ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СМЕНЫ ТИПА ТРЕХФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti-Ir-Ru

В.И. Луцык, В.П. Воробьева

Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

Построена компьютерная модель Т-х-у диаграммы системы Ti-Ir-Ru, которая состоит из 75-ти поверхностей и 32-х фазовых областей. Для обнаруженного ранее экспериментально изменения типа трехфазного превращения определены температурные и концентрационные границы эвтектического и перитектического фрагментов. Выявлены эффекты смены типа фазовых превращений еще в двух трехфазных областей с расплавом и во всех трехфазных областях в субсолидусе.

Ключевые слова: Титан, иридий, рутений, эвтектико-перитектическое превращение, эвтектико-перитектоидное превращение, фазовая диаграмма

Computer model of the T-x-y diagram of system Ti-Ir-Ru which consists of 75 surfaces and 32 phase regions is constructed. For the 3-phase region with phase reaction type change, known from experimental investigation, temperature and concentration conditions for eutectic and peritectic fragments are defined. Additional effects of phase transformation type change in two three-phase regions with melt and in all three-phase regions in subsolidus are revealed.

Key words: Titanium, iridium, ruthenium, eutectic-peritectic transformation, eutectoid-peritectoid transformation, phase diagram

Ввеление

При компьютерном конструировании материалов необходимо улавливать нюансы формирования микроструктуры. К ним относится и смена типа трехфазного превращения. Ранее были выявлены противоречия в существовавших способах определения температурно-концентрационных условий изменения типов трехфазных превращений [1-4] и разработаны алгоритмы расчета и отображения вертикальных (для заданного состава) и горизонтальных (для изотерм на вертикальных разрезах) материальных балансов для анализа условий смены эвтектического превращения на перитектическое, эвтектоидного на перитектоидное, монотектического на синтектическое,и наоборот [5].

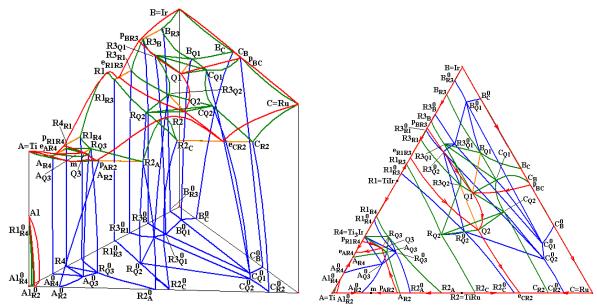


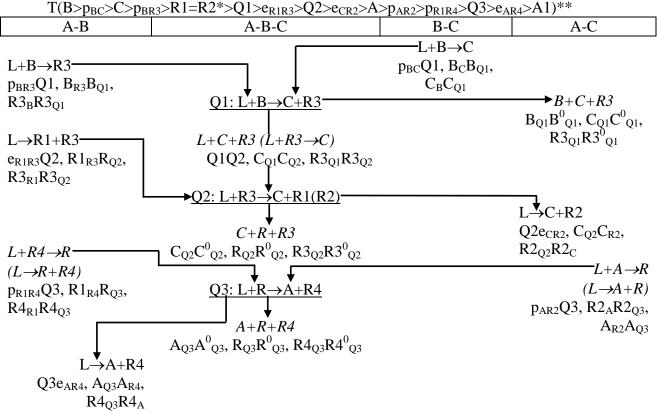
Рис. 1. Т-х-у диаграмма Ti-Ir-Ru с соединениями R1=TiIr= δ =R, R2=TiRu= δ =R (R1 и R2 образуют непрерывный твердый раствор), R3=TiIr₃= ϵ , R4=Ti₃Ir= γ и ее х-у проекция

В системах Zr-Ru-Ir [6] и Ti-Ir-Ru [7] обнаружены трехфазные области со сменой знака приращения массы одной из материальных точек. Так, в системе Ti-Ir-Ru эвтектическая реакция $L\rightarrow \varepsilon+Ru$ ($\varepsilon=TiIr_3$) меняется на перитектическую $L+\varepsilon\rightarrow Ru$ [7]. Более подробную информацию о таких процессах дает компьютерная модель T-x-у диаграммы, построенная по экспертным данным [7-8] (рис. 1).

Компьютерная модель Т-х-у диаграммы Ti-Ir-Ru

Для расшифровки геометрического строения и компактного описания Т-х-у диаграммы удобно использовать схемы моновариантных состояний (трехфазных областей), полученные приписыванием траекторий изменения составов фаз к записям трехфазных превращений в традиционных табулированных схемах реакций [9]. Они позволяют прогнозировать геометрическую структуру диаграммы и рассчитывать количество фазовых областей и поверхностей с указанием их типа (горизонтальные и вертикальные плоскости, линейчатые и нелинейчатые поверхности).

Таблица 1. Схема моновариантных состояний (трехфазных областей) системы Ti-Ir-Ru с температурным рядом (рис. 1)



^{*} Бинарные соединения R1 и R2 образуют твердый раствор R=R1(R2)

Согласно такой схеме (табл. 1) для системы Ti-Ir-Ru, ее T-х-у диаграмма состоит из 75-ти поверхностей, куда входят по 6 сопряженных поверхностей ликвидуса и сольвуса, 16 сольвусов, две поверхности трансуса, между которыми сосуществуют две полиморфные модификации титана (A+A1), 33 линейчатые поверхности и 3 инвариантных комплекса, каждый из которых разбивается на 4 симплекса. Поверхности ограничивают 32 фазовые области, в том числе 6 двухфазных с расплавом L+I (I=A, B, C, R, R3, R4), 6 однофазных I, 8 трехфазных с расплавом L+I+J, 8 двухфазных I+J, аллотропная двухфазная область A+A1 и три субсолидусные области I+J+K.

Смена знака приращения массы одной из материальных точек трехфазной области

В области $L+\alpha+\beta$ возможны реакции $L\to\alpha+\beta$, $L+\beta\to\alpha$, $L+\alpha\to\beta$, в которых знак приращения доли жидкой фазы $\Delta m_L<0$ неизменен, а знаки Δm_α и Δm_β зависят от типа реакции и могут измениться в процессе кристаллизации. Необходимо определить соответствующие фазовым реакциям концентрационные и температурные границы.

^{**} Курсивом выделены трехфазные области со сменой типа фазового превращения

Для тех составов (центров масс) G трехфазной области T- z_1 - z_2 диаграммы с T_e > T_p (рис. 2, a), в которых наблюдается переход от реакции $L \to \alpha + \beta$ к реакции $L + \beta \to \alpha$, знак приращения массы Δm_B меняется с положительного на отрицательный. При смене знака $\Delta m_{\rm B}$ трехфазное превращение становится двухфазным $L \! \to \! \alpha$ (в присутствии индифферентной третьей фазы β).

Два состояния центра масс $G(g_1, g_2, g_3)$ при температурах T_1 и T_2 характеризуют неизменные исходные координаты: $g_i = \alpha_{1i} m_{\alpha 1} + \beta_{1i} m_{\beta 1} + L_{1i} m_{L1} = \alpha_{2i} m_{\alpha 2} + \beta_{2i} m_{\beta 2} + L_{2i} m_{L2}$, $i=\overline{1,3}$, выражаемые через конодные треугольники $\alpha_1\beta_1L_1$ при T_1 : $\alpha_1(\alpha_{11},\,\alpha_{12},\,\alpha_{13}),\,\beta_1(\beta_{11},\,\alpha_{12},\,\alpha_{13})$ $\beta_{12},$ β_{13}), $L_1(L_{11},$ $L_{12},$ $L_{13})$ и $\alpha_2\beta_2L_2$ при T_2 : $\alpha_2(\alpha_{21},$ $\alpha_{22},$ $\alpha_{23})$, $\beta_2(\beta_{21},$ $\beta_{22},$ $\beta_{23})$, $L_2(L_{21},$ $L_{22},$ $L_{23})$ (рис. 2, б). Так как $m_{L1}+m_{\alpha 1}+m_{\beta 1}=1$ и $m_{L2}+m_{\alpha 2}+m_{\beta 2}=1$, то массовые доли фаз, на которые раскладывается центр масс G, преобразуются в:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \beta_{11} & L_{11} \\ \alpha_{12} & \beta_{12} & L_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{\alpha 1} \\ m_{\beta 1} \\ 1 - m_{\alpha 1} - m_{\beta 1} \end{pmatrix} \mathbf{u} \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{21} & \beta_{21} & L_{21} \\ \alpha_{22} & \beta_{22} & L_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{\alpha 2} \\ m_{\beta 2} \\ 1 - m_{\alpha 2} - m_{\beta 2} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

откуда

$$m_{\alpha 1} = \frac{(g_1 - L_{11})(\beta_{12} - L_{12}) - (g_2 - L_{12})(\beta_{11} - L_{11})}{d_1}, \qquad (2)$$

$$m_{\alpha 1} = \frac{(g_1 - L_{11})(\beta_{12} - L_{12}) - (g_2 - L_{12})(\beta_{11} - L_{11})}{d_1},$$

$$m_{\alpha 2} = \frac{(g_1 - L_{21})(\beta_{22} - L_{22}) - (g_2 - L_{22})(\beta_{21} - L_{21})}{d_2},$$
(2)

$$m_{\beta 1} = \frac{(\alpha_{11} - L_{11})(g_2 - L_{12}) - (\alpha_{12} - L_{12})(g_1 - L_{11})}{d_1}, \tag{4}$$

$$m_{\beta 1} = \frac{(\alpha_{11} - L_{11})(g_2 - L_{12}) - (\alpha_{12} - L_{12})(g_1 - L_{11})}{d_1},$$

$$m_{\beta 2} = \frac{(\alpha_{21} - L_{21})(g_2 - L_{22}) - (\alpha_{22} - L_{22})(g_1 - L_{21})}{d_2},$$
(5)

где d_1 =(α_{11} - L_{11})(β_{12} - L_{12})-(α_{12} - L_{12})(β_{11} - L_{11}), d_2 =(α_{21} - L_{21})(β_{22} - L_{22})-(α_{22} - L_{22})(β_{21} - L_{21}).

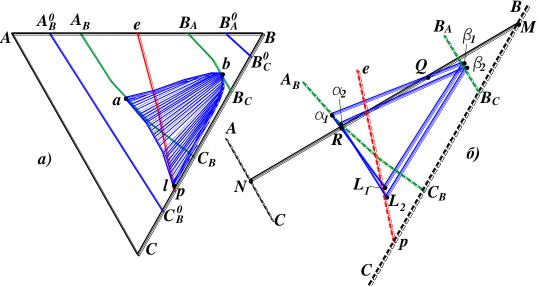


Рис. 2. Концентрационная проекция поверхности Δm_{β} =0 (a) и расчет образующего ее отрезка RQ через конодные треугольники $\alpha_1\beta_1L_1$ при T_1 и $\alpha_2\beta_2L_2$ при T_2 (б)

Если в составе G при температуре T_1 происходит смена знака приращения фазы β , то условие $\Delta m_8 = m_{81} - m_{82} = 0$ с помощью выражений (4) и (5) приводит к уравнению

$$b_1g_1+b_2g_2+b_3=0,$$
 (6)

в котором $b_1 = (\alpha_{22} - L_{22})/d_2 - (\alpha_{12} - L_{12})/d_1$, $b_2 = (\alpha_{11} - L_{11})/d_1 - (\alpha_{21} - L_{21})/d_2$, $b_3 = (L_{11}\alpha_{12} - L_{12}\alpha_{11})/d_1 + (L_{22}\alpha_{21} - L_{21}\alpha_{22})/d_2$. (Аналогичные (6) выражения можно получить и для других пар координат: g_1 - g_3 и g_2 - g_3).

Уравнение (6) описывает горизонтальную прямую при T_1 , но физический смысл имеет только та ее часть, которая принадлежит трехфазной области. Формально при g_1 =0 эта прямая пересекает сторону BC в точке $M(0, -b_3/b_2, 1+b_3/b_2)$, при g_2 =0 - сторону AC в точке $N(-b_3/b_1, 0, 1+b_3/b_1)$. Отрезок MN пересекает две из трех сторон треугольника $\alpha_1\beta_1L_1$ в точках $R=\alpha_1L_1\cap MN$ и $Q=\alpha_1\beta_1\cap MN$ (или $S=\beta_1L_1\cap MN$). Из полученных отрезков RQ (RS) формируется линейчатая поверхность двухфазной реакции abl (поверхность смены знака приращения массы фазы β). Она разбивает область $L+\alpha+\beta$ на эвтектическую ($\Delta m_{\alpha}>0$, $\Delta m_{\beta}>0$) и перитектическую ($\Delta m_{\alpha}>0$, $\Delta m_{\beta}<0$) части (рис. 2, a).

При подстановке в уравнение (6) координат α_{11} и α_{12} вершины α_1 конодного треугольника отрезок RQ стягивается в точку а, которая принадлежит кривой A_BC_B при температуре T_α . При аналогичной подстановке координат L_{11} , L_{12} и β_{11} , β_{12} отрезки RQ (или RS) тоже превращаются в соответствующие точки: l ер при T_L и b в B_AB_C при B_A при три важные для трехфазной области точки определяют температурные границы смены знака A_B . При B_A конодный отрезок B_A сливается с касательной к B_A в точке B_A

При анализе условий
$$\Delta m_{\alpha} = m_{\alpha 1} - m_{\alpha 2} = 0$$
 выражения (2) и (3) приводят к уравнению:
$$a_1 g_1 + a_2 g_2 + a_3 = 0, \tag{7}$$
 где $a_1 = (\beta_{12} - L_{12})/d_1 - (\beta_{22} - L_{22})/d_2$, $a_2 = (\beta_{21} - L_{21})/d_2 - (\beta_{11} - L_{11})/d_1$,
$$a_3 = (L_{12}\beta_{11} - L_{11}\beta_{12})/d_1 + (L_{21}\beta_{22} - L_{22}\beta_{21})/d_2.$$

С помощью этого уравнения можно построить образующие отрезки и сформировать из них поверхность Δm_{α} =0, соответствующую двухфазному превращению $L \rightarrow \beta$ в присутствии фазы α . Оценить границы поверхности можно подстановкой в (7) вместо g_i координат β_{1i} , L_{1i} , α_{1i} вершин соответствующего конодного треугольника $\alpha_1\beta_1L_1$. В результате на линиях B_AB_C , ер и A_BC_B будут зафиксированы предельные положения поверхности двухфазной реакции при таких температурах, когда конодный отрезок β_1L_1 : 1) совпадает с касательной к B_AB_C , 2) сливается с касательной к ер, 3) параллелен касательной к A_BC_B . Если отрезки $M(0, -a_3/a_2, 1+a_3/a_2)N(-a_3/a_1, 0, 1+a_3/a_1)$ не пересекают ни один из конодных треугольников $\alpha_i\beta_iL_i$, значит поверхность Δm_{α} =0 для конкретной трехфазной области физического смысла не имеет.

В некоторых типах фазовых диаграмм кривизна направляющих линий и ориентация образующих отрезков могут быть таковыми, что физический смысл имеют обе поверхности двухфазной реакции: $\Delta m_{\alpha} = 0$ и $\Delta m_{\beta} = 0$. Тогда эти поверхности разбивают фазовую область не на два, а на три фрагмента: два перитектических ($\Delta m_{\alpha} < 0$, $\Delta m_{\beta} > 0$) и ($\Delta m_{\alpha} > 0$, $\Delta m_{\beta} < 0$) и эвтектический ($\Delta m_{\alpha} > 0$, $\Delta m_{\beta} > 0$) между ними.

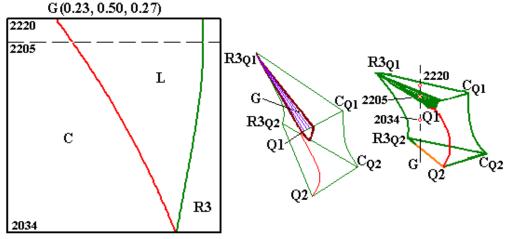


Рис. 3. Смена реакции L+ ε \rightarrow Ru на L \rightarrow Ru+ ε в сплаве G при Δ m_{R3}=0 (2202.5°C)

Трехфазные области со сменой типа реакции в системе диаграммы Ti-Ir-Ru

Согласно компьютерной модели (рис. 1) и вертикальному матбалансу (рис. 3) в сплаве G с координатами z_1 =0,23, z_2 =0,50 и z_3 =0,27 нулевому приращению массовой доли пассивной в этот момент фазы R3 соответствует двухфазная поверхность L \rightarrow C, существующая в интервале 2187-2220°C.

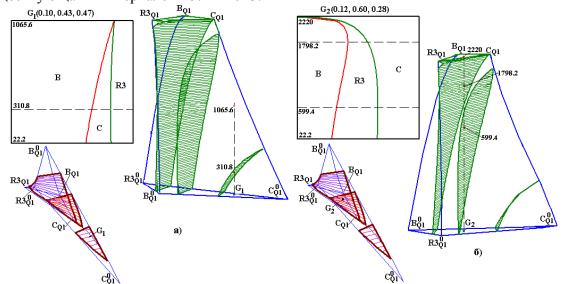


Рис. 4. Смена реакций: с $B \rightarrow C+R3$ ($Ir \rightarrow Ru+\epsilon$) на $B+R3 \rightarrow C$ (сплав G_1 , $\Delta m_{R3}=0$) (а) и с $C \rightarrow B+R3$ на $B+C \rightarrow R3$, а затем на $B \rightarrow C+R3$ (сплав G_2 , $\Delta m_B=0$ и $\Delta m_C=0$) (б)

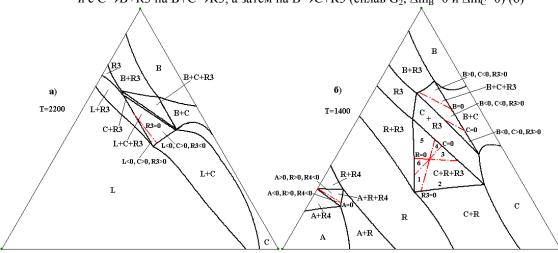


Рис. 5. Разрезы $T_{Q2} < T = 2200^{\circ} < T_{Q1}$ и $T = 1400^{\circ} < T_{Q3}$ (в области C + R + R3: 1 - C > 0, R < 0, R3 > 0; 2 - C > 0, R < 0, R3 < 0; 3 - C > 0, R > 0, R3 < 0; 4 - C < 0, R > 0, R3 < 0; 5 - C < 0, R > 0, R3 > 0; 6 - C < 0, R < 0, R3 > 0; не показан переход II рода с областью $\delta + \delta$ ')

Также изменяются типы реакций с L+R4 \rightarrow R (L+ $\gamma\rightarrow\delta$) на L \rightarrow R+R4 (L $\rightarrow\delta$ + γ) и с L+A \rightarrow R (L+Ti $\rightarrow\delta$) на L \rightarrow A+R (L \rightarrow Ti+ δ). С помощью компьютерной модели определены температурные границы существования поверхностей двухфазных реакций: Δ m_A=0 в области L+A+R в интервале 1465°C=T_{Q3}<T<1552°C и Δ m_{R3}=0 в области L+R+R4 при температурах 1465°C=T_{Q2}<T<1497°C.

Смена типа реакции имеет место и во всех трех субсолидусных трехфазных областях. Реакция $A+R4\rightarrow R$ ($Ti+\gamma\rightarrow\delta$) сменяется реакцией $R4\rightarrow A+R$ ($\gamma\rightarrow Ti+\delta$). Область B+C+R3 ($Ir+Ru+\epsilon$) разбивается тремя поверхностями двухфазных реакций на 4 части. Справа идет реакция $B+R3\rightarrow C$ ($Ir+\epsilon\rightarrow Ru$), в соседней – $B\rightarrow C+R3$ ($Ir\rightarrow Ru+\epsilon$), далее - $B+C\rightarrow R3$ ($Ir+Ru\rightarrow \epsilon$) и затем - $C\rightarrow B+R3$ ($Ru\rightarrow Ir+\epsilon$). Поверхность $\Delta m_{R3}=0$ смены реак-

ции В \rightarrow C+R3 (Ir \rightarrow Ru+ ϵ) на В+R3 \rightarrow C (Ir+ $\epsilon\rightarrow$ Ru) располагается ниже изотермы 1400°C (рис. 4,б). Область C+R+R3 (Ru+ δ + ϵ) обладает тоже тремя поверхностями двухфазных реакций Δ m_C=0, Δ m_R=0 и Δ 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.

Следы поверхностей двухфазных реакций присутствуют на изо- и политермических разрезах, как, например, на изотерме 1400° C (рис. 5,б). Штриховыми линиями показано, как сечения этих поверхностей разбивают изотермы трехфазных областей на фрагменты с различными знаками приращений массовых долей сосуществующих фаз. Например, на изотерме 1400° C области B+C+R3 присутствуют следы от сечения двух из трех поверхностей двухфазных реакций: $\Delta m_B=0$ и $\Delta m_C=0$, а третья поверхность $\Delta m_{R3}=0$ находится ниже 1400° C. Изотерма разбивается на три области: в крайних идут эвтектоидные превращения $C\to B+R3$ ($\Delta m_B>0$, $\Delta m_C<0$, $\Delta m_{R3}>0$) и $B\to C+R3$ ($\Delta m_B<0$, $\Delta m_C>0$, $\Delta m_{R3}>0$), а между ними - перитектоидное $B+C\to R3$ ($\Delta m_B<0$, $\Delta m_C<0$, $\Delta m_{R3}>0$). Эта же область на политермическом разрезе следом от сечения поверхности $\Delta m_{R3}=0$ разделяется на эвтектоидную $B\to C+R3$ ($\Delta m_B<0$, $\Delta m_C>0$, $\Delta m_{C3}>0$) и перитектоидную $B+R3\to C$ ($\Delta m_B<0$, $\Delta m_C>0$, $\Delta m_{C3}>0$).

На восстановленных по исходным данным разрезах, например, при 1400° С (рис. 5,б) нет сечений поверхности Δm_{R3} =0 области L+C+R3, потому что она находится в интервале температур 2187° С<T< 2220° С= T_{Q1} . Поэтому построен еще один изотермический разрез при 2200° С, пересекающий поверхность Δm_{R3} =0 (рис. 5,а).

Конструирование структуры гетерогенного материала при смене знака приращения одной из масс трехфазной области

Изменение типа трехфазной реакции с эвтектической на перитектическую со сменой знака приращения массы одной из твердых фаз оказывает влияние на состав формируемой микроструктуры [10].

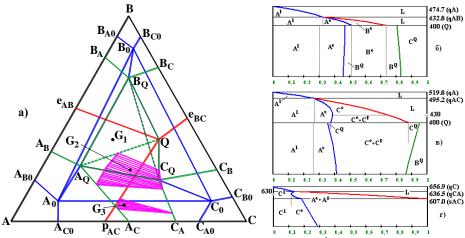


Рис. 6. Система (а) с конкуренцией эвтектических A^e и первичных A^1 кристаллов в реакции $L+A \rightarrow B^Q + C^Q$ (б) и двумя сменами типа трехфазной реакции: $L \rightarrow A^e + C^e$ на $L+A \rightarrow C^p$ (в) и $L+C \rightarrow A^p$ на $L \rightarrow A^e + C^e$ (г)

Смене типа трехфазного превращения соответствуют поверхности (рис. 6,а) двухфазной реакции при индифферентном поведении третьей фазы: $L \rightarrow A$ при $\Delta m_C = 0$ (рис. 6,в) и $L \rightarrow C$ при $\Delta m_A = 0$ (рис. 6,г). В первом случае охлаждаемый расплав G_2 (рис. 6,а) при прохождении трехфазной области сначала участвует в эвтектической реакции $L \rightarrow A^e + C^e$ с выделением двойной эвтектики, а затем ниже температуры 430^o выделившиеся до этого кристаллы A^e реагируют с расплавом по перитектической схеме и их

количество убывает, оставляя после себя смесь C^p+C^e . Во втором случае охлаждение расплава G_3 приводит к замене перитектической реакции $L+C \rightarrow A^p$ на эвтектическую, в результате чего в состав субсолидусной смеси входят кристаллы A двойного происхождения: A^p+A^e .

Один и тот же расплав может несколько раз проходить через такие стадии кристаллизации, которые требуют особенно пристального исследования формируемой микроструктуры. Так, например, в центре масс G_2 (рис. 6,а,в) после смены знака моновариантного приращения массы одной из фаз происходит нонвариантная перегруппировка фаз: количество первичных и эвтектических кристаллов А после взаимодействия с расплавом L уменьшается, а в состав затвердевшей гетерогенной смеси к мелкодисперсным образованиям C^p+C^e добавляются продукты нонвариантной перитектической реакции C^Q+B^Q .

Выводы

Компьютерная модель Т-х-у диаграммы может, кроме визуализации проекций и разрезов, фиксировать явления смены типа трехфазного превращения, определять его температурные границы, строить соответствующую поверхность двухфазного превращения. Каждая трехфазная область может иметь от одной до трех поверхностей двухфазных реакций. Следы от сечений этих поверхностей проявляются на изотермах и изоплетах.

Фазовые диаграммы — эффективный инструмент разработки новых материалов. Компьютерные технологии позволяют вести с их помощью дизайн микроструктур многокомпонентных гетерогенных материалов. Им соответствует разбиение фазовых областей на термодинамически неустойчивые фрагменты при проецировании геометрических элементов фазовой диаграммы в направлении концентрационного симплекса.

Литература

- 1. 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. Vol. 15. No. 2, 3. P. 174-178.
- 2. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
- 3. Hillert M. Criterion for Peritectic and Eutectic Reactions //J. of the Iron and Steel Institute. 1958. Vol. 189. P. 224-226; 1960. Vol. 195. P. 201-204.
- 4. Халдояниди К.А. Моделирование взаимных переходов перитектического и эвтектического равновесий в двойных и тройных системах //Журн. физ. химии. 2000. Т. 47, № 10. С. 1761-1764.
- 5. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Domains with the Reaction Type Change in the 3-Phase Regions of the Ternary Salt Systems //Molten Salts. Pennington (New Jersey): Electrochemical Society. Proceedings Volumes. 2004. Vol. 2004-24. P. 141-150.
- 6. Еременко В.Н., Хоружая В.Г., Штепа Т.Д. Строение сплавов и диаграмма фазовых равновесий системы Zr-Ru-Ir. II. Схема кристаллизации сплавов частичной системы Ru-ZrRu-ZrIr-Ir //Порошковая металлургия. 1985. № 5. С. 51-56.
- 7. Еременко В.Н., Хоружая В.Г., Штепа Т.Д. Фазовые равновесия в области кристаллизации сплавов системы Ti-Ru-Ir //Порошковая металлургия. 1987. № 11. С. 72-77.
- 8. Materials Science International Team MSIT, SpringerMaterials The Landolt-Börnstein Database (http://www.springermaterials.com/docs/info/10916070_53.html).
- 9. 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.
- 10. 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.