
					$\tau_2$	41,4	34,8	23,8
35	10	75	15	2	$\alpha$	0,6	94,3	5,1
					$\zeta$ -Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	13,8	62,0	24,2
36	55	10	35	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	53,2	9,7	37,1
37	65	5	30	2	$\tau_2$	64,6	11,3	24,1
					Pd <sub>2</sub> Sn	67,8	0,5	31,7
38	45	5	50	3	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	31,3	25,4	43,3
					PdSn	51,8	0,0	48,2
					Pd <sub>5</sub> Sn <sub>7</sub>	38,0	6,4	55,6
40	30	20	50	2	PdSn <sub>2</sub>	34,5	1,5	64,0
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	28,8	27,8	43,4
41	40	25	35	2	$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	36,3	32,4	31,3
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	44,9	20,0	35,1
43	55	15	30	3	$\tau_2$	54,4	20,7	24,9
					Pd <sub>2</sub> Sn	67,0	1,2	31,8
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	62,8	3,6	33,6
45	3	77	20	2	$\alpha$	0,3	90,1	9,7
					$\zeta$ -Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>	3,4	73,4	23,2
46	45	52	3	2	CuPd	43,0	55,0	2,0
					$\alpha$	50,0	43,4	4,6
47	15	83	2	2	$\alpha$	15,8	83,4	0,8
					$\tau_2$	50,5	25,9	24,6
48	50	5	45	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	53,4	8,7	37,9
					PdSn	50,7	0,4	48,9
49	55	5	40	2	Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	55,8	4,6	39,6
					PdSn	51,2	0,3	48,5

(а) Количество фазы в образце недостаточно для определения ее состава

(б) Размеры фазы малы для определения ее точного состава

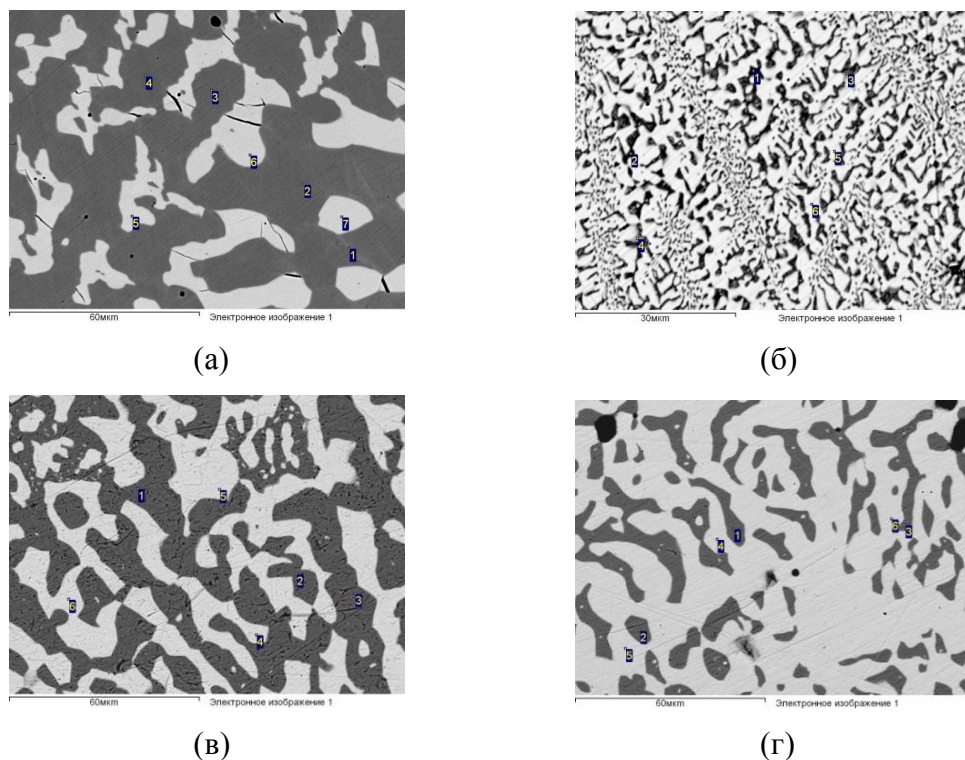


Рисунок 32. Микроструктуры образцов МО1 (а), № 33 (б), № 14 (в) и № 35 (г), отожженных при 500 °С

Граница неупорядоченного  $\alpha$ -твердого раствора на основе ГЦК-компонентов Pd и Cu в системе Pd–Cu–Sn при 500 °С построена по результатам исследования четырнадцати образцов №№ 4, 7, 14, 15, 17, 19, 20, 30, 32, 33, 35, 45, 46, 47 (Таблицы 11, 12, Рисунок 33). Большинство из них принадлежали областям двухфазных равновесий: сплавы №№ 4, 7, 14 – области  $\alpha + \gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn, сплав № 17 области  $\alpha + \tau_1$ , сплавы №№ 32, 35, 45 – области  $\alpha + \zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>, сплавы №№ 33, 37 – области  $\alpha + \tau_2$  и образец № 46 – области  $\alpha + \text{CuPd}$ . Микроструктуры некоторых из этих сплавов (№№ 33, 14, 35) представлены на Рисунке 32,б,в,г.

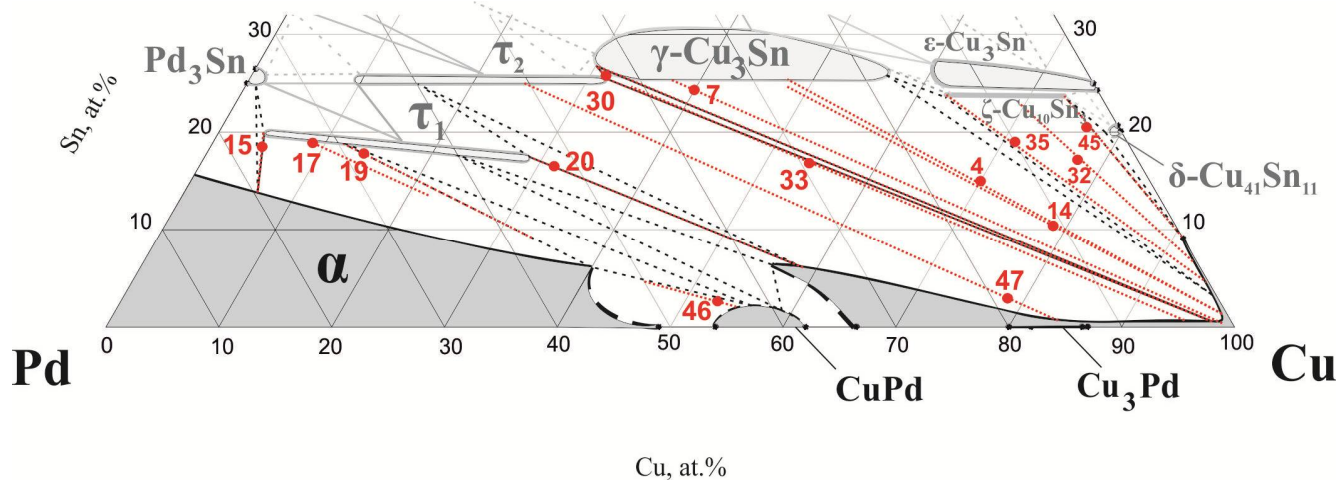


Рисунок 33. Участок изотермического сечения при 500 °С с кодами образцов, содержащих  $\alpha$ -фазу твердого раствора

Как видно из Таблицы 11, параметр ячейки  $\alpha$ -твердого раствора по границе его существования в тройной системе уменьшается при добавлении меди и достигает своего наименьшего значения ( $a_\alpha = 3,6144(5) \text{ \AA}$ ) в образце состава Pd1,1Cu98,5Sn0,4. Затем, как видно из Рисунка 33, растворимость олова в ГЦК-растворе резко возрастает и в сплаве № 45 при составе Pd0,3Cu90,1Sn9,7 параметр решетки становится равным  $3,6834(13) \text{ \AA}$ , а в двойном сплаве MO4 при содержании олова 9,7 ат.% –  $3,6850(14) \text{ \AA}$ .

В образцах №№ 15, 19, 20 и 30 реализовались три фазы: в образце № 15 –  $\alpha$ ,  $\tau_1$  и Pd<sub>3</sub>Sn (Рисунок 34,а), в образце № 19 –  $\alpha$ ,  $\tau_1$  и  $\beta$ -CuPd (Рисунок 34,б), в образце № 20 –  $\alpha$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (Рисунок 34,в), в образце № 30 –  $\alpha$ ,  $\tau_2$  и  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn. Параметры элементарных ячеек всех этих фаз приведены в Таблице 11, а составы равновесных фаз в Таблице 12. Следует отметить, что достоверно определить составы фаз  $\alpha$  и  $\beta$ -CuPd, соответствующие трехфазной коноде  $\alpha + \tau_1 + \beta$ -CuPd при энергодисперсионном микроанализе образца № 19 не удалось. Как видно из микроструктуры соответствующего образца (Рисунок 34,б), две эти фазы –  $\alpha$  и  $\beta$ -CuPd – выделяются между светлыми зернами фазы  $\tau_1$  в виде очень мелких включений. Поэтому сторона  $\alpha + \beta$ -CuPd треугольника  $\alpha + \tau_1 + \beta$ -CuPd была построена с учетом результатов, полученных при рентгенофазовом и энергодисперсионном анализе образца № 46 (Таблица 12). На рентгенограмме этого образца присутствовали рефлексы двух кубических фаз – ГЦК ( $\alpha$ ) и ОЦК (CuPd) (Таблица 11), а содержание олова в  $\alpha$ -твердом растворе и фазе  $\beta$ -CuPd составляло соответственно 4,6 (при 43,4 ат.% Cu) и 2 ат.% (при 55 ат.% Cu).

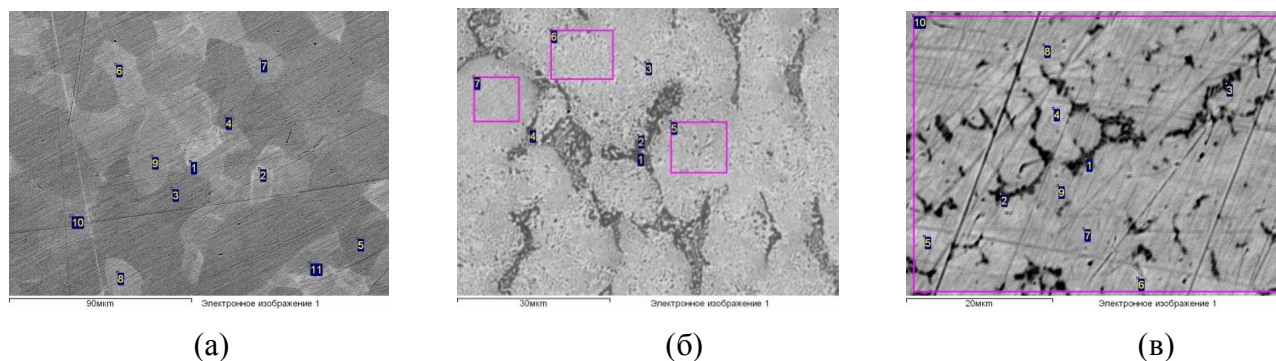


Рисунок 34. Микроструктуры образцов № 15 (а), 19 (б) и 20 (в), отожженных при 500 °С

Область гомогенности тройной фазы  $\tau_1$  установлена в настоящей работе по результатам исследования образцов, составы которых показаны на Рисунке 35. Состав  $\tau_1$ -фазы в трехфазном образце № 15 определяет минимальную растворимость в ней меди (4 ат.%). Значение максимальной растворимости олова (29 ат.%) в фазе  $\tau_1$  получено при исследовании двухфазного образца № 20. Микроструктуры сплавов № 15 и № 20 представлены на Рисунках 34,а и 34,в соответственно. Темная фаза на этих рисунках соответствует  $\alpha$ -твердому раствору на основе ГЦК компонентов, серая – фазе  $\tau_1$ ; небольшие белые включения в образце № 15

относятся к фазе  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  (Рисунок 34,а), в образце № 20 – к фазе  $\tau_2$  (Рисунок 34,в). Параметры решеток фаз, реализующихся в сплавах № 15 и № 20, приведены в Таблице 11, соответствующие им рентгенограммы – на Рисунках 36 и 37.

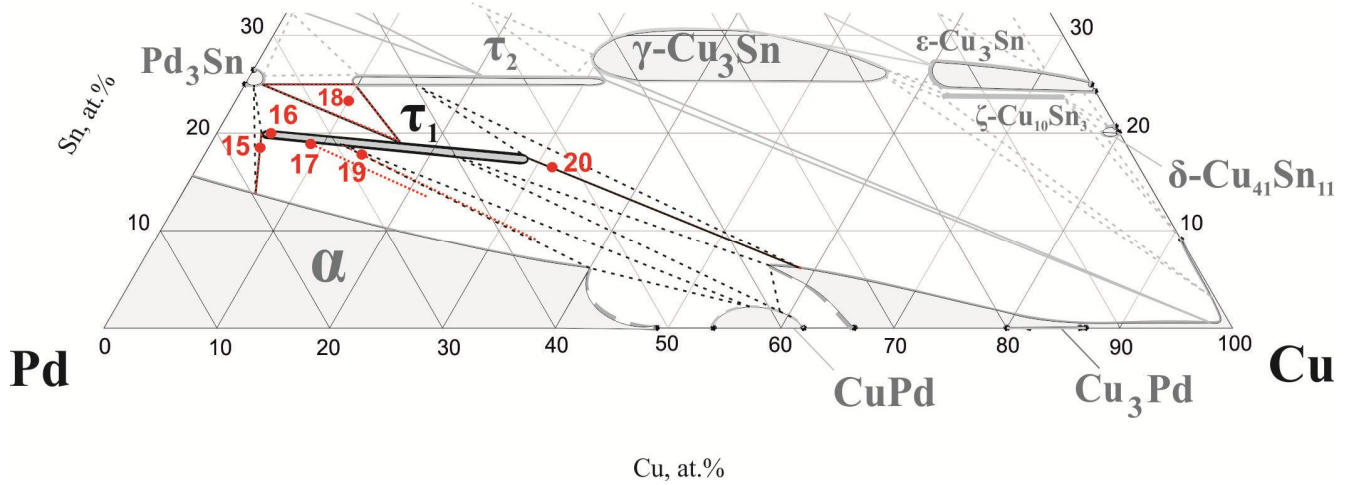


Рисунок 35. Участок изотермического сечения при 500 °С с кодами образцов, содержащих фазу  $\tau_1$

Результаты изучения сплавов №№ 15, 16, 17, 18, 19 и 20 методами РФА и ЭДМА показывают, что с ростом концентрации меди содержание олова в  $\tau_1$ -фазе уменьшается от 19,5 до 17,2 ат.%, а ширина ее области гомогенности по олову не превышает 1 ат.% (Таблицы 11, 12).

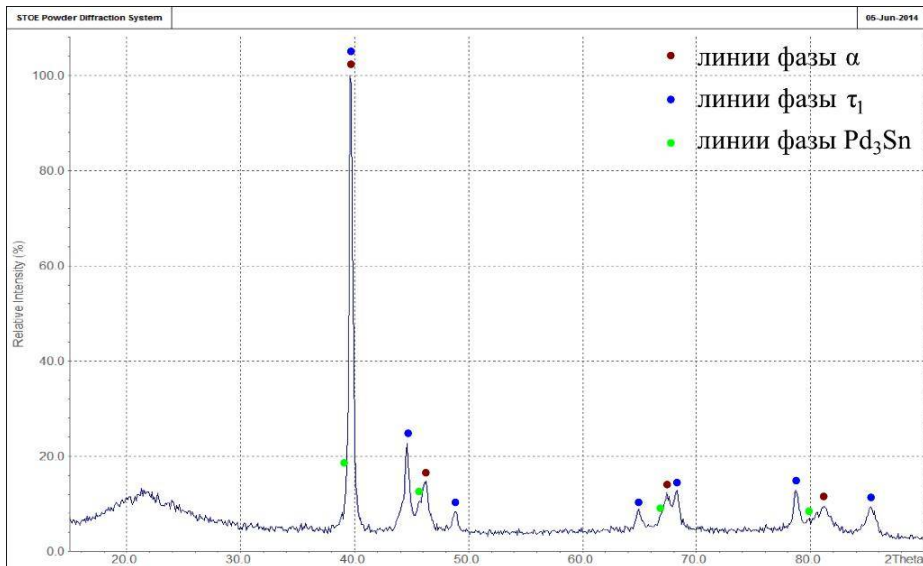


Рисунок 36. Рентгенограмма образца № 15, отожженного при 500 °С

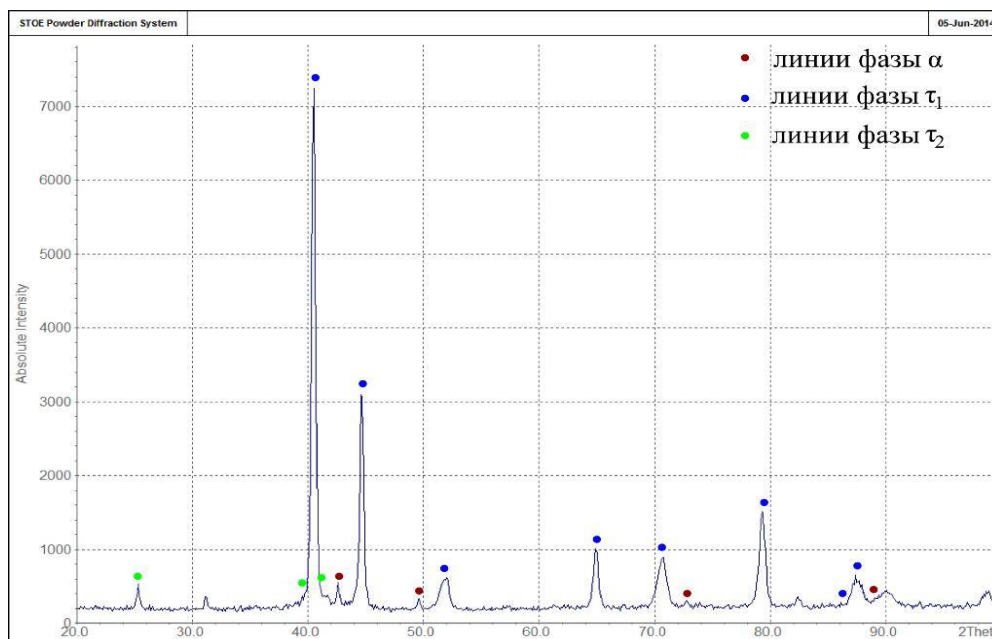
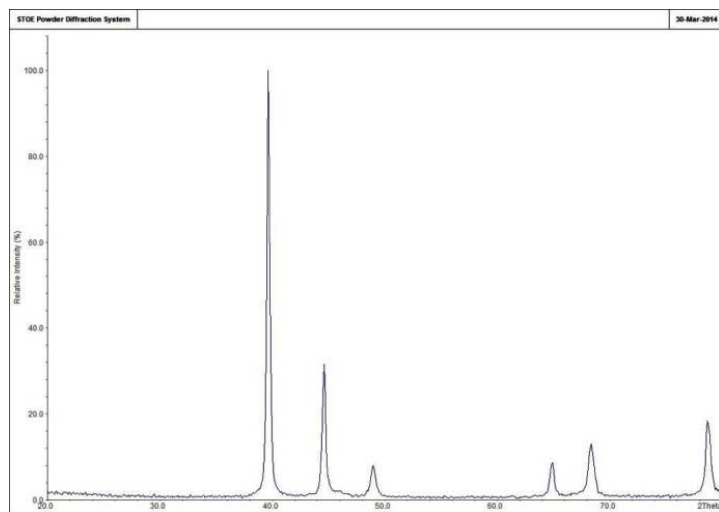
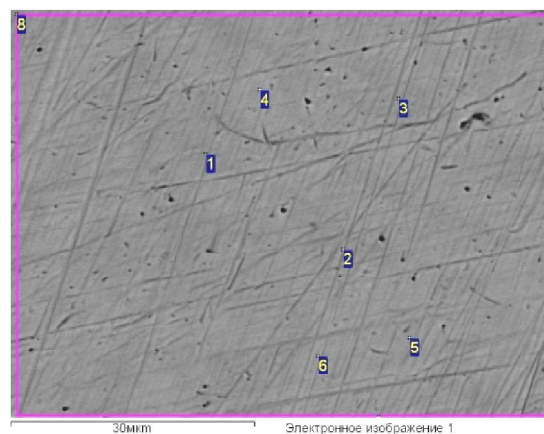


Рисунок 37. Рентгенограмма образца № 20, отожженного при 500 °С

Набор отражений, принадлежащих тройной фазе  $\tau_1$ , был выделен при рентгенофазовом анализе однофазного образца № 16 состава Pd76,0Cu4,7Sn19,3 (Рисунок 38). Структура соединения  $\tau_1$  является производной от структуры типа In; о ее определении сообщается в Разделе III.2.2.3.



(а)



(б)

Рисунок 38. Рентгенограмма (а) и микроструктура (б) образца № 16, отожженного при 500 °С

Исследования образцов №№ 18, 20, 29, 30, 33, 37 и 45 показали присутствие на изотермическом сечении системы Pd–Cu–Sn при 500 °С еще одной тройной фазы. Эта фаза на Рисунке 39 обозначена как фаза  $\tau_2$ . Набор соответствующих ей отражений установлен при рентгенофазовом анализе однофазного образца № 29.

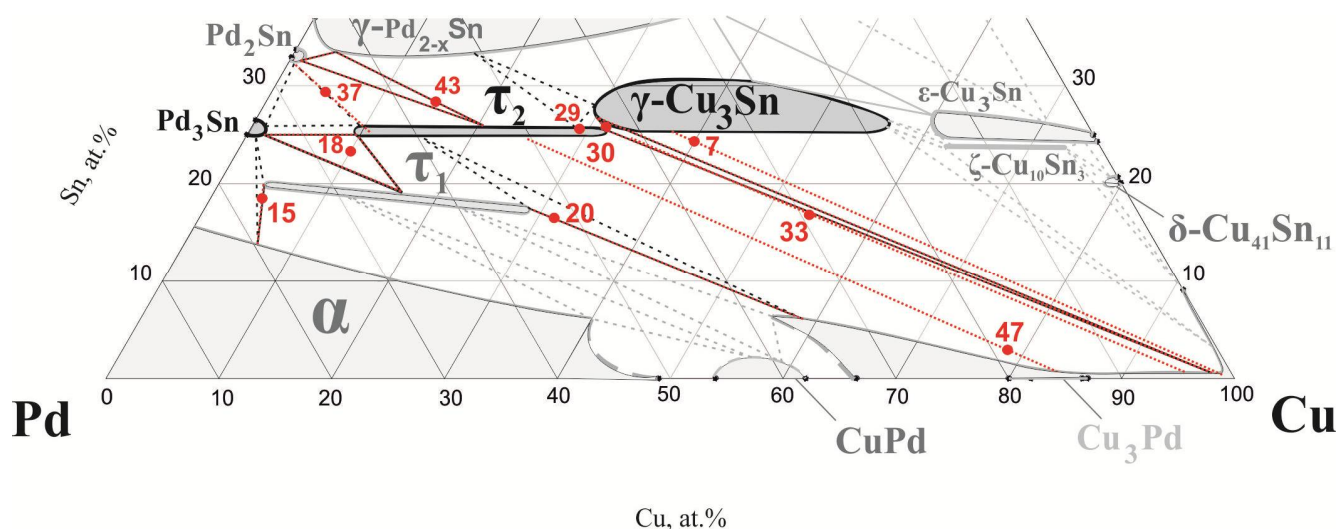
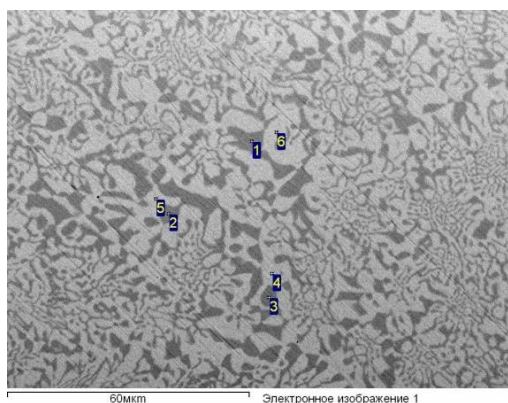
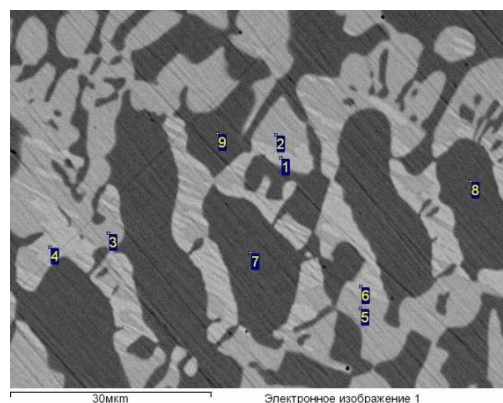


Рисунок 39. Участок изотермического сечения при 500 °С с кодами образцов, содержащих фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\tau_2$

Из результатов, представленных в Таблице 12, очевидно, что область гомогенности фазы  $\tau_2$  вытянута вдоль изоконцентрации олова  $\sim 25$  ат.%. Область гомогенности очень узкая, поскольку содержание олова в  $\tau_2$ -фазе, соответствующее конодам  $\alpha + \tau_2$ , ограничивающим ее нижнюю границу (образцы №№ 33, 47), и содержание олова в  $\tau_2$ -фазе, соответствующее конодам  $\tau_2 + \text{Pd}_2\text{Sn}$  (образец № 37, Рисунок 40,а) и  $\tau_2 + \text{Pd}_2\text{Sn} + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  (образец № 43, Рисунок 40,б), ограничивающим ее верхнюю границу, отличается не более чем на 1%.



(а)



(б)

Рисунок 40. Микроструктура образцов № 37 (а) и 43(б), отожженных при 500 °С

Минимальная растворимость меди в фазе  $\tau_2$  установлена по результатам энергодисперсионного микроанализа трехфазного сплава № 18 (Таблица 12) и составляет  $\sim 9$  ат.%. Содержание меди в фазе  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , находящейся в равновесии с фазой  $\tau_2$  в образце № 18, составляет 1,8 ат.%. Рентгенограмма образца № 18 показана на Рисунке 41.

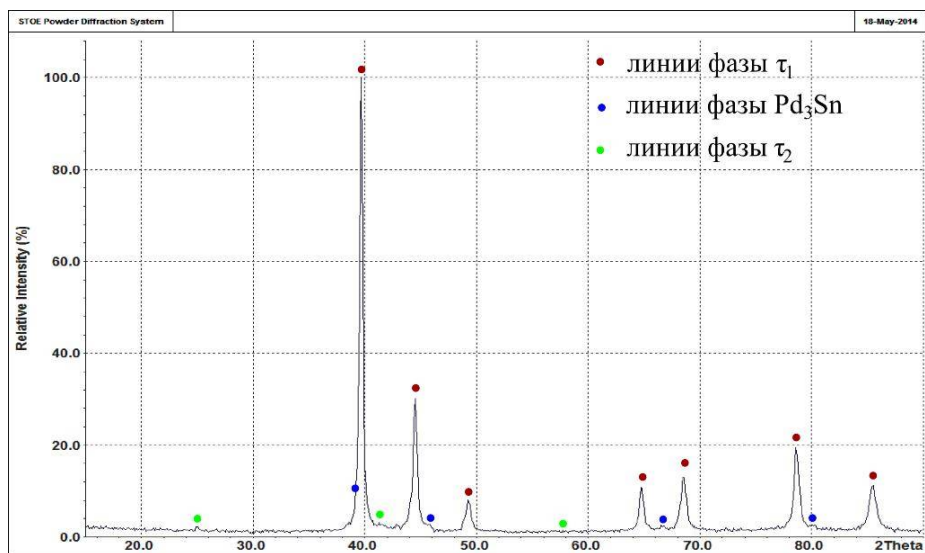


Рисунок 41. Рентгенограмма образца № 18, отожженного при 500 °С

Рентгенограмма образца № 30 содержала рефлексы фазы  $\tau_2$  и соединения  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  с кубической структурой типа  $\text{ViF}_3$ , соотношение интенсивностей которых указывало на примерно равное содержание этих фаз в образце (Рисунок 42). При исследовании данного сплава методом ЭДМА было обнаружены отдельные включения  $\alpha$ -твердого раствора, богатого медью (Таблица 12). Составы равновесных фаз в образце № 30 определили положение трехфазного треугольника  $\tau_2 + \gamma\text{-Cu}_3\text{Sn} + \alpha$  (Рисунок 39) и максимальную растворимость меди в  $\tau_2$ -фазе (~32 ат.%) .

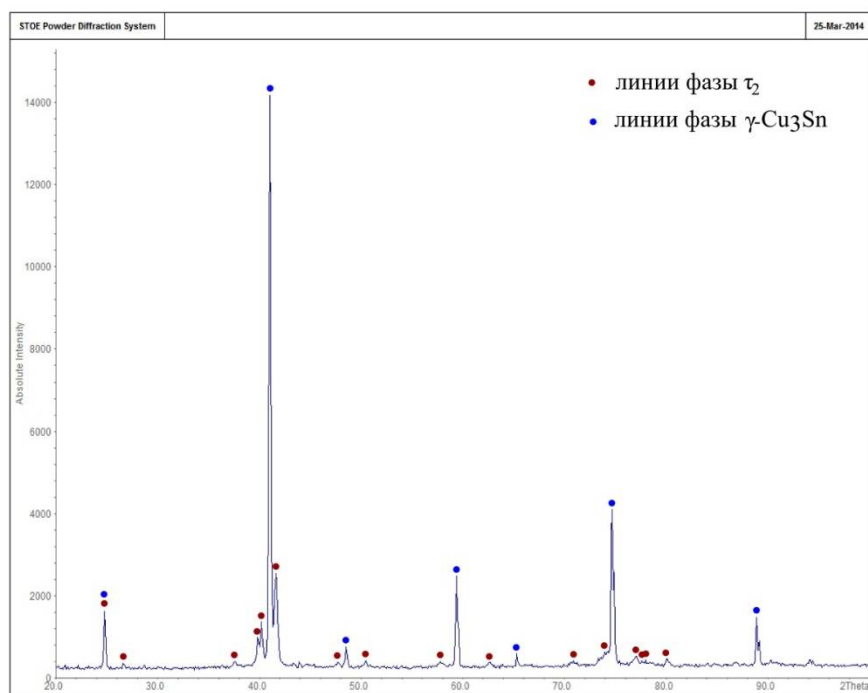


Рисунок 42. Рентгенограмма образца № 30, отожженного при 500 °С

Участок изотермического сечения, на который нанесены коноды двух- и трехфазных равновесий с участием фаз  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn,  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn и  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>, представлен на Рисунке 43.

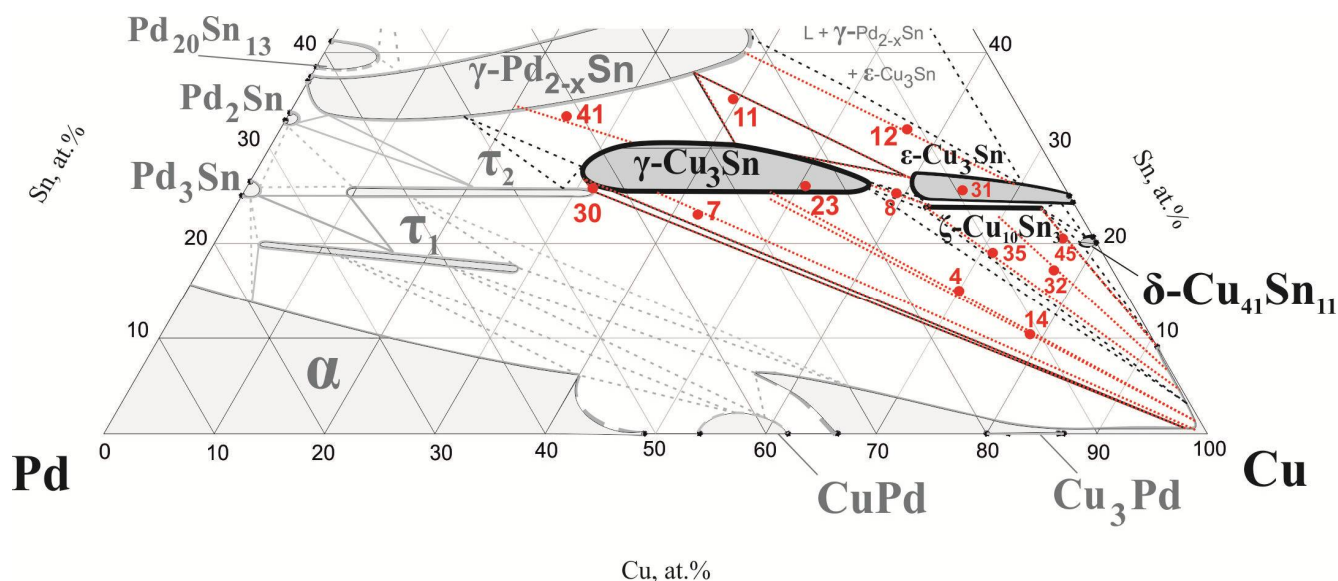


Рисунок 43. Участок изотермического сечения при 500 °С с конодами образцов, содержащих фазы из двойной системы Cu–Sn

Область гомогенности фазы  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn была построена по результатам исследования однофазного образца № 23, двухфазных образцов № 4 (Рисунок 44,а), № 7 (Рисунок 44,б), № 8 (Рисунок 44,в), № 14 (Рисунок 32,в), № 41 (Рисунок 44,г) и трехфазных образцов № 11 (Рисунок 44,д) и № 30. Нижняя граница области гомогенности фазы, согласно ЭДМА образцов №№ 4, 7, 14, соответствует изоконцентрате олова 25 ат.%. Вдоль этой границы по мере увеличения содержания меди в фазе параметр кубической ячейки  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn уменьшается от 6,2194(16) Å до 6,111(5) Å (Таблица 11). Содержание олова, в образцах, ограничивающих верхнюю границу фазы  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn (образцы № 41 и № 11), составляет ~31 ат.% (Таблица 12), откуда следует, что ширина области гомогенности фазы по олову достигает ~6 ат.%. Микроструктура образцов № 41 и № 11 показана на Рисунке 44,г 44,д.

Минимальная растворимость палладия в  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn-фазе установлена по результатам исследования образца № 8 (Таблица 12). На рентгенограмме этого сплава (Рисунок 45) присутствовали две системы отражений фаз  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn и  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub> (Таблица 11), содержание палладия в фазе  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn составляло 18 ат.%. Что касается максимальной растворимости палладия в  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn-фазе, то она получена при ЭДМА сплава № 30 и составляет 43,6 ат.%.

В области, богатой медью, фаза  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn взаимодействует с двумя фазами –  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn и  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>, существующими в двойной системе Cu–Sn примерно при том же соотношении компонентов 3:1 (Рисунок 43). Область гомогенности фазы  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn очерчена по результатам



рентгенофазового и энергодисперсионного исследования сплавов №№ 11, 12, 31. Растворимость палладия в этой фазе составляет ~14 ат.% (Таблица 12).

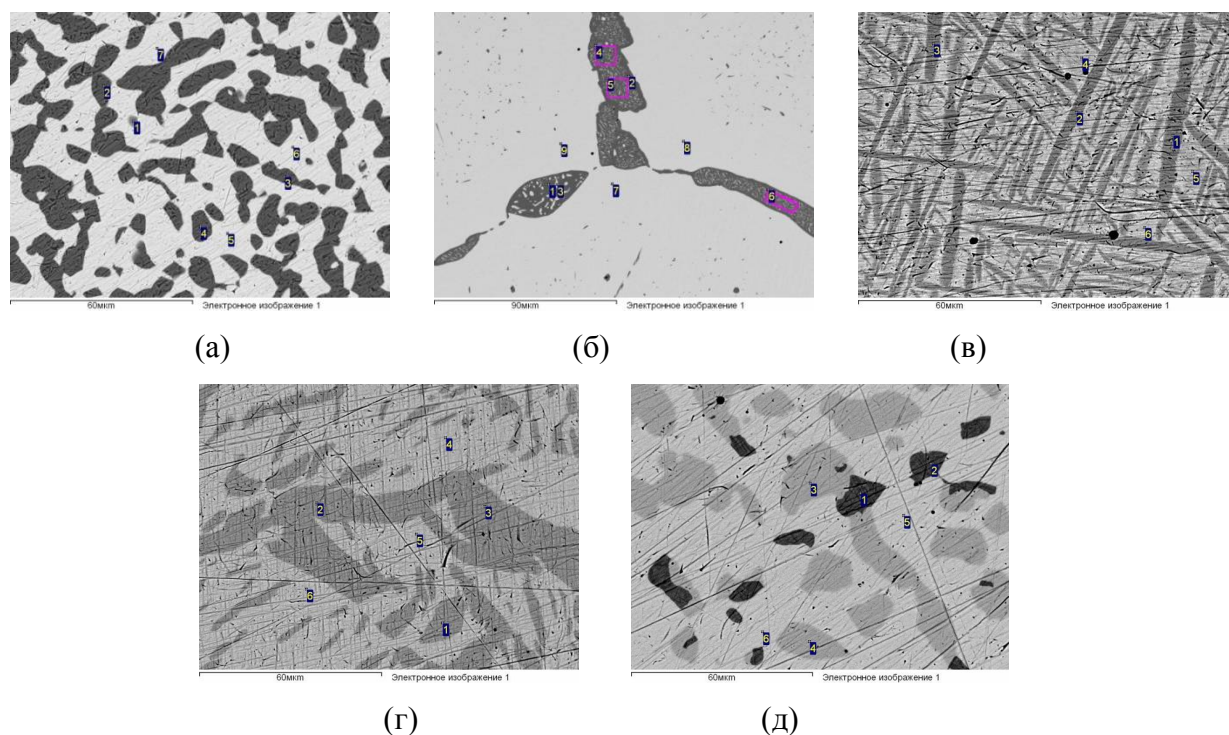


Рисунок 44. Микроструктура образцов №№ 4 (а), 7(б), 8 (в), 41 (г) и 11 (д), отожженных при 500 °С

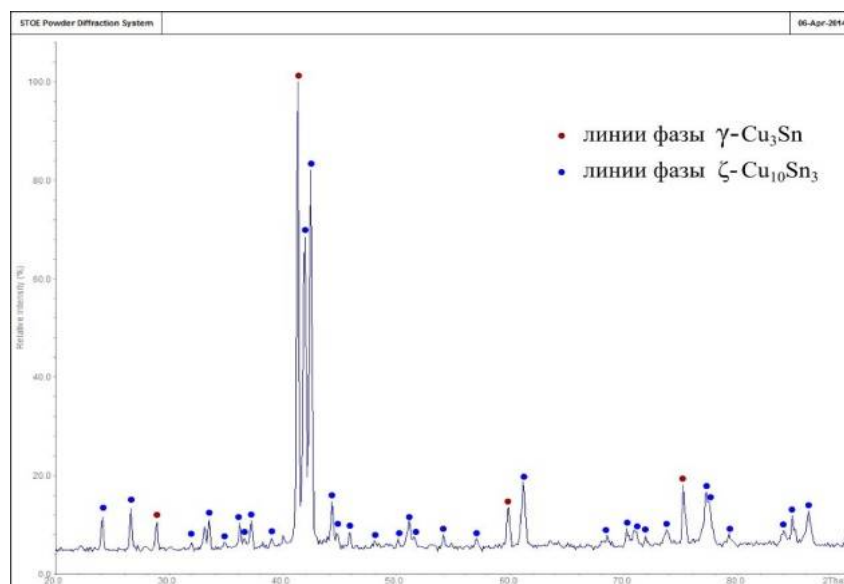


Рисунок 45. Рентгенограмма образца № 8, отожженного при 500 °С

Результаты ЭДМА сплавов №№ 8, 32, 35, 45 показывают, что фаза  $\zeta$ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$  реализуется по изоконцентрате олова 23 ат.% от ~3 до ~14 ат.% Pd (Таблица 12) и находится в равновесии с твердым раствором на основе меди. Микроструктура образца № 8 показана на Рисунке 44,в, а рентгенограмма на Рисунке 45. По соотношению интенсивностей реперных линий и по

содержанию темных игольчатых кристаллов фазы  $\zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$  на светлом фоне фазы  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  видно, что содержание фаз  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  и  $\zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$  в сплаве состава  $\text{Pd}_{67}\text{Cu}_{10}\text{Sn}_{23}$  примерно одинаковое, т.е. состав образца находится на равном расстоянии от граничных составов фаз  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  и  $\zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$ . Содержание палладия, по результатам ЭДМА этого образца, равно 12,5 ат. %.

Положение трехфазного треугольника  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn} + \zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3 + \varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  определено конодами двухфазного образца № 8 и трехфазного образца № 11, положение трехфазной коноды, соответствующей фазовой области  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn} + \zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3 + \alpha$  – конодами двухфазных образцов № 8 ( $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn} + \zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$ ) и № 35 ( $\zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3 + \alpha$ ) (Рисунок 43).

Область гомогенности твердого раствора на основе соединения  $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$  и равновесия с его участием в настоящей работе достоверно не установлены и нанесены на Рисунки 31 и 43 пунктиром. Однако можно утверждать, что, поскольку фаза  $\zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$  в сплаве № 45 имеет состав  $\text{Pd}_{3,4}\text{Cu}_{73,4}\text{Sn}_{23,2}$  и находится в равновесии с  $\alpha$ -твердым раствором состава  $\text{Pd}_{0,3}\text{Cu}_{90,1}\text{Sn}_{967}$ , при 500 °С фаза  $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$  практически не растворяет палладий.

Равновесия, реализующиеся при 500 °С в тройной системе Pd–Cu–Sn с участием фаз  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ ,  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ ,  $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$  и  $\text{PdSn}$ , представлены на Рисунке 46.

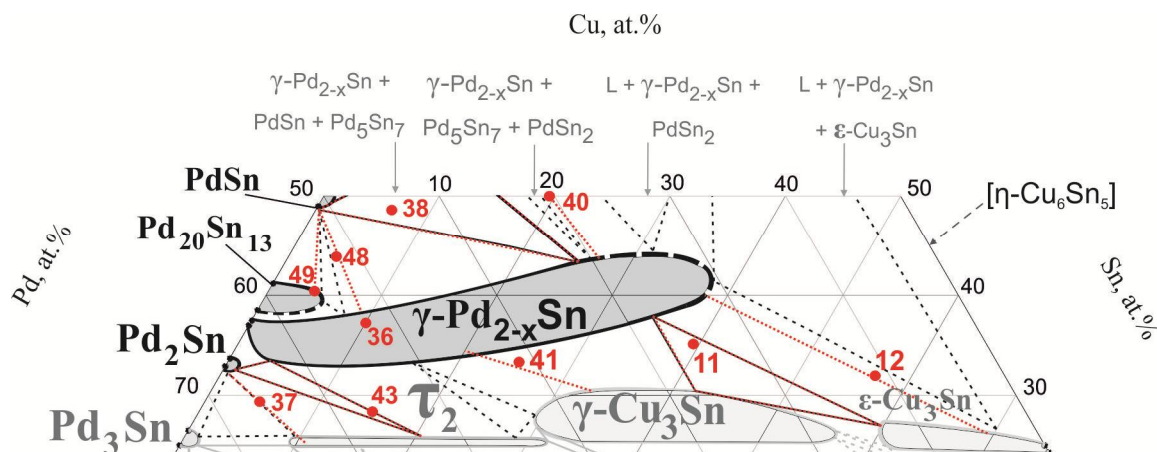


Рисунок 46. Участок изотермического сечения при 500 °С с конодами образцов, содержащих фазы системы Pd–Sn

По данным РФА и ЭДМА сплавов № 37 и № 43 (Таблицы 11, 12), фаза  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ , растворяющая ~1 ат. % Cu, участвует в равновесиях с фазами  $\tau_2$  и  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ . Еще меньше меди растворяется в соединении  $\text{PdSn}$ . В двухфазных образцах  $\text{PdSn} + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  (№ 48, Рисунок 47,а) и  $\text{PdSn} + \text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$  (№ 49, Рисунок 47,б) содержание меди в фазе со структурой MnP соединения  $\text{PdSn}$  составляло десятые доли процента (Таблица 12). В трехфазном равновесии с  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  и  $\text{Pd}_5\text{Sn}_7$  (образец № 38) участвует практически чистое двойное соединение  $\text{PdSn}$ . Микроструктура образца № 38 представлена на Рисунке 47,в: светлая фаза соответствует

соединению PdSn, темные зерна – фазе на основе соединения  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, серые зерна – фазе на основе соединения Pd<sub>5</sub>Sn<sub>7</sub>. Составы фаз и их кристаллографические характеристики приведены в Таблицах 11 и 12.

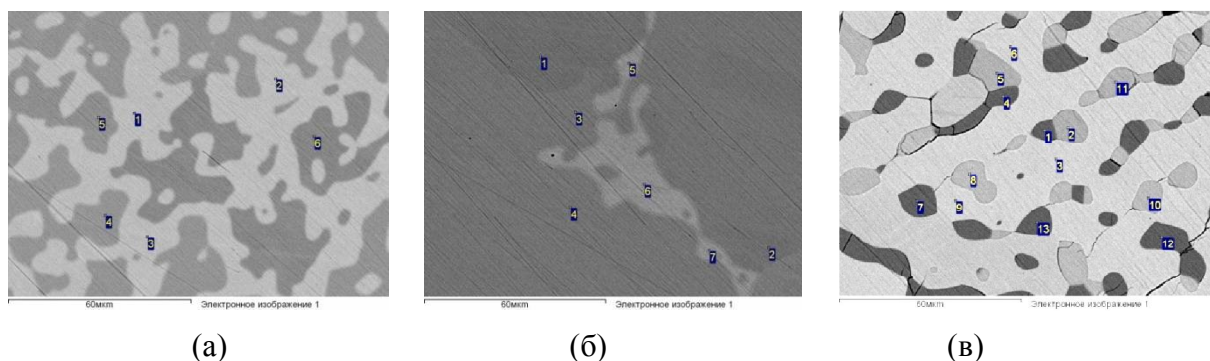


Рисунок 47. Микроструктуры образцов № 48 (а), 49(б) и 38 (в), отожженных при 500 °С

Результаты исследования двухфазных образцов № 48 и № 49 (Таблицы 11 и 12) позволили также установить примерную растворимость меди в соединении Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub>. Поскольку конода двухфазного равновесия PdSn +  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn (№ 48) при содержании палладия ~60 ат.% проходит через точку с содержанием меди ~8 ат.% (Рисунок 46), а в образце № 49 содержание меди в фазе на основе соединения Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> составляет 4,6 ат.%, можно утверждать, что растворимость меди в соединении Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> ограничивается 5 ÷ 7 ат.%.

Самой протяженной областью гомогенности на изотермическом сечении системы Pd–Cu–Sn при 500 °С обладает фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn со структурой Ni<sub>2</sub>In. Ее присутствие отмечалось в образцах №№ 11, 12, 36, 38, 40, 41, 43, 48 до содержания меди 38 ат.% (Таблицы 11, 12). При этом, если в двойной системе Pd–Sn при 500 °С фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn существует в узком интервале концентраций – от 37 до 37,5 ат.% Sn, то добавление 4 ат.% Cu расширяет ее область гомогенности на 4÷5 ат.% Sn до стехиометрического состава (Pd,Cu)<sub>2</sub>Sn. Так, в образце № 43 содержание олова в фазе  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn составляет 33,6 ат.%.

Область гомогенности  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn направлена к изоструктурной ей фазе  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> двойной системы Cu–Sn, поэтому при увеличении содержания меди в ней одновременно возрастает содержание олова (Таблица 12).

Положение трехфазной области  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn + Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> + PdSn однозначно определяется конодами двухфазных равновесий  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn + PdSn (образец № 48) и Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> + PdSn (образец № 49) (Таблица 12).

Трехфазные равновесия с участием жидкой фазы достоверно не установлены, поэтому на изотермическом сечении соответствующие треугольники нанесены пунктиром с учетом конод образцов № 12 и № 40 (Рисунки 31 и 46).

### III.2.2.2. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 800 °С

Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 800 °С представлено на Рисунке 48. Видно, что характер фазовых равновесий при данной температуре в целом остается таким же, как и при 500 °С (Рисунок 31). Растворимость олова в твердом растворе  $\alpha$  на основе ГЦК-компонентов Pd и Cu резко уменьшается с ростом содержания меди, достигает минимума при 70-80 ат.% Cu, а затем вновь возрастает. Фаза  $\tau_1$  существует в интервале концентраций от ~4 до 30 ат.% Cu, при этом содержание олова в ней уменьшается с 20 до 17 ат.%.

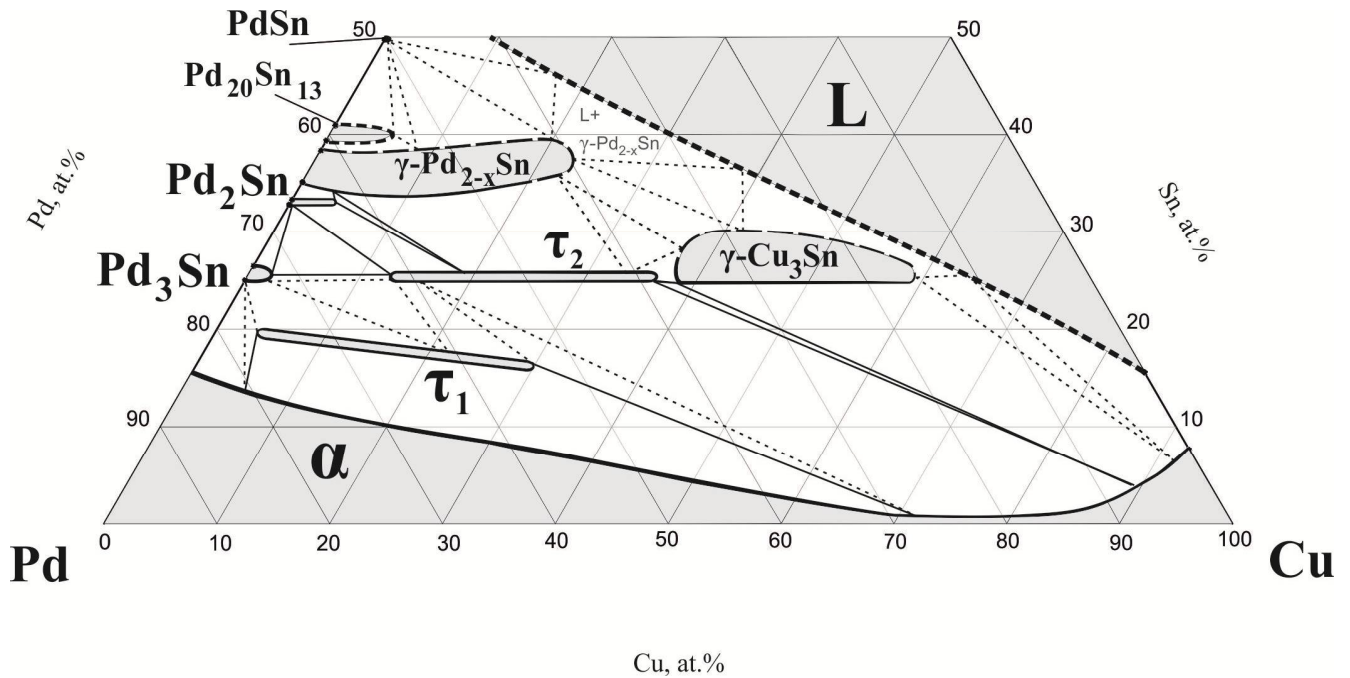


Рисунок 48. Изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 800 °С

Среди фаз граничной двойной системы Pd–Sn только  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn растворяет в себе ~20 ат.% меди, остальные фазы – Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn, Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> и PdSn – проникают в тройную систему незначительно. Больше всего – до 4,5 ат.% Cu – фаза Pd<sub>2</sub>Sn со структурой Co<sub>2</sub>Si. На изоконцентрате олова 25 ат.%, как и при 500 °С, обнаружено существование фаз  $\tau_2$  и  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn. Присутствие фазы  $\tau_2$  отмечается от 12 до 36 ат.% Cu, максимальная растворимость палладия в фазе  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn составляет 38 ат.%. Фаза  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn находится в равновесии с жидкостью, поэтому достоверных данных о положении ее верхней границы и минимальной растворимости в ней палладия при температуре 800 °С в настоящей работе не получено. Предполагаемые границы в этой фазовой области нанесены пунктиром (Рисунок 48). Жидкая фаза появляется на стороне Cu–Sn при 16 ат.% Sn и занимает значительную часть концентрационного треугольника.

Граница твердого раствора  $\alpha$  на основе ГЦК-компонентов (Рисунок 49) построена по результатам исследования сплавов №№ 1, 2, 3, 13, 14, 15, 20, 24, 27, 33 принадлежащих семи фазовым областям:  $\alpha$ ,  $\alpha + \tau_1$ ,  $\alpha + \tau_2$ ,  $\alpha + \gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\alpha + \tau_1 + \tau_2$ ,  $\alpha + \tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\alpha + \tau_2 + \gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ . Микроструктуры, иллюстрирующие эти области, представлены на Рисунке 50, результаты рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа – в Таблицах 13 и 14.

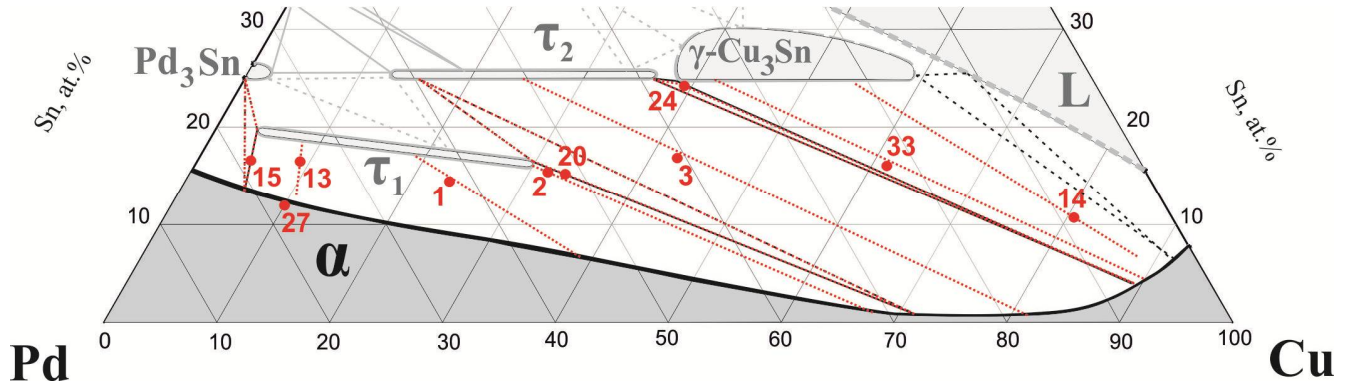


Рисунок 49. Участок изотермического сечения при 800 °С с кодами образцов, содержащих  $\alpha$ -твердый раствор

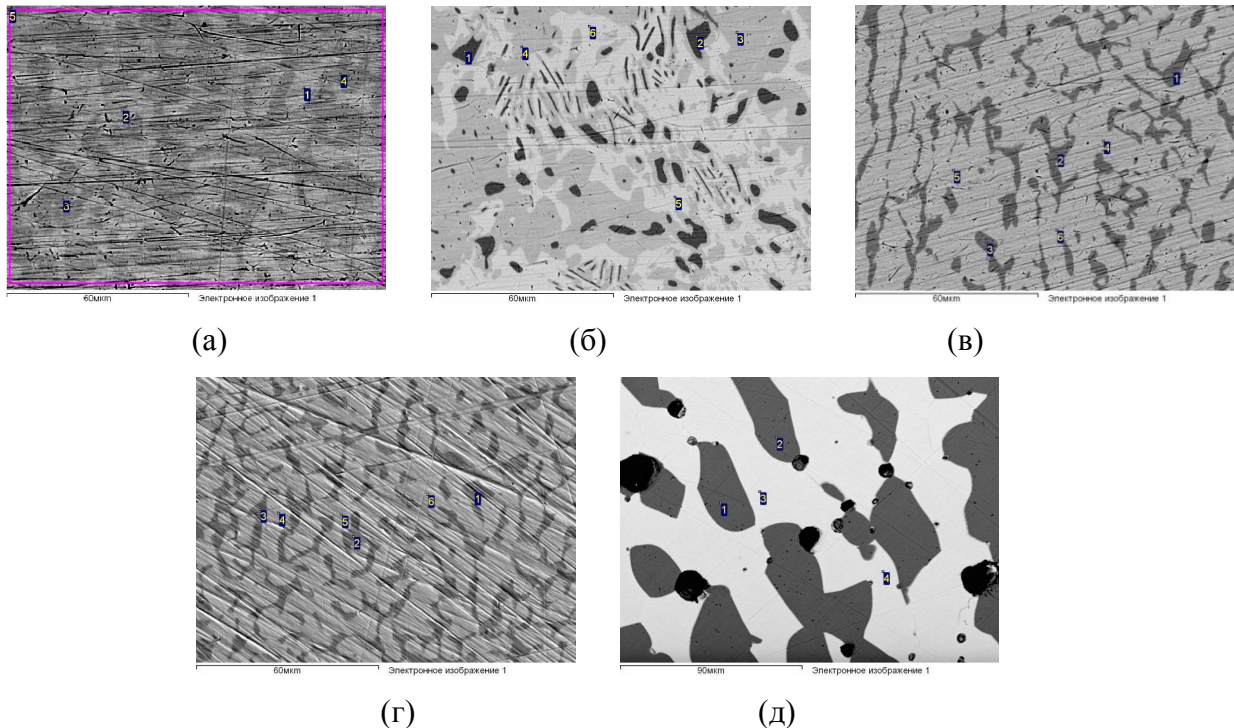


Рисунок 50. Микроструктура образцов №№ 15 (а), 20 (б), 1 (в), 3 (г) и 33 (д), отожженных при 800 °С и содержащих фазу  $\alpha$

Таблица 13. Результаты РФА образцов системы Pd–Cu–Sn, отожженных при 800 °С

№ сплава	Состав сплава по			Число фаз	Фаза	Структурный тип	Параметры решетки, Å		
	Pd	Cu	Sn				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
MO2	-	95	5	1	$\alpha$	Cu	3,6767(2)	–	–
1	60	25	15	2	$\alpha$	Cu	3,8464(10)	–	–
					$\tau_1$	На основе In	2,876(5)	–	3,612(2)
2	55	30	15	2	$\alpha^{(a)}$	Cu	–	–	–
					$\tau_1$	На основе In	2,8743(18)	–	3,4955(8)
3	35	50	15	2	$\alpha$	Cu	3,6617(9)	–	–
					$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,973(6)	5,920(6)	4,522(3)
5	60	15	25	2	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	9,002(10)	5,936(3)	4,542(8)
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	5,632(1)	4,309(4)	8,098(2)
6	50	25	25	2	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,980(4)	5,9234(12)	4,5311(7)
7	35	40	25	1	$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,2067(9)	–	–
9	60	10	30	2	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,991(7)	5,920(4)	4,536(10)
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,072(2)	5,621(4)	4,329(2)
10	50	20	30	2	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,991(4)	5,9236(2)	4,5342(18)
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,391(18)	–	5,674(8)
13	73	10	17	2	$\alpha$	Cu	3,911(2)	–	–
					$\tau_1$	На основе In	2,871(5)	–	3,705(2)
14	10	80	10	2	$\alpha$	Cu	3,6271(8)	–	–
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,1914(5)	–	–

15	77	5	18	3	$\alpha$	Cu	3,9245(8)	–	–
					$\tau_1$	На основе In	2,8713(4)	–	3,7199(6)
					Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9720(10)	–	–
16	75	5	20	2	$\tau_1$	На основе In	2,8729(7)	–	3,7123(8)
					Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9720(9)	–	–
17	70	10	20	1	$\tau_1$	На основе In	2,8784(19)	–	3,6729(9)
19	67	15	18	1	$\tau_1$	На основе In	2,8795(2)	–	3,6181(9)
20	50	35	15	3	$\alpha$	Cu	3,6750(8)	–	–
					$\tau_1$	На основе In	2,8717(7)	–	3,5191(9)
					$\tau_2^{(a)}$	Pd <sub>2</sub> CuSn	–	–	–
22	55	28	17	1	$\tau_1$	На основе In	2,8708(5)	–	3,553(3)
24	40	40	20	3	$\alpha$	Cu	3,6422(3)	–	–
					$\tau_2^{(a)}$	Pd <sub>2</sub> CuSn	–	–	–
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,1977(21)	–	–
27	78	10	12	1	$\alpha$	Cu	3,9029(13)	–	–
28	71	4	25	3	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9693(6)	–	–
					$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	9,063(3)	5,9430(19)	4,5459(7)
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,102(13)	5,617(4)	4,303(3)
29	45	30	25	1	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,984(4)	5,9208(2)	4,5322(15)
30	40	35	25	1	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,970(4)	5,920(6)	4,519(3)
33	25	60	15	2	$\alpha$	Cu	3,64531(2)	–	–
					$\gamma$ -Cu <sub>3</sub> Sn	BiF <sub>3</sub>	6,1971(12)	–	–
34	55	20	25	2	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,996(3)	5,929(6)	4,57(8)
					Pd <sub>2</sub> Sn <sup>(a)</sup>	Co <sub>2</sub> Si	–	–	–

36	55	10	35	2	$\tau_2^{(a)}$	Pd <sub>2</sub> CuSn	–	–	–
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,397(3)	–	5,672(4)
37	65	5	30	2	$\tau_2^{(a)}$	Pd <sub>2</sub> CuSn	–	–	–
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,4269(19)	–	5,674(3)
43	55	15	30	2	$\tau_2$	Pd <sub>2</sub> CuSn	8,993(6)	5,928(6)	4,525(5)
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,388(16)	–	5,672(3)
44	60	5	35	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,383(3)	–	5,672(7)
50	45	20	35	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,381(6)	–	5,669(3)

(a) Количество фазы в образце недостаточно для определения параметров ячейки



Таблица 14. Результаты ЭДМА сплавов системы Pd–Cu–Sn, отожженных при 800 °С

№ сплава	Состав сплава по шихте, ат.%			Число фаз	Фаза	Состав фазы, ат.%		
	Pd	Cu	Sn			Pd	Cu	Sn
MO2	-	95	5	1	$\alpha$	–	94,4	5,6
1	60	25	15	2	$\alpha$	53,8	38,8	7,4
					$\tau_1$	64,2	18,8	17,0
2	55	30	15	2	$\alpha$	31,4	67,5	1,14
					$\tau_1$	54,0	29,9	16,1
3	35	50	15	2	$\alpha$	16,9	82,0	1,1
					$\tau_2$	50,9	24,6	24,5
5	60	15	25	2	$\tau_2$	60,0	14,8	25,2
					$\text{Pd}_2\text{Sn}$	66,3	0,7	33,0
6	50	25	25	1	$\tau_2$	48,0	26,3	25,7
7	35	40	25	1	$\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$	36,9	37,8	25,3
9	60	10	30	2	$\tau_2$	55,5	19,9	24,6
					$\text{Pd}_2\text{Sn}$	64,6	3,1	32,3
10	50	20	30	2	$\tau_2$	45,9	29,5	24,6
					$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	52,3	13,4	34,3
13	73	10	17	2	$\alpha$	76,5	9,9	13,6
					$\tau_1$	73,4	8,4	18,2
14	10	80	10	2	$\alpha$	4,8	87,5	7,6
					$\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$	21,5	54,7	23,7
15	77	5	18	2	$\alpha$	81,3	4,6	14,1
					$\tau_1$	76,8	3,5	19,7
					$\text{Pd}_3\text{Sn}^{(a)}$	–	–	–
16	75	5	20	2	$\tau_1$	76,4	4,6	19,0
					$\text{Pd}_3\text{Sn}^{(a)}$	–	–	–
17	70	10	20	1	$\tau_1$	72,7	8,1	19,2
19	67	15	18	1	$\tau_1$	69,0	13,7	17,3
20	50	35	15	3	$\alpha$	28,8	70,2	1,0
					$\tau_1$	53,5	29,6	16,9
					$\tau_2$	55,6	24,1	20,3
22	55	28	17	1	$\tau_1$	56,6	26,9	16,5

24	40	40	20	2	$\alpha$	7,3	89,1	3,6
					$\tau_2^{(a)}$	–	–	–
					$\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$	37,3	38,4	24,3
28	71	4	25	3	$\text{Pd}_3\text{Sn}$	73,5	2,3	24,2
					$\tau_2$	64,8	11,5	23,7
					$\text{Pd}_2\text{Sn}$	68,1	0,7	31,2
29	45	30	25	1	$\tau_2$	46,8	28,4	24,8
30	40	35	25	1	$\tau_2$	41,7	33,4	24,9
33	25	60	15	2	$\alpha$	6,2	90,1	3,7
					$\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$	33,5	41,7	24,8
34	55	20	25	2	$\tau_2$	55,8	20,0	24,2
					$\text{Pd}_2\text{Sn}$	63,2	4,5	32,3
36	55	10	35	2	$\tau_2$	45,2	29,9	24,9
					$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	50,4	14,7	34,9
37	65	5	30	2	$\tau_2$	56,6	19,2	24,2
					$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	63,3	3,5	33,2
43	55	15	30	2	$\tau_2$	48,0	27,6	24,4
					$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	53,7	12,1	34,2
44	60	5	35	1	$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	60,1	5,8	34,1
50	45	20	35	1	$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	44,9	19,6	35,5

(a) Количество фазы в образце недостаточно для определения ее состава

Коноды фазовых областей с участием тройной фазы  $\tau_1$  (Рисунок 51) установлены при изучении образцов №№ 1, 2, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 22. Как видно из результатов микрорентгеноспектрального анализа трехфазных сплавов № 15 и № 20 (Таблица 14), фаза  $\tau_1$  появляется на изотермическом треугольнике при 3,5 ат.% Cu и ~20 ат.% Sn и существует до 30 ат.% Cu и 17 ат.% Sn. Образцов, принадлежащих области трехфазного равновесия  $\tau_1+\text{Pd}_3\text{Sn}+\tau_2$  при 800 °С, в настоящем исследовании получено не было, поэтому соответствующий треугольник нанесен на Рисунок 51 пунктиром с учетом результатов исследования сплавов при 500 °С.

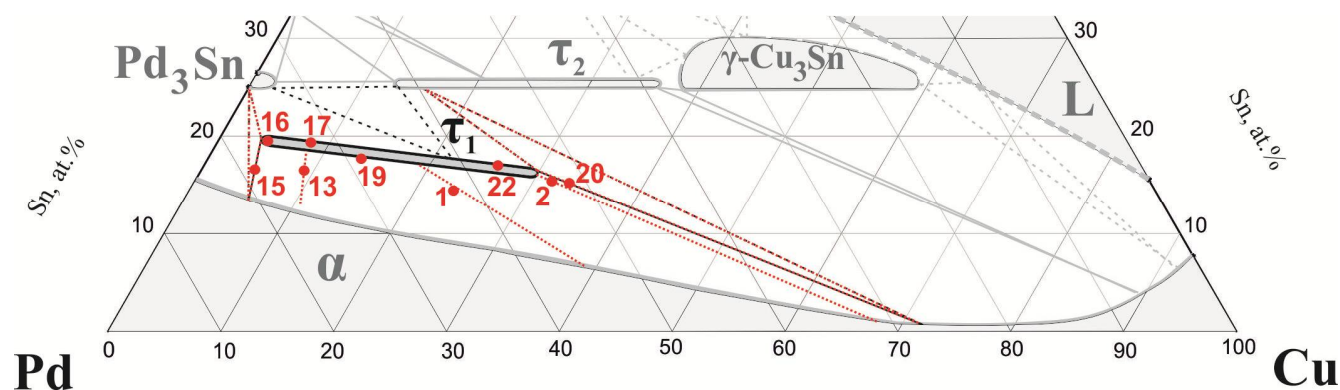


Рисунок 51. Участок изотермического сечения 800 °С с конодами образцов, содержащих фазу  $\tau_1$

Изменение параметров и объема ячейки соединения  $\tau_1$  в зависимости от содержания в нем меди представлено на Рисунке 52. Видно, что значение параметра  $a$  ( $2,875 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ) практически не зависит от содержания меди в фазе. Параметр  $c$  с ростом концентрации меди в фазе уменьшается от  $3,7199(6) \text{ \AA}$  до  $3,5191(9) \text{ \AA}$  (Рисунок 52,а), вследствие чего уменьшается и объем элементарной ячейки фазы  $\tau_1$  (Рисунок 52,б).

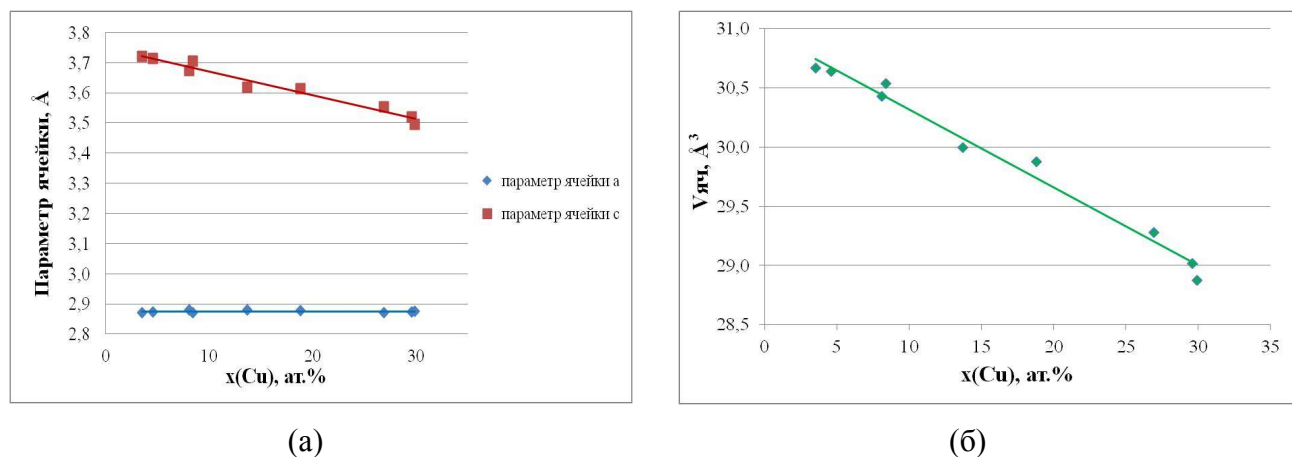


Рисунок 52. Изменение параметров ячейки (а) и объема ячейки (б) фазы  $\tau_1$

Конода трехфазной области  $\text{Pd}_3\text{Sn} + \tau_2 + \text{Pd}_2\text{Sn}$  была получена при изучении сплава № 28 состава  $\text{Pd}_{71}\text{Cu}_4\text{Sn}_{25}$  (Рисунок 53). На фотографии его структуры (Рисунок 54,а) темные зерна соответствуют фазе на основе соединения  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , белые – фазе на основе соединения  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ , а серые – тройной фазе  $\tau_2$ . Согласно результатам ЭДМА этого образца растворимость меди в соединении  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  составляет  $\sim 2 \text{ ат.}\%$ , а минимальное содержание меди в тройной фазе  $\tau_2$  –  $11,5 \text{ ат.}\%$  (Таблица 14).

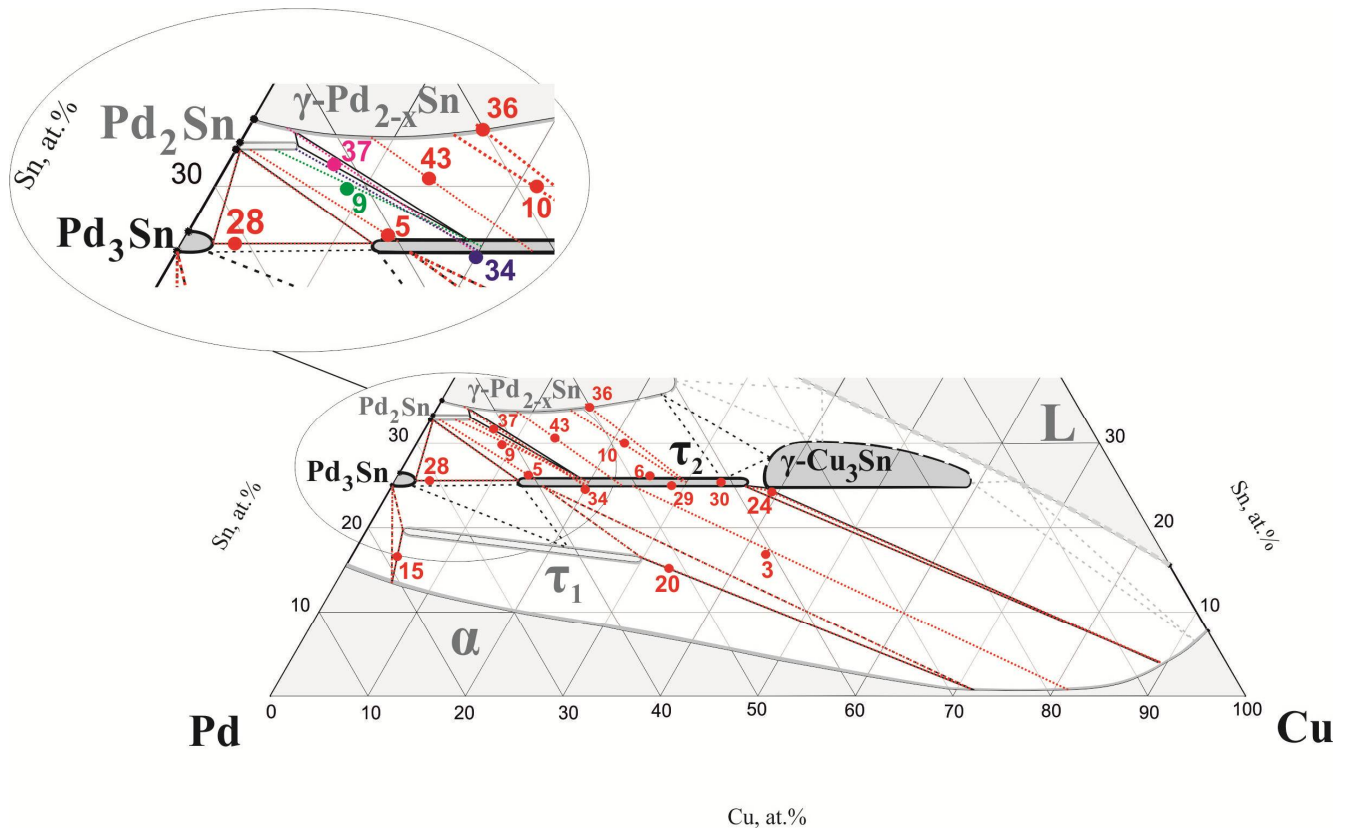


Рисунок 53. Участок изотермического сечения при 800 °С с кодами образцов, содержащих фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\tau_2$

Как и при температуре 500 °С, область гомогенности фазы  $\tau_2$  очень узкая. Составы  $\tau_2$ -фазы в образцах, принадлежащих области ее гомогенности (сплавы №№ 6, 29, 30), двухфазным областям  $\alpha + \tau_2$ ,  $\tau_2 + \text{Pd}_2\text{Sn}$  и  $\tau_2 + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  (сплавы №№ 3, 5, 9, 10, 30, 34, 36, 37, 43) и трехфазным областям  $\tau_2 + \alpha + \tau_1$  и  $\tau_2 + \alpha + \gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  (сплавы №№ 20, 24), отличались по содержанию олова не более чем на 1 ат.% (Таблица 14). Микроструктуры сплавов, содержащих фазу  $\tau_2$ , представлены на Рисунке 54.

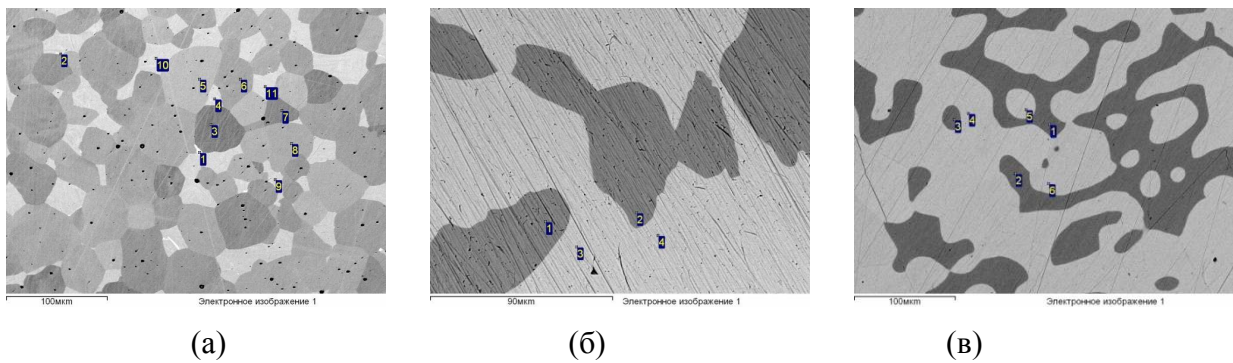


Рисунок 54. Микроструктуры образцов №№ 28 (а), 9(б) и 43(в), отожженных при 800 °С и содержащих фазу  $\tau_2$

Максимальная растворимость меди в фазе  $\tau_2$  (36,5 ат.%) установлена при изучении трехфазного образца № 24, рентгенограмма которого показана на Рисунке 55.

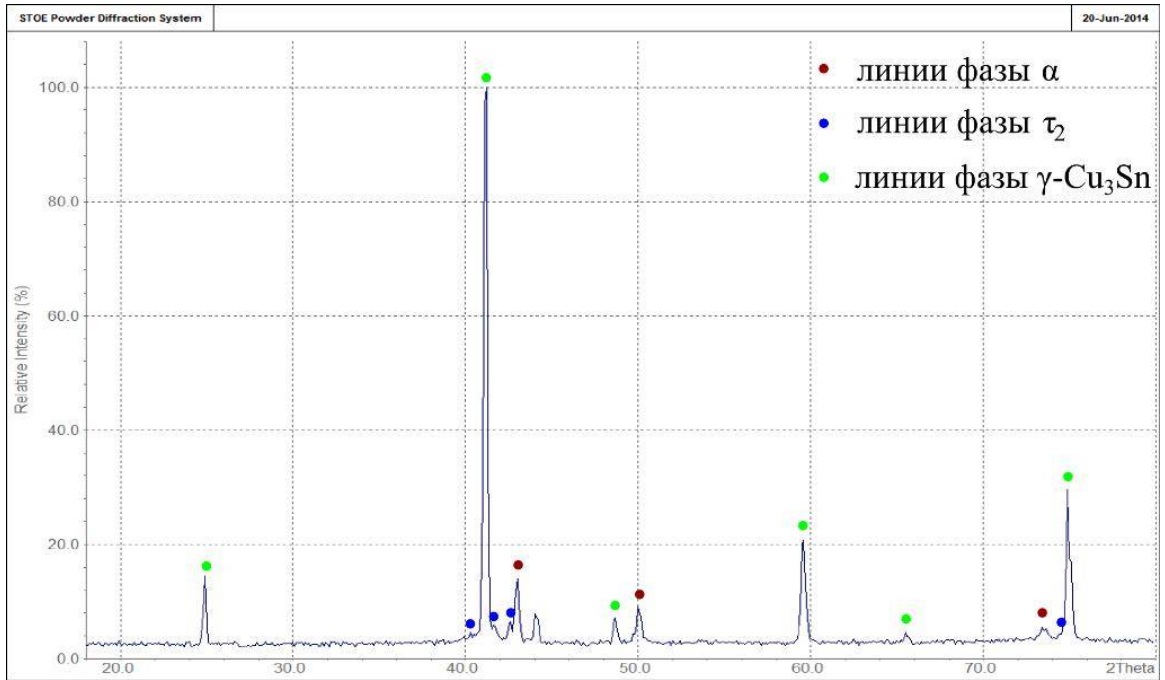


Рисунок 55. Рентгенограмма образца № 24, отожженного при 800 °С

Часть изотермического сечения системы Pd–Cu–Sn при 800 °С с кодами образцов, содержащих фазу  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  представлена на Рисунке 56. Видно, что достоверно определена только нижняя граница области гомогенности фазы  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ . В однофазном образце № 7, в сплавах, принадлежащих двухфазной области  $\alpha + \gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  (сплавы №№ 33 и 14), и в трехфазной области  $\tau_2 + \alpha + \gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  (сплав № 24) содержание олова в  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ -фазе практически одинаково (24÷25 ат.%).

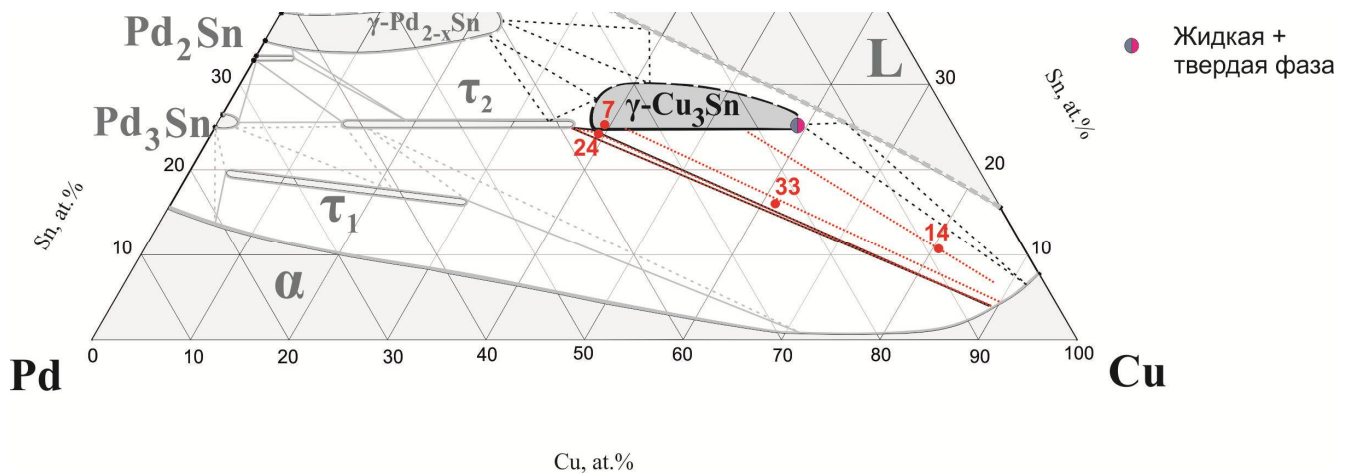


Рисунок 56. Участок изотермического сечения при 800 °С с кодами образцов, содержащих фазу  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$

Фаза  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn существует при 800 °С от 16 до 38 ат.% Pd. Минимальное содержание палладия в этой фазе установлено по результатам ДТА образца состава Pd<sub>15</sub>Cu<sub>60</sub>Sn<sub>25</sub>, плавление которого начинается при 800 °С (Таблица 10).

Участок изотермического сечения, на который нанесены коноды, позволившие очертить нижнюю границу области гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, показан на Рисунке 57. По данным ЭДМА при 800 °С в  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn растворяется не менее 20 ат.% Cu (Таблица 14). Как и при 500 °С, минимум растворимости олова в фазе  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn наблюдается при 3,5 ат.% Cu (образец № 37), а при увеличении содержания меди в фазе область ее гомогенности оказывается направленной к составу изоструктурной ей фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Верхняя граница области гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn достоверно не установлена.

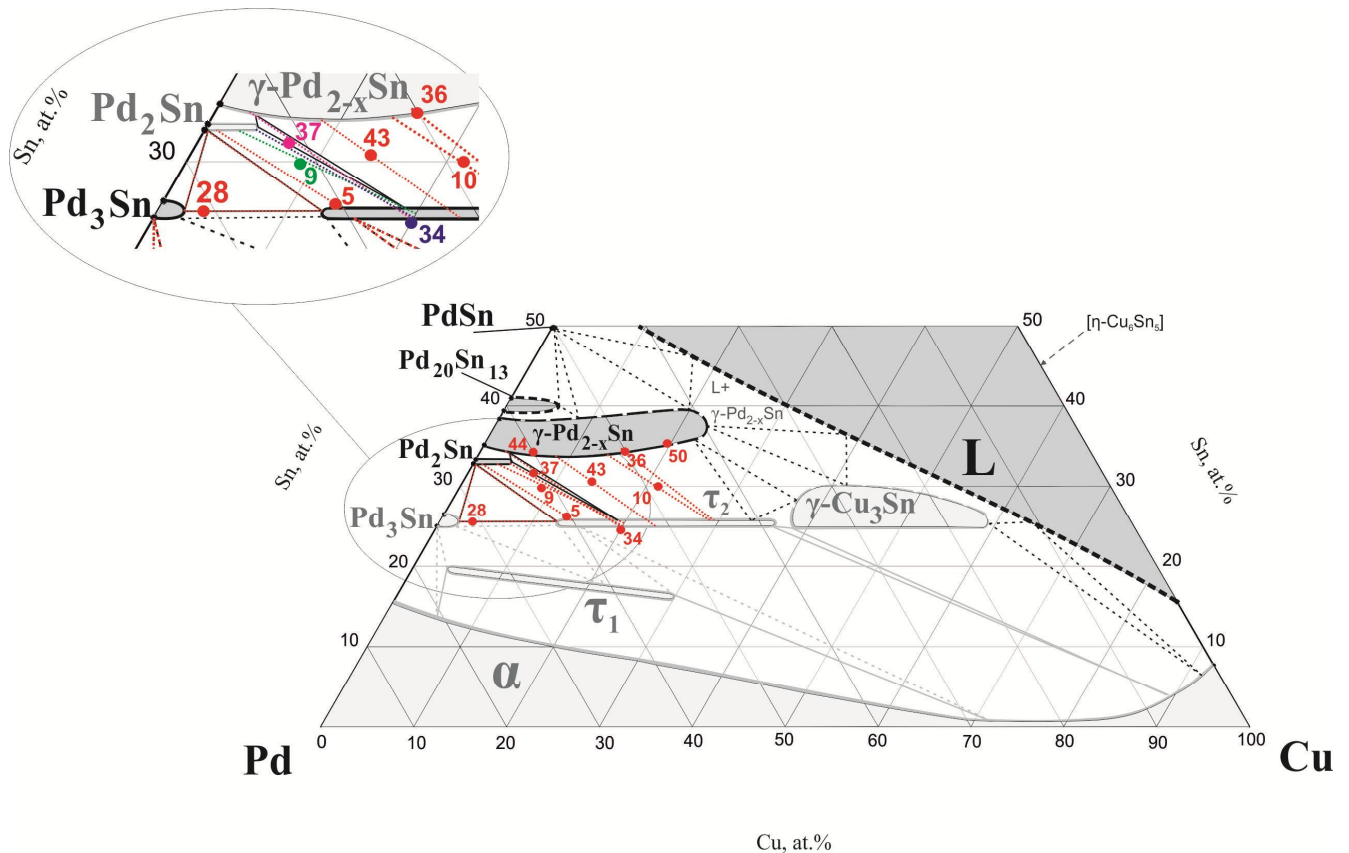
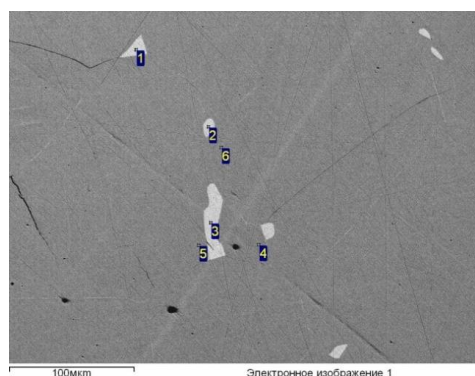
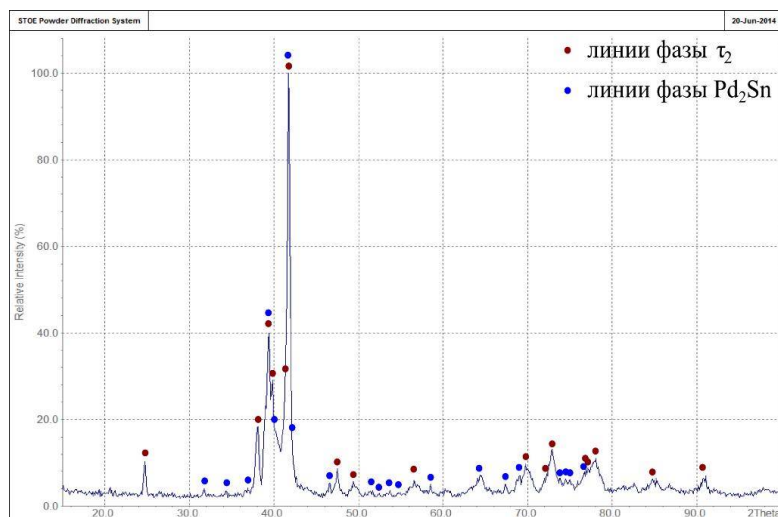


Рисунок 57. Участок изотермического сечения при 800 °С, содержащий фазы системы Pd–Sn и жидкую фазу L

Положение треугольника  $\tau_2$ +Pd<sub>2</sub>Sn+ $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn определено конодами двухфазных образцов № 34 и № 37, микроструктуры и рентгенограммы которых представлены на Рисунках 58 и 59 соответственно. Коноды этих двух образцов лежат практически на одной линии (Рисунок 58), но принадлежат различным фазовым областям: образец № 34 содержит фазы  $\tau_2$  и Pd<sub>2</sub>Sn (Рисунок 59), а в образце № 37 в равновесии находятся фазы  $\tau_2$  и  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn (Рисунок 60).

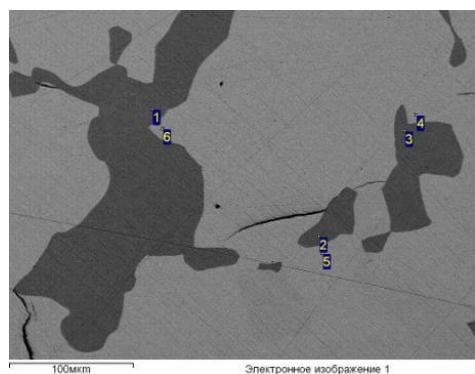


(a)

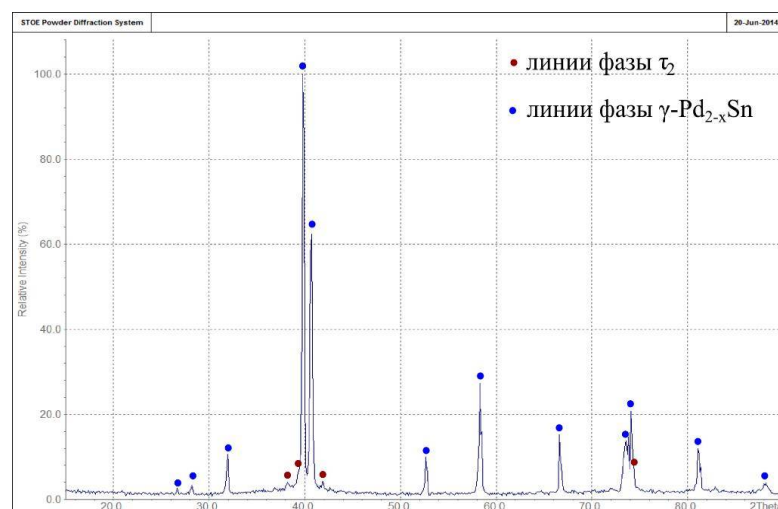


(б)

Рисунок 58. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) сплава № 34, отожженного при 800 °С



(a)



(б)

Рисунок 59. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) сплава № 37, отожженного при 800 °С

### III.2.2.3. Структурные исследования тройных фаз системы Pd–Cu–Sn

#### Структура тройной фазы $\tau_1$

Для определения структуры тройного соединения  $\tau_1$  методом РСА по монокристаллу были отобраны три образца из однофазного образца № 19 состава Pd69Cu14Sn17, отожженного при 800 °С. В ходе исследования оказалось, что все образцы представляли собой сросшиеся поликристаллы. Таким образом, изучение структуры соединения  $\tau_1$  методом монокристалла оказалось невозможным и был применен метод порошковой рентгенографии. Дифрактограмма образца № 19 была снята на порошковом дифрактометре «ДРОН-4» в интервале углов  $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  (Рисунок 60, красные точки). В результате анализа дифрактограммы с

использованием программы STOE WinXPOW были определены позиции 9 пиков. Полученные дифракционные пики были индцированы при помощи программы «TREOR» в рамках тетрагональной ячейки с параметрами  $a = 2,8795(2)\text{Å}$ ,  $c = 3,6181(9)\text{Å}$  ( $c/a = 1,2565$ ;  $F(8) = 77,1$ ).

Анализ индексов Миллера, приписанных дифракционным линиям, показал, что их сумма  $h+k+l$  всегда является четным числом, при этом погасаний выявлено не было. Для соединения  $\tau_1$  была принята самая симметричная из возможных пространственная групп –  $I4/mmm$  (группа № 139). Поиск структурного прототипа был проведен по базе данных ICSD-2011-1 с помощью программы FindIt (версия 1.7.2). Учитывая, что соотношение полученных параметров объемноцентрированной ячейки  $c/a > \sqrt{2}/2$  [115a], для соединения  $\tau_1$  был найден структурный прототип In, где атомы Pd, Cu и Sn статистически занимают единственную в этой структуре общую позицию [000]. Координационное число для этой структуры равно 12: восемь атомов Pd(Cu,Sn) находятся друг от друга на расстоянии  $\sqrt{2} \cdot a^2 + c^2/2$ , а еще четыре атома Pd(Cu,Sn) – на расстоянии, равном параметру  $a$ .

Учитывая, что область гомогенности соединения  $\tau_1$  по олову при обеих температурах исследования не превышала 1 ат.%, можно предположить, что структура этого соединения в действительности является упорядоченной производной от структурного типа In.

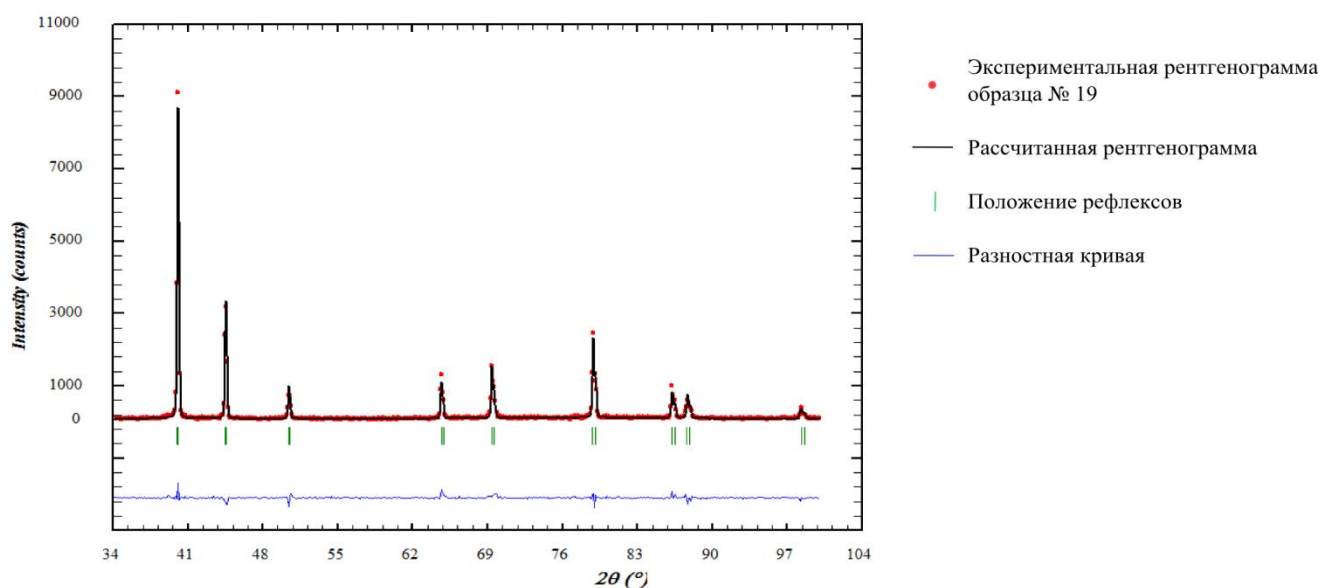


Рисунок 60. Экспериментальная рентгенограмма образца № 19, отожженного при  $800^\circ\text{C}$  и содержащего соединение  $\tau_1$ , и результат уточнения структуры  $\tau_1$  методом Ритвельда

Модель структуры соединения  $\tau_1$  была уточнена методом Ритвельда (Рисунок 60). Положение рефлексов обозначено зелеными линиями, рентгенограмма, построенная по уточненным данным, – черной линией. Голубая линия соответствует разностной кривой, показывающей отклонение рассчитанных интенсивностей рефлексов от экспериментальных.



Для описания профиля пика была использована функция псевдо-Войта с учетом асимметрии дифракционных линий, фон был описан методом интерполяции по 28 точкам. Эффект преимущественной ориентации учитывался по методу Марча-Долласа, параметр преимущественной ориентации составил 1,06(1) вдоль направления [001], что свидетельствует об очень слабой преимущественной ориентации. Характеристики уточнения:  $\chi^2 = 4,66$ ;  $R_p = 0,127$ ;  $R_{wp} = 0,150$ ;  $R_{exp} = 0,0696$ ;  $R_B = 0,0535$ . Невысокий фактор  $R_B$  указывает на то, что выбранная структурная модель удовлетворительно описывает исследуемую порошкограмму. Большие значения факторов  $R_p$  и  $R_{wp}$  объясняются низким фоном и малым количеством пиков на дифрактограмме.

Уточненные параметры ячейки соединения  $\tau_1$  в образце № 19 составили:  $a = 2,88033(3)$ ,  $c = 3,6192(5)$ . Стандартные отклонения параметров были исправлены с учетом серийных корреляций [155].

### Структура тройной фазы $\tau_2$

Получить монокристаллы тройного соединения  $\tau_2$  не удалось. В связи с этим для решения его структуры, как и для соединения  $\tau_1$ , был применен метод порошковой рентгенографии. Дифрактограмма образца № 6 состава  $Pd_{48}Cu_{26}Sn_{26}$  была снята на порошковом дифрактометре «ДРОН-4» в интервале углов  $2\theta = 10 - 90^\circ$  (Рисунок 61) с шагом  $2\theta = 0,01^\circ$  (Рисунок 63). С использованием программы STOE WinXPOW были определены 28 пиков, из которых два пика при  $2\theta = 22,3^\circ$  и  $34,6^\circ$  обусловлены подложкой. Остальные пики были проиндексированы, в результате чего получены параметры элементарной ромбической ячейки:  $a = 8,9860(2)$ ,  $b = 5,9251(18)$ ,  $c = 4,5347(10)$  с индексом достоверности  $F(22) = 8,2$ .

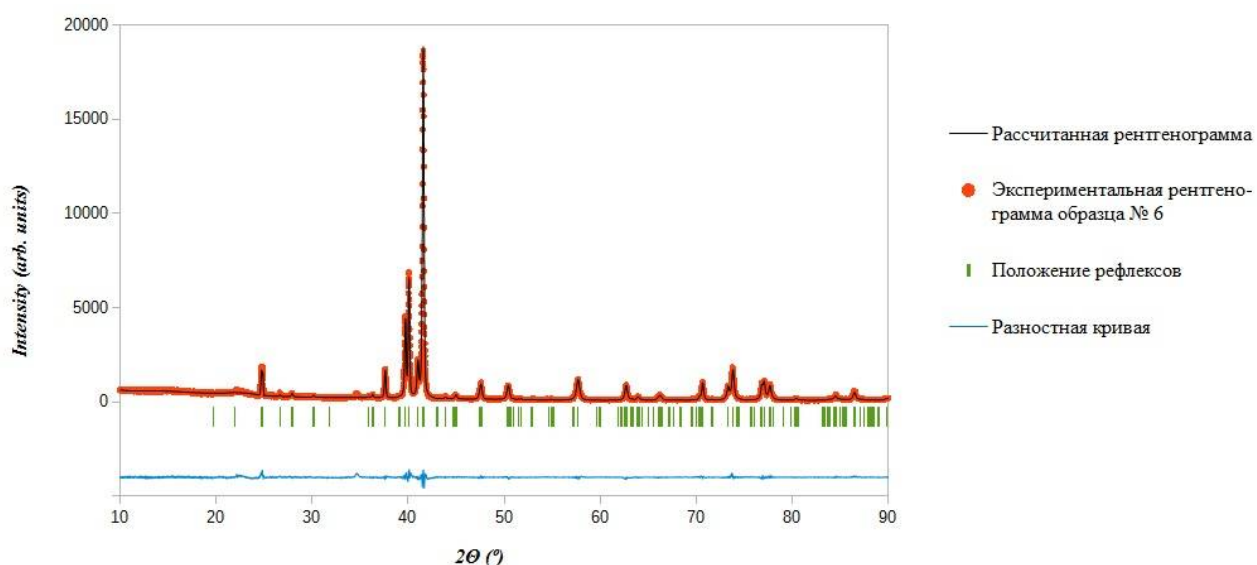


Рисунок 61. Рентгенограмма образца № 6, отожженного при  $800^\circ$  С и содержащего соединение  $\tau_2$ , и результат уточнения структуры  $\tau_2$  методом Ритвельда

По систематическим погасаниям ( $Ok\bar{l}: k+l=2n$ ,  $hk0: h=2n$ ) была предложена наиболее симметричная из возможных пространственных групп –  $Pnma$  (№ 62). Методом Монте-Карло в варианте симулированного отжига с использованием программы FOX были найдены исходные координаты атомов, которые были уточнены методом Ритвельда с помощью программы MR1A (Таблица 15, Рисунок 61). Для описания профиля пика была использована функция псевдо-Войта. Положения атомов палладия и олова, имеющих очень близкую рассеивающую способность, различили, исходя из соображений стехиометрии соединения  $Pd_2CuSn$ . Характеристики уточнения:  $\chi^2 = 2,40$ ;  $R_p = 0,060$ ;  $R_w = 0,083$ ;  $R_{exp} = 0,046$ ;  $R_b = 0,093$ . Уточненные параметры ячейки составили:  $a = 8,992(1)\text{Å}$ ,  $b = 5,9218(15)\text{Å}$ ,  $c = 4,5366(16)\text{Å}$ .

По имеющимся данным для соединения  $\tau_2$  в базе данных ICSD-2011-1 с помощью программы FindIt (версия 1.7.2) был проведен поиск структурного прототипа, однако прототип обнаружен не был. Таким образом, был сделан вывод, что для соединения  $\tau_2$  в настоящей работе был установлен мотив собственной структуры (тип  $Pd_2CuSn$ ).

Таблица 15. Результаты уточнения структуры соединения  $\tau_2$  методом Ритвельда (образец № 6, отожженный при  $800^\circ\text{C}$ )

Атом	Уточненные координаты атомов			$B_{iso}$
	$x$	$y$	$z$	
Pd	0,6333(7)	0,5008(7)	0,8032(8)	2,53(7)
Cu	0,1188(6)	3/4	0,2082(8)	2,52(8)
Sn	0,6167(5)	1/4	0,2993(5)	1,61(6)

На Рисунке 62,а представлена структура  $Pd_2CuSn$ . Атом палладия в этой структуре занимает общее положение, атомы меди и олова – частные положения на плоскости  $m$ . Координационный полиэдр атома меди – это четырнадцативершинник, образованный восемью атомами палладия и шестью атомами олова (Рисунок 62,б) с межатомными расстояниями в интервале от  $2,666(5)\text{Å}$  до  $3,416(6)\text{Å}$  (Таблица 16). Атомы палладия и олова образуют восемь ромбических граней и еще четыре ромбические грани с изломом.

Атом олова также имеет четырнадцать ближайших соседей, восемь из которых являются атомами палладия, а шесть – атомами меди с межатомными расстояниями в интервале от  $2,689(7)\text{Å}$  до  $3,417(6)\text{Å}$ . Как и в случае атома меди, у координационного полиэдра атома олова двенадцать ромбических граней, восемь из которых – с изломом.

Ближайшие соседи атома палладия – четыре атома меди и четыре атома олова – образуют искаженный куб (Рисунок 62,б), вершины которого расположены на расстояниях от  $2,666(5)\text{Å}$  до  $2,753(5)\text{Å}$  от центрального атома.

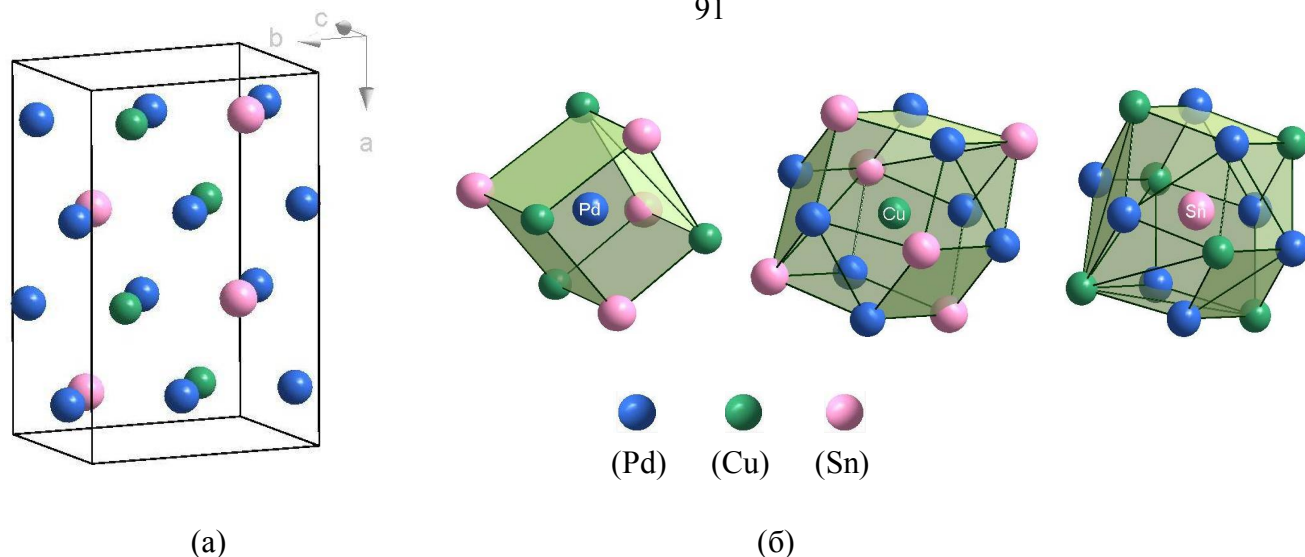


Рисунок 62. (а) Элементарная ячейка структуры  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$ ; (б) координационные полиэдры атомов Cu, Pd и Sn

Таблица 16. Межатомные расстояния в структуре  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$

Центральный атом	Координационное число	Соседние атомы	Межатомное расстояние, Å
Pd1	8	Cu1	2,666(5)
		Cu1	2,679(7)
		Sn1	2,689(7)
		Sn1	2,701(4)
		Sn1	2,729(7)
		Sn1	2,730(4)
		Cu1	2,744(7)
		Cu1	2,753(5)
Cu1	14	Pd1x2	2,666(5)
		Pd1x2	2,679(7)
		Pd1x2	2,744(7)
		Pd1x2	2,753(5)
		Sn1	2,815(6)
		Sn1x2	2,9612(10)
		Sn1	3,263(6)
		Sn1	3,310(6)
		Sn1	3,416(6)
Sn1	14	Pd1x2	2,689(7)
		Pd1x2	2,701(4)
		Pd1x2	2,729(7)
		Pd1x2	2,730(4)
		Cu1	2,815(6)
		Cu1x2	2,9612(10)
		Cu1	3,263(6)
		Cu1	3,310(6)
		Cu1	3,417(6)

### III.2.2.4. Определение температур плавления сплавов системы Pd–Cu–Sn, принадлежащих области ГЦК-твердого раствора

Методом ДТА были исследованы четыре сплава системы Pd–Cu–Sn, принадлежащих области гомогенности  $\alpha$ -фазы. Составы этих сплавов и результаты их исследования методами ДТА и ЭДМА представлены в Таблице 17. В таблице указаны только температуры солидус сплавов, поскольку по результатам ДТА из-за сильного переохлаждения сплавов определить температуры ликвидус не удалось. Температуры солидус сплавов нанесены также на изотермическое сечение системы Pd–Cu–Sn при 800 °С (Рисунок 63).

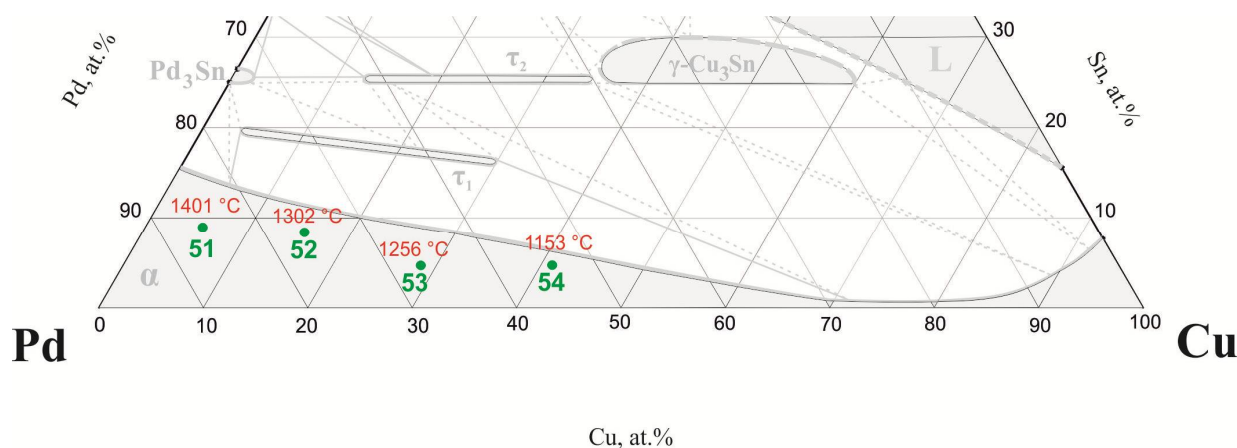


Рисунок 63. Составы и температуры плавления сплавов, принадлежащих области ГЦК-твердого раствора. (Фазовые границы на рисунке соответствуют температуре 800 °С.)

Термограммы всех образцов были идентичными, на них присутствовал один пик, соответствующий плавлению  $\alpha$ -твердого раствора. В качестве примера на Рисунке 64 приведена термограмма образца № 53. Для всех образцов отмечался значительный эффект переохлаждения, т.е. температуры окончания/начала плавления на кривых нагрева и охлаждения отличались на  $\sim 90$  °С.

Таблица 17. Результаты ЭДМА и ДТА сплавов системы Pd–Cu–Sn, содержащих  $\alpha$ -фазу твердого раствора на основе палладия и меди

№ сплава	Состав сплава по шихте, ат.%			Фазы	Составы фаз, ат.%			Температура солидус, °С
	Pd	Cu	Sn		Pd	Cu	Sn	
51	85	5	10	$\alpha$	85,8	5,3	8,9	1401
52	75	15	10	$\alpha$	76,0	15,5	8,5	1302
53	65	30	5	$\alpha$	67,0	28,5	4,5	1256
54	50	45	5	$\alpha$	54,5	40,7	4,8	1153

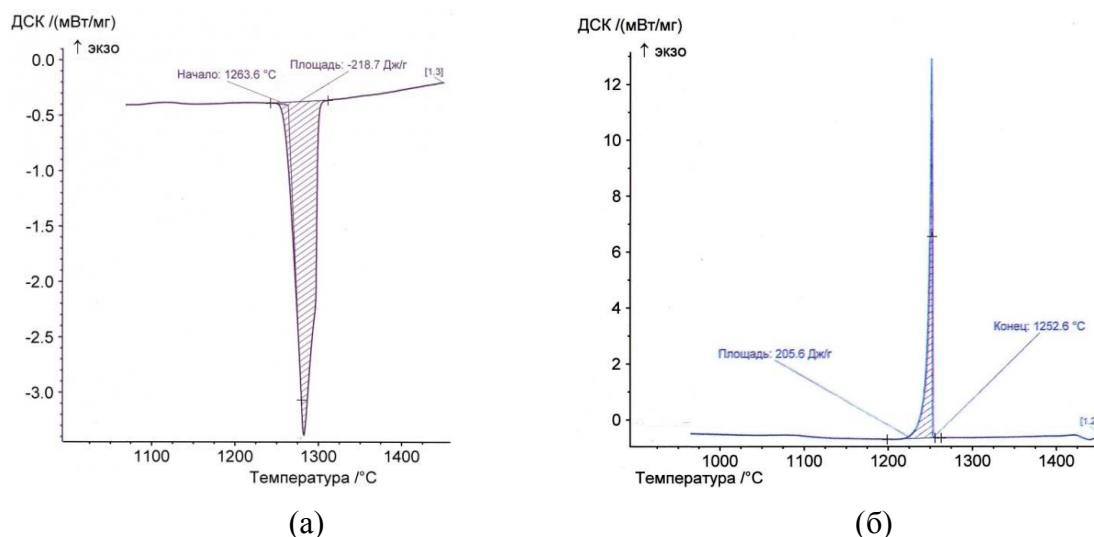


Рисунок 64. Термограммы образца № 53: (а) – нагрев, (б) – охлаждение

### III.2.3. Система Pd–Au–Sn

Для изучения диаграммы состояния системы Pd–Au–Sn было синтезировано 67 сплавов. Чтобы избежать подплавления во время изотермического отжига, некоторые из них предварительно исследовали методом ДТА (Таблица 18). Полученные данные о температурах плавления этих сплавов позволили выделить образцы, пригодные для исследования при 500 (Рисунок 65,а) и при 800 °С (Рисунок 65,б), а также нанести на изотермические сечения области существования жидкой фазы.

Таблица 18. Результаты ДТА сплавов системы Pd–Au–Sn

№ образца	Состав образца по шихте, ат.%			Температура солидус, °С	Температура ликвидус, °С
	Pd	Au	Sn		
9	37	25	38	532	759
11	40	10	50	569	757
12	8	42	50	438	538
10	50	10	40	757	1036
14	40	18	42	608	857
17	10	42	48	422	530
18	25	25	50	573	654
19	10	50	40	358	510
21	25	60	15	826	949

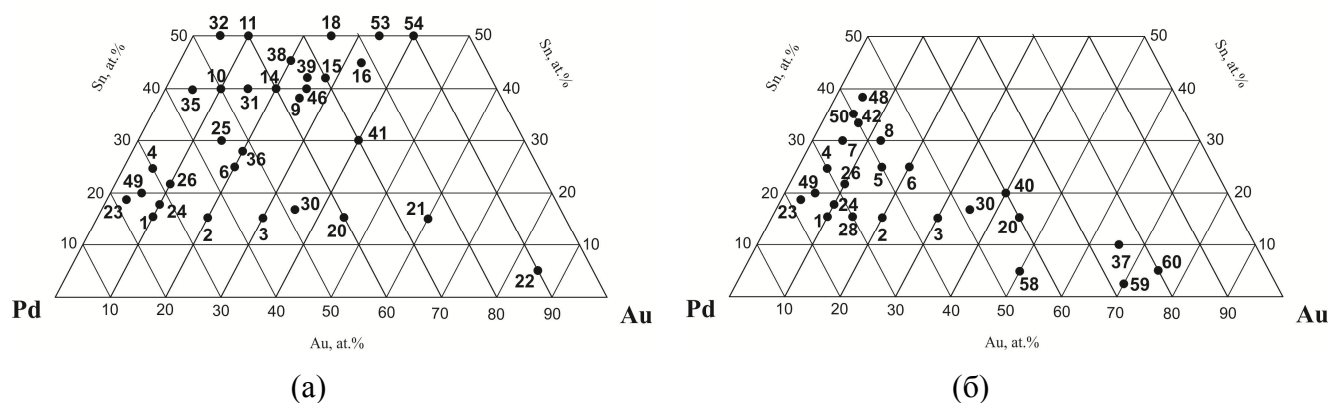


Рисунок 65. Составы образцов системы Pd–Au–Sn: (а) – образцы, отожженные при 500 °С; (б) – образцы, отожженные при 800 °С

В результате исследования образцов методами микроструктурного анализа, энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА), рентгенофазового (РФА), рентгеноструктурного (РСА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа были построены изотермические сечения системы Pd–Au–Sn при 500 и 800 °С до содержания олова 50 ат.%, а также установлены температуры плавления сплавов, принадлежащих области ГЦК-твердого раствора на основе палладия и золота.

### III.2.3.1. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 500 °С

Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 500 °С до содержания олова 50 ат.% представлено на Рисунке 66. Как видно из рисунка, с увеличением содержания золота растворимость олова в  $\alpha$ -твердом растворе на основе ГЦК-компонентов сначала постепенно уменьшается с ~15 ат.% (на стороне Pd–Sn) до 0,6 ат.%, а затем резко возрастает до 6,8 ат.% (на стороне Au–Sn). Минимум растворимости олова в  $\alpha$ -твердом растворе наблюдается при 95 ат.% Au. Со стороны Pd–Sn изотермического треугольника в равновесии с твердым раствором находятся тройная фаза  $\tau_1$  со структурой, производной от структуры In, и фазы на основе соединений Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn и  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn. Области гомогенности фаз  $\tau_1$  и Pd<sub>3</sub>Sn направлены к золотому углу изотермического треугольника. Содержание золота в  $\tau_1$  изменяется от 3 до 13 ат.%, фаза на основе соединения Pd<sub>3</sub>Sn растворяет до 30 ат.% Au, фаза Pd<sub>2</sub>Sn – не более 1,5 ат.% Au.

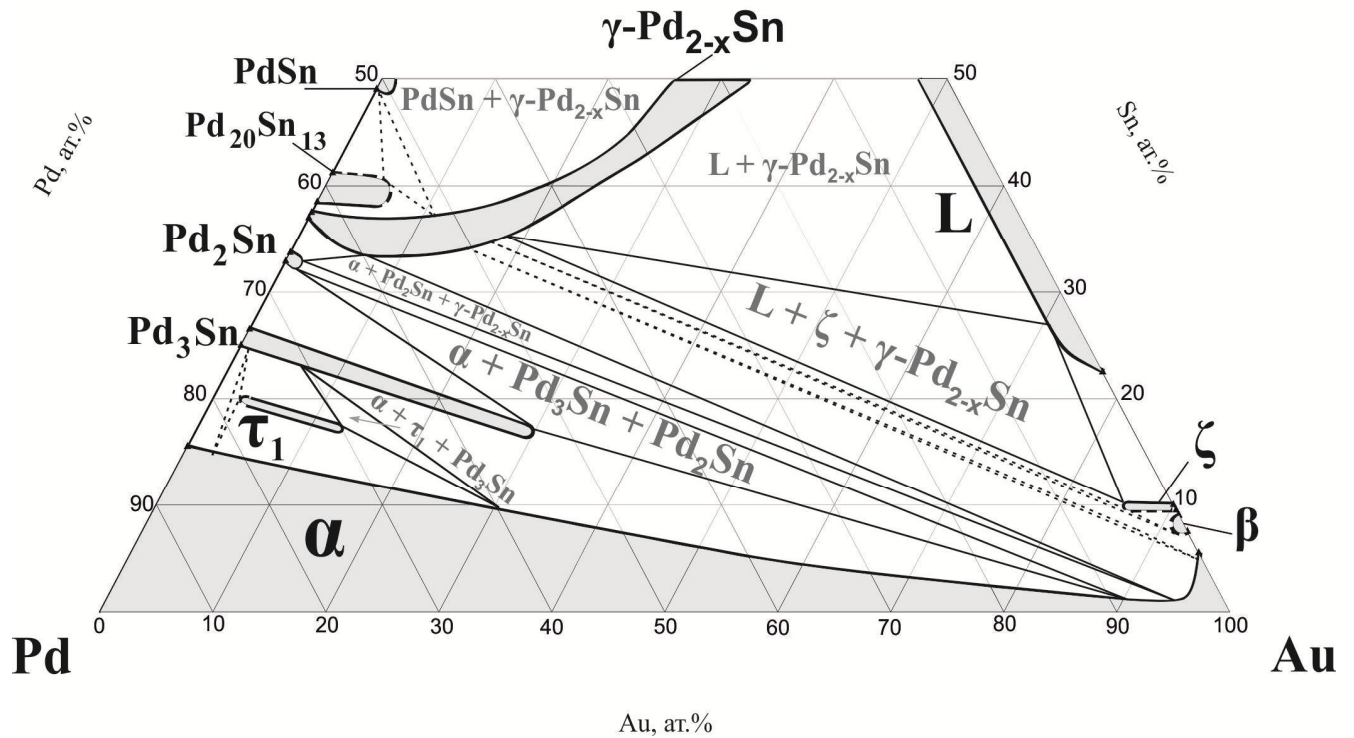


Рисунок 66. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 500 °С

Как и в системе с медью, фаза  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  обладает протяженной областью гомогенности. До 7 ат. % золота ее область гомогенности расширяется до своего стехиометрического состава  $(\text{Pd,Au})_2\text{Sn}$ , затем происходит одновременное обогащение фазы золотом и оловом. При содержании золота 25 ат.%. область гомогенности фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  достигает изоконцентрацы олова 50 ат.%. Область существования фазы  $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$  распространяется в тройную систему до 5-6 ат. % Au; соединения PdSn и Pd<sub>2</sub>Sn практически не растворяют золото.

Со стороны Au–Sn в тройную систему Pd–Au–Sn проникают два соединения: с неупорядоченной гексагональной структурой типа Mg ( $\zeta$ ), и с упорядоченной структурой типа Ni<sub>3</sub>Ti ( $\beta$ ). Растворимость третьего компонента (палладия) в этих соединениях не превышает 5 ат.%. Жидкая фаза L появляется на стороне Au–Sn изотермического треугольника при 21 ат. % Sn. Растворимость палладия в жидкой фазе составляет  $\sim 2\div 3$  ат. %.

Граница неупорядоченного твердого раствора на основе ГЦК компонентов (палладия и золота) построена по результатам исследования двенадцати образцов №№ 1, 2, 3, 6, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 30, 36 (Таблицы 19, 20, Рисунок 67). Большая часть этих сплавов принадлежит областям двухфазных равновесий:  $\alpha + \tau_1$  (образцы №№ 1, 23, 24),  $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn}$  (образцы №№ 3, 30),  $\alpha + \text{Pd}_2\text{Sn}$  (образец № 20) и  $\alpha + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  (образцы №№ 21, 22). Микроструктуры, иллюстрирующие эти фазовые области, показаны на Рисунке 68. Трехфазные равновесия реализуются в образцах № 2 ( $\alpha + \tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn}$ ), № 6 ( $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn} + \text{Pd}_2\text{Sn}$ ), №№ 25, 36 ( $\alpha + \text{Pd}_2\text{Sn} + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ ). С ростом содержания золота параметр ячейки ГЦК-твердого раствора по границе

области его существования немного уменьшается с 3,9716(4) Å на стороне Pd–Sn до 3,9649(2) Å при 30,8 ат.% Au, а затем постепенно увеличивается до 4,1053 Å (Таблица 3) на стороне Au–Sn (Таблица 17).

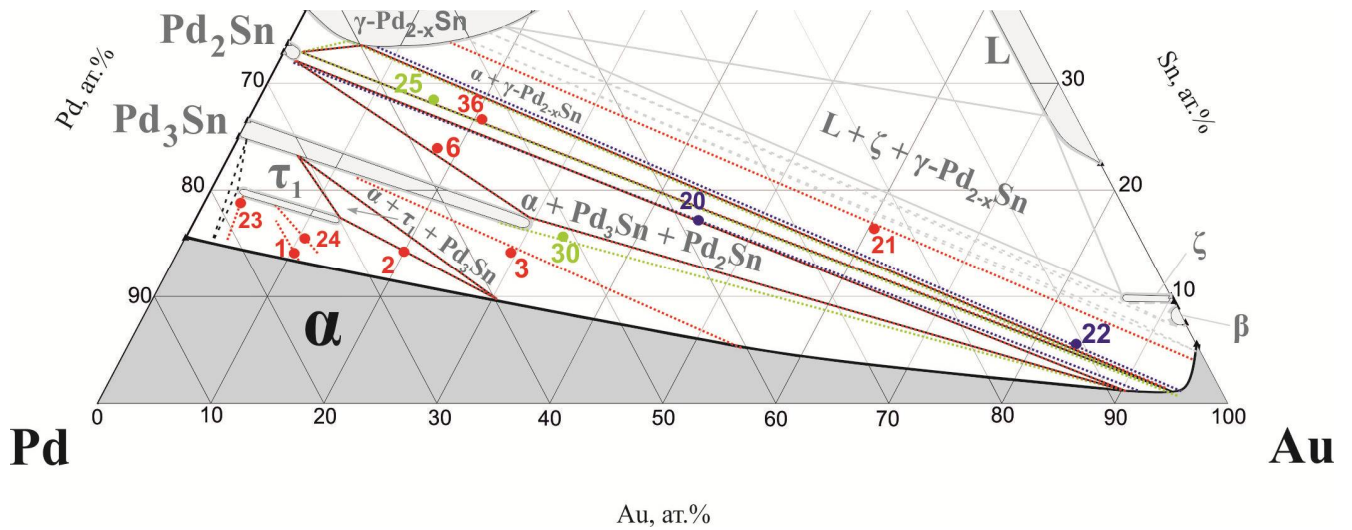
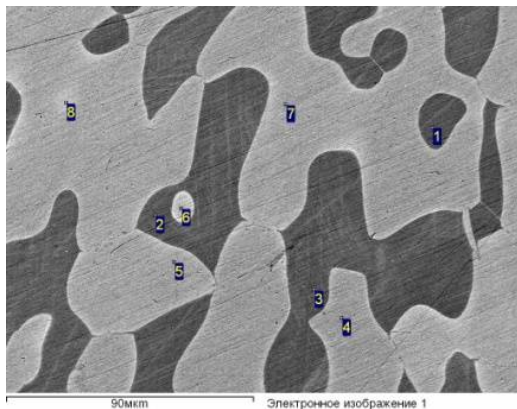
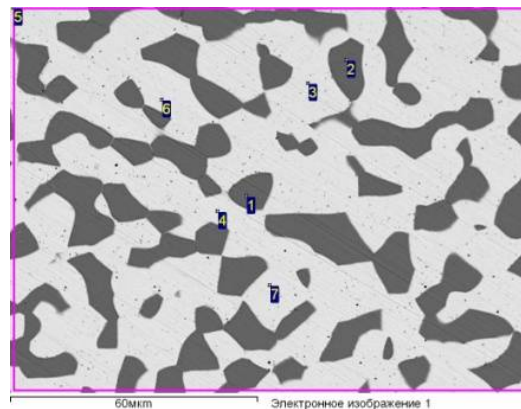


Рисунок 67. Участок изотермического сечения 500 °С с кодами образцов, содержащих  $\alpha$ -фазу твердого раствора



(a)



(б)

Рисунок 68. Микроструктура образцов №№ 24 (а) и № 21 (б), отожженных при 500 °С и содержащих  $\alpha$ -фазу



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

№ сплава	Состав сплава по			Число фаз	Фаза	Структурный тип	Параметры ячейки, Å			
	Pd	Au	Sn				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	75	10	15	2	$\alpha$	Cu	3,967(9)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8768(1)	–	3,7429(8)	
2	65	20	15	3	$\alpha$	Cu	3,9649(2)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8855(6)	–	3,7528(2)	
					Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9820(4)	–	–	
3	55	30	15	2	$\alpha$	Cu	4,0111(8)	–	–	
					Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9874(7)	–	–	
4	70	5	25	1	Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,98245(2)	–	–	
6	55	20	25	3	$\alpha$	Cu	4,0580(1)	–	–	
					Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,988(1)	–	–	
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,095(2)	5,639(2)	4,302(1)	
9	37	25	38	3	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,352(4)	–	5,602(8)	
					L	AuSn <sup>(a)</sup>	NiAs	–	–	–
						$\zeta$	Mg	2,932(4)	–	4,763(3)
10	50	10	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,3630(2)	–	5,6465(14)	
					PdSn	MnP	6,337(2)	6,15(6)	3,888(3)	
11	40	10	50	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	NiAs <sup>(6)</sup>	4,1387(1)	–	5,5800(1)	
					PdSn	MnP	6,328(1)	6,127(1)	3,894(1)	
14	40	20	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,3262(16)	–	5,6086(12)	
					PdSn	MnP	6,330(1)	6,126(1)	3,895(1)	
15	30	28	42	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,3020(3)	–	5,578(9)	
					L	AuSn <sup>(a)</sup>	NiAs	–	–	–
$\zeta$	Mg	2,9317(15)	–	4,7650(19)						

16	22	33	45	3	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,2259(10)	–	5,553(4)	
					L	AuSn <sup>(a)</sup>	NiAs	–	–	–
						$\zeta$	Mg	2,9293(2)	–	4,759(4)
18	25	25	50	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	NiAs <sup>(b)</sup>	4,149(1)	–	5,573(2)	
20	40	45	15	2	$\alpha$	Cu	4,0580(3)	–	–	
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,090(5)	5,639(4)	4,3026(18)	
21	25	60	15	2	$\alpha$	Cu	4,0836(12)	–	–	
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,419(3)	–	5,658(5)	
22	10	85	5	2	$\alpha$	Cu	4,0711(7)	–	–	
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn <sup>(a)</sup>	Ni <sub>2</sub> In	–	–	–	
23	78	3	19	2	$\alpha$	Cu	3,975(1)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8836(4)	–	3,751(1)	
24	72	10	18	2	$\alpha$	Cu	3,960(2)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8794(1)	–	3,7541(5)	
25	55	15	30	2	$\alpha$	Cu	4,0694(3)	–	–	
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,095(2)	5,632(3)	4,310(1)	
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn <sup>(a)</sup>	Ni <sub>2</sub> In	–	–	–	
26	68	10	22	1	Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,9842(7)	–	–	
30	48	35	17	2	$\alpha$	Cu	4,0567(5)	–	–	
					Pd <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Au	3,989(1)	–	–	
31	45	15	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,3493(7)	–	5,633(0)	
					PdSn	MnP	6,326(7)	6,138(16)	3,900(10)	
32	45	5	50	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,166(3)	–	5,568(5)	
					PdSn	MnP	6,3266(2)	6,127(4)	3,9022(15)	
35	55	5	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn <sup>(a)</sup>	Ni <sub>2</sub> In	–	–	–	
					Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	Ni <sub>13</sub> Ga <sub>3</sub> Ge <sub>6</sub>	8,7673(11)	–	16,962(3)	

36	52	20	28	3	$\alpha$	Cu	4,0701(9)	–	–	
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn <sup>(a)</sup>		Ni <sub>2</sub> In	–	–	–
					Pd <sub>2</sub> Sn		Co <sub>2</sub> Si	8,114(4)	5,512(4)	4,479(5)
38	35	20	45	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn		Ni <sub>2</sub> In	4,275(3)	–	5,570(3)
					PdSn		MnP	6,316(9)	6,141(2)	3,892(13)
39	33	25	42	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn		Ni <sub>2</sub> In	4,3004(7)	–	5,580(8)
41	30	40	30	3	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn		Ni <sub>2</sub> In	4,4212(12)	–	5,648(3)
					$\zeta$		Mg	2,918(5)	–	4,768(4)
					L	AuSn <sup>(a)</sup>	NiAs	–	–	–
$\zeta$		Mg	2,9264(13)	–		4,7785(2)				
46	35	25	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn		Ni <sub>2</sub> In	4,3388(18)	–	5,613(6)
					L	AuSn <sup>(a)</sup>	NiAs	–	–	–
						$\zeta$ <sup>(a)</sup>		Mg	–	–
49	75	5	20	2	Pd <sub>3</sub> Sn		Cu <sub>3</sub> Au	3,9804(15)	–	–
					$\tau_1$		На основе In	2,8836(3)	–	3,7503(15)
53	12	33	50	3	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn		NiAs <sup>(б)</sup>	4,1826(10)	–	5,5602(17)
					L	AuSn	NiAs	4,295(5)	–	5,525(5)
						AuSn <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>		AuSn <sub>2</sub>	–	–
54	10	40	50	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn		NiAs <sup>(б)</sup>	4,1922(2)	–	5,553(9)
					L	AuSn	NiAs	4,3072(2)	–	5,5246(19)
						AuSn <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>		AuSn <sub>2</sub>	–	–

(a) Количество фазы в образце недостаточно для определения параметров ячейки

(б) Связь между структурами типа NiAs и Ni<sub>2</sub>In показана в Разделе II.3.1

Таблица 20. Результаты ЭДМА образцов системы Pd–Au–Sn, отожженных при 500 °С

№ сплава	Состав образца по шихте, ат.%			Число фаз	Фаза	Состав фазы, ат.%		
	Pd	Au	Sn			Pd	Au	Sn
1	75	10	15	2	$\alpha$	75,7	11,5	12,8
					$\tau_1$	75,6	7,3	17,1
2	65	20	15	3	$\alpha$	59,4	30,8	9,8
					$\tau_1$	70,6	12,6	16,8
					Pd <sub>3</sub> Sn	73,0	3,7	23,3
3	55	30	15	2	$\alpha$	40,3	54,4	5,3
					Pd <sub>3</sub> Sn	66,8	12,0	21,2
4	70	5	25	1	Pd <sub>3</sub> Sn	70,8	5,4	23,8
6	55	20	25	3	$\alpha$	8,7	90,4	0,9
					Pd <sub>3</sub> Sn	53,2	29,4	17,4
					Pd <sub>2</sub> Sn	66,7	1,2	32,1
9	37	25	38	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	37,9	22,6	39,5
					L <sup>(a)</sup>	-	-	-
10	50	10	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	50,7	11,1	38,2
					PdSn	50,6	0,3	49,1
11	40	10	50	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	28,1	23,5	48,4
					PdSn	49,7	0,8	49,5
14	40	20	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	39,9	20,3	39,8
					PdSn	50,4	0,9	48,7
15	30	28	42	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	31,2	26,4	42,4
					L	0,1	72,6	27,3
16	22	33	45	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	25,7	28,7	45,6
					L	0,0	72,1	27,9
18	25	25	50	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	25,4	25,5	49,1
20	40	45	15	2	$\alpha$	6,9	92,0	1,1
					Pd <sub>2</sub> Sn	66,9	1,1	32,0
21	25	60	15	2	$\alpha$	1,6	94,6	3,8
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	53,3	13,4	33,3
22	10	85	5	2	$\alpha$	3,2	96,1	0,7
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	61,1	6,3	32,6
23	78	3	19	2	$\alpha$	81,3	3,5	15,2
					$\tau_1$	77,5	3,1	19,4
24	72	10	18	2	$\alpha$	73,8	12,4	13,8
					$\tau_1$	74,7	6,7	18,6

25	55	15	30	2	$\alpha$	4,5	94,9	0,6
					Pd <sub>2</sub> Sn	66,2	1,3	32,5
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	60,8	6,1	33,1
26	68	10	22	1	Pd <sub>3</sub> Sn	68,2	10,0	21,8
30	48	35	17	2	$\alpha$	9,6	88,9	1,5
					Pd <sub>3</sub> Sn	55,5	27,0	17,5
31	45	15	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	45,1	16,4	38,5
					PdSn	50,7	0,8	48,5
32	45	5	50	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	27,5	25,2	47,3
					PdSn	49,7	0,9	49,4
35	55	5	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	55,6		37,0
					Pd <sub>20</sub> Sn <sub>13</sub>	56,3	5,3	38,4
36	52	20	28	3	$\alpha$	3,7	94,9	1,4
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	59,4	7,2	33,4
					Pd <sub>2</sub> Sn	66,0	1,4	32,6
38	35	20	45	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	30,6	24,9	44,5
					PdSn	49,6	1,3	49,1
39	33	25	42	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	35,0	23,3	41,7
41	30	40	30	3	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	46,8	18,3	34,9
					$\zeta$	4,7	85,0	10,3
					L	1,9	70,6	27,5
46	35	25	40	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	37,1	23,0	39,9
					L (a)	-	-	-
49	75	5	20	2	$\tau_1$	73,8	6,1	20,1
					Pd <sub>3</sub> Sn	73,9	2,3	23,8
53	15	35	50	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	20,0	29,8	50,2
					L	2,4	42,7	54,9
54	10	40	50	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	18,0	32,1	49,9
					L	2,6	47,3	50,1

(a) Размеры фазы недостаточны для определения ее точного состава

Область гомогенности тройной фазы  $\tau_1$  (Рисунок 69) установлена по результатам исследования двухфазных образцов №№ 1, 23, 24, 49 и трехфазного образца № 2. Фаза  $\tau_1$  появляется в тройной системе Pd–Au–Sn при ~3 ат.% Au (образец № 23). По результатам ЭДМА трехфазного образца № 2 максимальное содержание золота в ней составляет 12,6 ат.%, при этом растворимость олова в  $\tau_1$  уменьшается с ростом концентрации золота с 19,4 ат.% до 16,8 ат.% (Таблица 20). Микроструктура образца № 2 показана на Рисунке 70,а: по границам крупных серых зерен фазы  $\tau_1$  видны белые участки фазы Pd<sub>3</sub>Sn, темные мелкие вкрапления соответствуют  $\alpha$ -фазе. Рентгенограмма образца № 2, на которой отмечены линии,

соответствующие каждой из перечисленных фаз, представлена на Рисунке 70,б, параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз – в Таблице 19. Результаты ЭДМА исследования образцов №№ 1, 24 и 49 (Таблица 20) свидетельствуют о малой ширине области гомогенности  $\tau_1$ -фазы. Параметр  $a$  тетрагональной ячейки  $\tau_1$ -фазы возрастает при добавлении золота от 2,8836(4) Å до 2,8855(6) Å, параметр  $c$  при этом остается неизменным и составляет 3,7502(2)±0,0073 Å (Таблица 19).

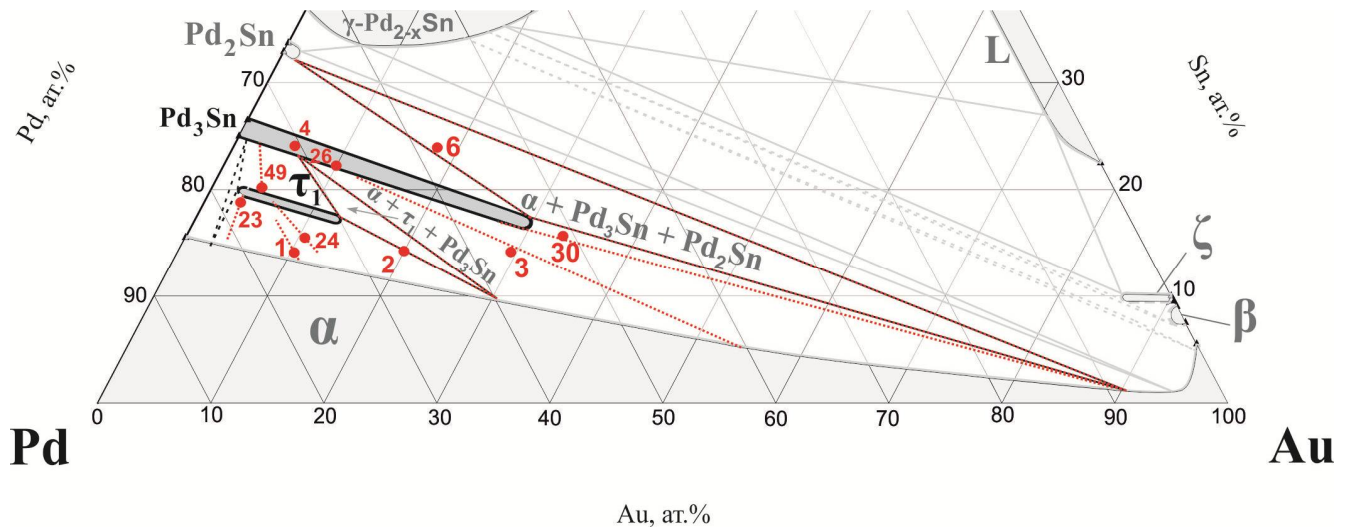
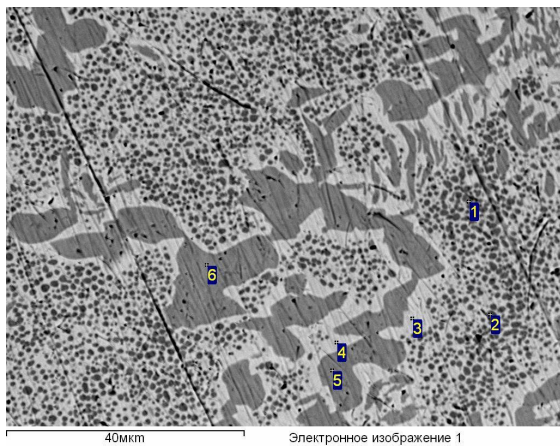
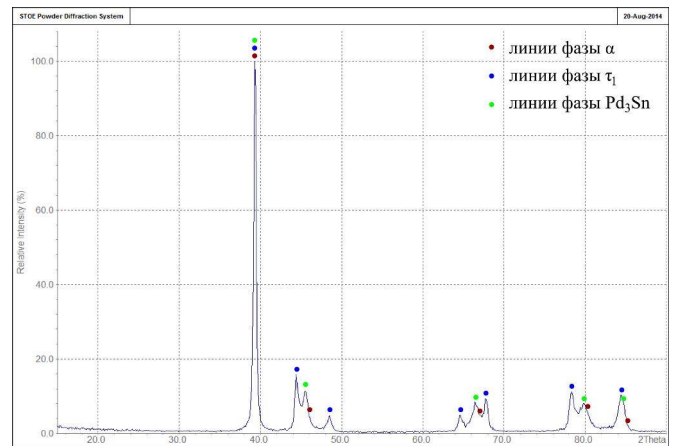


Рисунок 69. Участок изотермического сечения 500 °С с конодами образцов, содержащих фазы  $\tau_1$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$



(а)



(б)

Рисунок 70. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) образца № 2, отожженного при 500 °С

Направление и глубина проникновения в тройную систему фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  установлены по результатам анализа однофазных образцов №№ 4, 26, двухфазных образцов №№ 3, 30, 49 и трехфазных образцов №№ 2, 6 (Рисунок 69). Из результатов, представленных в Таблице 20,

видно, что с увеличением концентрации золота содержание олова в фазе на основе соединения  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  уменьшается от ее стехиометрического состава на стороне Pd–Sn изотермического треугольника до ~17 ат.% при ~29 ат.% Au (образец № 6). На Рисунке 71 показана рентгенограмма сплава № 4, принадлежащего области гомогенности фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  и имеющего состав  $\text{Pd}_{70,8}\text{Au}_{5,4}\text{Sn}_{23,8}$ . Единственная линия на этой рентгенограмме, не соответствующая структуре  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , относится к углероду (тип алмаза) и появляется из-за напильвания образцов для рентгенофазового анализа алмазным надфилем. На Рисунке 72,а приведена микроструктура трехфазного образца № 6. Светлые участки соответствуют  $\alpha$ -твердому раствору на основе ГЦК компонентов, серые – фазе  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , черные – фазе  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ . Системы отражений всех этих фаз присутствуют на рентгенограмме образца (Рисунок 72,б).

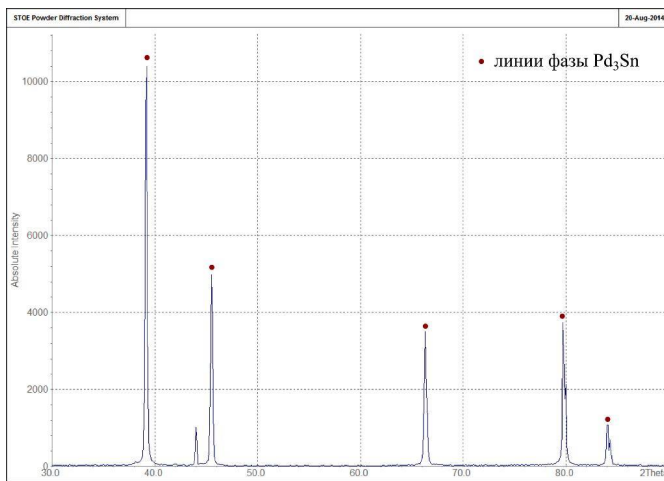


Рисунок 71. Рентгенограмма образца № 4, отожженного при 500 °С

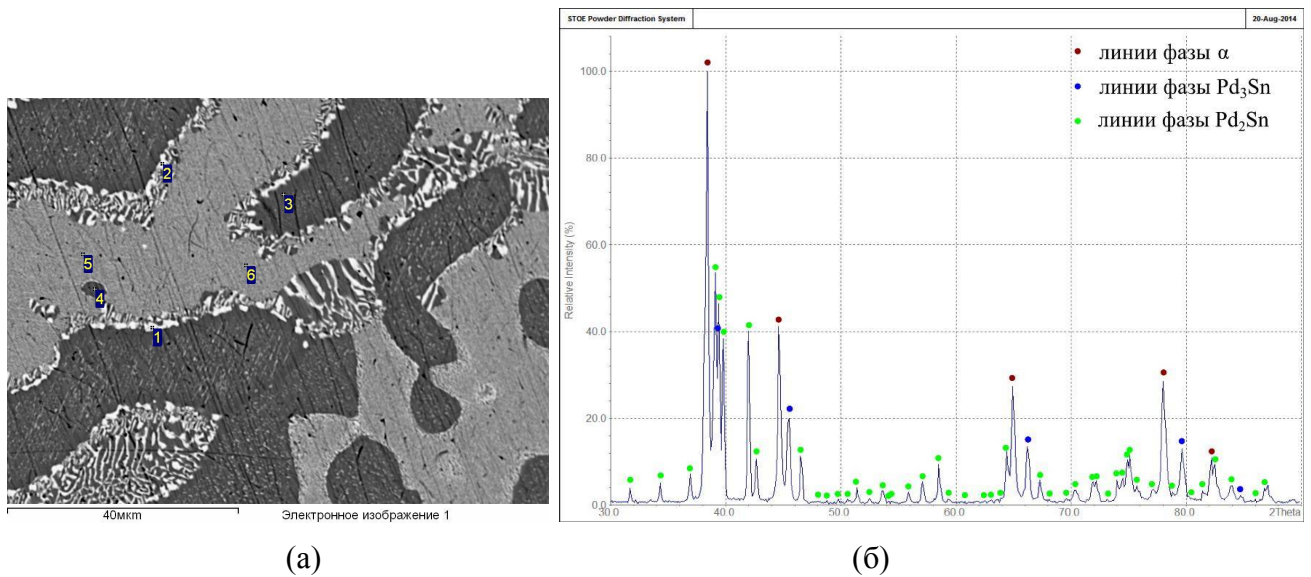


Рисунок 72. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) образца № 6, отожженного при 500 °С

Со стороны Au–Sn в тройную систему Pd–Au–Sn проникают фазы  $\zeta$  и  $\beta$  (Рисунок 66). Распространение фаз  $\zeta$  и  $\beta$  в тройную систему ограничено конодой образца № 21 и не превышает 5 ат.% Au.

Равновесия в системе Pd–Au–Sn при 500 °С с участием твердых фаз Pd<sub>2</sub>Sn,  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> и PdSn представлены на Рисунке 73. Растворимость золота в соединении Pd<sub>2</sub>Sn определена конодами двухфазного образца № 20, трехфазных образцов №№ 5, 6, 36 и не превышает 1,5 ат.% Au.

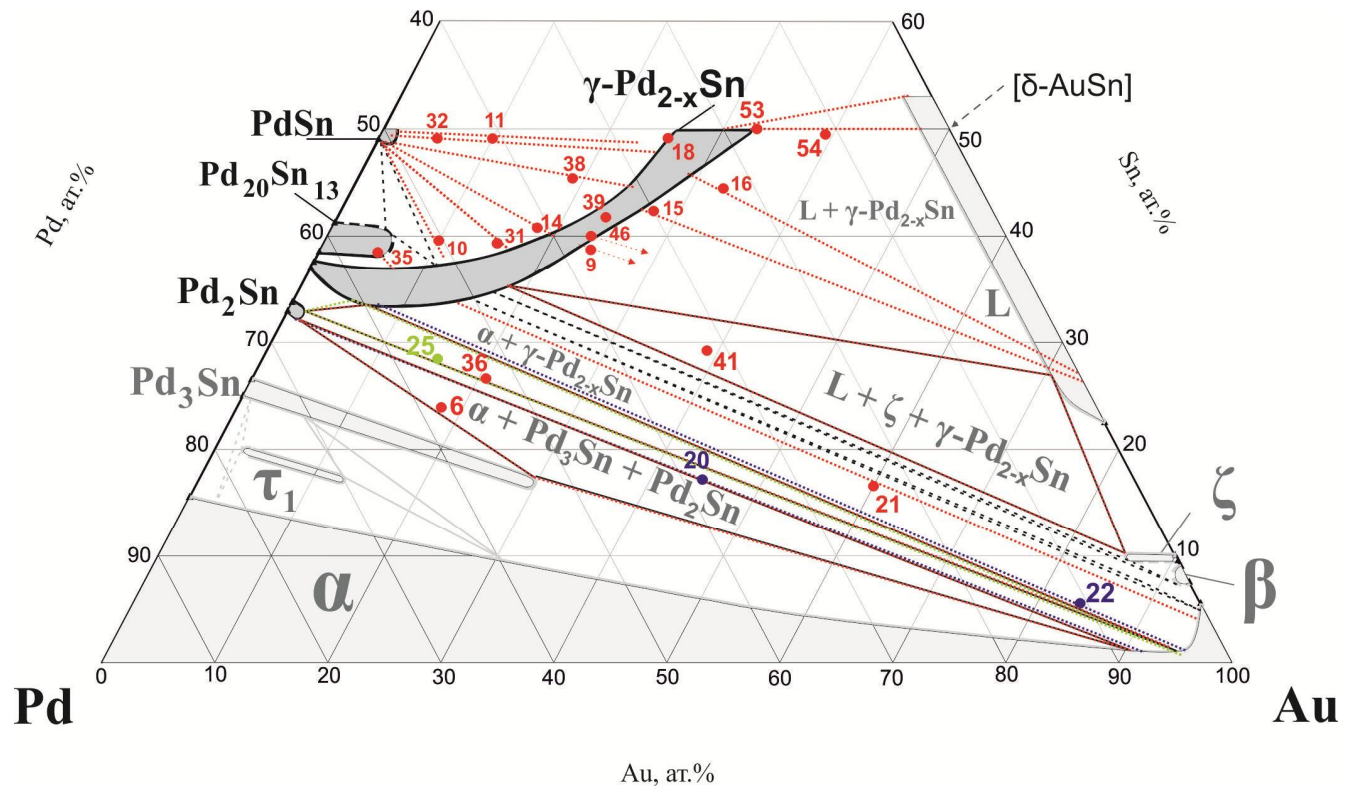


Рисунок 73. Участок изотермического сечения 500 °С с конодами образцов, содержащих фазы Pd<sub>2</sub>Sn,  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> и PdSn системы Pd–Sn

Фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn обладает протяженной и достаточно широкой областью гомогенности. Нижняя граница этой области построена по результатам исследования сплавов №№ 22, 25, 36, 21, 9, 46, 15, 16, 54. Как показали результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов №№ 22, 25, 36, при 6–7 ат.% Au содержание олова в этой фазе составляет ~33 ат.%. Образцы № 21 и № 22 принадлежали двухфазной области  $\alpha + \gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, образцы № 25 и № 36 – трехфазной области  $\alpha + \text{Pd}_2\text{Sn} + \gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn. Следует отметить, что составы (Таблица 20) и параметры ГЦК-ячейки (Таблица 19)  $\alpha$ -твердого раствора в трех последних образцах практически одинаковые. Конода двухфазного образца № 21 практически параллельна коноде образца № 22: составы сосуществующих в нем фаз  $\alpha$  и  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn соответственно равны Pd<sub>1,6</sub>Au<sub>94,9</sub>Sn<sub>3,8</sub> и Pd<sub>53,3</sub>Au<sub>13,4</sub>Sn<sub>33,3</sub> (Таблица 18). Микроструктура одного из трехфазных сплавов (№ 36) показана на Рисунке 74,а. На сером фоне фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn видны редкие



включения фазы  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ , белые участки соответствуют  $\alpha$ -фазе. На рентгенограмме этого образца присутствуют системы отражений всех трех фаз (Рисунок 74,б).

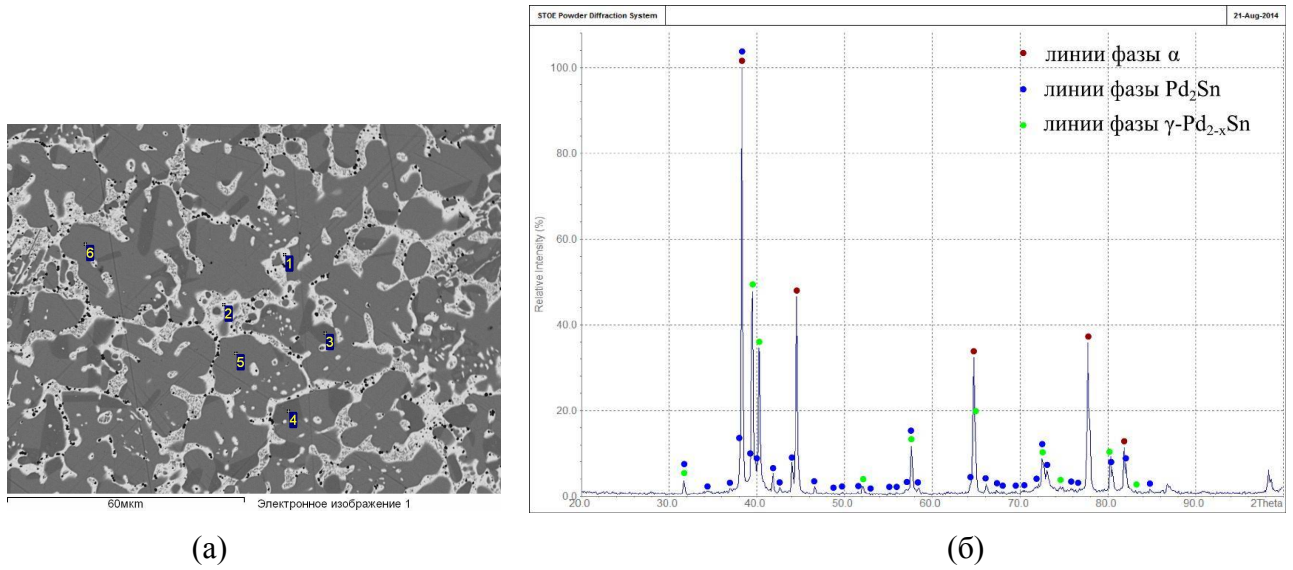


Рисунок 74. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) образца № 36, отожженного при  $500\text{ }^\circ\text{C}$

Во всех остальных двухфазных образцах (№№ 9, 46, 15, 16, 53, 54), в которых составы фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  ограничивают ее нижнюю границу, в равновесии с  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  участвовал расплав L. Микроструктуры всех этих сплавов были подобны микроструктуре, представленной на Рисунке 75,а: серые зерна фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ , вокруг которых при охлаждении образца кристаллизовалась жидкая фаза L. Параметры ячейки, присутствующей во всех образцах фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ , приведены в Таблице 19.

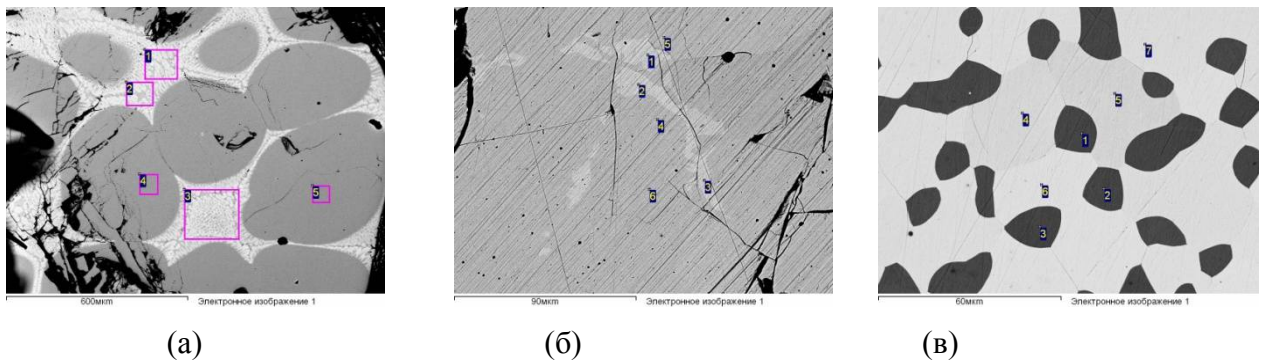


Рисунок 75. Микроструктуры образцов № 53 (а), № 35 (б) и № 38 (в), отожженных при  $500\text{ }^\circ\text{C}$

Конода образца № 41 определила положение трехфазного треугольника  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \zeta + \text{L}$ . Все эти фазы хорошо видны на его микроструктуре (Рисунок 76,а): крупные зерна фаз ( $\sim 300\text{ }\mu\text{m}$  в диаметре) на основе соединений  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  (черные) и  $\zeta$  (белые), а между ними закристаллизовавшаяся при охлаждении образца жидкость L. Рентгенограмма образца № 41

показана на Рисунке 76,б, параметры ячеек фаз  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и  $\zeta$  даны в Таблице 20. Согласно данным РФА, жидкая фаза распадается на AuSn и  $\zeta$ . При этом состав и параметры решетки  $\zeta$ -фазы, кристаллизующейся из расплава при закалке образца, отличается от  $\zeta$ -фазы, находящейся в равновесии с  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и расплавом при температуре отжига.

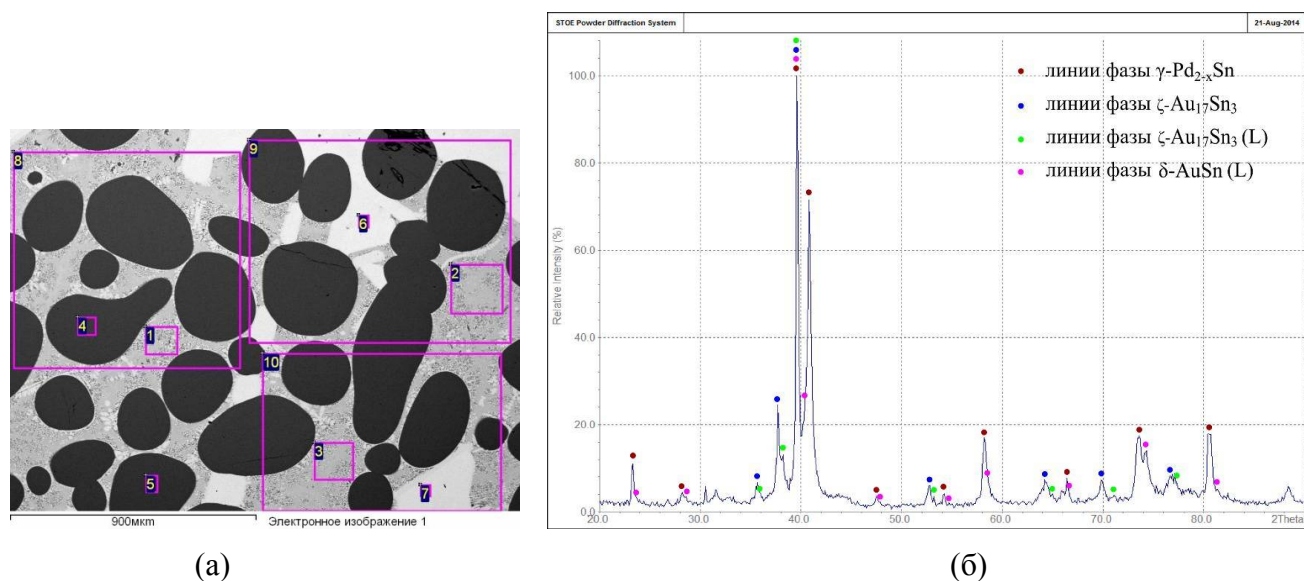


Рисунок 76. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) образца № 41, отожженного при 500 °С

Верхняя граница области гомогенности фазы на основе соединения  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn построена по результатам исследования образцов №№ 35, 10, 31, 14, 38, 32, 11 (Рисунок 73). В образце № 35 реализовалось равновесие  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn с соединением Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub>, хотя, как видно из микроструктуры (Рисунок 75,б), количество  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn (светлые участки между серыми зернами Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub>) в нем незначительно. Содержание золота в равновесной фазе Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> составляет 5,3 ат.%, что близко к его максимальной растворимости в Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub>, поскольку в следующем образце состава Pd<sub>50</sub>Au<sub>10</sub>Sn<sub>40</sub> (образец №10) в равновесии с фазой  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn находится уже другое соединение – PdSn (Таблица 19). Следующие сплавы – №№ 31, 14, 38, 32, 11 – образуют веерообразную серию конод, соединяющих равновесные составы фаз  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и PdSn (Рисунок 73). Микроструктура, иллюстрирующая двухфазную область  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn + PdSn, представлена на Рисунке 75,в (образец № 38). Темные зерна соответствуют фазе PdSn, светлые – фазе  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn. По результатам ЭДМА этих сплавов растворимость золота в фазе PdSn составляет ~1 ат.% (Рисунок 73).

При увеличении содержания золота до 23,5 ат.% (образец №11) концентрация олова в фазе  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn становится близким к 50 ат %, а на рентгенограммах сплавах индицируются линии структуры NiAs.

Граница жидкой фазы на изотермическом треугольнике построена по результатам ЭДМА образцов №№ 15, 16, 41, 53, 54 (Рисунок 78) с учетом результатов ДТА образцов № 12, 17 и 19, на термограммах которых первые пики плавления наблюдались при температурах ниже 500 °С (Таблица 18).

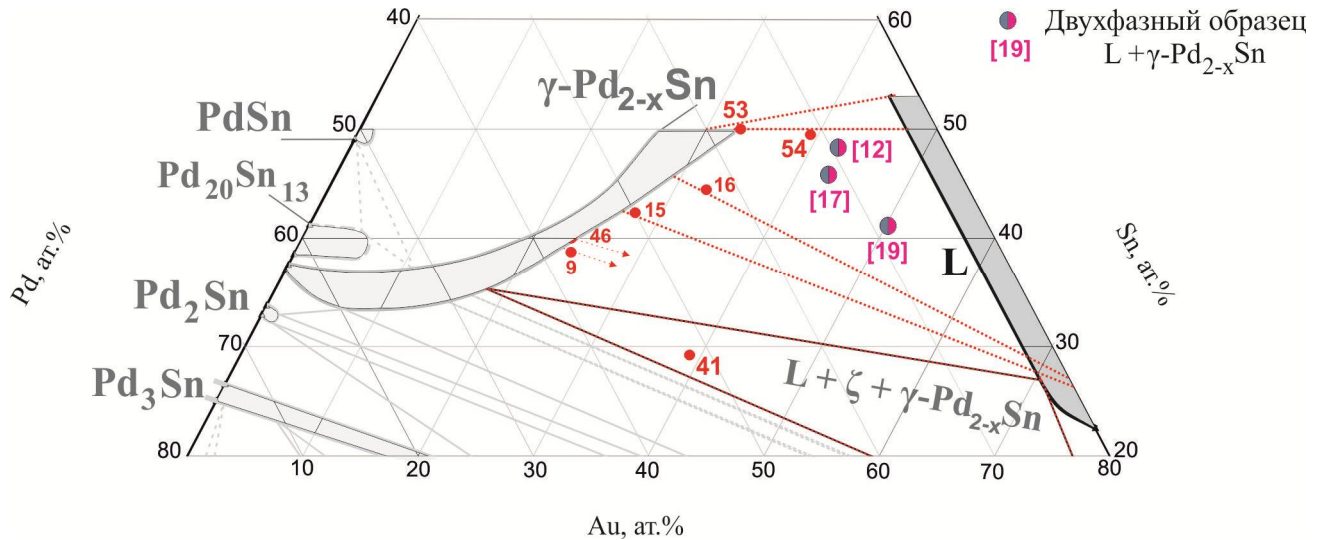


Рисунок 78. Участок изотермического сечения 500 °С с конодами образцов, содержащих жидкую фазу L

### III.2.3.2. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 800 °С

Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 800 °С представлено на Рисунке 79. Видно, что, как и при 500 °С, области гомогенности фаз  $\tau_1$ , Pd<sub>3</sub>Sn и Pd<sub>2</sub>Sn направлены к золотому углу изотермического треугольника. Узкая область гомогенности тройной фазы  $\tau_1$  простирается от 3 до 13 ат.% Au, фазы на основе соединений Pd<sub>3</sub>Sn и Pd<sub>2</sub>Sn растворяют 34 и ~7 ат.% Au соответственно. Растворимость олова в  $\alpha$ -твердом растворе на основе ГЦК-компонентов уменьшается до содержания золота 55-60 ат.% Au; затем несколько увеличивается и при содержании золота 71 ат.%, в точке, соответствующей составу  $\alpha$ -фазы трехфазной коноды  $\alpha + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + L$ , достигает 8,5 ат.%; потом снова закономерно уменьшается до 4 ат.% Sn на стороне Au–Sn изотермического треугольника. Область гомогенности фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  при добавлении 6 ат.% Au расширяется до своего стехиометрического состава (Pd,Au)<sub>2</sub>Sn, а затем, при увеличении содержания золота, концентрация олова в ней возрастает. При ~18 ат.% Au фаза  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  вступает в равновесие с жидкостью и соединением Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub>. Растворимость золота в соединении PdSn при 800 °С практически отсутствует.

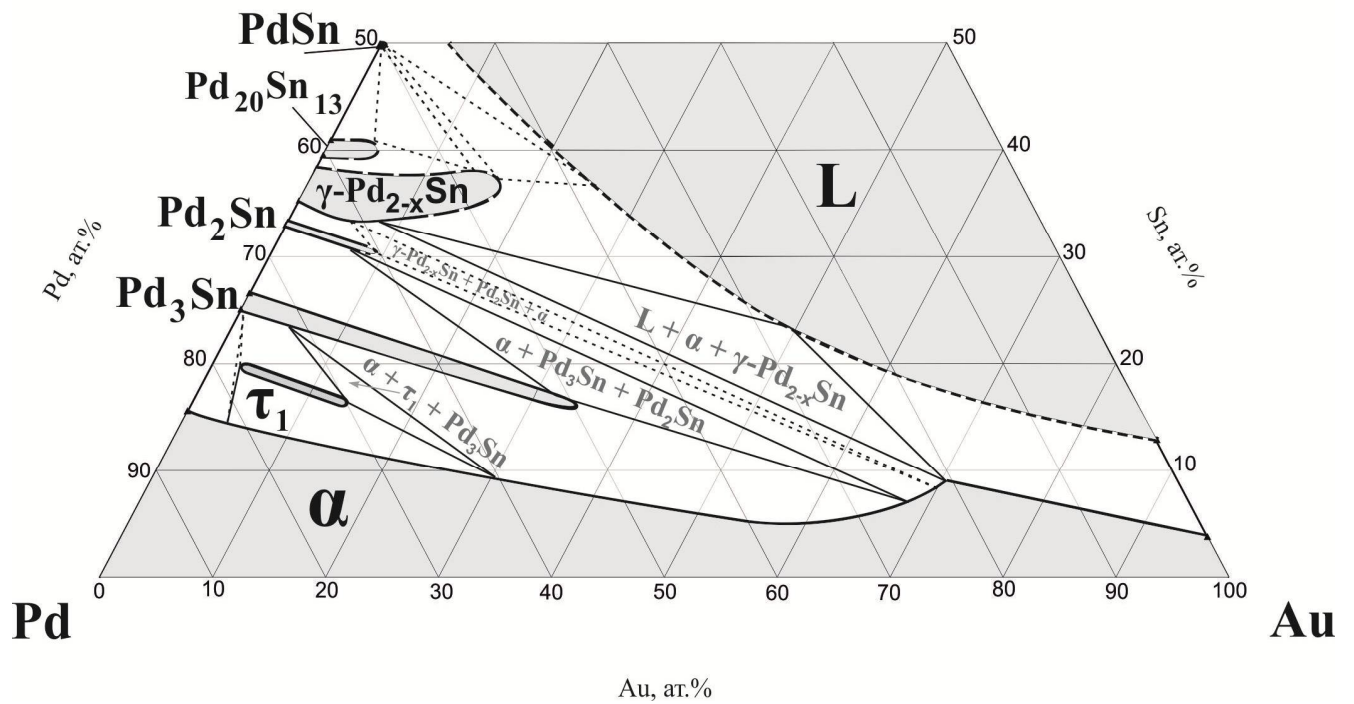


Рисунок 79. Изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 800 °С

Граница твердого раствора  $\alpha$  на основе ГЦК-компонентов (Рисунок 80) построена по результатам исследования одиннадцати сплавов, принадлежащих фазовым областям:  $\alpha + \tau_1$  (образцы №№ 1, 23, 24),  $\alpha + \text{Pd}_2\text{Sn}$  (образцы №№ 3, 26, 30),  $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn}$  (образец № 20),  $\alpha + \text{L}$  (образец № 37),  $\alpha + \tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn}$  (образцы №№ 2, 28) и  $\alpha + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \text{L}$  (образец № 40). Примеры микроструктур, иллюстрирующих эти области, приведены на Рисунке 81, результаты рентгенофазового и энергодисперсионного анализа – в Таблицах 21 и 22.

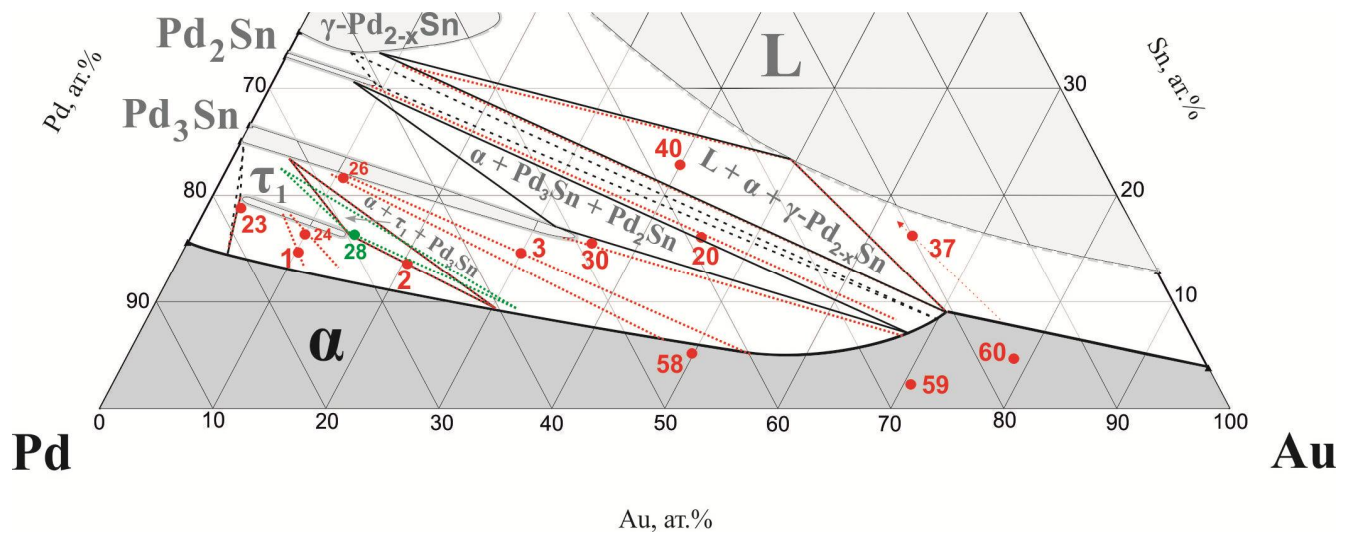


Рисунок 80. Участок изотермического сечения 800 °С с конодами образцов, содержащих  $\alpha$ -фазу твердого раствора

Таблица 21. Результаты РФА образцов системы Pd–Au–Sn, отожженных при 800 °С

№ сплава	Состав образца по шихте, ат. %			Число фаз	Фаза	Структурный тип	Параметры ячейки, Å			
	Pd	Au	Sn				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	75	10	15	2	$\alpha$	Cu	3,9492(19)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8782(7)	–	3,7487(17)	
2	65	20	15	2	$\alpha$	Cu	3,9745(11)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8903(1)	–	3,745(2)	
					Pd <sub>3</sub> Sn <sup>(a)</sup>	AuCu <sub>3</sub>	–	–	–	
3	55	30	15	2	$\alpha$	Cu	4,0047(14)	–	–	
					Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9935(11)	–	–	
4	70	5	25	2	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9827(10)	–	–	
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,118(16)	5,652(2)	4,312(12)	
5	60	15	25	2	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9976(3)	–	–	
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,1563(5)	5,5096(6)	4,5889(13)	
6	55	20	25	2	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	4,0083(4)	–	–	
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,103(10)	5,637(7)	4,308(4)	
7	65	5	30	1	Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,132(5)	5,608(6)	4,436(1)	
8	58	12	30	3	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,4894(12)	–	5,6430(18)	
					L	$\alpha$	Cu	4,0655(3)	–	–
						AuSn <sup>(a)</sup>	NiAs	–	–	–
20	40	45	15	2	$\alpha$	Cu	4,0585(10)	–	–	
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,080(13)	5,565(7)	4,467(4)	

23	78	3	19	3	$\alpha$	Cu	3,9428(15)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8725(4)	–	3,7546(4)	
					Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9759(2)	–	–	
24	72	10	18	2	$\alpha$	Cu	3,9559(7)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8803(9)	–	3,7481(6)	
26	68	10	22	2	$\alpha$	Cu	3,9756(7)	–	–	
					Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9844(3)	–	–	
28	70	15	15	3	$\alpha$	Cu	3,9711(5)	–	–	
					Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9772(10)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8885(4)	–	3,7464(4)	
30	48	35	17	2	$\alpha$	Cu	4,0481(12)	–	–	
					Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	4,0053(9)	–	–	
40	40	40	20	4	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,455(3)	–	5,7462(18)	
					$\alpha$	Cu	4,0461(4)	–	–	
					L	AuSn <sup>(a)</sup>	NiAs	–	–	–
						$\zeta$ <sup>(a)</sup>	Mg	–	–	–
42	60	7	33	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,483(4)	–	5,630(6)	
					Pd <sub>2</sub> Sn	Co <sub>2</sub> Si	8,130(6)	5,614(13)	4,428(8)	
48	57	5	38	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	4,421(5)	–	5,655(4)	
49	75	5	20	2	Pd <sub>3</sub> Sn	AuCu <sub>3</sub>	3,9768(8)	–	–	
					$\tau_1$	На основе In	2,8813(4)	–	3,7502(13)	
50	60	5	35	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	Ni <sub>2</sub> In	40,402(3)	–	5,651(2)	

(a) Количество фазы в образце недостаточно для определения параметров ячейки

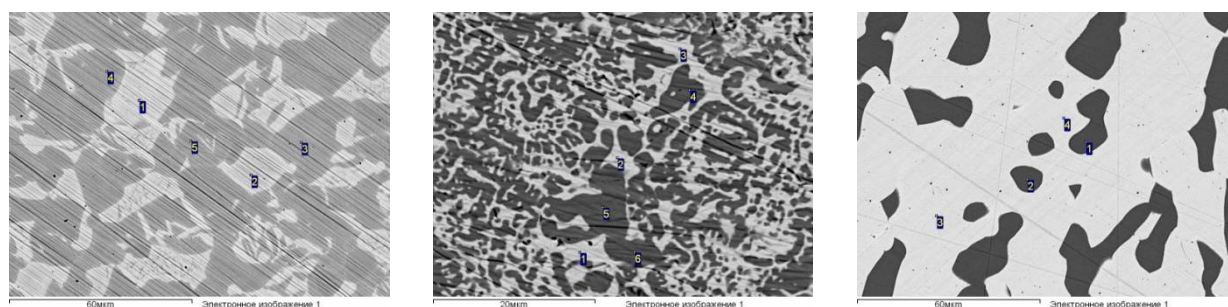
Таблица 22. Результаты ЭДМА образцов системы Pd–Au–Sn, отожженных при 800 °С

№ сплава	Состав образца по			Число фаз	Фаза	Состав фазы, ат. %		
	Pd	Au	Sn			Pd	Au	Sn
1	75	10	15	2	$\alpha$	75,8	11,5	12,7
					$\tau_1$	75,2	7,1	17,7
2	65	20	15	3	$\alpha$	60,4	30,5	9,1
					$\tau_1$	69,9	13,4	16,7
					Pd <sub>3</sub> Sn	71,1	5,1	23,8
3	55	30	15	2	$\alpha$	40,2	54,8	5,0
					Pd <sub>3</sub> Sn	67,4	11,2	21,4
4	70	5	25	2	Pd <sub>3</sub> Sn	71,3	5,5	23,2
					Pd <sub>2</sub> Sn	66,2	1,5	32,3
5	60	15	25	2	Pd <sub>3</sub> Sn	61,4	17,6	21,0
					Pd <sub>2</sub> Sn	64,0	5,0	31,0
6	55	20	25	2	Pd <sub>3</sub> Sn	50,9	31,5	17,6
					Pd <sub>2</sub> Sn	62,3	6,8	30,9
7	65	5	30	1	Pd <sub>2</sub> Sn	62,6	6,1	31,3
8	58	12	30	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	57,6	10,7	31,7
					L <sup>(a)</sup>	–	–	–
20	40	45	15	2	$\alpha$	25,7	66,1	8,2
					Pd <sub>2</sub> Sn	61,6	7,1	31,3
23	78	3	19	2	$\alpha$	81,7	3,7	14,6
					$\tau_1$	77,3	3,0	19,7
24	72	10	18	2	$\alpha$	72,5	14,6	12,9
					$\tau_1$	74,1	7,9	18,0
26	68	10	22	2	$\alpha$	46,9	46,8	6,3
					Pd <sub>3</sub> Sn	68,8	9,5	21,7
28	70	15	15	3	$\alpha$	58,7	32,1	9,2
					Pd <sub>3</sub> Sn	73,2	4,8	22,0
					$\tau_1$	69,6	13,5	16,9
30	48	35	17	2	$\alpha$	26,0	67,7	6,3
					Pd <sub>3</sub> Sn	51,2	32,5	16,3
37	20	65	15	2	$\alpha$	16,1	77,3	6,6
					L <sup>(b)</sup>	–	–	–

40	40	40	20	3	$\alpha$	20,8	70,7	8,5
					$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	57,3	10,7	32,0
					L	28,0	49,4	22,6
42	60	7	33	2	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	62,1	5,6	32,3
					Pd <sub>2</sub> Sn <sup>(a)</sup>	–	–	–
48	57	5	38	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	57,6	5,5	36,9
49	75	5	20	2	Pd <sub>3</sub> Sn	75,3	1,7	23,0
					$\tau_1$	74,9	6,7	18,4
50	60	5	35	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn	60,5	3,7	35,8
58	45	50	5	1	$\alpha$	45,3	49,7	5,0
59	27,5	70	2,5	1	$\alpha$	27,1	70,9	2,0
60	20	75	5	1	$\alpha$	17,5	78,6	3,9

(а) Размеры выделений недостаточны для определения ее точного состава

(б) Состав фазы не определен



(а)

(б)

(в)

Рисунок 81. Микроструктура образцов №№ 24 (а), 3 (б), 20 (в), отожженных при 800 °С и содержащих  $\alpha$ -фазу

Область существования тройной фазы  $\tau_1$  ограничена конодами образцов №№ 23, 1, 24, 2, 28, 49 (Рисунок 82). Как видно из результатов ЭДМА (Таблица 22), фаза  $\tau_1$ , как и при 500 °С, появляется на изотермическом треугольнике при 3,0 ат.% Au и 19,7 ат.% Sn и существует до 13,4 ат.% Au и 16,7 ат.% Sn. Ширина области гомогенности  $\tau_1$ -фазы определена конодами образцов № 1 и № 49, содержание олова в которых отличается на десятые доли процента (Таблица 22, Рисунок 82). При увеличении содержания золота параметр  $a$  элементарной ячейки фазы  $\tau_1$  увеличивается с 2,8725(4) Å до 2,8903(1) Å, а параметр  $c$  практически не меняется (3,7488(3)±0,0058 Å). Часть трехфазной коноды  $\alpha + \tau_1 + \text{Pd}_3\text{Sn}$  (образец № 2), нанесена на изотермическое сечение пунктиром (Рисунок 82). Хотя на рентгенограмме образца присутствовали наборы отражений трех фаз –  $\alpha$ ,  $\tau_1$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , – рефлексы, соответствующие



структуре  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , были очень слабыми (Рисунок 83). Это свидетельствует об очень малом содержании фазы на основе соединения  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  в сплаве, а, следовательно, о сложности определения ее точного состава методом ЭДМА.

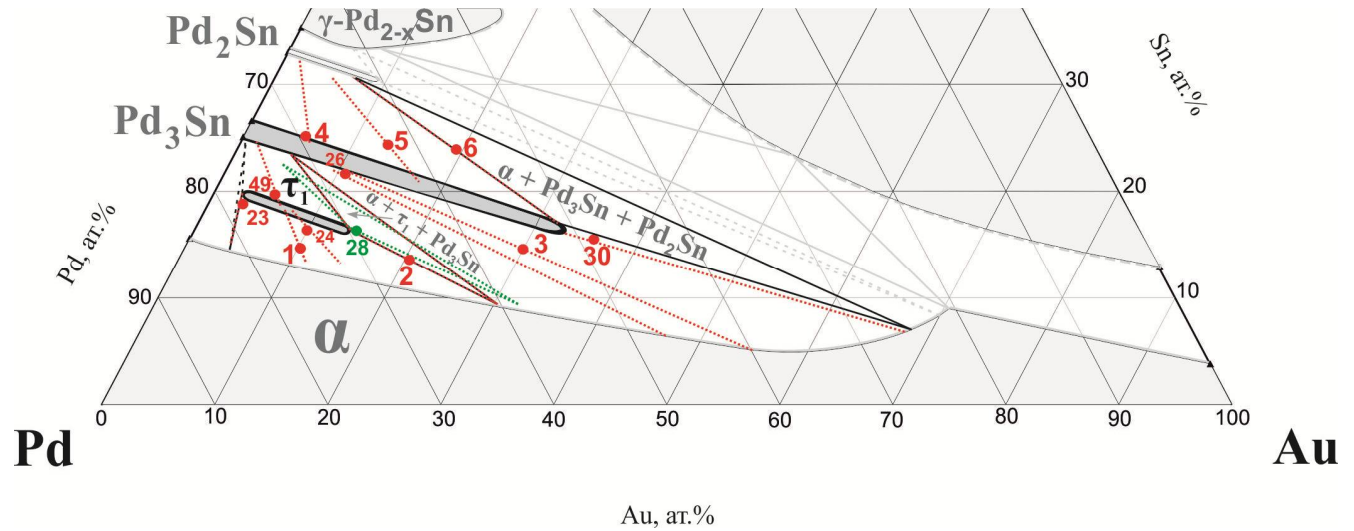


Рисунок 82. Участок изотермического сечения 800 °С с кодами образцов, содержащих фазы  $\tau_1$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$

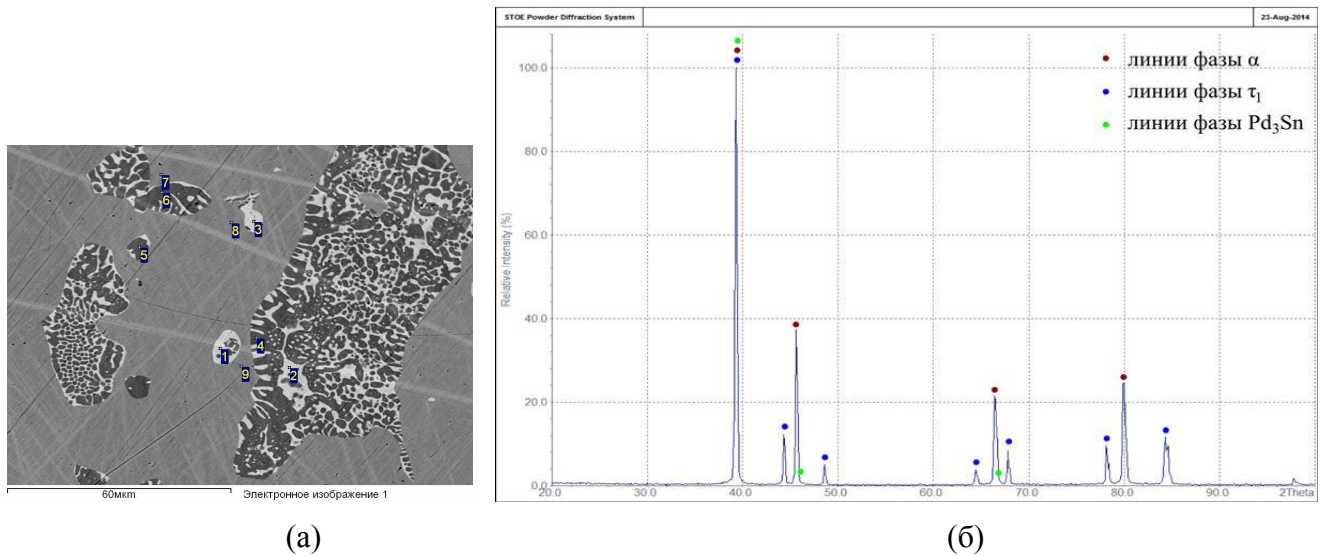


Рисунок 83. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) образца № 2, отожженного при 800 °С

Границы области гомогенности фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  установлены по результатам анализа девяти образцов №№ 2, 3, 4, 5, 6, 26, 28, 30, 49 (Рисунок 82). Видно, что увеличение содержания золота в фазе сопровождается уменьшением концентрации в ней олова с  $\sim 25$  до  $\sim 16$  ат.%. Направление области гомогенности  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  к золотому углу изотермического треугольника подтверждается как составами равновесной фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  в образцах №№ 4, 5, 6, так и микроструктурами этих образцов, представленными на Рисунке 84. По данным ЭДМА (Таблица 22), содержание олова в фазе  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  составляет: 23,3 ат.% при 5,5 ат.% Au (образец № 4), 21 ат.% при 17,6 ат.% Au

(образец № 5), 17,6 ат.% при 31,5 ат.% Au (образец № 6). Отметим, что шихтовый состав образцов №№ 4, 5, 6 по олову был одинаковым, а содержание фаз  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ , как видно из Рисунка 84, – разное. В образце № 4, содержащем 5,5 ат.% Au, на фоне темной фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  видны небольшие включения светлой фазы  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  (Рисунок 84,а), в образце № 5 (Рисунок 84,б), содержащем 13,7 ат.% Au, количество светлой фазы ( $\text{Pd}_2\text{Sn}$ ) увеличивается, хотя все еще преобладает темная фаза ( $\text{Pd}_3\text{Sn}$ ), в образце № 6, содержащем 19,6 ат.% Au, соотношение фаз  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  оказывается в пользу  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  (Рисунок 84,в).

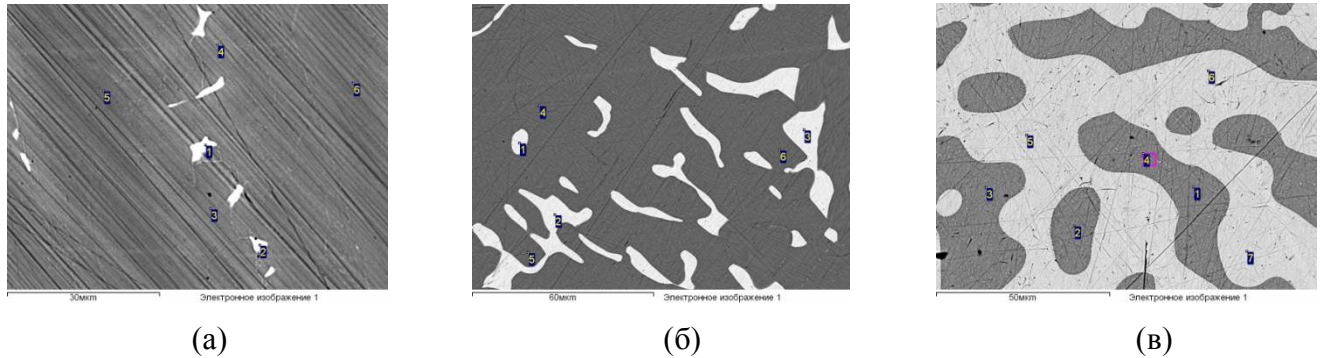


Рисунок 84. Микроструктуры образцов № 4 (а), № 5 (б) и № 6 (в), отожженных при 800 °С

По данным анализа образцов №№ 4, 5, 6, 7, 20, фаза  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  растворяет в себе не менее 7 ат.% Au, при этом содержание олова в ней уменьшается от 33 ат.% в двойной системе до 31 ат.% при содержании золота ~7 ат.% (Рисунок 85).

Стороны  $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\alpha + \text{Pd}_2\text{Sn}$  треугольника  $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn} + \text{Pd}_2\text{Sn}$  достоверно определяются конодами образцов № 30 и № 20.

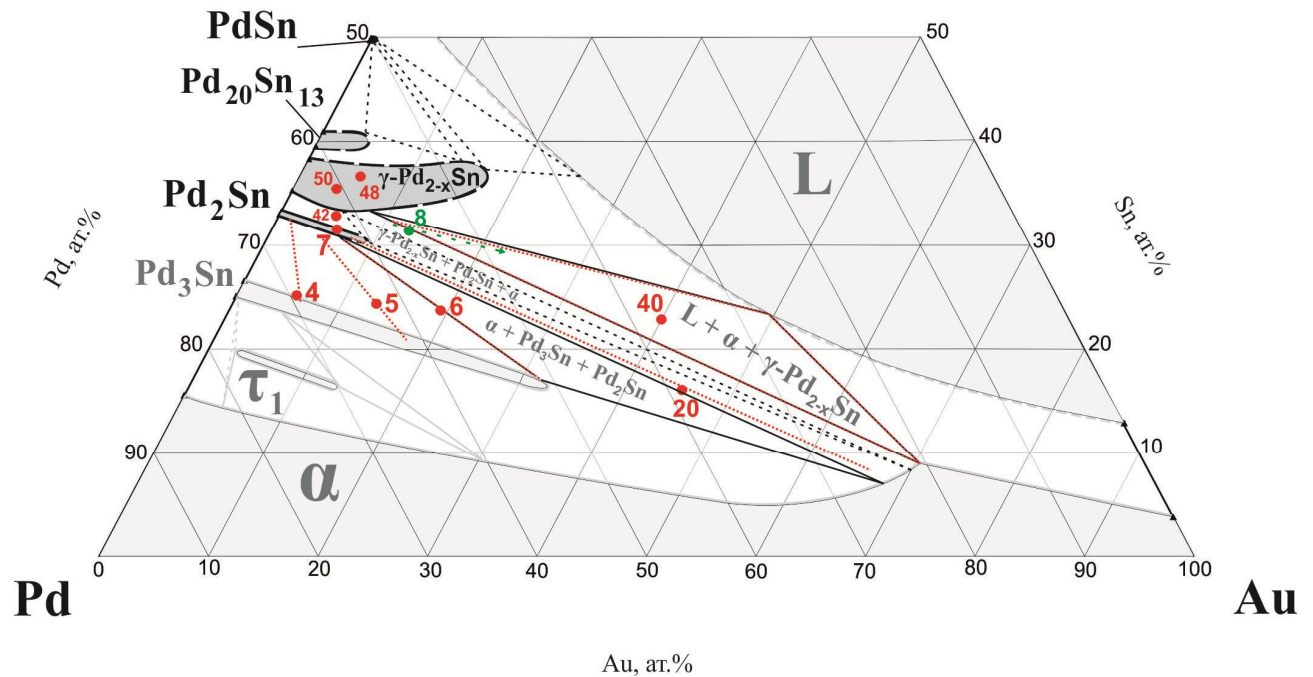


Рисунок 85. Участок изотермического сечения 800 °С, содержащий фазы системы Pd–Sn со структурами семейства NiAs

Результаты исследования образцов №№ 42, 8, 40 позволяют описать нижнюю границу области гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn (Рисунок 85). В интервале концентраций золота 5÷10 ат.% она проходит через минимум по содержанию олова (~33 ат.%) и почти вплотную приближается к фазовой границе Pd<sub>2</sub>Sn. Если сравнить состав фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn в двухфазном образце № 42 с составом фазы Pd<sub>2</sub>Sn в образце № 7 (Таблица 22), то видно, что содержание золота в этих двух фазах практически одинаковое (~6 ат.%), а концентрации олова отличаются всего на 1 ат.%. Следовательно, ширина двухфазной области Pd<sub>2</sub>Sn +  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn при ~6 ат.% Au не превышает 1 ат.% Sn.

Верхняя граница области гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn нанесена на Рисунок 85 пунктиром, с учетом составов однофазных образцов № 48 и № 50 (Таблица 22). Что касается максимально возможного содержания золота в фазе  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, то оно в настоящем исследовании достоверно не установлено, поскольку распространение фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn в тройную систему Pd–Au–Sn ограничено появлением на фазовой диаграмме жидкости L. Однако по результатам ЭДМА сплава № 40 можно утверждать, что это содержание не может быть менее 10,7 ат.% Au (Таблица 22),

Граница расплава (Рисунок 86) нанесена на изотермический треугольник по результатам исследования образцов №№ 40 и 37 (Рисунок 87, Таблицы 21, 22) с учетом результатов ДТА сплавов №№ 9, 11, 15, 17-19 (Таблица 18).

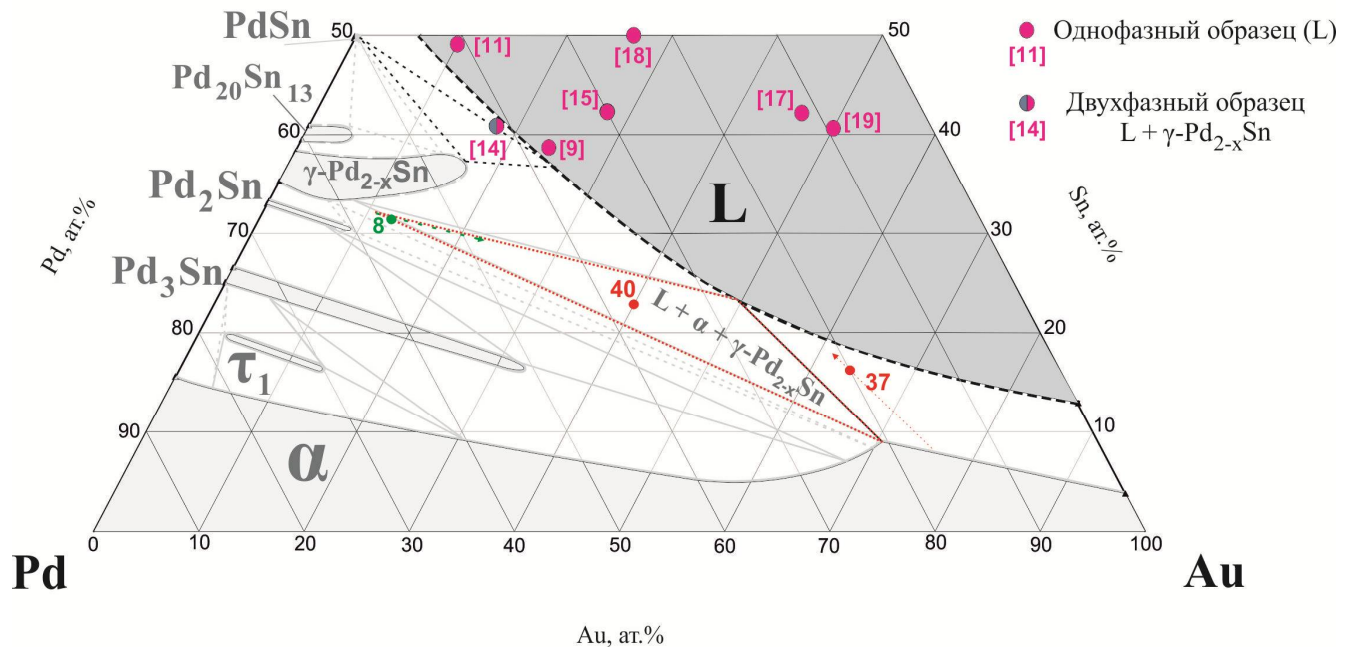


Рисунок 86. Участок изотермического сечения 800 °C, содержащий жидкую фазу L

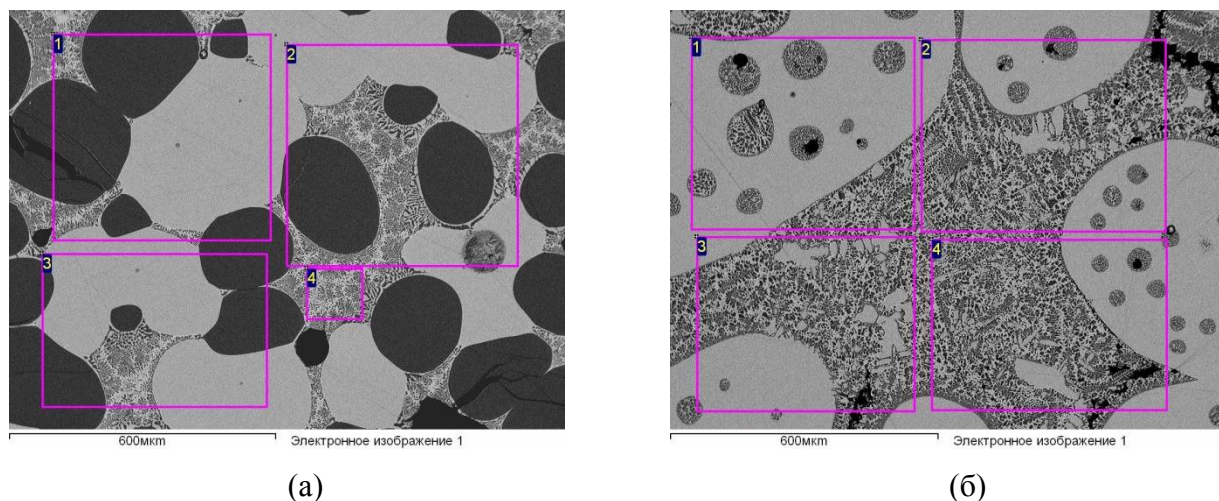


Рисунок 87. Микроструктуры образцов № 40 (а) и № 37 (б), отожженных при 800 °С

### III.2.3.3. Исследование области гомогенности фазы $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn

При содержании олова 50 ат.% Sn на стороне Au–Sn существует фаза  $\delta$ -AuSn со структурой NiAs (группа P6<sub>3</sub>/mmc), а на стороне Pd–Sn в интервале составов 33,3–37,5 ат.% Sn фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn со структурой того же семейства Ni<sub>2</sub>In (группа P6<sub>3</sub>/mmc). Первая кристаллизуется при температуре ниже 419 °С, вторая появляется на равновесной фазовой диаграмме при температуре выше 475 °С. Несмотря на то, что у двойных фаз  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и  $\delta$ -AuSn нет общего температурного интервала существования, направленность области гомогенности  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn к фазе  $\delta$ -AuSn позволяет предполагать существование между этими фазами в тройной системе Pd–Au–Sn неограниченной взаимной растворимости. Для получения доказательства этого предположения в настоящей работе было синтезировано три образца (№№ 12, 33, 52), содержание олова в которых составляло 50 ат.% Sn (Рисунок 88). Эти образцы отжигали при температуре 430 °С. Результаты исследования этих образцов представлены в Таблице 23. Видно, что все образцы однофазные и имеют кристаллическую структуру NiAs (Таблица № 23, Рисунок 88). Таким образом, можно сказать, что область гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn при температуре ниже 430 °С расположена ближе к составу двойного соединения  $\delta$ -AuSn, чем при температуре 500 °С.

Таблица 23. Результаты ЭДМА образцов системы Pd–Au–Sn, отожженных при 430 °С

№ сплава	Состав образца по данным ЭДМА, ат. %			Число фаз	Фаза	Структ. тип	Параметры ячейки, Å	
	Pd	Au	Sn				<i>a</i>	<i>c</i>
12	9,5	41,3	49,2	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn/ $\delta$ -AuSn	NiAs	4,2465(12)	5,5281(16)
33	15,9	34,9	49,2	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn/ $\delta$ -AuSn	NiAs	4,2111(6)	5,5380(8)
52	19,1	31,0	49,9	1	$\gamma$ -Pd <sub>2-x</sub> Sn/ $\delta$ -AuSn	NiAs	4,1978(6)	5,5518(8)

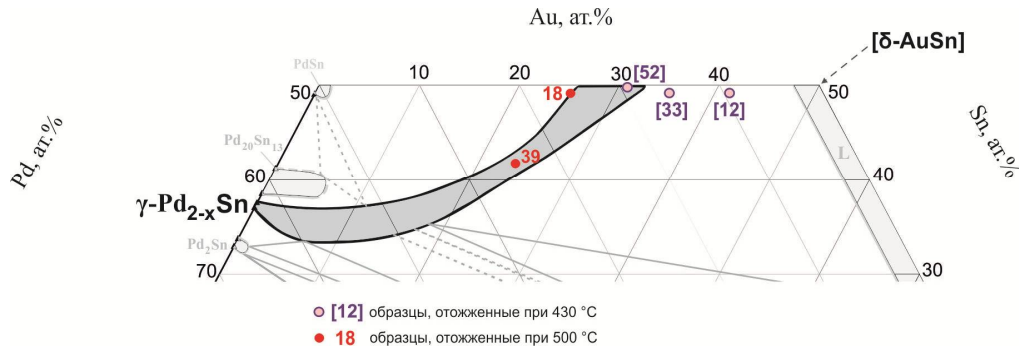


Рисунок 88. Фазовая область  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn в системе Pd–Au–Sn при 500 °С с нанесенными образцами, отожженными при 430 и 500 °С

Для того чтобы установить распределение золота по кристаллографическим позициям при переходе от структуры NiAs в структуру Ni<sub>2</sub>In, был проведен рентгеноструктурный анализ с использованием монокристаллов из образцов № 18 состава Pd<sub>26,0</sub>Au<sub>25,7</sub>Sn<sub>48,3</sub> и № 39 состава Pd<sub>35,0</sub>Au<sub>23,3</sub>Sn<sub>41,7</sub>, которые, по результатам их исследования при 500 °С, принадлежали области гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn (Рисунки 89, 90, Таблицы 19, 20).

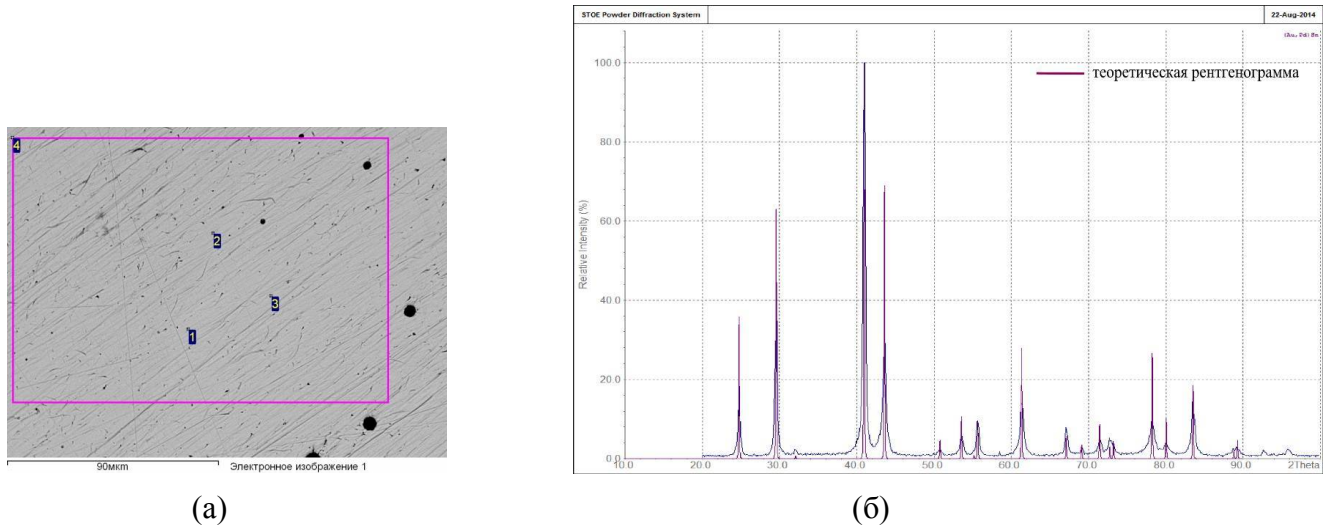


Рисунок 89. Микроструктура (а) и экспериментальная рентгенограмма (б) образца № 18 состава Pd<sub>26,0</sub>Au<sub>25,7</sub>Sn<sub>48,3</sub>, отожженного при 500 °С, с наложенной теоретической рентгенограммой структурного типа NiAs, построенной для фазы данного состава

Результаты рентгеноструктурного исследования образцов представлены в Таблице 24. В образце № 18, состав которого лежит на изоконцентрате олова 50 ат.%, дополнительные позиции  $2d$  в пределах точности анализа оказались полностью свободными. Палладий и золото занимают позиции  $2a$  в соотношении 1:1. В позициях  $2c$  находятся только атомы олова. Таким образом, при содержании олова 50 ат.% в тройной системе Pd–Au–Sn реализуется кристаллическая структура NiAs. Анализ образца № 39, в котором содержится менее 50 ат.% олова, показал, что позиции  $2d$ , свободные в структуре NiAs, оказались заселенными атомами

палладия на 19,5%, в то время как атомы золота находятся исключительно в позициях  $2a$ , как и в структуре NiAs соединения  $\delta$ -AuSn. Позиции  $2c$  полностью заняты атомами олова.

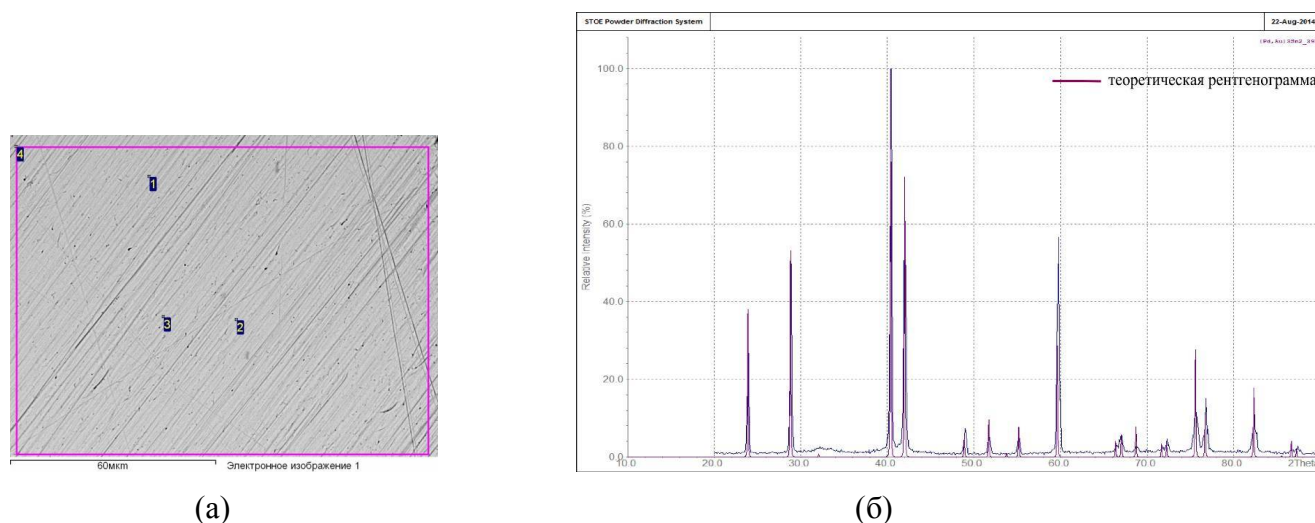


Рисунок 90. Микроструктура (а) и экспериментальная рентгенограмма (б) образца № 39 состава Pd35,0Au23,3Sn41,7, отожженного при 500 °С, с наложенной теоретической рентгенограммой структурного типа Ni<sub>2</sub>In, построенной для фазы данного состава

Таблица 24. Результаты рентгеноструктурного анализа сплавов системы Pd–Au–Sn

№ сплава		18	39
Состав		Pd26,0Au25,7Sn48,3	Pd35,0Au23,3Sn41,7
Общее число рефлексов		2234	1559
Число независимых отражений		233	166
R <sub>int</sub>		0,0763	0,0936
T <sub>max</sub>		0,964	0,8483
T <sub>min</sub>		0,345	0,2568
WR(F <sup>2</sup> )		0,0474	0,0877
R(F)		0,0209	0,0388
Goof		1,160	1,136
Заселенность позиций, %	2a	Au – 50,0(3) Pd – 49,9(3)	Pd – 44,4(4) Au – 55,6(4)
	2c	Sn – 100,0 <sup>4</sup>	Sn – 100,0
	2d	-	Pd – 19,5(2)
Структурный тип		NiAs	Ni <sub>2</sub> In

<sup>4</sup> Значения заселенностей, приведенные без стандартных ошибок, фиксировались в процессе уточнения.

### III.2.3.4. Определение температур плавления сплавов системы Pd–Au–Sn, принадлежащих области ГЦК-твердого раствора

Методом ДТА были исследованы четыре сплава системы Pd–Au–Sn, принадлежащих области твердого раствора на основе ГЦК-компонентов. Температуры ликвидус и солидус представлены в Таблице 25. Составы исследованных сплавов и их температуры солидус нанесены также на изотермическое сечение системы Pd–Au–Sn при 800 °С (Рисунок 91). Термограмма одного из них (№ 56) приведена на Рисунке 92. Для образцов № 55 и № 57 был определен только солидус, поскольку температура ликвидус сплава оказалась выше максимально возможной температуры нагрева термоанализатора.

Таблица 25. Результаты ЭДМА и ДТА сплавов системы Pd–Au–Sn, содержащих  $\alpha$ -фазу твердого раствора на основе палладия и меди

№ сплава	Состав сплава по шихте, ат.%			Фазы	Составы фаз, ат.%			Температура, °С	
	Pd	Au	Sn		Pd	Au	Sn	солидус	ликвидус
55	85	5	10	$\alpha$	85,8	5,1	9,1	1414	–
56	75	15	10	$\alpha$	75,0	15,2	9,8	1376	1434
57	65	30	5	$\alpha$	65,9	30,3	3,8	1396	–
58	45	50	5	$\alpha$	42,3	52,5	5,2	1288	1341

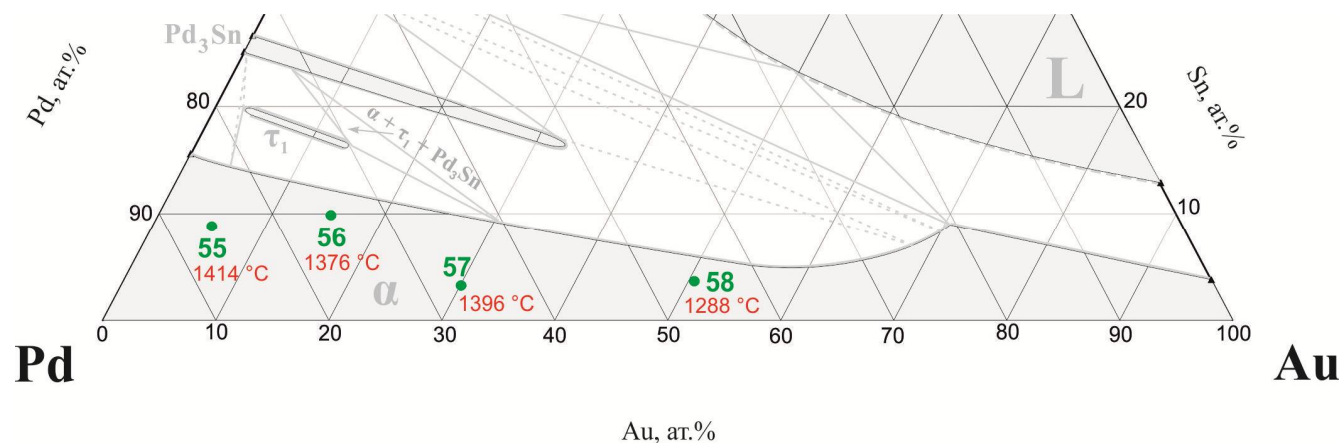
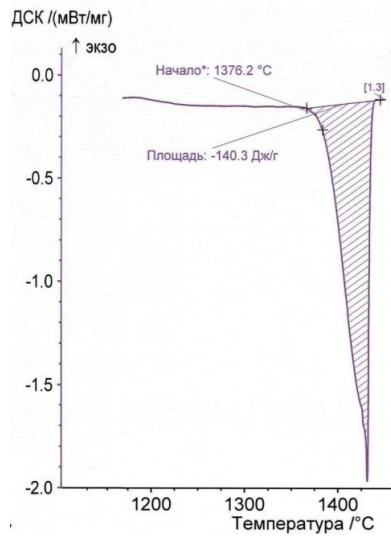
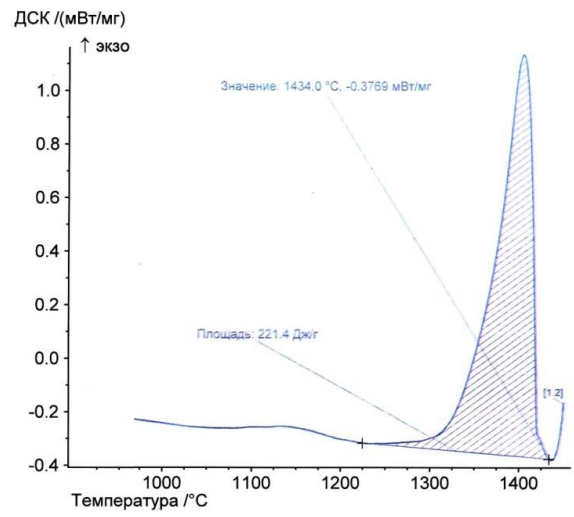


Рисунок 91. Составы и температуры плавления сплавов, принадлежащих области ГЦК-твердого раствора. (Фазовые границы на рисунке соответствуют температуре 800 °С.)

После проведения термического анализа составы сплавов определяли методом ЭДМА. Полученные результаты приведены в Таблице 25 и хорошо совпадают с шихтовым составом образцов.



(а)



(б)

Рисунок 92. Термограммы образца № 56: (а) – нагрев, (б) – охлаждение



### **III.3. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системах Au–Pd, Cu–Pd, Cu–Sn, Pd–Sn, Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn**

При термодинамическом моделировании трехкомпонентных систем необходимо иметь описания ограничивающих их двойных диаграмм состояния. Описания двойных систем должны обеспечивать воспроизведение фазовых диаграмм и термодинамических свойств, а также быть согласованными друг с другом. Согласованность состоит в том, что в расчетах всех двойных систем должны быть использованы одинаковые параметры стабильности компонентов системы, а изоструктурные фазы и фазы с родственными структурами, должны быть описаны одинаковыми моделями.

#### **III.3.1. Модели фаз для термодинамического описания двойных и тройных систем**

##### ***III.3.1.1. Модель описания расплава***

Во всех имеющихся расчетах двойных систем, являющихся граничными для тройных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, для расплава использована модель неупорядоченных растворов (Раздел II.4.2.1).

В настоящем исследовании данная модель была сохранена для всех систем, кроме системы Pd–Sn. Расплав в системе Pd–Sn, по аналогии с системой Pt–Sn [156], описан моделью ассоциированных растворов (Раздел II.4.2.1).

Помимо параметров двойных систем, описание жидкой фазы в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn в модели ассоциированных растворов содержит еще один параметр, специфический для каждой тройной системы – взаимодействие атомов третьего компонента (Cu или Au) с ассоциатом Pd<sub>2</sub>Sn.

##### ***III.3.1.2. Модель описания твердых растворов***

В настоящей работе для фаз  $\alpha$  (твердый раствор на основе Au, Cu и Pd) и  $\zeta$  (фаза с неупорядоченной ГПУ-структурой в системах Au–Sn и Pd–Au–Sn) использована модель твердых растворов замещения<sup>5</sup>. Избыточная энергия Гиббса  $G_E$  описана полиномами Редлиха-

---

<sup>5</sup> Для совместимости с принятым описанием простых веществ используется формально двухподрешеточная модель, одна из подрешеток которой содержит только вакансии.

Кистера (выражение (5)). В тройных системах использована экстраполяционная модель Муггиану (Раздел II.4.3), дополненная учетом тройных взаимодействий (38).

### **III.3.1.3. Модель описания интерметаллических соединений**

Фазы двойных систем, имеющие заметную растворимость третьего компонента, описывались многоподрешеточными моделями, которые в максимально возможной степени учитывали их кристаллическую структуру.

При построении моделей фаз, область гомогенности которых в тройной системе распространяется вдоль изоконцентраты одного из компонентов, принимали, что третий компонент растворяется только в одной подрешетке. Примером может служить фаза  $\tau_2$  системы Pd–Cu–Sn, для которой была принята модель  $(\text{Pd,Cu})_2\text{Sn}$ .

Для описания фаз, области гомогенности которых направлены от соединения к чистому компоненту (Cu или Au), например, для раствора Au в соединении  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ , были применены формальные модели вида  $(\text{Pd}_3\text{Sn}, \text{Au}_4)$ , в рамках которых в единственной подрешетке взаимодействуют гипотетические ассоциаты с одинаковым числом атомов (в данном примере –  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\text{Au}_4$ ).

Для фаз со структурами ОЦК(A2) и ее упорядоченными производными CsCl(B2) и  $\text{BiF}_3(\text{D}0_3)$  использовалась модель (15), в которой вклады неупорядоченной части (ОЦК) и, собственно, упорядочения разделены. Неупорядоченная ОЦК-фаза, подобно другим твердым растворам, описывалась полиномом Редлиха-Кистера-Муггиану с учетом тройных взаимодействий. Вклад упорядочения описывался по формуле (23); необходимые значения энергий квазикомпонентов в структурах CsCl(B2), NaTl(B32),  $\text{BiF}_3(\text{D}0_3)$  (в тройных системах дополнительно  $\text{Cu}_2\text{AlMn}(\text{L}2_1)$  и  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ ) вычислялись в рамках модели энергий связи с учетом взаимодействия в 1-й и 2-й координационных сферах (формулы 24-32).

### **III.3.2. Двойные системы Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn**

В настоящем разделе приведены результаты термодинамического моделирования двойных систем Au–Sn, Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn.

Во всех случаях, кроме системы Au–Pd, были изменены лишь модели некоторых фаз, а для остальных, насколько возможно, были сохранены результаты ранее выполненных работ, которые хорошо согласовывались с экспериментом.

В новом расчете системы Au–Pd были использованы все опубликованные по данной системе термодинамические данные [31-35]. При моделировании системы Cu–Sn была изменена модель описания фазы  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  со структурой  $\text{Ni}_2\text{In}$ . Модификация расчета системы Cu–Sn заключалась в использовании принятых в настоящей работе параметров стабильности

для ГЦК-олова [47]. В термодинамическом описании системы Pd–Sn была заменена модель описания жидкой фазы и учтена отсутствующая в имеющемся в литературе расчете [99] фаза Pd<sub>5</sub>Sn<sub>7</sub>.

### III.3.2.1. Система Au–Pd

В качестве исходных данных для нахождения параметров моделей фаз системы Au–Pd были выбраны температуры ликвидус и солидус [10] и термодинамические свойства фаз [31–35].

Авторы [35] показали, что для описания избыточной энергии Гиббса расплава требуется квадратичный полином, поэтому и в настоящей работе для моделирования жидкой фазы был применен квадратичный полином Редлиха-Кистера.

Чтобы определить степень полинома для описания ГЦК-фазы, была проанализирована зависимость  $\frac{\Delta_f H(\text{ГЦК})}{x_{\text{Au}} \cdot x_{\text{Pd}}}$  от  $(x_{\text{Au}} - x_{\text{Pd}})$ . Как видно из Рисунка 93, она носит линейный характер, следовательно, субрегулярная модель удовлетворительно описывает свойства этой фазы. Коэффициенты прямой дают начальные приближения параметров  $L^0$  и  $L^1$  ГЦК-фазы.

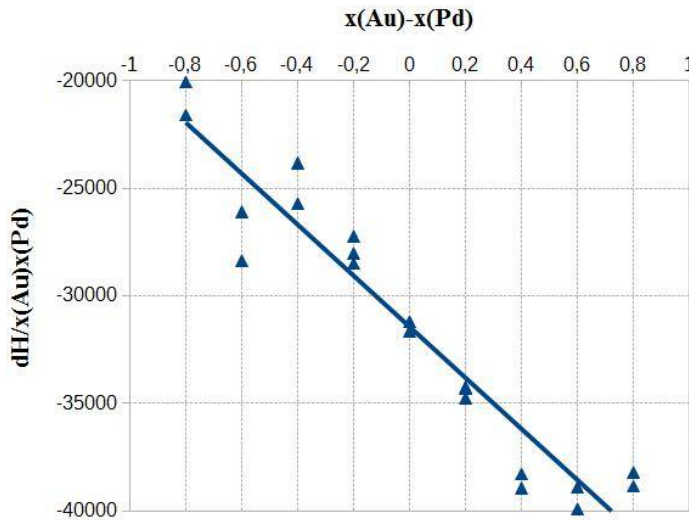


Рисунок 93. Зависимость экспериментальной энтальпии образования  $\Delta_f H$  [31], отнесенной к произведению  $x_{\text{Au}} \cdot x_{\text{Pd}}$ , от разности составов  $(x_{\text{Au}} - x_{\text{Pd}})$

В результате оптимизации параметров моделей расплава и  $\alpha$ -фазы были получены следующие значения (Дж/моль):

$${}^0L_{\text{Au,Pd}}^L = -24412 + 10,39 \cdot T, \quad {}^1L_{\text{Au,Pd}}^L = -37752 + 18,91 \cdot T, \quad {}^2L_{\text{Au,Pd}}^L = +3644;$$

$${}^0L_{\text{Au,Pd}}^\alpha = -31504 + 11,45 \cdot T, \quad {}^1L_{\text{Au,Pd}}^\alpha = -14069 + 3,27 \cdot T.$$

Рассчитанные линии ликвидус и солидус системы Au–Pd в сравнении с экспериментальными данными показаны на Рисунке 94.

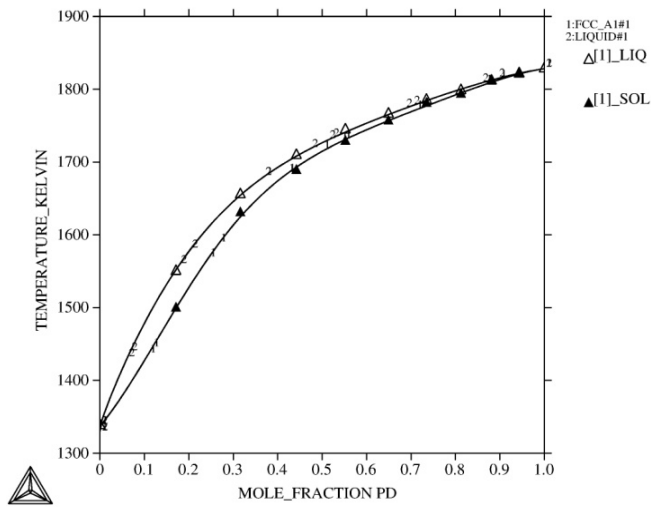


Рисунок 94. Рассчитанная диаграмма состояния системы Au–Pd и экспериментальные точки [10]

На Рисунке 95 представлены рассчитанные термодинамические свойства  $\alpha$ -фазы и расплава в сравнении с экспериментальными данными. Для энтальпии образования твердой фазы  $\Delta_f H$  (Рисунок 95,а) в качестве стандартных состояний компонентов были выбраны ГЦК-Au и ГЦК-Pd, а для активности золота  $a(\text{Au})$  в расплаве – жидкое Au (Рисунок 95,б).

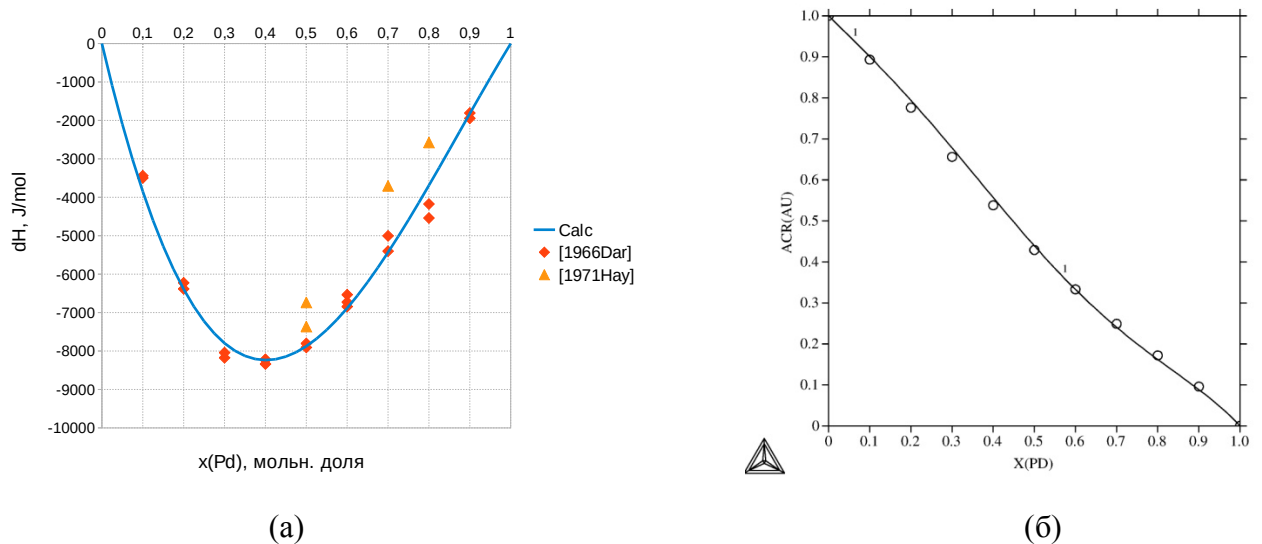


Рисунок 95. Рассчитанные термодинамические свойства фаз системы Au–Pd: энтальпия образования  $\alpha$ -фазы (а) и активность золота в жидкой фазе при 1850 К (б)

### III.3.2.2. Система Cu–Pd

Как уже указывалось выше, фаза  $\beta$ -CuPd на основе ОЦК-структуры в рамках принятого в настоящей работе подхода должна быть описана моделью с отдельным учетом вкладов неупорядоченного твердого раствора и, собственно, упорядочения. Энергии квазикомпонентов,

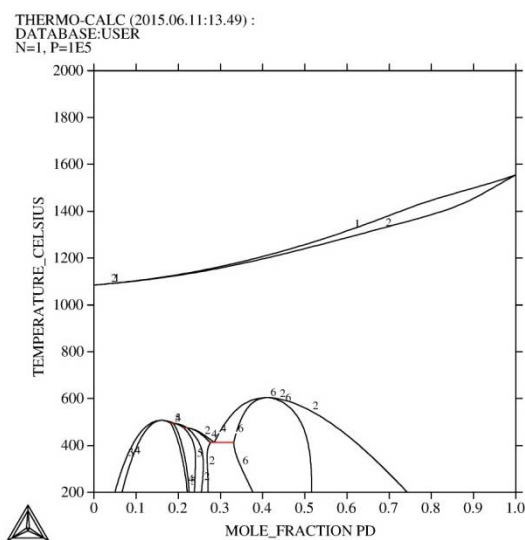
описывающих упорядочение, выражены через энергии парного взаимодействия атомов в 1-й и 2-й координационных сферах. Для нахождения параметров этой модели были использованы полученные в результате неэмпирических расчетов [59, 60] энтальпии образования фаз со структурами B2, B32 и D0<sub>3</sub>. В результате решения системы уравнений (4, 24-26) были получены значения энергий связи  $u_{CuPd}$  и  $v_{CuPd}$ , а также не зависящие от температуры коэффициенты параметров модели неупорядоченной ОЦК-фазы  ${}^0L(A2)$  и  ${}^1L(A2)$ . Температурные зависимости этих параметров были найдены путем оптимизации с помощью модуля PARROT программы Thermo-Calc®. В качестве экспериментальных данных были взяты координаты фазовых границ с участием  $\beta$ -CuPd [51-53]. Экспериментально определенная энтальпия образования фазы  $\beta$ -CuPd по [58] в процедуру оптимизации не включалась и была использована для независимого контроля получаемых результатов. Для остальных фаз системы Cu–Pd было сохранено ранее полученное описание [63].

В результате оптимизации был получен следующий набор параметров (Дж/моль):

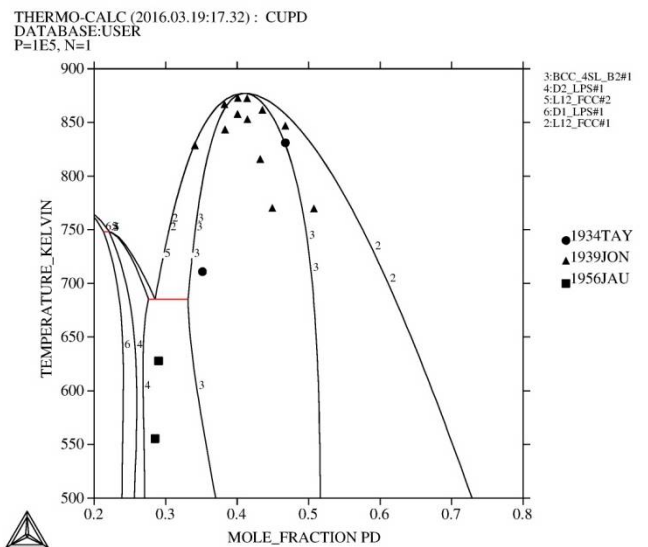
$${}^0L_{Cu,Pd}^{A2} = -70000 + 22 \cdot T, \quad {}^1L_{Cu,Pd}^{A2} = -12792 - 12 \cdot T;$$

$$u_{CuPd} = +1295,2, \quad v_{CuPd} = -1866,3.$$

Диаграмма состояния системы Cu–Pd, рассчитанная по полученным параметрам, представлена на Рисунке 96,а. На Рисунке 96,б показан участок этой диаграммы в области стабильности фазы  $\beta$ -CuPd с экспериментальными точками [51-53]. Температуры невариантных равновесий с участием фазы  $\beta$ -CuPd и составы фаз указаны в Таблице 26. Разница между рассчитанной и экспериментально определенной [58] энтальпией образования фазы  $\beta$ -CuPd составила 87 Дж/моль (0,6 отн.%).



(a)



(б)

Рисунок 96. Рассчитанная диаграмма состояния системы Cu–Pd (а) и ее участок с наложенными экспериментальными данными (б)

Таблица 26. Нонвариантные равновесия с участием фазы  $\beta$ -CuPd

Реакция	Тип реакции	T, K	x(Pd), ат.%			Источник
$\alpha \leftrightarrow \beta$ -CuPd	конгруэнтное образование	871	0,405	0,405	–	Эксперимент [57]
		871	0,407	0,407	–	Расчет [63]
		877	0,412	0,412	–	Настоящий расчет
$\alpha \leftrightarrow 2D$ -LPS + $\beta$ -CuPd	эвтектоид	673	0,309	0,300	0,353	Эксперимент [57]
		673	0,294	0,285	0,343	Расчет [63]
		685	0,285	0,276	0,331	Настоящий расчет

### III.3.2.3. Система Cu–Sn

#### Пересмотр описания $\alpha$ -фазы (ГЦК-твердого раствора)

Описание ГЦК-твердого раствора в системе Cu–Sn в работе [77] выполнено с параметрами стабильности ГЦК-олова по [82]. Для совместимости с описаниями остальных систем было необходимо использовать рекомендации [47]. При переходе к новым параметрам ГЦК-Sn варьировали только параметры взаимодействия ГЦК-твердого раствора, не меняя моделей фаз, находящихся с ней в равновесии. Как и в [77], для описания  $\alpha$ -фазы была использована субрегулярная модель:

$${}^0L_{Cu,Sn}^{\alpha} = V1 + V2 \cdot T,$$

$${}^1L_{Cu,Sn}^{\alpha} = V3 + V4 \cdot T.$$

Расчеты проводили с помощью модуля PARROT программной системы Thermo-Calc®. В качестве исходных данных были взяты экспериментальные температуры и составы нонвариантных реакций с участием  $\alpha$ -фазы (Таблица 27) [65, 67], а также энтальпии образования  $\alpha$ -фазы, рассчитанные по [77] для трех составов в области, где  $\alpha$ -фаза стабильна:  $x_{Sn}=0,0334$  ( $\Delta_f H = -696,2$  Дж/моль),  $x_{Sn} = 0,0534$  ( $\Delta_f H = -1046,5$  Дж/моль) и  $x_{Sn} = 0,0734$  ( $\Delta_f H = -1349,2$  Дж/моль). В результаты оптимизации были получены значения параметров (Дж/моль):

$${}^0L_{Cu,Sn}^{\alpha} = -7882 - 4,89 \cdot T,$$

$${}^1L_{Cu,Sn}^{\alpha} = -19263 + 8,66 \cdot T.$$

Диаграмма состояния системы Cu–Sn, рассчитанная с использованием полученных значений параметров, представлена на Рисунке 97,а. Видно, что границы рассчитанных фазовых областей хорошо совпадают с экспериментально установленными. На Рисунке 97,б представлено сравнение рассчитанных по параметрам, полученным в настоящей работе, и экспериментальных значений активности олова в  $\alpha$ -фазе (стандартное состояние олова – жидкость).

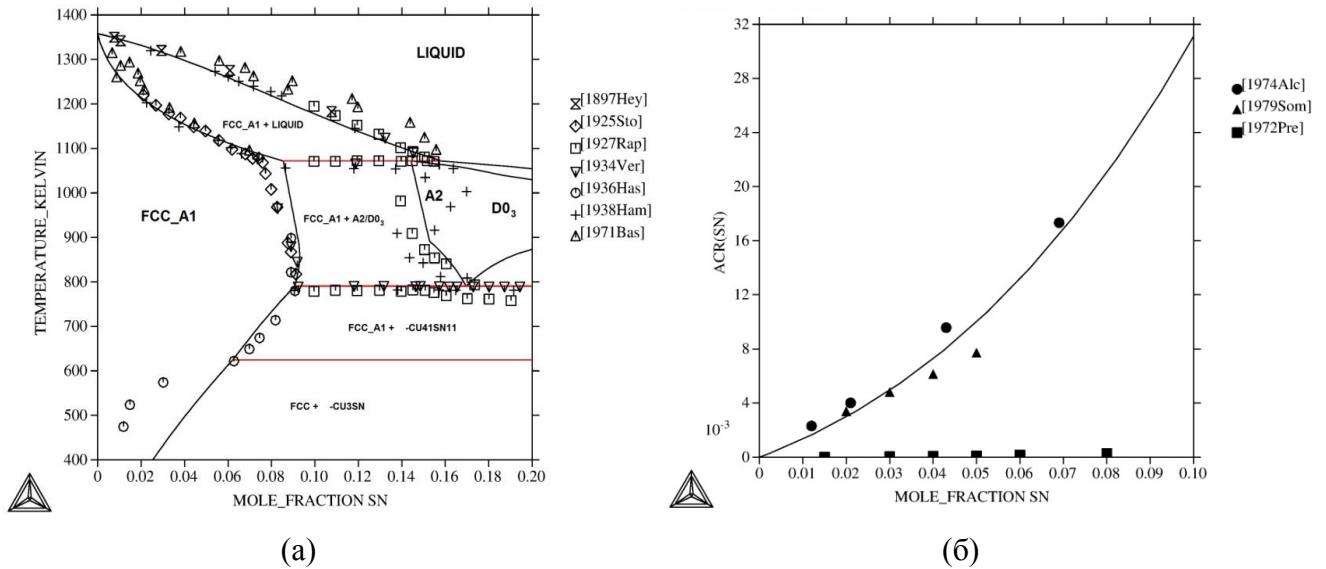


Рисунок 97. Участок диаграммы состояния системы Cu–Sn, рассчитанный по параметрам, полученным в настоящей работе (а) и сравнение рассчитанной активности олова в  $\alpha$ -фазе с экспериментальными данными при 1000К (б) (станд. состояние – жидкое олово).

В Таблице 27 сопоставлены с экспериментом рассчитанные по [77] и по результатам настоящей работы температуры невариантных реакций с участием  $\alpha$ -фазы, а также составы фаз, участвующих в этих равновесиях. Видно, что температуры рассчитанных невариантных равновесий отличаются от экспериментально определенных не более чем на 2 градуса; различие в составах фаз не превышает 2 ат. %.

Таблица 27. Нонвариантные равновесия в системе Cu–Sn с участием  $\alpha$ -фазы

Реакция	Тип реакции	T, К	x(Sn), ат. %			Источник
			0,077	0,150	0,126	
$\alpha + L \leftrightarrow \gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$	перитектика	1071	0,077	0,150	0,126	Эксперимент [67]
		1071	0,086	0,158	0,144	Расчет [77]
		1071	0,085	0,158	0,144	Настоящий расчет
$\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn} \leftrightarrow \alpha + \delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$	эвтектоид	791	0,175	0,091	0,206	Эксперимент [67]
		791	0,170	0,091	0,212	Расчет [77]
		791	0,170	0,091	0,212	Настоящий расчет
$\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11} \leftrightarrow \alpha + \varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$	эвтектоид	623	0,208	0,062	0,245	Эксперимент [65],[67]
		625	0,212	0,062	0,250	Расчет [77]
		625	0,212	0,062	0,250	Настоящий расчет

Определение параметров модели фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

Для применения модели фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (Cu)<sub>1</sub>(Sn)<sub>1</sub>(Cu,Va)<sub>1</sub>, согласованной с моделями других фаз со структурами Ni<sub>2</sub>In/NiAs, необходимо определить энергии Гиббса двух квазикомпонентов  ${}^0G_{Cu:Sn:Cu}$  и  ${}^0G_{Cu:Sn:Va}$  и параметр взаимодействия  ${}^0L_{Cu:Sn:Cu,Va}$ :

$${}^0G_{Cu:Sn:Cu} = V1 + V2 \cdot T;$$

$${}^0G_{Cu:Sn:Va} = V3 + V4 \cdot T;$$

$${}^0L_{Cu:Sn:Cu,Va} = V5.$$

Поскольку фаза  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> имеет очень узкую область гомогенности, то экспериментальных данных для определения такого количества параметров недостаточно. Поэтому были привлечены результаты неэмпирических расчетов энтальпии образования квазикомпонентов [71, 72].

Значения энтальпии образования квазикомпонентов (Cu:Sn:Cu) (идеальная структура Ni<sub>2</sub>In) и (Cu:Sn:Va) (структура NiAs)  $V1$  и  $V3$  были приняты как среднее из результатов неэмпирических [71, 72]. Температурные коэффициенты  $V2$  и  $V4$ , а также параметр взаимодействия  $V5$  были найдены при оптимизации, исходными данными для которой служили координаты невариантных реакций с участием фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> [67]. Оказалось, что параметры фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> нельзя варьировать независимо от параметров низкотемпературной фазы  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, описанной моделью фиксированного состава (Cu)<sub>0,545</sub>(Sn)<sub>0,455</sub>. Поэтому была выполнена совместная оптимизация параметров моделей обеих фаз, в результате чего были получены следующие значения (Дж/моль):

$${}^0G_{Cu:Sn:Cu}^{\eta-Cu_6Sn_5} = -14216 - 4,91 \cdot T;$$

$${}^0G_{Cu:Sn:Va}^{\eta-Cu_6Sn_5} = -12415 + 4,52 \cdot T;$$

$${}^0L_{Cu:Sn:Cu,Va}^{\eta-Cu_6Sn_5} = +46363;$$

$${}^0G_{Cu:Sn}^{\eta'-Cu_6Sn_5} = -7130 + 0,47 \cdot T.$$

Температуры и составы фаз невариантных равновесий с участием фаз  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> и  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> представлены в Таблице 28. Как и в [77], различие расчетных и экспериментальных температур реакций не превышает 4 К, а составов фаз – 1 ат. %.



Таблица 28. Нонвариантные равновесия с участием фаз  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> и  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

Реакция	Тип реакции	T / K	x(Sn), ат.%			Источник
$\varepsilon$ -Cu <sub>3</sub> Sn + L $\leftrightarrow$ $\eta$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	перитектика	681	0,253	0,867	0,446	Эксперимент [67]
		685	0,250	0,868	0,455	Расчет [77]
		685	0,250	0,867	0,446	Настоящий расчет
L $\leftrightarrow$ $\eta$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> + (Sn)	эвтектика	500	0,987	0,455	1,000	Эксперимент [65]
		498	0,979	0,455	0,999	Расчет [77]
		498	0,979	0,456	1,000	Настоящий расчет
$\varepsilon$ -Cu <sub>3</sub> Sn + $\eta$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> $\leftrightarrow$ $\eta'$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	перитектоид	462	0,250	0,455	0,455	Эксперимент [65]
		461	0,250	0,455	0,454	Расчет [77]
		462	0,250	0,455	0,453	Настоящий расчет
$\eta$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> $\leftrightarrow$ $\eta'$ -Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> + (Sn)	эвтектоид	459	0,455	0,455	1,000	Эксперимент [65]
		461	0,455	0,455	0,999	Расчет [77]
		460	0,455	0,458	1,000	Настоящий расчет

На Рисунке 98 приведена диаграмма состояния системы Cu–Sn, полученная в результате оптимизации параметров фаз  $\alpha$ ,  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> и  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

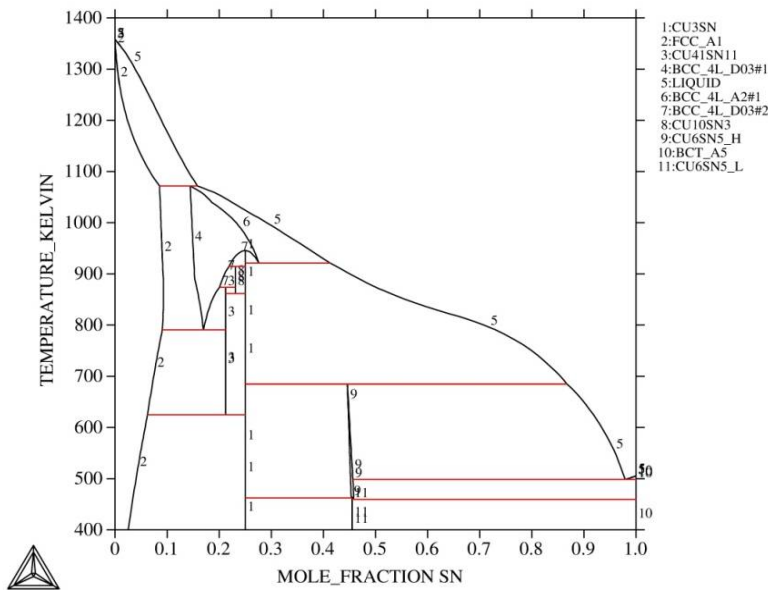


Рисунок 98. Рассчитанная диаграмма состояния системы Cu–Sn

### III.3.2.4. Система Pd–Sn

#### Определение параметров моделей расплава и $\alpha$ -фазы

Для описания расплава в системе Pd–Sn была выбрана модель регулярного ассоциированного раствора [161]. Принятый состав ассоциата Pd<sub>2</sub>Sn соответствует минимуму энтальпии смешения расплава, полученному в [99], а также составу конгруэнтно плавящейся

фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn. Расплав системы Pd–Sn образуется с большим выделением тепла, т. е. характеризуется весьма сильным взаимодействием компонентов. Следовательно, концентрация свободных атомов компонента, находящегося в недостатке по отношению к реакции образования ассоциата, всегда близка к нулю. Поэтому из избыточной энергии Гиббса модели был исключен член  $x_{Pd_1} \cdot x_{Sn_1} \cdot L(Pd, Sn)$ , характеризующий взаимодействие между не связанными в ассоциат атомами компонентов. Принятая модель расплава выглядит следующим образом:

$$G^{Liq} = x_{Pd} \cdot G_{Pd}^{Liq}(T) + x_{Pd_2Sn} \cdot G_{Pd_2Sn}^{Liq}(T) + x_{Sn} \cdot G_{Sn}^{Liq}(T) + RT \cdot (x_{Pd} \ln x_{Pd} + x_{Pd_2Sn} \ln x_{Pd_2Sn} + x_{Sn} \ln x_{Sn}) + G_{ex}^{liq}, \quad (39)$$

где

$$G_{ex}^{Liq} = x_{Pd} \cdot x_{Pd_2Sn} \cdot \sum_{i=0}^m {}^i L_{Pd, Pd_2Sn}^{Liq} \cdot (x_{Pd} - x_{Pd_2Sn})^i + x_{Pd_2Sn} \cdot x_{Sn} \cdot \sum_{i=0}^n {}^i L_{Sn, Pd_2Sn}^{Liq} \cdot (x_{Pd_2Sn} - x_{Sn})^i. \quad (40)$$

Значения энтальпии и энтропии образования ассоциата, а также параметров взаимодействия его с атомами Sn, были найдены по экспериментальной энтальпии смешения для расплава [91, 92], а также энергий Гиббса образования расплава, рассчитанной по параметрам [99] в широком интервале температур и составов и далее сохранялись неизменными.

Параметры модели расплава, описывающие взаимодействие ассоциата и атомов Pd, были определены совместно с параметрами модели  $\alpha$ -фазы. Для последней сначала была выбрана субрегулярная модель. Чтобы растворимость олова в  $\alpha$ -фазе зависела от температуры достаточно слабо, параметры ее модели должны нестрого соответствовать условию [128]:

$$\Delta H^\alpha(x^\alpha) + (0,25 - x^\alpha) \frac{d(\Delta H^\alpha)}{dx} = \Delta H(Pd_3Sn). \quad (41)$$

Значения параметров взаимодействия атомов Pd и ассоциата  $L_{Pd, Pd_2Sn}^{Liq}$ , а также коэффициенты полинома Редлиха-Кистера, описывающего ГЦК ( $\alpha$ )-фазу (Таблица 29) были определены с помощью модуля PARROT программы Thermo-Calc®. В качестве исходных данных были взяты координаты кривых ликвидус-солидус [85, 87] и энтальпии образования  $\alpha$ -фазы [94, 95, 97].

Для описания взаимодействия атомов Pd с ассоциатом в расплаве оказалась необходима субрегулярная модель. Что касается  $\alpha$ -фазы, то, хотя границы и термодинамические свойства в области ее существования удовлетворительно воспроизводились с помощью субрегулярной модели, для устранения ложной стабилизации этой фазы в богатой оловом части системы оказалось необходимо дополнительно включить в модель квадратичный член разложения Редлиха-Кистера.

Сравнение рассчитанных в настоящей работе термодинамических функций расплава и  $\alpha$ -фазы с рассчитанными в [99] и экспериментально определенными приведено на Рисунке 99. Результаты настоящего расчета показаны синими кривыми, расчета [99] – оранжевыми.

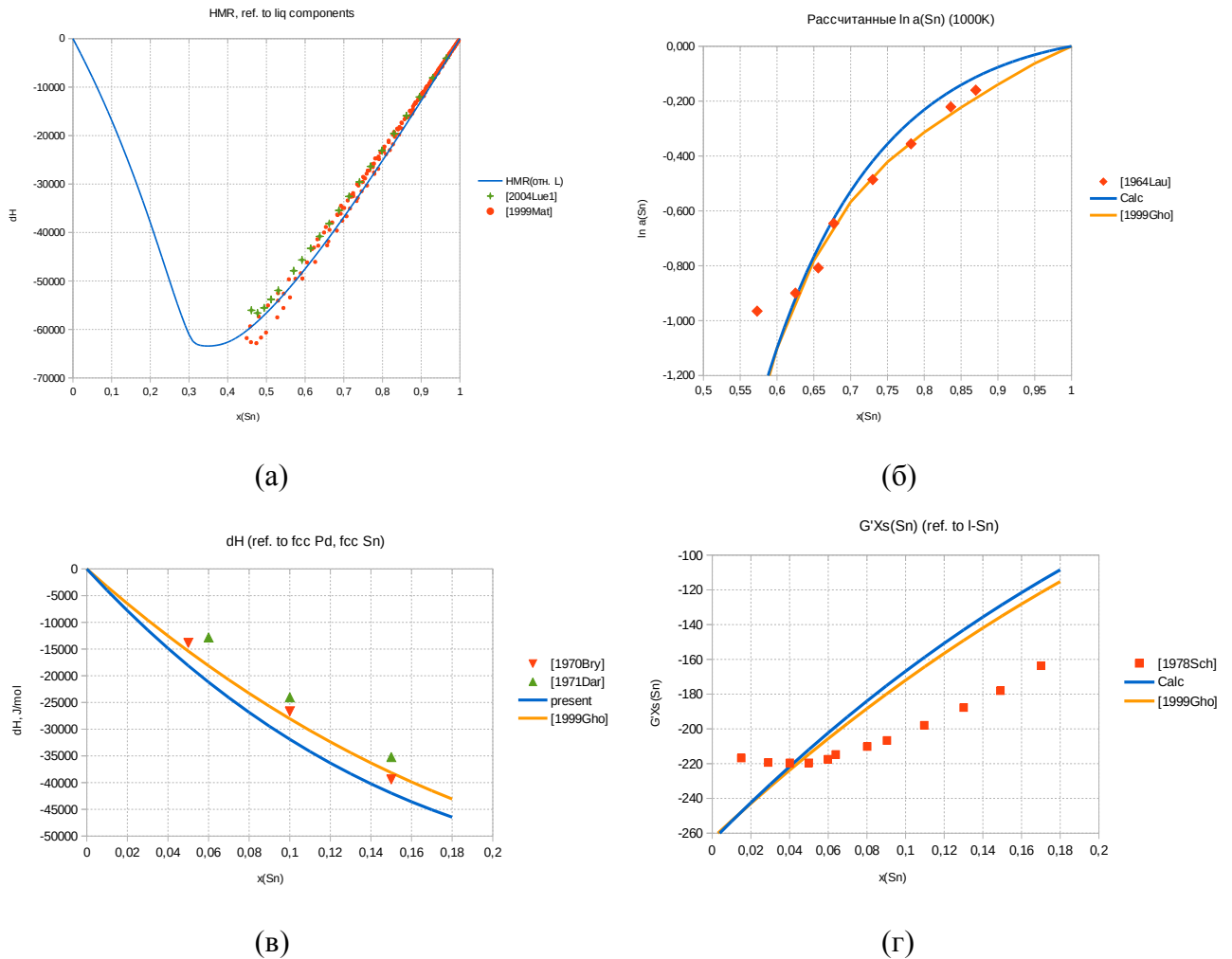


Рисунок 99. Термодинамические свойства жидкой фазы (а – энтальпия образования, б – активность олова) и  $\alpha$ -фазы (в – энтальпия образования, г – парциальная энергия Гиббса олова)

### Определение параметров модели фазы $\text{Pd}_5\text{Sn}_7$

Согласно [85], фаза  $\text{Pd}_5\text{Sn}_7$  не имеет области гомогенности, поэтому в настоящей работе она была описана как стехиометрическое соединение:

$$G^{\text{Pd}_5\text{Sn}_7} = 5/12 \cdot \text{GHSE RPD} + 7/12 \cdot \text{GHSE RSN} + \Delta G^{\text{Pd}_5\text{Sn}_7},$$

где  $\Delta G^{\text{Pd}_5\text{Sn}_7}$  – параметр стабильности фазы  $\text{Pd}_5\text{Sn}_7$ , выраженный уравнением (9). Энтальпия образования фазы  $\Delta_f H(\text{Pd}_5\text{Sn}_7)$  была оценена по правилу Кубашевского [162], согласно которому энтальпия образования фазы, образующейся по перитектической реакции, равна средневзвешенному энтальпий образования соседних фаз. Энтальпии образования фаз  $\text{PdSn}$  и  $\text{PdSn}_2$  взяты из расчета [99]. Энтропия образования  $\Delta_f S$  подобрана так, чтобы воспроизвести температуру перитектической реакции  $\text{PdSn} + \text{L} \leftrightarrow \text{Pd}_5\text{Sn}_7$ , определенную в [85].

Значения параметров моделей фаз, полученные в настоящей работе, приведены в Таблице 29. Для остальных фаз параметры моделей, полученные Г. Гхошем [99], остаются неизменными.

Таблица 29. Значения параметров моделей фаз системы Pd–Sn, определенные в настоящей работе

Фаза	Модель	Параметр, Дж·(моль-атом)	
L	(Pd,Pd <sub>2</sub> Sn,Sn)	${}^0G_{Pd_2Sn}^L$	$-193200+44\cdot T$
		${}^0L_{Pd,Pd_2Sn}^L$	$-13500+21,266\cdot T$
		${}^1L_{Pd,Pd_2Sn}^L$	$+56000-40,7189\cdot T$
		${}^0L_{Pd_2Sn,Sn}^L$	$-66530+14,529\cdot T$
$\alpha$	(Pd,Sn)	${}^0L_{Pd,Sn}^\alpha$	$-200000+51\cdot T$
		${}^1L_{Pd,Sn}^\alpha$	$-125000,9+7\cdot T$
		${}^2L_{Pd,Sn}^\alpha$	$-85000+60\cdot T$
Pd <sub>5</sub> Sn <sub>7</sub>	(Pd) <sub>0,417</sub> (Sn) <sub>0,583</sub>	${}^0G_{Pd,Sn}^{Pd_5Sn_7}$	$-52599+10,74\cdot T$

По полученным параметрам была рассчитана диаграмма состояния системы Pd–Sn, представленная на Рисунке 100. Сравнение результатов настоящего расчета с расчетом [99] и экспериментальными данными приведено в Таблице 30.

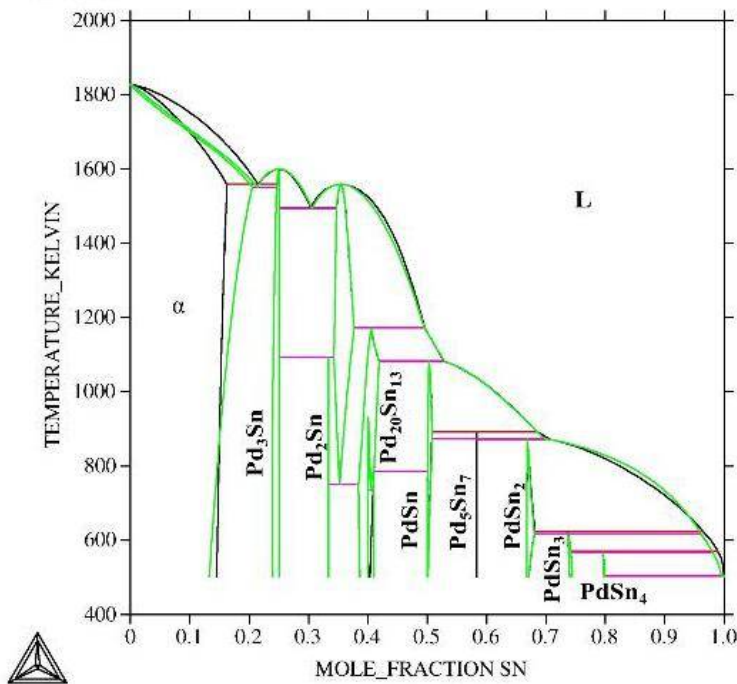


Рисунок 100. Рассчитанная в настоящей работе диаграмма состояния системы Pd–Sn с использованием модели ассоциированных растворов (черные линии) и расчет [99] (зеленые линии).

Таблица 30. Нонвариантные равновесия с участием расплава,  $\alpha$ -фазы и  $\text{Pd}_5\text{Sn}_7$ 

Реакция	Тип реакции	T / K	x(Sn), ат.%			Источник
$\text{L} \leftrightarrow \text{Pd}_3\text{Sn}$	конгруэнтное образование	1602,0	0,250	0,250	–	Расчет [99]
		1600,0	0,250	0,250	–	Настоящий расчет
		1599,0	0,250	0,250	–	Эксперимент [87]
$\text{L} \leftrightarrow \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	конгруэнтное образование	1559,4	0,348	0,348	–	Расчет [99]
		1559,0	0,354	0,354	–	Настоящий расчет
		1560	0,337	0,337	–	Эксперимент [85]
$\text{L} \leftrightarrow \alpha + \text{Pd}_3\text{Sn}$	эвтектика	1551,6	0,214	0,206	0,246	Расчет [99a]
		1558,7	0,215	0,163	0,250	Настоящий расчет
		1553,0	0,213	0,167	0,226	Эксперимент [87a]
$\text{L} \leftrightarrow \text{Pd}_3\text{Sn} + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	эвтектика	1495,6	0,306	0,251	0,347	Расчет [99]
		1495,1	0,304	0,250	0,347	Настоящий расчет
		1488,0	0,303	0,255	0,324	Эксперимент [87]
$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \text{L} \leftrightarrow \text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$	перитектика	1173,0	0,376	0,495	0,405	Расчет [99]
		1171,7	0,376	0,496	0,405	Настоящий расчет
		1173,0	0,377	0,495	0,405	Эксперимент [87]
$\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13} + \text{L} \leftrightarrow \text{PdSn}$	перитектика	1082,8	0,419	0,528	0,503	Расчет [99]
		1082,0	0,419	0,528	0,502	Настоящий расчет
		1083	0,406	0,521	0,500	Эксперимент [87]
$\text{PdSn} + \text{L} \leftrightarrow \text{Pd}_5\text{Sn}_7$	перитектика	891,1	0,508	0,686	0,583	Настоящий расчет
		890	0,508	–	0,583	Эксперимент [85]
$\text{Pd}_5\text{Sn}_7 + \text{L} \leftrightarrow \text{PdSn}_2$	перитектика	872,0	0,583	0,706	0,668	Настоящий расчет
		873	0,583	–	0,673	Эксперимент [85, 87]
$\text{PdSn}_2 + \text{L} \leftrightarrow \text{PdSn}_3$	перитектика	618,0	0,681	0,960	0,737	Расчет [99]
		623,2	0,681	0,964	0,736	Настоящий расчет
		618	0,683	0,968	0,742	Эксперимент [87]
$\text{PdSn}_3 + \text{L} \leftrightarrow \text{PdSn}_4$	перитектика	568,0	0,742	0,980	0,796	Расчет [99]
		572,0	0,742	0,988	0,795	Настоящий расчет
		568	0,750	0,983	0,795	Эксперимент [87]
$\text{L} \leftrightarrow \text{PdSn}_4 + \beta(\text{Sn})$	эвтектика	503,7	0,996	0,799	1,000	Расчет [99]
		504,9	0,997	0,799	1,000	Настоящий расчет
		503	~1,000	0,800	~1,000	Эксперимент [87]

### III.3.3. Тройные системы Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn

Задачей термодинамического моделирования тройных систем является нахождение параметров моделей фаз, которые характеризуют взаимодействие всех трех компонентов системы, в силу чего их невозможно определить по данным о граничных двойных системах. Сюда относятся, во-первых, поправки на тройные взаимодействия в твердых растворах, необходимые при недостаточной точности экстраполяционных моделей, а во-вторых, значения параметров стабильности квазикомпонентов многоподрешеточных моделей, соответствующих присутствию в разных подрешетках атомов всех независимых компонентов и параметров взаимодействия между квазикомпонентами, принадлежащими различным двойным или двойной и тройной системам. Кроме того, данные по тройным системам могут быть необходимы для нахождения или уточнения параметров моделей фаз, которые в граничных двойных системах являются виртуальными, из-за чего для них не может быть получено описание, основанное на экспериментальных данных.

С формальной точки зрения, нахождение значений параметров моделей следовало бы проводить одновременно для всех фаз каждой системы, поскольку все они связаны условиями равновесия, однако на практике более эффективной является стратегия последовательного нахождения параметров моделей фаз. При этом, в первую очередь, определяются параметры моделей тех фаз, для которых число специфически тройных параметров невелико и которые образуют широкие двухфазные области со значительным числом других фаз, особенно тех, которые растворяют незначительное количество третьего компонента. Чаще всего эту роль играют твердые и жидкие растворы.

#### III.3.3.1. Система Pd–Cu–Sn

Перечисленные ниже параметры моделей фаз не могут быть найдены по данным об ограничивающих двойных системах. По этой причине для их определения необходимы данные по тройной системе:

- ✓ расплав – параметры взаимодействия атомов Cu и ассоциата Pd<sub>2</sub>Sn;
- ✓ α-фаза (ГЦК-твердый раствор на основе Pd и Cu) – параметры тройных взаимодействий (выражение (38));
- ✓ фаза γ-Pd<sub>2-x</sub>Sn: – параметры стабильности (энергии Гиббса образования) тройных квазикомпонентов и, при необходимости, параметры взаимодействия Cu и Pd в I и III подрешетках модели;
- ✓ фаза γ-Cu<sub>3</sub>Sn – параметры неупорядоченной ОЦК-фазы и энергии взаимодействия ближайших  $u_{PdSn}$  и вторых соседей  $v_{PdSn}$  в системе Pd–Sn, в которой фаза ОЦК и ее

упорядоченные производные являются виртуальными, а также параметры тройных взаимодействий в виртуальной неупорядоченной ОЦК-фазе в тройной системе;

✓ фазы Pd<sub>2</sub>Sn, Pd<sub>3</sub>Sn, а также ε-Cu<sub>3</sub>Sn и ζ-Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub> (описанные как растворы между реальным и виртуальным квазикомпонентами) – параметры стабильности виртуальных квазикомпонентов и, при необходимости, параметры взаимодействия;

✓ тройные фазы τ<sub>1</sub> и τ<sub>2</sub> – параметры стабильности и взаимодействия.

При использовании для α-фазы экстраполяции Муггиану без тройных взаимодействий на рассчитанных сечениях возникали широкие области несмешиваемости, не наблюдающиеся в эксперименте. Поскольку экстраполяция Муггиану обычно дает, в целом, удовлетворительное значение термодинамических свойств фаз систем переходных металлов [128, 133], в качестве начальной оценки параметров тройных взаимодействий были приняты минимальные (по модулю) значения, подавляющие нежелательные области расслаивания.

Критерием устойчивости фазы относительно расслаивания является положительное значение функции стабильности [132]<sup>6</sup> (в документации к системе Thermo-Calc® она обозначается как  $QF$ ):

$$QF(x_{Pd}, x_{Sn}) = (1 - x_{Pd} - x_{Sn})x_{Pd}x_{Sn} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial x_{Pd}^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_{Pd}x_{Sn}} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_{Pd}x_{Sn}} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_{Sn}^2} \end{vmatrix}. \quad (42)$$

Был выполнен поиск минимального значения суммы квадратов параметров тройных взаимодействий  ${}^0L_{Cu,Pd,Sn}$ ,  ${}^1L_{Cu,Pd,Sn}$  и  ${}^2L_{Cu,Pd,Sn}$ , при условии, что в точках, где, согласно эксперименту, при 500 и 800 °С стабильна α-фаза,  $QF^\alpha(x_{Pd}, x_{Sn}) > 0$ . Решение задачи минимизации проводилось с помощью скрипта на языке пакета “Octave” [163], написанного научным руководителем настоящей работы Виктором Николаевичем Кузнецовым. Полученные значения параметров  ${}^0L_{Cu,Pd,Sn}$ ,  ${}^1L_{Cu,Pd,Sn}$  и  ${}^2L_{Cu,Pd,Sn}$ , позволяющие избежать расслоения α-фазы при 500 и 800 °С, были использованы как начальное приближение в последующих расчетах.

Следующим шагом стало нахождение параметров жидкой фазы L, твердых фаз Pd<sub>3</sub>Sn и τ<sub>1</sub>, а также уточнение параметров α-фазы. Исходными данными служили экспериментальные равновесия с участием фаз α и τ<sub>1</sub> при 500 и 800 °С (Разделы III.2.2.1, III.2.2.2), а также температуры солидус α-фазы, определенные при 5 и 10 ат.% Sn в Разделе III.2.2.4.

Выражение для избыточной энергии Гиббса жидкой фазы L в тройной системе Pd–Cu–Sn имеет следующий вид:

<sup>6</sup> Строго говоря, в системе Thermo-Calc® используется несколько иное, более общее определение, однако для твердых растворов оба определения эквивалентны.

$$G_{\text{ex}}^{\text{liq}} = x_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Pd}_2\text{Sn}} \cdot \sum_{i=0}^l L_{\text{Cu,Pd}_2\text{Sn}}^{\text{lid}} \cdot (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Pd}_2\text{Sn}})^i + x_{\text{Pd}} \cdot x_{\text{Pd}_2\text{Sn}} \cdot \sum_{i=0}^m L_{\text{Pd,Pd}_2\text{Sn}}^{\text{lid}} \cdot (x_{\text{Pd}} - x_{\text{Pd}_2\text{Sn}})^i + x_{\text{Sn}} \cdot x_{\text{Pd}_2\text{Sn}} \cdot \sum_{i=0}^n L_{\text{Sn,Pd}_2\text{Sn}}^{\text{lid}} \cdot (x_{\text{Sn}} - x_{\text{Pd}_2\text{Sn}})^i. \quad (43)$$

Для параметра взаимодействия Cu и Pd<sub>2</sub>Sn  ${}^0L_{\text{Cu,Pd}_2\text{Sn}}^{\text{lid}}$  оказалось достаточно ограничиться регулярным членом, не зависящим от температуры.

Для фазы Pd<sub>3</sub>Sn, описанной формальной моделью (Cu<sub>4</sub>,Pd<sub>3</sub>Sn), параметр взаимодействия  ${}^0L_{\text{Cu}_4,\text{Pd}_3\text{Sn}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$  подбирался методом проб и ошибок так, чтобы растворимость меди в этой фазе при 500 и 800 °С не превышала 2 ат.% (согласно эксперименту – Разделы III.2.2.1, III.2.2.2).

Для фазы  $\tau_1$ , описанной моделью (Cu<sub>5</sub>,Pd<sub>4</sub>Sn), энтальпия образования квазикомпонента Pd<sub>4</sub>Sn была оценена из условия, что виртуальная фаза  $\tau_1$  в системе Pd–Sn не существует при температурах от 200 К до температуры плавления. В качестве приближения значение энтропии образования квазикомпонента Pd<sub>4</sub>Sn было принято таким же, как у фазы Pd<sub>3</sub>Sn.

Для получения описания фазы  $\tau_1$ , хорошо воспроизводящего экспериментальные равновесия при 500 и 800 °С, потребовалась субрегулярная модель избыточной энергии Гиббса:

$$G_E^{\tau_1} = x_{\text{Cu}_4} \cdot x_{\text{Pd}_4\text{Sn}} \cdot ({}^0L_{\text{Cu}_4,\text{Pd}_3\text{Sn}} + (x_{\text{Cu}_4} - x_{\text{Pd}_4\text{Sn}}) \cdot {}^1L_{\text{Cu}_4,\text{Pd}_3\text{Sn}}). \quad (44)$$

При расчете сечений при 5 и 10 ат.% Sn с использованием полученных параметров  $\tau_1$ -фазы, оказалось, что некоторые составы, принадлежащие  $\alpha$ -фазе, по расчету попали в двухфазную область  $\alpha + \tau_1$ . Кроме того, рассчитанная растворимость олова в  $\alpha$ -фазе при 500 и 800 °С была заниженной. Для устранения этих несоответствий был произведен пересмотр параметров  $\alpha$ -фазы и расплава. Полученные в результате при 5 и 10 ат.% Sn линии ликвидус-солидус  $\alpha$ -фазы приведены на Рисунке 101.

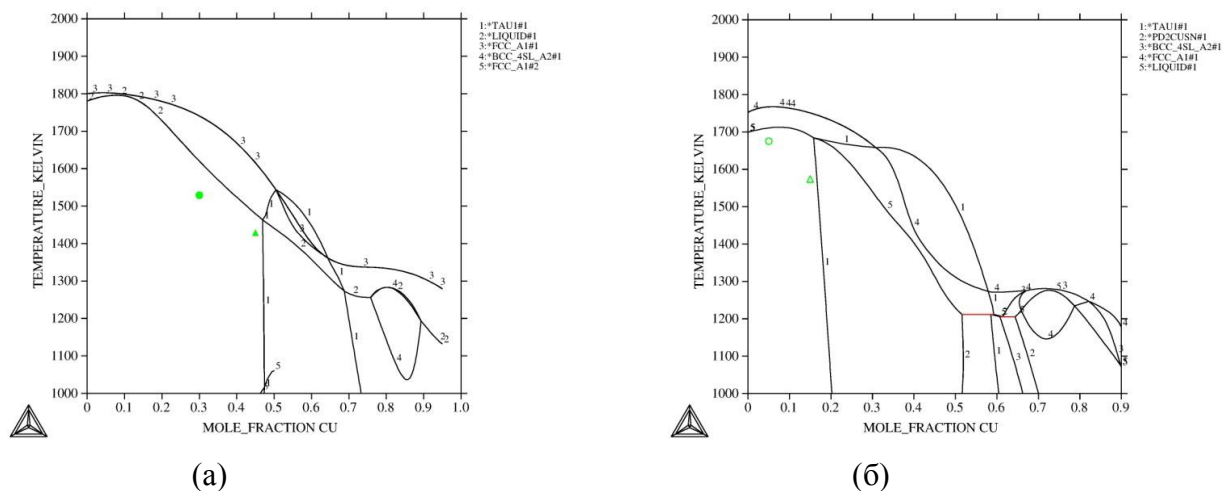


Рисунок 101. Политермические сечения системы Pd–Cu–Sn, построенные при 5 ат.% Sn (а) и 10 ат.% Sn (б) с наложенными экспериментальными температурами ликвидус и солидус  $\alpha$ -фазы



Для моделирования фазы  $\tau_2$ , описанной моделью  $(\text{Cu},\text{Pd})_{0,75}(\text{Sn})_{0,25}$ , было необходимо оценить параметры стабильности двух квазикомпонентов,  $\text{Cu}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}$  и  $\text{Pd}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}$ , представленных в соответствии с выражением (9):

$${}^0G_{\text{Cu}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}}^{\tau_2} = 0,75 \cdot \text{GHSERCU} + 0,25 \cdot \text{GHSERSN} + a + b \cdot T,$$

$${}^0G_{\text{Pd}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}}^{\tau_2} = 0,75 \cdot \text{GHSERPD} + 0,25 \cdot \text{GHSERSN} + c + d \cdot T.$$

Температурные коэффициенты  $b$  и  $d$  при этих параметрах в первом приближении брались равными температурным коэффициентам параметров стабильности соответствующих стабильных соединений в системах Cu–Sn и Pd–Sn (для  $\text{Cu}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}$  это  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ , для  $\text{Pd}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}$  –  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ ). Константы  $a$  и  $c$  подбирались таким образом, чтобы на равновесных диаграммах состояния двойных систем фаза  $\tau_2$  отсутствовала. Поскольку в системе Pd–Cu–Sn фаза  $\tau_2$  появлялась уже при 9-12 ат.% Cu, было высказано предположение, что ее энергия Гиббса в системе Pd–Sn не намного выше энергии Гиббса стабильной фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ . Поэтому значение энтальпийного коэффициента  $a$  бралось на 976,5 Дж/моль более положительным, чем значение соответствующего коэффициента фазы  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  из расчета на 1 моль атомов.

Чтобы воспроизвести равновесия с участием фазы  $\tau_2$  при 500 и 800 °С, потребовалось субрегулярное описание, аналогичное уравнению (44).

Для нахождения параметров модели фазы  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ , помимо координат фазовых равновесий с ее участием, были использованы данные неэмпирических расчетов [60] шести структур, основанных на ОЦК-решетке в системах Pd–Sn и Pd–Cu–Sn. Рассчитанные в [60] энтальпии образования фаз со структурой  $\text{D0}_3$  при  $x_{\text{Sn}} = 0,25$  и  $0,75$  значительно отличаются друг от друга. Вклад упорядочения для структуры  $\text{D0}_3$  в рамках модели энергии связей для обоих указанных составов одинаков, поэтому асимметрия может быть связана лишь с неупорядоченной частью модели. Следовательно, вклад неупорядоченной части описывается, как минимум, субрегулярной моделью:

$$H_E^{A2} = x_{\text{Pd}} \cdot x_{\text{Sn}} \cdot ({}^0L(H)_{\text{Pd,Sn}} + (x_{\text{Pd}} - x_{\text{Sn}}) \cdot {}^1L(H)_{\text{Pd,Sn}}). \quad (45)$$

Поскольку в системе Pd–Sn минимум энтальпии образования расплава и фазы  $\alpha$  лежат практически при составе Pd:Sn=2:1 (Рисунок 102), можно предположить, что минимум энтальпии фазы A2 реализуется при том же соотношении компонентов. Условием такого положения минимума является равенство  ${}^0L(H)_{\text{Pd,Sn}}^{A2} = {}^0L(H)_{\text{Pd,Sn}}^{A2}$ .

Энтальпийные коэффициенты параметров двойных взаимодействий  ${}^0L(H)_{\text{Pd,Sn}}^{A2}$  и  ${}^0L(H)_{\text{Pd,Sn}}^{A2}$ , тройных взаимодействий  ${}^0L(H)_{\text{Cu,Pd,Sn}}^{A2}$ ,  ${}^0L(H)_{\text{Cu,Pd,Sn}}^{A2}$  и  ${}^0L(H)_{\text{Cu,Pd,Sn}}^{A2}$ , а также энергии  $u_{\text{PdSn}}$  и  $v_{\text{PdSn}}$  подбирались совместно под результаты неэмпирического расчета энтальпий образования двойных и тройных фаз [60]. Температурная зависимость параметров  ${}^0L(H)_{\text{Pd,Sn}}^{A2}$  и  ${}^0L(H)_{\text{Pd,Sn}}^{A2}$  была определена по, установленным

экспериментально при 500 и 800 С фазовым равновесиям с участием  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn в Разделах III.2.2.1 и III.2.2.2.

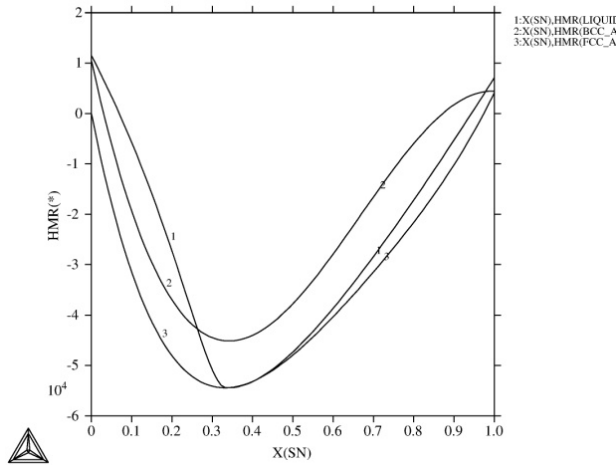


Рисунок 102. Энтальпия образования неупорядоченных фаз в системе Pd–Sn

Модель фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 G_m^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = & y_{Cu}^I \cdot y_{Cu}^{III} \cdot {}^0G_{Cu:Sn:Cu} + y_{Cu}^I \cdot y_{Pd}^{III} \cdot {}^0G_{Cu:Sn:Pd} + y_{Cu}^I \cdot y_{Va}^{III} \cdot {}^0G_{Cu:Sn:Va} \\
 & + y_{Pd}^I \cdot y_{Cu}^{III} \cdot {}^0G_{Pd:Sn:Cu} + y_{Pd}^I \cdot y_{Pd}^{III} \cdot {}^0G_{Pd:Sn:Pd} + y_{Pd}^I \cdot y_{Va}^{III} \cdot {}^0G_{Pd:Sn:Va} \\
 & + RT \cdot (y_{Cu}^I \cdot \ln y_{Cu}^I + y_{Pd}^I \cdot \ln y_{Pd}^I + y_{Cu}^{III} \cdot \ln y_{Cu}^{III} + y_{Pd}^{III} \cdot \ln y_{Pd}^{III} + y_{Va}^{III} \cdot \ln y_{Va}^{III}) \\
 & + \sum (y_{Cu}^I \cdot y_{Pd}^I \cdot y_*^{III} \cdot {}^0L_{Cu,Pd:Sn:*} + y_*^I \cdot y_{Cu}^{III} \cdot y_{Pd}^{III} \cdot {}^0L_{*:Sn:Cu,Pd} \\
 & + y_*^I \cdot y_{Cu}^{III} \cdot y_{Va}^{III} \cdot {}^0L_{*:Sn:Cu,Va} + y_*^I \cdot y_{Pd}^{III} \cdot y_{Va}^{III} \cdot {}^0L_{*:Sn:Pd,Va}). \quad (46)
 \end{aligned}$$

Тройные квазикомпоненты Cu:Sn:Pd и Pd:Sn:Cu имеют состав Cu<sub>0,33</sub>Sn<sub>0,33</sub>Pd<sub>0,33</sub>. В двойной системе Pd–Sn фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn реализуется на составах 32-38 ат.% Sn, близких к идеальному составу структуры Ni<sub>2</sub>In (Раздел II.1.5), т.е. степень заполнения позиций  $2d$  в ее структуре велика. В отличие от нее, фаза  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> существует в двойной системе при 43,5-44,5 ат.% Sn, т.е. возможное количество атомов меди в позициях  $2d$  меньше. Следовательно, квазикомпонент PdSnCu, в котором позиции  $2d$  заняты атомами Cu, должен быть менее стабилен, чем CuSnPd, т.е. энергия Гиббса образования последнего должна быть более отрицательной. Эти соображения были использованы при выборе начальных приближений параметров, окончательные значения которых были получены, основываясь на координатах фазовых равновесий с участием этой фазы. Для воспроизведения фазовых границ оказалось необходимо учесть также ряд параметров взаимодействия, значения которых приведены в Приложении I.

Параметры моделей фаз Pd<sub>2</sub>Sn,  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn и  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub> определялись в последнюю очередь при фиксированных значениях параметров моделей остальных фаз.

Все параметры моделей фаз системы Pd–Cu–Sn, определенные в настоящей работе, приведены в Приложении II-I. Изотермические сечения системы, рассчитанные с

использованием параметров при 500 °С и 800 °С, представлены на Рисунке 103. Черные кривые соответствуют границам фазовых областей, а красные треугольники – трехфазным равновесиям.

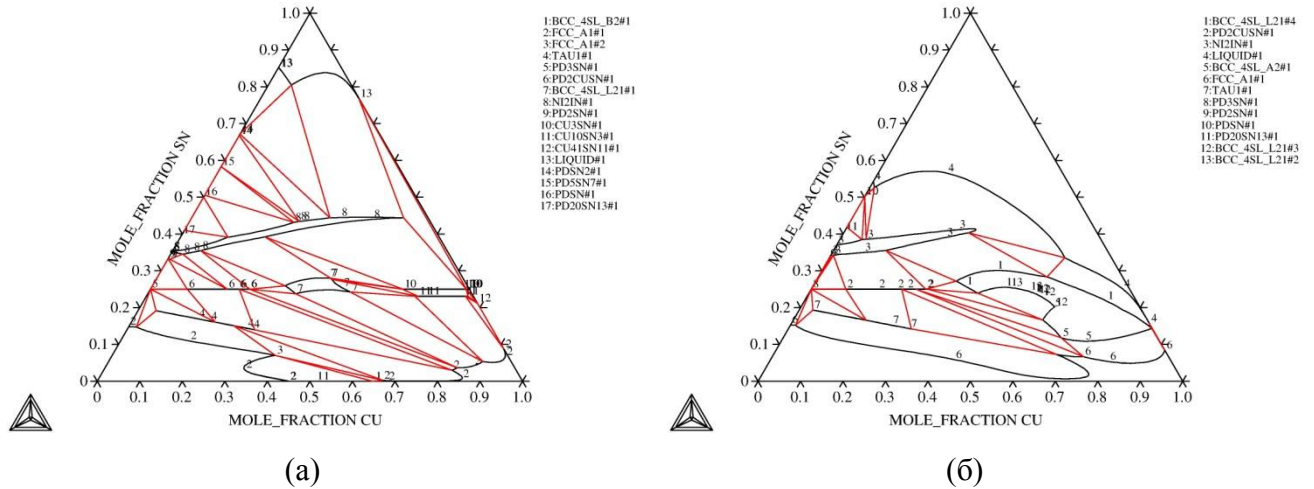


Рисунок 103. Рассчитанные изотермические сечения системы Pd–Cu–Sn при 500 °С (а) и 800 °С (б)

Сравнение рассчитанных и экспериментальных результатов представлено на Рисунке 104. Голубые линии соответствуют экспериментальным конода́м, голубые точки принадлежат однофазным областям.

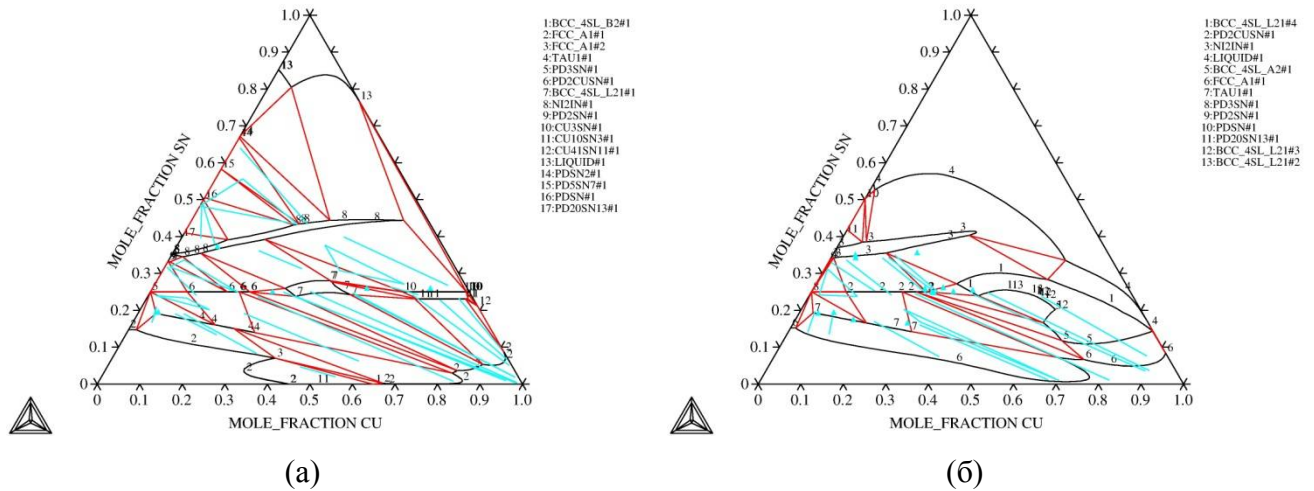


Рисунок 104. Рассчитанные сечения системы Pd–Cu–Sn с наложенными экспериментальными конода́ми (голубые линии) при 500 (а) и 800 °С (б)

### III.3.3.2. Система Pd–Au–Sn

Как и в системе Pd–Cu–Sn, на первом этапе моделирования системы Pd–Au–Sn были оценены минимальные значения параметров тройных взаимодействий  ${}^0L_{Au,Pd,Sn}$ ,  ${}^1L_{Au,Pd,Sn}$  и  ${}^2L_{Au,Pd,Sn}$  для  $\alpha$ -фазы, позволяющие избежать расслаивания. Эта оценка проводилась таким же способом, как и в случае системы Pd–Cu–Sn: параметры тройных взаимодействий подбирались

таким образом, чтобы функция стабильности  $QF$  (42) была положительной во всей области существования  $\alpha$ -фазы при 500 и 800 °С (Раздел III.3.3.1, III.3.2).

На следующем этапе были найдены значения параметров моделей жидкой фазы (параметр взаимодействия атомов Au и ассоциата  $Pd_2Sn$ ) и фазы  $Pd_3Sn$ , а также уточнены параметры тройных взаимодействий в  $\alpha$ -фазе. В качестве исходных были использованы экспериментальные данные о равновесиях с участием этих фаз при 500 и 800 °С, а также температуры плавления  $\alpha$ -фазы, определенные в настоящем исследовании (Таблица 25). Рассчитанные кривые ликвидус/солидус  $\alpha$ -фазы и их сопоставление с экспериментальными данными показаны на Рисунке 105.

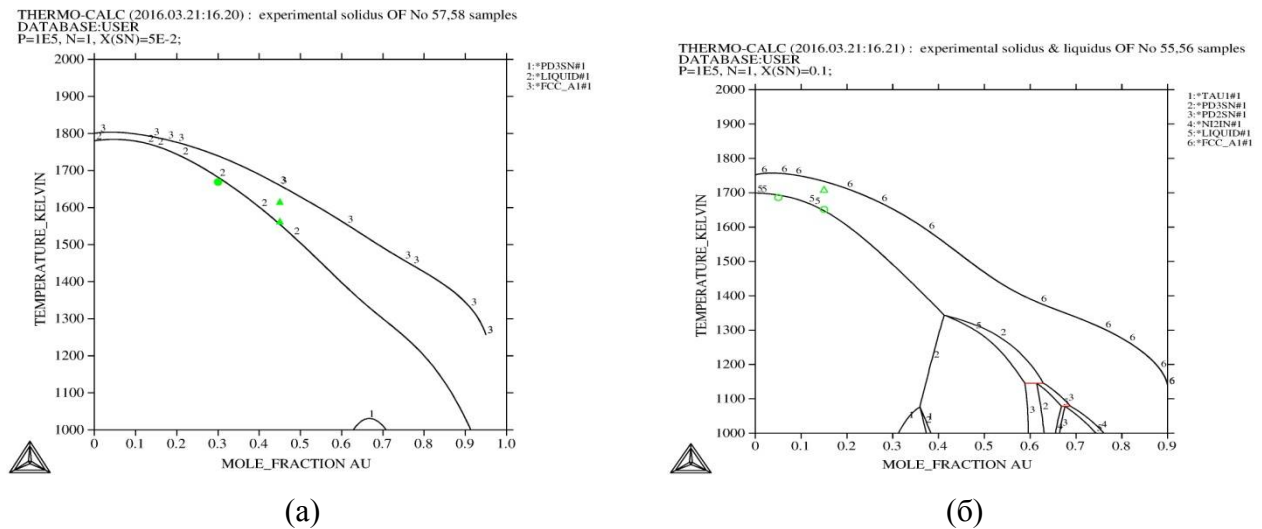


Рисунок 105. Политермические сечения системы Pd–Au–Sn, построенные при 5 ат.% Sn (а) и 10 ат.% Sn (б) с наложенными экспериментальными температурами ликвидус и солидус  $\alpha$ -фазы

Для описания фазы  $Pd_3Sn$ , представленной моделью  $(Au_4, Pd_3Sn)$ , оказалась достаточной регулярная модель:

$$G_E^{Pd_3Sn} = y_{Au_4} \cdot y_{Pd_3Sn} \cdot {}^0L_{Au_4, Pd_3Sn} \quad (47)$$

Чтобы воспроизвести экспериментально установленные равновесия с участием фазы  $Pd_3Sn$  при 500 и 800 °С, параметр взаимодействия  ${}^0L_{Au_4, Pd_3Sn}^{Pd_3Sn}$  был представлен в виде  $a + b \cdot T$ .

Как и в системе Pd–Cu–Sn, для фазы  $\tau_1$  использована модель  $(Au_5, Pd_4Sn)$ . Для параметра стабильности квазикомпонента  $Pd_4Sn$  было принято значение, полученное при анализе системы Pd–Cu–Sn (Раздел III.3.3.1). Для получения описания, которое соответствует экспериментально установленным равновесиям при 500 и 800 °С, потребовалась субрегулярная модель избыточной энергии Гиббса (уравнение (44)).

Параметры стабильности тройных квазикомпонентов и параметры взаимодействия, входящие в модели фаз  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  и  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ , подбирались совместно под экспериментальные фазовые равновесия при 500 и 800 °С. Наиболее сложным оказалось воспроизвести близко расположенные друг к другу трехфазные области  $\alpha + \text{Pd}_3\text{Sn} + \text{Pd}_2\text{Sn}$  и  $\alpha + \text{Pd}_2\text{Sn} + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  при 500 и 800 °С, а также  $\alpha + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \text{L}$  при 800 °С. Стабильность фаз  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  и  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  близка, из-за чего несогласованное изменение параметров их моделей приводило к появлению несуществующих фазовых областей:  $\alpha + \text{Pd}_2\text{Sn} + \text{L}$  и  $\text{Pd}_2\text{Sn} + \gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn} + \text{L}$ . При подборе параметров модели фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  учитывались также границы двухфазной области  $\text{L} + \gamma\text{-Pd}_x\text{Sn}$ , определенные при исследовании образцов № 41, 53 и 54, а при 800 °С – температуры плавления образцов, приведенные в Таблице 18.

Для описания фазы  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ , представленной моделью  $(\text{Au}_3,\text{Pd}_2\text{Sn})$ , потребовалась субрегулярное описание избыточной энергии Гиббса, при этом параметры взаимодействия  ${}^0L_{\text{Au}_3,\text{Pd}_2\text{Sn}}^{\text{Pd}_2\text{Sn}}$  и  ${}^1L_{\text{Au}_3,\text{Pd}_2\text{Sn}}^{\text{Pd}_2\text{Sn}}$  были представлены в виде  $a + b \cdot T$ . Чтобы описать свойства фазы  $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$  выбранной моделью  $(\text{Au},\text{Pd})_1(\text{Sn})_1(\text{Pd},\text{Va})$ , в выражение для избыточной энергии Гиббса потребовалось ввести параметры тройных взаимодействий:

$$G_E^{\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}} = y_{\text{Au}}^I \cdot y_{\text{Pd}}^I \cdot y_{\text{Pd}}^{III} \cdot {}^0L_{\text{Au},\text{Pd}:\text{Sn}:\text{Pd}} + y_{\text{Au}}^I \cdot y_{\text{Pd}}^I \cdot y_{\text{Va}}^{III} \cdot {}^0L_{\text{Au},\text{Pd}:\text{Sn}:\text{Va}} + y_{\text{Au}}^I \cdot y_{\text{Pd}}^{III} \cdot y_{\text{Va}}^{III} \cdot {}^0L_{\text{Au}:\text{Sn}:\text{Pd},\text{Va}} + y_{\text{Pd}}^I \cdot y_{\text{Pd}}^{III} \cdot y_{\text{Va}}^{III} \cdot {}^0L_{\text{Pd}:\text{Sn}:\text{Pd},\text{Va}}. \quad (54)$$

В результате термодинамического моделирования системы Pd–Au–Sn был получен набор параметров моделей фаз, который приведен в Приложении П-П. Фазовые равновесия, рассчитанные при 500 и 800 °С с применением этих параметров, представлены на Рисунке 106. Черные кривые соответствуют границам фазовых областей, а красные треугольники – трехфазным равновесиям.

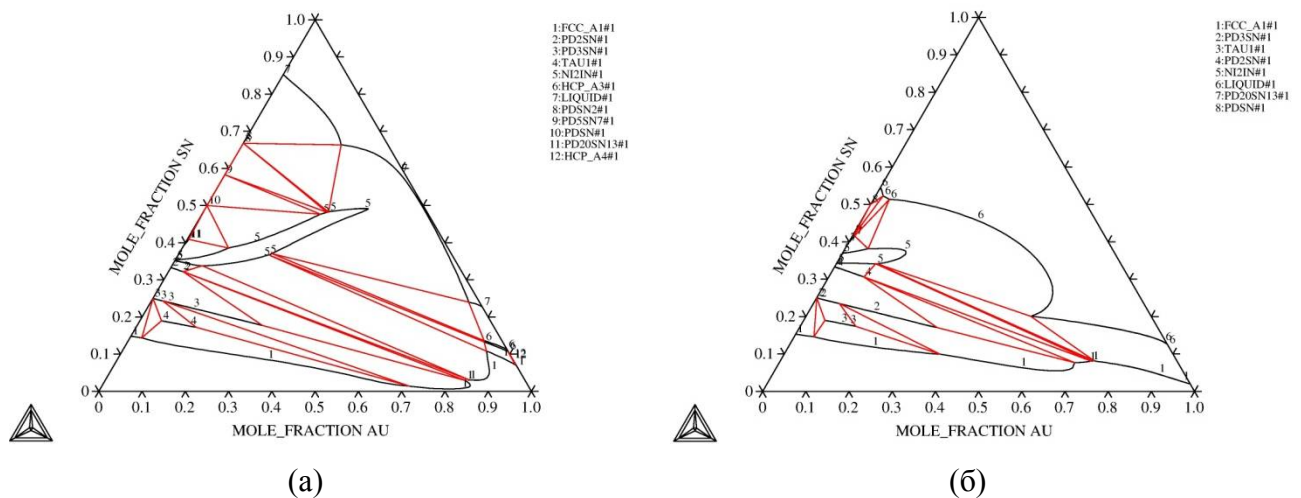


Рисунок 106. Рассчитанные изотермические сечения системы Pd–Au–Sn при 500 °С (а) и 800 °С (б)

Сравнение рассчитанных и экспериментальных результатов представлено на Рисунке 107. Голубые линии соответствуют экспериментальным конодам, голубые точки принадлежат однофазным областям.

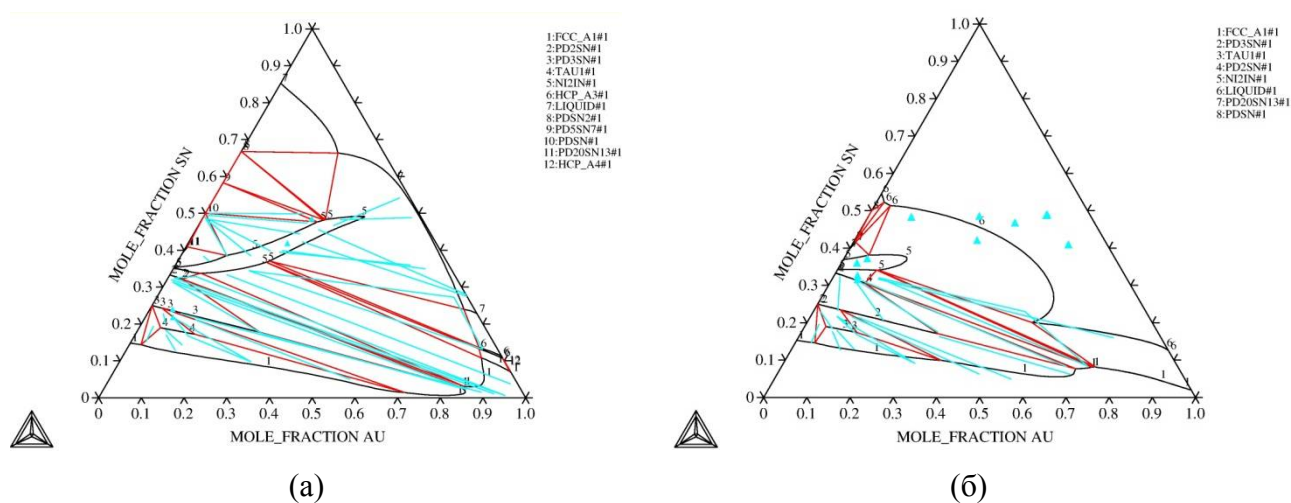


Рисунок 107. Рассчитанные сечения системы Pd–Au–Sn с наложенными экспериментальными конодами (голубые линии) при 500 (а) и 800 °С (б)

## IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью настоящей работы являлось изучение фазовых равновесий в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn при температурах 500 и 800 °С. Поскольку золото-палладиевые сплавы, легированные медью и оловом, являются основой для создания сплавов, применяемых в стоматологии, основное внимание в настоящем исследовании было уделено твердому раствору на основе ГЦК-компонентов (золото, медь и палладий) и фазам, находящимся в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn в равновесии с этим твердым раствором.

На втором этапе настоящей работы было выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn. В качестве исходных данных были использованы скорректированные в настоящей работе результаты термодинамического расчета двойных систем, а также результаты экспериментального исследования тройных диаграмм состояния.

Анализ литературных данных показал, что диаграммы состояния двойных систем, ограничивающих тройные системы Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, установлены достаточно надежно. Уточнения требовала только информация [89] о наличии в системе Pd–Sn при 39–41 ат.% Sn трех низкотемпературных фаз  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> и данные [87, 90] о присутствии в области составов от 15 до 25 ат.% Sn соединения с тетрагонально-искаженной ГЦК-ячейкой. Кроме того, на момент настоящего исследования растворимость олова в палладии была экспериментально установлена только при температурах выше 900 °С. В связи с этим в настоящей работе было приготовлено и исследовано восемь сплавов системы Pd–Sn. Как видно из результатов, представленных на Рисунке 25 и в Таблицах 8 и 9, ни при 500°С, ни при 800 °С присутствия фаз  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> в исследованных образцах не наблюдалось. Не отмечалось также присутствие какой-либо фазы между  $\alpha$ -твердым раствором на основе палладия и фазой Pd<sub>3</sub>Sn со структурой Cu<sub>3</sub>Au. Если данная фаза в указанном интервале составов и существует, то она, как и предполагали авторы работ [87, 90] является метастабильной. Растворимость олова в палладии при 500 и 800 °С оказалась одинаковой и составляла 15,5 ат.%. Полученное значение согласуется с результатами экспериментальных работ [87, 88], согласно которым при температурах выше 900 °С растворимость олова составляет 16,5 ат.%. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты подтверждают и дополняют вариант диаграммы состояния системы Pd–Sn, предложенный в работе [83] (Рисунок 8).

Изотермические сечения системы Pd–Cu–Sn при 500 и 800 °С до 50 ат.% олова приведены на Рисунках 31 и 48. Как видно из представленных рисунков, большинство конод фазовых равновесий, реализующихся при этих температурах, направлены к медному углу

системы. При 500 и 800 °С со стороны Pd–Sn в тройную систему проникают интерметаллические фазы Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn,  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> и PdSn. Растворимость меди в трех из них (Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn и PdSn) невелика. Меньше всего меди (до 1 ат.%) как при 500, так и при 800 °С, растворяет в себе фаза PdSn со структурой MnP. Глубина проникновения фазы Pd<sub>3</sub>Sn в тройную систему при обеих температурах одинакова и составляет ~2 ат.% Cu. Соединение Pd<sub>2</sub>Sn при температуре 800 °С растворяет ~4,5 ат.% Cu, а при 500 °С – ~1,5 ат.% Cu. Растворимость меди в фазе Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub> при 500 °С не превышает 8 ат.%.

Из фаз системы Pd–Sn протяженной областью гомогенности в тройной системе Pd–Cu–Sn обладает только фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn со структурой Ni<sub>2</sub>In. При температуре 500 °С она простирается не менее чем до 38 ат.% Cu, а при 800 °С – не менее чем до 20 ат.% Cu. Следует отметить, что добавление третьего компонента заметно расширяет интервал содержания олова в фазе  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, который в двойной системе Pd–Sn при этих температурах составляет лишь 1 ат.%. При 6 ат.% Cu обедненная Sn граница области гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn достигает стехиометрического состава Me<sub>2</sub>Sn (Me = Pd, Cu), что означает полное заполнение атомами переходных металлов позиций *2d* в ее структуре. При дальнейшем добавлении меди концентрация вакансий в этих позициях, по всей видимости, вновь возрастает. В результате область гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn оказывается направленной к изоструктурному соединению  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, реализующемуся в системе Cu–Sn при содержании олова около 44 ат.%.

Отметим, что фаза  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> со структурой Ni<sub>2</sub>In существует на равновесной фазовой диаграмме Cu–Sn ниже 408 °С, а фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn в системе Pd–Sn – выше 475 °С, поэтому нет ни одной температуры, при которой был бы возможен непрерывный твердый раствор между изоструктурными соединениями  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Тем не менее, результаты настоящего исследования указывают, что на полной диаграмме состояния тройной системы существует единая фазовая область, образованная соединениями  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

В системе Cu–Sn при 500 °С устойчивы два интерметаллических соединения –  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> и  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn. Первое из них практически не растворяет палладий, область гомогенности второго при добавлении палладия несколько расширяется и проникает в тройную систему до 14 ат.% Pd. Кроме того, на изотермическом сечении системы Pd–Cu–Sn при 500 °С наблюдаются достаточно протяженные области гомогенности фаз  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn, существующих в системе Cu–Sn при более высокой температуре (Рисунок 6). Фаза  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub> с собственной структурой Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub> появляется на изоконцентрате олова 23 ат.% при ~3 ат.% Pd и простирается вдоль нее до ~14 ат.% Pd. Далее в области составов от ~18 до ~43 ат.% Pd и от 25 до 31 ат.% Sn на изотермическом треугольнике (Рисунок 31) присутствует область гомогенности фазы  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn со структурой BiF<sub>3</sub>. Эта фаза наблюдается и на изотермическом сечении при 800 °С. Растворимость в ней палладия при этой температуре достигает 38 ат.%



(Рисунок 48), а ширина области гомогенности фазы  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  составляет 6 ат.% Sn. Следует отметить, что аналогичная стабилизация фаз  $\zeta\text{-Cu}_{10}\text{Sn}_3$  и  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$  отмечалась и при добавлении к ним никеля [164, 165], который находится в той же группе Периодической системы, что и палладий, и является его химическим аналогом.

Что касается системы Cu–Pd, то, согласно литературным данным, при 500 °С в данной системе существуют две упорядоченные фазы –  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  со структурой  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\beta\text{-CuPd}$  со структурой CsCl [48]. Существование этих фаз при 500 °С было подтверждено и в настоящей работе. После отжига при 500 °С на рентгенограмме образца состава Pd16Cu84 отмечались сверхструктурные линии, принадлежащие упорядоченной ГЦК-фазе  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ , а на рентгенограмме образца состава Pd42Cu58 присутствовал набор отражений, соответствующий фазе  $\beta\text{-CuPd}$  со структурой типа CsCl (B2). Однако, как видно из Рисунка 31, при 500 °С только одна из этих фаз – фаза  $\beta\text{-CuPd}$  – проникает в тройную систему Pd–Cu–Sn. Глубина ее проникновения незначительна и составляет менее 2 ат.% Sn. Линий фазы  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  не наблюдалось на рентгенограммах ни одного образца, содержащего три компонента – палладий, медь и олово (Таблица 11). Следовательно, растворимость олова в  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  при 500 °С практически отсутствует, т.е. добавление олова не стабилизирует эту структуру.

Область тройного твердого раствора на основе ГЦК-компонентов на изотермических сечениях системы Pd–Cu–Sn при 500 и 800 °С оказалась меньше, чем можно было ожидать из растворимости олова в палладии и меди при указанных температурах (Рисунки 31 и 48). Как видно из Рисунка 49, при 800 °С растворимость олова в тройном твердом растворе как со стороны Pd–Sn, так и со стороны Cu–Sn, постепенно снижается и при содержании меди от 70 до 80 ат.% не превышает 1 ат.%. При температуре 500 °С область неупорядоченного  $\alpha$ -твердого раствора разделяется областью гомогенности соединения  $\beta\text{-CuPd}$  и соответствующей двухфазной областью  $\alpha+\beta\text{-CuPd}$  на две части. При добавлении меди к палладиевому  $\alpha$ -твердому раствору растворимость олова в нем постепенно уменьшается от 15,5 до 7 ат.%, в то время как добавление менее чем 1 ат.% палладия к твердому раствору на основе меди вызывает крайне резкое падение растворимости в нем олова – от ~9 до 1 ат.%. Примерно до 15 ат.% Pd низкая растворимость олова в  $\alpha$ -твердом растворе сохраняется, а потом постепенно возрастает до ~6 ат.% при ~35 ат.% Pd (Рисунок 33, Таблицы 11, 12).

Согласно результатам экспериментальных исследований, выполненных в настоящей работе, в тройной системе Pd–Cu–Sn образуются две тройные фазы,  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Из Рисунков 35 и 51 видно, что как при температуре 500 °С, так и при температуре 800 °С, содержание меди в фазе  $\tau_1$  изменяется от ~4 до ~30 ат.%. При этом область гомогенности фазы  $\tau_1$  распространяется в тройную систему не по изоконцентрате олова, а по направлению к медному углу системы Pd–

Cu–Sn, что означает, что медь пропорционально замещает в структуре  $\tau_1$ -фазы как палладий, так и олово. Рентгенофазовый анализ образцов, содержащих  $\tau_1$ -фазу, показал, что ее структура основана на объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) решетке типа In (Раздел III.2.2.3). Поскольку область гомогенности фазы  $\tau_1$  по олову значительно уже, чем по меди и палладию, она, скорее всего, является упорядоченной производной этого структурного типа. В пользу этого предположения также свидетельствует то, что при добавлении меди параметр ячейки  $a$   $\tau_1$ -фазы уменьшается, в то время как параметр  $c$  остается неизменным. Однако установить тип возможной сверхструктуры для фазы  $\tau_1$  в настоящее время не представляется возможным, поскольку из-за очень близких факторов рассеяния рентгеновских лучей атомами палладия и олова интенсивности ожидаемых сверхструктурных линий должны быть практически равны нулю.

Если структуру обнаруженной в настоящей работе фазы  $\tau_1$  представить в гранецентрированном аспекте, то получится искаженная ГЦК-решетка с соотношением параметров  $c/a < 1$  (Рисунок 108). Пересчет параметров ОЦТ-решетки в параметры искаженной ГЦК-решетки, выполненный для образца состава Pd<sub>67,0</sub>Cu<sub>13,7</sub>Sn<sub>17,3</sub>, дает значения:  $a_{ГЦ} = 2/\sqrt{2} \cdot a_{ОЦ} = 4,0722(5) \text{ \AA}$ ,  $c_{ГЦ} = c_{ОЦ} = 3,6181(9) \text{ \AA}$ . Эти значения очень близки к периодам решетки фазы с тетрагонально-искаженной ГЦК-ячейкой ( $a = 4,06 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,72 \text{ \AA}$ ), найденной авторами [87, 90] в системе Pd–Sn между 18 и 25 ат.% Sn. Поэтому можно предположить, что обнаруженная в настоящей работе фаза  $\tau_1$  является результатом стабилизации медью тетрагональной фазы, метастабильной в системе Pd–Sn. Отметим, что предположение о возможности стабилизации этой фазы примесями высказывали и авторы [87].

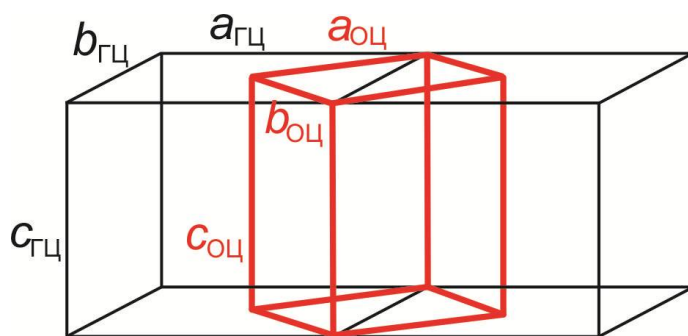


Рисунок 108. Взаимосвязь гранецентрированной и объемноцентрированной тетрагональных ячеек фазы  $\tau_1$

Тройная фаза  $\tau_2$  существует в системе Pd–Cu–Sn на изоконцентрате олова 25 ат.%. При 500 °C область ее гомогенности простирается от 9 до 33 ат.% Cu (Рисунок 39, Таблица 12), при 800 °C – от 12 до 36 ат.% Cu (Рисунок 53, Таблица 14). Найденная нами фаза  $\tau_2$  кристаллизуется в ромбической ячейке с пространственной группой  $Pnma$  (Раздел III.2.2.3). Мотив ее кристаллической структуры, установленной методом порошка, принадлежит к новому

структурному типу  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$ . Ячейка кристаллической структуры соединения  $\tau_2$  включает в себя три кристаллографически независимых атомных позиции. Атомы палладия занимают общее положение и имеют координационное число 8, атомы меди и олова занимают частное положение на плоскости  $m$  и имеют координационное число 14. Параметры элементарной ячейки фазы  $\tau_2$  для образца состава  $\text{Pd}_{48,0}\text{Cu}_{26,3}\text{Sn}_{25,7}$ , уточненные в процессе исследования, имеют следующие значения:  $a = 8,992(1)$ ,  $b = 5,9218(15)$ ,  $c = 4,5366(16)$ .

Следует сказать, что в литературе имеются сообщения [103-105] о существовании тройной фазы в системе Pd–Cu–Sn при соотношении компонентов Pd:Cu:Sn = 2:1:1. Однако сведения о ее структуре, приводимые в этих работах, не согласуются ни с результатами настоящей работы, ни между собой. В частности, обнаруженное в работе [103] соединение состава  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$  авторы отнесли к пространственной группе  $Pmmm$  и определили для него параметры элементарной ячейки:  $a \approx b \approx 7,88(5) \text{ \AA}$ ,  $c \approx 3,94(2) \text{ \AA}$  [104]. Образец соединения того же состава, полученный [105] в калориметре, показал практически такие же, как в [104], значения  $a = b = 7,885 \text{ \AA}$  (пространственная группа не определялась), но заметно отличающийся параметр  $c$  ( $3,042 \text{ \AA}$ ). Такой разброс данных позволяет предположить, что в области составов, близких к  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Sn}_{25}$ , несколько различных структур имеют приблизительно одинаковую устойчивость, т. е. близкие значения энтальпии и/или энергии Гиббса образования. Косвенным доказательством этого предположения может служить также близость экспериментально определенной энтальпии образования упомянутой выше фазы  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$  с ромбической структурой, обнаруженной в [105] ( $-43,1 \text{ кДж/моль}$ ) и результата выполненного в той же работе неэмпирического расчета виртуального соединения того же состава, но обладающего кубической структурой типа фазы Гейслера  $L2_1$  ( $-39,5 \text{ кДж/моль}$ ).

Поскольку в настоящей работе исследовано большое число сплавов, содержащих фазу  $\tau_2$ , причем равновесности исследуемых образцов было уделено значительное внимание, представляется, что фаза с найденным в данной работе мотивом структуры типа  $\text{Pd}_2\text{CuSn}$  действительно является равновесной для этого состава, а результаты [103, 105] соответствуют различным метастабильным фазам, хотя, не исключено, что по устойчивости они лишь немного уступают обнаруженной в настоящем исследовании фазе  $\tau_2$ .

Изотермические сечения системы Pd–Au–Sn при 500 и 800 °C показаны на Рисунках 66 и 79 соответственно. Эти сечения имеют ряд общих черт с изотермическими сечениями системы Pd–Cu–Sn, построенными при тех же температурах. Подобно системе Pd–Cu–Sn, большинство конод двухфазных равновесий в системе Pd–Au–Sn направлены к золотому углу изотермического треугольника. Как и в системе Pd–Cu–Sn, в тройную систему Pd–Au–Sn из граничной двойной системы Pd–Sn проникают четыре фазы ( $\text{Pd}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Pd}_{20}\text{Sn}_{13}$  и  $\text{PdSn}$ ), при этом минимальная растворимость золота наблюдается в фазе  $\text{PdSn}$ . Растворимость золота в

низкотемпературном соединении Pd<sub>2</sub>Sn с ростом температуры увеличивается от ~1 ат.% Au при 500 °С до ~7 ат.% Au при 800 °С. Однако, в отличие от системы Pd–Cu–Sn, область гомогенности фазы на основе соединения Pd<sub>2</sub>Sn (хотя заметно это только при 800 °С) распространяется в тройную систему Pd–Au–Sn не по изоконцентрате олова, а по направлению к золотому углу системы. Такой же тип проникновения в тройную систему, связанный с одновременным замещением в кристаллической решетке соединения атомами золота как атомов палладия, так и атомов олова, характерен и для соединения Pd<sub>3</sub>Sn со структурой Cu<sub>3</sub>Au. Причем, если растворимость меди в этой фазе не превышала 2 ат.%, растворимость золота в ней достигает ~30 ат.% при 500 °С (Рисунок 69, Таблица 20) и ~34 ат.% при 800 °С (Рисунок 82, Таблица 22).

Самую протяженную область гомогенности в системе Pd–Au–Sn, как и в системе Pd–Cu–Sn, имеет фаза на основе соединения  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn со структурой Ni<sub>2</sub>In. Область гомогенности этой фазы расширяется при добавлении золота, достигая стехиометрического состава Me<sub>2</sub>Sn (Me=Pd,Au) при 6–7 ат.% Au. Следовательно, растворение золота стабилизирует фазу  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn сильнее, чем низкотемпературную модификацию соединения Pd<sub>2</sub>Sn. Из Рисунков 73 и 85 видно, что при 500 °С и соотношении ГЦК-компонентов Au:Pd=1:1 содержание олова в фазе  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn достигает 50 ат.%.

Фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn образует общую область гомогенности с фазой  $\delta$ -AuSn, имеющей структурный тип NiAs (Рисунок 73, Таблица 19). Дополнительным экспериментальным подтверждением существования этой области являются результаты исследования трех сплавов системы Pd–Au–Sn, отожженных при температуре 430 °С, составы которых показаны на Рисунке 88. Все они были однофазными, а на их рентгенограммах присутствовал только один набор отражений, соответствующий структуре NiAs соединения  $\delta$ -AuSn. Таким образом, с понижением температуры область гомогенности фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn по изоконцентрате олова ~50 ат.% все больше приближается к стороне Au–Sn (Таблицы 20, 23). Также важно, что ни в одном из двадцати образцов системы Pd–Au–Sn, которые при 500 °С относились к областям двухфазных и трехфазных равновесий с участием фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, не было обнаружено одновременного присутствия на рентгенограммах линий, соответствующих структурам Ni<sub>2</sub>In и NiAs (Таблицы 19, 20). Как и в системе Pd–Cu–Sn, область гомогенности, объединяющая фазы  $\delta$ -AuSn и  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn существует, несмотря на то, что у граничных фаз  $\delta$ -AuSn и  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn нет общего температурного интервала существования (первая устойчива при температурах ниже 419 °С (Рисунок 2), а вторая – выше 475 °С (Рисунок 8)).

Переход между структурами типа NiAs фазы AuSn и типа Ni<sub>2</sub>In, которой обладает фаза  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn, происходит за счет постепенного заселения или освобождения атомами палладия вакансий в позиции *2d*. Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, золото эти

позиции не занимает (Таблица 24). Этот факт был использован при построении термодинамической модели фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn в системе Pd–Au–Sn.

В литературе имеются сведения о существовании непрерывной растворимости между фазами со структурами NiAs ( $\delta$ -AuSn) и Ni<sub>2</sub>In ( $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) (например, в системе Au–Cu–Sn при 360 и 200 °С [166] и [167]).

Что касается проникновения в тройную систему Pd–Au–Sn фаз системы Au–Sn, достоверно установлена только область существования фазы  $\zeta$  со структурой типа Mg, которая при 500 °С растворяет ~5 ат.% Pd (Рисунок 66).

Как и в системе Pd–Cu–Sn, при 500 °С растворимость олова в золоте при добавлении палладия резко снижается. Минимум растворимости наблюдается при 5 ат.% Pd (Рисунок 67, Таблица 20), после чего растворимость олова в  $\alpha$ -твердом растворе постепенно возрастает до 15,5 ат.% на стороне Pd–Sn. При 800 °С линия, ограничивающая область существования  $\alpha$ -твердого раствора в тройной системе, состоит из двух ветвей (Рисунок 80). Точка, в которой они сходятся, представляет собой вершину трехфазного треугольника  $\alpha + \gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn + L, соответствующую  $\alpha$ -фазе. Правая ветвь границы растворимости относится к равновесию  $\alpha$ -фазы с жидкостью. Растворимость олова в этой части диаграммы возрастает от 4 ат.% на стороне Au–Sn до 8,5 ат.% при 20,8 ат.% Pd (Таблица 22). На линии, соответствующей левой ветви границы  $\alpha$ -твердого раствора, лежат составы  $\alpha$ -твердого раствора, находящегося последовательно в равновесии с твердыми фазами Pd<sub>3</sub>Sn,  $\tau_1$ , Pd<sub>3</sub>Sn, Pd<sub>2</sub>Sn и  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn (Рисунок 80).

Единственное тройное соединение  $\tau_1$  в системе Pd–Au–Sn изоструктурно аналогичной фазе, найденной в системе Pd–Cu–Sn (Таблицы 19, 21). Как и в системе с медью, при 500 и 800 °С это соединение появляется со стороны Pd–Sn при 3 ат.% третьего компонента – золота. Протяженность области гомогенности  $\tau_1$ -фазы в системе Pd–Au–Sn заметно меньше, чем в системе Pd–Cu–Sn. Характер области гомогенности указывает, что, как и в последней, золото в кристаллической решетке этого соединения замещает одновременно и палладий, и олово (Рисунки 69, 72).

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе при исследовании систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, были использованы для термодинамического моделирования фазовых равновесий в этих тройных системах.

Как показано в литературном обзоре, для всех двойных систем, ограничивающих тройные системы Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, имеются термодинамические описания. Однако для достижения взаимной совместимости этих описаний необходим частичный или полный пересмотр результатов термодинамического моделирования четырех из пяти граничных систем: Au–Pd, Cu–Sn, Cu–Pd и Pd–Sn.

Для системы Au–Pd был выполнен новый расчет, необходимость которого связана с тем, что в имеющемся варианте [8], выполненном еще в 1985 г., не могло быть учтено значительное количество появившихся позднее экспериментальных термодинамических данных для твердого раствора и расплава (их список приведен в Таблице 2). В частности, для расплава расчет [8] основан на оценках, в то время как в настоящее время доступны экспериментальные термодинамические данные. Результаты выполненного в настоящей работе расчета, в котором учтены имеющиеся термодинамические исследования, представлены на Рисунках 94, 95. Видно, что он хорошо воспроизводит как фазовые границы, так и термодинамические свойства твердого раствора и расплава.

Расчет двойной системы Cu–Pd был скорректирован в связи с необходимостью описания области гомогенности соединения  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn, глубоко проникающего в тройную систему Pd–Cu–Sn при 500 и 800 °C (Рисунки 43, 56). В системе Cu–Sn фаза  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn со структурой BiF<sub>3</sub> описывалась [77] совместно с неупорядоченной ОЦК-фазой моделью [138] с разделением вкладов неупорядоченной части и, собственно, упорядочения. Для последнего было применено четырехподрешеточное описание, причем энергии описывающих упорядочение квазикомпонентов вычислялись в рамках модели энергии связей с учетом взаимодействия в 1 и 2 координационных сферах. Использование этой модели подразумевает единое описание всех фаз со структурами ОЦК и ее упорядоченных производных B2 (CsCl), D0<sub>3</sub> (BiF<sub>3</sub>), B32 (NaTl) и L2<sub>1</sub> (Cu<sub>2</sub>MnAl, структура фазы Гейслера) во всех двойных и тройной системе. Поскольку в системе Cu–Pd имеется стабильная фаза  $\beta$ -CuPd со структурой B2, возникла необходимость замены модели этой фазы, использованной в имеющемся расчете [77], на модель, в которой эта фаза рассматривается как упорядоченная производная (виртуального) ОЦК-твердого раствора. Как указывалось в Разделе II.4.2.3, для применения этой модели нужно найти энергии парного взаимодействия атомов Cu и Pd в 1-й и 2-й координационных сферах, а также коэффициенты многочлена Редлиха-Кистера, соответствующего вкладу неупорядоченной части. Для нахождения всех этих параметров были использованы полученные в результате неэмпирических расчетов [59, 60] энтальпии образования фаз со структурами B2, B32 и D0<sub>3</sub>, а также данные по фазовым равновесиям. Как видно из Рисунка 96, полученное описание системы Cu–Pd несколько хуже воспроизводит фазовые границы, чем [63], в котором  $\beta$ -CuPd рассматривалась как самостоятельная фаза, однако очень хорошо воспроизводит экспериментальные термодинамические данные по  $\beta$ -CuPd: ее энтальпия образования, рассчитанная для состава Pd<sub>40,3</sub>Cu<sub>59,7</sub> ( $\Delta_f H = -14318$  Дж/моль), практически совпадает с определенной [58] экспериментально ( $\Delta_f H = -13787$  Дж/моль).

Пересмотр описания системы Cu–Sn был в первую очередь обусловлен необходимостью применения для фаз со структурами NiAs и Ni<sub>2</sub>In единой модели. Необходимость этого

подтверждается выполненными в настоящей работе экспериментальными исследованиями тройных систем, которые показали, что фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn со структурой Ni<sub>2</sub>In и  $\delta$ -AuSn со структурой NiAs в системе Pd–Au–Sn образуют единую фазовую область.

В настоящей работе для описания фаз со структурой NiAs/Ni<sub>2</sub>In была выбрана трехподрешеточная модель, предложенная в [99] для фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и обобщенная в настоящем исследовании: в первой подрешетке (в зависимости от системы) находятся атомы Pd и Cu или Au, во второй – Sn, а в третьей – Pd, Cu и вакансии. Эта модель соответствует реальной кристаллической структуре соединения  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn и твердых растворов на его основе: первая подрешетка модели соответствует позициям  $2a$  кристаллической структуры, вторая – позициям  $2c$ , а третья – позициям  $2d$  (Раздел II.3.1). Расчет параметров принятой нами модели фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> в системе Cu–Sn был выполнен с привлечением результатов неэмпирических расчетов [71, 72].

Кроме этого, для совместимости описания ГЦК- ( $\alpha$ -) твердого раствора в системе Cu–Sn с системами Au–Sn и Pd–Sn было использовано значение параметра стабильности ГЦК-олова из [47, 100], что потребовало изменить также значения параметров взаимодействия в этой фазе. При этом оказалось возможным сохранить значения параметров моделей жидкой фазы и твердых фаз  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn,  $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> и  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn, находящихся в равновесии с ГЦК-твердым раствором. Как видно из Рисунка 97,а и Таблицы 28, температуры и составы невариантных реакций с участием этих фаз полностью совпали с экспериментальными данными. Результаты расчета системы Cu–Sn представлены на Рисунке 98.

Хотя в расчете системы Au–Sn [40] для фазы  $\delta$ -AuSn со структурой NiAs использована двухподрешеточная модель (Au)<sub>0,5</sub>(Sn)<sub>0,5</sub>, пересмотра описания этой системы в настоящей работе не потребовалось. Используемая в [40] модель (Au)<sub>0,5</sub>(Sn)<sub>0,5</sub> физически не отличается от выбранной в настоящем исследовании трехподрешеточной модели, которая для системы Au–Sn принимает вид (Au)<sub>1</sub>(Sn)<sub>1</sub>(Va)<sub>1</sub>. Поскольку третья подрешетка оказывается полностью занятой вакансиями, для приведения параметров, найденных в работе [40], к параметрам трехподрешеточной модели достаточно отнести их значения к 1 молю атомов в каждой подрешетке.

В [168] показано, что применение полиномиальной модели в системе Pd–Ag–Sn, а также Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn приводит к появлению на рассчитанных фазовых диаграммах обширных областей расслаивания жидкой фазы, даже если параметры моделей определены с использованием экспериментальных термодинамических данных. Это обстоятельство потребовало замены модели жидкости в двойной системе Pd–Sn. Полиномиальная модель жидкой фазы в системе Pd–Sn [99] была заменена на модель ассоциированных растворов, что повлекло за собой изменение описания ГЦК-фазы ( $\alpha$ ). В результате удалось корректно описать

растворимость олова в ГЦК-палладии и кривые ликвидус/солидус  $\alpha$ -фазы (Рисунок 100, Таблица 30). Температуры конгруэнтных превращений, полученные в настоящей работе, совпадают как с экспериментальными данными [85, 87], так и с имеющимся в литературе расчетом системы Pd–Sn [99]. Температуры неинвариантных реакций, рассчитанные с использованием параметров [99], воспроизводят только эксперимент [87], в то время как температуры реакций, рассчитанные в данной работе, соответствуют усредненным значениям экспериментальных работ [85, 87]. Кроме того, в настоящем расчете системы Pd–Sn была учтена фаза Pd<sub>5</sub>Sn<sub>7</sub>, данные о которой в [99] отсутствуют.

После получения взаимно согласованного описания граничных двойных систем было выполнено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn. В задачи настоящей работы входило получение топологически корректного описания фазовых равновесий в этих системах, а также выяснение возможностей моделей, используемых в настоящее время для описания фаз различных типов (расплавов, неупорядоченных и упорядочивающихся твердых растворов, а также интерметаллических соединений, в том числе содержащих в отдельных подрешетках своей кристаллической структуры значительные концентрации вакансий).

Выполненная нами замена формальной полиномиальной модели Редлиха-Кистера-Муггиану для жидкой фазы на модель ассоциированных растворов оказалась эффективной при моделировании обеих тройных систем. Она позволила устранить обширные области расслаивания, возникавшие в расчёте, но не наблюдавшиеся в эксперименте. Кроме того, границы расплава на сечениях при 500 и 800 °C удалось удовлетворительно описать с использованием единственного для каждой системы параметра взаимодействия  ${}^0L_{\text{Cu(Au),Pd}_2\text{Sn}}^{\text{Liq}}$  между ассоциатом и атомами третьего компонента (меди или золота).

В противоположность расплаву, моделирование фазы твердого раствора на основе ГЦК-компонентов в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn оказалось довольно сложной задачей. Использование экстраполяции Муггиану приводило к появлению отсутствующих в эксперименте широких областей расслаивания, подобных обнаруженным в [168] при расчете свойств расплавов. Включение в модель параметров тройных взаимодействий позволило устранить расслоение; для достижения удовлетворительного описания растворимости олова в  $\alpha$ -твердом растворе при 500 и 800 °C оказалось необходимым придать этим параметрам довольно большие по модулю значения. Удовлетворительное описание удалось получить до содержания меди и золота ~75-80 ат.%; при более высоких концентрациях этих компонентов тройных систем присутствовала избыточная стабилизация ГЦК-фазы, не наблюдаемая в эксперименте. Для системы Pd–Au–Sn удалось добиться практически идеального согласия рассчитанных температур плавления  $\alpha$ -фазы с температурами, экспериментально



установленными в настоящей работе (Рисунок 105). В случае системы Pd–Cu–Sn отклонение рассчитанных температур плавления  $\alpha$ -фазы от экспериментальных составило 20-90 °C (Рисунок 101). По-видимому, для корректного описания термодинамических свойств ГЦК-фазы требуется либо принять в расчет более сложные тройные взаимодействия (что не предусмотрено в рамках системы Thermo-Calc®), либо использовать принципиально иные модели.

Применение трехподрешеточной модели для описания двойных фаз со структурами типа Ni<sub>2</sub>In/NiAs позволило воспроизвести их неограниченную растворимость друг в друге в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn, а также топологию областей гомогенности этих фаз (Рисунки 104, 107). Достижение большей точности описания фазовых границ возможно лишь при привлечении дополнительных данных – результатов термодинамических измерений или неэмпирических расчетов свойств тройных квазикомпонентов модели.

Выбор моделей фаз  $\tau_2$ ,  $\zeta$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub> и  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn оказался сравнительно простым. Эти фазы в системе Pd–Cu–Sn реализуются вдоль соответствующих изоконцентрат олова, поэтому для их описания вполне достаточной оказалась простая двухподрешеточная модель со смешиванием меди и палладия в одной из подрешеток. Для нахождения всех параметров моделей этих фаз экспериментальных данных оказалось недостаточно, и ряд параметров был оценен.

Одной из наиболее сложных задач оказалось построение модели фазы  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn в системе Pd–Cu–Sn. В двойной системе Cu–Sn данная фаза образуется из неупорядоченного ОЦК-твердого раствора посредством перехода II рода, поэтому для нее необходимо использовать модель упорядочивающегося твердого раствора. Соответствующая неупорядоченная ОЦК-фаза в двух из трех граничных подсистем (Cu–Pd и Pd–Sn), а также в тройной системе Pd–Cu–Sn является виртуальной, и ее свойства требуют оценки. Вклад упорядочения описывается многоподрешеточной моделью, в которой энергии квазикомпонентов рассчитываются в приближении парных взаимодействий 1-х и 2-х соседей. Таким образом, параметрами модели фазы  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn являются коэффициенты полиномов Редлиха-Кистера-Муггиану, описывающих ОЦК-твердые растворы в граничных двойных и в тройной системе, а также энергии взаимодействия пар атомов каждого типа (Cu–Pd, Cu–Sn и Pd–Sn). Для систем Cu–Sn и Cu–Pd, в которых имеются стабильные упорядоченные фазы на основе ОЦК-решетки, удалось найти в литературе или получить самостоятельно оценки всех параметров. Параметры, характеризующие системы Pd–Sn и Pd–Cu–Sn, пришлось находить совместно, основываясь на неэмпирических данных об этих системах. Поэтому, хотя к термодинамическому описанию были привлечены результаты неэмпирических расчетов [60], имеющихся в литературе данных оказалось недостаточно для нахождения однозначных значений всех параметров. Недостаток данных также не позволяет установить, является ли модель энергий связи со взаимодействием в двух координационных сферах вполне достаточной для описания упорядочения ОЦК-фазы в

тройной системе Pd-Cu-Sn. С одной стороны, эта модель позволила хорошо описать переход ОЦК/ $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn в системе Cu-Sn [77], но с другой стороны, ее использование в системе Cu-Pd немного ухудшило полученное ранее описание фазовых границ в этой системе [63]. В тройной системе удалось достичь качественно правильного описания, которое, возможно, может быть количественно улучшено при расширении набора исходных данных.

Для описания тройной фазы  $\tau_1$  системы Pd-Cu-Sn, область гомогенности которой направлена к медному углу сечения, была использована модель с одной подрешеткой, в которой взаимодействуют ассоциаты Pd<sub>4</sub>Sn и Cu<sub>5</sub>. Аналогичная модель была применена и к фазам  $\tau_1$ , Pd<sub>3</sub>Sn и Pd<sub>2</sub>Sn системы Pd-Au-Sn, области гомогенности которых направлены к золотому углу системы. Взаимодействующими ассоциатами в подрешетках перечисленных фаз являются соответственно Pd<sub>4</sub>Sn и Au<sub>5</sub>, Pd<sub>3</sub>Sn и Au<sub>4</sub>, Pd<sub>2</sub>Sn и Au<sub>3</sub>. Все эти модели являются формальными, но позволяют учесть экспериментально наблюдаемый факт пропорционального замещения золотом или медью одновременно как палладия, так и олова. Построение модели, физически описывающей этот процесс, в настоящее время представляется весьма затруднительным. Некоторым недостатком моделей данного типа является то, что в них отсутствует способ учета того, что ассоциаты Cu<sub>n</sub> и Au<sub>n</sub> фактически представляют собой чистый компонент с ГЦК-структурой.

Проникновение неупорядоченной ГПУ-фазы  $\zeta$  в систему Pd-Au-Sn при 500 °C невелико (<5 ат.%), однако учет растворимости палладия в этой фазе был необходим для получения правильной топологии фазовых равновесий.

В качестве общего заключения можно отметить, что исследованные в настоящей работе системы характеризуются значительной сложностью кристаллических структур существующих в них фаз, а также необычными формами областей гомогенности. В частности, в них имеются значительные области твердых растворов, образованных упорядочивающимися фазами на основе реальных и виртуальных твердых растворов. Полученные в настоящей работе термодинамические описания тройных систем Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn позволяют воспроизвести топологию фазовых равновесий в этих системах. Недостатки этих описаний обусловлены, по всей видимости, резким различием взаимодействия, с одной стороны, палладия, а с другой – меди и золота с оловом. Для построения полного количественного описания термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в системах Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn имеющиеся данные по фазовым равновесиям необходимо дополнить данными о термодинамических свойствах фаз, в том числе виртуальных.

## V. ВЫВОДЫ

1. Построены изотермические сечения тройных систем Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn при 500 и 800 °С до содержания олова 50 ат.% и уточнена диаграмма состояния системы Pd–Sn.
2. Установлено, что двойные фазы  $\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn,  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> и  $\delta$ -AuSn с родственными структурами типа Ni<sub>2</sub>In/NiAs образуют единые фазовые области в тройных системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn.
3. Показано, что в системе Pd–Cu–Sn образуется два тройных соединения,  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , а в системе Pd–Au–Sn – одно, изоструктурное соединению  $\tau_1$ , найденному в системе Pd–Cu–Sn. Установлено, что структура фазы  $\tau_1$  основана на объемноцентрированной тетрагональной решетке типа In. Тройная фаза  $\tau_2$  кристаллизуется в ромбической ячейке с пространственной группой *Pnma*, ее структура принадлежит новому структурному типу Pd<sub>2</sub>CuSn.
4. Показано, что области гомогенности фазы  $\tau_1$  в системе Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn направлены, соответственно, к медному или золотому углу. Такой же характер распространения в системе Pd–Au–Sn имеют фазы Pd<sub>3</sub>Sn и Pd<sub>2</sub>Sn.
5. Выполнен новый термодинамический расчет двойной системы Au–Pd, учитывающий все имеющиеся данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз этой системы. Модифицированы термодинамические модели ГЦК-твердого раствора и фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> в системе Cu–Sn, фазы  $\beta$ -CuPd в системе Cu–Pd, а также расплава и ГЦК-твердого раствора в системе Pd–Sn.
6. Выполнен расчет фазовых границ в системах Pd–Cu–Sn и Pd–Au–Sn при температурах 500 и 800 °С. Получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по фазовым равновесиям и по температурам плавления ГЦК-твердого раствора.

## VI. БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность руководителю настоящей диссертационной работы в.н.с., к.х.н. Кузнецову В.Н., а также членам научной группы, в которой работает автор, – доц., к.х.н. Жмурко Г.П. и доц., к.х.н. Кабановой Е.Г. Диссертант признателен за поддержку и содействие при подготовке работы коллективу кафедры Общей химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и лично в.н.с., к.х.н. Калмыкову К.Б., с.н.с. к.х.н. А.В. Леонову, с.н.с., к.х.н. Е.В. Мурашовой, проф., д.х.н. А.В. Яценко, проф., д.х.н. В.В. Чернышову, с.н.с., к.х.н. С.Е. Филипповой и м.н.с. Ф.С. Моисееву за помощь в проведении исследований. Автор также хотел бы особо отметить содействие, оказанное проф., д.х.н. А.В. Яценко и с.н.с., к.х.н. А.И. Турсиной при интерпретации полученных результатов.

## VII. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев, В.М. Золото [Текст] / В.М. Малышев, Д.В. Румянцевю – М. : Металлургия, 1979. – 288 с. : 239 ил. – 4700 экз.
2. Rau, G. Grundwissen für Zahntechniker. Band I. Die Metalle [Text] / G. Rau, R. Ströbel. – 19. Auflage. – München : Verlag Neuer Merkur GmbH, 2004. – 304 S.
3. Пустовая, Е. П. Изучение биосовместимости сплава на основе палладия Суперпал для изготовления цельнолитых зубных протезов [Текст] / Е. П. Пустовая // Цветные металлы. – 2009. – № 3. – С. 49-50.
4. Степанова, Г. С. Исследование свойств сплавов на основе золота и палладия для стоматологии [Текст] / Г. С. Степанова, Д. С. Тыкочинский // 2-международная конференция «Благородные и редкие металлы. БРМ-97». – Ч. 3. – Донецк : ДонГТУ. – 1997. – С. 52-53.
5. Парунов, В. А. Сплавы благородных (драгоценных) металлов в стоматологии [Текст] / В. А. Парунов, С. Н. Парунова // Цветные металлы. – 2009. – № 3. – С. 54-55.
6. O'Brian, W. J. Dental materials and their selection [Text] / W. J. O'Brian. – 4<sup>th</sup> Ed. – Quintessence Publishing Co, Inc, 2008. – 425 p.
7. Сплав на основе палладия для изготовления зубных протезов [Текст] : пат. 2481095 Рос. Федерация : МПК А 61 К 6/04, С 22 С 5/04 / авторы Лебедеико И. Ю., Карева М. А., Степанова Г. С. [и др.]; патентообладатель «Открытое акционерное общество «Научно-производственный комплекс «Суперметалл» им. И.Е. Рытвина». — № 2012113104/15 ; заявл. 04.04.12 ; опубл. 10.05.13, Бюл. № 13.
8. Okamoto, H. The Au–Pd (Gold-Palladium) System [Text] / H. Okamoto, T. B. Massalski // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. — 1985. — Vol. 6, No. 3. — P. 229-235.
9. Massalski, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams [Text] / T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto [et al.] // ASM International, Materials Park. – 1990. – 2nd edition. – Vol. 1-3.
10. Ruer, R. Über die Legierungen des Palladiums mit Gold [Text] / R. Ruer. // Z. Anorg. Chem. — 1906. — Bd. 51. — S. 391–396.
11. Miane, J. M. Liquidus and Solidus Surface of the Ag-Au–Pd Equilibrium Phase Diagram [Text] / J. M. Miane, M. Gaune-Escar, J. P. Bros // High Temperatures-High Pressures. — 1977. — Vol. 9. — P. 465-469.
12. Nagasawa, A. Superlattice Structure of Evaporated Au–Pd Films [Text] / A. Nagasawa // J. Phys. Soc. Jpn. — 1964. — Vol. 19. — P. 2344-2345.

13. Copeland, W. D. X-ray evidence of short range order in Au–Pd system [Text] / W. D. Copeland, M. E. Nicholson // *Acta Metallurgica*. — 1964. — Vol. 12. — P. 321-322.
14. Nagasawa, A. Ordered Alloys of Gold-Palladium System. Electron Diffraction Study of Evaporated Au<sub>3</sub>Pd Films [Text] / A. Nagasawa, Y. Matsuo, J. Kakinoki // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1965. — Vol. 20. — P. 1881-1885.
15. Matsuo, Y. Ordered Alloys of the Gold – Palladium System [Text] / Y. Matsuo, A. Nagasawa, J. Kakinoki // *J. Phys. Soc. Japan*. — 1966. — Vol. 21, No. 12. — P. 2633-2637.
16. Kawasaki, Y. Electron Diffraction Study on the Superlattice Formation in the Gold-Palladium Alloy System [Text] / Y. Kawasaki, S. Ino, S. Ogawa // *J. Phys. Soc. Japan*. — 1971. — Vol. 30. — P. 1758-1759.
17. Иверонова, В. И. Ближний порядок в сплаве Au–Pd эквиатомного состава [Текст] / В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон // *Кристаллография*. — 1966. — Т. 11. — С. 576-580.
18. Lin, W. Short-range order in a gold-40.0 atomic per cent palladium alloy [Text] / W. Lin, J. E. Spruiell, R. O. Williams // *J. Appl. Crystallogr.* — 1970. — Vol. 3. — P. 297-305.
19. Melting points of the elements // *Bull. Alloy Phase Diagrams* – 1986. – Vol. 7, No. 6. – P. 601-602.
20. Yamanaka, J. Critical Experimental Examination of the Existence of L<sub>12</sub> Type Au<sub>3</sub>Pd Ordered Structure J. Yamanaka, O. Nittono. // *J. Japan Inst. Metals*. — 1994. — Vol. 58, No. 8. — P. 980-981.
21. Silonov, V. M. Long-Range Order in a Polycrystalline Pd – 30 at.% Au Solid Solution [Text] / V. M. Silonov, T. V. Skorobogatova, O. V. Kris'ko [et al.] // *Moscow University Physics Bulletin*. — 2009. — Vol. 64, No. 4. — P. 430-432.
22. Иверонова, В. И. О существовании ближнего порядка в сплавах Au–Pd [Текст] / В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон // *Кристаллография*. — 1964. — Т. 9. — С. 557-558.
23. Takazawa, S. Theoretical study on the phase stability of Au–Pd system [Text] / S. Takazawa // *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.* — 1993. — Vol. 162. — P. 63-71.
24. Weinberger, P. Fully relativistic effective pair interactions for the Au–Pd system [Text] / P. Weinberger, C. Blaas, B. I. Bennett [et al.] // *Phys. Rev.* — 1993. — Vol. B, No. 47. — P. 10158-10163.
25. Mohri, T. Phenomenological Investigation of Disorder-L<sub>10</sub> Phase Equilibria for Au–Pd and Ni-Pt Alloy Systems [Text] / T. Mohri, I. Yamagishi, Y. Suzuki [et al.] // *Z. Metallkd.* — 1995. — Vol. 86, No. 5. — P. 353-358.
26. Fuks, D. Effective Mixing Potentials and Ordering Thermodynamics of Alloys [Text] / D. Fuks, S. Dorfman // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1996. — Vol. 57. — P. 897-901.

27. Meschel, S. V. Thermochemistry of some binary alloys of noble metals (Cu, Ag, Au) and transition metals by high temperature direct synthesis calorimetry [Text] / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2003. — Vol. 350. — P. 205–212.
28. Curtarolo, S. Accuracy of *ab initio* methods in predicting the crystal structures of metals: A review of 80 binary alloys [Text] / S. Curtarolo, D. Morgan, G. Ceder // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. — 2005. — Vol. 29, No. 3. — P. 163–211.
29. Sluiter, M. H. F. *Ab initio* calculation of the phase stability in Au–Pd and Ag–Pt alloys M. H. F. Sluiter, C. Colinet, A. Pasturel // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 174204-1-17.
30. Atanasov, I. Equilibrium ordering properties of Au–Pd alloys and nanoalloys [Text] / I. Atanasov, M. Hou // *Surface Science*. — 2009. — Vol. 603. — P. 2639–2651.
31. Darby (Jr.), J. B. The relative heats of formation of solid Gold-Palladium alloys [Text] / J. B. Darby (Jr.) // *Acta Metallurgica*. — 1966. — Vol. 14. — P. 265-270.
32. Hayes, F. H. The Heats of Formation in the System Gold-Platinum-Palladium [Text] / F.H. Hayes, O. Kubaschewski // *Metal Science Journal*. — 1971. — Vol. 5, No. 1. — P. 37-40.
33. Höhn, R. Direkte Bestimmung der thermodynamischen Aktivität von Gold in der Systemen Gold-Palladium und Gold-Silber-Palladium [Text] / R. Höhn, Ch. Herzig // *Z. Metallkde*. — 1986. — Bd. 77, N. 5. — S. 291-297.
34. Tomiska, J. Computer-aided Thermodynamics of Solid Au–Pd Alloys by Knudsen Cell Mass Spectrometry and Calculation of the Phase Diagram [Text] / J. Tomiska // *Z. Metallkde*. — 1990. — Vol. 81, No. 12. — P. 912-918.
35. Tomiska, J. Computerunterstützte Knudsenzellen-Massenspektrometrie: Die thermodynamischen Mischungsfunktionen flüssiger Gold-Palladium-Legierungen [Text] / J. Tomiska, K. Kopecky, A. Neckel // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. — 1990. — Bd. 94. — S. 47-52.
36. Au–Pd (Gold-Palladium) [Text] / ed. Martiensen, W. — *Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. “Binary Systems” Phase Diagrams* / ed. W. Martiensen. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. — Vol. 19. — P. 283-286.
37. Okamoto, H. Au–Sn (Gold-Tin) [Text] / H. Okamoto // *J. Phase Equilib.* — 1993. — Vol. 14, No. 6. — P. 765-766.
38. Ciulik, J. The Au–Sn phase diagram [Text] / J. Ciulik, M. R. Notis // *J. Alloys and Compounds*. — 1993. — Vol. 191, No. 1. — P. 71-78.
39. Villars, P. Pearson’s handbook of crystallographic data for intermetallic phases [Text] : in 4 vol. / P. Villars, L. D. Calvert ; [Metals Park]. — 2<sup>nd</sup> edition. — Ohio : ASM, 1991. — P. 5366.
40. Grolier, V. Thermodynamic evaluation of the Au–Sn system [Text] / V. Grolier, R. Schid-Fetzer // *Int. J. Mat. Res.* — 2007. — Vol. 98, No. 9. — P. 797-806.

41. Cacciamani, G. Thermodynamic modelling and assessment of the Au-In-Sn system [Text] / G. Cacciamani, G. Borzone, A. Watson // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. — 2009. — Vol. 33. — P. 100-108.
42. Okamoto, H. The Au–Sn (Gold-Tin) System [Text] / H. Okamoto, T. B. Massalski // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. — 1984. — Vol. 5, No. 5. — P. 492-503.
43. Rakotomavo, J. Enthalpies of Formation at 1373 K of the Liquid Alloys Ag+Au, Ag+Sn, Au+Sn and Ag+Au+Sn [Text] / J. Rakotomavo, M. Gaune-Escard, J. P. Bros [et al.] // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88. — P. 663-670.
44. Kubaschewski, O. Materials Thermochemistry [Text] / O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer. — 6th Edition. — Oxford ; New York : Pergamon Press, 1993. — 363 p.
45. Chevalier, P.-Y. A thermodynamic evaluation of the Au–Sn system [Text] / P.-Y. Chevalier // Thermochemica Acta. — 1988.— Vol. 130. — P. 1–13.
46. Liu, H. S. Thermodynamic Modeling of the Au-In-Sn System [Text] / H. S. Liu, C. L. Liu, K. Ishida // J. Electron. Mater. — 2003. — Vol. 32, No. 4. — P. 1290-1296.
47. Dinsdale, A. T. SGTE data for pure elements [Text] / A. T. Dinsdale // CALPHAD. — 1991. — Vol. 15, No. 4. — P. 317– 425.
48. Subramanian, P. R. Cu–Pd (Copper-Palladium) [Text] / P. R. Subramanian, D. E. Laughlin // J. Phase Equilibria. — 1991. — Vol. 12, No. 2. — P. 231-243.
49. Ruer, R. On the Alloys of Palladium with Copper [Text] / R. Ruer // Z. Anorg. Chem. — 1906. — Bd. 51. — S. 223-230.
50. Немилов, В. А. Сплавы Палладия и меди [Текст] / В. А. Немилов, А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова // Изв. Сект. Платины. — 1949. — Т. 24. — С. 26-34.
51. Taylor, R. Transformation in the Copper-Palladium alloys [Text] / R. Taylor // J. Inst. Met. — 1934. — Vol. 54. — P. 255-273.
52. Jones, F. W. The transformation in the Copper-Palladium alloys [Text] / F.W. Jones, C. Sykes // J. Inst. Met. — 1939. — Vol. 65. — P. 419-433.
53. Jaumot, F. E. Order-disorder and cold-work phenomena in Cu–Pd alloys [Text] / F.E. Jaumot, A. Sawatzky // Acta Metall. — 1956. — Vol. 4. — P. 127-144.
54. Schubert, K. On some metallic ordered phases with long periods [Text] / K. Schubert, B. Kiefer, M. Wilkens [et al.] // Z. Metallkd. — 1955. — Vol. 46. — P. 692-715.
55. Soutter, A. Crystallographic analysis of the long-range-order phases and of the mono-periodic and bi-periodic antiphase structures in binary Cu–Pd alloys [Text] / A. Soutter, A. Colsen, J.Hertz // Mém. Sci. Rev. Métall. — 1971. — Vol. 68, No. 9. — P. 575-593.
56. Guymont, M. On the stability of periodically antiphased alloys [Text] / M. Guymont, D. Gratias // Phys. status Solidi (a). — 1976. — Vol. 36. — P. 329-334.



57. Huang, P. On the Cu–Pd Phase Diagram [Text] / P. Huang, S. Menon, D. de Fontaine // *J. Phase Equilibria*. — 1991. — Vol. 12, No 1. — P. 3-5.
58. Oriani, R. Thermodynamics of ordering alloys—IV heats of formation of some alloys of transition metals [Text] / R. Oriani, W. K. Murphy // *Acta Metall.* — 1962. — Vol. 10, No 9. — P. 879-885.
59. Teeriniemi, J. First-principles investigation of the Cu–Ni, CuPd, and Ni–Pd binary alloy systems [Text] / J. Teeriniemi, P. Taskinen, K. Laasonen // *Intermetallics*. — 2015. — Vol. 57. — P. 41-50.
60. Saal, J. E. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD) [Text] / J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol [et al.] // *JOM*. — 2013. — Vol. 65. — P. 1501–1509.
61. Gopichand, V. Systematics of Copper Base Binary Phase Diagrams [Text] / V. Gopichand, S. S. Balakrishna, A. K. Mallik // *Calphad*. — 1980. — Vol. 4, No 2. — P. 109-122.
62. Huang, W. Thermodynamic modelling of the Cu–Pd–H system [Text] / W. Huang, S. M. Opalka, D. Wang [et al.] // *CALPHAD*. — 2007. — Vol. 31. — P. 315-329.
63. Li, M. Copper-Palladium [Text] / M. Li, Zh. Du, C. Guo [et al.] // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. — 2008. — Vol. 32. — P. 439–446.
64. PURE4 – SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 4.6) [Electronic resource] / dev. by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) ; prov. by TCSAB. — 1991-2008.
65. Saunders, N. The Cu–Sn (Copper-Tin) system [Text] / N. Saunders, A. P. Miodownik // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1990. — Vol. 11, No 3. — P. 278-287.
66. Liu, X. J. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu–Sn and Cu–Sn–Mn systems [Text] / X. J. Liu, C. P. Wang, I. Ohnuma [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science*. — 2004. — Vol. 35A. — P. 1641-1654.
67. Fürtauer, S. The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results [Text] / S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid [et al.] // *Intermetallics*. — 2013. — Vol. 34. — P. 142-147.
68. Shim, J-H. Thermodynamic assessment of the Cu–Sn system [Text] / J-H. Shim, Ch-S. Oh, B-J. Lee [et al.] // *Z. Metallkd.* — 1996. — Vol. 87, No 3. — P. 205-212.
69. Flandorfer, H. Interfaces in lead-free solder alloys: Enthalpy of formation of binary Ag–Sn, Cu–Sn and Ni–Sn intermetallic compounds [Text] / H. Flandorfer, U. Saeed, C. Luef [et al.] // *Thermochimica Acta*. — 2007. — Vol. 459, No 1–2. — P. 34–39.
70. Flandorfer, H., Luef, C., Saeed, U. On the temperature dependence of the enthalpies of mixing in liquid binary (Ag, Cu, Ni)–Sn alloys [Text] / H. Flandorfer, C. Luef, U. Saeed // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2008. — Vol. 354, No 26. — P. 2953–2972.

71. Ghosh, G. Phase stability, phase transformations, and elastic properties of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ : Ab initio calculations and experimental results [Text] / G. Ghosh, M. Asta // *J. Mater. Res.* — 2005. — Vol. 20, No 11. — P. 3102-3117.
72. Ramos de Debiaggi, S. Ab initio comparative study of the Cu–In and Cu–Sn intermetallic phase in Cu–In–Sn alloys [Text] / S. Ramos de Debiaggi, C. Deluque Toro, G. F. Cabeza [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2012. – Vol. 542. — P. 280–292.
73. Liu, X. J. Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu–In–Sn System [Text] / X. J. Liu, H. S. Liu, I. Ohnuma [et al.] // *Journal of Electronic materials.* — 2001. — Vol. 30, No 9. — P. 1093-1103.
74. Miettinen, J. Thermodynamic description of the Cu–Al–Sn system in the copper-rich corner [Text] / J. Miettinen // *Metall Mater Trans A.* — 2002. — Vol. 33, No 6. — P. 1639-1648.
75. Gierlotka, W. Thermodynamic description of the Cu–Sn system [Text] / W. Gierlotka, S. W. Chen, S. K. Lin. // *J. Mater. Res.* — 2007. — Vol. 22, No 11. — P. 3158-3165.
76. Li, M. Thermodynamic optimization of the Cu–Sn and Cu–Nb–Sn systems [Text] / M. Li, Z. M. Du, C. P. Guo [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2009. — Vol. 477, No. 1-2. — P. 104-117.
77. Li, D. The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment [Text] / D. Li, P. Franke, S. Fürtauer [et al.] // *Intermetallics.* — 2013. — Vol. 34. — P. 148-158.
78. Moon, K. Experimental and thermodynamic assessment of Sn–Ag–Cu solder alloys [Text] / K. Moon, W. Boettinger, U. Kattner. — *J. Electron. Mater.* — 2000. — Vol. 29, No. 10. — P. 1122-1236.
79. Liu, X. J. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu–Sn and Cu–Sn–Mn Systems [Text] / X. J. Liu, C. P. Wang, I. Ohnuma [et al.] // *Metall Mater Trans A.* — 2004. — Vol. 35A, No 6. — P. 1641-1654.
80. 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.
81. Wang, J. A. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cu–Sn–Ti ternary system [Text] / J. A. Wang, C. L. Liu, C. Leinenbach [et. al] // *Calphad.* — 2011. — Vol. 35, No. 1. — P. 82-94.
82. PURE5 – SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 5.1) [Electronic resource] / dev. by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) ; prov. by TCSAB. — 1991-2010.
83. Okamoto, H. Pd–Sn (Palladium-Tin) [Text] / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* — 2012. — Vol. 33, No 3. — P. 253-254.
84. Pd–Sn (Palladium-Tin) [Text] : in 3 vol. / Binary Alloys phase diagrams / ed. Massalski, T. B. — [Metals Park]. — 2<sup>nd</sup> edition. — Ohio : ASM, International, 1990. — 3 Vol.

85. Knight, J. R. The systems Pd–In and Pd–Sn [Text] / J. R. Knight, D. W. Rhys // *J. Less-Common Met.* — 1959. — Vol. 1. — P. 292-303.
86. Romaka, V. V. Pd<sub>5</sub>Sn<sub>7</sub> — A novel binary stannide in Pd–Sn system [Text] / V. V. Romaka, A. Tkachuk, V. A. Romaka // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2010. — Vol. 496. — P. L7–L9.
87. Schubert, K. Zum Aufbau der Systeme Kobalt-Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Zinn und verwandter Legierungen [Text] / K. Schubert, H. Breimer, R. Gohle // *Z. Metallkde.* — 1959. — Bd. 50, N. 3. — P. 146-153.
88. Ellner, M. Relation between structural and thermodynamic properties in copper family phases in T<sup>10</sup>-T<sup>4</sup> systems [Text] / M. Ellner // *J. Less-Common Met.* — 1981. — Vol. 78. — P. 21-32.
89. Sarah, N. Kristallstruktur von Pd<sub>20</sub>Sn<sub>13</sub>, Pd<sub>6</sub>AgPb<sub>4</sub> und Ni<sub>13</sub>ZnGe<sub>8</sub> [Text] / N. Sarah, K. Alasafi, K. Schubert // *Z. Metallkde.* — 1981. — Bd. 72, N. 7. — P. 517-520.
90. Schubert, K. Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen II [Text] / K. Schubert, H. Breimer, W. Burkhardt [et al.] // *Naturwissenschaften.* — 1957. — Bd. 44, N. 7. — P. 229-230.
91. Luef, C. Enthalpies of mixing of liquid alloys in the In–Pd–Sn system and the limiting binary systems [Text] / C. Luef, H. Flandorfer, H. Ipser // *Thermochimica Acta.* — 2004. — Vol. 417. — P. 47–57.
92. Laurie, G. H. Electronic Constitution and Partial Thermodynamic Properties of Liquid Sn + Pd + Ag Alloys [Text] / G. H. Laurie, J. N. Pratt // *Trans. Faraday Soc.* — 1964. — Vol. 60. — P. 1391-1401.
93. Bryant, A. W. Calorimetric and galvanic cell studies of the thermodynamic properties of palladium-tin alloys [Text] / A. W. Bryant, W. G. Bugden, J. N. Pratt // *Acta Metall.* — 1970. — Vol. 18, No. 1. — P. 101-107.
94. Darby, Jr., J. B. The thermodynamic properties of solid palladium-rich Pd–Cd, Pd–In, Pd–Sn and Pd–Sb alloys [Text] / J. B. Darby, Jr., K. M. Myles, J. N. Pratt // *Acta Metall.* — 1971. — Vol. 19, No. 1. — P. 7-14.
95. Bryant, A. W. Calorimetric and galvanic cell studies of the thermodynamic properties of palladium-tin alloys [Text] / A. W. Bryant, W. G. Bugden, J. N. Pratt // *Acta Metall.* — 1970. — Vol. 18, No. 1. — P. 101-107.
96. Perring, L. Heat capacity measurements by differential scanning calorimetry in the Pd–Pb, Pd–Sn and Pd–In systems [Text] / L. Perring, J. J. Kuntz, F. Bussy [et al.] // *Thermochimica Acta.* — 2001. — Vol. 366. — P. 31-36.
97. Guadagno, J. R. Liquid palladium-tin alloys [Text] / J. R. Guadagno, M. J. Pool // *J. Phys. Chem.* — 1968. — Vol. 72, No. 7. — P. 2535-2538.

98. Schaller, H.-J. [Text] Thermodynamic properties of palladium/tin alloys / H.-J. Schaller, H. Brodowsky // *Z. Metallkd.* — 1978. — Vol. 69. — P. 87-93.
99. Ghosh, G. Thermodynamic Modeling of the Palladium-Lead-Tin System [Text] / G. Ghosh // *Metall. Mater. Trans.* — 1999. — Vol. 30A. — P. 5-18.
100. Dinsdale, A. SGTE Data for Pure Elements [Text] : NPL Report DMA (A) / A. Dinsdale ; National Physical Laboratory. A. Dinsdale: SGTE Data for Pure Elements — 195, A. — Teddington, 1989.
101. Influence of Alloying Elements on Solid-State Reactive Diffusion at Interconnection between Sn and Pd [Text] : Meeting report / M. Kajihara. — San Diego : TMS 2011 Annual Meeting Final Program, 2011. — P. 339.
102. Rahman, Md. A. Experimental Studies and Thermodynamic Assessment of Ternary Pd–Cu–Sn Phase Relations Focusing on the Sn-Rich Alloys [Text] / Md. A. Rahman, Ch.-W. Fan, Sh.-J. Wang [et al.] // *Journal of Electronic Materials.* — 2014. — Vol. 43, No. 1. — P. 176-186.
103. Евстигнеева, Т. Л. Условия синтеза фаз и фазовые соотношения в системах Pd<sub>3</sub>Sn–Cu<sub>3</sub>Sn и Pd–Sn–Cu–HCl [Текст] / Т. Л. Евстигнеева, И. Я. Некрасов // *Очерки физико-химической петрологии.* — 1980. — Т. 9. — С. 20-35.
104. Evstigneeva, T. L. Cabriite, Pd<sub>2</sub>SnCu, a new mineral species in the mineral group of palladium, tin and copper compounds [Text] / T. L. Evstigneeva, A. D. Genkin // *Canadian Mineralogist.* — 1983. — Vol. 21. — P. 481-487.
105. Yin, M. Enthalpies of formation of selected Pd<sub>2</sub>YZ Heusler compounds [Text] / M. Yin, Ph. Nash // *Intermetallics.* — 2015. — Vol. 58. — P. 15-19.
106. Pd–Cu–Sn [Text] / Kuznetsov, V. — Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical Chemistry. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams / ed. W. Martienssen. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. — Vol. 11c3. — P. 390-392.
107. Gilleßen, M. Über die quantenchemischen Untersuchungen einiger ternärer intermetallischer Verbindungen [PhD thesis, Text] / M. Gilleßen // Aachen, Germany : RWTH. – Aachen University, 2009. – 131 S.
108. The SGTE Substance database, version 1997 [Electronic resource] / dev. by SGTE Group. — Grenoble, 1997.
109. Anhöck, S. Investigation of Au/Sn Alloys on Different End-Metallizations for High Temperature Applications [Text] / S. Anhöck, H. Oppermann, C. Kallmayer [et al] // *IEEE/CPMT Berlin Int'l Electronics Manufacturing Technology Symposium.* — 1998. — P. 156-165.
110. Au-Pt-Sn [Text] / Grolier, V., Schmid-Fetzer, R. — Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series). Group IV: Physical

Chemistry. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams / ed. W. Martiensen. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2002. — Vol.11B. — P. 309-313.

111. Kempf, B. Thermodynamic modelling of precious metals alloys [Text] / B. Kempf, S. Schmauder // Gold Bulletin. — 1998. — Vol. 31, No. 2. — P. 51-57.

112. Kempf, B. Thermodynamic Modelling of the Precipitation Hardening in Precious Metal Alloys / B. Kempf, P. Spencer, J. Hausselt. — Z. Metallkd. — 1995. — Bd. 86, N. 9. — P. 603-607.

113. Tremel, W. Transitions between NiAs and MnP Type Phases: An Electronically Driven Distortion of Triangular ( $3^6$ ) Nets [Text] / W. Tremel, R. Hoffmann, J. Silvestre // J. Am. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108. — P. 5174-5187.

114. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов [Текст] : в 2 т. / У. Пирсон ; пер. с англ. С.Н. Горин. — М.: Мир, 1977. — 891 с.

115. Крипякевич, П. И. Структурные типы интерметаллических соединений [Текст] / П. И. Крипякевич. — М.: Наука, 1977. — 288 с.

116. Баррет, Ч. С. Структура сплавов [Текст] : В 2 т. / Ч. С. Баррет, Т. Б. Массальский ; [пер. с англ. А. М. Бернштейн, С. В. Добаткин, под ред. М.Л. Бернштейн]. — М.: Металлургия, 1984. — 2 т. — 5700 экз.

117. Шуберт, К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз [Текст] / К. Шуберт ; пер. с нем. В. Б. Баранова. — М.: Металлургия, 1971. — 536 с.

118. Paul, A. Diffusion Parameters and Growth Mechanism of Phases in the Cu–Sn System [Text] / A. Paul, C. Ghosh, W. J. Boettinger // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2011. — Vol. 42A. — P. 952-963.

119. Gangulee, A. An X-Ray Diffraction and Calorimetric Investigation of the Compound  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  [Text] / A. Gangulee, G. C. Das, M. B. Bever // Metallurgical Transactions. — 1973. — V. 4. — P. 2063-2066.

120. The Metal Science of Joining [Text] / ed. M. J. Cieslak, J. H. Perepezko, S. Kang, M. E. Glicksman. — Warrendale : TMS-AIME, 1992. — 329 p.

121. Nowotny, H. Zur Kenntnis des Aufbaus und der Kristallchemie einiger Edelmetallsysteme (Palladium-Blei, Palladium-Zinn, Iridium-Zinn, Rhodium-Zinn, Platin-Blei) [Text] / H. Nowotny, K. Schubert, U. Dettinger // Z. Metallkde. — 1946. — Bd. 37. — S. 137-145.

122. Bhargava, M. K. Kristallstruktur von  $\text{Ni}_4\text{GaGe}_2$  [Text] / M. K. Bhargava, K. Schubert // Journal of the Less-Common Metals. — 1976. — Vol. 46. — P. 139-149.

123. Nover, G. Crystal Structure of  $\text{Ni}_{13}\text{Ga}_3\text{Ge}_6$  [Text] / G. Nover, K. Schubert // Z. Metallkde. — 1981. — Bd. 72, N. 1. — P. 26-29.

124. Киттель, Ч. Элементарная физика твердого тела [Текст] / Ч. Киттель ; пер. А. А. Гусева. — М.: Наука, 1965. — 366 с.

125. Матвеева, Н. М. Упорядоченные фазы в металлических системах [Текст] / Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов. — М. : Наука, 1989. — 248 с.
126. Johansson, C. H. Lattice Structure and Electrical Conductivity in Binary Alloys of Au–Cu, Pd–Cu and Pt–Cu [Text] / C. H. Johansson, J. O. Linde // *Ann. Phys. (Leipzig)*. — 1927. — Vol. 82. — P. 449-478.
127. Linde, J. O. The Lattice Constants of Cu–Pd Binary Alloys [Text] // J. O. Linde // *Ann. Phys.* — 1932. — Vol. 15. — P. 249-251.
128. Hillert, M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations [Text] / M. Hillert. — 2nd ed. — Cambridge : Cambridge University Press, 2007. — 510 p.
129. Клопотов, А. А. Влияние структурного превращения на характер фазового перехода порядок-беспорядок в сплаве CuPd [Текст] : Тезисы доклада / А. А. Клопотов, А. С. Тайлашев, Э. В. Козлов // VII Всесоюзное совещание «Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов». — Свердловск, 1983. — С. 99-101.
130. Volkov, A. Yu. Formation of the Structure and Properties of Cu–Pd Alloys during the A1-B2 Phase Transformations [Text] / A. Yu. Volkov, V. A. Kazantsev, N. I. Kourov, N. A. Kruglikov // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2008. — Vol. 106, No. 4. — P. 341-352.
131. Knödler, H. Über Kristallstruktur und strukturellen Zusammenhang der Phasen gamma und epsilon im System Kupfer-Zinn [Text] / H. Knödler // *Metall*. — 1966. — Bd. 20. — P. 823-829.
132. Lukas, H. L. Computational Thermodynamics, The Calphad Method [Text] / H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman. — New York : Cambridge University Press, 2007. — 313 p.
133. Saunders, N. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide [Text] / N. Saunders, A. P. Miodownik. — Oxford, New York : Pergamon, 1998. — 480 p.
134. 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 [Texte] / Y.-M. Muggianu, M. Gambino, J.-P. Bros // *J. Chim Phys.* — 1975. — Vol. 72. — P. 83-88.
135. Redlich, O. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and Classification of Solutions [Text] / O. Redlich, A. Kister // *Indust Eng. Chem.* — 1948. — Vol. 40. — P. 345-348.
136. Hillert, M. A model for alloying in ferromagnetic metals [Text] / Hillert, M., Jarl, M. // *CALPHAD*. — 1978. — Vol. 2, No. 3. — P. 227-238.
137. Sundman, B. The sublattice model [Text] / B. Sundman, J. Agren. — Alloy phase diagrams symp. Boston, 1982. — N. Y.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1983. — Vol. 19. — P. 115-127.
138. Смирнов, А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов [Текст] / А. А. Смирнов. — М.: Наука, 1966. — 488 с.

139. Sundman, B. Computer Calculations of Equilibria and Phase Diagrams [electronic resource] : Lecture course / B. Sundman. — KTH, 2008. — 61.4 Mb.
140. Hallstedt, B. Thermodynamic models for crystalline phases. Composition dependent models for volume, bulk modulus and thermal expansion [Text] / B. Hallstedt, N. Dupin, M. Hillert [et al.] // *Calphad*. — 2007. — Vol. 31, No. 1. — P. 28-37.
141. Hallstedt, B. Thermodynamic assessment of the Al-Li system [Text] / B. Hallstedt, O. Kim // *Int. J. Mater. Res.* — 2007. — Vol. 98, No. 10. — P. 961-969.
142. Saulov, D. N. Proof of the equivalence of the Hillert analytical method and the method of orthogonal projection (Short report) [Text] / D. N. Saulov // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. — 2008. — Vol. 32. — P. 608–609.
143. Kaufman, L. Calculation of the binary phase diagrams of iron, chromium, nickel and cobalt [Text] / L. Kaufman, H. Nesor // *Z. Metallkd.* — 1973. — Bd. 64. — S. 249–257.
144. Kohler, F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines Ternary Systems [Text] / F. Kohler // *Monatsh. Chem.* — 1960. — Bd. 91. — S. 738-740.
145. Toop, G. W. Prediction ternary activities using binary data [Text] / G. W. Toop // *Trans. Met. Soc. AIME*. — 1965. — Vol. 233. — P. 850-855.
146. TCCS (Thermo-Calc® Classic version S) User's Guide [electronic resource] / ed. P. Shi, B. Sundman. — Stockholm : Thermo-Calc® Software AB, 2010. — 509 p.
147. Chou, K.-C. A General solution model for predicting ternary thermodynamic properties [Text] // K.-C. Chou. — *CALPHAD*. — 1995. — Vol. 19, No. 3. — P. 315–325.
148. Spenser, P. J. The prediction of the thermodynamic properties of ternary metallic solutions from binary alloy data [Text] / P. J. Spenser, F. H. Hayes, O. Kubaschewski // *Rev. Chim. minerale*. — 1972. — T. 9. — P. 13–29.
149. Ansara, I. Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams [Text] / I. Ansara // *Internat. Met. Rev.* — 1979. — Vol. 1. — P. 20–52.
150. Thermo-Calc®-Academic (Version 4.0.0.4674) [electronic resource]. — Software package (235 Mb). — Thermo-Calc® Software AB. — Stockholm, 2009.
151. Калмыков, К. Б. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный анализ неорганических материалов [Текст] : Методическое пособие для студентов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (на примере сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP) / К. Б. Калмыков, Н. Е. Дмитриева. — Москва, 2014. — 60 с.
152. STOE WinXPOW. Version 2.24 [electronic resource]. — Software package (10.2 Mb). — STOE & Cie GmbH : Darmstadt, 2009.

153. Rodriguez-Carvajal, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis [Text] / J. Rodriguez-Carvajal // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France. – 1990. – P. 127.
154. Favre-Nicolin, V. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction [Text] / V. Favre-Nicolin, R. Cerny // J. Appl. Cryst. – 2002. – Vol. 35. – P. 734-743.
155. Berar, J. F. ESDs and estimated probable-error obtained in Rietveld refinements with local correlations [Text] / J. F. Berar, P. Lelann // J. Appl. Crystallogr. – 1991. – Vol. 24, No. Pt1. – P. 1-5.
156. Zlokazov, V. B. MRJA: A program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra [Text] / V. B. Zlokazov, V. V. Chernyshev // J. Appl. Crystallogr. – 1992. – Vol. 25(3). – P. 447-451.
157. Rodriguez-Carvajal, J. An introduction to the program FullProf 2000 (Version July 2001) [Text] / J. Rodríguez-Carvajal // Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France, 2001. P. 139.
158. K. Brandenburg, DIAMOND. Release 3.2k [electronic resource]. — Software package (4.20 Mb). — Crystal Impact GmbH. — Bonn, Germany, 2005.
159. Sheldrick, G. M. SHELXS-97 and SHELXL-97 [electronic resource]. — Univ. of Göttingen. — Göttingen, Germany, 1997.
160. Schmid-Fetzer, R. Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion [Text] / R. Schmid-Fetzer, D. Andersson, P. Y. Chevalier [et al.] // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. — 2007. — Vol. 31. — P. 38–52.
161. Сомер, Ф. Модель ассоциатов в теории жидких сплавов [Текст] / Ф. Сомер // Диаграммы фаз в сплавах Л. Беннета, Т. Массальского, Б. Гиссена ; пер. с англ. А. Я. Бельского. — М. : Мир, 1986. — 272 с., 2500 экз.
162. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия [Текст] / О. Кубашевский, С. Б. Олкокк ; под ред. Л. А. Шварцмана ; пер. с англ. В. Н. Львовой, С. А. Маслова. — М. : Металлургия, 1982. — 392 с., 2400 экз.
163. Eaton, J. W. GNU Octave Ver. 4.0.0 manual: a high level interactive language for numerical computations / J. W. Eaton, D. Bateman, S. Hauberg [et al.] — 2015. — xiv, 950 p.
164. Schmetterer, C. Cu-Ni-Sn: A Key System for Lead-Free Soldering [Text] / C. Schmetterer, H. Flandorfer, Ch. Luef [et al.] // Journal of Electronic Materials. — 2009. — Vol. 38(1). — P. 10-24.



165. Wang, Ch.-H. Isothermal Section of the Ternary Sn-Cu-Ni System and Interfacial Reactions in the Sn-Cu/Ni Couples at 800 °C [Text] / Ch.-H. WANG, S.-W. CHEN // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2003. – Vol. 34A. – P. 2281-2287.

166. Karlsen, O. B. The Ternary System Au-Cu-Sn [Text] / O. B. Karlsen, A. Kjekshus, E. Roest // Acta Chem. Scand. – 1992. – Vol. 46. – P. 147-156.

167. Yen, Y.-W. Investigation of the Phase Equilibria of Sn-Cu-Au Ternary and Ag-Sn-Cu-Au Quaternary Systems and Interfacial Reactions in Sn-Cu/Au Couples [Text] / Y.-W. Yen, Ch.-Ch. Jao, H.-M. Hsiao [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2007. – Vol. 36(2). – P. 147-158.

168. Kuznetsov, V. N. The Ag–Pd–Sn and Au–Cu–Sn systems: hard cases for polynomial model? [Text] / V. N. Kuznetsov, E. G. Kabanova // CALPHAD XLIII. International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. June 1st-6th, 2014. Changsha, China. Program and Abstracts Booklet. — Changsha, China, 2014. — P. 36.

## VII. ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П-1. Параметры моделей фаз системы Pd–Cu–Sn, подобранные в настоящей работе

### L: модель (Cu,Pd,Pd<sub>2</sub>Sn,Sn)

$${}^0L_{Cu,Pd_2Sn}^L = -14000$$

### $\alpha$ : модель (Cu,Pd,Sn)

$${}^0L_{Cu,Pd,Sn}^\alpha = -167300 + 100 \cdot T$$

$${}^1L_{Cu,Pd,Sn}^\alpha = -1027410 + 333 \cdot T$$

$${}^2L_{Cu,Pd,Sn}^\alpha = +800000$$

### $\beta$ -CuPd/ $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Sn: модель (Cu,Pd,Sn)<sub>0,25</sub>(Cu,Pd,Sn)<sub>0,25</sub>(Cu,Pd,Sn)<sub>0,25</sub>(Cu,Pd,Sn)<sub>0,25</sub>

$$u_{PdSn} = +4742,6$$

$$v_{PdSn} = +2425,4$$

$${}^0L_{Pd:Sn}^{A2} = -180800 + 27 \cdot T$$

$${}^1L_{Pd:Sn}^{A2} = -180800 + 27 \cdot T$$

$${}^0L_{Cu,Pd:Sn}^{A2} = -75440 + 117 \cdot T$$

$${}^1L_{Cu,Pd:Sn}^{A2} = -350000$$

$${}^2L_{Cu,Pd:Sn}^{A2} = -452800 + 133 \cdot T$$

### $\xi$ -Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>: модель (Cu,Pd)<sub>0,769</sub>(Sn)<sub>0,231</sub>

$${}^0G_{Cu:Sn}^{\xi-Cu_{10}Sn_3} = 0,769 \cdot GHSERCU^7 + 0,231 \cdot GHSERSN - 6382 - 2,048 \cdot T$$

$${}^0G_{Pd:Sn}^{\xi-Cu_{10}Sn_3} = 0,769 \cdot GHSERPD + 0,231 \cdot GHSERSN - 38200 + 30 \cdot T$$

$${}^0L_{Cu,Pd:Sn}^{\xi-Cu_{10}Sn_3} = -65000 + 10 \cdot T$$

### $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn: модель (Cu,Pd)<sub>0,75</sub>(Sn)<sub>0,25</sub>

$${}^0G_{Cu:Sn}^{\varepsilon-Cu_3Sn} = 0,75 \cdot GHSERCU + 0,25 \cdot GHSERSN - 8113 - 0,533 \cdot T$$

$${}^0G_{Pd:Sn}^{\varepsilon-Cu_3Sn} = 0,75 \cdot GHSERPD + 0,25 \cdot GHSERSN - 57730 + 30 \cdot T$$

$${}^0L_{Cu,Pd:Sn}^{\varepsilon-Cu_3Sn} = -33500$$

<sup>7</sup> Для меди и палладия за стандартное состояние принята их ГЦК-модификация (A1), для олова – ГЦТ-модификация (A5).

**Pd<sub>3</sub>Sn: модель (Cu<sub>4</sub>,Pd<sub>3</sub>Sn)**

$${}^0G_{Cu_4}^{Pd_3Sn} = 4 \cdot GHSERCU + 500$$

$${}^0G_{Pd_3Sn}^{Pd_3Sn} = 3 \cdot GHSERPD + GHSERSN - 235906 + 38,5912 \cdot T$$

**Pd<sub>2</sub>Sn: модель (Cu<sub>3</sub>,Pd<sub>2</sub>Sn)**

$${}^0G_{Cu_3}^{Pd_2Sn} = 3 \cdot GHSERCU + 10000$$

$${}^0G_{Pd_2Sn}^{Pd_2Sn} = 2 \cdot GHSERPD + GHSERSN - 192664,5 + 33,8517 \cdot T$$

 **$\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn: модель (Cu,Pd)(Sn)(Cu,Pd,Va)**

$${}^0G_{Cu:Sn:Pd}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = GHSERCU + GHSERPD + GHSERSN - 100000$$

$${}^0G_{Pd:Sn:Cu}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = GHSERCU + GHSERPD + GHSERSN - 90000$$

$${}^0L_{Cu,Pd:Sn:Va}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = -30000$$

$${}^0L_{Cu,Pd:Sn:Pd}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = -10000$$

$${}^0L_{Cu:Sn:Pd,Va}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = -117300 + 100 \cdot T$$

$${}^0L_{Pd:Sn:Cu,Pd}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = -10000$$

 **$\tau_1$ : модель (Cu<sub>5</sub>,Pd<sub>4</sub>Sn)**

$${}^0G_{Cu_5}^{\tau_1} = 5 \cdot GHSERCU + 6000$$

$${}^0G_{Pd_4Sn}^{\tau_1} = 4 \cdot GHSERPD + GHSERSN - 247850 + 38,5912 \cdot T$$

$${}^0L_{Cu_5,Pd_4Sn}^{\tau_1} = -70000$$

$${}^1L_{Cu_5,Pd_4Sn}^{\tau_1} = +270000$$

 **$\tau_2$ : модель (Cu,Pd)<sub>0,75</sub>(Sn)<sub>0,25</sub>**

$${}^0G_{Cu:Sn}^{\tau_2} = 0,75 \cdot GHSERCU + 0,25 \cdot GHSERSN + 1500 - 2 \cdot T$$

$${}^0G_{Pd:Sn}^{\tau_2} = 0,75 \cdot GHSERPD + 0,25 \cdot GHSERSN - 58000 + 10 \cdot T$$

$${}^0L_{Cu,Pd:Sn}^{\tau_2} = -26500$$

$${}^1L_{Cu,Pd:Sn}^{\tau_2} = +9000$$

Таблица П-2. Параметры моделей фаз системы Pd–Au–Sn, подобранные в настоящей работе

**L: модель (Au,Pd,Pd<sub>2</sub>Sn,Sn)**

$${}^0L_{Au,Pd_2Sn}^L = -6840$$

**$\alpha$ : модель (Au,Pd,Sn)**

$${}^0L_{Au,Pd,Sn}^\alpha = -375000 + 260 \cdot T$$

$${}^1L_{Au,Pd,Sn}^\alpha = -530000 + 180 \cdot T$$

$${}^2L_{Au,Pd,Sn}^\alpha = +520000$$

**$\xi$ : модель модель (Au,Pd,Sn)**

$${}^0L_{Au,Pd}^\xi = -20000$$

$${}^0L_{Pd,Sn}^\xi = -200000 + 51 \cdot T$$

$${}^1L_{Pd,Sn}^\xi = -125000,9 + 7 \cdot T$$

$${}^0L_{Au,Pd,Sn}^\xi = -450000 + 200 \cdot T$$

$${}^1L_{Au,Pd,Sn}^\xi = -450000 + 200 \cdot T$$

$${}^2L_{Au,Pd,Sn}^\xi = +300000$$

**Pd<sub>3</sub>Sn: модель (Au<sub>4</sub>,Pd<sub>3</sub>Sn)**

$${}^0G_{Au_4}^{Pd_3Sn} = 4 \cdot GHSERAU^8 + 500$$

$${}^0G_{Pd_3Sn}^{Pd_3Sn} = 3 \cdot GHSERPD + GHSERSN - 235906 + 38,5912 \cdot T$$

$${}^0L_{Au_4,Pd_3Sn}^{Pd_3Sn} = +31000 - 33 \cdot T$$

**Pd<sub>2</sub>Sn: модель (Au<sub>3</sub>,Pd<sub>2</sub>Sn)**

$${}^0G_{Au_3}^{Pd_2Sn} = 3 \cdot GHSERAU + 10000$$

$${}^0G_{Pd_2Sn}^{Pd_2Sn} = 2 \cdot GHSERPD + GHSERSN - 192664,5 + 33,8517 \cdot T$$

$${}^0L_{Au_3,Pd_2Sn}^{Pd_2Sn} = +430367 - 233 \cdot T$$

$${}^1L_{Au_3,Pd_2Sn}^{Pd_2Sn} = +331533 - 67 \cdot T$$

---

<sup>8</sup> Для золота и палладия за стандартное состояние принята их ГЦК-модификация (A1), для олова – ГЦТ-модификация (A5).

**$\gamma$ -Pd<sub>2-x</sub>Sn: модель (Au,Pd)(Sn)(Pd,Va)**

$${}^0G_{Au:Sn:Pd}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = GHSERAU + GHSERPD + GHSERSN - 126530 + 24,9 \cdot T$$

$${}^0L_{Au,Pd:Sn:Va}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = -76280 + 66 \cdot T$$

$${}^0L_{Au,Pd:Sn:Pd}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = -7270 - 10 \cdot T$$

$${}^0L_{Au:Sn:Pd, Va}^{\gamma-Pd_{2-x}Sn} = +6000$$

 **$\tau_1$ : модель (Au<sub>5</sub>,Pd<sub>4</sub>Sn)**

$${}^0G_{Au_5}^{\tau_1} = 5 \cdot GHSERAU + 6000$$

$${}^0G_{Pd_4Sn}^{\tau_1} = 4 \cdot GHSERPD + GHSERSN - 247850 + 38,5912 \cdot T$$

$${}^0L_{Au_5, Pd_4Sn}^{\tau_1} = +90000$$

$${}^1L_{Au_5, Pd_4Sn}^{\tau_1} = +250000$$