

На правах рукописи

ВОРОБЬЕВА Вера Павловна

**ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ
ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ:
ОТ ТОПОЛОГИИ К КОМПЬЮТЕРНЫМ МОДЕЛЯМ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Тюмень - 2012

Работа выполнена в Отделе физических проблем при Президиуме Бурятского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Луцык Василий Иванович

Официальные

оппоненты: доктор химических наук, профессор
Федоров Павел Павлович

доктор физико-математических наук, профессор
Кислицын Анатолий Александрович

доктор физико-математических наук, профессор
Киров Михаил Вениаминович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Защита состоится 29 февраля 2012 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, ауд. 410

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

Автореферат разослан « » января 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Н.В. Ларина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Состояние проблемы и актуальность темы. Несмотря на то, что первоначально фазовые диаграммы состояния применялись для визуального отображения свойств n -компонентных систем, развитие теории и открытие законов их геометрического строения привело к тому, что уже сама фазовая диаграмма превратилась из инструмента визуализации результатов исследования в объект исследования. В то же время достижения компьютерной графики позволили создавать все более сложные геометрические конструкции. В результате, с одной стороны, из-за невероятной сложности фазовых диаграмм некоторые исследователи либо ими не пользуются, либо ограничиваются построением нескольких разрезов и проекции на концентрационное основание системы. С другой стороны – возникла тенденция к поиску иных путей формализации и упрощения описания фазовых диаграмм с помощью графов и матриц. Тем не менее, фазовая диаграмма остается наилучшим и, пожалуй, единственным средством визуализации экспериментальных и расчетных данных и их согласования. Она содержит в себе громадную информацию, доступ к которой облегчается при наличии компьютерной модели, которая может и должна помочь понять строение даже самой геометрически сложной диаграммы.

Обычно фазовые равновесия и состав микроструктуры анализируются на основе сочетания компьютерной термодинамики и экспериментальных измерений [1]. Чаще всего термодинамические расчеты ведутся с помощью программ FactSage или ThermoCalc, оснащенных базами данных необходимых термодинамических параметров. С увеличением числа образующих систему компонентов усложняется ее термодинамическая модель. И хотя формально эти мощные программные средства могут рассчитывать системы с любым числом компонентов, их использование ограничивается трудностями оценки необходимых для расчетов свойств фаз (а то и их отсутствием), так как результаты моделирования основаны на значениях, извлекаемых из специальных баз данных: «Однако, пакеты программ для термодинамических расчетов, такие, например, как ThermoCalc, являются специализированными и довольно дорогими. Очень часто возможность применения таких программ ограничивает отсутствие доступных термодинамических процедур или баз данных, особенно в случае тройных и четверных систем» [2, p. 388].

Публикуемая в литературе графика для тройных, четверных и более сложных систем громоздка и трудна для понимания и не позволяет охватить весь спектр разрезов и сечений, интересных для исследователя. Часто описание систем ограничивается только данными о неинвариантных точках и поверхностях ликвидуса. Использовать такую информацию для компьютерного конструирования гетерогенных материалов не представляется возможным. Необходимость визуализации результатов моделирования не только в форме x - u проекций, изотерм и изоплет, но и в трехмерном виде, проявляется в создании новых программ, сочетающих расчеты по технологии CALPHAD с 3D графикой и даже попытках привлечь для графических изображений программу AutoCAD.

Таким образом, актуальной остается задача создания математического и программного обеспечения, которое позволяло бы строить компьютерные модели фазовых диаграмм практически при любом объеме исходной информации, начиная с предполагаемой топологии и координат нескольких базовых экспериментальных точек, вплоть до идеальной термодинамически согласованной модели [3]. Если необходимые экспериментальные данные отсутствуют, а есть лишь сведения о топологическом типе диаграммы и координатах точек невариантного равновесия, то достаточно подобрать уравнения нелинейчатых элементов диаграммы, ограничивающих области гомогенности. При поступлении дополнительной информации корректировка модели коснется только этих уравнений. Впервые сформулированная эта идея была названа гетерогенным дизайном [4], целью которого является создание новых материалов с заданными свойствами на основе фазовых диаграмм подбором комбинаций элементов многокомпонентной гетерогенной смеси.

Основная цель работы состоит в разработке математического обеспечения для создания компьютерных моделей T-x-y и T-x-y-z диаграмм, способных, кроме визуализации, выполнять расчеты материальных балансов сосуществующих фаз на всех этапах кристаллизации вплоть до оценки конгломератного состава формирующейся микроструктуры.

Основные задачи исследования:

1. Выяснить особенности различных систем концентрационных координат, установить связи между ними и определить способы идентификации состава относительно системы или любой ее подсистемы.
2. Построить компьютерные модели всех топологических типов T-x-y и T-x-y-z диаграмм, описанных в монографиях [5-12].
3. Выявить противоречия в предлагаемых в литературе способах определения температурно-концентрационных границ изменения типов трехфазных превращений и найти условия их проявления на T-x-y и T-x-y-z диаграммах.
4. Найти решения задач моделирования границ фазовых областей и расчетов материальных балансов с учетом этапов кристаллизации, через которые проходит каждая из сосуществующих фаз (первичная кристаллизация, участие в эвтектических и перитектических реакциях и т.п.), и вычисления конгломератного состава микроструктуры.
5. Выполнить реконструкцию T-x-y и T-x-y-z диаграмм реальных систем по имеющейся информации для создания компьютерных моделей, включающих субсолидус, образование/разложение фаз, аллотропию компонентов и соединений, расслаивание.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с тематическим планом фундаментальных исследований Отдела физических проблем при Президиуме Бурятского научного центра СО РАН: проекты «Физические и материаловедче-

ские основы технологии выращивания покрытий карбидов, нитридов, боридов и углерода различных структурных модификаций концентрированными потоками заряженных частиц» (2004-2006), «Плазменные эмиссионные процессы в газоразрядных электронных ионных устройствах и их применение в новых технологиях» (2007-2009) и «Процессы образования поверхностных наноструктурных слоев и покрытий боридов и карбидов при интенсивном воздействии электронным пучком» (2010-2012).

Научная новизна.

1. Теоретически обоснована возможность изменения типа трех- и четырехфазных превращений в четверных системах, ранее обнаруженных экспериментально только в тройных системах. Выявлены противоречия в предлагаемых в литературе способах оценки условий изменения типа трехфазного превращения и разработана корректная методика их определения. Впервые показано, что геометрическими образами смены типа фазового превращения являются особые поверхности внутри трехфазных областей тройных систем и два типа гиперповерхностей в трех- и четырехфазных областях четверных систем.

2. Несмотря на то, что описание изобарно-изотермического равновесия двух фаз представляет собой системы трех уравнений с четырьмя неизвестными в T - x - y и четырех уравнений с шестью неизвестными в T - x - y - z диаграммах, решена задача моделирования двухфазного равновесия при отсутствии термодинамических данных.

3. Компьютерная модель T - x - y диаграммы впервые использована в качестве инструмента проверки достоверности результатов термодинамических расчетов и построенных по экспериментальным данным поли- и изотермических сечений.

4. Разработана методика разбиения концентрационного поля невариантной квазиперитектической реакции на фрагменты, различающиеся микро- и наноструктурными элементами со смешанными наборами первичных и эвтектических кристаллов внутри поля и с отсутствием либо первичных, либо эвтектических кристаллов на его границах.

5. Для контроля достоверности результатов разбиения концентрационных комплексов простых и взаимных систем на соответствующие фазовым диаграммам симплексы выведены топологические соотношения между количеством их геометрических элементов всех возможных размерностей.

6. Проведен анализ и выполнена классификация известных топологических типов T - x - y диаграмм, обоснована возможность существования новых топологий и построены их компьютерные модели. Формализация геометрического строения фазовых диаграмм с помощью схем моно- и невариантных состояний в табличном и трехмерном виде позволяет при минимуме экспериментальных данных прогнозировать топологический тип фазовой диаграммы реальной системы и возможные фазовые превращения.

Практическое значение полученных результатов.

1. Разработанный метод расшифровки геометрического строения T-x-y диаграмм с помощью схем моно- и нонвариантных состояний позволяет определить геометрическое строение диаграммы любой сложности и, наоборот, свернуть информацию о диаграмме в компактную форму и помогает строить компьютерную модель даже по ограниченному набору исходных данных.

2. Создан справочник компьютерных моделей T-x-y и T-x-y-z диаграмм, который охватывает наиболее известные монографии по данной теме. Он содержит более 200 моделей тройных и 7 четверных систем. Каждая компьютерная модель представляет собой шаблон фазовой диаграммы, который превращается в модель реальной системы при вводе экспериментальных или расчетных параметров (составов и температур бинарных и тройных точек, характеристик кривизны поверхностей, отображаемых на изо- и политермических разрезах).

На его основе возможен перевод в электронный формат справочников по диаграммам состояния тройных и четверных систем. Так, в настоящее время идет работа над справочниками компьютерных моделей систем на основе молибдатов и вольфраматов и металлических систем для бессвинцовых припоев.

3. В компьютерных моделях предусмотрены возможности построения диаграмм материального баланса для заданного состава во всем температурном диапазоне его кристаллизации или для заданной изоплеты при фиксированной температуре. Такой способ визуализации результатов кристаллизации позволяет отслеживать качественное и количественное изменение фазового и конгломератного состава при охлаждении гетерогенной смеси, наблюдать за изменением количества каждой фазы с учетом ее происхождения (первичные или эвтектические кристаллы, продукты перитектических реакций, полиморфная модификация, ...).

4. Выполнена реконструкция T-x-y диаграмм металлических систем Ti-Ir-Ru, Au-Bi-Sb, Bi-In-Sn и Ag-Cu-In и построены их 3D компьютерные модели. Найдены ошибки на изотермах и изоплетах этих систем в литературных источниках. При помощи компьютерной модели одной из версий диаграммы Pb-Cd-Bi-Sn проведен анализ противоречивых литературных данных по ограничению и в сравнении с экспериментальными изоплетами четверной системы.

Достоверность и обоснованность построенных компьютерных моделей тройных металлических систем подтверждается сопоставлением с экспериментальными изотермами, изоплетами и проекциями ликвидуса.

Достоверность геометрического строения всех обсуждаемых компьютерных моделей, включая Справочник и модели реальных систем, подтверждается выполнением основных положений геометрической термодинамики (правила фаз, принципов соответствия и непрерывности, правила о соприкасающихся пространствах состояния). Достоверность расчета конод при моделировании двухфазных превращений подтверждается выполнением правил ХиллERTA и Коновалова.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Метод расшифровки и описания геометрического строения Т-х-у и Т-х-у-з диаграмм с использованием схем моно- и нонвариантных состояний.

2. Исследование генезиса и классификация строения Т-х-у и Т-х-у-з диаграмм на основе Справочника компьютерных моделей.

3. Решение задачи моделирования двухфазного равновесия при использовании параметрического описания сопряженных границ фазовой области.

4. Геометрические модели изменения типов фазовых превращений:

- линейчатая поверхность с изотермическим образующим отрезком, на которой трехфазное превращение становится двухфазным при индифферентной третьей фазе (трехфазная область может иметь до трех поверхностей нулевого приращения массовой доли одной из фаз) - на Т-х-у диаграммах;

- линейчатая гиперповерхность с изотермической образующей - отрезком при изменении типа трехфазного превращения или плоскостью при изменении типа четырехфазного превращения - на Т-х-у-з диаграммах.

5. Из предсказанных компьютерной моделью Т-х-у диаграммы системы Ti-Ir-Ru изменений типов трехфазных превращений в шести фазовых областях одно подтверждено экспериментально. Для них определены концентрационные границы и температурные интервалы существования.

6. На границе области твердого раствора Bi(Sb) диаграммы системы Au-Bi-Sb найдены поверхности солидуса и сольвуса, пропущенные на изотермах и изоплотах [13]. С помощью компьютерной модели Т-х-у диаграммы системы Ag-Cu-In составлен список ошибок на изотермах и изоплотах, представленных в исходном описании этой системы [13]. При моделировании фазовой диаграммы системы Bi-In-Sn противоречий с экспериментом не обнаружено.

Полученные результаты позволяют сформулировать **научное направление** «Конструирование микроструктур гетерогенных материалов компьютерными моделями фазовых диаграмм состояния».

Личный вклад автора. Основные идеи гетерогенного дизайна для Т-х-у диаграмм представлены в монографии [4] и докторской диссертации В.И.Луцыка, а для Т-х-у-з диаграмм - в монографии В.И. Луцыка, В.П. Воробьевой, О.Г. Сумкиной «Моделирование фазовых диаграмм четверных систем». Главной задачей автора был перевод этих идей на математический язык, алгоритмизация и решение задач конструирования материалов с помощью компьютерных моделей Т-х-у и Т-х-у-з диаграмм. Изложенные в диссертации результаты получены автором или вместе с сотрудниками сектора компьютерного конструирования материалов Отдела физических проблем БНЦ СО РАН. Справочник компьютерных моделей Т-х-у и Т-х-у-з диаграмм создан в основном автором. При его создании использовались программы «Редактор фазовых диаграмм» и «Конструктор фазовых диаграмм», разработанные Э.Р. Насрулиным и А.М. Зыряновым. В работе на разных этапах принимали участие О.Г. Сумкина и Э.Р. Насрулин, у которых автор являлся научным руководителем при выполнении кандидатских диссертаций.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на международных и российских конференциях (более 50-ти), в том числе: IV European Powder Diffraction Conference EPDIC IV (Chester, Great Britain, 1995); Structure Determination from Powder Data Workshop SDPD 95 (Oxford, Great Britain, 1995); X Computer-in-Chemistry Workshop (Hochfilzen-Tirol, Austria, 1995); VI International School-Conference "Phase Diagrams in Materials Science" PDMS VI-2001 (Kiev, Ukraine, 2001); Международной конференции «Физико-химический анализ жидкофазных систем» (Саратов, 2003); IV и VI международных конференциях «Рост монокристаллов и тепломассообмен» ICSC (Обнинск, 2001, 2005); Международном симпозиуме «Принципы и процессы создания неорганических материалов» (Третьи Самсоновские чтения) (Хабаровск, 2006); EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids (Smolenice Castle, Slovakia, 1996; Oxford, Great Britain 2002; Hammamet, Tunisia, 2006); Международных конференциях «Химическая термодинамика в России» (Санкт-Петербург, 2003; Москва, 2005; Суздаль, 2007; Казань, 2009); I открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» УМЗНМ-2008 (Уфа, 2008); IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН (Воронеж, 2008); XII Российской конференции «Теплофизические свойства веществ и материалов» (Москва, 2008); XIII и XIV Национальных конференциях по росту кристаллов НКРК (Москва, 2008, 2010); CALPHAD XXXVIII (Prague, Czech Rep., 2009); международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN (2009, 2011, Москва), IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010), 14th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes ISSP-2010 (Leoben, Austria, 2010), V Международном симпозиуме «Обобщенные постановки и решения задач управления» (Улан-Батор, Монголия, 2010), III International Conference on Ceramics ICCP3 (Osaka, Japan, 2010), International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB) (Istanbul, Turkey, 2011), III International Conference HighMatTech (Kiev, Ukraine, 2011).

Гранты. Работа выполнена при поддержке грантов Международного научного фонда NYR000 (NYR300) (1994-1996) и NYS000 (NYS300) (1994-1996), Российского фонда фундаментальных исследований 98-03-32844-а (1998-2000), 01-03-32906-а (2001-2003), 05-08-17997-а (2005-2008).

Публикации. Основные результаты исследований представлены в 102-х публикациях, включая монографию и 35 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Ее объем - 354 страницы, 170 рисунков, 20 таблиц. В списке литературы 512 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и основные задачи исследования, показана научная новизна и практическое значение работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе на основании литературного обзора сформулированы задачи, решение которых необходимо для создания компьютерных моделей трех- и четырехкомпонентных систем, способных, кроме визуализации, выполнять расчеты материальных балансов кристаллизующихся гетерогенных смесей и служить основой конструирования материалов:

1. Так как информация, полученная из разных литературных источников, при оценке и сравнении данных, а тем более перед занесением в базы данных, должна быть унифицирована, то нужно установить связи между элементарными концентрационными комплексами в едином концентрационном пространстве многокомпонентной системы.

2. Наиболее часто для анализа полиэдрации концентрационного пространства используется метод, основанный на его интерпретации в виде графа. Его использование вызывает проблемы полиэдрации комплексов при наличии внутренних точек или внутренних диагоналей.

3. Для компактного описания всех фазовых превращений традиционно используются табулированные схемы фазовых реакций, которые размещаются в столбцах, отведенных для бинарных и тройной систем, в соответствии с температурным рядом. Иногда схемы фазовых реакций еще более формализуют, представляя в виде графа или описывая матрицей смежности. Для построения компьютерной модели только перечисления моно- и нонвариантных превращений, записанных в схемах реакций, недостаточно. Необходимы средства, позволяющие эффективно формализовать ее геометрическую структуру, указывая соответствующие им точки и линии.

4. Представленная в литературе графическая информация о строении, разрезах и фазовых областях диаграмм состояния трехкомпонентных систем иллюстрирует только ограниченное число их топологических типов. В изображении элементов диаграмм встречаются ошибки и неточности. Практически не рассматриваются случаи вырождения элементов фазовых диаграмм вследствие пренебрежимо малых областей ограниченной растворимости. В реальных системах это приводит к некорректной интерпретации эксперимента. Нужен справочник компьютерных моделей фазовых диаграмм тройных и четверных систем, который должен быть полезен при обобщении экспериментальных данных и для понимания строения фазовых диаграмм реальных систем.

5. Равновесию двух фаз в тройной системе соответствует конодный отрезок MN, который принадлежит общей касательной плоскости к двум поверхностям свободной энергии, а координаты точек M и N удовлетворяют условию минимума свободной энергии Гиббса при $T, p = \text{const}$. В реальных условиях при

решении этой задачи для n -компонентных систем (особенно с возрастанием n) возникает много вычислительных проблем и нужны решения, позволяющие моделировать двухфазные равновесия в изобарных системах только по уравнениям сопряженных (гипер)поверхностей.

6. Взаимодействие фаз N , A и B может происходить по реакциям $N \rightarrow A+B$ или $N+B \rightarrow A$, которые при неизменных знаках приращений массовых долей фаз N и A ($\Delta m_N < 0$, $\Delta m_A > 0$), отличаются знаками приращения массы фазы B : в одной реакции $\Delta m_B > 0$, в другой - $\Delta m_B < 0$. Приращение Δm_B может поменять знак прямо во время реакции. При смене знака Δm_B равно нулю, а трехфазное превращение временно становится двухфазным $N \rightarrow A$ в присутствии фазы B .

Экспериментально такие ситуации были обнаружены в системах с различным характером взаимодействия трех фаз, например, в системах $Ti-Ru-Ir$, $Zr-Ru-Ir$ эвтектика меняется на перитектику, а в $Fe-W-C$, $Fe-W-Co$, $Cu-Ni-Zn$ вместо эвтектоидного превращения начинается перитектоидное. Возможны замены эвтоники перитоникой, а монотектики – синтектикой.

Долгое время считалось, что смена типа трехфазного превращения происходит при постоянной температуре. Для определения такой температуры использовался метод касательных [6]. На основе метода касательных предлагались и другие способы определения условий для смены типа фазовой реакции [9,11] или (Сторонкин А.В. //Журн. физ. химии. 1971. № 5. С. 1210). Но еще в 1945 году О.С.Ивановым было доказано, что тип реакции изменяется не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур (Докл. АН СССР. 1945. № 5. С. 358). Его «двухвекторный» метод, как и аналогичный по результатам «декартово-аналитический» метод Хиллерта-Принса [8], дали возможность определить температурные границы и очертить концентрационный контур проявления эффекта смены типа фазового превращения. Однако метод Иванова слишком громоздкий и неудобный, а метод Хиллерта разработан так, чтобы им можно было пользоваться «вручную», строя серии декартовых систем координат и оценивая степень отклонения вершин двух конодных треугольников от одной из конод, выбранной за базовую. Оба метода не имеют перспектив для применения в четверных и более сложных системах.

7. Для визуализации результатов моделирования или для представления экспериментально изученного состава сформировавшейся микроструктуры обычно используют либо температурно-упорядоченные схемы фазовых превращений, либо диаграммы, которые в отечественной литературе называются «структурными» [6,10]. В более позднем издании [10] их описание изъято, тогда как в работах, использующих методы CALPHAD, их широко применяют. Создаваемые компьютерные модели должны быть снабжены возможностями, позволяющими подбирать режим кристаллизации для получения микроструктуры заданного состава.

Решения сформулированных задач сгруппированы в четырех главах, что и обусловило структуру диссертации:

- формализация взаимосвязей систем концентрационных координат и кодирование/расшифровка структуры фазовой диаграммы;
- основные топологические типы T-x-y и T-x-y-z диаграмм;
- расчеты балансов масс, включая моделирование двухфазного превращения, смену типов фазовых превращений в T-x-y и T-x-y-z диаграммах, конкуренцию разномодальных кристаллов в инвариантных превращениях;
- построение компьютерных моделей фазовых диаграмм реальных тройных и четверных систем.

Вторая глава начинается с обсуждения проблем унификации экспериментальных данных по фазовым равновесиям, полученных из разных источников и представления их в едином концентрационном пространстве. Такую унификацию концентрационных координат многокомпонентных систем (симплексов и комплексов) можно производить посредством универсальной системы барицентрических координат, отвечающих относительно содержанию в смеси каждого из исходных атомов.

Установление взаимосвязей между концентрационными координатами есть задача идентификации точки как центра масс в различных группах материальных точек. К этому же типу задач относится определение принадлежности точки симплексу или комплексу и проблемы полиэдризации концентрационных комплексов на равноразмерные симплексы и микрокомплексы.

Барицентрические координаты любой подсистемы X размерности m можно связать с координатами первообразной системы Z, составленной из n простых элементов ($m \leq n$) произведением вектора X на матрицу K размерности ($n \times m$), в столбцы которой помещены Z-координаты вершин симплекса X:

$$Z=K \cdot X \text{ или } \begin{pmatrix} z_1 \\ \dots \\ z_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{11} & \dots & k_{1m} \\ \dots & \dots & \dots \\ k_{n1} & \dots & k_{nm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \dots \\ x_m \end{pmatrix}. \quad (1)$$

При анализе фазовых равновесий решаются две задачи: прямая - поиск симплекса, которому принадлежит заданная точка, и обратная - в виде подбора точки в заданном симплексе. Точка, задаваемая координатами вектора Z, принадлежит симплексу, если все ее координаты - элементы вектора X - нормированы и подчиняются условию $0 \leq X_j \leq 1$. При идентификации точки относительно комплекса (во взаимных системах) уравнения вида (1) решаются несколько раз применительно к симплексам, на которые может быть разбит заданный комплекс. Так как значения элементов вектора Z, задающих исходную систему, неизменны, а произведения (1) могут меняться, определяя каждый раз ту или иную подсистему, то связывающее их уравнение можно записывать многократно: $Z=K_1 X_1=K_2 X_2 \dots$. Такая запись позволяет определять координаты точки в раз-

личных системах концентрационных координат и устанавливать связи между ними.

Если две системы барицентрических координат $Z(z_1, \dots, z_n)$ и $Y(y_1, \dots, y_n)$ имеют не только одну и ту же размерность (n), но и совпадающие координаты вершин симплексов, а различаются массами, помещенными в эти вершины, и если в вершины симплекса Z помещены массы p_i , а в вершины симплекса X – массы q_i , то координаты z_i и y_i связаны соотношениями

$$(z_i/q_i)/\Sigma(z_j/q_j)=(y_i/p_i)/\Sigma(y_j/p_j), \quad i, j=\overline{1, n}.$$

Эти формулы соответствуют координатам, выраженным в эквивалентных долях. Если все массы $p_i=1$, тогда координаты Z выражают мольные доли.

Массовые B_i и мольные N_i доли связывают соотношения:

$$B_i=N_iM_i/\Sigma(N_jM_j), \quad N_i=(B_i/M_i)/\Sigma(B_j/M_j), \quad i, j=\overline{1, n},$$

где M_i – масса одного моля i -го компонента.

Линейность преобразований систем координат, формируемых 4-мя (тетраэдр) или 5-ю (пентатоп) элементами, и квадратом взаимной системы $A, B||X, Y$ нарушается при выражении концентрации через массовые или мольные доли. Поэтому для сохранения топологической эквивалентности квадрата взаимной системы $A_K X_M - A_L Y_N - B_P X_Q - B_R Y_S$ четырехугольнику (в общем случае - гиперболическому параболоиду), заданному четырьмя солями на ребрах тетраэдра (пентатопа) $A-B-X-Y$, в соответствующие вершины квадрата нужно помещать материальные точки с массами $QR(K+M)$, $KQ(L+N)$, $LM(P+Q)$, $MP(R+S)$.

Для полиэдрации концентрационного пространства многокомпонентных систем используется представление разбиваемого многомерного пространства в виде графа. Связи между вершинами симплексов и исходного комплекса описывает матрица смежности. Для полиэдрации нужно: - пронумеровать вершины комплекса, включая количество вершин исходного полиэдра, а также двойных, тройных и более сложных соединений; - составить список смежности из нулевых элементов матрицы смежности и выполнить их произведение с учетом закона поглощения. Перечень симплексов с номерами их вершин получается после инверсии произведения.

Однако метод имеет ограничения при полиэдрации комплекса с внутренними точками. Чтобы его снять, на первом этапе полиэдрации эти точки исключаются. Затем определяется, каким из полученных симплексов они принадлежат. И в заключение выполняется дополнительное разбиение образовавшихся микрокомплексов уже с учетом внутренних точек.

Для верификации исходных данных и результатов полиэдрации четверных систем, разбиваемых на тетраэдры, выведены формулы, связывающие количество вершин и ребер графа с количеством симплексов. Исходная информация задается количеством вершин графа t и связей между ними p :

$$t=n+k+m+b \quad \text{и} \quad p=r+d+q,$$

где n – количество вершин исходного комплекса, k - точек на ребрах, m – на

гранях, b – внутренних точек, r – ребер (или их фрагментов), d – диагоналей на гранях, q – внутренних диагоналей. Величина p равна числу единичных элементов в матрице смежности. Так как $t \cdot t$ – число всех элементов квадратной матрицы смежности, а $(t^2-t)/2$ – всех элементов ее верхней половины, то значение p можно подсчитать по формуле $p=(t^2-t)/2-t_0$, в которой t_0 равно числу элементов списка.

При полиэдрации тетраэдра A-B-C-D ($n=4$) ребра разбиваются бинарными соединениями на $r=6+k$ фрагментов. Количество диагоналей (d) и симплексов на гранях (f), внутренних секущих плоскостей-симплексов (g) и трехмерных симплексов-тетраэдров (s) выражается как:

$$d=2k+3m, f=4+2k+2m, g=k+m+2q-2b, s=1+k+m+q-b,$$

Так как тригональная призма взаимных систем A,B||X,Y,Z и A,B,C||X,Y имеет 6 вершин ($n=6$), 9 ребер, 2 треугольные и 3 четырехугольные грани, то ребра разбиваются k точками на $r=9+k$ отрезков и аналогичные формулы имеют вид:

$$d=3+2k+3m, f=8+2k+2m, g=2+k+m+2q-2b, s=3+k+m+q-b.$$

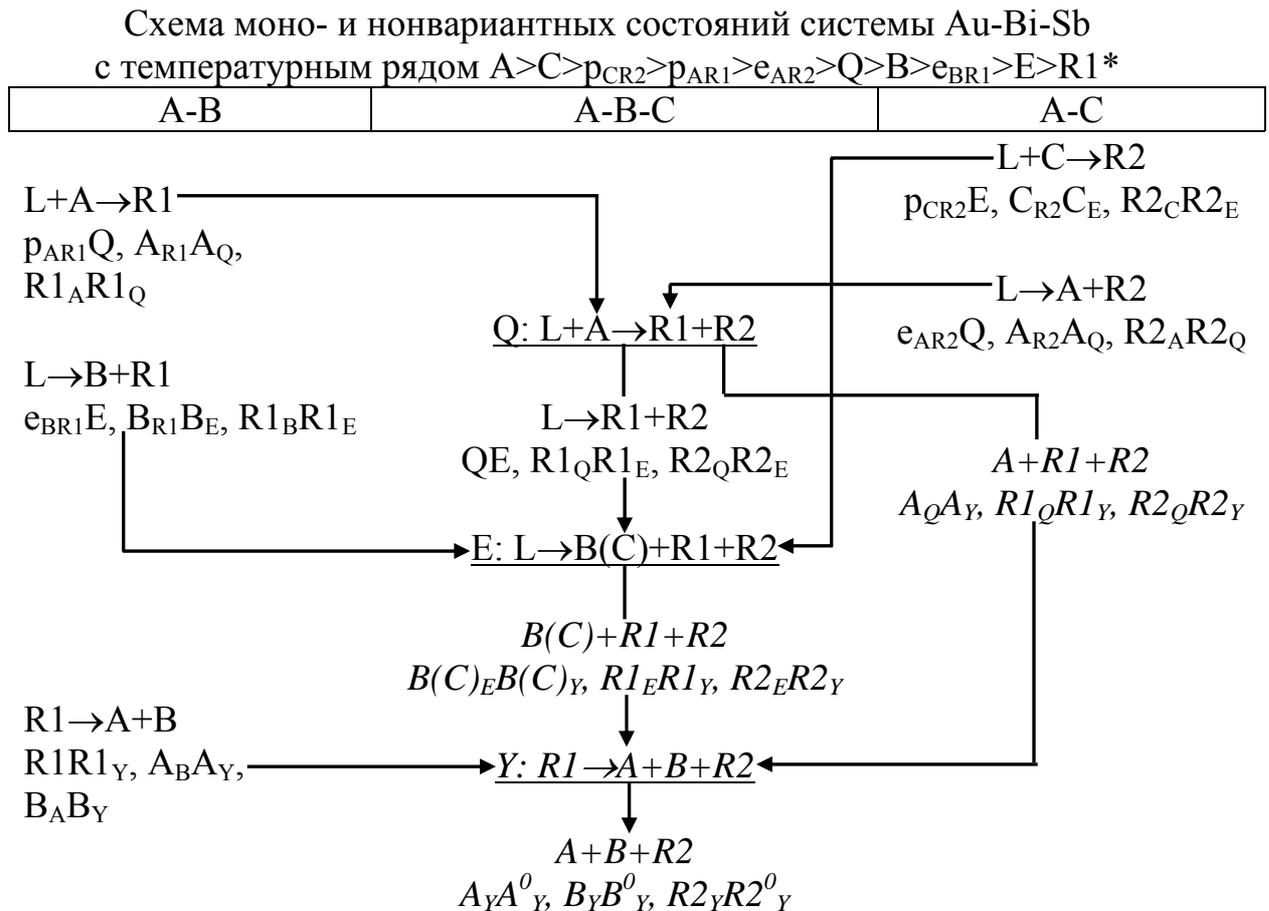
Таким образом, чтобы заранее определить количество симплексов-тетраэдров и секущих внутренних плоскостей, достаточно обладать исходной информацией о количестве бинарных, тройных и четверных соединений, а также знать количество внутренних секущих диагоналей. Формулы помогают корректно оценивать и предсказывать результаты полиэдрации, особенно при конкуренции альтернативных внутренних диагоналей (как, например, в случае с неверной полиэдрацией системы K,Li,Ba||F,WO₄ (Журн. неорган. химии. 2010. № 12. С. 2083)).

При добавлении в традиционные табулированные схемы фазовых реакций к записям трехфазных превращений траекторий изменения составов фаз полученные *схемы моно- и невариантных состояний* позволяют определять геометрическую структуру T-x-y диаграммы, рассчитывать количество фазовых областей и поверхностей с указанием их типа (плоскости, линейчатые и нелинейчатые поверхности), потому что невариантным превращениям соответствует плоскость, а моновариантным – линии, которые служат направляющими линейчатых поверхностей. Табличная схема переводится в трехмерное изображение невариантных комплексов и связанных с ними трехфазных областей. На этот каркас затем достраиваются нелинейчатые поверхности диаграммы.

Схемы моно- и невариантных состояний значительно облегчают понимание и расшифровку геометрического строения T-x-y диаграмм любой топологии и подводят к реализации компьютерных моделей (табл. 1). Например, проведенный с помощью таких схем анализ геометрического строения пяти вариантов T-x-y диаграмм эвтектического типа с полиморфными модификациями показал, что диаграммы с двумя модификациями одного компонента или с одной модификацией, но у двух компонентов, имеют аналогичное строение и состоят из 96 поверхностей, ограняющих 33 фазовые области.

Для конструирования геометрических элементов T - x - y и T - x - y - z диаграмм используется Конструктор Фазовых Диаграмм (автор программы А.М. Зырянов). В нем выбран кинематический способ, основанный на описании (гипер)поверхностей интерполяционными многочленами m -ой степени, где m определяется геометрическими особенностями поверхности. Конструктор хорошо зарекомендовал себя при моделировании поверхностей, в том числе усложненных экстремумами, седловыми точками, складками.

Таблица 1



* Курсивом обозначены трех- и четырехфазные превращения, не учтенные ликвидусом

Так как размерность k соответствует параметризации поверхности: при $k=1$ – это линия, при $k=2$ – поверхность как двухпараметрическое множество точек, при $k=3$ – гиперповерхность и т.д., то в Конструкторе поверхность рассматривается как однопараметрическое множество образующих, закон перемещения которых задают m направляющих, и образующая является полиномом степени $m-1$. Гиперповерхность также представляет собой однопараметрическое множество образующих, но каждая образующая является поверхностью, перемещение которой задают направляющие линии. В результате, Конструктор позволяет строить k -поверхности практически любой сложности. В программе выполняется функция «связать направляющие линии (поверхности)». Благодаря этой функции можно строить отдельные части сложной поверхности и затем

соединять их. В итоге, R-конструкция соответствует поверхности, состоящей из нескольких $(R-1)$ -поверхностей. Гладкость поверхности в местах соединений обеспечивается непрерывностью производных вплоть до n -го порядка, где n – наименьший порядок дифференцируемости фрагмента поверхности, входящего в R-конструкцию.

Конструктор рассчитывает функции отклика на (гипер)поверхности, строит разрезы произвольно заданной (гипер)плоскостью, получая, соответственно, двух- и трехмерные образы сечений диаграммы по заданным координатам, а также позволяет регулировать кривизну элементов фазовой диаграммы в соответствии с требованиями геометрической термодинамики.

В третьей главе представлены трехмерные компьютерные модели T-x-y диаграмм всех топологических типов, рассмотренных в наиболее известных монографиях [5-12], и комбинированных диаграмм, сформированных из диаграмм более простых топологий. Компьютерные модели объединены в Электронный справочник, который включает T-x-y диаграммы:

1) с моно- и невариантными превращениями, задаваемыми одним, двумя или тремя бинарными разрывами растворимости эвтектического и перитектического типа;

2) с бинарными и тройными соединениями, плавящимися конгруэнтно или инконгруэнтно, и с эндо- и экзотермическими фазами;

3) с аллотропией одного, двух или трех компонентов, проявляющейся в различных температурных интервалах;

4) моно- и невариантными монотектическими и синтектическими превращениями при расслоении жидкости в полях кристаллизации одной из фаз, с одной-тремя бинарными монотектиками или при отсутствии расслаивания в бинарных системах.

Из T-x-y-z диаграмм в Справочник пока включены 6 типов систем с эвтектическими разрывами растворимости в 1-6 ограняющих бинарных системах и диаграмма с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением.

Кроме собственно компьютерной модели каждая диаграмма сопровождается схемой моно- и невариантных состояний, таблицей координат базовых точек, списками всех поверхностей и фазовых областей и комментариями в случае спорных (или некорректно изображенных в первоисточнике) геометрических элементов.

Компьютерную модель можно визуализировать в трехмерном изображении, поворачивая под любым углом, или на плоскости в виде x-y проекции и сечений вертикальными и горизонтальными плоскостями. Каждый разрез сопровождается таблицей расшифровки его линий и пересекаемых фазовых областей. Для визуализации расчетов материальных балансов строятся специальные диаграммы материального баланса.

Компьютерные модели позволяют работать с фазовой диаграммой как при наличии данных (экспериментальных и/или расчетных), так и при их отсут-

вии. В первом случае топологический тип диаграммы не меняется, лишь уточняются по мере поступления новых данных ее геометрические характеристики. Во втором случае виртуальная модель помогает исследовать строение предполагаемой диаграммы, планировать работу с ней, а в случае рассогласованности с поступаемыми данными переходить к новому топологическому типу.

В четвертой главе описаны алгоритмы гетерогенного дизайна, предназначенные для оснащения компьютерных моделей возможностями расчета материального баланса на различных этапах кристаллизации и визуализации результатов расчетов для оценки состава гетерогенной смеси и формирующейся микроструктуры.

Параметрические методы расчета двухфазных равновесий

Экспериментальные сведения не всегда позволяют получить полное термодинамическое описание n -компонентной фазовой диаграммы. При этом всегда можно получить уравнения, с большей или меньшей степенью адекватности описывающие ее геометрические элементы. Например, в координатах «состав (z_1, z_2) - температура (T)» ($z_3=1-z_1-z_2$) тройной системы ($n=3$) поверхности ликвидуса q и солидуса s можно описать, представив координаты точек $M(m_1, m_2) \in q$ и $N(n_1, n_2) \in s$ как зависимость от параметров λ, μ :

$$m_i = F_i(\lambda, \mu), n_i = f_i(\lambda, \mu), T = F_0(\lambda, \mu), i = 1, 2.$$

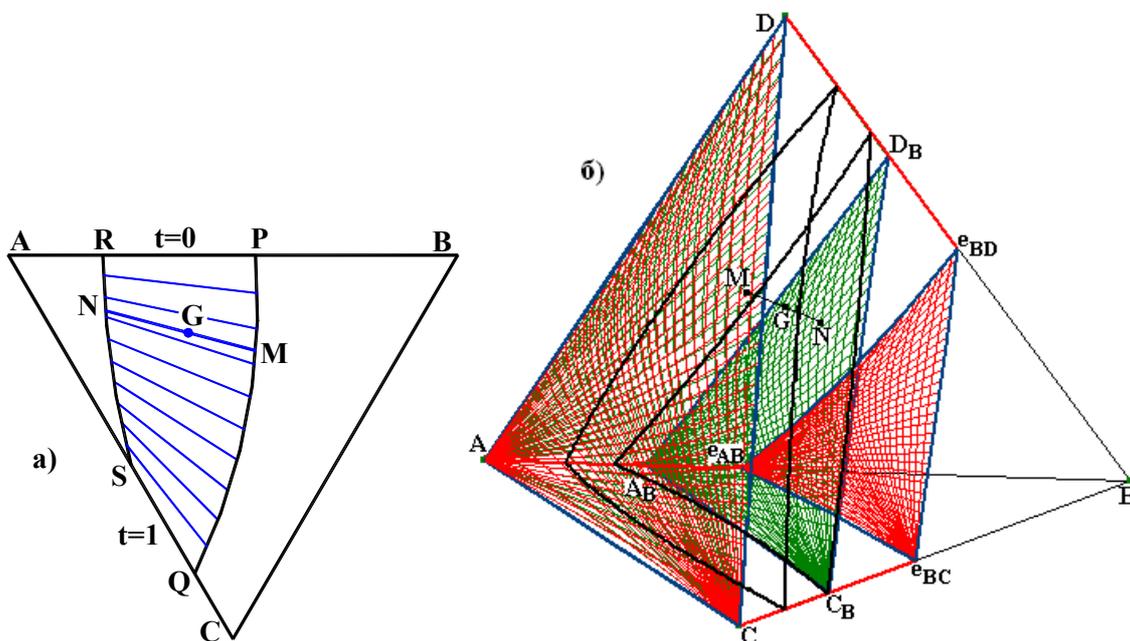


Рис. 1. Расчет конод в двухфазных областях тройной (а) и четверной (б) систем

Так как при заданной температуре $T=T_{is}$ один из параметров (например, μ) не является независимым $\mu = \varphi(\lambda, T_{is})$, то серию конодных отрезков MN, связывающих сопряженные поверхности q и s при T_{is} , можно построить, задавая значения второго параметра $0 \leq \lambda \leq 1$ (рис. 1,а):

$$m_i = F_i(\lambda), n_i = f_i(\lambda), \mu = \varphi(\lambda, T_{is}), i = 1, 2. \quad (2)$$

Решение обратной задачи – поиска коноды MN для заданного состава $G(g_1, g_2)$ – представляет собой систему трех уравнений относительно четырех неизвестных m_1, m_2, n_1, n_2 ($M \in PQ$ и $N \in RS$) при заданных G и T_{is} :

$$q(T_{is}, m_1, m_2) = 0, s(T_{is}, n_1, n_2) = 0, (m_i - g_i)/(n_i - g_i) = \text{const}, i = 1, 2, \quad (3)$$

так как q и s при T_{is} описывают изотермы PQ и RS поверхностей, ограничивающих двухфазную область (рис. 1,а). Оно сводится к итерационному поиску параметра λ в (2) с одновременным выполнением условий (3).

Если поверхности q и s заданы не параметрически, а, например, полиномом второй степени, тогда их уравнения в (3) можно переписать с помощью параметра t :

$$\begin{cases} m_1 = a_1 t^2 + b_1 t + c_1 \\ m_2 = a_2 t^2 + b_2 t + c_2 \end{cases}, \begin{cases} n_1 = a_3 t^2 + b_3 t + c_3 \\ n_2 = a_4 t^2 + b_4 t + c_4 \end{cases}. \quad (4)$$

Коэффициенты c_j ($j = \overline{1,4}$) определяются на границах области при $t=0$ ($M \equiv P, N \equiv R$) и $t=1$ ($M \equiv Q, N \equiv S$), а коэффициенты a_j и b_j – из уравнений кривых PQ и RS при произвольном значении $0 < t < 1$. После подстановки (4) в уравнение отрезка MN в (3) оно трансформируется в уравнение $R_1 t^4 + R_2 t^3 + R_3 t^2 + R_4 t + R_5 = 0$, которое решается численными методами. Начальные приближения M_0 и N_0 задаются на прямых PQ и RS.

В четверной системе ($n=4$) координаты концов ($M \in q, N \in s$) коноды MN при заданной температуре T_{is} между сопряженными гиперповерхностями ликвидуса q и солидуса s тоже зависят от параметров λ, μ, η как:

$$m_i = F_i(\lambda, \mu, \eta), n_i = f_i(\lambda, \mu, \eta), T = F_0(\lambda, \mu, \eta), i = \overline{1,3}. \quad (5)$$

Условие $T = T_{is}$ лишает независимости один из параметров (например, η) и любой конодный отрезок строится по задаваемым значениям двух других параметров $0 \leq \lambda \leq 1, 0 \leq \mu \leq 1$ (рис. 1,б).

В обратной задаче – построения конодного отрезка для заданного состава G – составляется система 9-ти уравнений (все 7 уравнений (5) плюс 2 уравнения отрезка $G \in MN$) относительно 9-ти неизвестных m_i, n_i ($i = \overline{1,3}$), λ, μ, η . Система решается обычными численными методами.

Задача **определения температурно-концентрационных условий смены типа трехфазных превращений** геометрически формулируется так: превращение фаз $A+B+N$ происходит в фазовой области, которую ограничивают три линейчатые поверхности, задаваемые линиями aa, bb, nn (рис. 2,а). Каждая две из этих трех линий являются направляющими для одной из трех линейчатых поверхностей с горизонтальной образующей. При любой температуре горизонтальный разрез области представляет собой конодный треугольник: $A_1 B_1 N_1$ при T_1 и $A_2 B_2 N_2$ при T_2 . Для центра масс G условия $G \in A_1 B_1 N_1$ при T_1 и $G \in A_2 B_2 N_2$ при T_2 имеют вид:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & B_{11} & L_{11} \\ A_{12} & B_{12} & L_{12} \\ A_{13} & B_{13} & L_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{A1} \\ m_{B1} \\ m_{N1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{21} & B_{21} & N_{21} \\ A_{22} & B_{22} & N_{22} \\ A_{23} & B_{23} & N_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{A2} \\ m_{B2} \\ m_{N2} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где (g_1, g_2, g_3) , (A_{11}, A_{12}, A_{13}) , (B_{11}, B_{12}, B_{13}) , (N_{11}, N_{12}, N_{13}) , (A_{21}, A_{22}, A_{23}) , (B_{21}, B_{22}, B_{23}) , (N_{21}, N_{22}, N_{23}) – барицентрические координаты точки G и вершин координатных треугольников, (m_{A1}, m_{B1}, m_{N1}) и (m_{A2}, m_{B2}, m_{N2}) – разложение центра масс G на три материальные точки при T_1 ($m_{A1}+m_{B1}+m_{N1}=1$) и T_2 ($m_{A2}+m_{B2}+m_{N2}=1$).

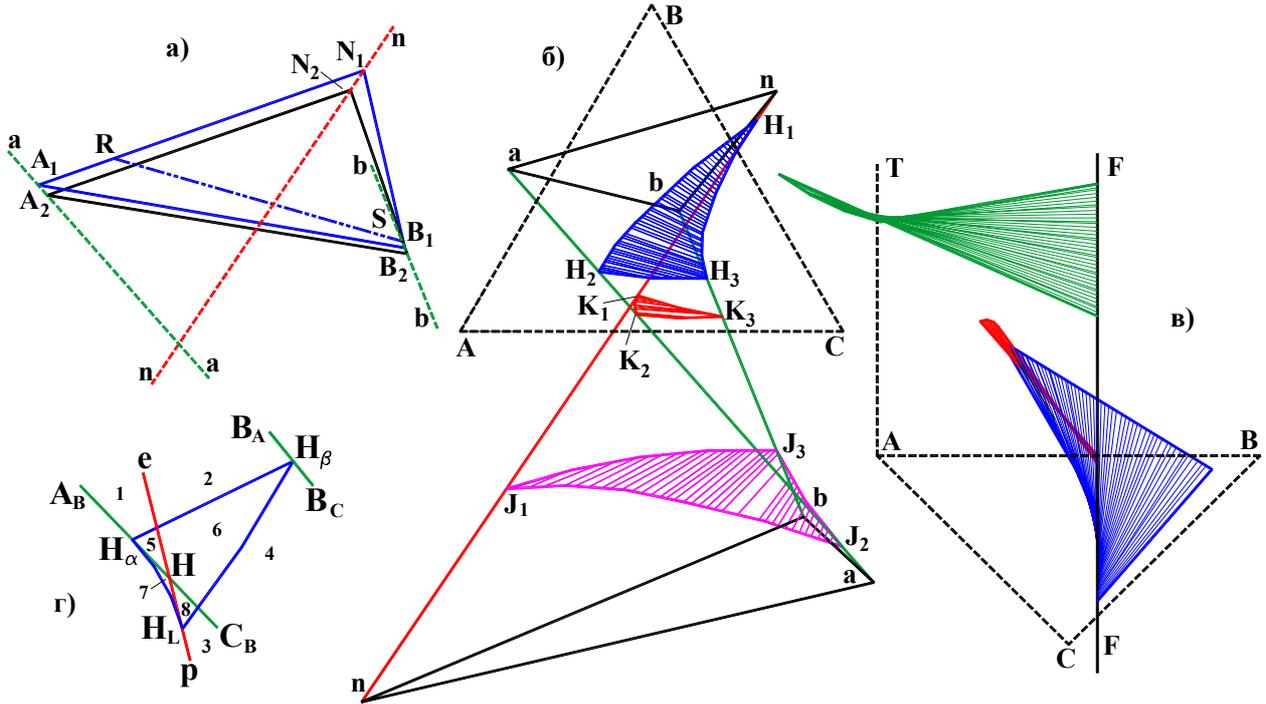


Рис. 2. Схема построения образующей RS поверхности двухфазной реакции $N \rightarrow A$ по треугольникам $A_1B_1N_1$ при T_1 и $A_2B_2N_2$ при $T_2=T_1-dT$ (а), проекции поверхностей $\Delta m_A=0$, $\Delta m_B=0$, $\Delta m_N=0$ (б), общая направляющая FF поверхностей реакций $N \rightarrow B$, $N \rightarrow A$, $A \rightarrow B$ (в), поля 1-8 – x-y проекции фрагментов области $N+A+B$ (г)

Если в сплаве состава G при температуре T_1 происходит смена знака приращения массовой доли, например, фазы B, то условие $\Delta m_B=m_{B1}-m_{B2}=0$ с помощью выражений:

$$m_{B1}=[(A_{11}-N_{11})(g_2-N_{12})-(A_{12}-N_{12})(g_1-N_{11})]/\delta_1, \quad (7)$$

$$m_{B2}=[(A_{21}-N_{21})(g_2-N_{22})-(A_{22}-N_{22})(g_1-N_{21})]/\delta_2, \quad (8)$$

приводит к уравнению

$$k_1g_1+k_2g_2+k_3=0, \quad (9)$$

где $\delta_1=(A_{11}-N_{11})(B_{12}-N_{12})-(A_{12}-N_{12})(B_{11}-N_{11})$,

$\delta_2=(A_{21}-N_{21})(B_{22}-N_{22})-(A_{22}-N_{22})(B_{21}-N_{21})$, $k_1=(B_{12}-N_{12})/\delta_1-(B_{22}-N_{22})/\delta_2$,

$k_2=(B_{21}-N_{21})/\delta_2-(B_{11}-N_{11})/\delta_1$, $k_3=(N_{12}B_{11}-N_{11}B_{12})/\delta_1+(N_{21}B_{22}-N_{22}B_{21})/\delta_2$.

Уравнение (9) описывает горизонтальную прямую RS реакции $N \rightarrow A$ при T_1 . Из полученных при разных T отрезков RS формируется линейчатая поверхность $\Delta m_B=0$ смены знака приращения массы фазы В. Уравнения, аналогичные (9), описывают семейства прямых $\Delta m_A=0$, $\Delta m_N=0$, из которых составляются поверхности двухфазных реакций $N \rightarrow B$ и $A \rightarrow B$ (рис. 2,б).

Концентрационные проекции поверхностей двухфазных реакций являются важным дополнением для оценки картины кристаллизации и формирования микроструктуры. Так, например, после проецирования границ фазовой области $N+A+B$ и поверхности $\Delta m_B=0$ получаются 8 полей с различными микроструктурами (табл. 2, рис. 2,г), в состав которых входят первичные A^1 , эвтектические A^e и перитектические A^p кристаллы фазы А. Количество вариантов микроструктур увеличивается, если учитывать, что на перитектическом этапе $N+B \rightarrow A$ трехфазной реакции первичные кристаллы B^1 могут конкурировать с более мелкими кристаллами эвтектического происхождения B^e . (Верхние индексы г - remained отмечают избыток первичных B^1 и эвтектических B^e кристаллов после перитектической реакции $L+B \rightarrow A$).

Таблица 2

Варианты микроструктур, формируемых при смене типа фазовых реакций с $N \rightarrow A+B$ на $N+B \rightarrow A$ (рис. 2,г)

| Поле | Микроструктура | Поле | Микроструктура |
|------|----------------|------|-----------------------------|
| 1 | $A^1+A^e+B^e$ | 5 | $A^1+A^e+A^p+B^{e(r)}$ |
| 2 | $A^e+B^1+B^e$ | 6 | $A^e+A^p+B^{1(r)}+B^{e(r)}$ |
| 3 | A^p | 7 | $A^1+A^e+A^p$ |
| 4 | $A^p+B^{1(r)}$ | 8 | A^e+A^p |

В четверных системах изменение типа фазового превращения может происходить не только при взаимодействии трех, но и четырех фаз. Этим явлениям соответствуют гиперповерхности, тоже имеющие линейчатый характер и, по аналогии с линейчатыми гиперповерхностями Т-х-у-з диаграмм, формируемые горизонтальными (изотермическими) образующими двух типов: отрезком или плоскостью.

Уравнение баланса четырех сосуществующих фаз $N+A+B+C$ в точке G при T_1 и $T_2=T_1-dT$ в изотермических тетраэдрах $N_1A_1B_1C_1$ и $N_2A_2B_2C_2$ аналогично (6). После записей, подобных (7) и (8), например, для фазы А, приращение ее массовой доли $\Delta m_A=m_{A1}-m_{A2}=0$ эквивалентно уравнению образующей (горизонтальной при T_{is}) плоскости линейчатой гиперповерхности $\Delta m_A=0$ взаимодействия трех фаз N, B, C в четырехфазной области $N+A+B+C$.

Из уравнения баланса трех фаз $N+A+B$ вида, подобного (6), получается описание образующего горизонтального отрезка линейчатой гиперповерхности двухфазной реакции в трехфазной области четверной системы.

Для отображения не только микроструктурного состава гетерогенных смесей, но и учета кристаллов различного происхождения, разработана технология построения *диаграмм материального баланса* (ДМБ): вертикальной (ВДМБ) и горизонтальной (ГДМБ).

ВДМБ строится для заданного состава G (рис. 8,в). По оси, ортогональной концентрационному симплексу, откладывается содержание в кристаллизующейся или твердофазной смеси фаз или их составных частей различного происхождения. ВДМБ показывает, через какие фазовые области и в каких температурных границах проходят пути его кристаллизации и каковы количественные соотношения каждой из сосуществующих в данном температурном интервале фаз (табл. 3).

Любая изоплета может быть дополнена ГДМБ при различных температурах. ГДМБ достраивается на отрезке MN изоплеты в виде прямоугольника нормированной высоты и демонстрирует количественные соотношения фаз в пересекаемых разрезом MN фазовых областях (рис. 8,б). Ордината для каждой точки на концентрационной оси является дополнительной осью, выражающей долю либо элемента микроструктуры, либо некой совокупности элементов микроструктуры (конгломерата). Концы отрезков принадлежат линиям, разграничивающим фрагменты ГДМБ и показывающим зависимость изменения доли элемента микроструктуры от состава смеси.

ДМБ отображают фазовый и микроструктурный состав гетерогенной смеси. Если линии сечений фазовой диаграммы являются границами областей сосуществования фаз, то линии ДМБ разграничивают области изменения содержания фазы. Кроме того, ДМБ позволяют оценивать ход формирования микроструктуры в процессе конкурентного участия кристаллов различной дисперсности в невариантной перегруппировке масс и смены знака приращения массы одной из фаз в трехфазной области (рис. 3).

При конструировании микроструктуры гетерогенного материала с инвариантным превращением расчет состава микроструктуры, формирующейся при фазовых превращениях - квазиперитектическом $Q: L+K \rightarrow M^Q+N^Q$ или перитектическом $P: L+K+M \rightarrow N^P$ - усложняется конкурентным участием кристаллов различной дисперсности (первичных и эвтектических кристаллов), но одноименной фазы (исходный компонент или инконгруэнтно плавящееся бинарное или тройное соединение постоянного или переменного состава). Например, при кристаллизации расплава, исходный состав которого соответствует точке $G \in Ae_{AB}Q_eQ_A$, где $Q_e = e_{AB}Q \cap BR$, $Q_A = AQ \cap BR$ (рис. 3,а), выделяются сначала первичные кристаллы A^1 , а затем эвтектическая смесь A^e+B^e (рис. 3,б). Затвердевание гетерогенной смеси происходит после окончания реакции $Q: L+A \rightarrow B^Q+R^Q$. (Индексами «1», «e», «Q» обозначаются, соответственно, первичные и эвтектические кристаллы и продукты реакции Q). В результате, формируется микроструктура, состоящая из B^e, B^Q, R^Q - продуктов моновариантной эвтектической и невариантной квазиперитектической реакций, а также кри-

сталлов А. Требуется дать количественную оценку содержания в отдельно эвтектических A^e и первичных кристаллов A^1 , в наибольшей степени влияющих на свойства формируемого сплава.

Чтобы проанализировать ситуации с конкурентным участием в реакции Q кристаллов A^1 и A^e , вводится коэффициент k, оценивающий степень участия в реакции первичных кристаллов A^1 (участие A^e равно $1-k$). Тогда количество прореагировавших кристаллов А обоих типов можно представить как $m_{AQ} = k \cdot m_{A1Q} + (1-k) \cdot m_{AeQ}$, обозначив индексами Q массовые доли кристаллов A^1 и A^e , которые участвовали в реакции Q. Если аналогичный коэффициент n обозначает долю первичных кристаллов A^1 после окончания реакции в микроструктуре: $m_{AQr} = n \cdot m_{A1Qr} + (1-n) \cdot m_{AeQr}$, то добавление индекса «г» (r – remained) подчеркивает избыток A^1 и A^e после окончания реакции Q. Таким образом, часть ($k \cdot m_{A1Q}$) выделившихся первичных кристаллов участвует в реакции Q, остальные ($n \cdot m_{A1Qr}$) – остаются в избытке:

$$m_{A1} = k \cdot m_{AQ} + n \cdot m_{AQr}. \quad (10)$$

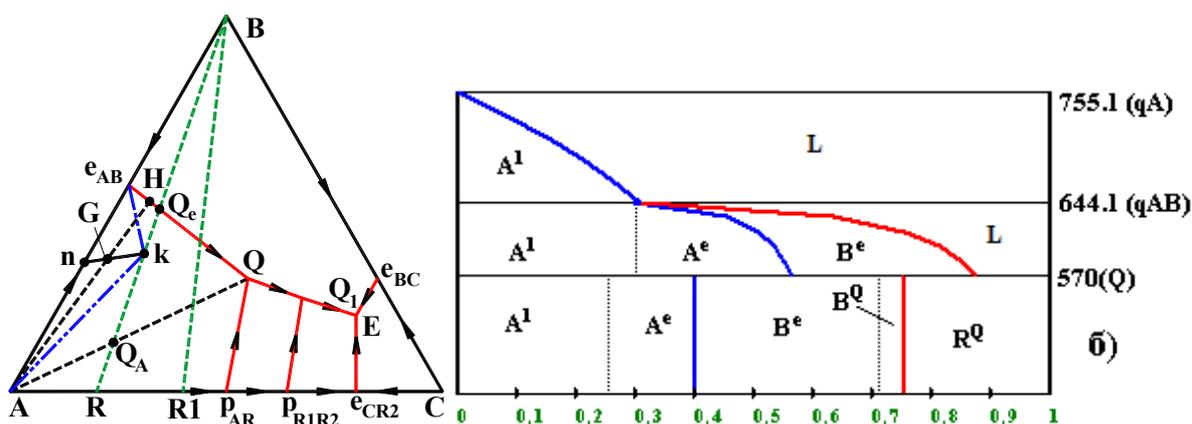


Рис. 3. Ликвидус системы с инконгруэнтно плавящимися соединениями $R=A_4C$, $R1=A_3C_2$ и невариантными превращениями $L+A \rightarrow B^Q+R^Q$, $L+R \rightarrow B^{Q1}+R1^{Q1}$, $L \rightarrow B^E+C^E+R1^E$ (а), ВДМБ центра масс G с конкуренцией кристаллов A^1 и A^e в поле $Ae_{AB}Qe_{QA}$ с микроструктурами A^1+M , A^1+A^e+M и A^e+M ($M=B^e+B^Q+R^Q$) при $k=1/3$ (б)

В формулах расчета массовых долей участников соответствующих этапов кристаллизации используются барицентрические координаты точек $G(g_1, g_2, g_3)$, $Q(q_1, q_2, q_3)$, $R(r_1, r_2, r_3)$, $H(h_1, h_2, h_3) = AG \cap e_{AB}Q$: - первичных кристаллов выделилось $m_{A1} = 1 - g_3/h_3$; - по окончании вторичной кристаллизации суммарная доля A^1 и A^e возросла до $m_{A1} + m_{Ae} = g_1 - g_3q_1/q_3$ за счет эвтектических кристаллов A^e : $m_{Ae} = g_1 - g_3q_1/q_3 - 1 + g_3/h_3$ и вместе с ними смесь обогатилась кристаллами B^e : $m_{Be} = g_2 - g_3q_2/q_3$; - в результате реакции Q получены кристаллы соединения R ($m_{RQ} = g_3/r_3$), а общая доля B увеличилась до $m_{Be} + m_{BQ} = g_2$ за счет B^Q - второго продукта реакции Q ($m_{BQ} = g_3q_2/q_3$); - после окончания реакции Q остаток кристаллов А составил $m_{AQr} = g_1 - g_3r_1/r_3$, потому что часть из них, а именно

$m_{AQ} = m_{A^1} + m_{A^e} - m_{AQ^1} = g_3(r_1/r_3 - q_1/q_3)$, провзаимодействовала с расплавом. Их подстановка в (10) приводит к

$$1 - g_3/h_3 = kg_3(r_1/r_3 - q_1/q_3) + n(g_1 - g_3r_1/r_3). \quad (11)$$

При $g_3=0$ на отрезке Ae_{AB} для разных n отмечаются точки с координатами $g_1=1/n$, $g_2=1-g_1$. Эти точки не зависят от k и являются концами линий постоянного ($n=const$) содержания кристаллов A^1 в микроструктуре по отношению к A^1+A^e (kn на рис. 3,а). При $n=1$ $G \equiv A$, а при $n=0$ $G \rightarrow e_{AB}$. Противоположной Ae_{AB} границей концентрационного поля $Ae_{AB}Q_eQ_A$ является фрагмент Q_AQ_e прямой BR , уравнение которой $g_1/g_3=r_1/r_3$, откуда $g_1=g_3r_1/r_3$. Подстановка g_1 в (11) освобождает его от коэффициента n . Это означает, что отрезок Q_eQ_A размечается независимо от n , но пропорционально коэффициенту k . При $k=0$ (11) принимает вид уравнения линии $e_{AB}Q$, что вместе с условием $G \in BR$ в виде $g_1/g_3=r_1/r_3$ говорит о совпадении G с точкой $Q_e = e_{AB}Q \cap BR$, а условие $k=1$ показывает совпадение G с Q_A .

Уравнение (11) задает линии ke_{AB} при $n=0$ и kA при $n=1$ (рис. 3,а). В нем участвует координата h_3 , которая зависит от кривизны линии $e_{AB}Q$ и определяет кривизну линий ke_{AB} и kA . Таким образом, для каждого $0 < k < 1$ ($k \in Q_eQ_A$) поле $Ae_{AB}Q_eQ_A$ разбивается линиями ke_{AB} и kA на три фрагмента. В верхнем – $ke_{AB}Q_e$ – коэффициент $n < 0$, а в состав микроструктуры, кроме матрицы $M = R^Q + B^Q + B^e$, входят только кристаллы A^e , потому что в реакции Q прореагировали все кристаллы A^1 и часть A^e . В нижнем – kAQ_A – наоборот, $n > 1$ и в избытке остаются только кристаллы A^1 , так как все A^e и часть A^1 участвовали в реакции Q , а недостаток A^e компенсировали кристаллы A^1 . В промежуточном третьем фрагменте – kAe_{AB} , как и в двух соседних, – реагентами реакции Q являются и A^1 , и A^e , но этот фрагмент отличается тем, что и в его микроструктуре, кроме матрицы $M = R^Q + B^{Q1} + B^e$, содержатся как A^1 , так и A^e .

Предельный случай при $k=0$ соответствует тому, что кристаллы A^e , как более дисперсные по сравнению с A^1 , пользуются наибольшим приоритетом на участие в реакции. Геометрически условие $k=0$ приводит к разбиению концентрационного поля $Ae_{AB}Q_eQ_A$ линией AQ_e не на три, а на два фрагмента AQ_eQ_A и $Ae_{AB}Q_e$, которым соответствуют микроструктуры $A^1 + B^e + B^Q + R^Q$ и $A^1 + A^e + B^e + B^Q + R^Q$. При $G \in AQ_eQ_A$ недостаток A^e в реакции Q восполняется за счет A^1 , так что после окончания кристаллизации в состав микроструктуры входят только кристаллы A^1 , причем в количестве, меньшем, чем их было до начала реакции. Наоборот, при $G \in Ae_{AB}Q_e$ большое количество кристаллов A^e позволяет им не только участвовать в реакции Q , но и формировать микроструктуру наравне с A^1 . Аналогично, в другом предельном случае при $k=1$ поле $Ae_{AB}Q_eQ_A$ разбивается надвое линией $e_{AB}Q_A$.

В пятой главе описаны компьютерные модели Т-х-у и Т-х-у-z диаграмм металлических систем.

Версия компьютерной модели T-x-y-z диаграммы системы Pb-Cd-Bi-Sn с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением Pb₃Bi

Первые упоминания о системе Pb-Cd-Bi-Sn датируются 1860 годом. Сначала эта система рассматривалась как эвтектическая. Затем было обнаружено инконгруэнтно плавящееся соединение Pb₃Bi. Это подразумевает наличие в системе инвариантного превращения типа Q: L+Pb→Pb₃Bi+Cd+Sn. Однако до сих пор координаты четверной перитектики экспериментально не определены, а по строению ограняющих ее двойных и тройных систем идет дискуссия. Это наглядный пример необходимости построения различных компьютерных версий диаграммы для сопоставления разных литературных мнений о ней, согласования и выработки единого подхода к планированию эксперимента для уточнения отдельных деталей диаграммы.

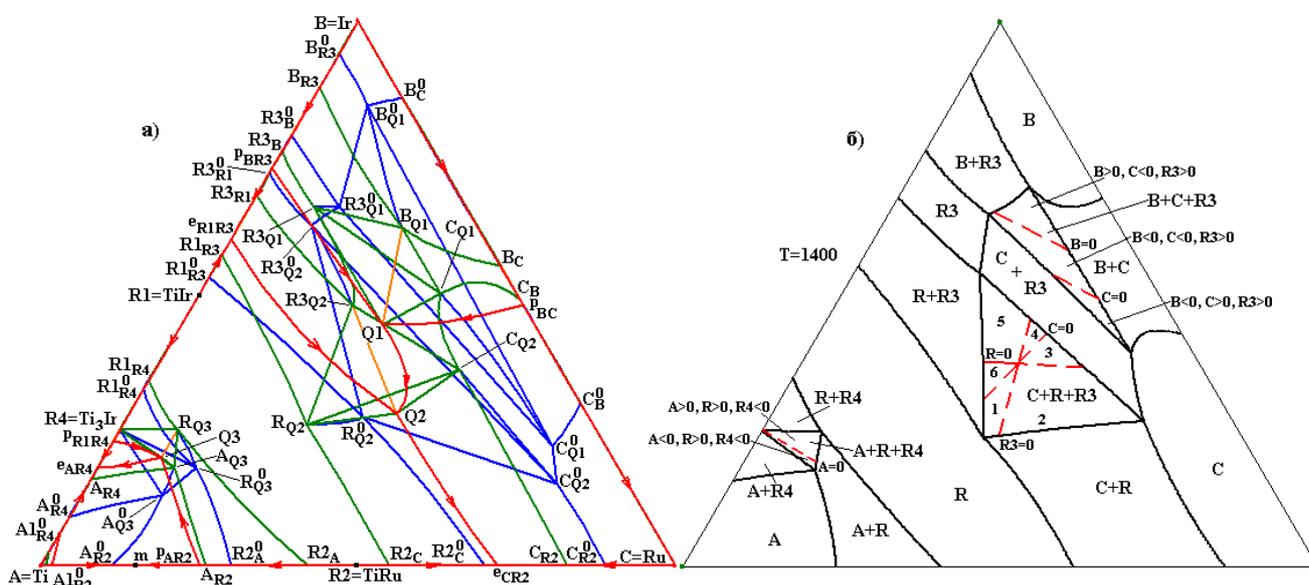


Рис. 4. X-Y проекция системы Ti-Ru-Ir (а) и изотерма $T < T_{Q3}$ (в области $C+R+R3$: 1 - $C > 0, R < 0, R3 > 0$, 2 - $C > 0, R < 0, R3 < 0$, 3 - $C > 0, R > 0, R3 < 0$, 4 - $C < 0, R > 0, R3 < 0$, 5 - $C < 0, R > 0, R3 > 0$, 6 - $C < 0, R < 0, R3 > 0$) (б); штриховыми линиями изображены следы от сечения двухфазных поверхностей, фазовый переход II рода и область $\delta+\delta'$ не показаны

Компьютерная модель T-x-y диаграммы системы Ti-Ru-Ir со сменой типа трехфазного превращения. При компьютерном конструировании материалов необходимо улавливать такие нюансы формирования микроструктуры, как смена типа трехфазного превращения. В системе Ti-Ir-Ru=A-B-C с соединениями $R1=TiIr=\delta=R$, $R2=TiRu=\delta=R$ ($R1$ и $R2$ образуют непрерывный твердый раствор), $R3=TiIr_3=\epsilon$, $R4=Ti_3Ir=\gamma$ экспериментально обнаружена смена эвтектической реакции $L \rightarrow C+R3$ на перитектическую $L+R3 \rightarrow C$. Более подробную информацию о таких процессах дает компьютерная модель T-x-y диаграммы, построенная по данным MSIT [14] (рис. 4,а). Согласно схеме моно- и неинвариантных состояний она состоит из 75-ти поверхностей (по 6 поверхностей ликвиду-

са и сольвуса, 16 сольвусов, две поверхности трансуса – границы сосуществования двух полиморфных модификаций титана A+A1, 33 линейчатые поверхности и 12 фрагментов трех горизонтальных комплексов), которые ограничивают 32 фазовые области (по 6 двухфазных L+I и однофазных I (I=A, B, C, R, R3, R4), по 8 трехфазных с расплавом L+I+J и двухфазных I+J, а также область A+A1 и субсолидусные области B+C+R3, C+R+R3, A+R+R4).

Компьютерная модель способна определять условия смены типа трехфазного превращения. Она подтвердила существование поверхности L→C при $\Delta m_{R3}=0$, определив интервал 2187-2220°C (рис. 5,а). Кроме этой области изменение типов трехфазных превращений обнаружено еще в двух областях с расплавом: с L+R4→R на L→R+R4 и с L+A→R на L→A+R в интервалах 1465-1497°C и 1465-1552°C, соответственно. Смена типа реакции имеет место и во всех трех субсолидусных трехфазных областях. Реакция A+R4→R сменяется реакцией R4→A+R. Область B+C+R3 разбивается тремя поверхностями двухфазных реакций на 4 части (рис. 5,б). Справа идет реакция B+R3→C, в соседней – B→C+R3, далее - B+C→R3 и затем - C→B+R3. Двухфазная поверхность $\Delta m_{R3}=0$ смены реакции B→C+R3 на B+R3→C располагается ниже изотермы 1400°C (рис. 4,б). Область C+R+R3 обладает тоже тремя поверхностями $\Delta m_C=0$, $\Delta m_R=0$ и $\Delta m_{R3}=0$, но они разбивают ее не на 4, а на 6 фрагментов, так что в трех из них выполняются эвтектоидные реакции, а между ними – перитектоидные (рис. 5,в).

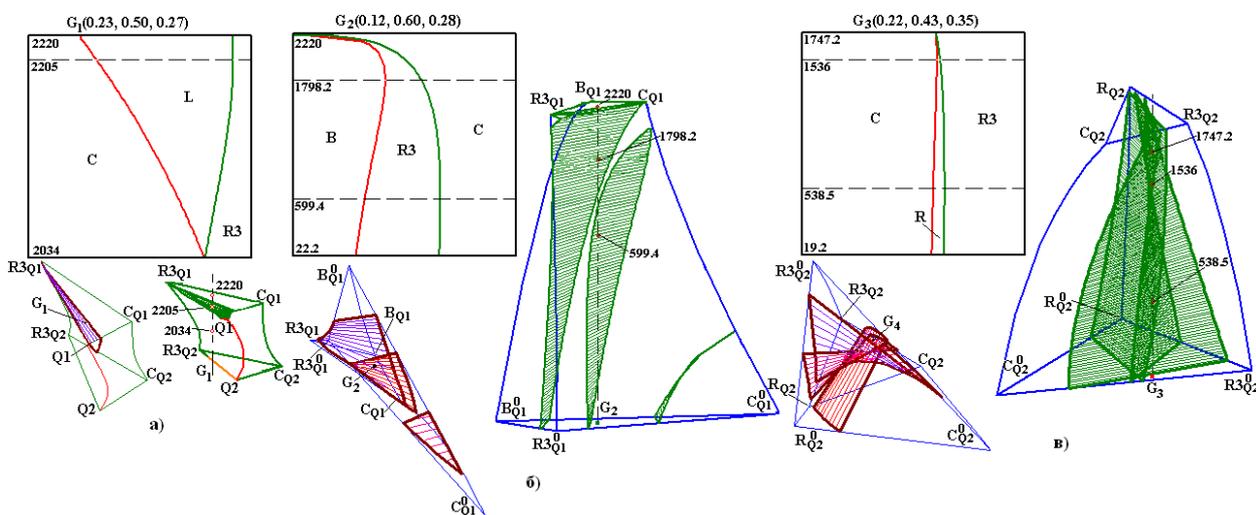


Рис. 5. Смена реакций: с L+R3→C на L→C+R3(сплав G₁, $\Delta m_{R3}=0$) (а), с C→B+R3 на B+C→R3 и затем на B→C+R3 (сплав G₂, $\Delta m_B=0$ и $\Delta m_C=0$) (б), с R3→C+R на C→R3+R и затем на C+R3→R (сплав G₃, $\Delta m_C=0$ и $\Delta m_{R3}=0$) (в)

Компьютерные модели T-x-y диаграмм систем Au-Bi-Sb, Ag-Cu-Sn, Bi-In-Sn для замены сплавов свинца. При поддержке Европейского Научного Фонда выпущен Атлас T-x-y диаграмм систем, сплавы которых можно использовать взамен Pb-содержащих композиций [13]. Атлас содержит описание 53-х

бинарных и 20-ти образуемых ими тройных систем. Несмотря на то, что при подготовке Атласа была проведена большая работа по термодинамическому согласованию расчетных и экспериментальных данных, в итоге описание каждой тройной системы Атласа свелось только к рисункам проекций ликвидуса и двух-трех изо- и политермических разрезов (к тому же некоторые изоплеты даны фрагментарно) и таблице концентрационных координат реагентов инвариантных реакций. Для получения полноценной информации о системе и ее использования при компьютерном конструировании материалов необходимо провести реконструкцию данных и построить компьютерную модель, способную визуализировать систему в виде любых проекций и разрезов, выполнять расчеты материальных балансов и оценивать количественно и качественно все происходящие в системе фазовые превращения.

В 14-ти Т-х-у диаграммах Атласа все соединения выходят на ликвидус, но в 6-ти большинство соединений существует только в субсолидусе. Если на диаграмме Ag-Cu-In - одно, на диаграмме Au-In-Sb - два, Ag-Cu-Sn - три соединения не имеют выхода на ликвидус, то на диаграммах Cu-Ni-Sn и Au-In-Sn таких соединений уже пять, а на диаграмме Cu-In-Sn - целых шесть (из них одно - тройное). Информации о таких системах, ограниченной только ликвидусом, недостаточно для полного понимания диаграммы.

Из трех построенных компьютерных моделей Т-х-у диаграмм систем Au-Bi-Sb, Bi-In-Sn и Ag-Cu-Sn самая простая - **система Au-Bi-Sb** (A=Au, B=Bi, C=Sb) с соединениями R1=Au₂Bi и R2=AuSb₂, имеющими свои поля ликвидуса. Она состоит из 57-ми поверхностей и 23-х фазовых областей (рис. 6).

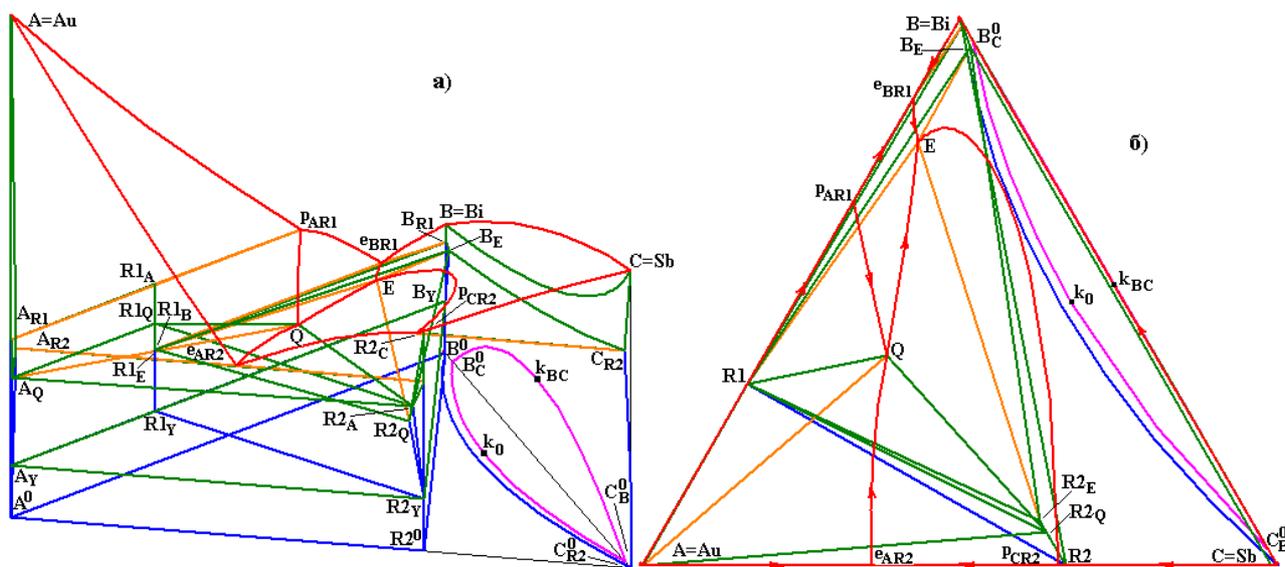


Рис. 6. Т-х-у диаграмма системы Au-Bi-Sb (а) и ее х-у проекция (б)

Судя по трем приведенным в Атласе изоплетам и бинарной системе Au-Bi, соединение R1 ниже 110°C распадается. Поэтому схема моно- и неинвариантных состояний (табл. 1) дополнена неинвариантным разложением R1→A+B+R2 соединения R1 ниже тройной эвтектики. Соответственно поверхности сольвуса со

стороны А и В разбиваются на две части, каждая из которых служит границей либо области А+В, либо А+R1, либо В+R1. Появляются 6 новых линейчатых поверхностей – границ трехфазных областей А+В+R1 и А+В+R2 - и горизонтальный комплекс, соответствующий разложению R1 и обозначенный символом Y. К поверхностям фазовой диаграммы добавляется купол распада на фазы В=Bi и С=Sb твердого раствора В(С), о существовании которого говорит бинодаль системы Bi-Sb.

На изоплетах, приведенных в Атласе, были обнаружены нарушения правила о соприкасающихся пространствах состояния. Чтобы понять их причину, сначала была построена компьютерная модель без вырождения поверхностей и только потом – модель реальной системы. При поиске ошибок также использовались диаграммы из Справочника компьютерных моделей. В итоге, оказалось, что среди границ области твердого раствора В(С) есть солидус $s_{B(C)}$ ($BB_{R1}V_E C_{R2}C$) и сольвус $v_{B(C)R2}=V_E V_Y B_Y^0 C_{R2}^0 C_{R2}$, которые пропущены в Атласе. Несмотря на то, что линии CC_{R2} и $C_{R2}C_{R2}^0$ бинарной системы А-С=Au-Sb практически вырождены в ребро С, а точка V_E почти лежит на грани В-С=Bi-Sb, сами поверхности $s_{B(C)}$ и $v_{B(C)R2}$ не могут быть вырождены (прижаты к грани В-С=Bi-Sb), потому что между ними и гранью должен еще находиться купол расщепления твердого раствора В(С).

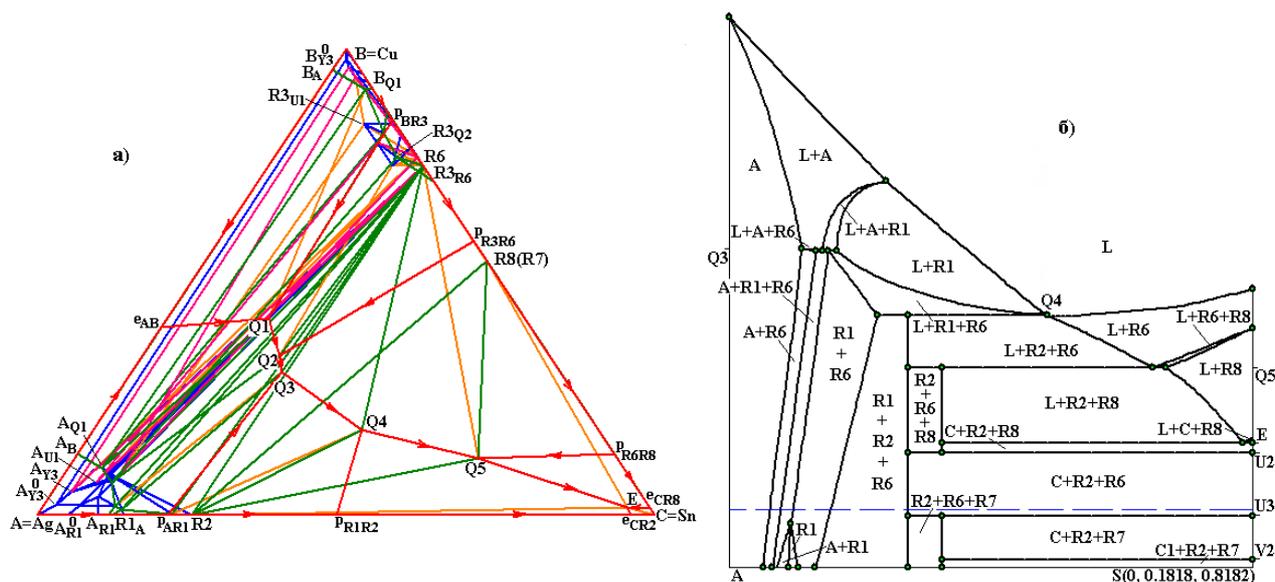


Рис. 7. X-y проекция системы Ag-Cu-Sn (а) и изоплета Ag-S(0, 0.82, 0.18) (б)

Основные трудности при создании компьютерной модели T-x-y диаграммы системы Ag-Cu-Sn связаны с тем, что из 8-ми бинарных соединений (R1 и R2 в системе Ag-Sn, R3, R4=Cu₁₀Sn₃, R5=Cu₄₁Sn₁₁, R6=Cu₃Sn, R7 и R8 в системе Cu-Sn) три - R4, R5, R7 - не имеют выхода на ликвидус (рис. 7,а). Соединения R4 и R5 - с верхней и нижней температурами разложения, а R7 является низкотемпературной полиморфной модификацией R8 и при еще более низких температурах участвует в эвтектичном превращении вместе с модификациями олова.

Приведенная в Атласе таблица невариантных превращений относится только к ликвидусу. На ней нет фазовых превращений, соответствующих появлению и/или распаду промежуточных фаз R3, R4, R5 и полиморфным превращениям R8 в R7 и C в C1, о которых сообщают соответствующие T-x диаграммы. Поэтому, чтобы учесть промежуточные взаимодействия в субсолидусе, следует предположить наличие еще 8-ми инвариантных превращений:

Y1: $R3 \rightarrow R4 + R5 + R6$ при $\sim 535^\circ\text{C}$, U1: $A + R5 \rightarrow R3 + R6$ при $\sim 530^\circ\text{C}$,

Y2: $R3 \rightarrow A + B + R5$ при $\sim 480^\circ\text{C}$, Y3: $R5 \rightarrow A + B + R6$ при $\sim 330^\circ\text{C}$,

U2: $C + R6 \rightarrow R2 + R8$ при $\sim 200^\circ\text{C}$, V1: $R8 \rightarrow C + R6 + R7$ при $\sim 185^\circ\text{C}$,

U3: $R6 + C \rightarrow R2 + R7$ при $\sim 90^\circ\text{C}$, V2: $C \rightarrow C1 + R2 + R7$ при $\sim 13^\circ\text{C}$.

Таким образом, всего в системе Ag-Cu-Sn должно происходить 14 нон- и 37 моновариантных превращений, а диаграмма имеет 241 поверхность, ограничивающую 88 фазовых областей.

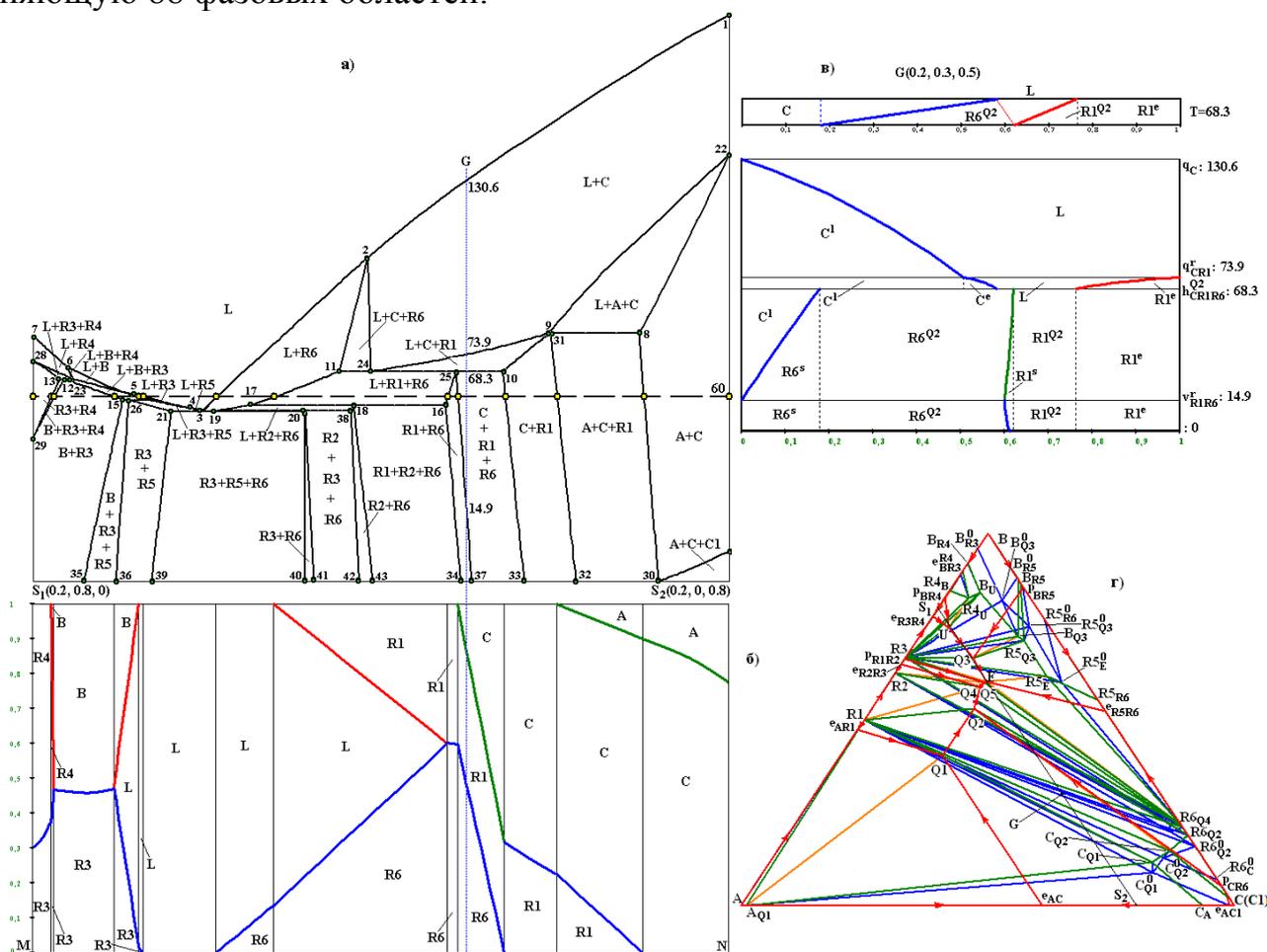


Рис. 8. ДМБ системы Bi-In-Sn: ГДМБ (б) изоплеты $z_{1(\text{Bi})}=0.2$ (а) при $T=60^\circ\text{C}$ и ВДМБ (в) принадлежащего изоплету состава $G(0.2, 0.3, 0.5)$ (г)

Диаграмма (бинарные системы, таблица инвариантных реакций, x-y проекция ликвидуса, изотермы) дана в Атласе в мольных долях, но все ее изоплеты приведены в массовых долях. Поэтому, чтобы сравнивать модельные изоплеты с изоплетами Атласа, координаты базовых точек были дополнительно переведены в массовые доли и построена новая версия компьютерной модели (рис.

7,б). С ее помощью на изотерме и двух изоплетах были обнаружены ошибки: при 221°C в Атласе изображена лишняя фазовая область L+C+R2, а на изоплете, проходящей через E, показана лишняя область L+R2+R8. Ошибка, нарушающая правило о соприкасающихся пространствах состояния (смежны две двухфазные области) и еще 3 неточности обнаружены на изоплете Атласа A-S(0, 0.82, 0.18) (рис. 7,б). На остальных трех изоплетах противоречий между изоплетами модели и Атласа нет.

Для описания T-x-y диаграммы *системы Bi-In-Sn* (рис. 8,г) в Атласе остались, кроме бинарных систем и проекции ликвидуса, изотерма 56°C и изоплеты $z_{2(\text{In})}=0.6$ и $z_{1(\text{Bi})}=0.2$. В эвтектической системе Bi-Sn полиморфизм олова проявляется в виде эвтектоидного превращения при низких температурах (около 13°C). Инконгруэнтно плавящиеся соединения R1=BiIn, R2=Bi₃In₅, R3, R4 образуются в системе Bi-In и R5, R6 – в системе In-Sn. Несмотря на довольно большое количество соединений, создание компьютерной модели не сложно, потому что все соединения имеют поля ликвидуса. Необходимо учесть только разложение R4 и две поверхности трансуса на границе двух полиморфных модификаций олова (C+C1). В итоге, T-x-y диаграмму формируют 161 поверхность и 61 фазовая область. Адекватность реконструкции диаграммы подтверждает совпадение с изотермами и изоплетами Атласа.

Таблица 3

Расчет материального баланса
состава G(0.2, 0.3, 0.5) системы Bi-In-Sn (рис. 8,г)

| T | Фазовая область | Доли фаз с учетом их происхождения |
|-------|-----------------|--|
| 130.6 | L+C | L=1, C=0 |
| 73.9 | | L=0.494, C ¹ =0.506 |
| 73.9 | L+C+R1 | L=0.494, C ¹ =0.506 |
| 68.3 | | L=0.181, C ¹ =0.506, C ^e =0.075, R1 ^e =0.238 |
| 68.3 | L+R1=C+R6 | L=0.181, C ¹ =0.506, C ^e =0.075, R1 ^e =0.238 |
| 68.3 | | L=0, C ¹ =0.177, R1 ^e =0.238, R1 ^{Q2} =0.142, R6 ^{Q2} =0.443 |
| 68.3 | | C ¹ =0.177, R1 ^e =0.238, R1 ^{Q2} =0.142, R6 ^{Q2} =0.443 |
| 14.9 | C+R1+R6 | C=0, R1 (R1 ^e +R1 ^{Q2})=0.423, R6 ^{Q2} =0.443, R6 ^s =0.134 |
| 14.9 | R1+R6 | R1 (R1 ^e +R1 ^{Q2})=0.423, R6 ^{Q2} =0.443, R6 ^s =0.134 |
| 0 | | R1 (R1 ^e +R1 ^{Q2})=0.4, R6 ^{Q2} =0.443, R6 ^s =0.157 |

На ГДМБ изоплеты $z_{1(\text{Bi})}=0,2$ (рис. 8,а) при T=60°C видно, как изменяется состав гетерогенной смеси, когда сосуществующие с расплавом кристаллы соединения R3 (а также R3 совместно с B или R4) заменяются кристаллами R6, а потом R1 и C с возрастающей по мере продвижения к N по отрезку MN примесью A (рис. 8,б).

ВДМБ для состава G (табл. 3) показывает, что первичная L→C¹ и эвтектическая L→C^e+R1^e кристаллизации компонента C переходят в стадию квазице-

ритектической реакции $L+C \rightarrow R1^{Q2}+R6^{Q2}$ при $T=68.3^{\circ}C$ (рис. 8,в). Произошедшая в этой реакции перегруппировка фаз завершается уменьшением количества компонента С, увеличением доли R1 и появлением новой фазы R6 (фрагмент для невариантной реакции на рисунке выведен отдельно). В итоге, после окончания этой реакции состав гетерогенной смеси состоит из первичных C^1 и эвтектических $R1^e$ кристаллов и продуктов $R1^{Q2}$ и $R6^{Q2}$ инвариантной реакции. Дальнейшее субсолидусное превращение носит, судя по диаграмме материального баланса, эвтектоидный характер: $C^1 \rightarrow R1^s+R6^s$, так что окончательно в составе микроструктуры остаются, кроме $R6^s$, эвтектические кристаллы $R1^e$ и конгломерат $R6^{Q2}+R1^{Q2}$ с незначительной примесью $R1^s$.

Выводы и основные результаты

1. Установлены связи между элементарными симплексами и комплексами с произвольными массами в их вершинах через единое концентрационное пространство $(n+1)$ -компонентной системы с единичными массами в вершинах n -мерного симплекса. Выведены формулы для сохранения топологической эквивалентности четырехугольника, задаваемого солями (оксидами) на ребрах тетраэдра A-B-X-Y, и квадрата взаимной системы A,B||X,Y.

2. Определены особенности решения задач полиэдрации в трех- и четырехкомпонентных системах с внутренними точками и диагоналями, выведены формулы взаимосвязи геометрических элементов полиэдрируемых систем размерности от 0 до 3. С их помощью найдены ошибки полиэдрации системы K,Li,Ba||F,WO₄.

3. Разработан метод расшифровки/кодирования геометрического строения T-x-y диаграмм с помощью табличных и трехмерных схем моно- и невариантных состояний. Проведенная с их помощью формализация геометрии диаграммы позволяет идентифицировать топологический тип фазовой диаграммы реальной системы и по малому набору экспериментальных данных выполнять прогноз фазовых превращений.

4. Создан электронный справочник компьютерных моделей T-x-y и T-x-y-z диаграмм основных топологических типов: а) простейшей топологии с участием бинарных систем I-V типа по классификации Розебома; б) с бинарными и тройными соединениями различной степени конгруэнтности и условий существования; в) с аллотропией, проявляющейся в различных температурных интервалах; г) с расслоением жидких и распадом твердых растворов; д) T-x-y-z диаграмм с 1-6 бинарными разрывами растворимости, с бинарным инконгруэнтно плавящимся соединением. В процессе компьютерной реконструкции фазовых диаграмм выявлены ошибки в их описании в классических руководствах по физико-химическому анализу и гетерогенным равновесиям.

5. Получено численное решение задачи моделирования двухфазного превращения при отсутствии термодинамических данных путем параметрического описания сопряженных (гипер)поверхностей Т-х-у и Т-х-у-*z* диаграмм.

6. Доказана ограниченность (а порой и некорректность) метода касательных и его модификаций, предлагаемого в литературе для определения условий изменения типа трехфазного превращения. Выведено уравнение поверхности смены знака приращения массы одной из трех сосуществующих фаз трехфазной области Т-х-у диаграммы, из которого видно, что поверхность является линейчатой с горизонтальной (изотермической) образующей. Впервые получены уравнения гиперповерхностей изменения типа трех- и четырехфазных превращений на Т-х-у-*z* диаграммах и показано, что эти гиперповерхности – линейчатые, в трехфазных областях они формируются с помощью горизонтального отрезка, а в четырехфазных - горизонтальной плоскостью.

7. Разработаны алгоритмы: - расчета фазового состава и концентрационных границ формирования микроструктур с учетом происхождения каждой микроструктурной составляющей (первичные кристаллы, эвтектика, продукты перитектических реакций); - конструирования микроструктуры гетерогенных материалов в условиях конкурентного участия кристаллов различной дисперсности при нонвариантных перегруппировках масс в системах с постоянным составом твердых фаз и в отсутствии диффузии; - визуализации результатов расчета в виде диаграмм материального баланса.

8. Построены компьютерные модели фазовых диаграмм систем Ti-Ru-Ir, Au-Bi-Sb, Bi-In-Sn, Ag-Cu-Sn, Pb-Cd-Bi-Sn. С их помощью определены температурные интервалы смены типа фазовых превращений в шести трехфазных областях системы Ti-Ir-Ru, построены поверхности солидуса и сольвуса на границе области твердого раствора Bi(Sb) в системе Au-Bi-Sb, пропущенные в первоисточнике [13], и исправлены ошибки на изотермах и изоплотах системы Ag-Cu-In в [13].

Цитируемая литература

1. Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformation. Their Thermodynamic Basis. Cambridge University Press, 1998. 538 p.
2. Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A. Multicomponent Phase Diagrams. Applications for Commercial Aluminum Alloys. 2005. Elsevier Ltd. P. 388 <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780080445373>.
3. Lutsyk V., Vorob'eva V. From Topology to Computer Model: Ternary Systems With Polymorphism //Abstracts of the Intern. Conf. on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry (CALPHAD XXXVIII), 2009, Prague, Czech Republic. P. 66.
4. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
5. Vogel R. Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akademischeverlagellesschaft Geest & Portig, 1959. 727 S.

6. Аносов В.С., Озерова М.И., Фиалков Ю.С. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
7. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургиздат, 1961. 368 с.
8. Prince A. Alloy Phase Equilibria. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New York, 1966. 290 p.
9. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
10. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1978. 296 с. (издание третье - 1990. 240 с.)
11. Халдожаниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
12. Петров Д.А. Четверные системы. Новый подход к построению и анализу. М.: Металлургия, 1991. 283 с.
13. Dinsdale A., Watson A., Kroupa A. et al. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. Czech Rep., Brno: Vydavatelstvi KNIHAR, 2008. V. 1. 289 pp.
14. Materials Science International Team (MSIT), Springer Materials - The Landolt-Börnstein Database (http://www.springermaterials.com/docs/info/10916070_53.html).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Монография:

1. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Моделирование фазовых диаграмм четверных систем. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. 198 с.

Статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

2. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Nasrulin E.R. T-x-y Diagrams With Primary Crystallization Fields of Low-Temperature Modifications //Crystallography Reports. 2009. V. 54. No 7. P. 1289-1299.
3. Луцык В.И., Воробьева В.П. Исследование условий смены типа трехфазного превращения в системе Ti-Ir-Ru //Перспективные материалы. 2011. Спец. вып. № 13. С. 191-197.
4. Луцык В.И., Воробьева В.П. Конструирование структуры гетерогенного материала с инвариантным превращением и сменой знака приращения одной из масс трехфазной области //Перспективные материалы. 2009. № 7. С. 199-203.
5. 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 //J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 101. No 1. P. 25-31.
6. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Relation Between the Mass-Centric Coordinates in Multicomponent Salt Systems //Z. Naturforsch. A. 2008. V. 63a. No 7-8. P. 513-518.
7. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Параметрические и матричные алгоритмы расчета гетерогенных состояний в системах с инконгруэнтно плавящимся бинарным соединением //Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 2074-2080.

8. Луцык В.И., Воробьева В.П. Компьютерное конструирование сплавов в тройной системе с инконгруэнтным бинарным соединением по уравнениям поверхностей ликвидуса //Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 259-265.
9. Луцык В.И., Воробьева В.П. Конструирование сплавов с микроструктурой $A^I+A^{II}+B^{II}+A_mC^H+B^H$ и $A^I+B^{II}+A_mC^H+B^H$ в тройной системе //Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 399-402.
10. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Проектирование фазовых равновесий в тройной эвтектической системе по уравнениям ликвидуса //Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 415-419.
11. Луцык В.И., Воробьева В.П., Урмакшинова Е.Р. Конструирование фазовых равновесий в сечениях тройной эвтектической системы по уравнениям ликвидуса //Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 218-220.
12. Луцык В.И., Воробьева В.П., Ирбелтхаева О.М. Расчет баланса масс равновесных фаз кристаллизующегося расплава тройной эвтектической системы по уравнениям ликвидуса //Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 221-224.
13. Воробьева В.П., Луцык В.И., Сумкина О.Г., Мэрдыгеев З.Р. Преобразование фазового комплекса тройной диаграммы плавкости при изменении способа выражения концентрации //Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 530-533.
14. Луцык В.И., Воробьева В.П., Мохосоев М.В. Аддитивная модель диаграммы плавкости тройной эвтектической системы //Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 12. С. 2923-2926.
15. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Компьютерное конструирование четверных перитектико-эвтектических систем с двойным инконгруэнтным соединением. Закономерности строения изобарных диаграмм плавкости //Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 4. С. 690-697.
16. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Компьютерное конструирование четверных перитектико-эвтектических систем с двойным инконгруэнтным соединением. Концентрационные поля фазовых реакций и фрагменты гетерогенных областей с термодинамически неустойчивыми состояниями //Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 5. С. 861-871.
17. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Компьютерное конструирование гетерогенных композиций четверной эвтектической системы по моделям границ ликвидуса. Гетерофазные области и их отображение на политермических разрезах //Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 8. С. 1346-1357.
18. Луцык В.И., Воробьева В.П. Компьютерное конструирование гетерогенных композиций четверной эвтектической системы по моделям границ ликвидуса. Отображение предистории сосуществующих кристаллов на изотермических разрезах //Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 8. С. 1358-1371.
19. Луцык В.И., Воробьева В.П. Компьютерное конструирование гетерогенных композиций четверной эвтектической системы по моделям границ ликвидуса. Расчет масс сосуществующих фаз различного происхождения в равновесных и метастабильных сплавах //Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 11. С. 1900-1907.

20. Луцык В.И., Воробьева В.П. Отображение машинной графикой фазовых диаграмм четверных систем на двумерных (первичных) сечениях концентрационного тетраэдра //Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 652-657.
21. Луцык В.И., Воробьева В.П. Конструирование гетерогенных областей тройной системы с инконгруэнтно плавящимся двойным соединением по уравнениям ликвидуса //Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 634-642.
22. Луцык В.И., Воробьева В.П. Проектирование фазовых равновесий в сечениях тройной перитектической системы с инконгруэнтным двойным соединением по уравнениям ликвидуса //Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 4. С.643-651.
23. Луцык В.И., Воробьева В.П. Компьютерное конструирование схем кристаллизации расплава тройной перитектической системы с инконгруэнтным двойным соединением по уравнениям ликвидуса //Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 10. С. 1697-1703.
24. Луцык В.И., Воробьева В.П. Расчет баланса масс равновесных фаз в тройной перитектической системе с инконгруэнтным двойным соединением по уравнениям ликвидуса //Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 10. С. 1704-1713.
25. Луцык В.И., Воробьева В.П. Отображение машинной графикой фазовых диаграмм четверных систем в проекциях концентрационного тетраэдра //Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 5. С. 850-854.
26. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Автоматизация матричного кодирования двумерных рисунков фазовых диаграмм сканирующими устройствами //Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 6. С. 1077-1080.
27. Воробьева В.П., Луцык В.И., Сумкина О.Г. Преобразование тройных диаграмм состояния при использовании различных координатных систем //Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 8. С. 2101-2106.
28. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Диаграмма плавкости тройной системы с инконгруэнтно плавящимся двойным соединением //Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 9. С. 2377-2380.
29. Кошкарров Ж.А., Луцык В.И., Мохосоев М.В., Воробьева В.П., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Ликвидус систем $Li||WO_4, F, Cl(VO_3)$ и $Li||WO_4, VO_3, Cl(Br)$ //Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 6. С. 1480-1483.
30. Кошкарров Ж.А., Луцык В.И., Мохосоев М.В., Воробьева В.П., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Ликвидус системы $Rb||WO_4, Cl, F$ //Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 6. С. 1484-1487.
31. Луцык В.И., Воробьева В.П., Мохосоев М.В., Сумкина О.Г. Матричное кодирование T-x диаграмм //Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 11. С. 2866-2868.
32. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Расчет тройной перитектической системы с инконгруэнтным двойным соединением по линейным моделям поверхностей ликвидуса //Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 556-559.
33. Луцык В.И., Воробьева В.П., Мохосоев М.В. Расчет тройных эвтекти-

ческих систем по линейным моделям поверхностей ликвидуса //Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 3. С. 670-672.

34. Луцык В.И., Воробьева В.П., Мохосоев М.В., Сумкина О.Г. Аналитическое описание моновариантных линий приведенными полиномами //Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 5. С. 1163-1167.

35. Луцык В.И., Воробьева В.П. Моделирование, исследование и отображение фазовых диаграмм с эвтектическим типом взаимодействия //Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 9. С. 1218-1233.

36. Луцык В.И., Воробьева В.П. Компьютерный дизайн многокомпонентных фазовых диаграмм //Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 6. С. 1164-1168.

Публикации в других изданиях:

37. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И. Анализ трансформаций тройной эвтектической системы с растворимостью в твердой фазе //Вестник Бурятского гос. ун-та. Серия 9: Физика и техника. 2001. Вып. 1. С. 129-132.

38. Воробьева В.П., Сумкина О.Г., Луцык В.И. Определение взаимосвязей между системами концентрационных координат на фазовых диаграммах многокомпонентных систем //Вестник Бурятского гос. ун-та. Серия 1: Химия. 2005. Вып. 2. С. 92-99.

39. Луцык В.И., Воробьева В.П. Смена знака приращения массы при перемещении трех горизонтальных материальных точек по прямолинейным направляющим //Вестник Вост.-Сиб. гос. технол. ун-та. Улан-Удэ, 2010. № 1. С. 21-25.

40. Луцык В.И., Воробьева В.П. Компьютерные модели Т-х-у диаграмм эвтектического типа с полиморфным превращением одного из компонентов //Вестник Казанск. гос. технол. ун-та. Казань, 2010. № 2. С. 7-10.

41. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Heterogeneous Design: Concentration Fields Determination With the Unique Crystallization Schemes and Microstructures //Materials Research Soc. Proc. 2003. V. 755. P. 227-233.

42. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Heterogeneous Design: Structural Diagrams of Ternary Systems //Materials Research Soc. Proc. 2004. V. 804. P. 321-326.

43. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Phase and Structural Diagrams for Inorganic Materials Microstructures Design //Electrochem. Soc. Proc. 2004. V. 2004-11. P. 204-213.

44. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Domains With the Reaction Type Change in the 3-Phase Regions of the Ternary Salt Systems //Electrochem. Soc. Proc. 2004. V. 2004-24. P. 141-150.

45. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zyryanov A.M. Contradictions Between 3-Phase Region Eutectical and Peritectical Fragments Borders Determination Methods in Monographs by A.Prince and D.Petrov //J. of Guangdong Non-Ferrous Metals. 2005. V. 15. No 2, 3. P. 174-178.

46. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. Т-х-у Computer Models With SiC and SiO₂ //Electrochem. Soc. Transactions. 2009. V. 19. No 2. P. 511-524.

47. Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. Temperature-Concentration Terms Simulation

of Incongruent Compounds Crystallization From Four-Component Melts //Proc. of the V Intern Conf. "Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer". Obninsk. 2001. V. 4. P. 746-755.

48. Воробьева В.П., Луцык В.И. Зависимость микроструктуры трех- и четырехкомпонентных материалов с инконгруэнтными фазами от степени участия в перитектических реакциях кристаллов различной дисперсности //Сб. докл. 8-го межд. симп. "Высокочистые метал. и полупровод. материалы и сплавы". Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002. С. 124-126.

49. Воробьева В.П., Сумкина О.Г., Мохосоев Б.В. Анализ конфигурации изотермических разрезов фазовых областей в Т-х-у-z диаграммах //Мат. методы в технике и технологиях - ММТТ-16: Сб. тр. межд. науч. конф. Санкт-Петербург: изд-во С-Пб гос. технол. ин-та. 2003. Т. 3. С. 159-164.

50. Воробьева В.П., Сумкина О.Г., Леонтьев М.А., Луцык В.И. Концентрационные границы микроструктур A^1+M и A^1+A^e+M ($M=B^e+B^m+R^m+B^h+R^h+D^h$) в системах А-В-С-Д с инконгруэнтным соединением $R=A_mC$ //Сб. докл. 9-го межд. симп. "Высокочистые метал. и полупровод. материалы". Харьков, Украина. 2003. С. 199-203.

51. Воробьева В.П., Леонтьев М.А., Луцык В.И. Дизайн микроструктур, формируемых в ходе нонвариантных перитектических реакций //Сб. докл. 4-й межд. конф. "Оборуд. и технологии термич. обработки металлов и сплавов". Харьков, Украина. 2003. С. 59-62.

52. Vorob'eva V.I., Lutsyk V.I. Microstructures Computer-Aided Design by Means of its Elements Portions Level Maps //Proc. the 10th APAM topical seminar and 3rd conference "Materials of Siberia" "Nanoscience and Technology". Novosibirsk, 2003. P. 79-80.

53. Sumkina O.G., Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. Computer Technologies of the Quaternary Isobaric Phase Diagrams Three-Dimensional Section Construction //Phase Diagrams in Materials Science. Stuttgart, Germany: MSIT, GmbH. 2004. P. 312-317.

54. Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. Microstructures Design Algorithms for the Quaternary Systems with the Solid Solubility //Ibid. P. 318-323.

55. Зырянов А.М., Воробьева В.П., Луцык В.И. Параметрическое описание двухфазного равновесия //Мат. методы в технике и технологиях – ММТТ-18. Сб. тр. XVIII межд. науч. конф. Казань: изд-во КГТУ. 2005. Т. 1. С. 175-176.

56. Луцык В.И., Воробьева В.П., Зырянов А.М. Кинематические модели фазовых диаграмм с конгруэнтной кристаллизацией твердых растворов //Рост монокристаллов и тепломассоперенос (ICSC-2005) /Сб. тр. 6-й межд. конф. Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2005. Т. 1. С. 112-118.

57. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Взаимосвязи координат многокомпонентных солевых систем //Химические науки – 2006: Сб. науч. тр. СГУ. Вып. 3. Саратов: Изд-во «Научная книга». 2006. С. 97-102.

58. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Interrelation Between the Mass-Centric Coordinates in the Multicomponent Salt Systems //Abstr. EUCHEM Conf. on Molten

Salts and Ionic Liquids. Hammamet, Tunisia. 2006. P. 42-44.

59. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Дизайн материалов с инконгруэнтными фазами. Уч. пособие. Улан-Удэ.: Изд-во БГУ, 2002. 102 с.

60. Воробьева В.П. Численные методы в химии. Уч. пособие. Улан-Удэ.: Изд-во БГУ, 2007. 85 с.

61. Луцык В.И., Воробьева В.П. Визуализация физико-химических систем. Уч.-метод. пособ. Улан-Удэ.: Изд-во БГУ, 2007. 102 с.

62. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Трехфазные области со сменой типа реакции //Матер. IV Всерос. конф. «Физ.-хим. процессы в конденсир. средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2008)». Воронеж: Научная книга, 2008. Т. 2. С. 615-618.

63. Луцык В.И., Зеленая А.Э., Зырянов А.М., Воробьева В.П. Компьютерное моделирование тройных изобарных систем с расслоением расплава Au-Rh //Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2008: тез. докл. Открытой шк.-конф. стран СНГ. Уфа: Башкирский гос. ун-т, 2008. С. 179-180.

64. Луцык В.И., Воробьева В.П. Конструирование структуры гетерогенного материала с инвариантным превращением и сменой знака приращения одной из масс трехфазной области //Там же. С. 181-182.

65. Lutsyk V., Zelenaya A., Vorob'eva V. Correction of T-x-y Diagrams With Immiscibility //Abstr. Intern. Conf. on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry (CALPHAD XXXVIII). 2009. Prague, Czech Rep. P. 146.

66. Воробьева В.П., Луцык В.И. Симплексация полиэдров A,B||X,Y,Z с триангулированными гранями //Proc. V Intern. Symp. "Generalized statement and solutions of control problems-2010". Ulaanbaatar (Mongolia): Mong. univ. of science and techn., 2010. P. 66-69.

67. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. T-x-y Diagrams Computer Models for Lead-Free Soldering Systems //IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. 2011. V. 18. No 9 (http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/9/092016/pdf/1757-99X_18_9_092016.pdf).

68. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Matrix Solution for Polyhydration of Na-K-Ca-Cl-N-O, Na-K-Mo-W-F-O and Na-Ba-B-F-O Systems //IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. 2011. V. 18. No 22 (http://iopscience.iop.org/1757-899X/18/22/222005/pdf/1757-899X_18_22_222005.pdf).

69. Луцык В.И., Зеленая А.Э., Воробьева В.П. Модернизация методов поиска легкоплавких составов в многокомпонентных солевых системах //Вопросы химии и химической технологии. (Науч.-техн. журн. НАН Украины). 2011. № 4. С. 34-36.