

[http://iopscience.iop.org/1757-899X/47/1/012049/pdf/1757-899X\\_47\\_1\\_012049.pdf](http://iopscience.iop.org/1757-899X/47/1/012049/pdf/1757-899X_47_1_012049.pdf). P. 1-4.

13. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Sumkina O.G., Tsyng'eev B.V. Three-Phase Reaction Type Changing in Mo-Zr-V and Ti-Ir-Ru Systems // IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline). 2013. 15 (Part 1). P. 365-370.

14. Lutsyk V., Zelenaya A. Crystallization Paths and Microstructures in Ternary Oxide Systems with Stoichiometric Compounds // Solid State Phenomena. 2013. V. 200. P. 73-78.

15. Lutsyk V., Zelenaya A., Parfenova M. Solidification Paths in the Ceramic Systems // Advanced Materials Research. 2013. V. 704. P. 173-178.

16. Lutsyk V., Zelenaya A., YaZhou Dai. Li,Na,K,La||F System for Molten Salt Reactor: 3D and 4D Computer Models // Advanced Materials Research. 2013. V. 704. P. 349-352.

17. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Shodorova S.Y. Definition of Conditions for Changing the Type of 3-Phase Reactions in Systems V-Zr-Cr // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. No 13. P. 2331-2338.

18. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. 3D Reference Book on the Oxide Systems Space Diagrams as a Tool for Data Mining // Solid State Phenomena. 2015. V. 230. P. 51-54.

19. Lutsyk V., Zelenaya A. Crystallization paths in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO system as a genotype of silicate materials // Építőanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials. 2013. V. 65. P. 34-38.

20. Lutsyk V., Zelenaya A., Zyryanov A., Nasrulin E. Computer Models of Phase Diagrams for Ceramic Systems. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Ibid. 2016. V. 68. P. 52-55.

21. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. 3D Model of the T-x-y Diagram of the Bi-In-Sn System for Designing Microstructure of Alloys // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 188-207.

22. Lutsyk V. Solidification paths confirmation by the mass balances // Abstracts XIV Intern. Conf. on Physics of Thin Films and Nanostructures. Ivano-Frankivsk, Ukraine. 2013. P. 50.  
[http://www.pu.if.ua/inst/phys\\_che/start/conference\\_14/abstracts/pdf/14\\_pr\\_31.pdf](http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/conference_14/abstracts/pdf/14_pr_31.pdf)

23. Lutsyk V. Heterogeneous materials genome decoding within the ternary systems // Abstracts 13<sup>th</sup> Intern. Symp. on Physics of Materials (ISPMA 13). Prague, Czech Republic. 2014. Section C. P. 168.

24. Lutsyk V. Heterogeneous design: multicomponent systems engineering by means of equations for the homogeneous regions borders // Proceed. 12<sup>th</sup> Intern. Conf. on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry. Belgrade, Serbia. 2014. V. 1. P. 49-56.

25. Lutsyk V.I. Mathematical Support for the Materials Genome Initiative // Mathematics, its application and mathematical education: Proceed. V Intern. conf. Ulan-Ude: Publ. House of ESSTU. 2014. P. 367-371.

26. Lutsyk V. Materials genome decoding by means of phase diagrams // Proceed. All-Russian Scientific Conf. with International Participation «II Baikal Materials Science Forum». Ulan-Ude: BSC Publ. House. 2015. V. 1. P. 81-82.  
[http://www.binm.ru/books/2015/02\\_BMF2015\\_Vol1.pdf](http://www.binm.ru/books/2015/02_BMF2015_Vol1.pdf)

27. Lutsyk V., Vorob'eva V. Computer models of phase diagrams to design the materials of additive technologies // Proceed. Intern. Conf. "Additive Technologies: Present-day and the Future". Moscow, VIAM. 2015. <http://conf.viam.ru/conf/163/proceedings> (In Russian)

28. <http://www.iccmt4.eu/iccmt4.php?title=Plenary%20and%20Keynote%20Speakers&contr=&kod=&idu=26>

29. <http://www.iccmt4.eu/subjects.php?contr=&kod=&ide=13&title=Phase%20Diagram%20as%20a%20Tool%20of%20Materials%20Science>

#### Сведения об авторах

Луцык Василий Иванович, д.х.н., проф., заведующий сектором компьютерного конструирования материалов ИФМ СО РАН, профессор кафедры общей и аналитической химии БГУ.

УДК 544.344.4

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-220-230

### Трёхмерные компьютерные модели t-x-y диаграмм и их роль в создании новых материалов

С. Я. Шодорова, В. П. Воробьева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,  
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

#### Аннотация

В статье представлены примеры эффективного использования трёхмерных (3D) компьютерных моделей фазовых диаграмм металлических систем (сульфидно-металлических подсистем) при разработке бессвинцовых припоев, оптимизации технологии получения меди и никеля, анализе участия фаз Лавеса в смене типов фазовых превращений и ее влияния на микроструктуру сплавов.

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, трёхмерные компьютерные модели, бессвинцовые припой, смена типа трехфазной реакции, сульфидно-металлические системы, компьютерное конструирование материалов.

## Three-dimensional Computer Models of T-x-y diagrams and their Role in the New Materials Design

S. Ya. Shodorova, V. P. Vorobyeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanova Str., 6, Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

### Abstract

This paper presents examples of the effective application of three-dimensional (3D) computer models of the phase diagrams of metal systems (metal-sulfide subsystems) with the development of lead-free solders, optimization of the technology of obtaining copper and nickel, the analysis of the participation of Laves' phases in the change of the phase transformations types and its influence on the microstructure of alloys.

**Keywords:** phase diagrams, three-dimensional computer models, lead-free solders, change of three-phase reaction type, metal-sulfide systems, computer-aided design of materials.

### Введение

При построении пространственных компьютерных моделей фазовых диаграмм трехкомпонентных систем используется методика вывода геометрического строения T-x-y диаграммы из ее схемы моно- и невариантных состояний, построения прототипа и последующего его превращения в 3D модель реальной системы [1]. Построенные таким образом пространственные компьютерные модели способны строить любые произвольно заданные изо- и политермические разрезы и выполнять расчеты материальных балансов сосуществующих фаз на всех этапах кристаллизации. Это открывает широкие возможности, с одной стороны - для верификации и согласования экспериментальных разрезов фазовых диаграмм, а с другой – для анализа формирования микроструктуры при кристаллизации исходного расплава, откуда прямой путь для подбора составов (и, соответственно, для создания новых материалов) с заранее заданными свойствами.

### 1. Использование трехмерных компьютерных моделей T-x-y диаграмм бессвинцовых систем для их верификации и конструирования микроструктуры сплавов

С помощью фазовых диаграмм бессвинцовых систем можно подбирать материалы, способные заменить, в соответствии с требованиями экологической безопасности, традиционные припои на основе олова и свинца. Работа заключается в объединении результатов экспериментальных исследований и термодинамической оптимизации фазовых равновесий с результатами геометрического моделирования фазовых диаграмм металлических систем и построения 3D компьютерных моделей T-x-y диаграмм для верификации исходной информации, визуализации их топологических особенностей, уточнения температурно-концентрационных областей существования фаз и протекания фазовых превращений [2].

По опубликованным экспериментальным и расчетным данным [3] (бинарные системы, x-y проекции ликвидуса, таблицы невариантных реакций с участием жидкой фазы, изо- и политермические разрезы) построены пространственные компьютерные модели T-x-y диаграмм Ag-Au-Bi (рис. 1), Ag-Bi-Sn и In-Sn-Zn (рис. 2).

T-x-y диаграмма системы Ag-Au-Bi=A-B-C имеет простое геометрическое строение. Поскольку ее формируют двойные системы с непрерывными рядами твердых растворов (Ag-Au=A-B), эвтектическая (Ag-Bi=A-C) и с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением  $Au_2Bi=R$  (Au-Bi=B-C), то ликвидус состоит из трех полей первичной кристаллизации: висмута, двойного соединения  $Au_2Bi=R$  и твердого раствора  $Ag(Au)=A(B)$ . Поверхности ликвидуса пересекаются по линиям, связывающим бинарные эвтектики  $e_{AC}$ ,  $e_{CR}$  и перитектику  $p_{BR}$  (рис. 1) с точкой Q, соответствующей невариантной квазиперитектической реакции  $L+Ag(Au) \rightarrow Bi+Au_2Bi$  или  $L+A(B) \rightarrow C+R$ .

Следуя данным [3], по которым построена 3D компьютерная модель, соединение  $R=Au_2Bi$  разлагается при 110°C (рис. 1в). Однако на изоплетах [3] это соединение присутствует при более низких температурах (рис. 1г). Если оно разлагается при 110°C в бинарной системе Au-Bi, то почему оно не разлагается в тройной системе Ag-Au-Bi?

Чтобы нагляднее продемонстрировать это противоречие, были построены два варианта 3D компьютерной модели T-x-y диаграммы этой системы: в одном варианте соединение разлагается в бинарной системе при 110°C и, соответственно, в тройной системе тоже (рис. 1а), в другом - разложения нет (рис. 1б). Различаются оба варианта T-x-y диаграммы поверхностями сольвуса и границами трехфазной области  $A(B)+C+R$ . Если разложения соединения R нет (рис. 1е), тогда область  $A(B)+C+R$

ниже горизонтальной плоскости Q ограничивают три линейчатые поверхности, как и показано в [3] (рис. 1г). Если соединение R разлагается, тогда процесс разложения  $R \rightarrow A(B)+C$  замкнут в пределах трехфазной области (рис. 1д).

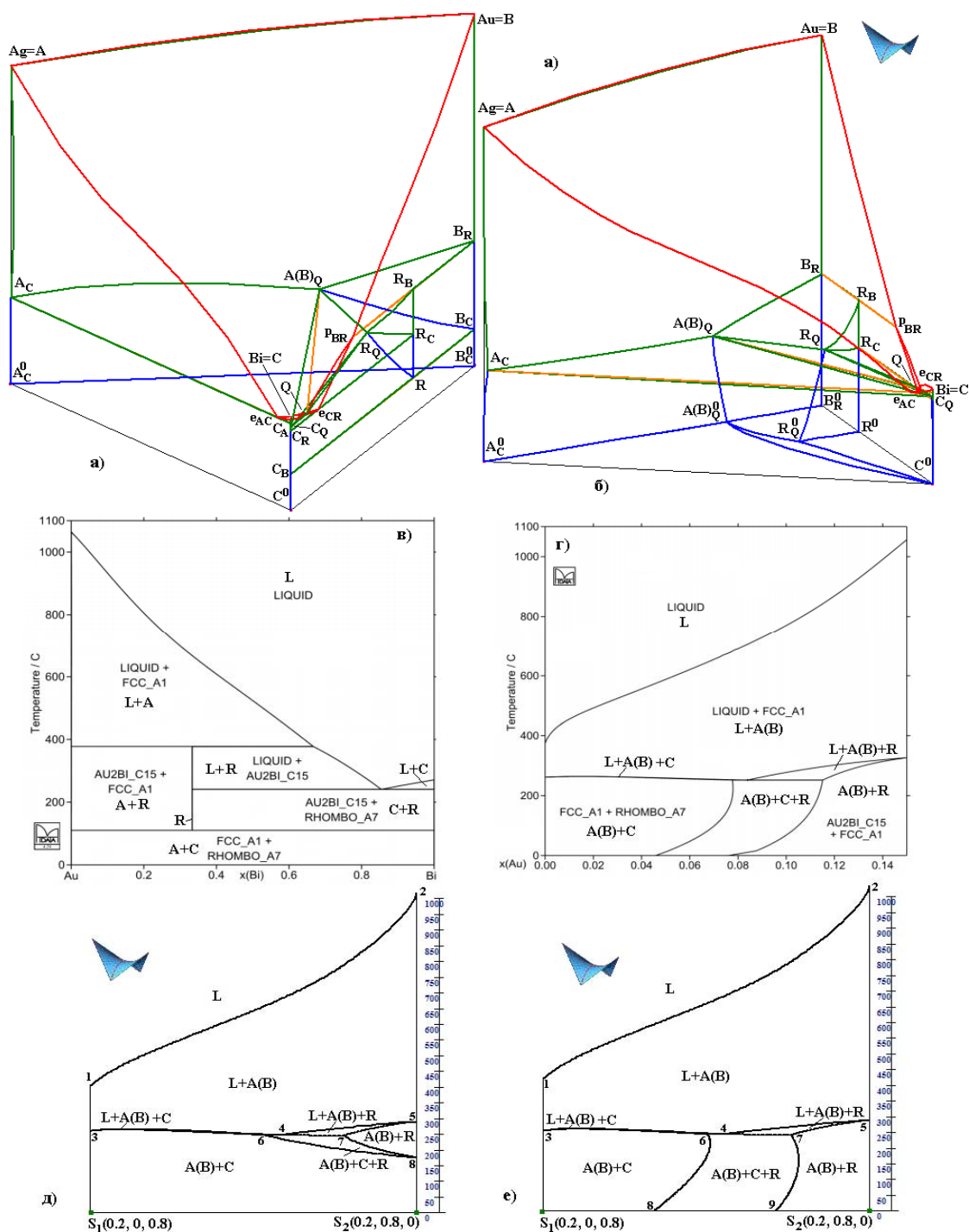


Рис. 1. Построенные по данным [3] 3D компьютерные модели T-x-y диаграммы Ag-Au-Bi=A-B-C с разложением (а) и без разложения (б) соединения  $R=Au_2Bi$ ; варианты политермического разреза  $S_1(0.2, 0.8, 0)-S_2(0.2, 0, 0.8)$  [3] (г) и 3D модели с разложением (д) и без разложения (е) соединения R [4]; бинарная система Au-Bi [3] (в)

Аналогичным образом были найдены противоречия в описании Т-х-у диаграммы системы Ag-Bi-Sn [3]. Несмотря на то, что единственное неинвариантное превращение названо вырожденным, его нельзя отнести ни к одному из возможных четырехфазных превращений с участием жидкой фазы. В таблице неинвариантных реакций [3] оно – квазиперитектическое. По приведенным в этой же таблице составам участвующих в превращении фаз (координатам вершин комплекса) – эвтектическое (точка состава жидкой фазы принадлежит треугольнику (не вырожденному), составленным точками составов твердых фаз). А если учитывать соотношения температур этой реакции и всех связанных с ней моновариантных реакций, - то она перитектическая.

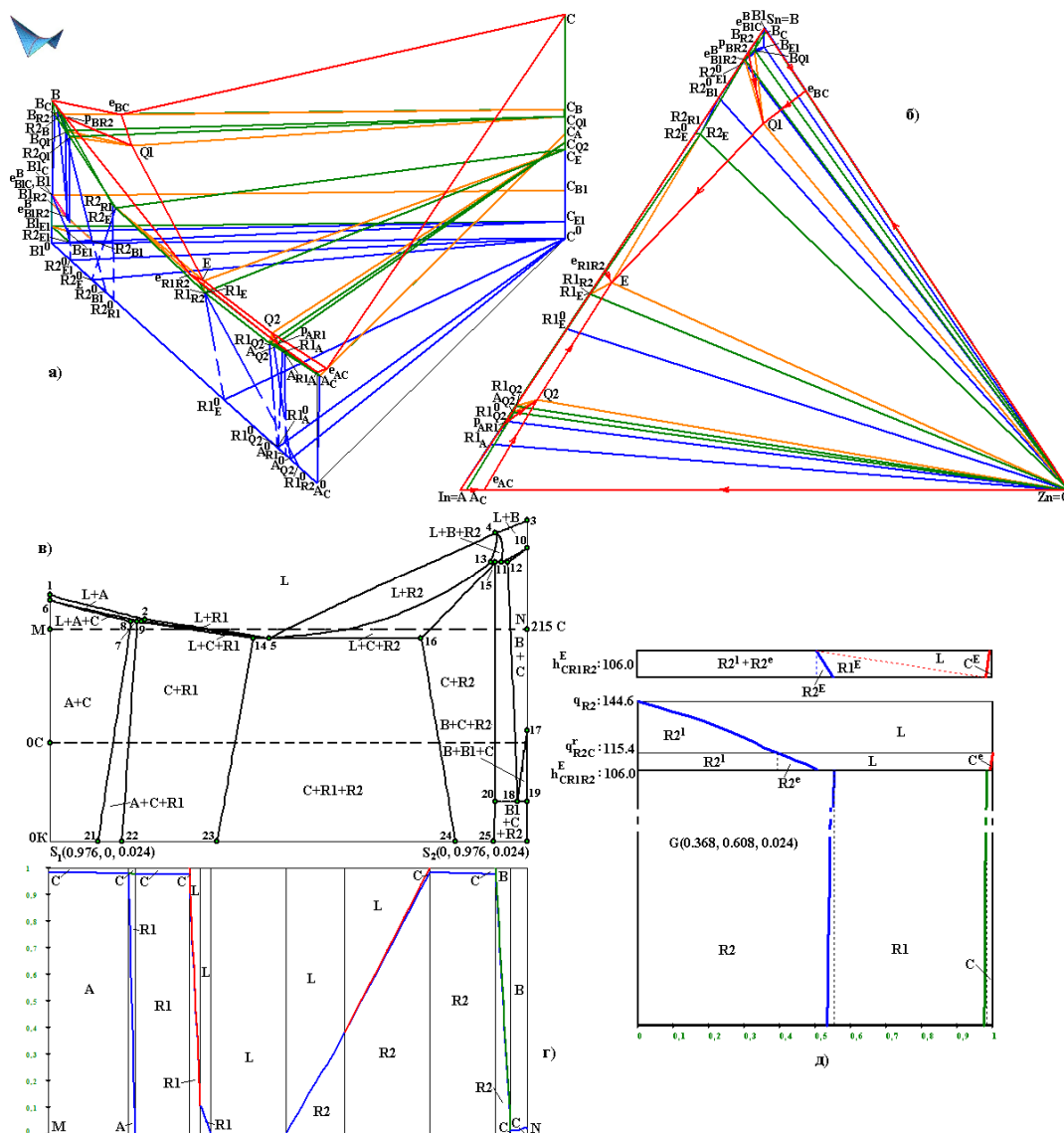


Рис. 2. Т-х-у диаграмма системы In-Sn-Zn (а) и х-у проекция (б); диаграммы материального баланса In-Sn-Zn: ГДМБ (г) изоплеты  $z_{3(Zn)}=0.024$  (в) при  $T=215^\circ\text{C}$  и ВДМБ сплава G(0.368, 0.608, 0.024) (д)

У системы In-Sn-Zn=A-B-C с инконгруэнтно плавящимися бинарными соединениями R1 и R2 противоречий обнаружено не было. После того, как 3D модель ее Т-х-у диаграммы была дополнена областями полиморфного превращения олова, оказалось, что ее формируют 85 поверхностей, которые являются границами 37-ми фазовых областей (рис. 2а). При построении 3D модели использовались данные Атласа [3]: бинарные системы, х-у проекция ликвидуса, таблица неинвариантных реакций с участием жидкой фазы, изотермические разрезы  $100^\circ\text{C}$  и  $200^\circ\text{C}$ , изоплеты  $z_{3(Zn)}=0.024$  и Sn:Zn как 1:1 (рис. 2б). Достоверность и качество модели подтверждается отсутствием противоречий между модельными разрезами и литературными данными. Она позволяет строить не только любые проекции и разрезы с расшифровкой пересекаемых поверхностей и фазовых областей (рис. 2в), но и выполнять расчеты материальных балансов, строя вертикальные (рис. 2д) и горизонтальные (рис. 2г)

диаграммы материального баланса (ДМБ) и с их помощью оценивая количественно и качественно все происходящие в системе фазовые превращения [5].

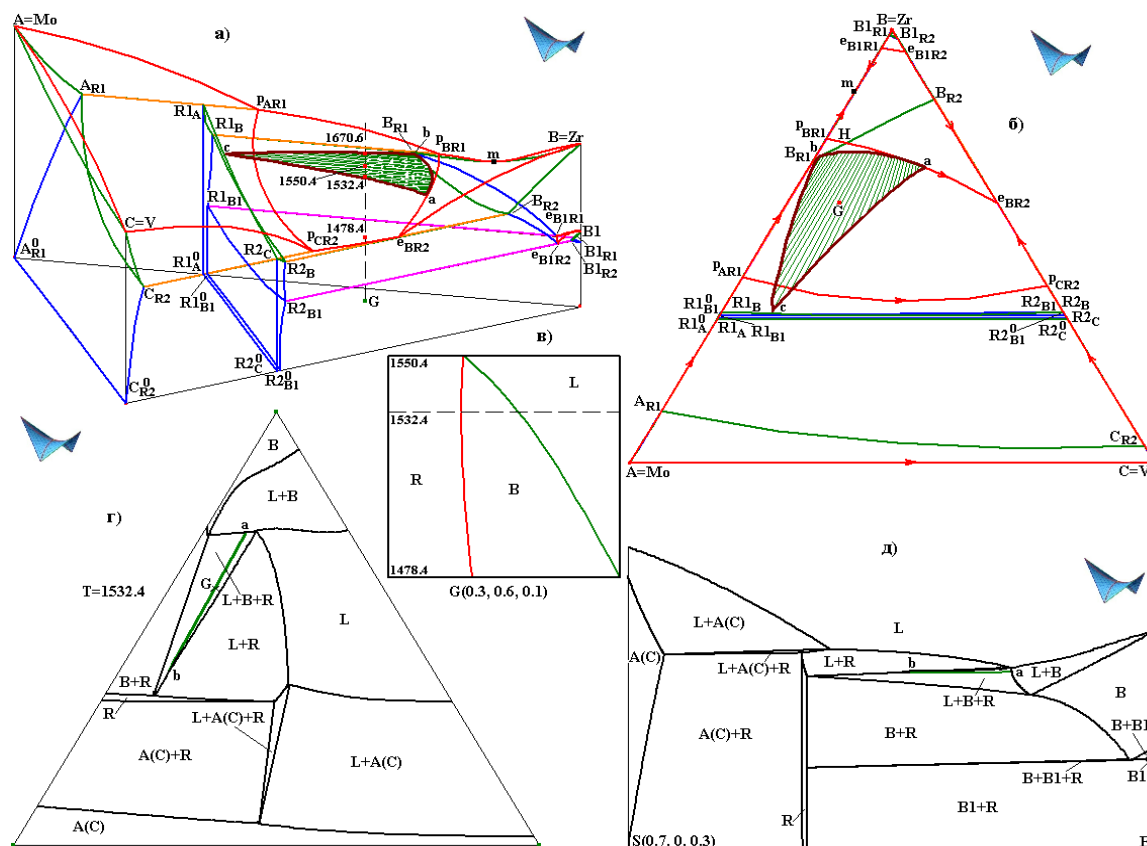


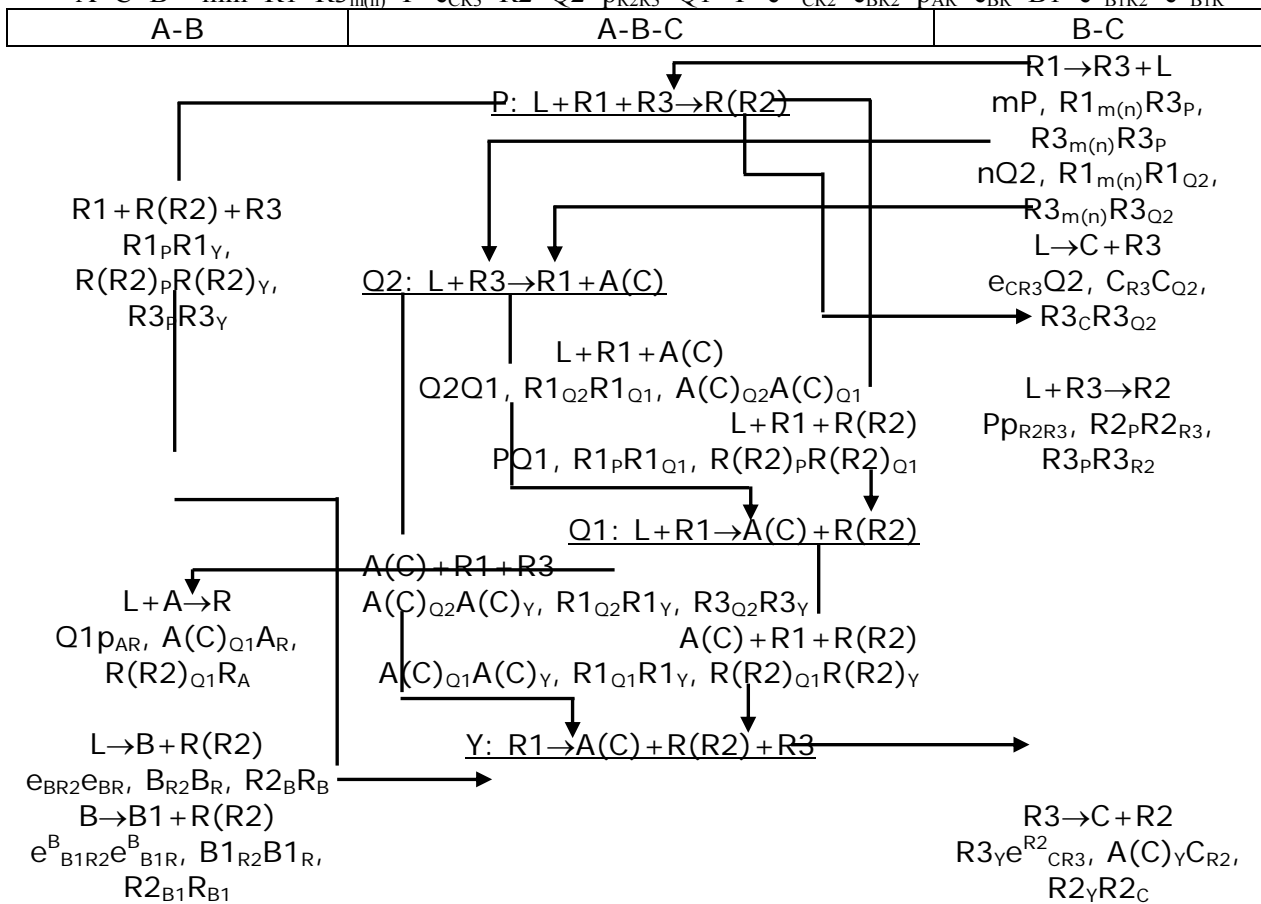
Рис. 3. 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы системы A-B-C=Mo-Zr-V с соединениями R1=ZrMo<sub>2</sub>=R, R2=ZrV<sub>2</sub>=R (R1 и R2 образуют твердые растворы) (а), x-y проекция (б), ВДМБ для сплава G(0.3, 0.6, 0.1) с изменением перитектической реакции L+R→B на эвтектическую L→B+R ( $\Delta m_R=0$ ,  $\Delta m_L<0$ ,  $\Delta m_B>0$ ) при 1532.4°C (в); изотермический 1532.4°C (г) и политермический S(0.5, 0, 0.5)-B (д) разрезы

## 2. Определение смены типа трехфазных превращений в системах Mo-Zr-V, Ti-C-V, A-Zr-Cr {V, W, Mo} с помощью 3D компьютерных моделей T-x-y диаграмм

В трехфазных областях наблюдаются эффекты смены типов трехфазных превращений (эвтектическое на перитектическое, эвтектоидное на перитектоидное, метатектическое на синтетическое и т.п.) [6]. В отличие от предложенных ранее (например, [7]) способов определения условий проявления таких эффектов, не всегда корректных, построенные 3D компьютерные модели не только подтверждают наличие подобных эффектов, но и корректно предсказывают возможные условия, когда такие эффекты могут проявиться. Так, изменение типа фазовой реакции в области L+B+R в системе Mo-Zr-V было определено экспериментально [8, с. 441], а с помощью 3D компьютерной модели построена поверхность abc двухфазной реакции L→B при пассивной фазе R:  $\Delta m_R=0$  (рис. 3б) [6].

Так как смену типа трехфазной реакции удобно наблюдать на диаграммах материального баланса, то, как видно, например, при кристаллизации произвольно выбранного состава G(0.3, 0.6, 0.1), она начинается при температуре 1670.6°C, когда вертикаль в точке G пересекает поверхность ликвидуса соединения R (рис. 3а). Далее она пересекает верхнюю, а затем и нижнюю границы трехфазной области L+B+R, соответственно, при температурах 1550.4°C и 1478.4°C. В интервале 1550.4-1532.4°C происходит перитектическая реакция L+R→B с уменьшением массовых долей расплава и R:  $\Delta m_L<0$ ,  $\Delta m_R<0$  (рис. 3в). Саму поверхность  $\Delta m_R=0$  вертикаль в точке G пересекает при 1532.4°C. Ниже этой температуры выделяется бинарная эвтектика B+R, а знак  $\Delta m_R$  меняется с минуса на плюс. Сечения поверхности  $\Delta m_R=0$  видны в виде отрезка ab на изотермическом разрезе (рис. 3г) и кривой ab на изоплете (рис. 3д).

Таблица 1. Схема моно- и невариантных состояний системы A(V)-B(Zr)-C(Cr),  
 (R=V<sub>2</sub>Zr и R1, R2, R3 – полиморфные модификации ZrCr<sub>2</sub>) - второй вариант,  
 $A > C > B > \min > R1 > R3_{m(n)} > P > e_{CR3} > R2 > Q2 > p_{R2R3} > Q1 > Y > e_{CR2}^{R3} > e_{BR2} > p_{AR} > e_{BR} > B1 > e_{B1R2}^B > e_{B1R}^B$



Построение 3D компьютерной модели T-x-y диаграммы системы V-Zr-Cr=A-B-C тоже наглядно показало преимущества такого рода моделей [9]. Дело в том, что геометрическое строение ее ликвидуса до конца экспериментально не исследовано. Это связано с тем, что нет единого мнения о том, сколько у соединения ZrCr<sub>2</sub> полиморфных модификаций – две (R1, R2) или три (R1, R2, R3). Соответственно, теоретически есть два варианта возможного ликвидуса. Термодинамическую модель в таком случае построить нельзя, а вот сконструировать оба варианта гипотетических пространственных моделей – можно (рис. 4).

В случае двух полиморфных модификаций высокотемпературная R1 участвует в эвтектической реакции  $L \rightarrow C + R1$ . Полиморфные переходы к низкотемпературной модификации R2 происходят по метатектической  $R1 \rightarrow R2 + L$  и эвтектоидной  $R1 \rightarrow R2 + C$  реакциям (рис. 4а).

В случае трех модификаций переход от высокотемпературной R1 к промежуточной R3 проходит по эвтектико-метатектической реакции  $R1 \rightarrow R3 + L$  (которой соответствуют точки ликвидуса m и n на рис. 4г), от R3 к низкотемпературной R2 – по перитектико-метатектической  $L + R3 \rightarrow R2$  и эвтектоидной  $R3 \rightarrow C + R2$  реакциям. Модификация R3 образуется по эвтектической реакции  $L \rightarrow C + R3$ .

Кроме них в обоих вариантах бинарной системы наблюдаются еще две реакции: эвтектическая  $L \rightarrow B + R2$  и эвтектоидная  $B \rightarrow B1 + R2$  перехода от одной полиморфной модификации циркония (B) к другой (B1).

В тройной системе при температуре 1560°C зафиксировано четырехфазное превращение, однако сведений о том, какие именно полиморфные модификации соединения ZrCr<sub>2</sub> в нем участвуют, нет [8, с. 426]. Есть только предположения о двух возможных вариантах строения ликвидуса, когда реагентами невариантных реакций являются либо две (рис. 4б), либо три модификации ZrCr<sub>2</sub> (рис. 4г).

В первом варианте T-x-y диаграммы ликвидус тройной системы V-Zr-Cr=A-B-C состоит из поверхностей первичной кристаллизации Zr (B) –  $Be_{BR} e_{BR2}$ , твердых растворов V с Cr или A(C) –  $Ap_{AR} Qe_{CR1} C$  и соединения V<sub>2</sub>Zr (R) с низкотемпературной полиморфной модификацией соединения ZrCr<sub>2</sub> или R(R2) –  $p_{AR} e_{BR} e_{BR2} p_{R1R2} Q$ , а также высокотемпературной полиморфной модификаций соединения ZrCr<sub>2</sub> (R1) –  $R1_{P R1 R2} Qe_{CR1}$  (рис. 4б). Четыре моновариантных превращения связаны с нева-

риантным Q:  $L+R1 \rightarrow A(C)+R(R2)$  и еще два соответствуют полиморфным переходам циркония. 3D компьютерная модель состоит из 42-х поверхностей и 21-й фазовой области.

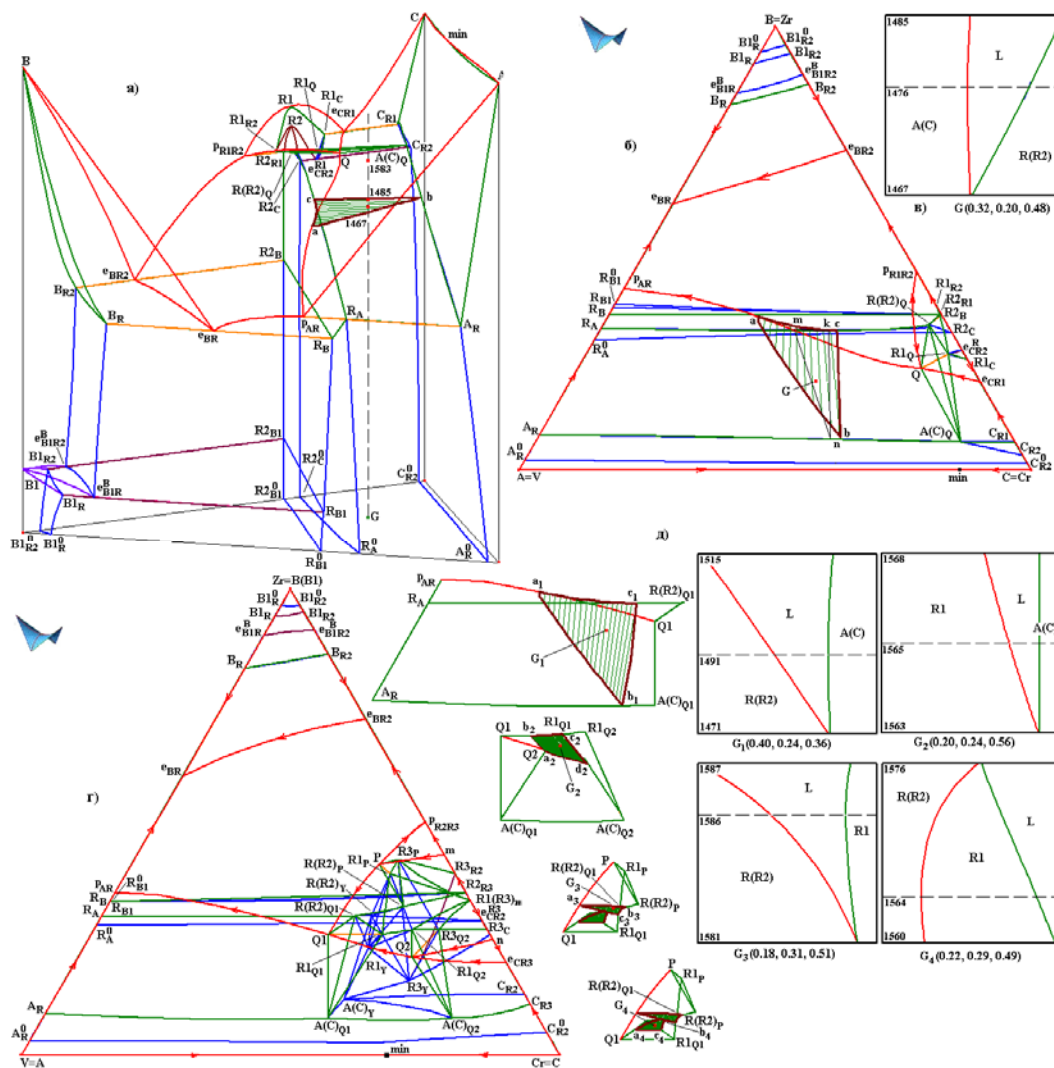


Рис. 4. Первый (а, б) и второй (г) варианты Т-х-у диаграммы системы V-Zr-Cr с поверхностью abc смены реакции  $L \rightarrow A(C)+R(R2)$  на  $L+A(C) \rightarrow R(R2)$  эвтектико-перитектического перехода в сплаве G(0.32, 0.20, 0.48) при 1476°C (в); смены типа реакций:  $L \rightarrow A(C)+R(R2)$  на  $L+A(C) \rightarrow R(R2)$  на поверхности  $a_1b_1c_1$  при 1491°C для  $G_1(0.40, 0.24, 0.36)$ ;  $L+A(C) \rightarrow R1$  на  $L \rightarrow A(C)+R1$  на поверхности  $a_2b_2c_2$  при 1565°C для  $G_2(0.20, 0.24, 0.56)$  (в);  $L \rightarrow R1+R(R2)$  на  $L+R1 \rightarrow R(R2)$  на поверхности  $a_3b_3c_3$  при 1586°C для  $G_3(0.18, 0.31, 0.51)$  и  $L+R(R2) \rightarrow R1$  на  $L \rightarrow R1+R(R2)$  на поверхности  $a_4b_4c_4$  при 1564°C для  $G_4(0.22, 0.29, 0.49)$  отображены на вертикальных ДМБ (д)

Во втором варианте Т-х-у диаграммы увеличивается количество невариантных четырехфазных превращений (табл. 1) и поверхностей ликвидуса (рис. 4г): к полю высокотемпературной модификации R1 – PQ1mnQ2 примыкают два фрагмента промежуточной модификации R3 – pR2R3Q1m и  $\epsilon_{CR3}Q2n$ . Общее количество поверхностей и фазовых областей возрастает до 78-ми и 32-х, соответственно. Построенные 3D компьютерные модели для обоих вариантов системы показали условия для эвтектико-перитектических переходов в области  $L+A(C)+R(R2)$  на поверхности  $\Delta m_{A(C)}=0$  - abc (рис. 4в) и  $a_1b_1c_1$  (рис. 4д).

Так как для наблюдения за изменением массового состава в трехфазной области используются диаграммы материального баланса, то на них видно, что при кристаллизации сплава G(0.32, 0.20, 0.48) трехфазное превращение происходит в интервале температур 1485-1467°C (рис. 4в). При охлаждении расплава количество твердого раствора R(R2) увеличивается -  $\Delta m_{R(R2)} > 0$ , а жидкости и твердого раствора A(C) уменьшается, что соответствует перитектической реакции:  $\Delta m_L < 0$ ,  $\Delta m_{A(C)} < 0$ . При температурах ниже 1476°C в трехфазной смеси уменьшается лишь количество жидкости, как в эвтектической реакции:  $\Delta m_L < 0$ ,  $\Delta m_{A(C)} > 0$ ,  $\Delta m_{R(R2)} > 0$ . При 1476°C трехфазная реакция превращается в двухфазную  $L \rightarrow R(R2)$  при пассивном присутствии A(C):  $\Delta m_{A(C)} = 0$ .



Две стороны  $mn$  и  $km$  конодного треугольника при  $1476^\circ\text{C}$  проходят через точку пересечения  $x$ - $y$  проекций линий  $p_{AR}Q$  и  $R_A R(R_2)_Q$ . При этом сам конодный треугольник в отрезок не вырождается. Представление о том, что образующая линейчатой поверхности “обращается в точку при пересечении” ее направляющих [7] неверно, так как пересекаются не сами направляющие, а лишь их проекции. Отсюда и ложными можно считать как посыл о том, что “две другие линейчатые поверхности при указанной температуре соприкасаются в пространственной диаграмме по общей коноде” [7], так и фразу о “вырождении” конодного треугольника в отрезок [8, с. 427]

Еще одно преимущество пространственных моделей – возможность использования прототипа фазовой диаграммы одной системы в качестве макета для другой системы, которая имеет фазовую диаграмму подобной топологии. Так, при замене в системе  $V\text{-Zr-Cr}$  ванадия на молибден или вольфрам достаточно взять за основу второй вариант  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы системы с ванадием и, соответственно, заменить неинвариантные реакции  $P: L+R_1+R_3 \rightarrow R(R_2)$ ,  $Q_1: L+R_1 \rightarrow A(C)+R(R_2)$ ,  $Q_2: L+R_3 \rightarrow A(C)+R_1$  на  $P: L+A(C)+R(R_2) \rightarrow R_1$ ,  $Q_1: L+R_1 \rightarrow R(R_2)+R_3$ ,  $Q_2: L+R_1 \rightarrow A(C)+R_3$  в системах с молибденом или с вольфрамом.

При изучении систем  $A\text{-Zr-Cr}$  ( $A=W, Mo$ ), геометрическое строение которых подобно второму варианту системы  $V\text{-Zr-Cr}$ , были замечены эвтектико-перитектические переходы в трехфазных областях  $L+A(C)+R_1$  и  $L+R_1+R(R_2)$  [8, с. 432; с. 436]. С помощью 3D модели второго варианта  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы системы  $V\text{-Zr-Cr}$  были установлены условия для тех же трехфазных областей и построены соответствующие поверхности двухфазных реакций:  $\Delta m_{A(C)}=0$  или  $a_2 b_2 c_2$  в области  $L+A(C)+R_1$  и две поверхности  $a_3 b_3 c_3$  или  $\Delta m_{R_1}=0$  и  $\Delta m_{R(R_2)}=0$  или  $a_4 b_4 c_4$  в области  $L+R_1+R(R_2)$  (рис. 4д).

Проведенный анализ геометрического строения двух вариантов  $T$ - $x$ - $y$  диаграмм системы  $V\text{-Zr-Cr}$  зафиксирован в 2D (табл. 1) и 3D (рис. 4г) видах. Второй вариант диаграммы можно использовать как прототип для 3D компьютерных моделей  $T$ - $x$ - $y$  диаграмм систем  $A\text{-Zr-Cr}$  ( $A=W, Mo$ ).

### 3. Построение на основе экспериментальных данных компьютерных 3D моделей $T$ - $x$ - $y$ диаграмм систем $Fe\text{-Ni-S}$ , $Fe\text{-Cu-S}$ , $Ni\text{-Cu-S}$ , необходимых при оптимизации пирометаллургических технологий получения меди и никеля

Информация о протекании фазовых превращений при кристаллизации четырехкомпонентных расплавов системы  $Fe\text{-Ni-Cu-S}$  необходима при оптимизации пирометаллургических технологий получения меди, кобальта и никеля. Однако надежных литературных данных о фазовых диаграммах четверной  $Fe\text{-Ni-Cu-S}$  и ограничивающих ее тройных систем в литературе крайне мало, поэтому систематическое экспериментальное изучение тройных систем на ограничении четверной системы  $Fe\text{-Ni-Cu-S}$  было предпринято в работах [10]. Далее для прогноза схем кристаллизации из любого произвольно заданного состава и расчетов материальных балансов сосуществующих фаз при любой температуре уже на основе полученных экспериментальных данных выполняется компьютерное конструирование границ фазовых областей с последующим построением 3D моделей соответствующих  $T$ - $x$ - $y$  диаграмм. В итоге совмещаются экспериментальные исследования фазовых превращений в трехмерном пространстве концентрационного тетраэдра с использованием современных аналитических методов (ДТА, ТГА, РЭМ, РСМА) и компьютерное конструирование границ фазовых областей с последующим построением 3D моделей  $T$ - $x$ - $y$  диаграмм систем, ограничивающих четырехкомпонентную систему  $Fe\text{-Ni-Cu-S}$  [11, 12].

При моделировании для полиморфных модификаций железа приняты обозначения  $A=\delta\text{-Fe}$ ,  $A_1=\gamma\text{-Fe}$ ,  $A_2=\alpha\text{-Fe}$  и рассматривается лишь ее подсистема  $Fe\text{-Ni-Cu-FeS-NiS-Cu}_2\text{S}=A\text{-B-C-R}_1\text{-R}_2\text{-R}_4$ , где  $R_1=FeS$ ,  $R_2=NiS$ ,  $R_4=Cu_2S$  – конгруэнтно плавящиеся бинарные соединения. Кроме них в бинарной системе  $Ni\text{-S}=B\text{-D}$  образуется инконгруэнтно плавящееся соединение  $R_3=Ni_3S_2$ . В подсистеме  $FeS\text{-Cu}_2\text{S}$  обнаружено конгруэнтно плавящееся соединение  $FeCu_4S_3$  (рис. 5).

В бинарных системах с железом  $Fe\text{-Ni}=A\text{-B}$ ,  $Fe\text{-Cu}=A\text{-C}$ ,  $Fe\text{-FeS}=A\text{-R}_1$  выполняется метатектическая реакция  $A \rightarrow L+A_1$ . Ей соответствуют на ликвидусе неинвариантные точки  $k_{A_1B}$ ,  $k_{A_1C}$ ,  $k_{A_1R_1}$ . Кроме того, в системе  $Fe\text{-Cu}=A\text{-C}$  происходит перитектическая  $p_{A_1C}: L+A_1 \rightarrow C$ , а в подсистеме  $Fe\text{-S}=A\text{-R}_1$  – эвтектическая  $e_{A_1R_1}: L \rightarrow A_1+R_1$  реакции. В системах  $Fe\text{-Ni}=A\text{-B}$  и  $Ni\text{-Cu}=B\text{-C}$  образуются непрерывные ряды твердых растворов, в системе  $Fe\text{-Ni}=A\text{-B}$  – с минимумом. В подсистеме  $Ni\text{-NiS}=B\text{-R}_2$  из-за образования инконгруэнтно плавящегося соединения  $NiS=R_3$  имеют место перитектическая  $p_{R_2R_3}: L+R_2 \rightarrow R_3$  и эвтектическая  $e_{BR_3}: L \rightarrow B+R_3$  реакции. Расслаивание жидкости  $m(n): L_1 \rightarrow L_2+R_4$  и эвтектическая реакция  $e_{CR_4}: L \rightarrow C+R_4$  характеризуют подсистему  $Cu\text{-Cu}_2\text{S}=C\text{-R}_4$ . Моносульфиды  $FeS\text{-NiS}=R_1\text{-R}_2$  образуют непрерывные ряды твердого раствора  $R_1(R_2)$  во всем диапазоне составов и температур. Подсистема  $NiS\text{-Cu}_2\text{S}=R_2\text{-R}_4$  представляет собой простую эвтектическую систему, претерпевающую при температуре  $760^\circ\text{C}$  превращение по схеме:  $e_{R_2R_4}: L \rightarrow R_2+R_4$ .



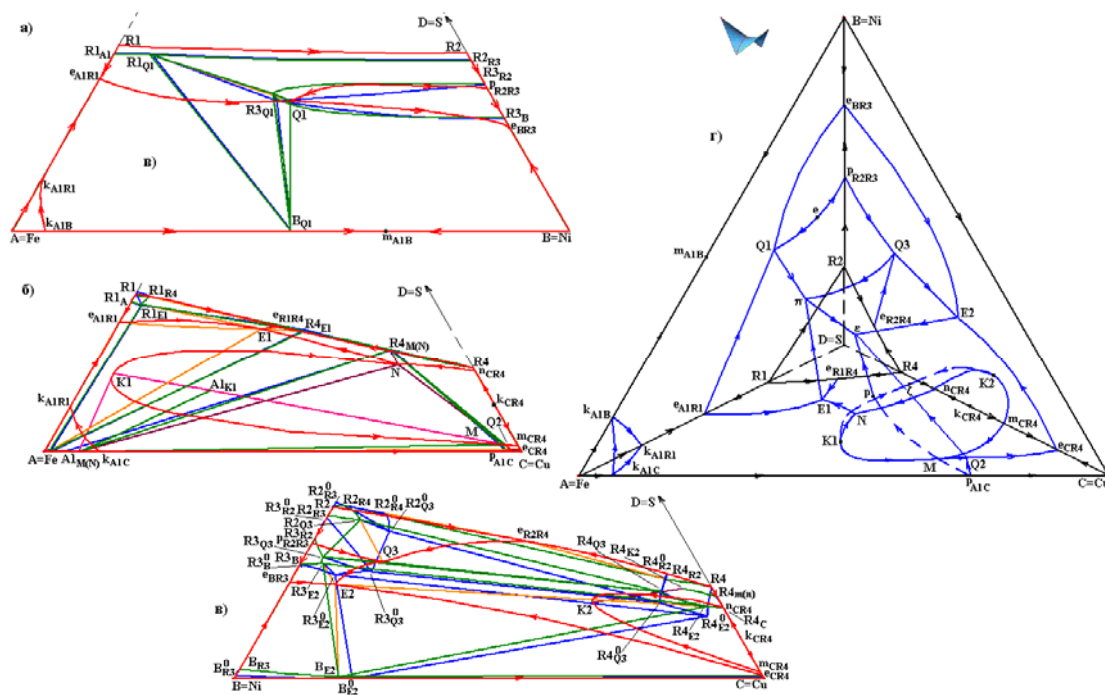


Рис. 5. X-Y проекции T-x-y диаграмм подсистем Fe-FeS-NiS-Ni=A-R1-R2-B (а), Fe-FeS-Cu<sub>2</sub>S-Cu=A-R1-R4-C (б), Ni-NiS-Cu<sub>2</sub>S-Cu=B-R2-R4-C (в); прогноз ликвидуса подсистемы Fe-Ni-Cu-Fe-S-NiS-Cu<sub>2</sub>S=A-B-C-R1-R2-R4 (г)

Взаимодействие сульфидов  $Fe_{1\pm x}S$  и  $Cu_{2\pm x}S$  приводит к образованию соединения  $R=Cu_4FeS_{3,08}$  ( $2Cu_2S \cdot FeS$ ), плавящегося конгруэнтно при температуре  $1090^\circ C$ . Поэтому подсистема  $FeS-Cu_2S=R1-R4$  разбивается на подсистемы:  $FeCu_4S_3-Cu_2S=R-R4$  с образованием непрерывных рядов твердых растворов  $R(R4)$  и эвтектическую  $FeS-FeCu_4S_3=R1-R$ , в которой при температуре  $940^\circ C$  наблюдается эвтектическое превращение, протекающее по схеме  $e_{R1R4}$ :  $L \rightarrow R1+R(R4)$ .

В подсистеме  $Fe-FeS-NiS-Ni=A-R1-R2-B$  при температуре  $789^\circ C$  протекает квазиперитектическая реакция  $Q1$ :  $L+R1(R2) \rightarrow A1(B)+R3$  (рис. 5а). Моновариантной метатектической реакции  $A \rightarrow A1+L$  на ликвидусе соответствует линия  $k_{A1B}k_{A1R1}$ . Другие три линии, соответствующие эвтектическим  $e_{A1R1}Q1$ :  $L \rightarrow A1+R1$  и  $e_{BR3}Q1$ :  $L \rightarrow B+R3$ , а также перитектической  $p_{R2R3}Q1$ :  $L+R2 \rightarrow R3$  реакциям, пересекаются в точке  $Q1$  (рис. 5б). Согласно схеме моно- и невариантных состояний 3D модель T-x-y диаграммы этой подсистемы состоит из 35-ти поверхностей и 17-ти фазовых областей.

Подсистему  $Cu-Cu_2S=C-R4$  характеризует раслаивание жидкости в присутствии твердого раствора  $R4$   $m(n)$ :  $L1 \rightarrow L2+R4$ . Кривые этой монотектической реакции задают соответствующие купола раслаивания жидкости в присутствии соединения  $Cu_2S=R4$ :  $L1 \rightarrow L2+R4$  в тройных подсистемах  $Fe-FeS-Cu_2S-Cu=A-R1-R4-C$  и  $Ni-NiS-Cu_2S-Cu=B-R2-R4-C$ . В отличие от подсистемы  $Ni-NiS-Cu_2S-Cu=B-R2-R4-C$  (рис. 5в), в подсистеме  $Fe-FeS-Cu_2S-Cu=A-R1-R4-C$  он порождает невариантное превращение  $M(N)$ :  $L1 \rightarrow L2+A1+R4$  (рис. 5б). Кроме того, обе системы характеризуются двумя невариантными реакциями эвтектического и квазиперитектического типа.

В подсистеме  $Fe-FeS-Cu_2S-Cu=A-R1-R4-C$  моновариантные реакции следуют по линиям:  $k_{A1C}k_{A1R1}$ :  $A \rightarrow A1+L$ ,  $e_{R1R4}E1$ :  $L \rightarrow R1+R4$ ,  $e_{A1R1}E1$ :  $L \rightarrow A1+R1$ ,  $e_{CR4}Q2$ :  $L \rightarrow C+R4$ ,  $p_{A1C}Q2$ :  $L+A1 \rightarrow C$ ,  $E1N$  и  $Q2M$ :  $L \rightarrow A1(C)+R4$ . Купол раслаивания, которому при  $1074^\circ C$  соответствует невариантная монотектическая реакция  $M(N)$ :  $L1 \rightarrow L2+A1+R4$ , пересекает линию  $Q2E1$  совместной кристаллизации  $A1$  и  $R4$  (рис. 5), которая связывает невариантные реакции – квазиперитектическую  $Q2$ :  $L+A1 \rightarrow C+R4$  при  $1070^\circ C$  и эвтектическую  $E1$ :  $L \rightarrow A1+R1+R4$  при  $914^\circ C$ . Всего в состав T-x-y диаграммы входят 68 поверхностей и 29 фазовых областей.

В подсистеме  $Ni-NiS-Cu_2S-Cu=B-R2-R4-C$  купол раслаивания находится в поле ликвидуса  $R4$ . Это соединение участвует в двух невариантных реакциях: квазиперитектической  $Q3$ :  $L+R2 \rightarrow R3+R4$  при  $724^\circ C$  и эвтектической  $E2$ :  $L \rightarrow B(C)+R3+R4$  при  $585^\circ C$  (рис. 5в). Шести моновариантным реакциям соответствуют кривые (рис. 5):  $e_{R2R4}Q3$ :  $L \rightarrow R2+R4$ ,  $p_{R2R3}Q3$ :  $L \rightarrow R2+R3$ ,  $e_{BR3}E2$ :  $L \rightarrow B+R3$ ,  $e_{CR4}E2$ :

$L \rightarrow C+R4$ , E2Q3:  $L \rightarrow R3+R4$ , m(n):  $L1 \rightarrow L2+R4$ . Как и в аналогичной подсистеме с железом, поверхность солидуса R4 имеет складку  $R4_{m(n)}R4_{K2}$ , сопряженную с линиями  $m_{CR4}K2$ ,  $n_{CR4}K2$ .

Полученные 3D компьютерные модели хорошо воспроизводят эксперимент. Они предназначены не только для визуализации, так как из них можно получить изображения любых изо- и политермических разрезов, а также представить любую трехмерную диаграмму, разбитую на фазовые области, но и расчетов материальных балансов при кристаллизации любых составов. Трехмерная компьютерная модель, с одной стороны, хорошо воспроизводит эксперимент, с другой стороны, временное отсутствие некоторых важных данных (например, если определение температур неинвариантных реакций требует дополнительных экспериментов) не является препятствием для построения промежуточного варианта (прототипа) модели фазовой диаграммы.

Подробное описание геометрического строения T-x-y диаграмм и особенностей кристаллизации тройных систем, ограничивающих T-x-y-z диаграмму системы Fe-Ni-Cu-S=A-B-C-D (подсистемы Fe-Ni-Cu-FeS-NiS-Cu<sub>2</sub>S=A-B-C-R1-R2-R4), было сведено в схему фазовых реакций. Аналогично тому, как из схем моно- и неинвариантных состояний тройных систем выводилось описание контуров и типа поверхностей, подобная попытка была предпринята и к четверной системе. Очевидно, что метатектической реакции  $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}+L$  ( $A \rightarrow L+A1$ ) с аллотропными формами железа  $\delta\text{-Fe}=A$ ,  $\gamma\text{-Fe}=A1$  на ликвидусе соответствует поверхность  $k_{A1B}k_{A1C}k_{A1R1}$ , а расщеплению жидкости - гиперповерхность с критической точкой  $\xi$  (рис. 5г). Кроме того, возможно, что ликвидус состоит из гиперповерхностей, соответствующих первичной кристаллизации высокотемпературной полиморфной модификации железа  $\delta\text{-Fe}=A$ , соединения  $Ni_3S_2=R3$ , а также твердых растворов  $\gamma\text{-Fe}(Ni,Cu)=A1(B,C)$ ,  $FeS(NiS)=R1(R2)$  и  $Cu_2S(FeCu_4S_3)=R4(R)$ , которые пересекаются по восьми поверхностям совместной кристаллизации. Можно также предположить, что в четверной системе на ликвидусе имеют место неинвариантные превращения  $\pi$ :  $L+R1(R2) \rightarrow A1+R3+R4(R)$  и  $\varepsilon$ :  $L \rightarrow A1+B(C)+R3+R4(R)$  при температурах, соответственно, не выше 753°C и 585°C. Следуя уже отработанной методике подсчета количества и типа поверхностей и фазовых областей в тройных системах по схеме моно- и неинвариантных состояний аналогично можно предположить состав геометрических элементов в T-x-y-z диаграмме по схеме ди-, моно- и неинвариантных состояний для подсистемы Fe-Ni-Cu-FeS-NiS-Cu<sub>2</sub>S=A-B-C-R1-R2-R4: 96 гиперповерхностей являются границами 49-ти фазовых областей.

### Результаты и их обсуждение

1. Анализ представленных с помощью построенных по данным Атласа бессвинцовых припоев [1] 3D компьютерных моделей T-x-y диаграмм показал, что: - низкотемпературная часть опубликованных политермических разрезов системы Ag-Au-Bi должна быть откорректирована с учетом разложения соединения  $R=Au_2Bi$ ; - требует дополнительного уточнения характер неинвариантного превращения в системе Ag-Bi-Sn; - противоречий по системе In-Sn-Zn не обнаружено.

2. Установлено, что в трех трехфазных областях с участием расплава системы V-Zr-Cr происходит смена типа фазовых реакций. Температуры таких переходов не являются постоянными, а их концентрационные границы обозначены проекциями соответствующих поверхностей двухфазных реакций. Оба варианта фазовой диаграммы имеют поверхность двухфазной реакции кристаллизации твердого раствора ванадия с хромом V(Cr) в трехфазной области  $L+V(Cr)+VZr_2(ZrCr_2)$ . Возможно, что аналогичная поверхность есть и в системах с вольфрамом и молибденом, а в [9] она пропущена.

3. На основании экспериментальных исследований фазовых превращений построены 3D компьютерные модели T-x-y диаграмм систем, ограничивающих T-x-y-z диаграмму Fe-Ni-Cu-S. Анализ процессов, протекающих при кристаллизации расплавов этой системы, позволяет предсказывать поведение реальных продуктов и полупродуктов медного, никелевого и медно-никелевого производства и, как следствие, повысить эффективность технологий получения меди и никеля.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН на 2015-2017 гг. (проект № 0336-2014-0003) и при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-08-00453-а, 15-43-04304-р-сибирь-а.

### Литература

1. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. Computer Models of Eutectic Type T-x-y Diagrams with Allotropy. Two Inner Liquidus Fields of Two Low-Temperature Modifications of the Same Component // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 101. No 1. P. 25-31.
2. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Shodorova S. Ya. Space Computer Models of T-x-y Diagrams Au-Bi-{Ag, Sb} for Lead-Free Solders // Proceedings of 12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry. Belgrade (Serbia), 2014. P. 97-100.
3. Dinsdale A., Watson A., Kroupa A. et al. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Solders. Czech Rep., Brno: Vydavatelství KNIHAR, 2008. V. 1. 289 pp.

4. Луцык В. И., Воробьева В. П., Шодорова С. Я. Верификация Т-х-у диаграммы системы Ag-Au-Bi трехмерной компьютерной моделью // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 898-906.
5. Воробьева В. П., Луцык В. И., Шодорова С. Я., Насрулин Э. Р. 3D модель Т-х-у диаграммы In-Sn-Zn для конструирования микроструктуры сплавов // Вестник НовГУ. Великий Новгород: изд-во Новгородского гос. ун-та, 2015. № 6(89). С. 67-74.
6. Воробьева В. П., Зырянов А. М., Шодорова С. Я. 3D компьютерные модели Т-х-у диаграмм систем Mo-Zr-V, Ti-C-V, Ti-Ir-Ru со сменой типа трехфазных превращений // Сборник трудов X межд. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Самара, 2013. Т. 1. С. 87-92.
7. Халдоияниди К. А. Моделирование взаимных переходов перитектического и эвтектического равновесий в двойных и тройных системах // Журнал физической химии. 2000. Т. 47. № 10. С. 1761-1764.
8. Еременко В. Н. Избранные труды. Воспоминания. К 100-летию со дня рождения. Киев: Наукова думка, 2011. 664 с.
9. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Shodorova S. Ya. Determining of Conditions for Changes of the Three-Phase Reaction Type in a V-Zr-Cr System // Russian Journal of Physical Chemistry. 2015. V. 89. No 13. P. 2331-2338.
10. Синёва С. И., Старых Р. В. И др. Исследование поверхностей ликвидуса и солидуса четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S // Металлы. 2009. № 3. С. 99-106; № 5. С. 93-100; 2010. № 3. С. 92-100; № 6. С. 42-49; 2012. № 2. С. 25-31.
11. Vorob'eva V. P., Lutsyk V. I., Shodorova S. Ya., Zyryanov A. M. Space Models of Phase Diagrams to Improve the Cu and Ni Technology // Proceedings of 46<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy. Bor (Serbia), 2014. P. 144-147.
12. Шодорова С. Я., Воробьева В. П., Луцык В. И. Сборка 3D компьютерных моделей Т-х-у диаграмм систем Fe-Ni-R, Fe-Ni-S, Fe-R-S, Ni-R-S (R=Cu, Co) для улучшения технологии производства никеля, меди и кобальта // Сборник трудов 5-ой Всерос. конференции с межд. участием «Наноматериалы и технологии». Улан-Удэ: изд-во Бурятского гос. ун-та, 2014. С. 159-164.

УДК 004.942

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-230-231

## **Особенности эвтектического роста переохлажденных бинарных расплавов Cu-Zr**

**А. Н. Медянкин<sup>1\*</sup>, Д. В. Александров<sup>1</sup>, П. К. Галенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, 620083, Россия, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51,

\*e-mail: anton.medyankin@yandex.ru

### **Аннотация**

Многочисленные экспериментальные данные по быстрому затвердеванию эвтектических систем дают представление о формировании метастабильных твердых фаз в исходном (номинальном) сплаве. Происходит подавление эвтектического распада за счет бездиффузионного затвердевания, которое проявляется в высокой, но конечной скорости роста кристаллов. Используя математическую модель быстрого затвердевания сплавов, а также учитывая диффузию атомов на границах пластинчатой эвтектики, построена математическая модель кристаллического роста в переохлажденной жидкости. Приведено ее сравнение с экспериментальными результатами для бинарного сплава Cu-Zr и с моделью, разработанной Триведи, Маньином и Курцем (ТМК-модель).

**Ключевые слова:** затвердевание, эвтектика, диффузия, примесь, граница, неравновесный, модель.

## **Features of Eutectic Growth of Cu-Zr Supercooled Binary Melts**

**A. N. Medyankin<sup>1\*</sup>, D. V. Alexandrov<sup>1</sup>, P. K. Galenko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Mathematical Physics, Ural Federal University, Lenin Str., 51,

Ekaterinburg 620083, Russia,

\*e-mail: anton.medyankin@yandex.ru

### **Abstract**

Numerous experimental data on the rapid solidification of eutectic systems give an idea of the formation of metastable solid phases in the initial (nominal) alloy. The eutectic is suppressed decay due to diffusion-less solidification, which manifests itself in a high but finite speed of crystal growth. Using a mathematical model of rapid solidification of alloys, as well as considering the diffusion of atoms at the boundaries of lamellar eutectic, we was constructed a mathematical model of crystal growth in supercooled liquids. Given its comparison with the experimental results for the binary alloy, Cu-Zr and with the model developed by Trivedi, Mangina and Kurz (ТМК-model).

**Keywords:** solidification, eutectic, diffusion, solute, interface, non-equilibrium, model.

Исследование процессов затвердевания эвтектических сплавов представляет большой научно-практический интерес [1,2,3]. Для моделирования структуры и предсказания основных параметров эвтектических структур разработаны специальные методы теоретического моделирования [4]. Для описания высокоскоростных процессов эвтектических структур была предложена модель [5], в которой учтены условия локальной неравновесности как на границе эвтектика-расплав, так и в объеме расплава.

Особенностью данной модели высокоскоростного эвтектического двухфазного роста является описание экспериментально наблюдаемого перехода от диффузионно-лимитируемого режима к бездиффузионному режиму кристаллизации с формированием однородной и однофазной структуры кристаллов.