

### 3D модели $T - x - y$ -диаграмм для бессвинцовых припоев

Е.И. Сенотрусова<sup>1</sup>, В.И. Луцык<sup>1,2</sup>, В.П. Воробьева<sup>2</sup>, С.Я. Шодорова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Бурятский Государственный Университет, Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup>Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

E-mail: [vluts@ipms.bscnet.ru](mailto:vluts@ipms.bscnet.ru)

Трехмерные (3D) компьютерные модели фазовых диаграмм можно использовать не только для визуализации, но и для оценки корректности термодинамических расчетов и интерпретации эксперимента. Это подтверждают примеры фазовых диаграмм систем Ag-Bi-Sn, Au-Bi-Sb, Ag-Cu-Sn, In-Sn-Zn, описанных в Атласе для бессвинцовых припоев [1]. Верификация двадцати  $T - x - y$ -диаграмм при создании этого Атласа проводилась программами *Thermo-Calc*, *MTDATA*, *PANDAT*. Однако к некоторым приведенным в Атласе сечениям появляются вопросы, ответить на которые можно только посредством специальных 3D компьютерных моделей.

Сначала для определения количества и типа поверхностей и фазовых областей строится прототип  $T - x - y$ -диаграммы. При определении геометрического строения диаграммы используется схема моно- и невариантных состояний. Она имеет вид схемы фазовых реакций (таблица 2), но с траекториями реагентов трехфазных реакций [2]. Далее в прототип вводятся реальные параметры и уточняются характеристики поверхностей для получения более совершенной модели [3].

С помощью 3D модели системы Ag-Cu-Sn на изоплете  $A-(0, 0.1818, 0.8182)$  Атласа [1] обнаружилось соседство двух двухфазных областей  $L+R6$  и  $L+R3$  (рис. 1), нарушающее закон о соприкасающихся составах состояния, а на изотермическом разрезе  $221^\circ\text{C}$  той же диаграммы – трехфазная область  $L+C+R2$ , которая существует в интервале температур  $219.8 - 217.5$  и поэтому не может находиться на изотерме  $221^\circ\text{C}$ .

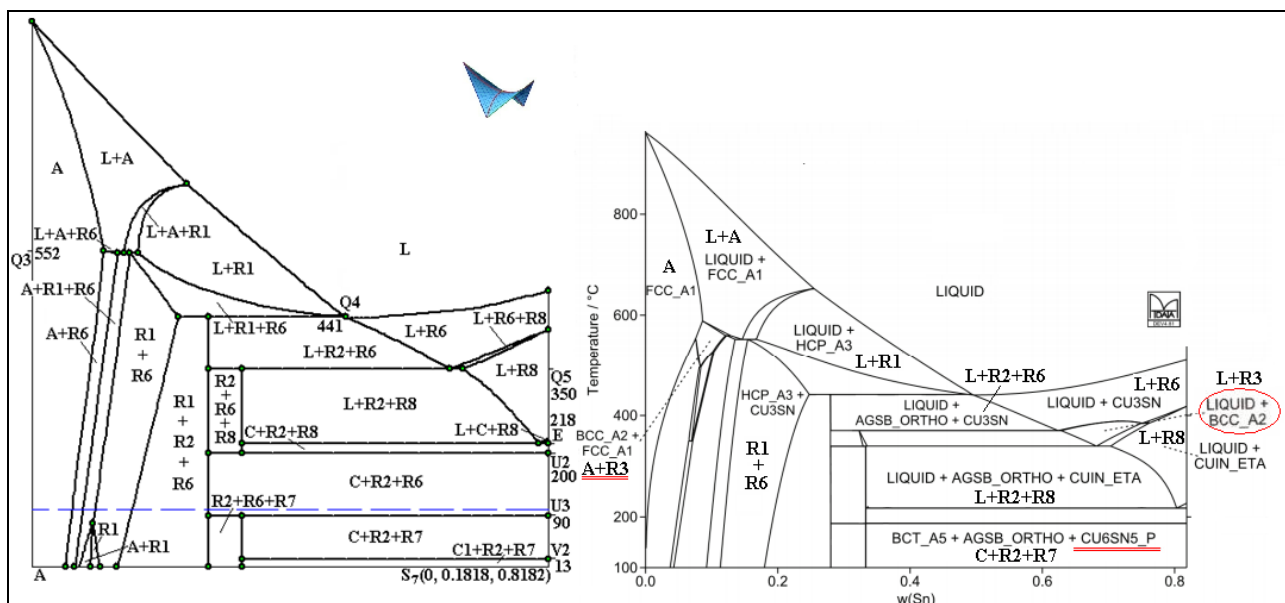


Рис.1. Изоплета  $A-S_7(0, 0.1818, 0.8182)$ . модель (слева) и Атлас [1] (справа)

При создании 3D компьютерной модели  $T - x - y$ -диаграммы системы Au-Bi-Sb сначала была построена простейшая модель, которую вместе с прототипом системы Bi-Sb с непрерывными рядами твердых растворов и бинадалью их распада образовали две эвтектические системы  $A-B$  и  $A-C$ . С ее помощью была обнаружена «потеря» двух поверхностей и двух фазовых областей [4] при описании  $T - x - y$ -диаграммы системы Au-Bi-Sb в Атласе [1].

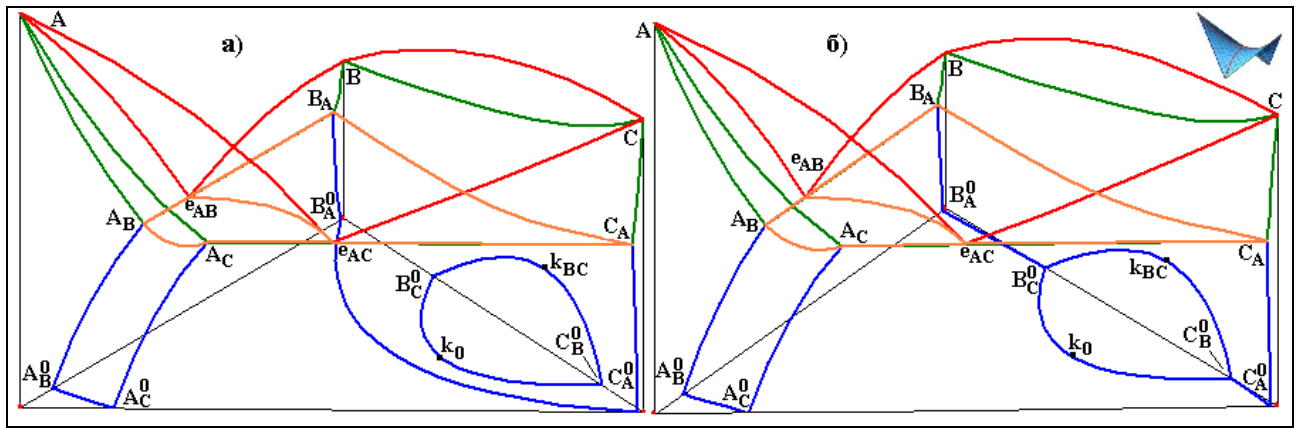
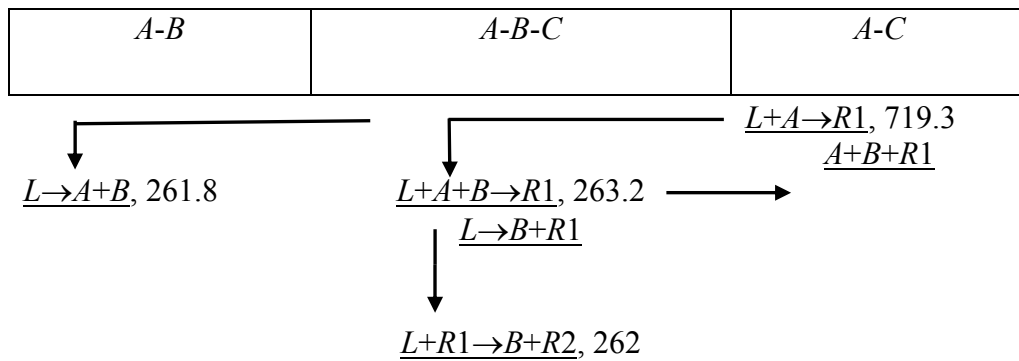


Рис. 2. Простейшая диаграмма с «правильной» (а) и «неправильной» (б) поверхностью сольвуса: кривые солидуса  $BB_A$  и  $CC_A$ , сольвуса  $B_A B_A^0$  и  $C_A C_A^0$  приближены к ребрам  $B$  и  $C$  призмы системы  $A-B-C = Au-Bi-Sb$

В таблице невариантных реакций Атласа для системы  $Ag-Bi-Sn=A-B-C$  буквой  $D$  обозначено вырождение квазиперитектической реакции  $L+R1 \rightarrow A+B$ , где  $R1$  – одно из двух бинарных инконгруэнтно плавящихся соединений в системе  $Ag-Sn$ .

Однако, согласно заданному в Атласе температурному ряду (таблица 1), реакции  $D$  предшествует перитектическая реакция  $L+A \rightarrow R1$ . После ее окончания начинаются моновариантные выделения двойных эвтектик  $L \rightarrow A+B$  и  $L \rightarrow B+R1$ , что формально соответствует не квазиперитектической  $L+R1 \rightarrow A+B$ , а перитектической реакции  $L+A+R1 \rightarrow B$ .

Таблица 1. Фрагмент схемы фазовых реакций системы  $Ag-Bi-Sn$  с температурным рядом  $A > p_{AR1} > p_{R1R2} > B > D > Q > e_{AB} > C > e_{CR2} > e_{BC} > E$



Если же воспользоваться приведенными в Атласе координатами вершин комплекса, соответствующих составам фаз  $D(0.038, 0.958, 0.004)$ ,  $A_D(0.913, 0.002, 0.085)$ ,  $B_D(0, 1, 0)$ ,  $R1_D(0.895, 0.003, 0.102)$ , то оказывается, что все решения  $x_1=0.017$ ,  $x_2=0.958$ ,  $x_3=0.025$  матричного уравнения

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & R1_1 \\ A_2 & B_2 & R1_2 \\ A_3 & B_3 & R1_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix},$$

в котором через  $D_i, A_i, B_i, R1_i$  ( $i=1..3$ ) обозначены, соответственно, координаты точек  $D, A_D, B_D, R1_D$ , удовлетворяют условию  $0 < x_i < 1$ , то есть точка  $D$  принадлежит треугольнику  $A_D B_D R1_D$ , а это говорит об эвтектическом характере невариантного превращения.

При вырождении жидкой фазы (как предполагается в Атласе) в реакции  $L+R1 \rightarrow A+B$  точка  $D$  попала бы на отрезок  $A_D B_D$ , и четырехфазное превращение стало бы трехфазным  $L \rightarrow A+B$  в присутствии пассивной фазы  $R1$ . Однако  $D$  не принадлежит отрезку  $A_D B_D$ . Следовательно, эта фазовая реакция требует дополнительного изучения и уточнения параметров всех фаз, участвующих, как в этой реакции, так и в связанных с ней моновариантных реакциях.

По данным Атласа  $T - x - y$ -диаграмм по бессвинцовым припоям [1] (бинарные системы,  $x - y$ -проекция ликвидуса, таблица невариантных реакций с участием расплава, 2 изотермы и 2 изоплеты) построена 3D компьютерная модель  $T - x - y$ -диаграммы системы In-Sn-Zn (рис. 3). Она состоит из 85-ти поверхностей (по 5 – ликвидуса и солидуса, 18 – сольвуса, 39 – линейчатых поверхностей, 2 – трансуса, 16 горизонтальных плоскостей, соответствующих четырем комплексам невариантных превращений  $Q1$ :  $L+B \rightarrow C+R2$ ,  $Q2$ :  $L+A \rightarrow C+R1$ ,  $E$ :  $L \rightarrow C+R1+R2$  и полиморфному превращению олова (Sn=B):  $B \rightarrow B1+C+R2$ ) и 34-х фазовых областей (5 двухфазных  $L+I$ , 6 однофазных  $I$ , 7 трехфазных  $L+I+J$ , 10 двухфазных  $I+J$ , 6 трехфазных  $I+J+K$ , где  $I, J, K=A, B, C, R1, R2$ ). Для учета аллотропии олова построены 2 поверхности трансуса, 10 – сольвуса, а также 12 линейчатых поверхностей, которые продолжаютя от  $0^\circ\text{C}$  вниз по температуре.

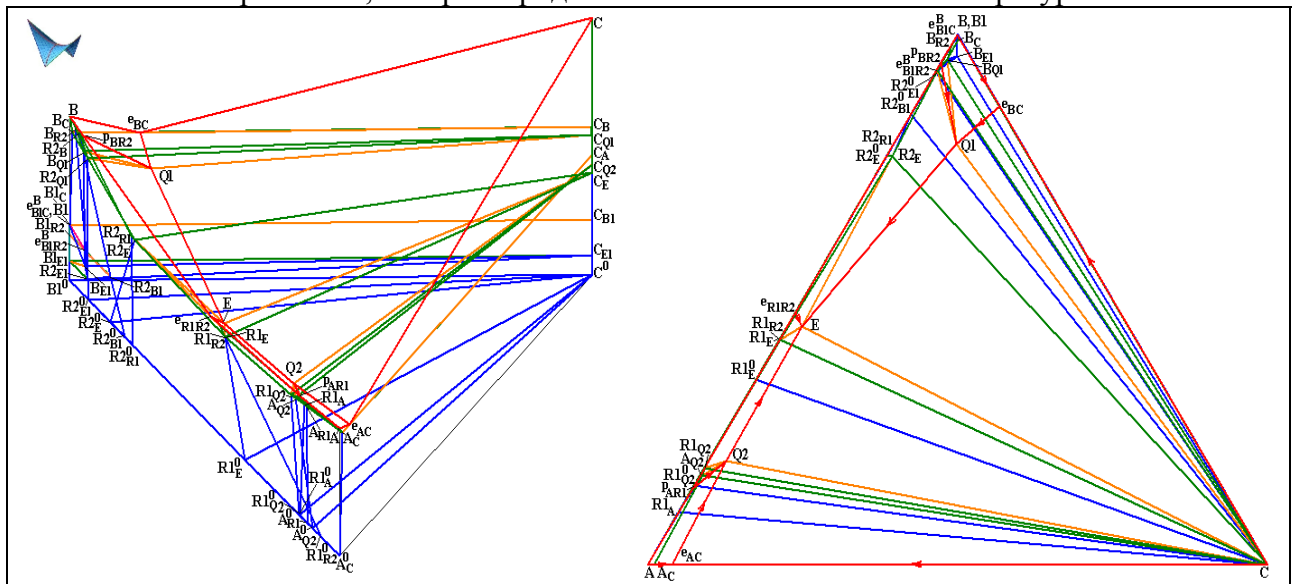
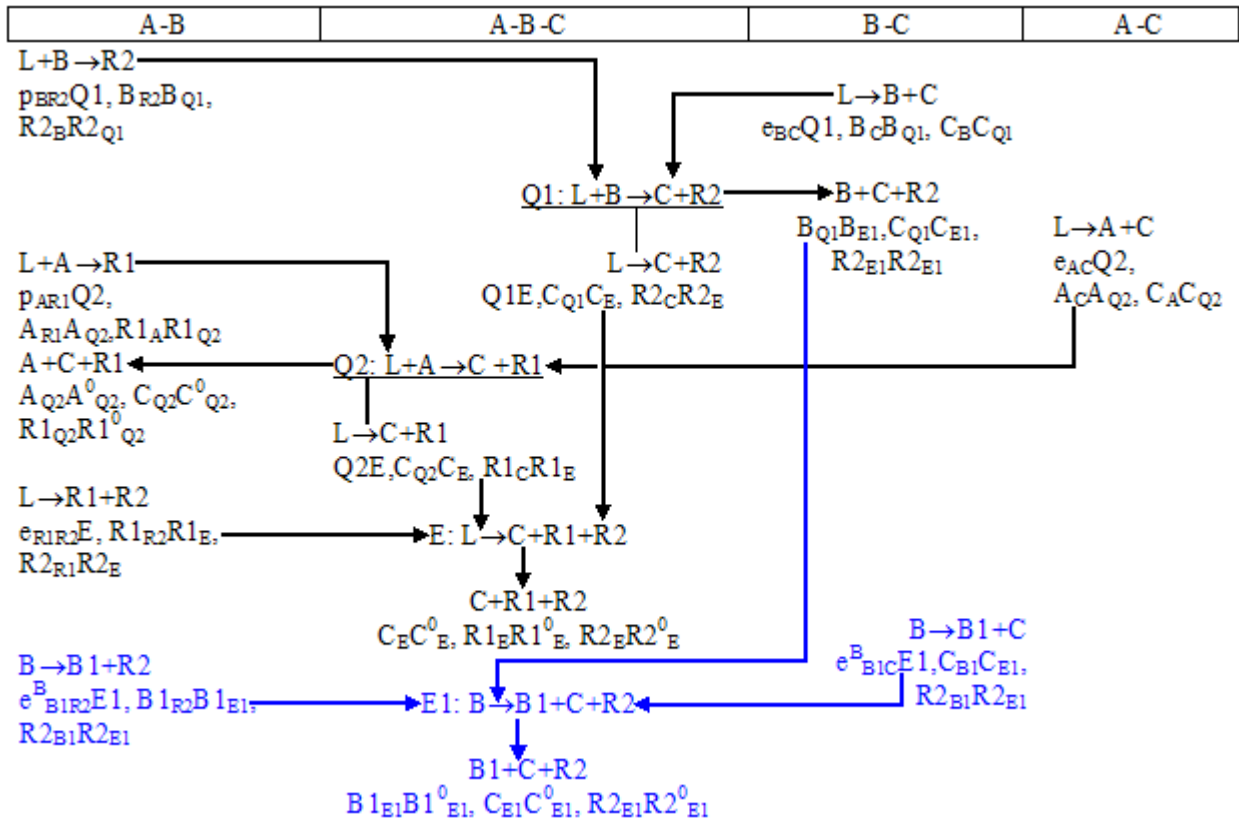


Рис. 3. Трехмерная компьютерная модель системы In-Sn-Zn (слева) и ее  $x - y$ -проекция (справа)

Дана схема (табл. 2) моно- и невариантных состояний системы In-Sn-Zn, где синим цветом выделены реакции, связанные с полиморфизмом олова ( $B=Sn$ ). Возле всех трехфазных реакций подписаны траектории изменения составов фаз, которые участвуют в этих фазовых реакциях.

**Таблица 2.** Схема моно- и невариантных состояний системы In-Sn-Zn,  $C > B > p_{BR2} > e_{BC} > Q1 > A > e_{AC} > p_{AR1} > Q2 > e_{R1R2} > E > B1 > e^B_{B1C} > e^B_{B1R2} > E1^*$



\* Синим цветом выделены реакции, связанные с полиморфизмом олова ( $B=Sn$ )

Адекватность реконструкции диаграммы подтверждает совпадение изотерм (рис. 4) и изоплет (рис. 5) Атласа [1] и модели.

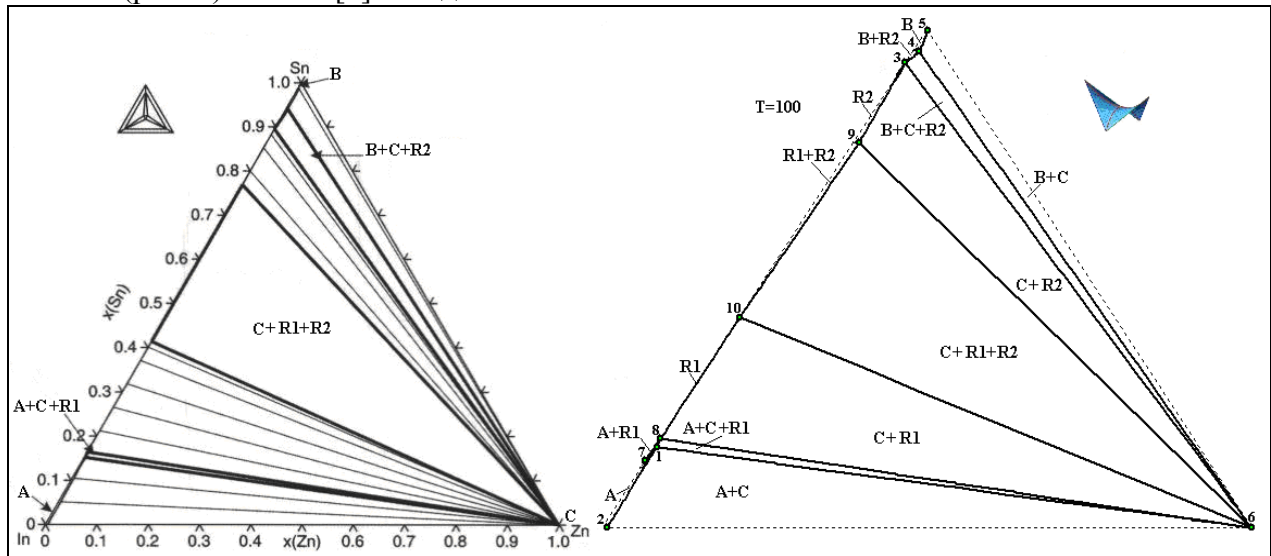


Рис. 4. Изотермический разрез  $T=100^{\circ}C$  Атласа (слева) и модели (справа)

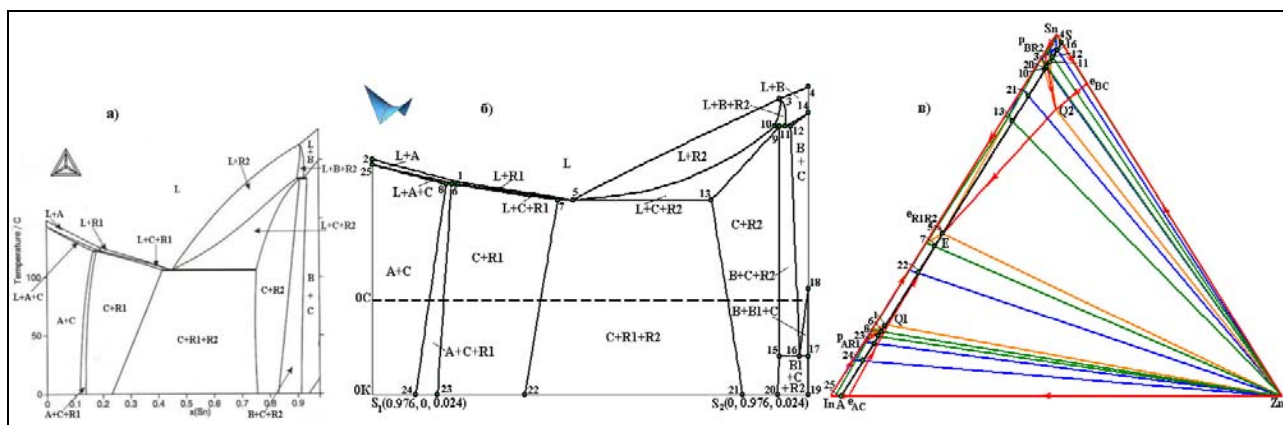


Рис. 5. Изоплета  $S_1(0, 0.976, 0)S_2(0, 0.976, 0)$  (вблизи или через точку  $E$ ) Атласа (а) и модели (б), ее расположение на  $x - y$ -проекции (в)

## Литература

1. Dinsdale A., Watson A. et al., Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. Czech Rep., Brno: Vydavatelstvi KNIHAR. 2008. V. 1. 289 p.
2. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Nasrulin E.R. Crystallography Reports. 2009. V. 54. № 7. P. 1289 – 1299.
3. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 101. № 1. P. 25 – 31.
4. Сумкина О.Г., Луцык В.И., Воробьева В.П. Сб. докл. II Межд. научной конференции “Химическая термодинамика и кинетика”. Украина. Донецк: ГВНЗ ДонНТУ. 2012. С. 132 – 133.