

На правах рукописи



ОЛЕЙНИК Ксения Игоревна

**ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ
В СИСТЕМЕ Ag-Cu-Sn**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель кандидат химических наук
Быков Андрей Семенович

Официальные оппоненты: Трофимов Евгений Алексеевич,
доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Уральский
государственный университет
(национальный исследовательский
университет)», профессор кафедры
материаловедения и физико-химии
материалов, г. Челябинск

Цветков Дмитрий Сергеевич,
доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры
физической и неорганической химии,
г. Екатеринбург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии
наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «06» октября 2023 года в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.1.079.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Салина Валентина Алексеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность тематики исследования. В течение многих лет производителями электрического и электронного оборудования широко использовались в качестве соединительного материала припой Sn-Pb вследствие низкой стоимости, хорошего смачивания, легкоплавкости и благоприятных механических свойств, несмотря на хорошо известный факт токсического воздействия на здоровье человека и серьезного загрязнения окружающей среды [1, 2]. Однако быстрое развитие конструкторских разработок и технологий в области микроэлектроники за последние десятилетия привело к многократному ускорению накопления Pb-содержащих отходов электроники (то есть отработанных электротехнических и электронных устройств) и превратило загрязнение свинцом в одну из главных проблем [3]. Начиная с нулевых годов во многих странах мира стали вводиться законодательные ограничения на использование и размещение припоев Pb-Sn (такие, например, как директива Европарламента и Совета Европы 2002/95/EC) [4]. С этого момента начался процесс постепенной замены традиционных припойных сплавов на альтернативные незагрязняющие материалы и было предложено большое число бессвинцовых составов для пайки [1, 4-12].

В этом ряду двойные и тройные сплавы Sn с Ag и/или Cu признаются наиболее перспективными материалами [6, 9, 13-15], но некоторые из их свойств, влияющих на работу, уступают аналогичным характеристикам обычных свинецсодержащих припоев [2, 3, 13, 16, 17]. Сплавы Ag-Cu-Sn являются кандидатами для использования в качестве как индивидуальных бессвинцовых припоев, так и в качестве базы для создания более сложных композиций. Усовершенствование тройных бессвинцовых припоев может быть достигнуто путем добавления четвертого легирующего элемента (Mn, Se, Ni, Ti, Co, Al, Fe, Bi, Sb, In или Au) [13, 16, 18, 19] или армирования припойных материалов углеродными наночастицами [20, 21].

В настоящий момент опубликовано много работ по изучению физико-химических, механических, электрических, технологических свойств тройной системы, а также по исследованию зависимости этих свойств от добавляемого четвертого компонента из перечисленного выше ряда. Для разработки усовершенствованных четырехкомпонентных припоев весьма полезно расчётное описание их термодинамических свойств с целью прогнозирования фазовых диаграмм, фазового состава, а также трудосберегающей оценке ряда физических свойств. Например, вязкости, поверхностного натяжения и т.д., но для успешного решения данной задачи необходимы экспериментальные данные об энтальпии смешения всех подсистем, образующих многокомпонентный сплав.

Степень разработанности темы исследования. В прошлом процессы формирования всех жидких двойных сплавов, образующих тройную систему Ag-Cu-Sn, были изучены и другими авторами [6, 7], но условия измерений и, особенно, температура не были одинаковыми, тогда как для получения

надежных данных очень важно проведение экспериментов со всеми составами в идентичных условиях, что и было сделано в настоящей работе. Что касается самой системы Ag-Cu-Sn в целом, то экспериментальными измерениями теплоты смешения тройных сплавов занимались только С. Luef с соавторами [5], но они делали это в ограниченном концентрационном диапазоне жидкого состояния (при температурах не выше 1173 К). Мы же проводили все эксперименты со сплавами Ag-Cu-Sn при температуре 1423 К, превышающей точки плавления всех чистых компонентов системы, и получили новую информацию об избыточной энтальпии смешения, которая может быть дополнением в существующую справочно-информационную базу данных о термодинамических свойствах бессвинцовых материалов для пайки (проект Евросоюза COST-Action 531), а так же даст более полное понимание характера межчастичных взаимодействий исследуемой системы и возможность предсказания области составов в которые наиболее благоприятны для легирования четвертым и последующими компонентами.

Объект исследования – бинарные и тройные жидкие сплавы системы Ag-Cu-Sn.

Предмет исследования – термодинамические и структурно-чувствительные свойства расплавов системы Ag-Cu-Sn.

Целью диссертационной работы является исследование избыточной энтальпии двойных и тройных жидких сплавов в системе Ag-Cu-Sn, описание её концентрационной зависимости аналитической функцией и применение полученных результатов для прогнозирования вязкости системы.

В связи с целью работы поставлены следующие **задачи**

1. Методом дроп-калориметрии в идентичных условиях исследовать тепловые эффекты, сопровождающие процессы смешения двойных жидких сплавов систем Cu-Ag, Cu-Sn, Ag-Sn при 1423 К, сравнить полученные результаты с данными других авторов.

2. Используя результаты по двойным сплавам оценить энтальпию смешения $\Delta H_{см}$ тройной системы Ag-Cu-Sn по линиям квазибинарных сечений $Cu_{0,5}Ag_{0,5}-Sn$, $Cu_{0,5}Sn_{0,5}-Ag$, $Ag_{0,5}Sn_{0,5}-Cu$ при 1423 К.

3. Выполнить совместный анализ всех полученных данных, найти и описать аналитической функцией распределение величин $\Delta H_{см}$ по концентрационному полю тройной системы.

4. Показать на примере расчёта вязкости расплавов возможность применения результатов термодинамических исследований системы Ag-Cu-Sn для оценки практически значимых свойств материала.

Научная новизна работы

1. Определен инкремент энтальпии жидкого олова в температурном интервале от 822 до 1475 К.

2. В одинаковых условиях получены оригинальные экспериментальные данные по энтальпии смешения ($\Delta H_{см}$) граничных двойных (Ag-Cu, Ag-Sn, Cu-Sn) и избранных тройных ($Ag_{0,5}Cu_{0,5}-Sn$, $Cu_{0,5}Sn_{0,5}-Ag$, $Ag_{0,5}Sn_{0,5}-Cu$) жидких сплавов системы Ag-Cu-Sn в зависимости от составов при температуре 1423 К.

3. Впервые целиком на основании собственных экспериментальных данных по $\Delta H_{\text{см}}$ двойных и тройных сплавов системы оценена и описана аналитическим выражением концентрационная зависимость избыточной энтальпии расплавов Ag-Cu-Sn в полном диапазоне составов при 1423 К.

4. На основе полученной концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{см}}$ системы Ag-Cu-Sn по уравнениям Мелвина-Хьюза и Козлова-Романова-Петрова оценена динамическая вязкость расплавов для всех составов системы.

Теоретическая и практическая значимость данной работы

Считается [5], что при любых условиях наличие термодинамической информации о процессах смешения бессвинцовых металлических сплавов для пайки открывает путь для время- и трудосберегающего системного конструирования улучшенных припоев путем легирования базовых систем дополнительными элементами. Экспериментальные данные об энтальпии смешения сплавов важны для термодинамической оптимизации фазовых диаграмм и оценки таких физических свойств, как поверхностное натяжение и смачивание. Данные об энтальпии смешения, полученные в настоящей работе, позволяют оценить различные свойства, например, вязкость жидких сплавов системы в широком интервале составов без проведения дополнительных измерений.

Методология и методы исследования. Все взвешивания материалов проводили на весах Sartorius CPA225D. Калориметрические измерения выполнялись методом дроп-калориметрии на многодетекторных высокотемпературных термоанализаторах SETARAM MHTC и SETARAM Calvet DC, Франция. Для определения возможного загрязнения образцов газами использовали метод горячей экстракции (метод восстановительного плавления), реализованный на анализаторе ELTRA «ONH-2000». Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Урал-М».

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты калориметрического нахождения инкремента энтальпии жидкого олова при нагревании от комнатной температуры до 822-1475 К.

2. Экспериментальные изотермы энтальпии смешения двойных систем Ag-Cu, Ag-Sn и Cu-Sn при 1423 К.

3. Необходимость учета влияния наполненности аналитического тигля исследуемым материалом на чувствительность калориметра для получения непрерывных концентрационных зависимостей энтальпии смешения двойных сплавов.

4. Экспериментальные изотермы энтальпии смешения тройной системы Ag-Cu-Sn по линиям квазибинарных сечений $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}\text{-Sn}$, $\text{Ag}_{50}\text{Sn}_{50}\text{-Cu}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}\text{-Ag}$ при 1423 К.

5. Результаты расчета параметров взаимодействия в полиномах Redlich-Kister и Redlich-Kister-Muggianu, описывающих энтальпию смешения двойных и тройных сплавов в системе Ag-Cu-Sn.

6. Обобщающее представление результатов исследований в зависимости от состава расплава в виде поверхности избыточной энтальпии системы Ag-Cu-Sn.

7. Результаты оценки вязкости расплавов Ag-Cu-Sn при 1423 К по данным об энтальпии смешения системы.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного профессионального термоаналитического лабораторного оборудования, использованием апробированных и хорошо зарекомендовавших себя экспериментальных методов, а также согласием ряда полученных данных с экспериментальными и теоретическими величинами, найденными другими исследователями.

Апробация работы. Основные результаты данной диссертационной работы были представлены на следующих российских и международных конференциях и семинарах: XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России RTAC-2016 (16-23 сентября 2016, Санкт-Петербург); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (26-30 сентября 2016, Екатеринбург); XIII Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (11-14 октября 2016, Курган); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2017 (26-30 июня 2017, Новосибирск); XVI IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry HTMC16 (2-6 июля 2018, Екатеринбург); XIV Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (09-12 октября 2018, Курган); International Conference «Melts» (12-18 сентября 2021, Екатеринбург).

Личный вклад автора. Описанные в работе результаты исследований получены автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены: литературный обзор, измерения и расчеты. Экспериментальные лабораторные исследования, анализ и обсуждение полученных в рамках работы результатов, подготовка научных статей по теме исследования производились совместно с научным руководителем.

Публикации. Все основные результаты работы опубликованы в 11 научных трудах: 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ (в том числе 1 статья в зарубежном издании, индексируемом базами данных Web of Science и Scopus), 4 работы в сборниках научных трудов конференций и 4 в сборниках тезисов конференций.

Связь диссертации с планами НИР. Данное исследование выполнено в соответствии с темой научно-исследовательской работы ИМЕТ УрО РАН № АААА-А16-116021210195-3.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности. Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах: п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и

фазовых переходов»; п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования».

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, списка литературы из 163 наименований. Она изложена на 123 страницы, содержит 13 таблиц и 29 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, приведена общая характеристика работы, сформулированы цели и задачи, показана степень разработанности темы, научная новизна, научно-практическая значимость, названы факторы, определяющие достоверность результатов.

В первой главе, являющейся литературным обзором, рассмотрены существующие экспериментальные методы исследования термодинамики жидких металлических расплавов, из сравнения которых сделан вывод о самом подходящем методе исследований энтальпии смешения сплавов Cu-Sn, Cu-Ag, Ag-Sn, а также Ag-Cu-Sn – дроб-калориметрии. Рассмотрены методы модельного описания термодинамических свойств жидких металлических сплавов и их важность для понимания природы растворов, приведены расчетные уравнения для оценки энтальпии смешения сплавов в рамках различных моделей. Проведен анализ существующей литературной информации по термодинамике смешения изучаемой тройной системы и образующих её двойных сплавов и сделан вывод об ограниченности имеющихся опубликованных данных.

Во второй главе подробно описаны примененные методики калориметрических измерений: определение инкремента энтальпии чистого олова, определение энтальпии смешения двойных систем Cu-Sn, Cu-Ag и Ag-Sn и особенности определения энтальпии смешения в тройной системе Ag-Cu-Sn по линиям квазибинарных сечений; приведены сведения о металлических материалах, используемых для приготовления объектов исследований; калибровочных стандартных образцах; составе защитной атмосферы, в которой, проводились все опыты.

В третьей главе приведены результаты калориметрических измерений приращения (инкремента) энтальпии Sn при нагревании от комнатной температуры до 800-1475 К, необходимые для изучения процессов смешения оловосодержащих сплавов.

В процессе работы было выявлено, что корректность калибровки чувствительности калориметра оказывает решающее влияние на точность и надежность получаемых данных. Определение коэффициента калибровки k прибора при изучении смешения бинарных сплавов состояло из двух частей. Сначала для калибровки использовали последовательное сбрасывание образцов первого компонента сплава во время постепенного формирования жидкой ванны

данного металла на дне тигля. При этом, учитывая объёмный характер регистрации тепловых потоков в детекторе Drop 3D-типа, считали величину k независимой от количества сброшенных образцов и определяли ее как среднее арифметическое всех сбрасываний. После завершения добавлений второго компонента с образованием сплава примерно эквимольного состава на зеркало металла дополнительно подавали несколько кусочков эталонного материала – сапфира и еще раз вычисляли величину k . Окончательно для нахождения теплоты смешения использовали не $k = \text{const}$, а исходили из предположения о постепенном изменении k по линейному закону в процессе разбавления сплава вторым компонентом. Рисунок 1 иллюстрирует схему 2-стадийной калибровки чувствительности калориметра на примере смешения сплава Cu–Ag путём разбавления серебра медью.

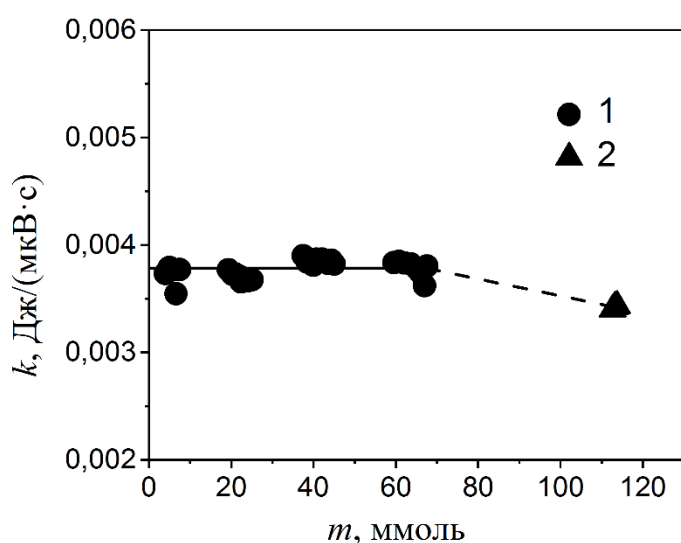


Рисунок 1 – Зависимость калибровочного коэффициента k от количества вещества m в аналитическом тигле для случая разбавления серебра медью: 1 – коэффициенты первичной калибровки k для каждого единичного сбрасывания серебра; 2 – величины k для заключительных сбрасываний лейкосапфира

Результаты измерения теплоты смешения бинарных сплавов Cu–Sn, Cu–Ag и Ag–Sn графически представлены на рисунках 2–4 в зависимости от применяемой процедуры калибровки. Калибровку необходимо было выполнять индивидуально для каждой из встречных ветвей концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{см}}$ изучаемых двойных систем. На примере системы Cu–Ag при 1423 К с одностадийной калибровкой только по первому компоненту (рисунок 2, а) можно увидеть, что экспериментальные точки, идущие со стороны чистого серебра и чистой меди, не дают плавного перехода одной ветви графика в другую. На рисунке 2, б те же точки представлены с учетом коррекции калибровки по образцам сапфира. Для систем Cu–Sn и Ag–Sn калибровку проводили аналогично.

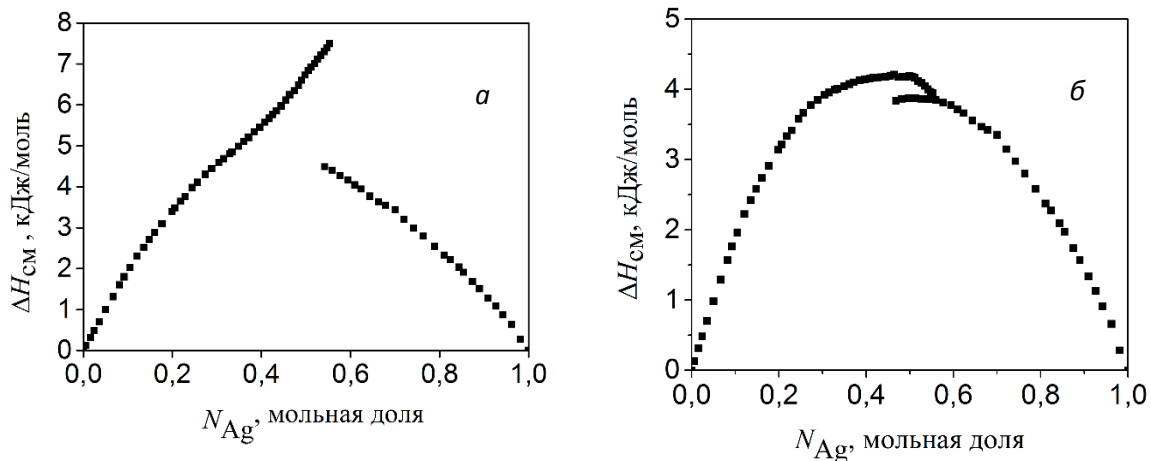


Рисунок 2 – Изотерма $\Delta H_{см}$ сплавов Cu-Ag при 1423 К:
a – с использованием только первичной калибровки по чистым компонентам; *б* – после дополнительной коррекции калибровки с помощью образцов лейкосапфира

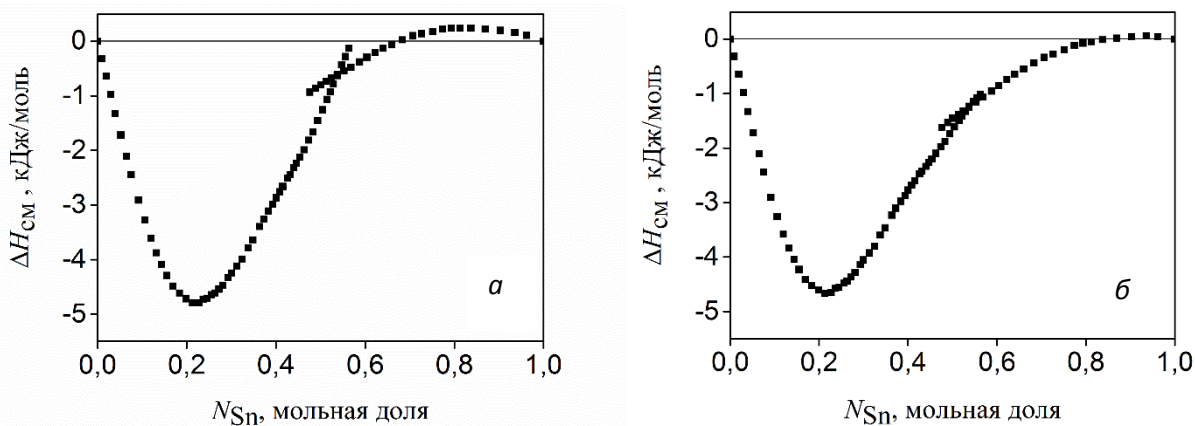


Рисунок 3 – Изотерма $\Delta H_{см}$ сплавов Cu-Sn при 1423 К:
a – с использованием только первичной калибровки по чистым компонентам; *б* – после дополнительной коррекции калибровки с помощью образцов лейкосапфира

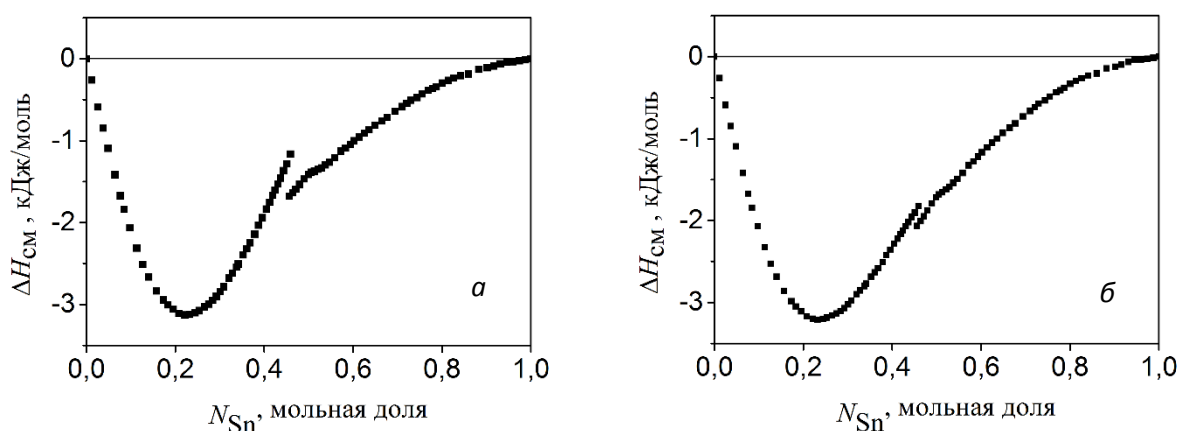


Рисунок 4 – Изотерма $\Delta H_{см}$ сплавов Ag-Sn при 1423 К:
a – с использованием только первичной калибровки по чистым компонентам; *б* – после дополнительной коррекции калибровки с помощью образцов лейкосапфира

Из рисунков 2-4 видно, что рассмотренный способ калибровки оказывает положительное влияние на результаты измерения тепловых эффектов смешения во всех изучаемых бинарных системах (существенно улучшает сходимость встречных ветвей изотермы).

Иначе обстоит дело с исследованием тройной системы. При квазибинарном подходе к измерениям только один из компонентов представляет собой чистый металл, а другой, являясь бинарным сплавом, неизбежно страдает от ликваций и других проявлений неравновесного состояния и по этой причине не годится ни для калибровки чувствительности прибора, (будучи первым компонентом), ни для точной оценки тепловых эффектов смешения (будучи вторым компонентом). В то же время, двойной сплав вполне пригоден для использования в качестве первого компонента-«растворителя». К моменту начала смешения он расплавлен, перегрет на некоторую величину над ликвидусом и становится равновесным.

Поэтому калибровку прибора проводили только по стандартным образцам синтетического лейкосапфира, добавляемым в измерительный детектор по завершению сбрасываний второго компонента (чистого металла) в расплав. Измерение тепловых эффектов образования сплавов тройной системы заключалось в формировании ванны бинарного расплава в аналитическом тигле и последующих добавлениях в неё кусочков чистого металла с регистрацией величин тепловых эффектов, сопровождающих каждое сбрасывание.

Для построения изотермы теплоты смешения тройной системы вдоль интересующего квазибинарного сечения информацию об инкременте энтальпии чистого металла находили на основании справочных данных, а теплоту смешения бинарного компонента выбирали из ранее полученных в работе экспериментальных данных по расплавам Cu-Sn, Cu-Ag и Ag-Sn.

В графической форме результаты измерений энтальпии смешения системы Ag-Cu-Sn при 1423 К, полученные для квазибинарных сечений AgCu-Sn $N_{Cu}/N_{Ag}=1:1$, $N_{Ag}/N_{Sn}=1:1$, $N_{Cu}/N_{Sn}=1:1$ можно увидеть ниже на рисунках 9 а-в. Кривые (I) в виде наборов экспериментальных точек берут начало со стороны бинарного компонента и должны приходить в ноль на противоположном краю диаграммы. Ординаты начальных точек кривых соответствуют ранее найденным $\Delta H_{см}$ двойных подсистем. Асимметричность кривых (I) даёт возможность предположить значительный вклад тройных взаимодействий в общую величину энтальпии смешения.

В четвертой главе проведено обсуждение результатов калориметрических измерений.

Собственные экспериментальные точки инкремента энтальпии чистого олова наложены на графики температурной зависимости энтальпии Sn, построенные по данным справочных изданий на рисунке 5. Путем сравнения результатов сделан выбор наиболее подходящего для выполнения настоящей работы источника информации о теплофизических свойствах чистого Sn.

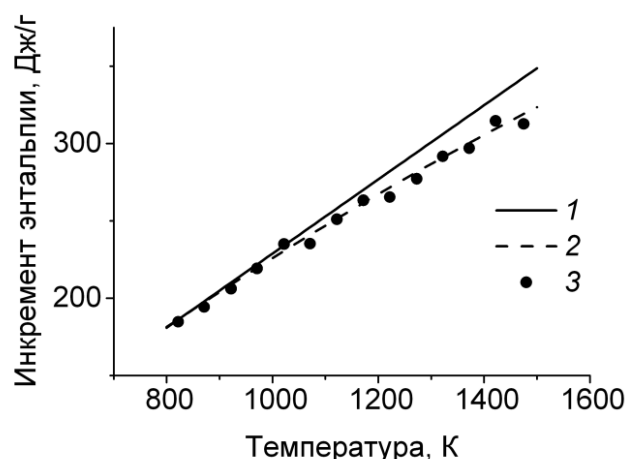


Рисунок 5 – Зависимость инкремента энтальпии чистого олова от температуры: пунктирная линия – данные [22]; сплошная линия – данные [23]; ● – наши результаты

Экспериментальные результаты для двойных систем были обработаны с использованием различных моделей растворов. Наилучшее описание точек дает квазихимическое приближение теории субрегулярных растворов вида:

$$\Delta H_{\text{см}} = N_1 \cdot N_2 \cdot (\alpha_1 \cdot N_1 + \alpha_2 \cdot N_2 - \alpha_3 \cdot N_1 \cdot N_2), \quad (1)$$

где N_i – мольные доли компонентов; α_i – параметры взаимодействия.

Те же результаты дает обработка с помощью полинома Redlich-Kister (R-K), выраженного в другом формализме.

$$\Delta H_{\text{см}} = N_1 \cdot N_2 \cdot [{}^0L_{1,2}^H + {}^1L_{1,2}^H \cdot (N_1 - N_2) + {}^2L_{1,2}^H \cdot (N_1 - N_2)^2], \quad (2)$$

где ${}^vL_{ij}^H$ – параметры взаимодействия; $v = 0, 1, 2$.

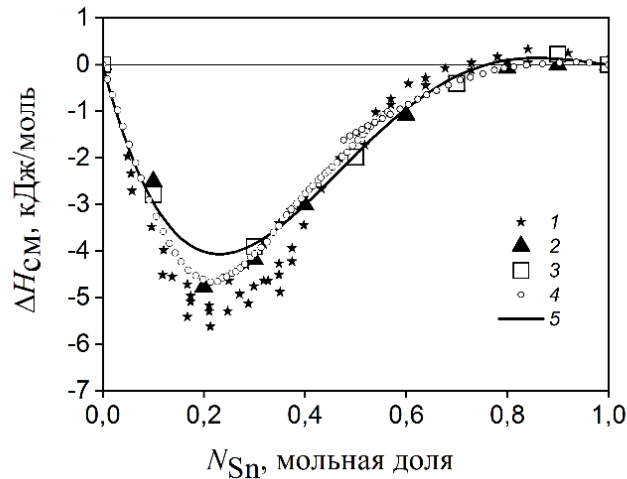
Параметры L , необходимые для последующего описания тройной системы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры взаимодействия $L_{1,2}^H$ в полиноме Redlich-Kister, найденные при 1423 К

Система	Параметр взаимодействия, Дж/моль		
	${}^0L_{1,2}^H$	${}^1L_{1,2}^H$	${}^2L_{1,2}^H$
Cu-Sn	-7744,3	-21432	12532
Cu-Ag	16447	2888,2	2953,8
Ag-Sn	-7425,6	-13355	-6927

Результаты обсуждены с использованием имеющихся литературных данных по энтальпиям смешения и фазовым диаграммам и приведены на рисунках 6-8. Показано, что полученные изотермы энтальпии двойных сплавов по своей форме, симметрии и знаку в целом не противоречат данным других авторов.

На рисунке 6 точками 4 показана концентрационная зависимость энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$ системы Cu-Sn при 1423 К, где кривая 5 является аппроксимирующей для этих точек. Здесь же кривыми 1-3 приведены для сравнения литературные данные других авторов.



Рисунке 6 – Концентрационная зависимость теплоты смешения сплавов Cu-Sn: 1 – [24], 1440 К; 2 – [25], 1400 К; 3 – [26], 1423 К; 4 – наши экспериментальные точки, 1423 К, 5 – обработка полиномом Redlich-Kister

Результаты исследований качественно согласуются с литературными данными и во всех рассмотренных случаях зависимость $\Delta H_{см}$ от состава оказывается асимметричной и знакопеременной, указывая на сложный характер межчастичного взаимодействия. При этом в системе преобладает экзотермический характер взаимодействия, говорящий о сродстве компонентов друг к другу. Экстремум взаимодействия $-4 \div -5,5$ кДж/моль приходится на $N_{Sn} = 0,20$, тогда как на фазовой диаграмме системы [27] при невысоких содержаниях олова (12 – 28 ат.%) присутствует ряд интерметаллических соединений. И только при $N_{Sn} > 0,76$ имеет место слабое отталкивающее взаимодействие не выше 0,14 кДж/моль.

На рисунке 7 сравниваются между собой литературные данные (кривые 1-4), а также результаты собственных экспериментов по определению энтальпии смешения $\Delta H_{см}$ системы Cu-Ag при 1423 К (точки 5 и кривая 6).

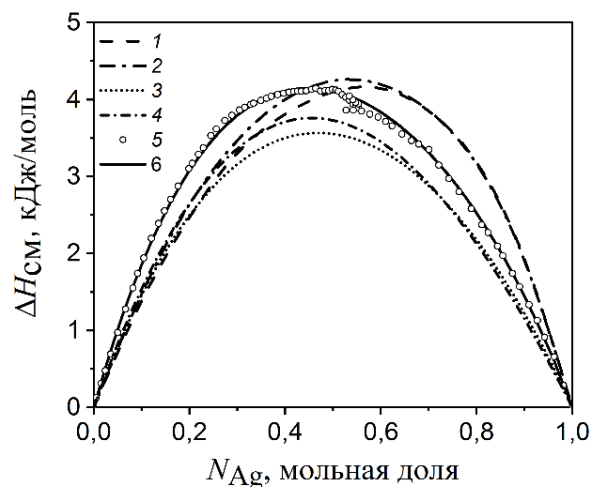


Рисунок 7 – Концентрационная зависимость теплоты смешения сплавов Cu-Ag: 1 – [26], 1423 К; 2 – [25], 1400 К; 3 – [24], 1648 К; 4 – [28], 1646 К; 5 – наши экспериментальные точки, 1423 К, 6 – обработка полиномом Redlich-Kister

Отсутствие химических соединений и наличие эвтектического превращения на фазовой диаграмме системы [27] при смешении компонентов проявляются в форме поглощения тепла. Литературные данные $\Delta H_{см}$ в некоторой степени различны между собой по величине и степени асимметрии, но в целом солидарно указывают на существование в системе эндотермического (отталкивающего) межчастичного взаимодействия и находятся в согласии с нашими результатами.

Максимум концентрационной зависимости $\Delta H_{см}$ приходится на 0,43 мольные доли Ag и составляет 4,18 кДж/моль, что не противоречит литературной информации из рисунка 7.

На рисунке 8 результаты измерения $\Delta H_{см}$ системы Ag-Sn (4 и 5) сравниваются с имеющейся информацией других авторов (1-3).

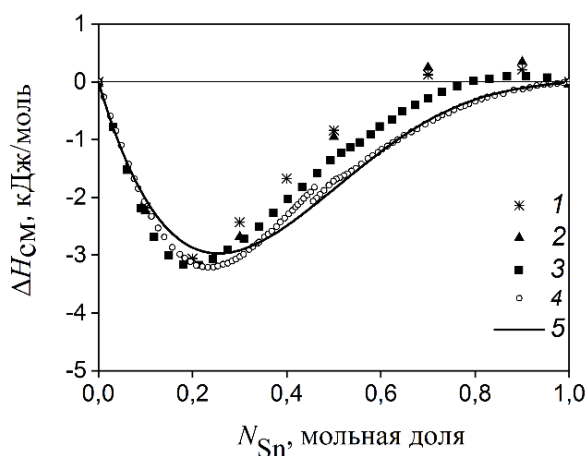


Рисунок 8 – Концентрационная зависимость теплоты смешения сплавов Ag-Sn: 1 – [25], 1400 К; 2 – [26], 1423 К; 3 – [29], 1523 К, 4 – наши экспериментальные точки, 1423 К, 5 – обработка полиномом Redlich-Kister

Во всех случаях изотерма теплоты смешения демонстрирует сильную асимметрию. Экстремум экзотермического взаимодействия приходится на $N_{Sn} = 0,25$ и составляет около -3 кДж/моль. Это согласуется с тем, что на фазовой диаграмме сплавов Ag-Sn в области N_{Sn} 0,08 – 0,26 существуют интерметаллические соединения [27]. Необходимо отметить, что при сходной асимметрии концентрационной зависимости полученных нами и литературных данных между ними имеется различие при содержании олова выше 75 ат.%. Теплота смешения на кривых 1-3 меняет знак на положительный, незначительно отклоняясь от нуля. А наши результаты (4) с ростом N_{Sn} плавно приближаются к нулю, оставаясь в отрицательной области графика.

В современной литературе для описания экспериментальных данных по $\Delta H_{см}$ тройных систем используют полином Redlich-Kister-Muggianu (R-K-M) [5], который обычно выражается уравнением из двух слагаемых. Первое слагаемое в уравнении представляет собой сумму полиномов R-K всех двойных подсистем, а второе – характеризует тройные взаимодействия. Первое слагаемое рассмотрено и обсуждено выше, а параметры второго слагаемого находили

обработкой экспериментальных значений $\Delta H_{\text{см}}$ по линиям сечений $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{-Sn}$, $\text{Ag}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{-Cu}$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{-Ag}$.

На рисунке 9 *а-в* точками (1) показаны результаты измерений $\Delta H_{\text{см}}$ тройной системы по линиям трех квазибинарных сечений и их аппроксимация полиномами R-K-M (кривые 3-5).

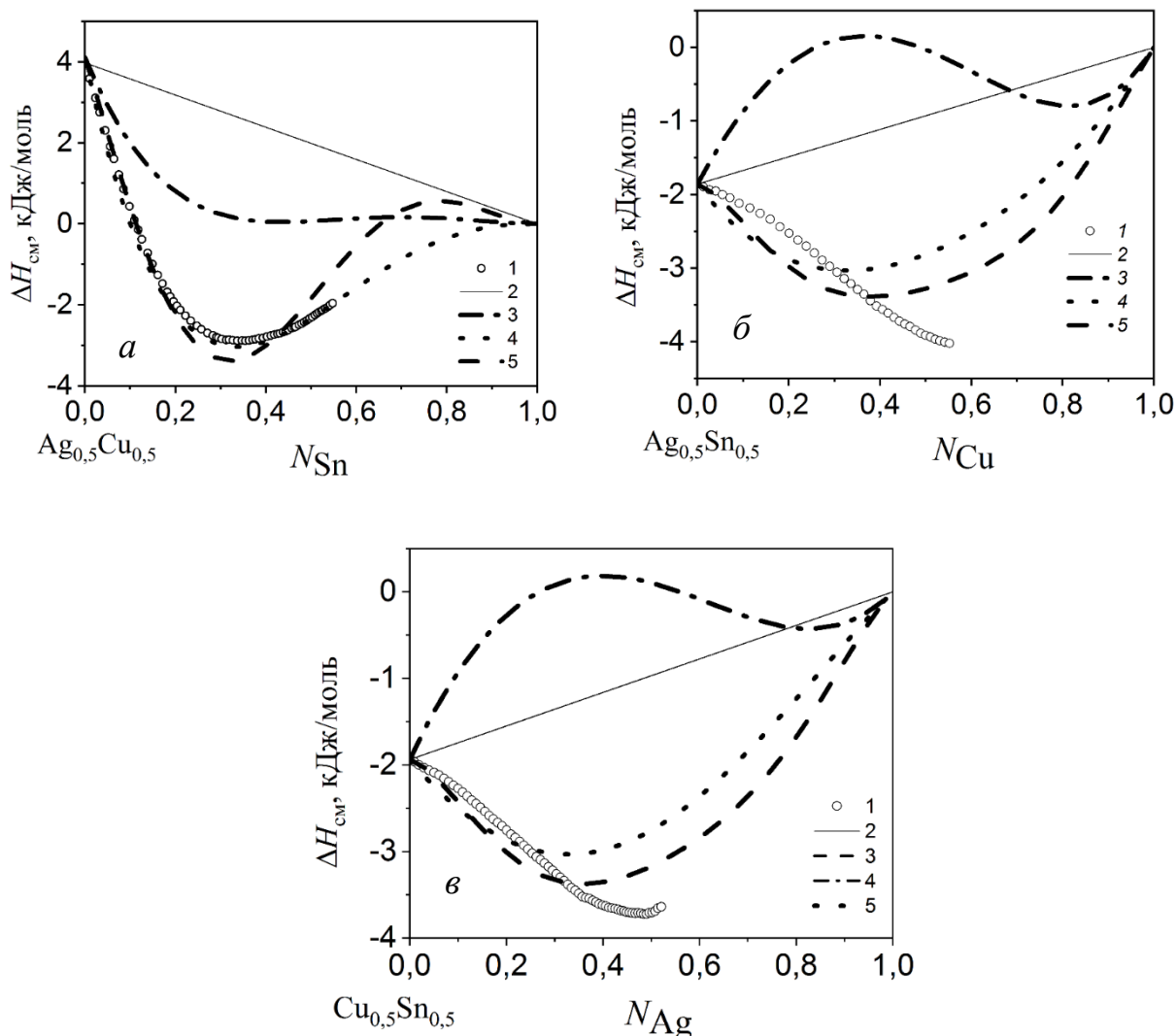


Рисунок 9 – Энтальпия смешения системы Ag-Cu-Sn при 1423 К для сечений:

а – $N_{\text{Cu}}/N_{\text{Ag}}=1:1$, *б* – $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Sn}}=1:1$, *в* – $N_{\text{Cu}}/N_{\text{Sn}}=1:1$

1 – экспериментальные результаты, 2 – аддитивная прямая, 3 – аппроксимация полиномом Redlich–Kister–Muggianu с учётом шести тройных параметров межчастичных взаимодействий, 4 – аппроксимация полиномом Redlich–Kister–Muggianu без учёта тройных взаимодействий, 5 – аппроксимация полиномом Redlich–Kister–Muggianu с учётом трех тройных параметров межчастичных взаимодействий

Из рисунка 9 видно, что без учета тройных взаимодействий расчётная кривая 4 повторяет экспериментальные точки некорректно. Кривая 5 хорошо описывает только одно сечение $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{-Sn}$ (*а*), но даёт не удовлетворительные результаты для двух остальных изотерм (*б*, *в*). Кривая 3 несколько хуже

воспроизводит результаты измерений для квазибинарного сечения (а), но существенно улучшает согласие с экспериментом для остальных сечений (б, в).

Окончательно установлено, что энтальпия смешения расплавов тройной системы Ag-Cu-Sn с ненулевым содержанием всех трех компонентов, а также двойных расплавов Cu-Sn, Ag-Cu, Ag-Sn при 1423 К наилучшим образом описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см}} = & N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{Sn}} \cdot (-7,7443 - 21,432 \cdot (N_{\text{Cu}} - N_{\text{Sn}}) - 12,532 (N_{\text{Cu}} - N_{\text{Sn}})^2) + \\ & + N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{Ag}} \cdot (16,447 - 2,8882 \cdot (N_{\text{Ag}} - N_{\text{Cu}}) + 2,9538 \cdot (N_{\text{Ag}} - N_{\text{Cu}})^2) + N_{\text{Ag}} \cdot N_{\text{Sn}} \times \\ & \times (-7,4256 - 13,355 \cdot (N_{\text{Ag}} - N_{\text{Sn}}) - 6,927 \cdot (N_{\text{Ag}} - N_{\text{Sn}})^2) + N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{Sn}} \cdot N_{\text{Ag}} \times \\ & \times (-245,668 \cdot N_{\text{Ag}} - 245,464 \cdot N_{\text{Cu}} + 135,067 \cdot N_{\text{Sn}} - 1007,623 \cdot N_{\text{Ag}} N_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{Sn}} + \\ & + 814,627 \cdot N_{\text{Ag}}^2 N_{\text{Cu}} + 840,453 \cdot N_{\text{Ag}} N_{\text{Cu}}^2), \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (3)$$

Наличие непрерывной аналитической функции, описывающей концентрационную зависимость теплоты смешения как тройной системы, так и образующих ее бинарных подсистем позволило наглядно представить на рисунке 10 избыточную энтальпию расплавов в виде трёхмерной поверхности с набором изоплет $\Delta H_{\text{см}}$.

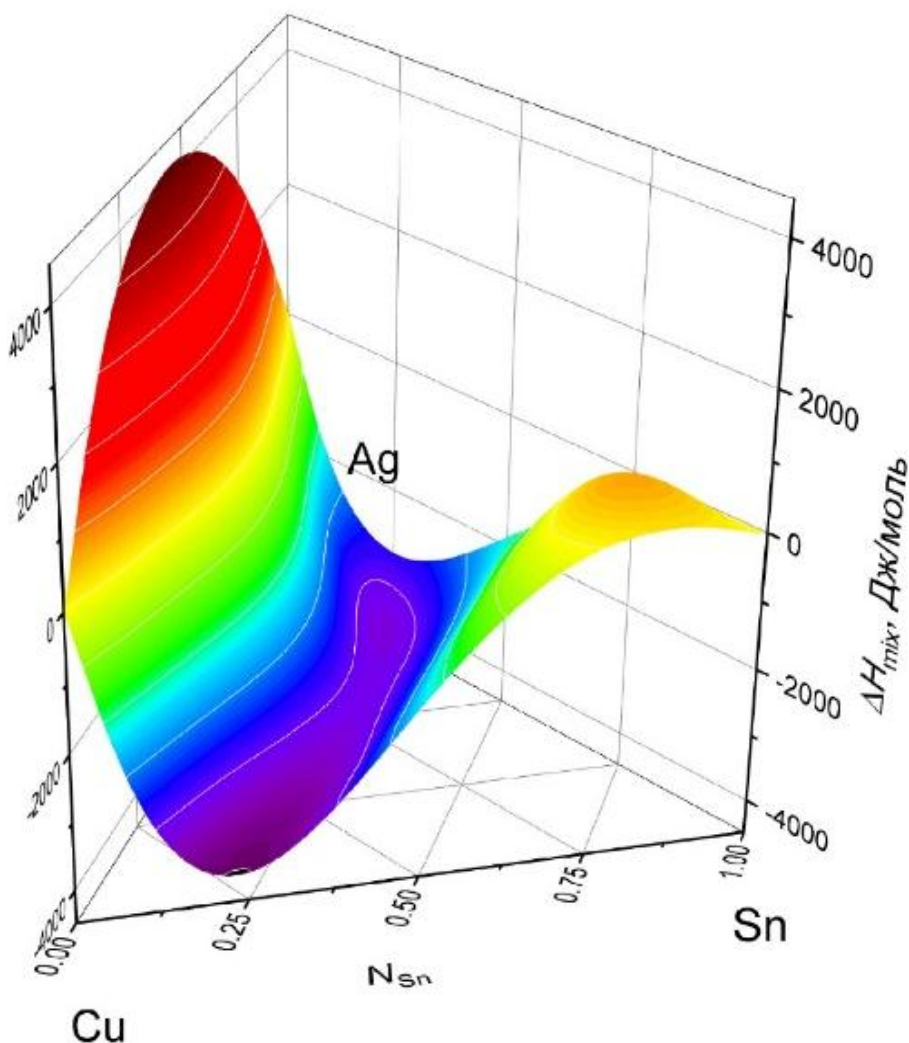


Рисунок 10 – Распределение $\Delta H_{\text{см}}$ в кДж/моль по концентрационному полю системы Ag-Cu-Sn при температуре 1423 К

Из рисунка 10 хорошо видно существенное влияние состава системы на величину тепловых эффектов смешения. Изменения избыточной энтальпии носят сложный характер и лежат в пределах от -4 кДж/моль до 4 кДж/моль. Из результатов измерений следует, что смешение тройных расплавов с содержанием олова больше 75 ат.% не сопровождается эндотермическими тепловыми эффектами. Это можно интерпретировать как отсутствие отталкивающих межчастичных взаимодействий в данной области составов. Иначе говоря, указанные составы системы не являются неустойчивыми в термодинамическом отношении и могут служить основой для разработки более совершенных многокомпонентных композиций для пайки.

В пятой главе рассмотрен пример использования результатов калориметрии для оценки динамической вязкости расплавов изучаемой системы при помощи уравнений Мелвина-Хьюза и Козлова-Романова-Петрова.

Уравнение Мелвина-Хьюза [30] для определения динамической вязкости (η) тройной системы имеет вид, в Па·с:

$$\eta = (N_1 \cdot \eta_1 + N_2 \cdot \eta_2 + N_3 \cdot \eta_3) \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \Delta H_{\text{см}}}{R \cdot T}\right), \quad (4)$$

где N_i – мольные доли металлов в данной работе это Ag, Cu, Sn, образующих сплав; η_i , – динамическая вязкость чистых металлов 1, 2 и 3, Па·с; $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения сплава, полученная при использовании полинома R-К-М с определенными выше параметрами взаимодействия, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К.

Уравнение Козлова-Романова-Петрова [31] для расчёта динамической вязкости металлического расплава имеет вид, в Па·с:

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n N_i \cdot \ln \eta_i - \frac{\Delta H_{\text{см}}}{3 \cdot R \cdot T}, \quad (5)$$

где n – число чистых компонентов в системе, $n = 3$.

На рисунке 11 представлено распределение величин динамической вязкости (Па·с), оцененных по уравнению Мелвина-Хьюза (*a*) и Козлова-Романова-Петрова (*б*), в пределах концентрационного треугольника Ag-Cu-Sn в виде изоплет η при температуре 1423 К.

Из сравнения рисунков 11 (*a*) и (*б*) видно, что полученные значения η несколько различны. Вязкость, определяемая уравнением Мелвина-Хьюза, лучше коррелирует с диаграммой энтальпии смешения, чем результаты расчёта по уравнению Козлова-Романова-Петрова. Очевидно, что в первом уравнении вклад $\Delta H_{\text{см}}$ в величину η выше, чем во втором, однако лучшее согласие с экспериментальными значениями имеют данные полученный по уравнению Козлова-Романова-Петрова (рисунок 11(*б*)).

Таким образом, представленные результаты подойдут для аналитической оценки в виде быстрого, трудосберегающего определения динамической вязкости, как практически значимого свойства системы Ag-Cu-Sn при температуре 1423 К, во всем концентрационном диапазоне.

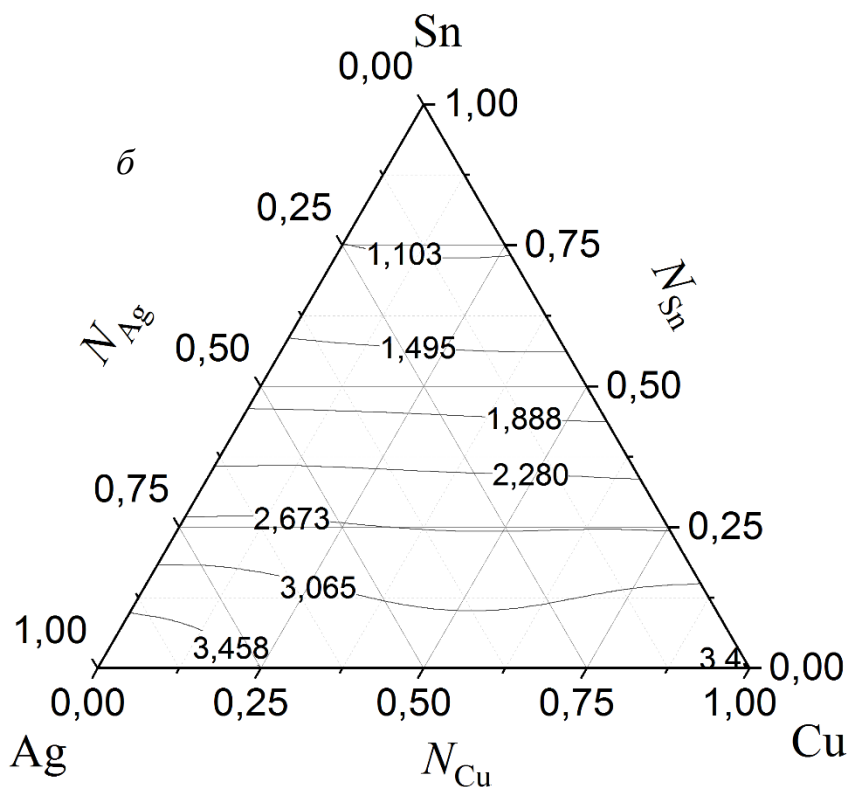
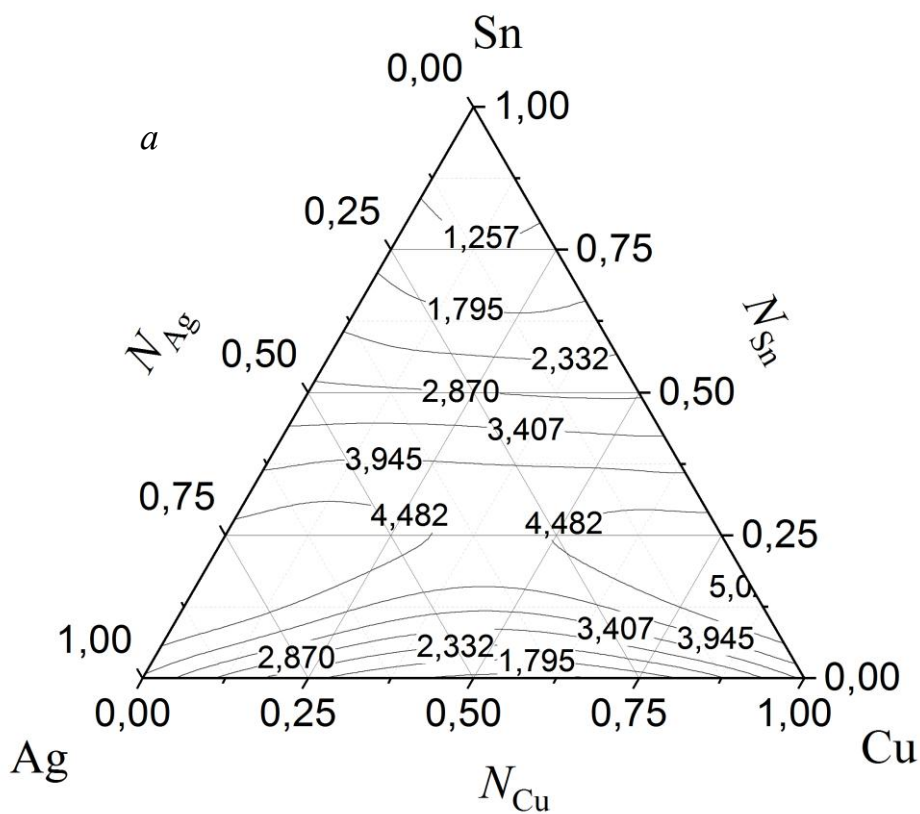


Рисунок 11 – Концентрационная зависимость динамической вязкости расплавов Ag-Cu-Sn в Па·с при 1423 К, оцененная по уравнению Мелвина-Хьюза (а) и Козлова (б) и величинам энтальпии смешения системы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые экспериментально изучена температурная зависимость инкремента энтальпии жидкого олова в интервале 822-1475 К. Экспериментально показано, что справочные данные Кубашевского и Олкокка о теплофизических свойствах олова при низких температурах (505-800 К) хорошо подходят и для описания энтальпии этого металла в жидком состоянии при нагревании до 1475 К.

2. Построенные опытным путем изотермы теплоты смешения двойных сплавов Ag-Cu, Ag-Sn и Cu-Sn согласуются с особенностями фазовых диаграмм этих систем. Найденные величины $\Delta H_{см}$ за небольшим исключением не противоречат известной информации об энтальпии смешения. Ценность наших результатов заключается в том, что они получены одним и тем же методом в идентичных экспериментальных условиях, что имеет большое значение для точности итогового анализа тройной системы Ag-Cu-Sn.

3. С использованием результатов по двойным сплавам измерена энтальпия смешения тройной системы Ag-Cu-Sn на участках квазибинарных сечений $Cu_{0,5}Ag_{0,5}-Sn$, $Cu_{0,5}Sn_{0,5}-Ag$, $Ag_{0,5}Sn_{0,5}-Cu$. Наблюдаемые в эксперименте величины теплоты смешения указывают на сложный характер межчастичного взаимодействия в тройных расплавах.

4. Выполнен совместный анализ всех полученных энтальпий смешения с помощью модели Redlich-Kister-Muggianu, определены параметры уравнения, связывающего энтальпию смешения с составом расплавов и найдено распределение величин $\Delta H_{см}$ по концентрационному полю тройной системы. Пренебрегая энтропийным вкладом можно по результатам измерений допустить, что наиболее устойчивыми в термодинамическом отношении являются расплавы с 10-50 ат. % олова, образование которых сопровождается выделением тепла. В то же время по линии двойного сплава Ag-Cu проявляется существенный эндотермический тепловой эффект смешения.

5. Зависимость избыточной энтальпии тройной системы от состава является благоприятной для использования сплавов Ag-Cu-Sn и более сложных композиций на их основе в качестве массовых легкоплавких припоев общего назначения.

6. На примере расчета динамической вязкости по данным о $\Delta H_{см}$ показана возможность применения полученных термодинамических результатов для быстрой и трудосберегающей оценки других практически значимых свойств изучаемой системы.

Перспективы дальнейшего развития темы диссертации

Данное направление исследования имеет дальнейшие перспективы развития. Для этого требуется методом математического моделирования определить использование каких легирующих компонентов будет приводить к улучшению характеристик системы Ag-Cu-Sn. После чего экспериментально, методом дроп калориметрии, изучить найденные более сложные материалы и получить перспективные сплавы для использования в качестве бессвинцовых припоев.

Список цитируемой литературы:

1. Tian, F. Phase identification on the intermetallic compound formed between eutectic SnIn solder and single crystalline Cu substrate / F. Tian, Z.Q. Liu, P.J. Shang, J. Guo // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V. 591. – P. 351-355.
2. Keller, J. Mechanical properties of Pb-free SnAg solder joints / J. Keller, D. Baither, U. Wilke, G.Schmitz // *Acta Materialia.* – 2011. – V. 59. – P. 2731-2741.
3. Herat, S. Green electronics through legislation and lead free soldering / S. Herat // *Clean - Soil, Air, Water.* – 2008. – V. 36. – P. 145-151.
4. Cheng, S. A review of lead-free solders for electronics applications / S. Cheng, C.M. Huang, M. Pecht // *Microelectronics Reliability.* – 2017. – V. 75. – P. 77-95.
5. Luef, C. Lead-free solder materials: experimental enthalpies of mixing in the Ag-Cu-Sn and Cu-Ni-Sn ternary systems / C. Luef, H. Flandorfer, H. Ipser // *Zeitschrift für Metallkunde.* – 2004. – V. 95. – P. 151-163.
6. Mouas, M. Static structure and dynamic properties in liquid Sn_{96.2}Ag_{3.8} lead free solder: Structure factor, diffusion coefficients and viscosity / M. Mouas, J.G. Gasser, S. Hellal, B. Grosdidier // *Calphad.* – 2014. – V. 44. – P. 102-107.
7. Hu, X. Developments of high strength Bi-containing Sn_{0.7}Cu lead-free solder alloys prepared by directional solidification / X. Hu, Y. Li, Y. Liu, Z. Min // *J Alloys and Comp.* – 2015. – V. 625. – P. 241-250.
8. Yang, Y. Interface reaction between an electroless Ni-Co-P metallization and Sn-3.5Ag lead-free solder with improved joint reliability / Y. Yang, J.N. Balaraju, Y. Huang, H. Liu, Z. Chen // *Acta Materialia.* – 2014. V. 71. – P. 69-79.
9. Nazeri, M.F.M. Effect of polarizations on Sn-Zn solders alloys in alkaline electrolyte / M. F. M. Nazeri, A. B. Ismail, A. A. Mohamad // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V. 606. – P. 278-287.
10. Öztürk, E. Experimental measurements of some thermophysical properties of solid CdSb intermetallic in the Sn–Cd–Sb ternary alloy / E. Öztürk, S. Aksöz, Y. Altıntaş, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı // *J. Therm. Analysis Calorim.* – 2016. – V. 126. – P. 1059-1065.
11. Wang, F. Effect of Sn-Ag-Cu on the improvement of electromigration behavior in Sn-58Bi solder joint / F. Wang, L. Zhou, Z. Zhang, J. Wang, X. Wang, M. Wu // *J. Electronic Mater.* – 2017. – V. 46. – № 10. – P. 6204-6213.
12. Kotadia, H.R. A review: On the development of low melting temperature Pb-free solders / H.R. Kotadia, P.D. Howes, S.H. Mannan // *Microelectronics Reliability.* – 2014. – V. 54. – P. 253-273.
13. Amin, N.A.A.M. Effect of Ag content and the minor alloying element Fe on the electrical resistivity of Sn–Ag–Cu solder alloy / N.A.A.M. Amin, D.A. Shnawah, S.M. Said, M.F.M. Sabri, H. Arof // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V. 599. – P. 114-120.
14. Ho, C.Y. Bump height confinement governed solder alloy hardening in Cu/SnAg/Ni and Cu/SnAgCu/Ni joint assemblies / C.Y. Ho, M.T. Tsai, J.G. Duh, J.W. Lee // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V. 600. – P. 199-203.
15. Huang, M.L. Drop failure modes of Sn–3.0Ag–0.5Cu solder joints in wafer level chip scale package / M.L. Huang, N. Zhao, S. Liu, Y.Q. He // *Transactions Nonferrous Metals Soc. China.* – 2016. – V. 26. – P. 1663-1669.
16. Shnawah, D.A. High-reliability low-Ag-content Sn-Ag-Cu solder joints for electronics applications / D.A. Shnawah, S.B.M. Said, M.F.M. Sabri, I.A. Badruddin, F.X. Che // *J. Electronic Mater.* – 2012. – V. 41. – P. 2631-2658.
17. Giuranno, D. Effects of Sb addition on the properties of Sn-Ag-Cu/(Cu, Ni) solder systems / D. Giuranno, S. Delsante, G. Borzone, R. Novakovic // *J. Alloys Comp.* – 2016. – V 689. – P. 918-930.
18. Drienovsky, M. Melting behavior and oxidation resistance of Ce–Sn alloy designed for lead-free solder manufacturing / M. Drienovsky, L. Rizekova Trnkova, M. Ozvold, I. Cernickova, M. Palcut, J. Janovec // *J. Therm. Analysis Calorim.* – 2016. – V. 125. – P. 1009-1015.

19. Li, Z. Calorimetric measurements of the ternary Ag–Au–Sn system / Z. Li, M. Dallegri, S. Knott // *J. Alloys Comp.* – 2008. – V. 453. – P.442-447.
20. Xu, S. Interfacial intermetallic growth and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu solder joint under current stressing / S. Xu, Y.C. Chan, K. Zhang, K.C. Yung // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V. 595. – P. 92-102.
21. Khodabakhshi, F. Lead free Sn-Ag-Cu solders reinforced by Ni-coated graphene nanosheets prepared by mechanical alloying: Microstructural evolution and mechanical durability / F. Khodabakhshi, R. Sayyadi, N. Shahamat Javid // *Mater. Science Engineering A.* – 2017. – V. 702. – P. 371-385.
22. Кубашевский О., Оллокк С. Б. *Металлургическая термохимия.* – М.: *Металлургия*, 1982. 392 с.
23. Dinsdale A. T. // *SGTE Data for Pure Elements.* // *Calphad.* – 1991. – Vol. 15. – P. 317-425.
24. Pool, M.J. Application of the Sateram high temperature calorimeter for determination of mixing enthalpies of liquid alloys / M.J. Pool, B. Predel, E. Schultniess // *Termochimica Acta.* – 1979. – V. 28. – P. 349-358.
25. Hultgren, R. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys / R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, K.K. Kelley – John Wiley & Sons. New York, 1963. 963 p.
26. Кубашевский, О. *Металлургическая термохимия* / О. Кубашевский, С.Б. Оллокк. – М.: *Металлургия*, 1982. 392 с.
27. Massalski, I.B. Binary alloy phase diagrams / I.B. Massalski, – ASM International, Materials Park, Ohio, 2nd ed. 1990. 1741 p.
28. Kleppa, O.J. Thermochemistry of alloys of transition metals: Part III. Copper-Silver, -Titanium, Zirconium, and -Hafnium at 1373 K / O.J. Kleppa, S. Watanabe // *Met. Trans. B.* – 1982. – V. 13. – P. 391-401.
29. Flandorfer, H. On the temperature dependence of the enthalpies of mixing in liquid binary (Ag, Cu, Ni)–Sn alloys / H. Flandorfer, C. Luef, U. Saeed // *J. of Non-Crystalline Solids.* – 2008. – V. 354. – P. 2953-2972.
30. Мелвин-Хьюз А. Э. *Физическая химия.* Т.2. – М.: Изд. иностр. литературы, 1962. 1148 с.
31. Козлов, Я.Л. Прогнозирование вязкости многокомпонентных металлических расплавао / Я.Л. Козлов, Л. М. Романов, Н.Н. Петров // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.* – 1983. – № 3. – С. 7-11.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих наиболее значимых работах:

В научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

1. Олейник, К.И. Уточнение теплофизических свойств жидкого олова при высоких температурах / К.И. Олейник, А.С. Быков, Э.А. Пастухов // *Расплавы.* – 2017. – № 5. – С. 398-403.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science

- Oleinik, K.I. Refinement of the thermophysical properties of liquid tin at high temperatures / K.I. Oleinik, A.S. Bykov, E.A. Pastukhov // *Russian Metallurgy (Metally).* – 2018. – V. 2018. – № 2. – P. 110–113.

2. Oleinik, K.I. Mixing enthalpy of Ag–Sn system at 1150 °C / K.I. Oleinik, A.S. Bykov, E.A. Pastukhov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2018. – V. 133. – № 2. – P. 1129-1134.

3. Олейник, К.И. Калориметрическое исследование образования жидких сплавов Ag–Cu–Sn. Энтальпия смешения в граничных бинарных системах Cu–

Ag, Cu–Sn и Ag–Sn при 1150°C / К.И. Олейник, А.С. Быков // Расплавы. – 2019. – № 5. – С. 12-17.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science

Oleinik, K.I. Calorimetric study of the formation of liquid Ag–Cu–Sn alloys. Enthalpy of mixing for the boundary binary Cu–Ag, Cu–Sn, and Ag–Sn systems at 1150°C / К.И. Олейник, А.С. Быков // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – V. 2019. – № 2. – P. 131–134.

В других изданиях:

4. Олейник, К.И. Калориметрия смешения сплавов в системе Cu–Sn / К.И. Олейник, А.С. Быков, Э.А. Пастухов // XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016). Тез. докл. 16-23 сентября, 2016. Т. 2. – Россия, Санкт-Петербург. – С. 36-39.

5. Филиппов, В.В. Расчетная поправка к тепловой калибровке при определении теплоты смешения в дроп-калориметрии / В.В. Филиппов, К.И. Олейник, А.С. Быков // XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016). Тез. докл. 16-23 сентября, 2016. – Т. 2. – Россия, Санкт-Петербург. – С. 406-409.

6. Олейник, К.И. Инкремент энтальпии жидкого олова при больших перегревах / К.И. Олейник, А.С. Быков, Э.А. Пастухов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Т. 3. 26-30 сентября, 2016. – Россия, Екатеринбург. – С. 195.

7. Олейник, К.И. Теплофизические свойства жидкого олова в области высоких температур / К.И. Олейник, А.С. Быков, Э.А. Пастухов // Труды XIII Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов». 11-14 октября, 2016 г. – Россия, Курган. – С. 32-34.

8. Oleinik, K.I. Mixing enthalpy of Ag–Sn System at 1150 °C / К.И. Oleinik, A.S. Bykov, E.A. Pastukhov // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). Abstracts. School-Conference on Chemical for Young Scientists. 26-30 June, 2017. – Russia, Novosibirsk. – P. 248.

9. Oleinik, K.I. Calorimetric study of liquid Ag–Cu–Sn alloys formation. Mixing enthalpies in boundary binary systems Ag–Cu, Ag–Sn, Cu–Sn at 1150°C / К.И. Oleinik, A.S. Bykov, E.A. Pastukhov // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Material Chemistry Conference «НТМС-XVI», 2-6 July, 2018. – Russia, Ekaterinburg. – P. 24.

10. Олейник, К.И. Энтальпии смешения жидких сплавов в системе Ag–Cu–Sn. Квазибинарное сечение $Ag_{0,5}Cu_{0,5}$ –Sn при 1150 °C / К.И. Олейник, А.С. Быков // Труды XIV Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стёкол и расплавов». 09-12 октября, 2018. – Россия, Курган. – С. 26-28.

11. Bykov, A.S. Mixing enthalpy of liquid Ag–Cu–Sn alloys along the quasi-binary sections $Ag_{0,5}Cu_{0,5}$ –Sn, $Ag_{0,5}Sn_{0,5}$ –Cu, and $Cu_{0,5}Sn_{0,5}$ –Ag at 1423 K / A.S. Bykov, K.I. Oleinik // Book of Abstracts of the International Conference «Melts». 12-18 September, 2021. – Russia, Ekaterinburg. – P. 38.

