

УДК 546.831.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Nb–Zr–N

© 2022 г. А. Л. Восков¹, И. А. Ковалев²*, Г. П. Кочанов², А. В. Шокодько²,
А. И. Огарков², С. С. Стрельникова², А. С. Чернявский², К. А. Солнцев^{1, 2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 12.02.2022 г.

Предложена термодинамическая модель конденсированных фаз в тройной системе Nb–Zr–N при 298–3000 К, основанная как на имеющихся экспериментальных данных, так и на существующих моделях бинарных подсистем Nb–Zr, Nb–N и Zr–N. Полученная модель согласуется с имеющейся субсолидусной фазовой диаграммой системы Nb–Zr–N, а также позволяет оценивать фазовые равновесия с участием жидкой фазы.

Ключевые слова: цирконий, ниобий, азот, фазовые диаграммы, термодинамические модели, растворы, ликвидус

DOI: 10.31857/S0002337X22050116

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе ниобия имеют практическое значение из-за своей тугоплавкости, жаропрочности, сверхпроводящих свойств. Тройная система ниобий–цирконий–азот представляет интерес для синтеза твердой и стойкой к окислению керамики, защитных нитридных покрытий, упрочнения сплавов ниобия введением в них нитридов и т. п. [1]. Для тройной системы Nb–Zr–N получена субсолидусная фазовая диаграмма [2, 3], а также измерены температура и состав эвтектики в квазибинарной подсистеме Nb–ZrN [4]. В литературе не описана термодинамическая модель тройной системы Nb–Zr–N.

Для тройной системы Nb–Zr–N имеются фазовые диаграммы всех ее двойных подсистем – Nb–Zr, Nb–N и Zr–N, рассчитанные на основе термодинамических моделей присутствующих в ней фаз в них, т. е. полученные с помощью подхода CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [5]. Во всех этих моделях использовались термодинамические свойства полиморфных модификаций простых веществ из SGTE Unary Database 5.0 [6]. Согласно этой базе данных, у циркония имеются две полиморфные модификации: α -Zr и β -Zr с кристаллическими решетками ГПУ (*hcp*) и ОЦК (*bcc*) соответственно. Температура перехода

α -Zr– β -Zr – 1139.45 К, температура плавления β -Zr – 2127.85 К. У ниобия – одна полиморфная модификация с ОЦК-решеткой и $T_{пл} = 2750$ К.

Литературные данные по термодинамическим свойствам фаз в тройной системе Nb–Zr–N весьма неполны. Так, в работе [2] получили субсолидусную фазовую диаграмму системы Nb–Zr–N, которая приведена в обзорных работах [1, 3]. На ней присутствуют равновесия Nb–Nb₂N– β -Zr, Nb–Nb₂N–(Nb,Zr)N и Nb–ZrN, а тройные соединения отсутствуют. Все фазы системы Nb–Zr–N приведены в табл. 1.

Также изучены квазибинарные подсистемы NbN–ZrN и Nb–ZrN. Согласно данным [7, 8], мононитриды ниобия NbN и циркония ZrN с ГЦК-решеткой неограниченно растворяются друг в друге, хотя в [3] на основе параметров ячеек твердых растворов предсказывается появление расслаивания при $T < 775$ К. Квазибинарная система Nb–ZrN изучалась в работе [4], в ней была найдена эвтектика с $x(\text{ZrN}) = 10.1\text{--}10.6$ мол. % и $T_{пл} = 2703$ К (2430°C).

Термодинамическая модель системы Nb–Zr и ее расчетная фазовая диаграмма предложены в работе [9]. В ней есть три фазы: расплав, твердые растворы с ОЦК- и ГПУ-решетками. В ОЦК-рас-

Таблица 1. Фазы, кристаллические решетки и термодинамические модели подрешеток в системе Nb–Zr–N

Фаза	Кристаллическая решетка	Модель подрешеток
<i>liq</i> (расплав)	–	(Nb,Zr,N)
A-Zr	<i>hcp</i> (ГПУ)	(Nb,Zr) ₁ (N,V) _{0,5}
Nb ₂ N	<i>hcp</i> (ГПУ)	(Nb,Zr) ₁ (N,V) _{0,5}
(Nb, β-Zr)	<i>bcc</i> (ОЦК)	(Nb,Zr) ₁ (N,V) ₃
(Nb, Zr)N _x	<i>fcc</i> (ГЦК)	(Nb,Zr) ₁ (N,V) ₁
N ₂ (газ)	–	–

творе появляется расслаивание при $T < 1259$ К. Температура появления жидкой фазы в этой двойной системе – 2041 К, $x_{Zr} = 0.81$. В ГПУ-растворе имеется ограниченная взаимная растворимость Nb в Zr и Zr в Nb. В жидкости расслаивания не наблюдается.

Термодинамическая модель системы Nb–N и ее расчетная фазовая диаграмма предложены в работе [10]. В ней есть четыре фазы: расплав, твердый раствор азота в ниобии, а также соединения Nb₂N и NbN с областями нестехиометрии. При $p(N_2) = 1$ бар нитрид Nb₂N с ГПУ-решеткой инконгруэнтно плавится при 2858 К с выделением N₂, а нитрид NbN с ГЦК-решеткой разлагается при 2343 К на азот и NbN.

Термодинамическая модель системы Zr–N и ее расчетная фазовая диаграмма предложены в работе [11]. Она основана на модели, полученной ранее [12]. В этой бинарной подсистеме имеется только одно соединение – нитрид циркония ZrN с ГЦК-решеткой и областью нестехиометрии. При $p(N_2) = 1$ бар и $T = 3299$ К это соединение имеет состав $x_{Zr} = 0.48$ и инконгруэнтно плавится.

Целью настоящей работы является расчет и построение термодинамической модели тройной системы Nb–Zr–N на основе имеющихся моделей ее бинарных подсистем Nb–Zr, Nb–N, Zr–N.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

При экстраполяции термодинамических моделей фаз в двойных подсистемах считалось, что нитриды ниобия и циркония NbN и ZrN с кристаллической решеткой ГЦК (*fcc*) неограниченно растворимы друг в друге во всем интервале температур. Также учитывалось, что температура эвтектического плавления в системе Nb–ZrN составляет 2703 К.

Мольная энергия Гиббса жидкой фазы описывалась полиномами Редлиха–Кистера следующим образом:

$$G_m^{liq}(x, T) = x_{Nb}^0 G_{Nb}^{liq}(T) + x_{Zr}^0 G_{Zr}^{liq}(T) + x_N^0 G_{Zr}^{liq}(T) + RT(x_{Nb} \ln x_{Nb} + x_{Zr} \ln x_{Zr} + x_N \ln x_N) + x_{Nb}x_{Zr}({}^0L_{Nb,Zr}^{liq} + {}^1L_{Nb,Zr}^{liq}(x_{Nb} - x_{Zr})) + x_{Nb}x_N({}^0L_{Nb,N}^{liq} + {}^1L_{Nb,N}^{liq}(x_{Nb} - x_N)) + x_{Zr}x_N({}^0L_{Zr,N}^{liq} + {}^1L_{Zr,N}^{liq}(x_{Zr} - x_N)) + x_{Nb}x_{Zr}x_N {}^0L_{Nb,Zr,N}^{liq},$$

где $G_X^{liq}(T)$ – энергии Гиббса образования жидких простых веществ (параметры стабильности) из [6], R – универсальная газовая постоянная, x – мольные доли компонентов, ${}^iL^{liq}$ – параметры избыточной энергии Гиббса. Из этих параметров только значение ${}^0L_{Nb,Zr,N}^{liq}$ оптимизировалось в данной работе.

Все твердые растворы в тройной системе Nb–Zr–N описывались с помощью модели подрешеток (Nb,Zr)₁(N,V)_a, энергия Гиббса для которой выглядит следующим образом:

$$G^\phi(y, T, a) = y_{Nb}y_N {}^0G_{Nb:N}^\phi(T) + y_{Zr}y_N {}^0G_{Zr:N}^\phi(T) + y_{Zr}y_V {}^0G_{Zr}^\phi(T) + y_{Nb}y_V {}^0G_{Nb}^\phi(T) + RT(y_{Nb} \ln y_{Nb} + y_{Zr} \ln y_{Zr} + ay_N \ln y_N + ay_V \ln y_V) + y_{Nb}y_Ny_V({}^0L_{Nb:N,V}^\phi + {}^1L_{Nb:N,V}^\phi(y_N - y_V)) + y_{Zr}y_Ny_V({}^0L_{Zr:N,V}^\phi + {}^1L_{Zr:N,V}^\phi(y_N - y_V)) + y_{Nb}y_{Zr}({}^0L_{Nb,Zr}^\phi + {}^1L_{Nb,Zr}^\phi(y_{Nb} - y_{Zr})) + y_{Nb}y_{Zr}y_N {}^0L_{Nb,Zr,N}^\phi,$$

где a – емкость второй подрешетки, ϕ – название фазы, ${}^0G_{X:Y}^\phi$ – энергии Гиббса образования предельных составов (параметры стабильности), ${}^iL^{liq}$ – параметры избыточной энергии Гиббса, V – вакансии, y – мольные доли составляющих в подрешетках. Параметр тройного взаимодействия ${}^0L_{Nb,Zr,N}^\phi$ использовался только для $\phi = fcc$, т. е. для смешанного нитрида (Nb,Zr)N_x. В случае α -Zr и Nb₂N $a = 0.5$, для β -Zr и Nb $a = 3$, для NbN и ZrN $a = 1$.

При этом для α -Zr и Nb_2N было использовано не только одно значение a , но и единый набор параметров модели. Более подробное описание модели подрешеток можно найти в обзорной работе [13].

Выражение для $G^\phi(y, T, a)$ приведено на моль составляющих (в т. ч. вакансий), а не на моль компонентов, переход к энергии Гиббса на моль компонентов требует пересчета. Мольные доли составляющих в подрешетках легко выразить через мольные доли компонентов x_{Nb} , x_{Zr} и x_{N} . Для этого сначала найдем количества компонентов в растворе $(\text{Nb,Zr})_1(\text{N}, V)_a$ с известным составом:

$$n_{\text{Nb}} = y_{\text{Nb}}; \quad n_{\text{Zr}} = y_{\text{Zr}}; \quad n_{\text{N}} = ay_{\text{N}}.$$

Суммарное число компонентов с учетом того, что $y_{\text{Nb}} + y_{\text{Zr}} = 1$,

$$n_{\Sigma} = n_{\text{Nb}} + n_{\text{Zr}} + n_{\text{N}} = 1 + ay_{\text{N}}.$$

Теперь запишем систему уравнений, связывающую x и y , и решим ее

$$\begin{cases} x_{\text{Nb}} = \frac{n_{\text{Nb}}}{n_{\Sigma}} = \frac{y_{\text{Nb}}}{1 + ay_{\text{N}}} \\ x_{\text{N}} = \frac{n_{\text{N}}}{n_{\Sigma}} = \frac{ay_{\text{N}}}{1 + ay_{\text{N}}} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y_{\text{Nb}} = \frac{x_{\text{Nb}}}{1 - x_{\text{N}}} \\ y_{\text{N}} = \frac{x_{\text{N}}}{a(1 - x_{\text{N}})} \end{cases}.$$

Полученные соотношения дают возможность перейти от энергии Гиббса на моль составляющих подрешеток $G^\phi(y, T, a)$ к энергии Гиббса на моль компонентов $G_m^\phi(x, T, a)$:

$$G_m^\phi(x, T, a) = \frac{G^\phi(y, T, a)}{n_{\Sigma}(y, a)} = \frac{G^\phi(y, T, a)}{1 + ay_{\text{N}}}.$$

Для воспроизведения фазовых диаграмм бинарных подсистем использовался алгоритм на основе метода выпуклых оболочек, описанный в [14], реализованный на языках программирования Си и MATLAB. Изобарно-изотермические сечения тройной системы Nb–Zr–N рассчитывались в программе TernAPI, также основанной на методе выпуклых оболочек [15].

Параметры тройного взаимодействия ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{fcc}}$ и ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{liq}}$ оптимизировались следующим образом:

1. Параметр ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{fcc}}$ выбирался для предотвращения расслаивания твердого раствора $(\text{Nb,Zr})\text{N}_x$ при $T = 1500\text{--}3000$ К.

2. Параметр тройного взаимодействия для жидкой фазы ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{liq}}$ оптимизировался таким образом, чтобы при 2700 К на квазибинарном сечении Nb–ZrN не образовывалась жидкой фазы. Значение ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{fcc}}$ при этом не менялось.

Все использованные или полученные в данной работе параметры термодинамических моделей, за исключением параметров стабильностей элементов из [6], приведены в табл. 2 и 3.

Из них лишь ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{fcc}}$ и ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{liq}}$ получены в данной работе. Если какой-то из параметров избыточной энергии Гиббса, 0L или 1L , не указан в этих таблицах, то он равен 0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед расчетом фазовой диаграммы тройной системы нами были успешно воспроизведены расчетные фазовые диаграммы бинарных подсистем Nb–Zr, Nb–N и Zr–N. Затем были оптимизированы значения параметров ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{fcc}}$ и ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{liq}}$. Рассчитанные в программе TernAPI изобарно-изотермические сечения тройной системы Nb–Zr–N для $T = 298.15, 1500, 2000, 2700$ и 3000 К и $p(\text{N}_2) = 1$ бар представлены на рис. 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно.

Изобарно-изотермические сечения для $T = 298.15$ и 1500 К согласуются с приведенными в обзорах [1, 3]. При $T = 298.15$ К на диаграмме наблюдается артефакт, не описанный в литературе, – расслаивание раствора $(\text{Nb,Zr})\text{N}_x$ вблизи состава NbN с сохранением гомогенности на квазибинарном сечении NbN–ZrN (см. рис. 1). Попытки избавиться от него изменением значения ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{fcc}}$ или введением в модель твердого fcc -раствора полиномов высших порядков к успеху не привели. Также с ростом температуры (но только до появления жидкой фазы) растет ширина области нестехиометрии твердого раствора $(\text{Nb,Zr})\text{N}_x$, что связано с аналогичными изменениями для чистого ZrN_{1-x} [11].

На сечениях для $T = 2700$ и 3000 К (см. рис. 4 и 5) наблюдается жидкая фаза, расслаивающаяся в области составов, богатой цирконием. Эта область расслаивания не вводилась целенаправленно на основе экспериментальных данных, а получилась за счет большого положительного значения параметра ${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{liq}}$, необходимого для предотвращения появления жидкой фазы на квазибинарном сечении Nb–ZrN при $T < 2703$ К.

Таблица 2. Параметры модели подрешеток для трехкомпонентных растворов в системе Nb–Zr–N

Фаза	Параметры модели, Дж/моль	Источник
<i>liq</i>	${}^0L_{\text{Nb,Zr}}^{\text{liq}} = 13192; {}^1L_{\text{Nb,Zr}}^{\text{liq}} = 10055$	[9]
	${}^0L_{\text{Nb,N}}^{\text{liq}} = -292101; {}^1L_{\text{Nb,N}}^{\text{liq}} = 105406$	[10]
	${}^0L_{\text{Zr,N}}^{\text{liq}} = -427557; {}^1L_{\text{Zr,N}}^{\text{liq}} = 153838$	[11]
	${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{liq}} = 480000$	Настоящая работа
α -Zr и Nb ₂ N	${}^0G_{\text{Nb:N}}^{\text{hcp}} = {}^0G_{\text{Nb}}^{\text{bcc}} + 0.25 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 135568 + 59.295T - 2T \ln T$	[10]
	${}^0L_{\text{Zr:N,V}}^{\text{hcp}} = -139011 + 45.439T; {}^0L_{\text{Zr:N,V}}^{\text{hcp}} = -41938$	[11]
	${}^0L_{\text{Nb,Zr}}^{\text{hcp}} = 24411$	[9]
(β -Zr, Nb)	${}^0L_{\text{Nb:N,V}}^{\text{bcc}} = -357277 + 129.474T;$ ${}^0G_{\text{Nb:N}}^{\text{bcc}} = {}^0G_{\text{Nb}}^{\text{bcc}} + 1.5 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 207283 + 110.085T$	[10]
	${}^0L_{\text{Zr:N,V}}^{\text{bcc}} = -1508137;$ ${}^0G_{\text{Zr:N}}^{\text{bcc}} = {}^0G_{\text{Zr:N}}^{\text{fcc}} + {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} + 632009 + 321.432T$	[11]
	${}^0L_{\text{Nb,Zr}}^{\text{bcc}} = 14390 + 4.26T; {}^1L_{\text{Nb,Zr}}^{\text{bcc}} = 3417$	[9]
(Zr, Nb)N _x	${}^0L_{\text{Nb:N,V}}^{\text{fcc}} = -65218;$ ${}^0G_{\text{Nb:N}}^{\text{fcc}} = {}^0G_{\text{Nb}}^{\text{bcc}} + 0.5 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 227779 + 120.567T - 4T \ln T$	[10]
	${}^0L_{\text{Zr:N,V}}^{\text{fcc}} = 19575; {}^0G_{\text{Zr:N}}^{\text{fcc}} = FT$	[11]
	${}^0L_{\text{Nb,Zr,N}}^{\text{fcc}} = -55000$	Настоящая работа

Таблица 3. Энергия Гиббса образования для ZrN (*fcc*) [11] (обозначена в табл. 2 как *FT*)

Уравнение (в Дж/моль)	Температурный интервал, К
$-367080.182 + 278.330233T - 46.4312194T \ln T - 3.52792791 \times 10^{-3}T^2 + 1.33236681 \times 10^{-9}T^3 + 358416.094/T$	298.15–2000
$-309671.768 - 11.4672139T - 9.01132806T \ln T - 1.42983599 \times 10^{-2}T^2 + 5.79050986 \times 10^{-7}T^3 - 16048445/T$	2000–2600
$-357218.131 + 237.61238T - 41.3250297T \ln T - 4.69480362 \times 10^{-3}T^2 + 5.0809381 \times 10^{-8}T^3 - 3201806/T$	2000–3225
$-302090.81 + 345.052575T - 58.5870002T \ln T$	3225–5000

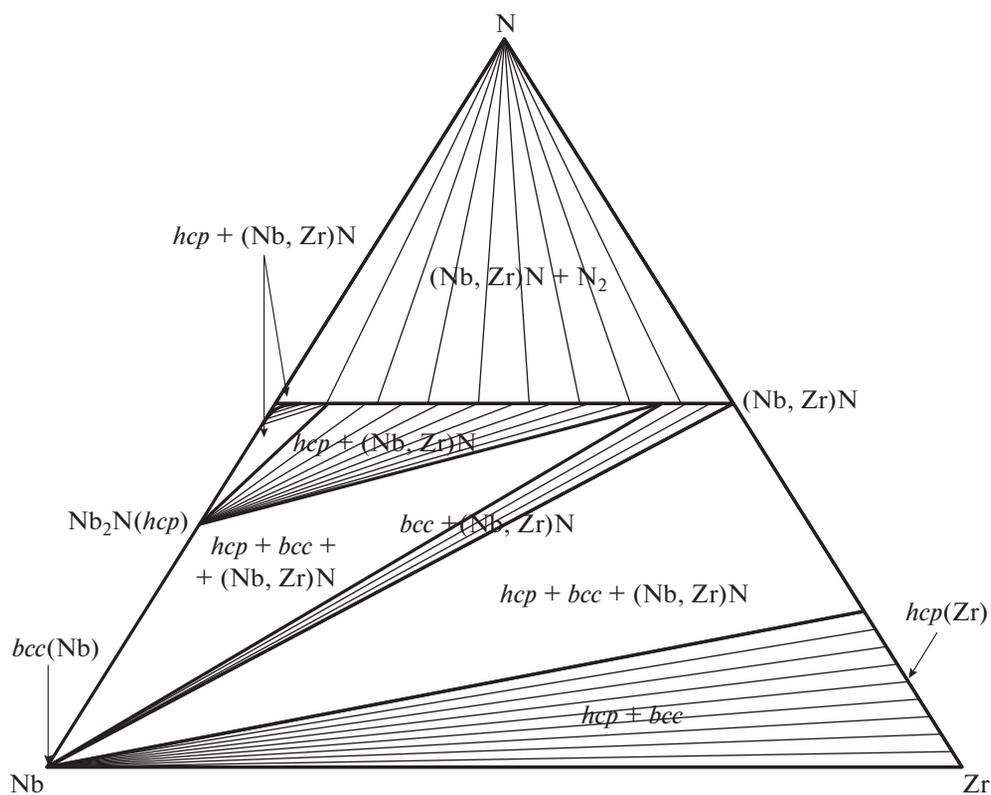


Рис. 1. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при $T = 298.15$ К и $p(\text{N}_2) = 1$ бар.

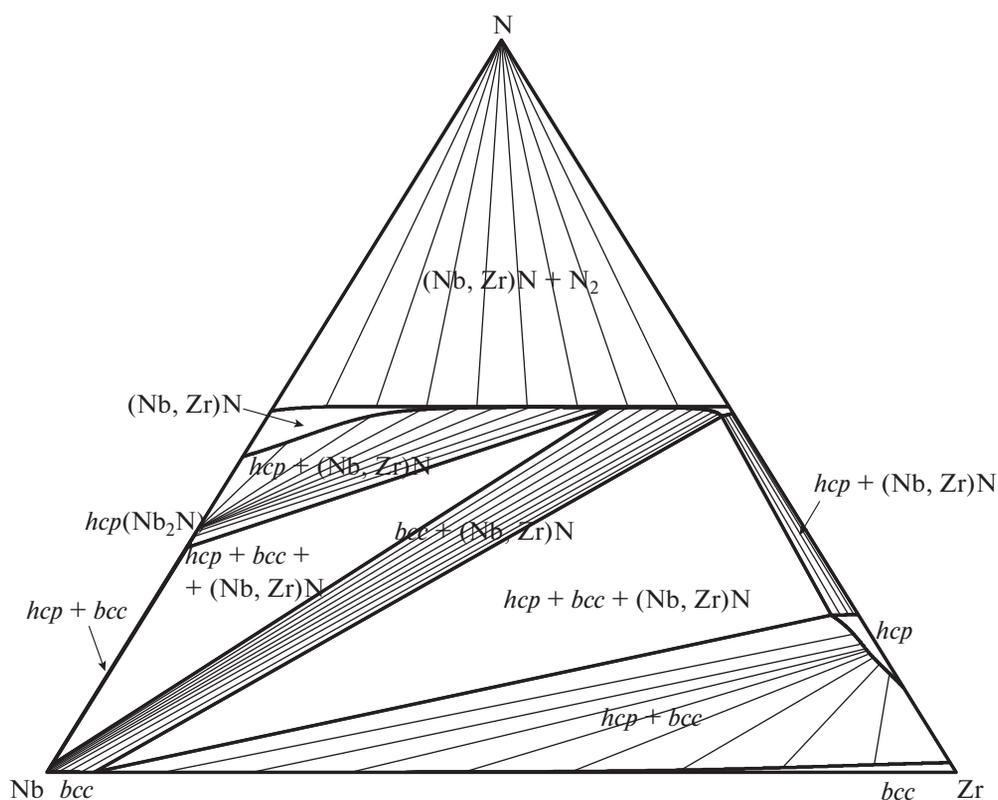


Рис. 2. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при $T = 1500$ К и $p(\text{N}_2) = 1$ бар.

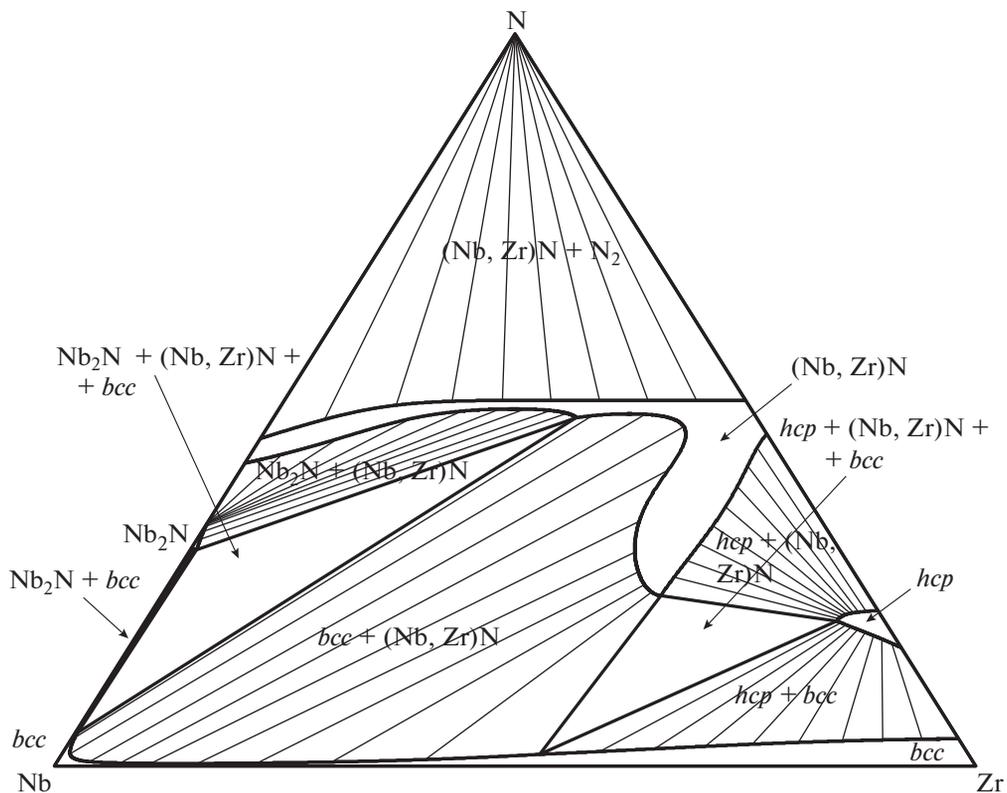


Рис. 3. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при $T = 2000$ К и $p(N_2) = 1$ бар.

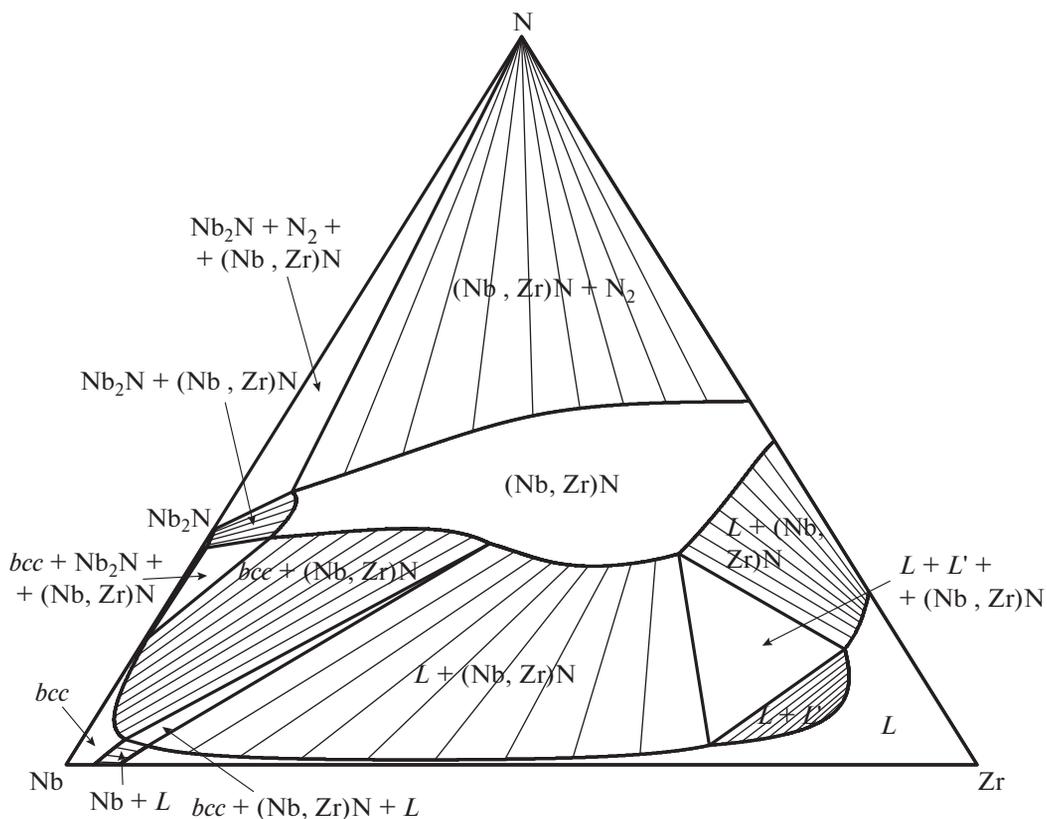


Рис. 4. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при $T = 2700$ К и $p(N_2) = 1$ бар.

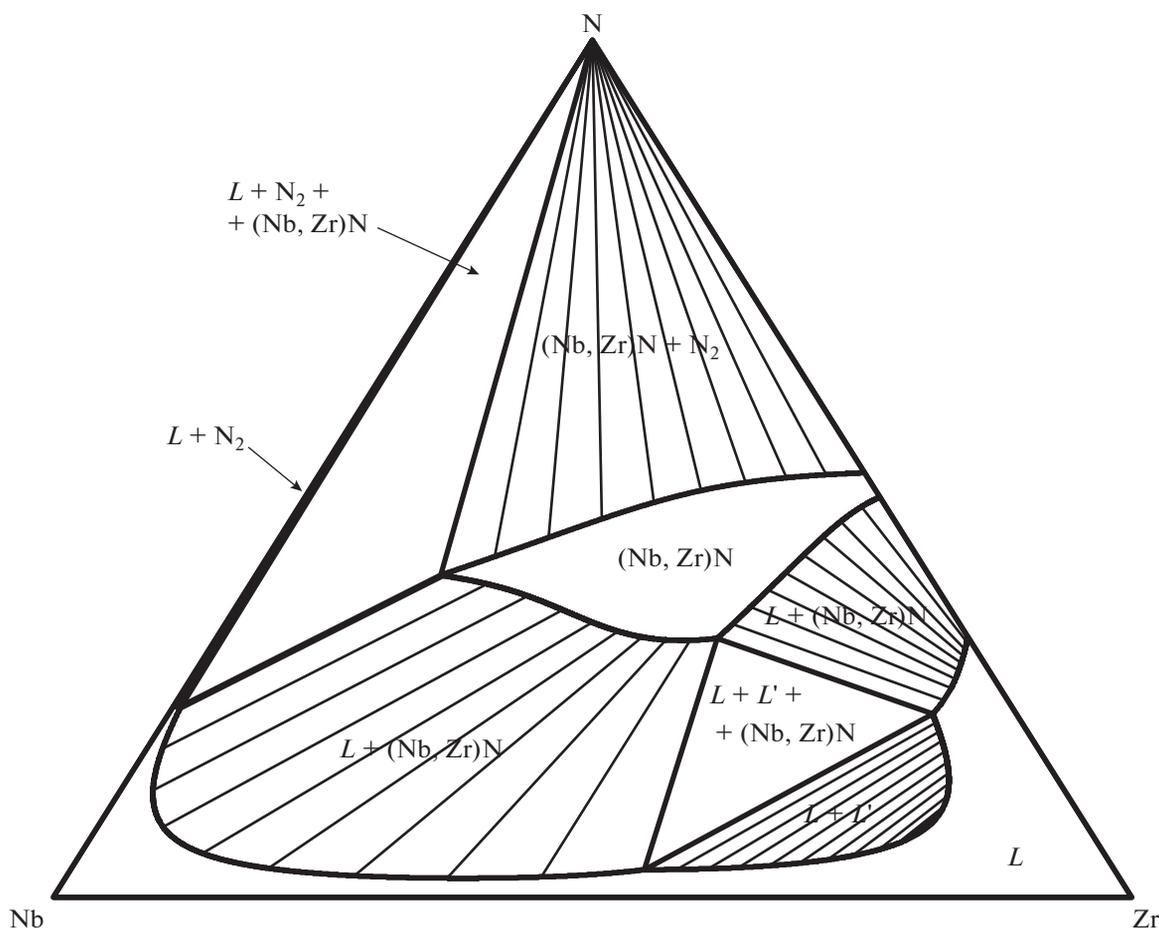


Рис. 5. Расчетное изобарно-изотермическое сечение тройной системы Nb–Zr–N при $T = 3000$ К и $p(\text{N}_2) = 1$ бар.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная термодинамическая модель тройной системы Nb–Zr–N согласуется с имеющимися в литературе субсолидусными изобарно-изотермическими сечениями, а также температурой эвтектики в квазибинарной подсистеме Nb–ZrN. Но следует с осторожностью относиться к предсказываемым этой моделью ликвидусам, а также областям нестехиометрии твердого раствора $(\text{Nb}, \text{Zr})\text{N}_x$, т. к. соответствующие параметры тройного взаимодействия получены на основе весьма скудного набора экспериментальных данных. Для дальнейшего уточнения модели нужны новые данные по фазовым равновесиям с участием жидкой фазы, а также по областям нестехиометрии тройных твердых растворов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheftel E.N., Bannykh O.A. Niobium-Base Alloys // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1993–1994. V. 12. № 5. P. 303–314. [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(93\)90038-H](https://doi.org/10.1016/0263-4368(93)90038-H)
2. Баныковский О.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П., Трефилов В.И. Фазовый состав литых сплавов Nb–Zr–N при температурах солидуса // Металлофизика. 1974. № 53. С. 103–109.
3. Holleck H. Binary and Ternary Carbides and Nitrides of the Transition Metals and Their Phase Relations. Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1981. 340 p.
4. Барабаш О.М., Козырский Г.Я., Шульженко В.К., Шурин А.К. Структура и прочность сплавов Nb–ZrN // Изв. АН СССР. Металлы. 1976. № 3. С. 220–225.
5. Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Elsevier, 1998. 478 p.

6. *Dinsdale A.T.* SGTE Data for Pure Elements // CALPHAD. 1991. V. 15. № 4. P. 317–425.
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
7. *Duwez P., Odell F.* Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zr, Nb, Nb and V // J. Electrochem. Soc. 1950. V. 97. № 10. P. 299–304.
8. *Toth L.E., Yen C.M., Rosner L.G., Anderson D.E.* Superconducting Critical Fields, Currents and Temperatures in the Nb–Zr–N Ternary System // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. № 11–12. P. 1815–1819.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90112-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90112-0)
9. *Lafaye P., Toffolon-Masclat C., Crivello J.-C., Joubert J.-M.* Experimental Investigations and Thermodynamic Modelling of the Cr–Nb–Sn–Zr System // CALPHAD. 2019. V. 64. P. 43–54.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.11.002>
10. *Huang W.* Thermodynamic Assessment of the Nb–N System // Metall. Mater. Trans. A. 1996. V. 27. № 11. P. 3591–3600.
<https://doi.org/10.1007/BF02595450>
11. *Sridar S., Kumar R., Hari Kumar K.C.* Thermodynamic Modelling of Ti–Zr–N System // CALPHAD. 2017. V. 56. P. 102–107.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.12.003>
12. *Xiaoyan Ma, Changrong Li, Kewu Bai, Ping Wu, Weijing Zhang* Thermodynamic Assessment of the Zr–N System // J. Alloys Compd. 2004. V. 373. № 1–2. P. 194–201.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.051>
13. *Hillert M.* The Compound Energy Formalism // J. Alloys Compd. 2001. V. 320. № 2. P. 161–176.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01481-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01481-X)
14. *Chen S.L., Zhang J.Y., Lu X.G. et al.* Application of Graham Scan Algorithm in Binary Phase Diagram Calculation // J. Phase Equilib. Diffus. 2006. V. 27. № 2. P. 121–125.
<https://doi.org/10.1007/s11669-006-0034-y>
15. *Voskov A.L., Dzuban A.V., Maksimov A.I.* TernAPI Program for the Calculation of Ternary Phase Diagrams with Isolated Miscibility Gaps by the Convex Hull Method // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 388. P. 50–58.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.028>