

Au-Ag-Al系相图的热力学优化和计算

邓力川¹, 王效琪¹, 周晓龙^{1*}, 于杰¹, 刘满门², 王立惠³

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106;

3. 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 桂林市微电子元件电极材料与生物纳米材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 使用计算相图方法(CALPHAD)计算 Au-Ag-Al 的三元相图时, 三个边际二元相图(Au-Al, Au-Ag, Ag-Al)的准确性对三元相图的计算有很大的影响, 目前 Au-Al 边际二元相图存在着一定的矛盾。在综合评估 Au-Al 体系实验数据的基础上, 优化和计算了 Au-Al 合金体系的平衡相图, 使用置换式溶体溶液模型描述 Au-Al 体系中液相、Bcc 和 Fcc 相的吉布斯自由能, 分别用亚点阵模型 (Al)(Au)₄、(Al)₃(Au)₈、(Al)(Au)₂、(Al)(Au) 和 (Al,Au)₂(Al,Au) 描述 AlAu₄、Al₃Au₈、AlAu₂、AlAu 和 Al₂Au 相, 通过 Pandat 软件优化得到一组各相的热力学参数, 计算得到的 Au-Al 相图与实验数据和热力学数据相吻合。结合 Au-Ag 和 Ag-Al 的热力学参数, 计算了 Au-Ag-Al 液相面投影图和等温截面图, 液相面投影图显示该三元系存在 8 个四相平衡反应, 对 Au-Ag-Al 合金的研究具有指导意义。

关键词: Au-Ag-Al; 计算相图(CALPHAD); 热力学计算; 相图

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)02-0011-08

Thermodynamic optimization and calculation of the phase diagrams of Au-Ag-Al system

DENG Lichuan¹, WANG Xiaoqi¹, ZHOU Xiaolong^{1*}, YU Jie¹, LIU Manmen², WANG Lihui³

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 3. Guilin Key Laboratory of Microelectronic Electrode Materials and Biological Nanomaterials, China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co. Ltd., Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: When the calculation of phase diagram (CALPHAD) method is applied to the Au-Ag-Al ternary phase diagram, the accuracy of three marginal binary phase diagrams (Au-Al, Au-Ag, Ag-Al) has a great impact on the calculating results. At present, there are some contradictions in the Au-Al marginal binary phase diagram. Therefore, based on a comprehensive evaluation of experimental data for the Au-Al system, the equilibrium phase diagrams were optimised and calculated by using a solid solution model to describe the Gibbs free energy of the liquid, Bcc and Fcc phases in the Au-Al system, and by using the sublattice models (Al)(Au)₄, (Al)₃(Au)₈, (Al)(Au)₂, (Al)(Au) and (Al,Au)₂(Al,Au) to describe the AlAu₄, Al₃Au₈, AlAu₂, AlAu and Al₂Au phases. A set of reasonably self-consistent thermodynamic parameters was obtained via optimizing with Pandat software. Au-Al phase diagrams calculated in this way agreed well with the experimental and thermodynamic data. Combined with thermodynamic parameters of Au-Ag and Ag-Al, the Au-Ag-Al liquid-phase, surface projections and isothermal cross-sections were calculated. The liquid-phase surface projections revealed the existence of eight four-phase equilibrium reactions in this ternary system, and these results may be helpful in studying the Au-Ag-Al alloys.

Key words: Au-Ag-Al; CALPHAD; thermodynamic calculation; phase diagram

收稿日期: 2023-02-16

基金项目: 云南省重大科技计划(202102AB080008-1)

第一作者: 邓力川, 男, 硕士研究生; 研究方向: 贵金属材料; E-mail: 1475185398@qq.com

*通信作者: 周晓龙, 男, 博士, 教授; 研究方向: 贵金属材料; E-mail: kmzxl2020@163.com

合金相图描述了材料平衡状态的相与温度、成分之间的关系,根据合金相图可以研究材料的相变、凝固和晶体生长,而这些信息正是选择材料的配方、制备方法、加工工艺和使用条件的依据,可以指导新材料的设计开发和制备工艺^[1-3]。实验测定相图受到许多因素的影响,例如原材料的纯度、实验设备的精度和人为误差等,因此在一定程度上制约了实验相图的发展^[1]。随着研究的发展,计算相图法(CALPHAD)已经发展得越来越成熟^[4]。

Au-Ag-Al 合金具有抗氧化、抗腐蚀和低接触电阻等性能,广泛应用于电子产品封装领域^[5-6]。相图热力学信息对于 Au-Ag-Al 系合金材料后续的发展具有重要的意义,例如 Au-Ag 键合丝的成分设计、以及键合丝与 Al 基板之间的界面反应机理研究至关重要。多年来经过理论和实践的探索,CALPHAD 方法在材料的设计和研发中越来越重要^[7-10]。因此为了实现 Au-Ag-Al 系合金的高效开发,Au-Ag-Al 系相图和准确的热力学信息是必要基础。使用 CALPHAD 计算三元相图最重要的是要保证三个边际二元相图(Au-Ag, Au-Al, Ag-Al)的准确性^[11]。Au-Ag, Au-Al 和 Ag-Al 已经有多人进行了热力学描述,但是目前 Au-Al 的热力学评估存在着一定的局限性。例如: Itagaki^[12]测量的液相混合焓数据与 Hayer^[13]的数据有较大的偏差,最近 Li^[14]和 Liu^[15]同时对 Au-Al 二元系进行了热力学评估,两人对 Au-Al 相图的处理有较大的差距。

为了准确地计算出 Au-Ag-Al 系的液相面投影图和等温截面图,本文采用置换式溶体溶液模型描述该二元体系中液相、Bcc 和 Fcc 相的吉布斯自由能,分别采用亚点阵模型(Al)(Au)₄、(Al)₃(Au)₈、(Al)(Au)₂、(Al)(Au)和(Al,Au)₂(Al,Au)描述 AlAu₄、Al₃Au₈、AlAu₂、AlAu 和 Al₂Au 相,为 Au-Ag-Al 系热力学描述提供准确的边际二元参数。本文使用 Pandat 软件结合实验数据和热力学数据重新评估 Au-Al 相图,结合 Au-Ag 和 Ag-Al 的热力学数据,计算和优化 Au-Ag-Al 三元相图,获取液相面投影图和等温截面图,预测四相平衡反应,以建立 Au-Ag-Al 热力学数据库。

1 计算相图

计算相图(CALPHAD)由 Van Laar 在 1908 年提出,经过多年发展逐渐成为一门新的学科分支^[16]。CALPHAD 方法基于热力学理论,根据各个相的晶体结构建立模型,通过评估筛选一定温度压力下的

多元材料体系的实验和理论数据(第一性原理、半经验和经验公式、统计学方法),拟合优化模型中的参数,确定每一个相的吉布斯自由能,并最终建立多组元多体系的热力学数据库。CALPHAD 方法在目前热力学评估中有着十分广泛的应用,其流程如图 1 所示。

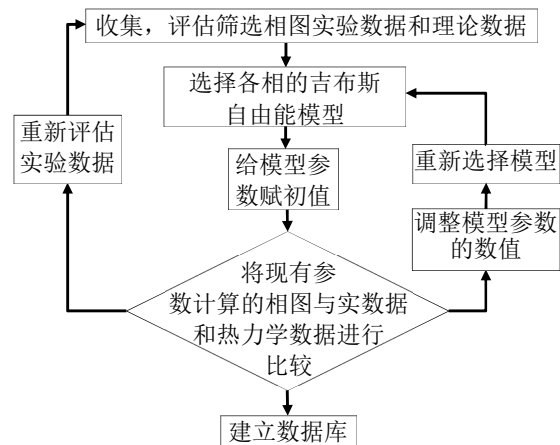


图 1 CALPHAD 计算流程图

Fig.1 CALPHAD calculating flow chart

2 热力学模型

2.1 纯组元的热力学模型

对于任意纯组元,其 Gibbs 自由能仅与温度和压力有关,纯组元的 Gibbs 自由能采用 SGTE 数据库中的表达式^[17-18]:

$$G_i^{0,\varphi} = E + FT + I \ln T + JT^2 + KT^{-1} + MT^3 + NT^7 + OT^{-9} \quad (1)$$

式中, $G_i^{0,\varphi}$ 表示纯组元在一定温度下的 Gibbs 自由能与标准态 Gibbs 自由能的差值, i 代表组元, T 为开氏温度, E 、 F 、 I 、 J 、 K 、 M 、 N 、 O 为拟合待定参数。现在纯组元的 Gibbs 自由能参数都来自于 Dinsdale^[19]发布的 SGTE 数据库,本文使用 Pandat 软件中内置的 SGTE 数据库中的 Gibbs 自由能参数。

2.2 亚正规溶体模型

Au-Ag-Al 三元合金中的无序固溶体和液相一般使用亚正规溶体模型来描述 Gibbs 自由能,其自由能表达式为:

$$G_m^\varphi(T, x) = x_i^0 G_i^\varphi + x_j^0 G_j^\varphi + x_k^0 G_k^\varphi + RT(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j + x_k \ln x_k) + {}^E G_m^\varphi \quad (2)$$

式中, x_i 是 φ 中组元 i ($i, j, k = \text{Au, Ag, Al}$)的摩尔范数; R 是气体常数; ${}^0 G_i^\varphi$ 是纯组元 i 在 φ 中的吉布斯自由能; ${}^E G_m^\varphi$ 是 φ 相中的摩尔过剩自由能。 ${}^E G_m^\varphi$ 使用 Redlich-Kister 多项展开为:

$${}^E G_m^\varphi = x_i x_j L_{i,j}^\varphi + x_i x_k L_{i,k}^\varphi + x_j x_k L_{j,k}^\varphi \quad (3)$$

式中, $L_{i,j}^\varphi$ 是在 φ 相中元素 i 和 j 之间的相互作用参数, 与温度和成分有关。其表达式为:

$$\varphi L = A + BT \quad (4)$$

式中, A、B 是根据数据进行优化得到的参数。

2.3 双亚点阵模型

双亚点阵模型^[18]通常应用于间隙式固溶体和线性化合物的相平衡计算。亚点阵模型的原理是将处理对象分成两个亚点阵, 亚点阵的节点数根据相的晶体结构来确定, 每一种组元进入一个亚点阵中就不能进入另一个亚点阵中。以双亚点阵模型(A, B)_m(C, D)_n 举例, 其表达式为:

$$G_m = y_A^1 y_C^2 G_{A:C} + y_A^1 y_D^2 G_{A:D} + y_B^1 y_C^2 G_{B:C} + y_B^1 y_D^2 G_{B:D} + mRT(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) + nRT(y_C^2 \ln y_C^2 + y_D^2 \ln y_D^2) + {}^{ex}G \quad (5)$$

式中 $G_{A:C}$ 表示化合物 $A_m C_n$ 的吉布斯自由能, 其中 A 和 C 组元占据了第一个亚点阵和第二个亚点阵的位置; y_i^1 , y_i^2 表示组元 i ($i=A, B, C, D$) 在亚点阵 1 和 2 中的摩尔分数; ${}^{ex}G$ 表示额外吉布斯自由能, 其表达式为:

$${}^{ex}G = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B:C} + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B:D} + y_C^2 y_D^2 y_A^1 L_{C,D:A} + y_C^2 y_D^2 y_B^1 L_{C,D:A} \quad (6)$$

式中包含着不同原子之间的相互作用能, $L_{A,B:C}$ 表示一个亚点阵中的原子与另外一个亚点阵中原子的相互作用参数。

3 二元系热力学评估和优化

3.1 Au-Ag 二元体系

Au-Ag 二元相图由液相和面心立方连续固溶体相(Fcc)组成^[20]。Wanger^[21]通过热力学对 Au-Ag 二元体系进行了研究, 预测了液相和固溶体相的狭窄间隙, White^[22]通过实验测定了液相线和固相线, Mar^[23]通过区域熔炼法测得液相与固溶体相之间有约为 2 °C 的间隙, 这与热力学评估结果一致。通过热量测定, Kawakami^[24]测量 1473 K 的液相混合焓, Oriani 等^[25]测量了 1396 K 的液相混合焓, Itagaki 等人^[26]和 Topor 等人^[27]测量了 1373 K 和 1379 K 的液相混合焓, Fitzner 等^[28]测量 1375 K 的液相混合焓。Oriani^[29]分别测量 1344 K 和 1358 K 时液相中组分的活度。Hassam 等^[30]通过边界信息和热力学信息用 CALPHAD 方法对 Au-Ag 二元体系进行了优化, 优化后的相图与实验十分吻合, Au-Ag 二元相图如图 2 所示。

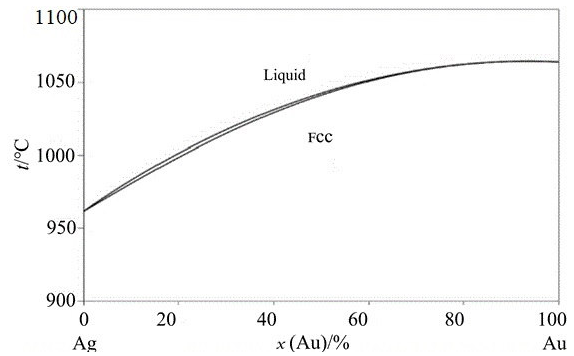


图 2 Hassam 计算的 Au-Ag 二元相图^[30]

Fig.2 Au-Ag binary phase diagram calculated by Hassam

3.2 Au-Al 二元体系

Au-Al 合金的实际应用十分广泛, 因此 Au-Al 二元系是研究最多的体系之一^[31]。1888 年 Roberts-Austen^[32]首先对 Au-Al 系进行了开创性的研究。Murray 等^[33]回顾了之前的 Au-Al 二元相图然后对该体系进行了热力学评估, 根据文献^[33]可知该体系包含 11 个相, 分别是: Liquid, β , Fcc, Al_2Au , $AlAu$, $\varphi(AlAu_2)$ ($\varphi=\alpha, \beta, \gamma$), Al_2Au_5 或 Al_3Au_8 , $AlAu_4$ 。但是, 在该体系的 72%Au(at.)附近并不能确定化合物的化学计量式是 Al_2Au_5 或是 Al_3Au_8 。1989 年 Buchler 等^[34]确定了 Al_3Au_8 是该化合物的化学计量式。Li 等^[14]和 Liu 等^[15]都重新评估了 Au-Al 二元相图, Liu 将 Al_2Au 严格的评估成线性化合物, 忽略了 $\alpha(AlAu_2)$, $\beta(AlAu_2)$, $\gamma(AlAu_2)$ 这三个相之间的结构差异, 将这三个相考虑成 $AlAu_2$ 相。但是 Li 将 Al_2Au 考虑为具有一定固溶度的固溶体, 大量的实验证明 Li 对 Al_2Au 的建模与实验数据更吻合^[35], 同时 Li 还在模型中详细的考虑了 $\alpha(AlAu_2)$, $\beta(AlAu_2)$, $\gamma(AlAu_2)$ 这三个相, 然而在很宽的温度范围内被狭窄的两个相隔开, 而且这两个相还能共存这在热力学上是不太可能的^[35]。

综上所述, 本文重新评估了 Au-Al 二元系。Au-Al 二元系的热力学参数见表 1。计算得到的 Au-Al 二元合金相图如图 3 所示。从图 4 与文献^[25, 29]对比可知, 本文将 Al_2Au 考虑为具有一定固溶度的固溶体与实验相符合, 将 $AlAu$, Al_2Au_5 , Al_3Au_8 和 $AlAu_4$ 考虑成线性化合物。考虑到热力学上的稳定, 将 $\alpha(AlAu_2)$, $\beta(AlAu_2)$, $\gamma(AlAu_2)$ 评估成 $AlAu_2$ 相。图 5 是实验数据和 Liu 等^[15]计算的相图与本文计算所得的相图进行了对比, 可以看出与 Liu 计算的相图相比, 本文得到的相图与实验数据更加的吻合。

3.3 Ag-Al 二元体系

关于 Ag-Al 二元体系的热力学评估有许多文献

表 1 Au-Al 二元系的热力学参数

Tab.1 Thermodynamic parameters for the Au-Al binary system

相	模型结构	热力学参数(J.mol)	数据来源
Liquid	(Al, Au)	$L_{Al,Au}^{liq} = -110319.42 - 141.11355 * T + 12.825 * T * \ln(T)$	[25]
		${}^1L_{Al,Au}^{liq} = 32465.84 - 2.45897 * T$	[25]
		${}^2L_{Al,Au}^{liq} = 23553.16$	[25]
β	(Al, Au)	${}^0L_{Al,Au}^{\beta} = -157460.04 + 5.71416 * T$	[25]
		${}^1L_{Al,Au}^{\beta} = 19781.81 - 4.32097 * T$	[25]
Fcc	(Al, Au)	${}^0L_{Al,Au}^{Fcc} = -91189.78 + 9.06996 * T - 5.612661 * T * \ln(T)$	[25]
		${}^1L_{Al,Au}^{Fcc} = 26375.58 + 2.88211 * T$	[25]
AlAu ₄	(Al):(Au) ₄	${}^0L_{Al,Au}^{AlAu_4} = 4 * GHSERAU + GHSERAL - 132606 + 7.2282 * T$	本文
Al ₃ Au ₈	(Al) ₃ (Au) ₈	${}^0L_{Al,Au}^{Al_3Au_8} = 0.73 * GHSERAU + 0.27 * GHSERAL - 30649.26 - 3.04062 * T$	本文
AlAu ₂	(Al):(Au) ₂	${}^0L_{Al,Au}^{AlAu_2} = 2 * GHSERAU + GHSERAL - 104136 - 13.7504 * T$	本文
AlAu	(Al):(Au)	${}^0L_{Al,Au}^{AlAu} = GHSERAU + GHSERAL - 84424.5 - 2.03599 * T$	本文
		${}^0L_{Al,Au}^{Al_2Au} = GHSERAU + 2 * GHSERAL - 122643 - 13.2171 * T$	本文
		${}^0L_{Al,Al}^{Al_2Au} = 3 * GHSERAL + 23567$	本文
		${}^0L_{Au,Al}^{Al_2Au} = 2 * GHSERAU + GHSERAL - 33650.8 + 29.5759 * T$	本文
Al ₂ Au	(Al%,Au) ₂ :(Al,Au%)	${}^0L_{Au,Al}^{Al_2Au} = 2 * GHSERAU + GHSERAL - 33650.8 + 29.5759 * T$	本文

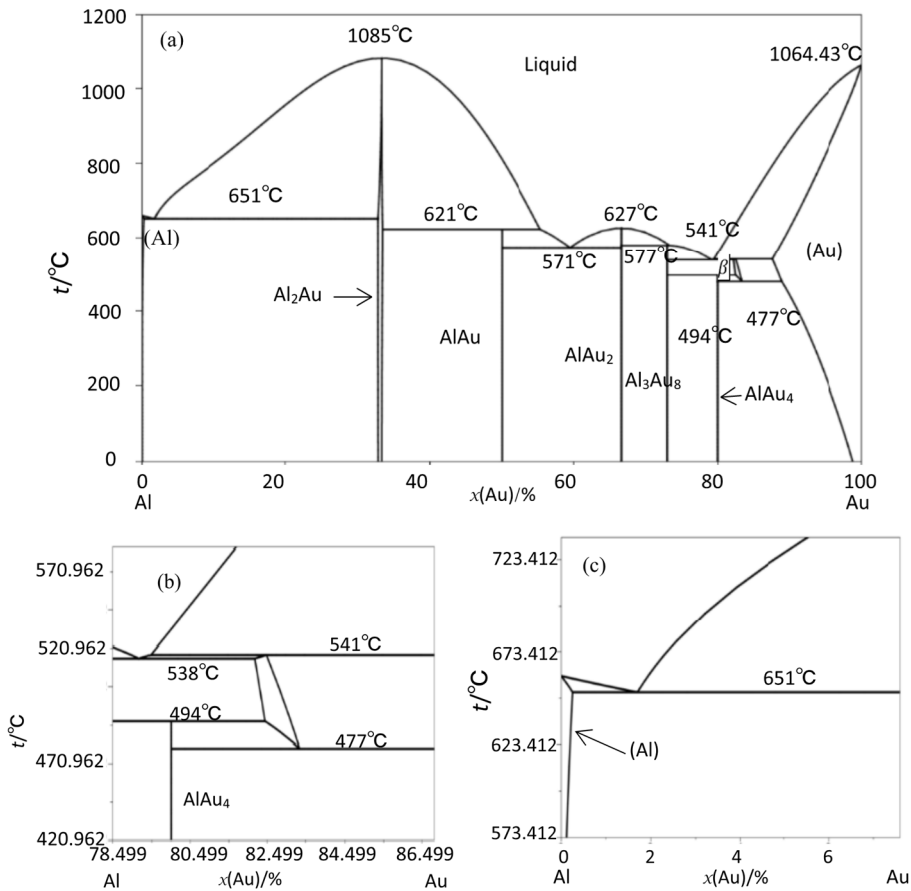


图 3 本文计算得到的 Au-Al 相图(a)及其局部放大(b)、(c)

Fig.3 Au-Al phase diagrams calculated in this paper (a) and local enlargements (b), (c)

报道。Spencer 等^[36]第一次对 Ag-Al 二元体系进行了热力学评估。Lim 等^[37]使用了 SGTE 数据库对 Ag-Al 二元体系进行了重新评估。Witusiewicz 等^[38]在新的实验基础上^[39-41]重新评估了 Ag-Al 二元体系, 其热力学参数与实验数据吻合良好, 因此本文中将其热力学参数。Au-Al 二元相图如图 6 所示。

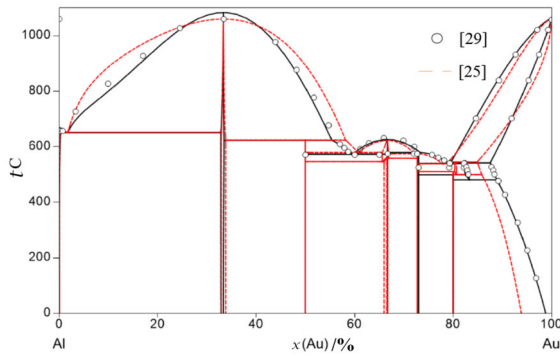


图 4 Au-Al 二元系计算相图与文献[25, 29]实验数据对比

Fig.4 Comparison of the calculated phase diagram of the Au-Al binary system with experimental data from the reference

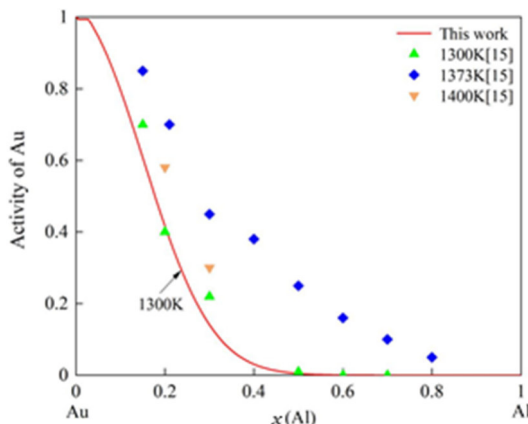


图 5 Au 在液相 Au-Al 中的活度及其与实验数据^[15]对比

Fig.5 Calculated activity of Au in the liquid phase Au-Al and comparison with experimental data

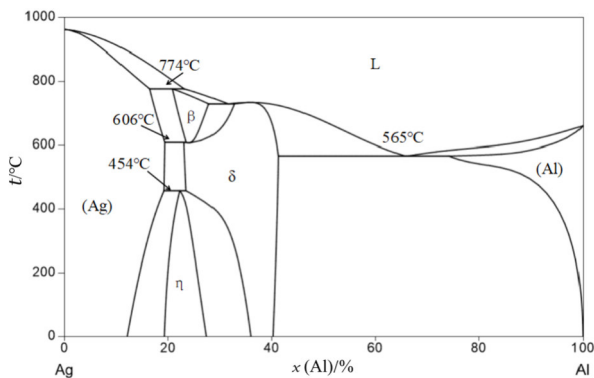


图 6 Ag-Al 二元相图

Fig.6 Ag-Al binary phase diagram

4 Au-Ag-Al 系相图的预测计算

测定三元相图会耗费大量的人力、物力和时间, 而且目前还没有文献对 Au-Ag-Al 三元合金的实验数据进行报道, 因此本文根据三个二元系的热力学数据库外推^[42]得到此三元系的热力学描述, 计算中假设没有新的未知相出现, 计算中未考虑新相。图 7 是计算了含等温线的 Au-Ag-Al 三元系液相投影图, 计算得到的不变反应列于表 2; 图 8 为计算得到的等温截面图。

表 2 Au-Ag-Al 液相面的不变反应

Tab.2 Invariant reaction of Au-Ag-Al liquid phase surface

No.	不变反应式	温度/°C	Au/%	Ag/%	Al/%
A	Liquid→Liquid+Fcc+Al ₂ Au	798.44	46.85	5.41	47.74
B	Liquid+Al ₂ Au→Fcc+AlAu	617.59	54.26	2.04	43.7
C	Liquid→Fcc+AlAu+AlAu ₂	568.53	58.71	1.65	39.64
D	Liquid+AlAu ₂ →Fcc+Al ₃ Au ₈	572.48	72.25	2.04	25.71
E	Liquid+Fcc→Al ₂ Au+Bcc	763.27	1.21	74.67	24.12
F	Liquid→Bcc+Fcc+Al ₃ Au ₈	539.16	79.1	0.16	20.74
G	Liquid→Al ₂ Au+Hcp+Fcc	566.30	0.06	34.02	65.92
H	Liquid→Al ₂ Au+Bcc+Hcp	727.18	0.27	68.07	31.66

表 2 中预测了 8 个不变反应。从图 7 中可以看到液相面温度较高且等温线较为稀疏, 表明该区域合金在立体图中的液相面平缓, 温度随组分变化较为缓慢。在靠近 Ag-Al, Au-Al 边界相区等温线分布密集, 表明该区合金在立体图中的液相面很陡, 温度随组分变化较大。

从图 8(a)可以看出在 700 °C 的时候, 液相和固溶体相(Fcc, Hcp, Bcc)占据主要的区域, 唯一存在的金属间化合物是 Al₂Au 相(Al₂Au 熔点为 1085 °C)。当温度降低到 500 °C 时(图 8(b)), 液相会消失同时会析出 Al₂Au, Al₃Au₈ 等金属间化合物。当温度进一步降低到 200 °C 时(图 8(c)), 会出现 Ag-Al 二元合金相, 温度冷却到 25 °C(图 8(d))室温的时候, 平衡相由 Au-Al 的金属间化合物和固溶体相共同组成。从不同温度下等温截面图相区的变化情况得知, 不同成分下的 Au-Ag-Al 合金在室温下的组织不同。在温度上升时, Au-Ag-Al 合金相图中间区域有逐步扩大的趋势, 这一变化表明, 在 Au-Ag-Al 合金相图中间区域的凝固过程中会有其他相析出, 因此该区域的合金有可能通过时效硬化来提高合金的强度。但以上数据还需得到实验测试结果的印证。

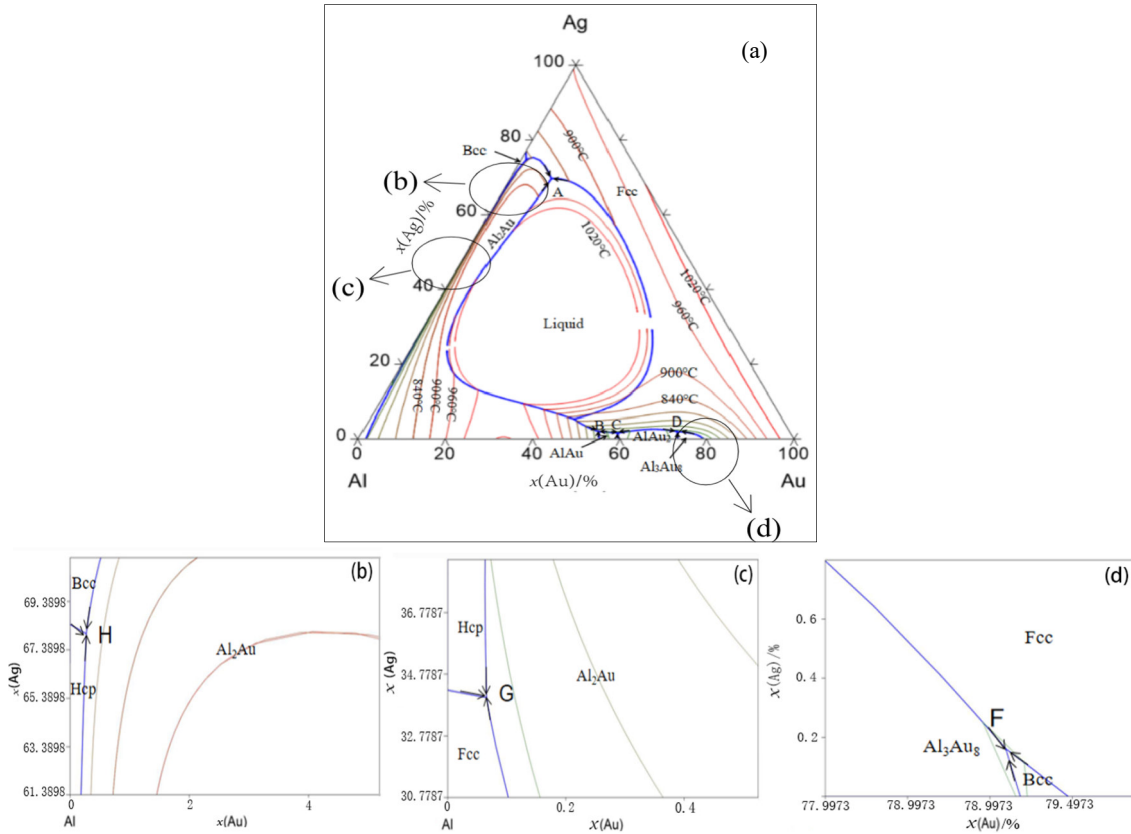


图 7 计算的 Au-Ag-Al 液相面投影图(a)及其局部放大(b~d)

Fig.7 Projection of the calculated Au-Ag-Al liquid phase surface (a) and its local enlargements (b~d)

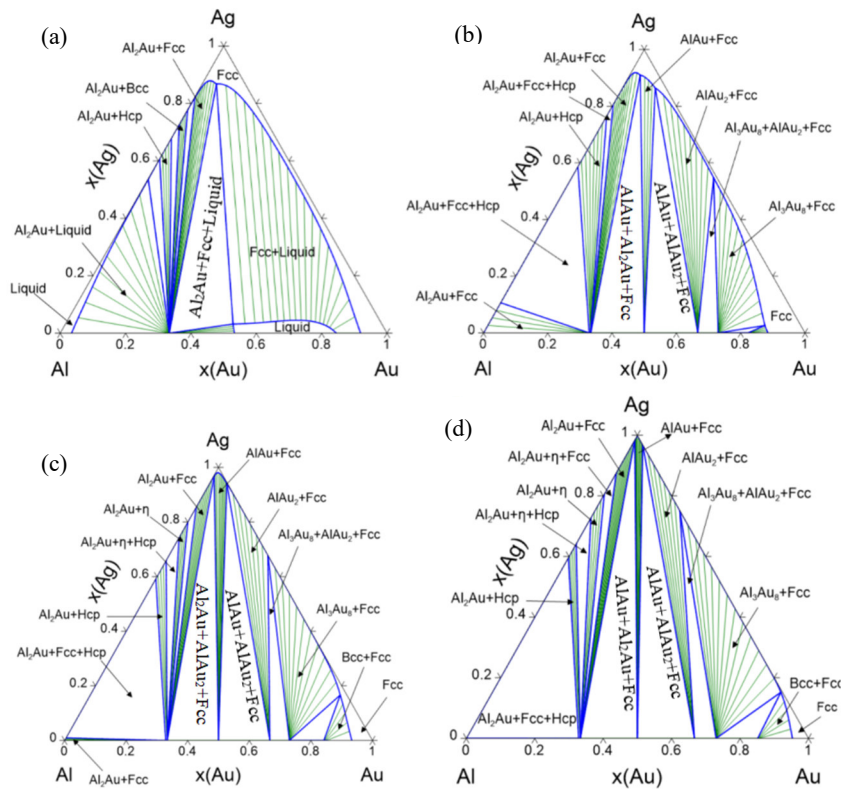


图 8 计算得到的等温截面

Fig.8 Calculated isothermal section

5 结论

1) 评估了 Au-Al 二元系的相图数据, 并结合已有的液相线数据和相平衡信息, 基于 CALPHAD 方法对该体系进行热力学优化, 得到体系各相的热力学参数, 计算得到的 Au-Al 相图与实验数据和热力学数据相吻合。

2) 采用 CALPHAD 方法计算了 Au-Ag-Al 三元系液相面投影图和 4 不同温度下的等温截面, 预测了 8 个四相平衡反应。计算结果对于研究 Au-Ag 键合丝与 Al 基垫之间的界面腐蚀问题提供相图上的帮助, 并有助于 Au-Ag-Al 系合金后续的设计与开发。

参考文献:

- [1] 史忠兵, 马凤仓, 张全成, 等. 基于 Pandat 的 Ti-Al 系相图计算及热力学评估[J]. 材料科学与工程学报, 2017(3): 368-373.
SHI Z B, MA F C, ZHANG Q C, et al. Thermodynamic calculation and assessment of Ti-Al system based on pandat[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2017(3): 368-373.
- [2] 乔芝郁, 郝士明. 相图计算研究的进展[J]. 材料与冶金学报, 2005(2): 83-90.
QIAO Z Y, HAO S M. New progress of CALPHAD approach[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2005(2): 83-90.
- [3] HASSAM S, BOAD, BENIGNI P, et al. Critical assessment and optimization of the Ag-Au-Pb system[J]. Thermochimica Acta, 2010, 510(1/2): 37-45.
- [4] 武月春, 陈敬超, 彭平, 等. Ir-Pt 二元相图的优化计算[J]. 热加工工艺, 2014, 43(18): 79-81.
WU Y C, CHEN J C, PENG P, et al. Optimization and calculation of Ir-Pt phase diagram[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(18): 79-81.
- [5] 田春霞. 电子封装用导电丝材料及发展[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 782-787.
TIAN C X. Materials of conducting silks and their development using in electronics packaging[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(6): 782-787.
- [6] CHO J S, MOON J T. Low cost solution for bonding wire[J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2008(5): 60-63.
- [7] DU Y, LIU S, ZHANG L, et al. An overview on phase equilibria and thermodynamic modeling in multicomponent Al alloys: Focusing on the Al-Cu-Fe-Mg-Mn-Ni-Si-Zn system[J]. Calphad, 2011, 35(3): 427-445.
- [8] 刘树红, 金波, 傅太白, 等. 相图热力学数据库及其计算软件: 过去, 现在和将来[J]. 中国科学: 化学, 2019.
LIU S H, JIN B, FU T B, et al. Thermodynamic databases and software: Past present and future[J]. Scientia Sinica (Chimica), 2019.
- [9] OLSON G B, KUEHMANN C J. Materials genomics: From CALPHAD to flight[J]. Scripta Materialia, 2014, 70: 25-30.
- [10] KATTNER U R. The calphad method and its role in material and process development[J]. Tecnologia em Metalurgia Materiais E Mineracao, 2016, 13(1): 3.
- [11] SUNDMAN B, LUKAS H L, FRIES S G. Computational thermodynamics: The calphad method[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [12] ITAGAKI K, YAZAWA A. Measurements of heats of mixing in liquid copper binary alloys[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1971, 35(4): 389.
- [13] HAYER E, GEHRINGER F, KOMAREK K L, et al. Enthalpy of mixing of liquid (Au+Al) alloys/die bildungsenthalpien flüssiger gold-aluminium-legierungen[J]. International Journal of Materials Research, 1989, 80(3): 186-191.
- [14] LI M, LI C, WANG F, et al. Thermodynamic assessment of the Al-Au system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 385(1/2): 199-206.
- [15] LIU H S, WANG J, DU Y, et al. Thermodynamic description of the Au-Al system[J]. International Journal of Materials Research, 2004, 95(1): 45-49.
- [16] YAMADA Y M A, YUYAMA Y, SATO T, et al. A palladium-nanoparticle and silicon-nanowire-array hybrid: A platform for catalytic heterogeneous reactions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53: 127-131.
- [17] WU Y, CHEN J, PENG P, et al. Summary of CALPHAD methods based on pandat software[J]. Hot Working Technology, 2014, 12: 103-106.
- [18] HILLERT M, STAFFANSSON L I. Regular-solution model for stoichiometric phases and ionic melts[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1970, 24(10): 3618-3626.
- [19] DINSDALE A T. SGTE data for pure elements[J]. Calphad, 1991, 15(4): 317-425.
- [20] OKAMOTO H, MASSALSKI T B. The Ag-Au (silver-gold) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1983,

- 4(1): 30-38.
- [21] WAGNER C. Thermodynamics of the liquidus and the solidus of binary alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1954, 2(2): 242-249.
- [22] WHITE J L. The thermodynamics of the liquidus-solidus gap in binary alloys-the silver-gold system[J]. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1959, 215(2): 178-181.
- [23] LI J. The Ag-rich side of the binary phase diagrams Ag/Au and Ag/Cu as studied by zone refining[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1961, 15(1): 31-35.
- [24] KAWAKAMI M. A further investigation of the heat of mixture in molten metals[J]. *The Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University*, 1930, 19: 521-549.
- [25] ORIANI R A, MURPHY W K. Differential calorimeter for heats of formation of solid alloys: Heats of formation of alloys of the noble metals[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1958, 62(3): 327-331.
- [26] ITAGAKI K, YAZAWA A. Measurements of heats of mixing in liquid gold binary alloys[R]. Sendai: Tohoku University, 1971.
- [27] TOPOR L, KLEPPA O J. Thermochemistry of binary liquid gold alloys: The systems gold-copper and gold-silver at 1379 K[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1984, 15: 203-208.
- [28] FITZNER K, GUO Q T, WANG J W, et al. Enthalpies of liquid-liquid mixing in the systems Cu-Ag, Cu-Au and Ag-Au by using an in-situ mixing device in a high temperature single-unit differential calorimeter[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 291(1/2): 190-200.
- [29] ORIANI R A. Thermodynamics of liquid Ag-Au and Au-Cu alloys and the question of strain energy in solid solutions[J]. *Acta Metallurgica*, 1956, 4(1): 15-25.
- [30] HASSAM S, ÄGREN J, GAUNE-ESCARD M, et al. The Ag-Au-Si system: Experimental and calculated phase diagram[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21(7): 1877-1884.
- [31] PIAO H, MCINTYRE N S, BEAMSON G, et al. Electronic structures of Au-Al thin-film alloys by high-energy XPS and XANES[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2002, 125(1): 35-45.
- [32] ROBERTS-AUSTEN W C. On certain mechanical properties of metals considered in relation to the periodic law[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1888, 179A: 339-349.
- [33] MURRAY J L, OKAMOTO H, MASSALSKI T B. The Al-Au(aluminum-gold) system[J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1987, 8(1): 20-30.
- [34] RANGE K J, BUCHLER H. Hochdrucksynthese und kristallstruktur von Al_3Au_8 [J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1989, 154(2): 251-260.
- [35] OKAMOTO H. Al-Au(aluminum-gold)[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2005, 26(4): 391.
- [36] SPENCER P J, KUBASCHEWSKI O. A thermodynamic evaluation of the Ag-Al system[J]. *Monatshefte Für Chemie/Chemical Monthly*, 1987, 118(2): 155-167.
- [37] LIM S S, ROSSITER P L, TIBBALLS J E. Assessment of the Al-Ag binary phase diagram[J]. *Calphad*, 1995, 19(2): 131-141.
- [38] WITUSIEWICZ V T, HECHT U, FRIES S G, et al. The Ag-Al-Cu system: Part I: Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 385(1/2): 133-143.
- [39] WILDER T C, ELLIOTT J F. Thermodynamic properties of the aluminum-silver system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1960, 107(7): 628.
- [40] MASSART G, DESRE P, BONNIER E. Thermodynamics of Al-Ag alloys[J]. *Journal De Chimie Physique*, 1970, 67(7): 1485-1488.
- [41] BELTON G R, FRUEHAN R J. Mass spectrometric determination of activities in iron-aluminum and silver-aluminum liquid alloys[J]. *Trans Met Soc AIME*, 1969, 245(1): 113-117.
- [42] LINDAHL B, LIU X L, LIU Z K, et al. A thermodynamic re-assessment of Al-V toward an assessment of the ternary Al-Ti-V system[J]. *Calphad*, 2015, 51: 75-88.