

3D компьютерные модели $T-x-y$ -диаграмм Mo – Zr – V, Ti – C – V, Ti – Ir – Ru со сменой типа трехфазных превращений

А.В. Бабюк², В.И. Луцык^{1,2}, В.П. Воробьева¹, С.Я. Шодорова¹

¹Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

²Бурятский Государственный Университет, Улан-Удэ, Россия

E-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

Среди трехфазных областей в $T-x-y$ -диаграммах встречаются такие, в которых изменение типа фазовой реакции очевидно. Например, в одном конце области $L+B+R$ системы Mo – Zr – V = $A-B-C$ (в которой бинарные соединения $ZrMo_2$ и ZrV_2 в тройной системе образуют твердый раствор R), ближе к бинарной системе Mo – Zr, идет перитектическая реакция $L+R \rightarrow B$, а в другом, ближе к бинарной системе Zr – V, выделяется двойная эвтектика $L \rightarrow B+R$ (рис. 1). Следовательно, где-то внутри области должен произойти переход от одной реакции к другой. Однако встречаются и такие трехфазные области, в которых такого рода изменения, хоть и имеют место, но, чтобы определить их температурно-концентрационные границы, нужны специальные приемы.

Все высказанные в литературе мнения о способах определения смены типов фазовых реакций можно поделить на два класса [1]. К одному относятся методы, основанные на построениях касательных к линиям изменения составов фаз, участвующих в трехфазных реакциях. К другому – разложение массы исследуемого состава на массы трех сосуществующих фаз при двух значениях температур для оценки знаков приращений масс фаз при изменении температуры. То, что смена типа фазовой реакции происходит не при постоянной температуре, а в некотором температурном интервале, впервые было доказано в 1945 году [2]. Позднее было показано [3], что если разложение исходной массы G на массы трех материальных точек m_A , m_B и m_L при некоей температуре T выразить как $G=Am_A+Bm_B+Lm_L$, то при $T-dT$ следует рассматривать полный дифференциал

$$dG=dAm_A+Adm_A+dBm_B+Bdm_B+dLm_L+Ldm_L=0 \quad (1),$$

а не ограничиваться выражением

$$dG=dAm_A+dBm_B+dLm_L+Ldm_L=0$$

при $dm_A=dm_B=0$, предполагая отсутствие ограниченной растворимости твердых фаз, как это делается в методе касательных. В той же статье [3] был предложен метод, позволяющий при заданной температуре строить отрезок, разделяющий конодный треугольник на части так, что по одну сторону отрезка при этой температуре идет эвтектическая реакция ($L \rightarrow A+B$), по другую – перитектическая ($L+B \rightarrow A$), а на самом отрезке трехфазное превращение становится временно двухфазным ($L \rightarrow A$) в присутствии третьей фазы (B): $\Delta m_B=0$. Например, отрезок ab делит надвое конодный треугольник изотермического разреза системы Mo – Zr – V при 1532.4°C (рис. 2,а) – температуре смены типа реакции сплава $G(0.3, 0.6, 0.1)$ (рис. 1,в).

Развитие этого метода привело к тому, что, если применять (1) к любой трехфазной области, то:

1) смене знака приращения массы каждой из трех сосуществующих фаз трехфазной области $T-x-y$ -диаграммы соответствует своя поверхность [4] (например, поверхность abc на рис. 1 в трехфазной области $(L+B+R)$ $T-x-y$ -диаграммы системы Mo – Zr – V соответствует смене роли соединения R в трехфазной реакции с реагента на продукт этой реакции); эта поверхность нулевого приращения одной из масс является линейчатой и формируется горизонтальной образующей внутри трехфазной области [5] (поскольку на ней реакция из трехфазной превращается в двухфазную, то ее можно назвать поверхностью двухфазной реакции);

2) теоретически в любой трехфазной области с бесконечными границами всегда присутствуют все три поверхности, соответствующие смене знака приращения массовой доли

каждой фазы, но любая из этих поверхностей может проявиться лишь при определенных условиях в рассматриваемых температурных интервалах, так что в реальных условиях конкретной фазовой области их может быть от одной до трех, либо не быть вовсе [6];
 3) следы от сечения таких поверхностей присутствуют на изотермах и изоплетах (рис. 2);
 4) смена знака приращения массы одной из твердых фаз при изменении типа трехфазной реакции с эвтектической на перитектическую или наоборот оказывает влияние на качественный состав формируемой микроструктуры [5].

Алгоритм построения поверхностей двухфазной реакции в трехфазных областях встроено в программы построения 3D компьютерных моделей T - x - y -диаграмм [7].

Система Mo – Zr – V

Изменение типа фазовой реакции в области $L+B+R$ в системе Mo – Zr – V было определено экспериментально [8, с. 441]. С помощью 3D компьютерной модели построена поверхность abc двухфазной реакции $L \rightarrow B$ при пассивной фазе R : $\Delta m_R = 0$.

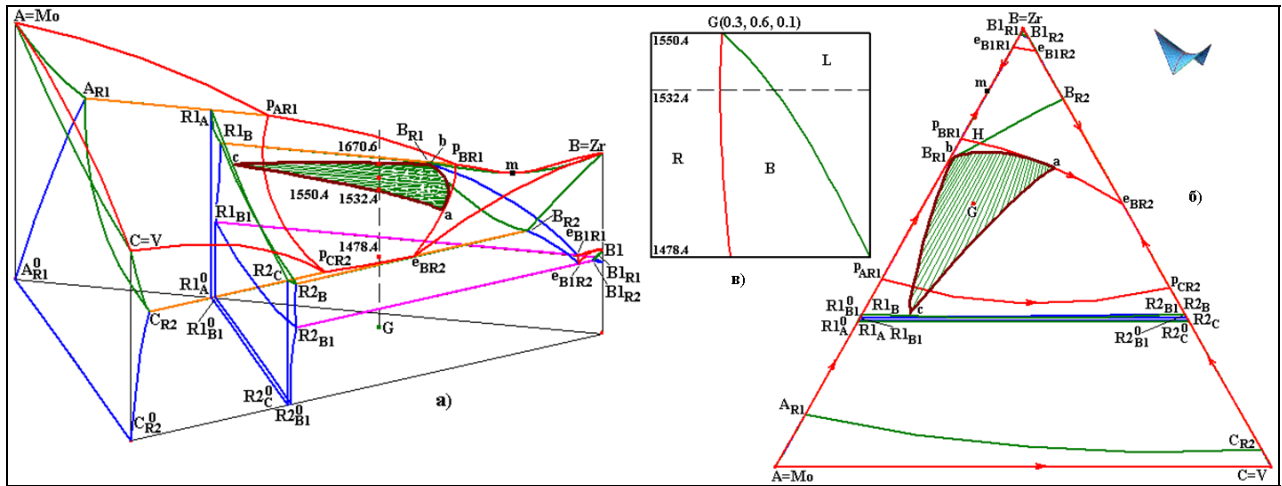


Рис. 1. (а) - Трехмерная компьютерная модель T - x - y -диаграммы системы $A - B - C = \text{Mo} - \text{Zr} - \text{V}$ с соединениями $R_1 = \text{ZrMo}_2 = R$, $R_2 = \text{ZrV}_2 = R$ (R_1 и R_2 образуют твердые растворы); (б) - x - y -проекция; (в) - диаграмма материального баланса для сплава $G(0.3, 0.6, 0.1)$ с изменением перитектической реакции $L+R \rightarrow B$ на эвтектическую $L \rightarrow B+R$ ($\Delta m_R = 0$, $\Delta m_L < 0$, $\Delta m_B > 0$) при 1532.4°C

Смену типа трехфазной реакции удобно наблюдать на диаграммах материального баланса [5, 7]. Например, кристаллизация произвольно выбранного состава G начинается при температуре 1670.6°C , когда вертикаль в точке G пересекает поверхность ликвидуса соединения R (рис. 1,а). Далее она пересекает верхнюю, а затем и нижнюю границы трехфазной области $L+B+R$, соответственно, при температурах 1550.4°C и 1478.4°C (рис. 1,в). В интервале $1550.4 - 1532.4^\circ\text{C}$ происходит перитектическая реакция $L+R \rightarrow B$ с уменьшением массовых долей расплава и R : $\Delta m_L < 0$, $\Delta m_R < 0$. 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 Δm_R меняется с минуса на плюс. Сечения поверхности $\Delta m_R = 0$ видны в виде отрезка ab на изотермическом разрезе (рис. 2,а) и кривой ab на изоплете (рис. 2,б).

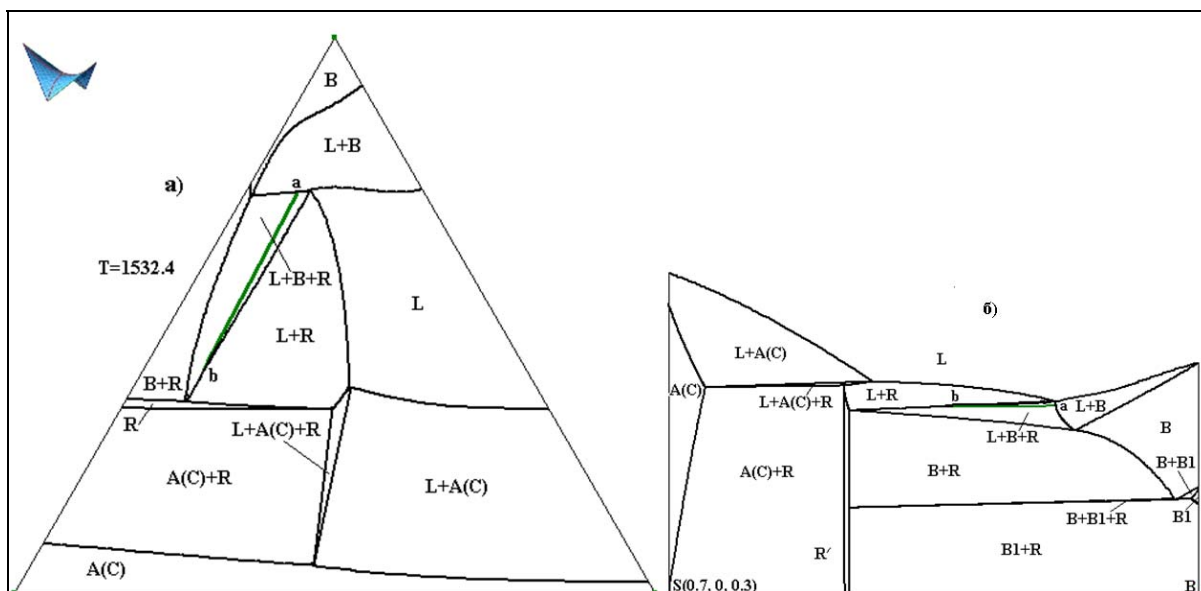


Рис. 2. Изотермический разрез 1532.4°C (а) и изоплета $S(0.7, 0, 0.3) - B$ (б) системы Mo – Zr – V.

Система Ti – C – V

О смене типа реакции по линии $p_{AR1}Q$ с минимумом m при 1575°C (рис. 3) говорится в [8, с. 301]. Правда, якобы "конода, соответствующая этому минимуму, является границей между перитектической частью диаграммы и эвтектической". На самом деле, температура этого перехода для разных сплавов не постоянна (1575°C), а меняется по поверхности abc двухфазной реакции $L \rightarrow A(C)$ при $\Delta m_{R1(R2)}=0$ (рис. 4). Троекратное изменение типа фазовой реакции от перитектоидной на эвтектоидную имеет место также в области $A(C)+R1(R2)+R3$ с тремя поверхностями двухфазных реакций, пересекающихся по линии ab (рис. 5).

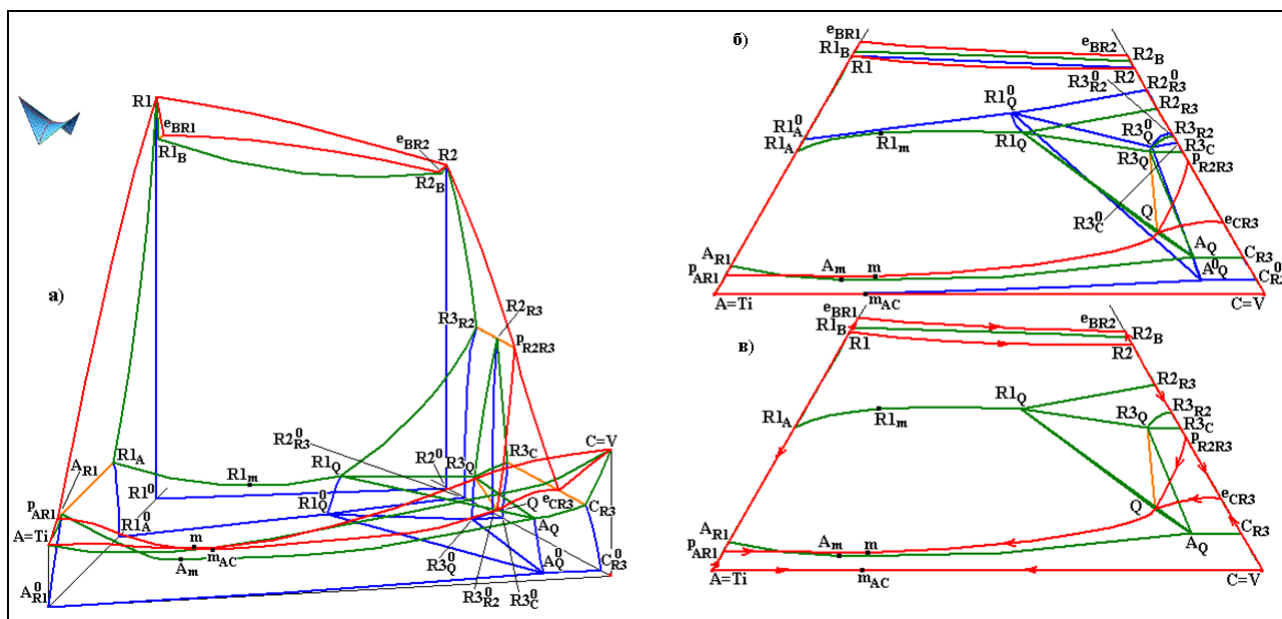


Рис. 3. Трехмерная компьютерная модель $T-x-y$ -диаграммы системы $A-B-C = \text{Ti}-\text{C}-\text{V}$ с соединениями $R1=\text{TiC}$, $R2=\text{C}_{0.9}\text{V}$, которые образуют твердый раствор $R1(R2)$, и $R3=\text{CV}_2$ (а), ее $x-y$ -проекция (б), проекция ликвидуса и солидуса (в)

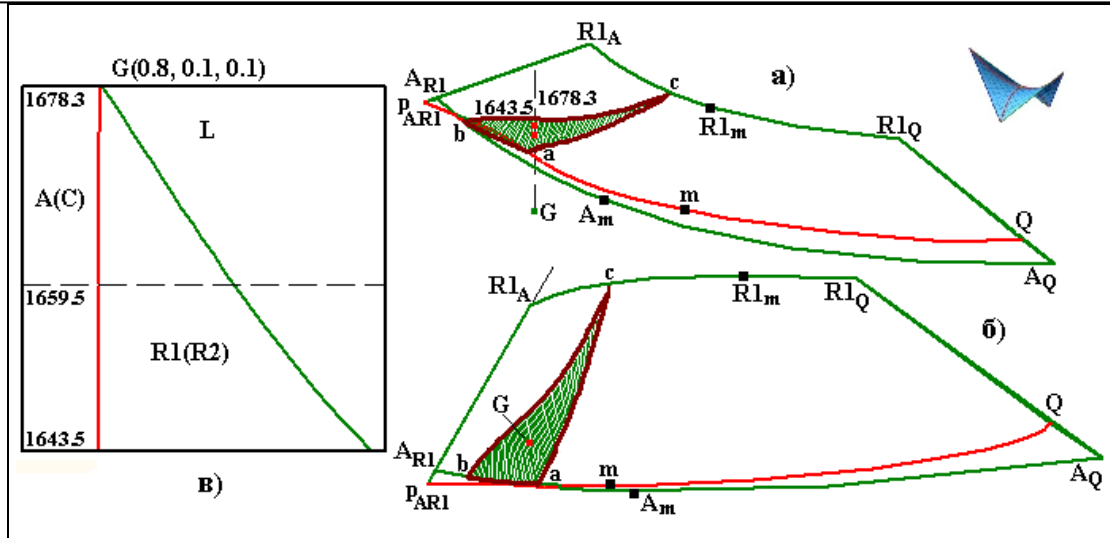


Рис. 4. Диаграмма материального баланса для сплава $G(0.8, 0.1, 0.1)$ с изменением перитектической реакции $L+R1(R2) \rightarrow A(C)$ на эвтектическую $L \rightarrow A(C)+R1(R2)$ ($\Delta m_{R1(R2)}=0$, $\Delta m_L < 0$, $\Delta m_{A(C)} > 0$) при 1659.5°C (в) на поверхности abc трехфазной области $L+A(C)+R1(R2)$, изображенной в $T-x-y$ - (а) и $x-y$ -проекциях (б).

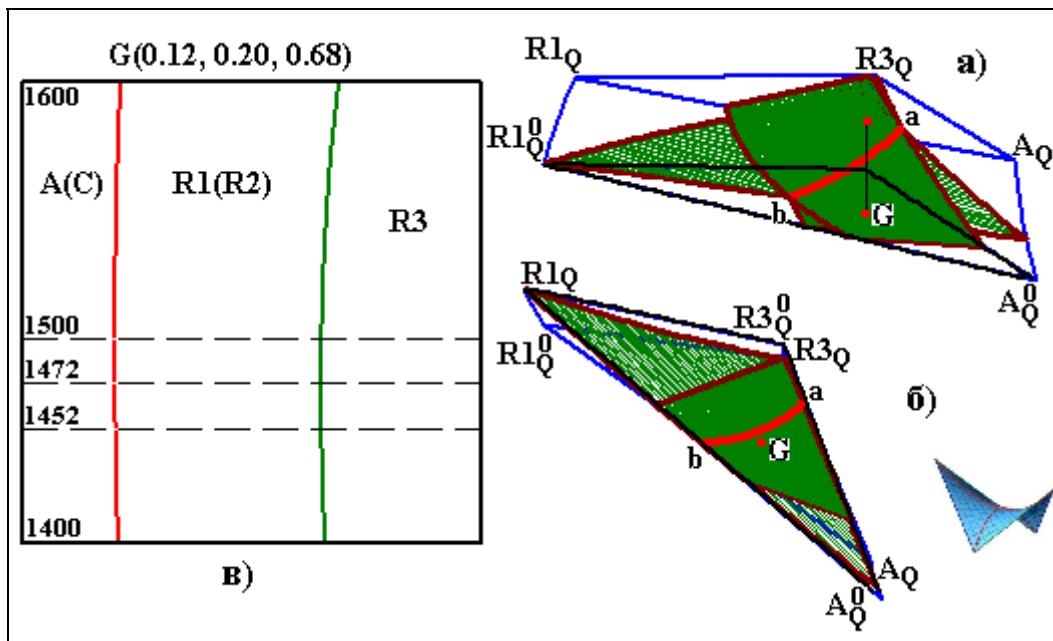


Рис. 5. Диаграмма материального баланса для сплава $G(0.12, 0.20, 0.68)$ с изменениями перитектоидной реакции $R1(R2)+A(C)\rightarrow R3$ на эвтектоидную $R1(R2)\rightarrow A(C)+R3$ ($\Delta m_{A(C)}=0, \Delta m_{R1(R2)}<0, \Delta m_{R3}>0$) при 1500°C с последующей заменой ее на перитектоидную $R1(R2)+R3\rightarrow A(C)$ ($\Delta m_{R3}=0, \Delta m_{R1(R2)}<0, \Delta m_{A(C)}>0$) при 1472°C и снова на эвтектоидную $R3\rightarrow A(C)+R1(R2)$ ($\Delta m_{R1(R2)}=0, \Delta m_{R3}<0, \Delta m_{A(C)}>0$) при 1452°C (в) в трехфазной области $A(C)+R1(R2)+R3$, изображенной в $T-x-y$ - (а) и $x-y$ -проекциях (б).

Система Ti – Ir – Ru

Замена эвтектической реакции $L\rightarrow\varepsilon+\text{Ru}$ ($\varepsilon=R3=\text{TiIr}_3$) на перитектическую $L+\varepsilon\rightarrow\text{Ru}$ в системе $A-B-C = \text{Ti}-\text{Ir}-\text{Ru}$ была обнаружена экспериментально [9]. 3D компьютерная модель $T-x-y$ -диаграммы, построенная по данным *MSIT* [10] (рис. 3,а), позволила подтвердить смену типа реакции в области $L+C+R3$ и обнаружить эти явления в двух областях $L+A+R$, $L+R+R4$ с расплавом и трех $A+R+R4$, $B+C+R3$, $C+R+R3$ – в субсолидусе (рис. 3,б) [11].

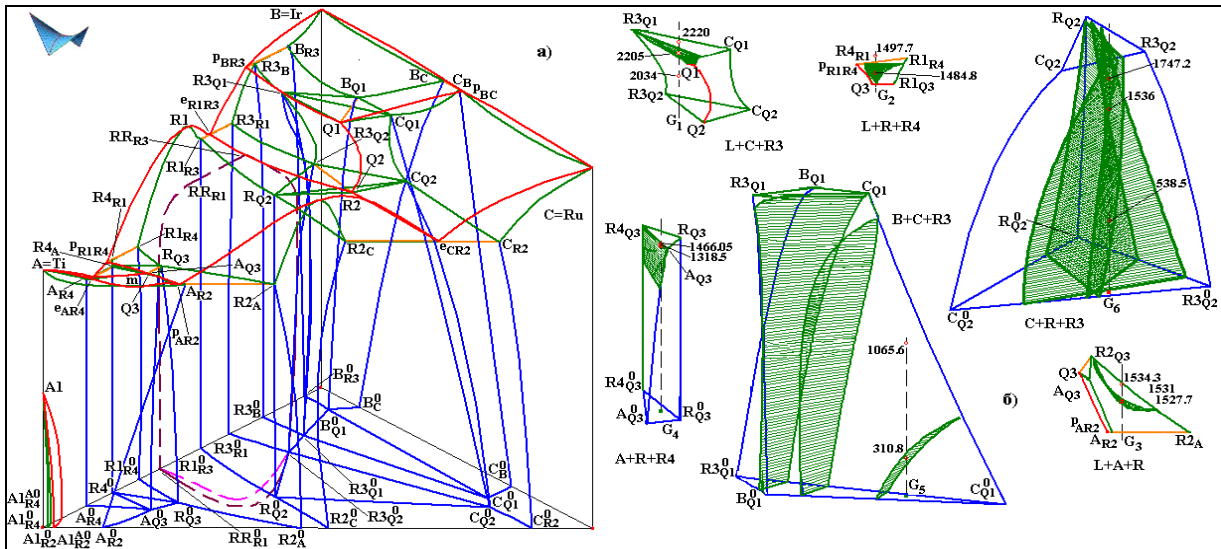


Рис. 6. 3D компьютерная модель $T-x-y$ -диаграммы системы $A-B-C = \text{Ti}-\text{Ir}-\text{Ru}$ с бинарными соединениями $R1=\text{TiIr}=\delta=R$, $R2=\text{TiRu}=\delta=R$ (в тройной системе $R1$ и $R2$ образуют непрерывные ряды твердых растворов), $R3=\text{TiIr}_3=\varepsilon$, $R4=\text{Ti}_3\text{Ir}=\gamma$ (переход второго рода $R=R'$ показан штриховыми линиями) (а) и трехфазные области с поверхностями двухфазных реакций (б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zyryanov A.M. J. Guangdong Non-Ferrous Metals. 2005. V. 15. P. 174 – 178.
2. Иванов О.С. Докл. АН СССР. 1945. Т. 49. № 5. С. 358 – 361.
3. Hillert M. J. of the Iron and Steel Institute. 1958. V. 189. P. 224 – 226.
4. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Molten Salts. Pennington (New Jersey): Electrochem. Soc. Proc. Volumes. 2004-24. P. 141 – 150.
5. Луцык В.И., Воробьева В.П. Перспективные материалы. 2009. № 7. С. 199 – 203.
6. Луцык В.И., Воробьева В.П. Вестник Восточно-Сибирского гос. технологич. ун-та.

Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ. 2010. № 1. С. 21 – 25.

7. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Crystallography Reports. 2009. V. 54. P. 1300 – 1307.

8. Еременко В.Н. Избранные труды. Воспоминания. К 100-летию со дня рождения. Киев: Наукова думка. 2011. 664 с.

9. Еременко В.Н., Хоружая В.Г., Штепа Т.Д. Порошковая металлургия. 1987. № 11. С.72 – 77.

10. Materials Science International Team MSIT, and Khorujaya V., Korniyenko K.: *Ir-Ru-Ti (Iridium - Ruthenium - Titanium)*. Effenberg, G., Ilyenko, S. (ed.). SpringerMaterials – The Landolt-Börnstein Database (http://www.springermaterials.com/docs/info/10916070_53.html).

11. Луцык В.И., Воробьева В.П. Перспективные материалы. 2011. № 13. 191 – 197.