

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.017.13 + 554.016.2

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

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

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

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

\*e-mail: kabanovaeg@gmail.com

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 25.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Фазовые равновесия в тройной системе Ag–In–Pd изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального (МРСА) и рентгенофазового (РФА) методов анализа. Установлена растворимость третьих компонентов в двойных фазах систем Ag–In и In–Pd, а также границы существования (от 4 до 17.5 ат. % Ag при 25 ат. % In) и кристаллическая структура (Al<sub>3</sub>Ti) тройного соединения τ. По полученным в настоящей работе и литературным экспериментальным результатам выполнен новый термодинамический расчет системы Ag–In–Pd. Достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными как по фазовым равновесиям, так и по термодинамическим свойствам фаз системы. Корректность полученного описания дополнительно подтверждена хорошей сходимостью результатов расчета с результатами ДСК/ДТА исследования трех образцов, которые в оптимизацию не включались.

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

DOI: 10.31857/S0044453723010235, EDN: BCRZNU

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

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

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

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

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

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

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

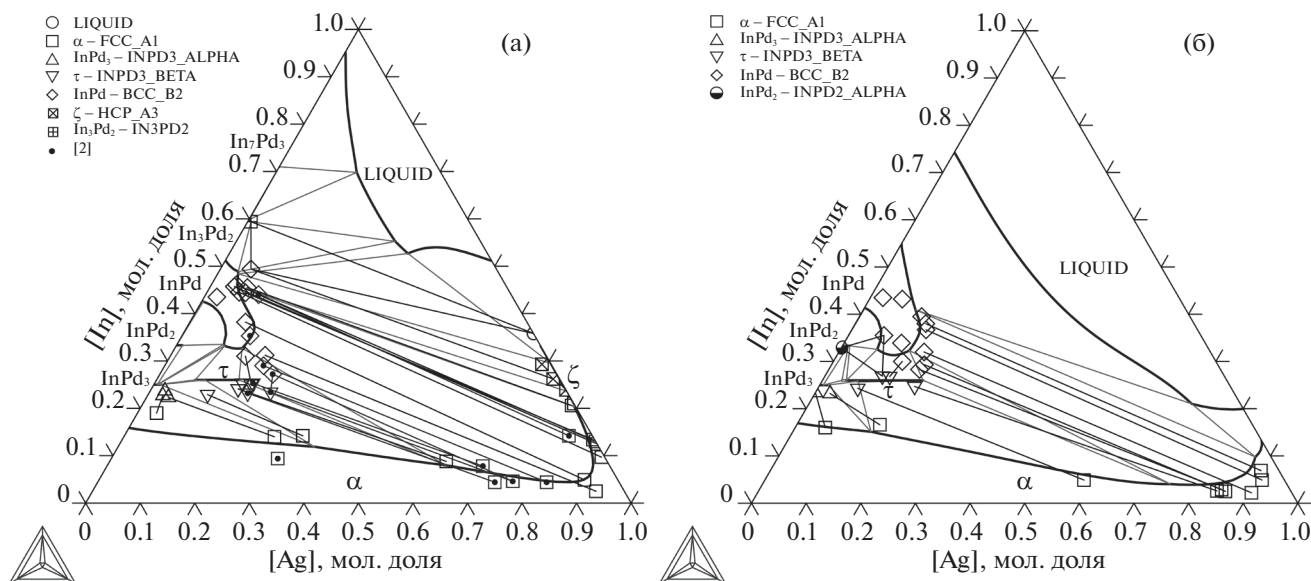


Рис. 1. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–In–Pd при 500°C (а) и 800°C (б) в сравнении с экспериментальными данными, полученными в настоящем исследовании и в [2].

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

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

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

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Экспериментальные исследования фазовых равновесий

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

Установлено, что в интерметаллидах  $\text{InPd}_2$  и  $\text{In}_3\text{Pd}_5$  серебро практически не растворяется. Область гомогенности эквиатомной фазы  $\text{InPd}$  направлена вдоль изоконцентрации 50 ат. % и максимальное содержание серебра в ней при обоих температурах составляет ~17 ат. %. Следует отметить, что в работе [3] при 500°C растворимость серебра в  $\text{InPd}$  несколько больше (~20 ат.).

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

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

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

На изоконцентрате ~25 ат. % In до 18 ат. % Ag существуют две фазы – твердый раствор на основе низкотемпературной модификации  $\text{InPd}_3$  и тройная фаза  $\tau$ . Стоит отметить, что обе эти фазы имеют родственные кристаллические структуры и из-за близости факторов рассеяния рентгеновского излучения атомами палладия, серебра и индия рентгенограммы этих соединений идентичны и соответствуют структурному типу индия. Кольман и Риттер [9] показали, что в сплавах Pd с переходными металлами тетрагональные сверхструктуры к ГЦК-решетке ( $\text{CuAu}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ) можно различить рентгенографически по отношению  $c/a$  гранецентрированной тетрагональной ячейки или субъячейки структуры.

Найденные в настоящей работе значения  $c/a$  приведены в табл. 3. Видно, что при содержании серебра до 4 ат. %  $c/a$  равно 0.94, что соответствует фазе на основе низкотемпературной модификации  $\text{InPd}_3$  со структурой  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . При содержании серебра от 7 до 18 ат. % отношение параметров тетрагональной субъячейки  $c/a$  имеет значение 0.88. Такое значение соответствует структурному

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

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

<sup>a</sup> Количество фазы в образце недостаточно для определения ее точного состава.

<sup>b</sup> Закристаллизовавшаяся жидкость.

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

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

<sup>a</sup> Недостаточная интенсивность пиков для определения параметров решетки.

типу Al<sub>3</sub>Ti, предложенному [9, 10] для высокотемпературной модификации InPd<sub>3</sub>. Таким образом, можно утверждать, что на изоконцентрате 25 ат. % In при содержании серебра от ~7 до 18 ат. % существует тройная фаза  $\tau$  со структурой Al<sub>3</sub>Ti.

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

ружены сверхструктурные линии, которые позволили определить кристаллическую структуру тройной фазы как структуру VRh<sub>2</sub>Sn [11]. Эта структура является результатом дополнительного упорядочения структуры Al<sub>3</sub>Ti.

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

**Таблица 3.** Значение отношения параметров ячейки  $c/a$  для фаз  $\text{InPd}_3$  и  $\tau$  системы  $\text{Ag-In-Pd}$  (образцы отжигались при  $500^\circ\text{C}$ )

№	Фаза	Состав фазы, ат. %	$c/a$
1	$\text{InPd}_3$	Ag2.8 In22.7 Pd74.5	0.94
2	$\text{InPd}_3$	Ag4 In22.3 Pd73.7	0.94
3	$\tau$	Ag9.9 In23.9 Pd66.2	0.88
4	$\tau$	Ag16 In24 Pd60	0.87
8	$\tau$	Ag16.1 In25.3 Pd58.6	0.88
9	$\tau$	Ag17.8 In25.1 Pd57.1	0.87
13	$\tau$	Ag17.2 In25.4 Pd57.4	0.87
14	$\text{InPd}_3$	Ag2.7 In23.7 Pd73.6	0.93

**Таблица 4.** Результаты ДТА исследований образцов системы  $\text{Ag-In-Pd}$ , отожженных при  $500^\circ\text{C}$

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

одной из конод равновесия фазы  $\text{InPd}$  с ГЦК-твердым раствором на основе серебра.

*Термодинамическое моделирование фазовых равновесий*

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

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

**Модели интерметаллических соединений.** Поскольку экспериментально было установлено, что серебро практически не растворяется в соединениях  $\text{InPd}_2$  и  $\text{In}_3\text{Pd}_5$ , а растворимость палладия в фазе  $\zeta$  системы  $\text{Ag-In}$  не превышает 2 ат. %, при термодинамическом моделировании тройной системы  $\text{Ag-In-Pd}$  растворимость третьего компо-

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

Фаза  $\text{InPd}_3$ , со структурой  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , растворимость серебра в которой составляет не менее 4 ат. %, описывалась двухподрешеточной моделью  $(\text{Ag,Pd})_{0.75}(\text{In})_{0.25}$ . Для воспроизведения экспериментально установленной области гомогенности фазы  $\text{InPd}$ , направленной к стороне  $\text{Ag-Pd}$  по изоконцентрате палладия, использовалась двухподрешеточная модель  $(\text{Ag,In,Pd})_{0.5}(\text{Pd,Va})_{0.5}$ .

Для описания тройной фазы  $\tau$  со структурой  $\text{Al}_3\text{Ti}$  использовалась модель  $(\text{Ag,Pd})_{0.74}(\text{In,Pd})_{0.26}$ , предложенная [14] для высокотемпературной модификации фазы  $\text{InPd}_3$ , несмотря на то, что модель дает смещение области существования этой фазы от экспериментально установленной на 1 ат. %.

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

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

**Расчет системы  $\text{Ag-In-Pd}$ .** Первоначально параметры моделей фаз подбирались под фазовые границы при каждой температуре,  $500$  и  $800^\circ\text{C}$ , отдельно, затем определялись параметры  $a$  и  $b$  в выражении  $L_{\text{ABC}}^i = a_{\text{ABC}}^i + b_{\text{ABC}}^i T$ . В заключение, в модуле PARROT пакета Thermo-Calc проводилась общая оптимизация системы.

Несмотря на использование нового термодинамического описания системы  $\text{Ag-Pd}$  [13], при высоких температурах ( $1000-1100^\circ\text{C}$ ) в богатой серебром части диаграммы наблюдалась тенденция к появлению области фиктивного расслоения ГЦК-фазы. Для ее устранения пришлось, во-первых, присвоить параметрам тройных взаимодействий в  $\alpha$ -фазе достаточно высокие по модулю значения, а во-вторых, при окончательной оптимизации системы несколько понизить веса равновесий  $\alpha + \text{InPd}$ .

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

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

Фаза	Параметр	Значение, Дж/моль
Расплав (LIQUID)	Модель (Ag, In, Pd)	
	${}^0L_{\text{Ag, In, Pd}}$	$-210999 + 167.1T$
	${}^1L_{\text{Ag, In, Pd}}$	$+8187 - 162T$
$\alpha$ (FCC_A1)	Модель (Ag, In, Pd)(Va)	
	${}^0L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$-643369 + 554.28T$
	${}^1L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$+700000$
InPd (BCC_B2)	Модель (Ag, In, Pd) $_{0.5}$ (Pd, Va) $_{0.5}$	
	${}^2L_{\text{Ag, In, Pd: Va}}$	$-640199 + 202.68T$
	$G_{\text{Ag: Va}}$	$+1000 + 0.5 \text{ GBCCAG}$
$\alpha\text{InPd}_3$	$G_{\text{Ag: Pd}}$	$+23000 + 0.5 \text{ GBCCAG} + 0.5 \text{ GBCCPD}$
	${}^0L_{\text{Ag, In: Pd}}$	$-89783 + 10.85T$
	${}^0L_{\text{Ag, Pd: Pd}}$	$-44596T$
	Модель (In) $_{0.25}$ (Ag, Pd) $_{0.75}$	
$\tau$ ( $\beta\text{InPd}_3$ )	${}^0L_{\text{In: Ag, Pd}}$	$-20000$
	Модель (In, Pd) $_{0.26}$ (Ag, Pd) $_{0.74}$	
	$G_{\text{In: Pd}}$	$-53227 + 13.154T + 0.26 \text{ GHSERIN} + 0.74 \text{ GHSERPD}$
	$G_{\text{In: Ag}}$	$+2000 + 0.26 \text{ GHSERIN} + 0.74 \text{ GHSERAG}$
	$G_{\text{Pd: Pd}}$	$+100 + \text{ GHSERPD}$
	$G_{\text{Pd: Ag}}$	$+100 + 0.26 \text{ GHSERPD} + 0.74 \text{ GHSERAG}$
	${}^0L_{\text{In: Ag, Pd}}$	$-38584 + 8T$
	${}^0L_{\text{In, Pd: Pd}}$	$-1072$

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

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

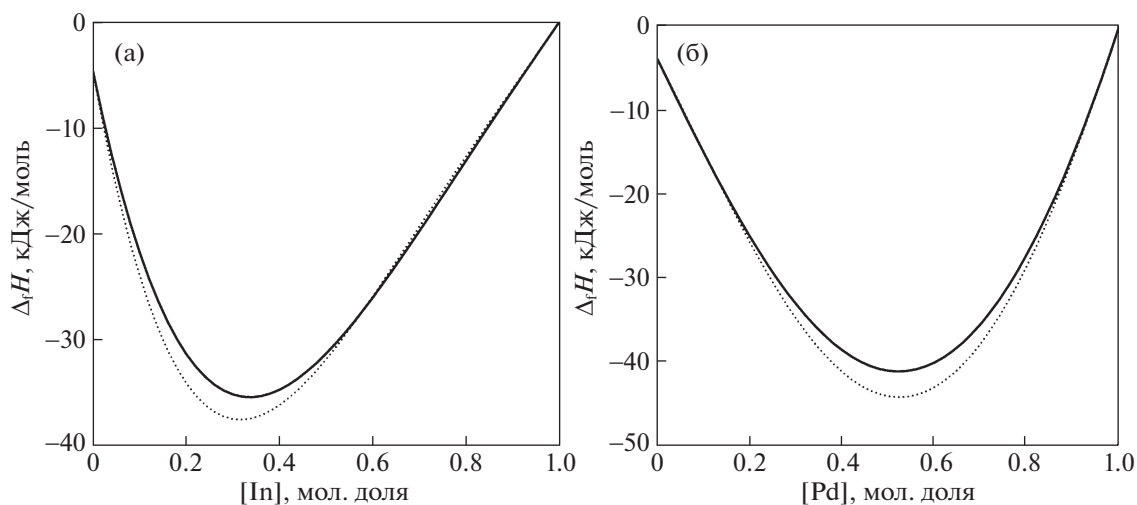


Рис. 2. Энтальпия образования расплава, рассчитанная по разрезам (а) Pd<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>–In, (б) Ag<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>–Pd. Пунктир – параметры [4], сплошная линия – параметры, полученные в настоящей работе.

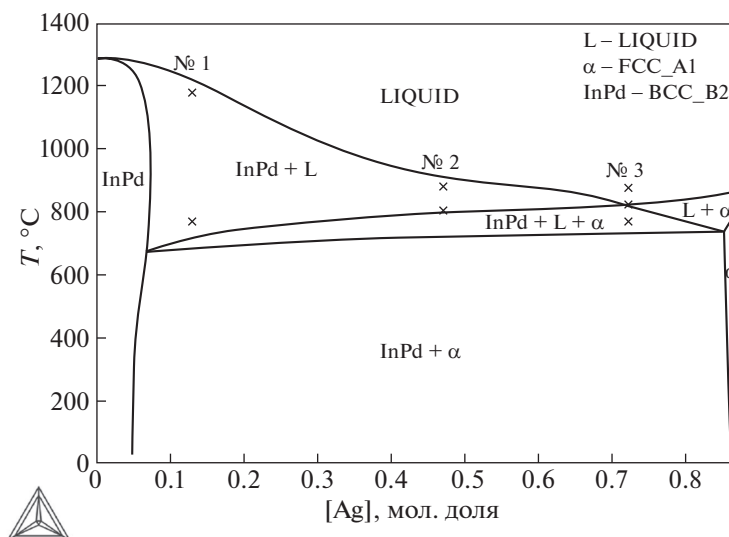


Рис. 3. Рассчитанный политермический разрез системы Ag–In–Pd между составами In13Ag87–In47Pd53 (крестиками показаны данные ДТА).

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

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

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

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

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

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

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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



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