

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ Ag–Sb–Sn

© 2020 г. В. А. Лысенко^{a,*}^a Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: vallys2@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.

После доработки 25.11.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации построены термодинамические модели фаз системы Ag–Sb–Sn. Рассчитаны политермические сечения фазовой диаграммы этой системы для составов $x_{\text{Ag}}/x_{\text{Sb}} = 1$, $x_{\text{Ag}}/x_{\text{Sn}} = 1$, $x_{\text{Sb}}/x_{\text{Sn}} = 1$ и $x_{\text{Sn}} = 0.5$, а также изотермическое сечение при 473 К. Определены координаты невариантных точек системы и проекция ее поверхности ликвидуса.

Ключевые слова: система Ag–Sb–Sn, фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453720090174

Сплавы системы Ag–Sb–Sn являются перспективными материалами для использования в качестве высокотемпературных бессвинцовых припоев [1, 2] и анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [3]. Для создания и эксплуатации таких материалов требуется хорошее знание фазовых равновесий в системе Ag–Sb–Sn. Однако проведенные экспериментальные исследования этой системы выявили неопределенность, связанную с наиболее низкотемпературным невариантным равновесием в системе Ag–Sb–Sn. В литературе предложены три возможных варианта этого равновесия: $L + (\text{SbSn}) \leftrightarrow \epsilon + (\text{Sn})$ при 508 К [4] (информация о твердых фазах системы Ag–Sb–Sn дана в табл. 1), $L + (\text{Sb}_2\text{Sn}_3) \leftrightarrow \epsilon + (\text{Sn})$ при 502 К [2] и $L + \text{Sb}_3\text{Sn}_4 \leftrightarrow \epsilon + (\text{Sn})$ при 506 К [5] (в этой работе фазу Sb_3Sn_4 обозначали как Sb_2Sn_3 , хотя найденный авторами состав этой фазы (57 ат. % Sn [6]) соответствует фазе Sb_3Sn_4 (57.14 ат. % Sn), а не фазе Sb_2Sn_3 (60 ат. % Sn)).

Для решения данной проблемы необходимо термодинамическое моделирование системы Ag–Sb–Sn, учитывающее существование обеих фаз: Sb_2Sn_3 и Sb_3Sn_4 [7]. Предыдущие термодинамические расчеты фазовых равновесий в системе Ag–Sb–Sn учитывали либо высокотемпературную фазу Sb_2Sn_3 [8, 9], либо низкотемпературную фазу Sb_3Sn_4 [10]. Кроме того, использованные в этих расчетах модели жидкости характеризуются значительным расхождением с недавними данными по интегральной энтальпии смешения тройных жидких сплавов [2] (459 экспериментальных то-

чек; погрешность измерений авторы оценивают в 150 Дж/моль). Число точек, отклонение которых от данных [2] превышает 300 Дж/моль, для моделей жидкости, использованных в [8–10], равно 71, 52, 58, соответственно.

Стоит также отметить, что некоторые результаты работы [8] ошибочны. При моделировании системы Ag–Sb–Sn авторы [8] использовали термодинамические модели фаз системы Sb–Sn, предложенные в [11], и определили, что наиболее низкотемпературное устойчивое невариантное равновесие в этой системе существует при 505 К и описывается реакцией $L + \text{Sb}_2\text{Sn}_3 \leftrightarrow \epsilon + (\text{Sn})$. Это означает, что фаза Sb_2Sn_3 , которая метастабильна (относительно (SbSn) и (Sn)) ниже 515 К в бинарной системе Sb–Sn [11], становится стабильной при 505 К в тройной системе Ag–Sb–Sn. Это может реализоваться только при наличии растворимости Ag в фазе Sb_2Sn_3 . Однако в работе [8] такая растворимость считалась равной нулю. Таким образом, неожиданная стабильность фазы Sb_2Sn_3 при 505 К [8] очевидно объясняется искусственной метастабильностью фазы (SbSn) , которая могла создаться из-за недостатков используемого программного обеспечения. Как следствие, все расчетные результаты [8], относящиеся к равновесиям с участием фазы (SbSn) , нельзя воспроизвести путем минимизации энергии Гиббса системы. Возможные ошибки при термодинамическом описании фазы (SbSn) обсуждались ранее в [7].

Другим недостатком работы [8] является использование упрощенной модели фазы ϵ ($(\text{Ag})_{0.75}(\text{Sb}, \text{Sn})_{0.25}$) для расчета невариантных равновесий в системе Ag–Sb–Sn (согласно табл. 3

Таблица 1. Структурные характеристики твердых фаз системы Ag–Sb–Sn [6, 8, 10, 13, 17, 18, 23, 34, 35]

Фаза	Состав	Пространственная группа	Символ Пирсона	Структурный тип
(Ag)	$Ag_{1-x-y}Sb_xSn_y$ $0 \leq x \leq 0.06, 0 \leq y \leq 0.12$	$Fm\bar{3}m$	$cF4$	Cu
(Sb)	$Sb_{1-x}Sn_x$ $0 \leq x \leq 0.16$	$R\bar{3}m$	$hR2$	α -As
(Sn)	$Sn_{1-x-y}Sb_xAg_y$ $0 \leq x \leq 0.11, 0 \leq y \leq 0.001$	$I4_1/amd$	$tI4$	β -Sn
ζ	$Ag_xSb_ySn_z$ $0.76 \leq x \leq 0.92, 0 \leq y \leq 0.14,$ $0 \leq z \leq 0.24, x + y + z = 1$	$P6_3/mmc$	$hP2$	Mg
ϵ	$Ag_xSb_ySn_z$ $0.72 \leq x \leq 0.79, 0 \leq y \leq 0.28,$ $0 \leq z \leq 0.25, x + y + z = 1$	$Pmmn$	$oP8$	β -Cu ₃ Ti
(SbSn)	$Sb_{1-x}Sn_x$ $0.37 \leq x \leq 0.55$	$R\bar{3}m$	$hR8$	
Sb ₃ Sn ₄	$Sb_{3/7}Sn_{4/7}$	$R\bar{3}m$		Bi ₃ Se ₄
(Sb ₂ Sn ₃)	$Sb_{0.4}Sn_{0.6-x}Ag_x$	$Fm\bar{3}m$	$cF8$	

в [8] во всех рассчитанных равновесиях $x_{Ag}^{\epsilon} = 0.75$). Состав фазы ϵ в бинарной системе Ag–Sb меняется в интервале $x_{Ag}^{\epsilon} = 0.728–0.785$ [12], поэтому приближение $x_{Ag}^{\epsilon} \equiv 0.75$ [8] противоречит этим данным и не позволяет правильно рассчитывать состав фазы ϵ в равновесиях.

В работе [9] упрощенная модель фазы ϵ [8] также использовалась для расчета неинвариантных равновесий в системе Ag–Sb–Sn (результаты расчета, приведенные в табл. 4 в [9] воспроизводятся только при использовании приближения $x_{Ag}^{\epsilon} \equiv 0.75$). Кроме того, рассчитанная в [9] температура неинвариантного равновесия $L + (Sb) \leftrightarrow \epsilon + (SbSn)$ (661.2 K) существенно отличается от соответствующих экспериментальных величин (648 K [2], 649.5 K [13], 651.5 K [4], 652 K [5]).

В работе [10] состав фазы Sb₃Sn₄ был принят равным 58 ат. % Sn. Эта величина отклоняется как от стехиометрического состава данной фазы (57.14 ат. % Sn), так и от величины 57 ат. % Sn, принятого для состава этой фазы в других работах этих же авторов [6, 14, 15].

Наше моделирование системы Ag–Sb–Sn основано на последних термодинамических данных для тройных жидких сплавов и модифицированной версии фазовой диаграммы системы Sb–Sn [7], которая учитывает существование как соединения Sb₂Sn₃, так и соединения Sb₃Sn₄. После построения термодинамических моделей для трой-

ной жидкой фазы и твердых растворов (Ag), ζ , ϵ и (Sb₂Sn₃) были рассчитаны различные сечения фазовой диаграммы системы Ag–Sb–Sn и проекция поверхности ликвидуса.

СИСТЕМЫ Ag–Sb, Ag–Sn И Sb–Sn

В системе Ag–Sb, являющейся бинарной подсистемой Ag–Sb–Sn, помимо жидкой фазы существуют твердые растворы на основе чистых компонентов, а также промежуточные твердые растворы ζ и ϵ . Информация о твердых фазах этой системы представлена в табл. 1. Обзор имеющихся экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системе Ag–Sb дан в работах [8, 16]. Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [8, 10, 12, 16]. В нашей работе для термодинамического описания фаз системы Ag–Sb использовались параметры, полученные в [12].

Набор фаз, существующих в системе Ag–Sn, такой же, как в системе Ag–Sb. Обзор имеющейся экспериментальной информации о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системе Ag–Sn дан в работах [8, 17, 18]. Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [8, 10, 17–20]. Для термодинамического описания фаз системы Ag–Sn в нашей работе использовались параметры из термодинамической базы данных COST MP0602 [21, 22].

В системе Sb–Sn помимо жидкой фазы существуют твердые растворы на основе чистых компонентов, промежуточный твердый раствор (SbSn) и соединения Sb_2Sn_3 and Sb_3Sn_4 [7, 23]. Обзор имеющихся экспериментальных данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системе Sb–Sn дан в работах [6, 23, 24]. Термодинамическое моделирование этой системы проведено в [6–8, 11, 24, 25]. В нашей работе для термодинамического описания фаз системы Sb–Sn использованы параметры, полученные в [7, 25].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФАЗ СИСТЕМЫ Ag–Sb–Sn

Согласно [1, 5, 26] в системе Ag–Sb–Sn отсутствуют тройные соединения и имеются два непрерывных промежуточных твердых раствора (ζ и ϵ), начинающиеся в системе Ag–Sb и заканчивающиеся в системе Ag–Sn. Кроме того, растворимость Ag в фазах (Sb) и (SbSn) очень мала [1, 4, 5].

Температуры ликвидуса и других фазовых превращений в этой системе определены в работах [2, 4, 5, 9, 13]. Интегральная энтальпия смешения жидких сплавов Ag–Sb–Sn изучена в работах [2, 27, 28]. В работе [28] также исследована активность олова в тройных жидких сплавах.

Для описания мольной энергии Гиббса жидкой фазы, промежуточного твердого раствора ζ и твердых растворов на основе чистых компонентов, в нашей работе использовалась формула:

$$G_m^\phi = \sum_{k=1}^3 x_k G_k^{\phi\phi} + RT \sum_{k=1}^3 x_k \ln x_k + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \sum_{n \geq 0} L_{ij}^{n,\phi} (x_i - x_j)^n + x_1 x_2 x_3 \sum_{i,j,k \geq 0} L_{ijk}^\phi (x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k, \quad (1)$$

где ϕ обозначает физическое состояние раствора; $G_k^{\phi\phi}$ – энергии Гиббса чистых компонентов (для функций $G_k^{\phi\phi}$ использовали выражения, приведенные в версии 4.4 базы данных SGTE для чистых элементов [29]); x_k – мольные доли компонентов в растворе ($k = 1, 2, 3$ соответствует Ag, Sb, Sn); R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $L_{ij}^{n,\phi}$ – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса раствора ϕ в бинарных подсистемах Ag–Sb–Sn; L_{ijk}^ϕ – параметры, описывающие избыточную энергию Гиббса тройных растворов (соответствующие этим параметрам функции $(x_1 - x_2)^i (x_1 - x_3)^j (x_2 - x_3)^k$ были использованы с целью распростра-

нить на тройные растворы формализм Редлиха–Кистера [30], то есть использование функций $(x_i - x_j)^n$ для описания избыточной энергии Гиббса бинарных растворов).

Мольную энергию Гиббса образования соединения $Sb_{3/7}Sn_{4/7}$ ($Sb_{3/7}Sn_{4/7} = 1/7 Sb_3Sn_4$) описывали выражением [7]:

$$\Delta_f G_{Sb,Sn}^{Sb_3Sn_4} \text{ (Дж/моль)} = G_{Sb,Sn}^{Sb_3Sn_4} - 3/7 G_{Sb}^{0,rhomb} - 4/7 G_{Sn}^{0,bct} = -3433.1. \quad (2)$$

Для описания термодинамических свойств твердого раствора $Sb_2Sn_{3-x}Ag_x$ (далее он будет обозначаться символом (Sb₂Sn₃)) использовали двухподрешеточную модель (Sb)_{0.4}(Sn,Ag)_{0.6}. Мольная энергия Гиббса образования этого раствора характеризуется выражением:

$$\Delta_f G^{Sb_2Sn_3} = y_{Sn} \Delta_f G_{Sb:Sn}^{Sb_2Sn_3} + y_{Ag} \Delta_f G_{Sb:Ag}^{Sb_2Sn_3} + 0.6RT [y_{Sn} \ln(y_{Sn}) + y_{Ag} \ln(y_{Ag})], \quad (3)$$

где $\Delta_f G_{Sb:Sn}^{Sb_2Sn_3}$ – мольная энергия Гиббса образования соединения $Sb_{0.4}Sn_{0.6}$; y_i – мольная доля элемента i во второй подрешетке фазы (Sb₂Sn₃), а $\Delta_f G_{Sb:Ag}^{Sb_2Sn_3}$ – подбираемый параметр.

Для термодинамического описания твердого раствора ϵ использовали двухподрешеточную модель (Ag,Sb)_{0.75}(Ag,Sb,Sn)_{0.25} [8]. Мольная энергия Гиббса образования этой фазы характеризуется выражением:

$$\Delta_f G^\epsilon = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 y_i^{(1)} y_j^{(2)} \Delta_f G_{i,j}^\epsilon + 0.75RT \sum_{i=1}^2 y_i^{(1)} \ln y_i^{(1)} + 0.25RT \sum_{j=1}^3 y_j^{(2)} \ln y_j^{(2)} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j,k=1}^3 y_i^{(1)} y_j^{(2)} (L_{i,k;j}^{0,\epsilon} y_k^{(1)} + L_{i,j;k}^{0,\epsilon} y_k^{(2)}) + \sum_{i=1}^2 L_{i:Ag,Sb,Sn}^{1,\epsilon} y_i^{(1)} y_{Ag}^{(2)} y_{Sb}^{(2)} y_{Sn}^{(2)}, \quad (4)$$

где $y_i^{(1)}$ – мольная доля элемента i ($i = Ag, Sb$) в первой подрешетке, $y_j^{(2)}$ – мольная доля элемента j ($j = Ag, Sb, Sn$) во второй подрешетке, а $\Delta_f G_{i,j}^\epsilon$, $L_{i,k;j}^{0,\epsilon}$, $L_{i,j;k}^{0,\epsilon}$, $L_{i:Ag,Sb,Sn}^{1,\epsilon}$ – термодинамические параметры.

Для описания твердого раствора (SbSn) использовали двухподрешеточную модель (Sb,Sn)_{0.5}(Sb,Sn)_{0.5} [25]. Мольная энергия Гиббса образования этой фазы характеризуется выражением:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^{\text{SbSn}} = & \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 y_i^{(1)} y_j^{(2)} \Delta_f G_{i;j}^{\text{SbSn}} + \\ & + 0.5RT \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^2 y_i^{(s)} \ln y_i^{(s)} + \\ & \sum_{i,j,k=1}^2 y_i^{(1)} y_j^{(2)} (L_{i,k;j}^{0,\text{SbSn}} y_k^{(1)} + L_{i,j,k}^{0,\text{SbSn}} y_k^{(2)}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $y_i^{(s)}$ мольная доля элемента i ($i = \text{Sb}, \text{Sn}$) в подрешетке s ($s = 1, 2$) фазы (SbSn), а $\Delta_f G_{i;j}^{\text{SbSn}}$, $L_{i,k;j}^{0,\text{SbSn}}$, $L_{i,j,k}^{0,\text{SbSn}}$ — термодинамические параметры.

Параметры $L_{ij}^{n,\varphi}$, $\Delta_f G_{i;j}^{\varepsilon}$, $L_{i,k;j}^{0,\varepsilon}$, $L_{i,j,k}^{0,\varepsilon}$, $\Delta_f G_{i;j}^{\text{SbSn}}$, $L_{i,k;j}^{0,\text{SbSn}}$, $L_{i,j,k}^{0,\text{SbSn}}$ взяты из термодинамических описаний бинарных подсистем Ag–Sb–Sn [7, 12, 22, 25], а параметры L_{ijk}^{φ} , $\Delta_f G_{\text{Sb:Ag}}^{\text{Sb2Sn3}}$, $L_{i;\text{Ag,Sb,Sn}}^{1,\varepsilon}$ определяли путем минимизации целевой функции:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{P}) = & \sum_i \omega_i^2 (T_i(\mathbf{P}) - T_i^*)^2 + \\ & + \sum_j \omega_j^2 (Z_j(\mathbf{P}) - Z_j^*)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где символом \mathbf{P} обозначен определяемый набор параметров; T_i^* и Z_j^* — экспериментальные величины температур фазовых превращений и термодинамических свойств фаз; $T_i(\mathbf{P})$ и $Z_j(\mathbf{P})$ — соответствующие T_i^* и Z_j^* расчетные величины; ω_i — весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения T_i^* и Z_j^* . Для нахождения $Z_j(\mathbf{P})$ использовали аналитические выражения для энергий Гиббса фаз и хорошо известные соотношения термодинамики. Величины $T_i(\mathbf{P})$ находили, решая систему нелинейных уравнений, следующую из условия равновесия фаз [31, 32].

Для нахождения параметров использовали следующую экспериментальную информацию:

1. Температуры ликвидуса и вторичной кристаллизации, определенные в [2, 4, 5, 9, 13].
2. Температуры невариантных равновесий [2, 4, 5, 13].
3. Величины интегральной энтальпии смешения тройных жидких сплавов, определенные при 803, 873 и 903 К (сечения $x_{\text{Ag}}/x_{\text{Sn}} = 1:3, 1:1$ и $x_{\text{Sb}}/x_{\text{Sn}} = 3:7, 1:1, 7:3$) [2]; при 912 и 1075 К (сечения $x_{\text{Sb}}/x_{\text{Sn}} = 1:1$) [28]; при 1224 К (сечения

$\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{—Ag}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$, $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) и 1253 К (сечение $x_{\text{Sb}}/x_{\text{Sn}} = 4:1$) [27].

4. Величины активности олова в жидких сплавах Ag–Sb–Sn, определенные при 1073 и 1223 К (сечения $x_{\text{Ag}}/x_{\text{Sb}} = 1:3, 1:1, 3:1$) [28].

Минимизацию функции (6) проводили методом Марквардта [33]. В результате оптимизации получен следующий набор параметров (в Дж/моль):

$$L_{000}^L = 31\,107 - 22.095T,$$

$$L_{100}^L = 214.876T - 26.5518T \ln T,$$

$$L_{010}^L = 43\,042 - 26.374T,$$

$$L_{003}^L = -46\,758 + 31.963T,$$

$$L_{000}^{\text{Ag}} = 29\,995 + 38.026T, \quad (7)$$

$$L_{000}^{\zeta} = 29\,963 + 54.976T,$$

$$L_{\text{Ag,Sb:Sn}}^{0,\varepsilon} = 27.103T,$$

$$L_{\text{Ag:Ag,Sb,Sn}}^{1,\varepsilon} = -10\,940,$$

$$\Delta_f G_{\text{Sb:Ag}}^{\text{Sb2Sn3}} = 5.594T.$$

Полученный набор параметров хорошо описывает экспериментальные температуры фазовых превращений, со средним абсолютным отклонением (CAO) равным 8.9 К (ликвидус), 6.7 К (вторичная кристаллизация), 1.7 К (нонвариантные равновесия). Отклонение результатов расчета от экспериментальных данных [2] по энтальпии смешения жидких сплавов характеризуется CAO = 107 Дж/моль, при этом 455 из 459 экспериментальных точек [2] описываются в пределах 300 Дж/моль; для остальных 4 точек [2] отклонение не превышает 350 Дж/моль. Разность между расчетными и экспериментальными величинами интегральной энтальпии смешения жидких сплавов Ag–Sb–Sn характеризуется CAO, равным 211 Дж/моль (данные [28]) и 241 Дж/моль (данные [27]). Описание экспериментальных данных по активности олова в жидких сплавах [28] характеризуется CAO = 0.044.

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ag–Sb–Sn

Полученные в результате нахождения параметров (7) термодинамические модели всех фаз системы Ag–Sb–Sn использовали для расчета фазовых равновесий посредством минимизации энергии Гиббса системы. Рассчитанные политеермические сечения фазовой диаграммы Ag–Sb–Sn для составов $x_{\text{Ag}}/x_{\text{Sb}} = 1, x_{\text{Ag}}/x_{\text{Sn}} = 1:1, x_{\text{Sb}}/x_{\text{Sn}} = 1:1$ представлены на рис. 1–3. Полученные фазовые диаграммы характеризуются наличием несколь-

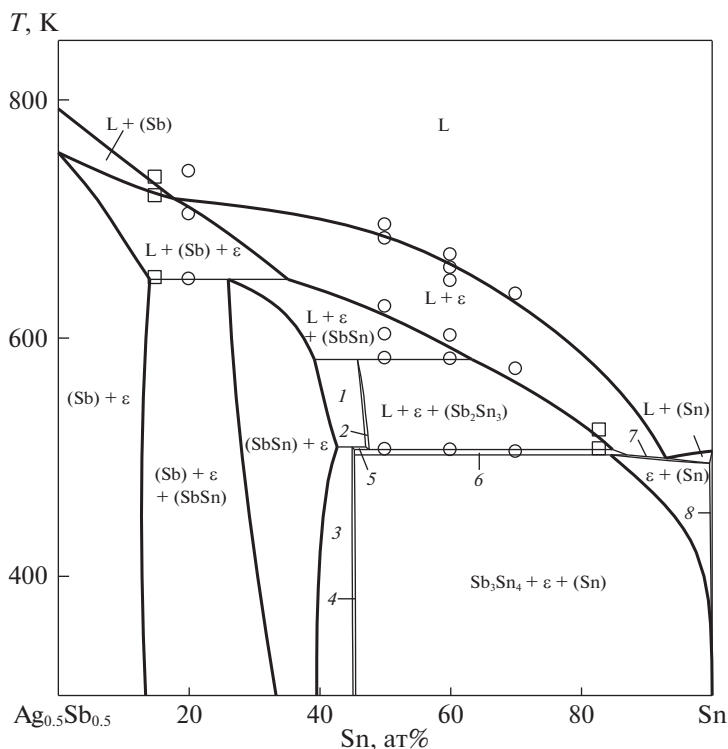


Рис. 1. Политермическое сечение $x_{Ag}/x_{Sb} = 1$ фазовой диаграммы системы Ag–Sb–Sn; линии – расчет, точки – экспериментальные данные работ [4] (□) и [13] (○); цифрами обозначены области сосуществования фаз: (SbSn) + (Sb₂Sn₃) + ε (1), (Sb₂Sn₃) + ε (2), (SbSn) + Sb₃Sn₄ + ε (3), Sb₃Sn₄ + ε (4), (Sb₂Sn₃) + Sb₃Sn₄ + ε (5), L + ε + Sb₃Sn₄ (6), L + ε + (Sn) (7), (Sn) (8).

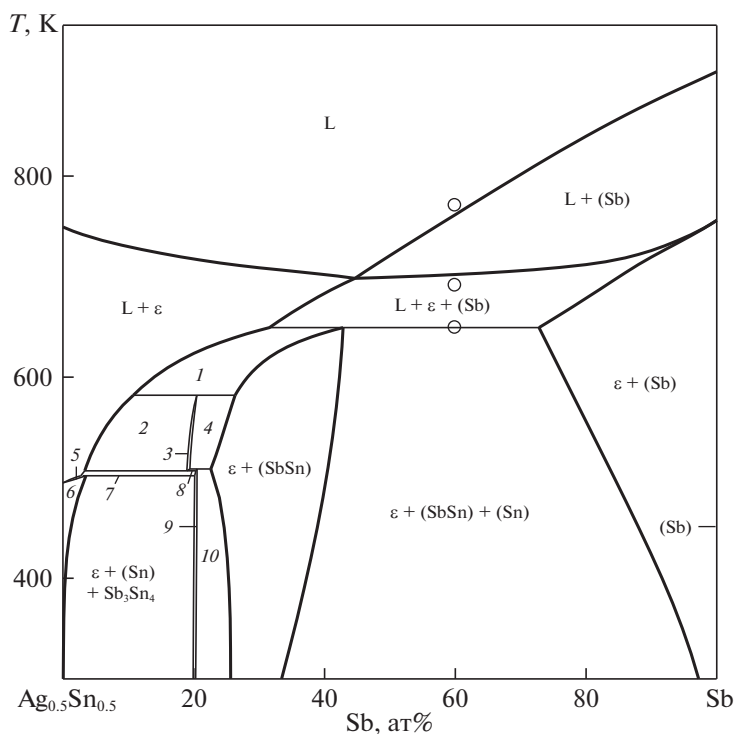


Рис. 2. Политермическое сечение $x_{Ag}/x_{Sn} = 1$ фазовой диаграммы системы Ag–Sb–Sn; линии – расчет, точки – экспериментальные данные [13]; цифрами обозначены области сосуществования фаз: L + ε + (SbSn) (1), L + ε + (Sb₂Sn₃) (2), ε + (Sb₂Sn₃) (3), ε + (Sb₂Sn₃) + (SbSn) (4), L + ε + (Sn) (5), ε + (Sn) (6), L + ε + Sb₃Sn₄ (7), ε + Sb₃Sn₄ + (Sb₂Sn₃) (8), ε + Sb₃Sn₄ (9), ε + Sb₃Sn₄ + (SbSn) (10).

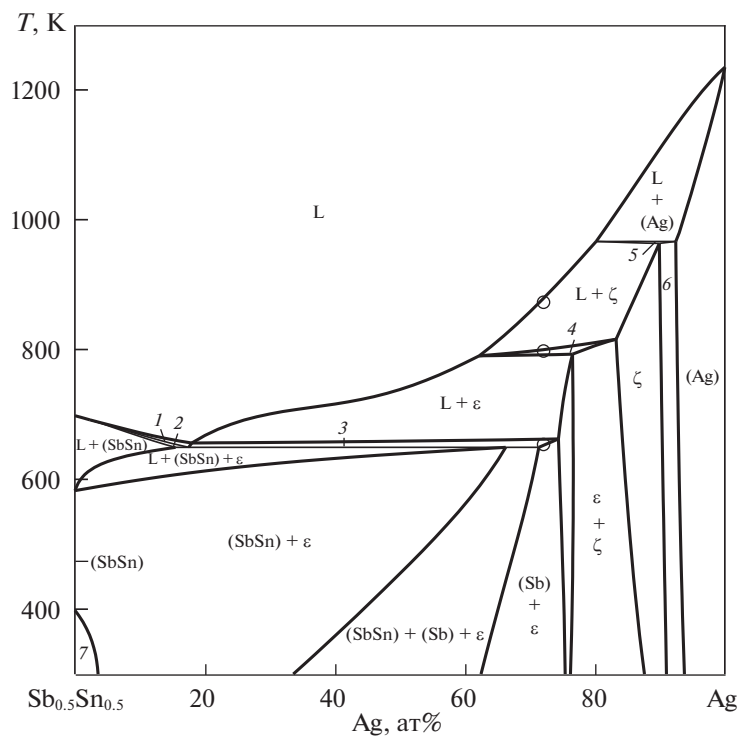


Рис. 3. Политермическое сечение $x_{\text{Sb}}/x_{\text{Sn}} = 1$ фазовой диаграммы системы Ag–Sb–Sn; линии – расчет, точки – экспериментальные данные [4]; цифрами обозначены области сосуществования фаз: L + (Sb) (1), L + (Sb) + (SbSn) (2), L + ε + (Sb) (3), L + ζ + ε (4), L + ζ + (Ag) (5), ζ + (Ag) (6), (SbSn) + Sb₃Sn₄+ε (7).

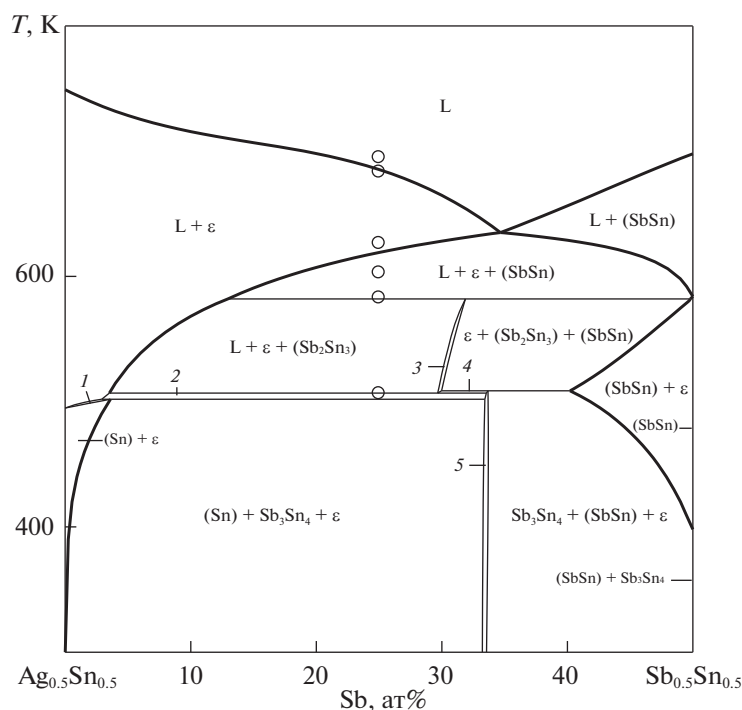


Рис. 4. Политермическое сечение $x_{\text{Sn}} = 0.5$ фазовой диаграммы системы Ag–Sb–Sn; линии – расчет, точки – экспериментальные данные [13]; цифрами обозначены области сосуществования фаз: L + ε + (Sn) (1), L + ε + Sb₃Sn₄ (2), ε + (Sb₂Sn₃) (3), ε + (Sb₂Sn₃) + Sb₃Sn₄ (4), Sb₃Sn₄ + ε (5).

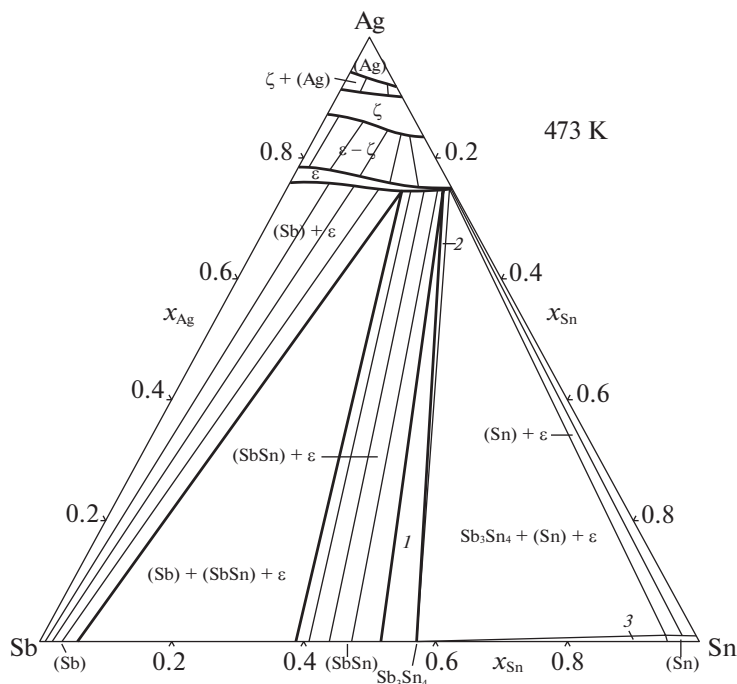


Рис. 5. Рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Ag–Sb–Sn при 473 К; цифрами обозначены области сосуществования фаз: (SbSn) + Sb₃Sn₄ + ε (1), Sb₃Sn₄ + ε (2), Sb₃Sn₄ + (Sn) (3).

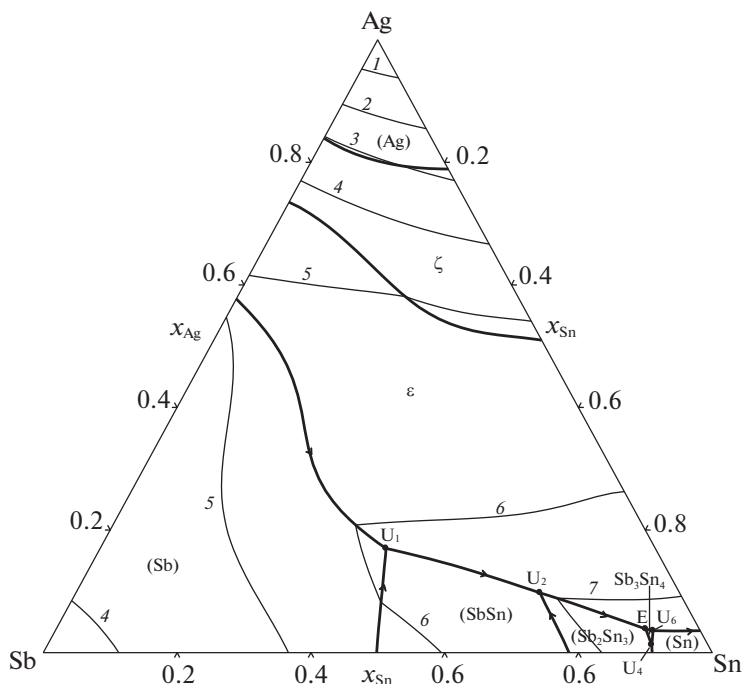


Рис. 6. Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Ag–Sb–Sn; цифрами обозначены изотермы: 1173 К (1), 1073 К (2), 973 К (3), 873 К (4), 773 К (5), 673 К (6), 573 К (7).

ких больших областей первичной кристаллизации, относящихся к фазам ε (все сечения), ζ, (Ag) (сечение $x_{Sb}/x_{Sn} = 1 : 1$), (Sb) (сечения $x_{Ag}/x_{Sn} =$

$= 1 : 1$ и $x_{Ag}/x_{Sb} = 1 : 1$). Рассчитанные температуры фазовых превращений хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Таблица 2. Рассчитанные невариантные равновесия в системе Ag–Sb–Sn

Равновесие	Тип	T, К	T ^{эксп} , К	Состав жидкости	
				100 x _{Sb}	100 x _{Sn}
L + (Sb) ↔ ε + (SbSn)	U ₁	649.3	648 [2] 649.5 [13] 651.5 [4] 652 [5]	40.3	42.7
L + (SbSn) ↔ ε + (Sb ₂ Sn ₃)	U ₂	582.0	581 [2] 582.9 [13] 587 [5]	20.9	69.4
(SbSn) + (Sn) ↔ (Sb ₂ Sn ₃) + Sb ₃ Sn ₄	U ₃	514.4			
L + Sb ₃ Sn ₄ ↔ (Sb ₂ Sn ₃) + (Sn)	U ₄	512.4		8.4	90.3
(SbSn) + (Sb ₂ Sn ₃) ↔ ε + Sb ₃ Sn ₄	U ₅	508.6			
(Sb ₂ Sn ₃) ↔ ε + Sb ₃ Sn ₄ + L	E	506.9		8.0	88.1
L + Sb ₃ Sn ₄ ↔ ε + (Sn)	U ₆	501.8	506 [5]	7.3	89.1
L + (Sb ₂ Sn ₃) ↔ ε + (Sn)*		501.9*	502 [2] 504.8 [13]	7.4	88.9
L + (SbSn) ↔ ε + (Sn)*		502.0*	507.8 [4]	7.5	88.9

* Метастабильное равновесие; типы равновесий: U – переходное, E – эвтектоидное.

Рассчитанное политемическое сечение Ag–Sb–Sn для составов x_{Sn} = 0.5 представлено на рис. 4. На этой диаграмме состояний преобладают двухфазные области L + ε, (SbSn) + ε и трехфазная область L + ε + (Sb₂Sn₃).

Изотермическое сечение системы Ag–Sb–Sn при 473 К показано на рис. 5. Фазовые поля (Sb) + ε, (Sb) + (SbSn) + ε, (SbSn) + ε and Sb₃Sn₄ + ε являются доминирующими на этой фазовой диаграмме.

Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Ag–Sb–Sn приведена на рис. 6, где толстые линии относятся к моновариантным равновесиям, а тонкие линии обозначают изотермы ликвидуса при 573–1173 К. Точки, расположенные на пересечении толстых линий, соответствуют невариантным равновесиям, координаты которых представлены в табл. 2. Из этих равновесий шесть относятся к переходному типу и одно – к эвтектоидному. В предыдущих термодинамических расчетах системы Ag–Sb–Sn [8–10], в которых учитывалась только одна из фаз (Sb₂Sn₃) и Sb₃Sn₄, найдены только три невариантных равновесия.

Согласно нашему расчету, невариантное равновесие L + Sb₃Sn₄ ↔ ε + (Sn) имеет самую низкую температуру (501.8 К) среди невариантных равновесий системы Ag–Sb–Sn (табл. 2). Однако, величины температур метастабильных равновесий L + (Sb₂Sn₃) ↔ ε + (Sn) and L + (SbSn) ↔ ε + (Sn) к ней очень близки, что увеличивает роль кинетических факторов в определении того, какое из этих равновесий будет реализовываться.

Рассчитанная растворимость Ag в фазе (Sb₂Sn₃), которая участвует в некоторых невариантных равновесиях, равна 2.7 ат. % при 582 К (L + (SbSn) ↔ ε + (Sb₂Sn₃)) и 1.3 ат. % при 507 К ((Sb₂Sn₃) ↔ ε + Sb₃Sn₄+L).

Таким образом, на основе модифицированной версии фазовой диаграммы системы Sb–Sn [7] и последних термодинамических данных для тройных жидких сплавов [2, 28] проведено термодинамическое моделирование системы Ag–Sb–Sn. Рассчитаны четыре политемических сечения фазовой диаграммы Ag–Sb–Sn и изотермическое сечение при 473 К. Определены координаты невариантных равновесий в этой системе и проекция поверхности ликвидуса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-08-01723).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin C.-Y., Lee C., Liu X., Yen Y.-W. // *Intermetallics*. 2008. V. 16. № 2. P. 230.
2. Li D., Delsante S., Watson A., Borzone G. // *J. Electron. Mater.* 2012. V. 41. № 1. P. 67.
3. Yin J., Wada M., Tanase S., Sakai T. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. № 6. P. A867.
4. Masson D.B., Kirkpatrick B.K. // *J. Electron. Mater.* 1986. V. 15. № 6. P. 349.
5. Chen S.-W., Chen P.-Y., Chiu C.-N. et al. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2008. V. 39. № 13. P. 3191.
6. Chen S.W., Chen C.C., Gierlotka W. et al. // *J. Electron. Mater.* 2008. V. 37. № 7. P. 992.

7. *Lysenko V.A.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 776. P. 850.
8. *Oh C.-S., Shim J.-H., Lee B.-J., Lee D.N.* // *Ibid.* 1996. V. 238. P. 155.
9. *Moser Z., Gasiot W., Pstrus J. et al.* // *Mater. Trans. JIM.* 2004. V. 45. P. 652.
10. *Gierlotka W., Huang Y.-C., Chen S.-W.* // *Metall. Mater. Trans. A.* 2008. V. 39. № 13. P. 3199.
11. *Jönsson B., Ågren J.* // *Mater. Sci. Tech.* 1986. V. 2. № 9. P. 913.
12. *Zoro E., Servant C., Legendre B.* // *J. Phase Equil. Diff.* 2007. V. 28. P. 250.
13. *Łapsa J., Onderka B.* // *J. Phase Equil. Diff.* 2019. V. 40. P. 53.
14. *Chen S.-W., Zi A.-R., Gierlotka W. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 132. P. 703.
15. *Gierlotka W.* // *J. Electron. Mater.* 2016. V. 45. № 4. P. 2216.
16. *Lee B.Z., Oh C.S., Lee D.N.* // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 215. P. 293.
17. *Karakaya I., Thompson W.T.* // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1987. V. 8. P. 340.
18. *Chevalier P.-Y.* // *Thermochim. Acta.* 1988. V. 136. P. 45.
19. *Kattner U., Boettinger W.J.* // *J. Electron. Mater.* 1994. V. 23. № 4. P. 603.
20. *Xie Y., Qiao Z.* // *J. Phase Equil.* 1996. V. 17. № 3. P. 208.
21. *Kroupa A., Dinsdale A., Watson A. et al.* // *J. Min. Metall. B.* 2012. V. 48. P. 339.
22. *Vassilev G.P., Gandova V., Milcheva N., Wnuk G.* // *Calphad.* 2013. V. 43. P. 133.
23. *Schmetterer C., Polt J., Flandorfer H.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 728. P. 497.
24. *Ohtani H., Okuda K., Ishida K.* // *J. Phase Equil.* 1995. V. 16. № 5. P. 416.
25. *Kroupa A., Vízdal J.* // *Defect Diffus. Forum.* 2007. V. 263. P. 99.
26. *Lee C., Lin C.-Y., Yen Y.-W.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 458. P. 436.
27. *Gather B., Schröter P., Blachnik R.* // *Z. Metallkd.* 1987. B. 78. № 4. S. 280.
28. *Łapsa J., Onderka B.* // *J. Electron. Mater.* 2016. V. 45. № 8. P. 4441.
29. *Dinsdale A.T.* // *Calphad.* 1991. V. 15. № 4. P. 317.
30. *Redlich O., Kister A.T.* // *Ind. Eng. Chem.* 1948. V. 40. № 2. P. 345.
31. *Лысенко В.А.* // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 8. С. 1413.
32. *Vassiliev V.P., Lysenko V.A.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 629. P. 326.
33. *Реклейтис Г., Рейвундран А., Рэгсдел К.* Оптимизация в технике. Т. 1. М.: Мир, 1986. 349 с.
34. *Ellner M., Mittemeije E.J.* // *Acta Crystallogr. A.* 2002. V. 58. P. C333.
35. *Sharma R.C., Ngai T.L., Chang Y.A.* // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1989. V. 10. № 6. P. 657.