

Фазовые равновесия на ограничении системы Pb-Sn-Cd-Bi

В. И. Луцык, А. Э. Зеленая, Э. Р. Насрулин

Компьютерные модели Т-х-у диаграммам Pb-Sn-Cd и Pb-Sn-Bi использованы для проверки достоверности экспериментальных данных по политермическим разрезам. Для расчета материальных балансов в двухфазных областях применяется пропорциональное разбиение длин изотерм, на которых располагаются сопряженные составы. На концентрационном поле инвариантной четырехфазной реакции, завершающейся при недостатке расплава, выделены домены с избытками мелких эвтектических и крупных первичных кристаллов.

Ключевые слова: Фазовая диаграмма состояния, компьютерные модели Т-х-у диаграмм Pb-Sn-Cd и Pb-Sn-Bi, конкуренция разнородных кристаллов, сопряженные составы.

Computer models of T-x-y diagrams for Pb-Sn-Cd and Pb-Sn-Bi systems have been used to check the accuracy of experimental data on the isopleths. To calculate the material balances within the two-phase regions the proportional dividing of the isotherms length were made. Concentration field of invariant four-phase reaction with the lack of melt was interpreted as consisted of three fragments: with tiny eutectical crystals, with large primary crystals and with mixed type of crystals.

Keywords: Constitutional phase diagram, computer models of T-x-y diagrams Pb-Sn-Cd and Pb-Sn-Bi, competition of crystals with different dispersity, conjugate compositions.

Введение

Несмотря на поиск безсвинцовых припоев [1], остается актуальной задача исследования аналогичных материалов на основе свинца, обладающими пока лучшими физическими характеристиками и надежностью содержащих их электронных устройств. Компьютерные модели фазовых диаграмм (ФД) упрощают анализ избыточных и противоречивых данных по легкоплавким металлургическим системам и позволяют прогнозировать их топологические варианты с разложением соединений и вырождением поверхностей сольвуса при низких температурах.

Так, ФД системы Pb-Sn-Cd-Bi изначально рассматривалась как эвтектическая [2-3]. Позже ее стали представлять как содержащую инконгруэнтно плавящееся соединение Pb_3Bi [4-5]. Затем появились сообщения о его переменном составе [6]. В последние годы возникли противоречия и в трактовке ФД Pb-Sn-Bi и Pb-Sn-Cd [6-9]. Рассмотрим подробнее возможности компьютерной модели [10-11] при изучении ФД.

Модель фазовой диаграммы системы Cd-Sn-Pb

С 1907 по 1990 г. система трактовалась как эвтектическая [7]. После обнаружения фазы $R(\beta)$, образующейся по перитектической реакции $L+Sn$ и разлагающейся по эвтектоидной реакции на Cd и Sn при $130^\circ C$, дан новый вариант фазовой диаграммы [8]. В связи близким расположением точек диаграммы, анализ ее строения и разрезов затруднителен. Поэтому удобнее использовать модель схематичной диаграммы $A(Cd)-B(Sn)-C(Pb)$, где точки разнесены по координатам и температурам при сохранении топологического строения (рис. 1). Диаграмма сформирована четырьмя поверхностями ликвидуса (q_A, q_B, q_C, q_R) (табл. 1) и содержит промежуточную фазу R, примыкающую к грани $A(Cd)-B(Sn)$. Система характеризуется тремя инвариантными превращениями: квазиперитектическим $L(U)+B \rightarrow R+C$, эвтектическим $L(E) \rightarrow A+C+R$ и с разложением фазы R в субсолидусе $R(E1) \rightarrow A+B+C$, которым соответствуют три горизонтальные плоскости при температурах T_U, T_E и T_{E1} , соответственно. Твердофазная

Таблица 1

Контуры поверхностей диаграммы A(Cd)-B(Sn)-C(Pb)					
Символ	Контур	Символ	Контур	Символ	Контур
q _A	Ae ₃ Ee ₁	q _{AC}	Ace ₁ EA _E	s ^{r-1} _{BR}	R _B B _R B _U R _U
q _B	BpUe ₂	q _{AR}	Are ₃ EA _E	s ^r _{BC}	B _C C _B C _U B _U
q _C	Ce ₂ UEe ₁	q _{BR}	B _R B _U Up	s ^r _{CR}	R _U R _E C _E C _U
q _R	pUEe ₃	q _{BC}	UB _U B _C e ₂	v ^r _{AB}	B _{E1} A _{E1} A ⁰ _{E1} B ⁰ _{E1}
s _B	BB _C B _U B _R	q _{CA}	CAe ₁ EC _E	v ^r _{AC}	C _{E1} A _{E1} A ⁰ _{E1} C ⁰ _{E1}
s _C	CC _A C _E C _U C _B	q _{CB}	CBe ₂ UC _U	v ^{r-1} _{AC}	C _E C _{E1} A _{E1} A _E
s _R	RAReR _U R _B	q _{CR}	C _U C _E EU	v ^r _{AR}	A _E RE1A _{E1}
v _{BA}	B _A B _{E1} B ⁰ _{E1} B ⁰ _A	q _{RA}	RAe ₃ ER _E	v ^r _{BC}	B _{E1} C _{E1} C ⁰ _{E1} B ⁰ _{E1}
v _{BC}	B _C B _U B _{E1} B ⁰ _{E1} B ⁰ _C	q _{RB}	pR _B R _U U	v ^{r-1} _{BC}	B _U C _U C _{E1} B _{E1}
v _{BR}	B _R B _A B _{E1} B _U	q _{RC}	R _E R _U UE	v ^r _{BR}	B _U R _U E1B _{E1}
v _{CA}	CA _E C _{E1} C ⁰ _{E1} C ⁰ _A	s ^r _{AB}	A _B BA _B E1A _{E1}	v ^r _{CR}	R _E C _E C _{E1} E1
v _{CB}	C _B C _U C _{E1} C ⁰ _{E1} C ⁰ _B	s ^r _{AC}	A _C CA _C E _A E	v ^r _{RC}	R _U C _U C _{E1} E1
v _{CR}	C _U C _E C _{E1}	s ^r _{AR}	A _B RE1A _{E1}	h _E	A _E C _E R _E
v _{RA}	RA _E RE1R	s ^{r-1} _{AR}	A _R RA _R E _A E	h _{E1}	A _{E1} B _{E1} C _{E1}
v _{RB}	R _B RE1R _U	s ^r _{BR}	RB _A B _{E1} E1	h _U	B _U C _U R _U U
v _{RC}	RE _R UE1				

растворимость со стороны компонента A(Cd) вырождена на ребро призмы, поэтому в диаграмме присутствует только три солидуса s_B , s_C , s_R и девять сольвусов (v_{ij}), примыкающих по три к компонентам B и C, и соединению R (табл. 1, рис. 1).

В качестве начальных данных при построении модели диаграммы задаются координаты точек на контуре поверхностей, а для визуализации поверхностей использовался алгоритм заполнения прямолинейного контура треугольной черепицей [12-13]. Полученная модель изучается произвольными горизонтальными и вертикальными разрезами и диаграммами материального баланса. Сечения схематичной диаграммы обладают большей наглядностью, т.к. позволяют избежать близкого расположения линий разреза.

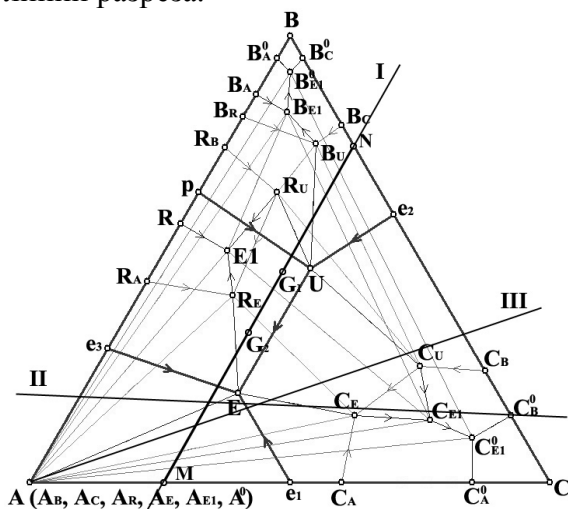


Рис. 1. Схематичная диаграмма системы A(Cd)-B(Sn)-C(Pb)

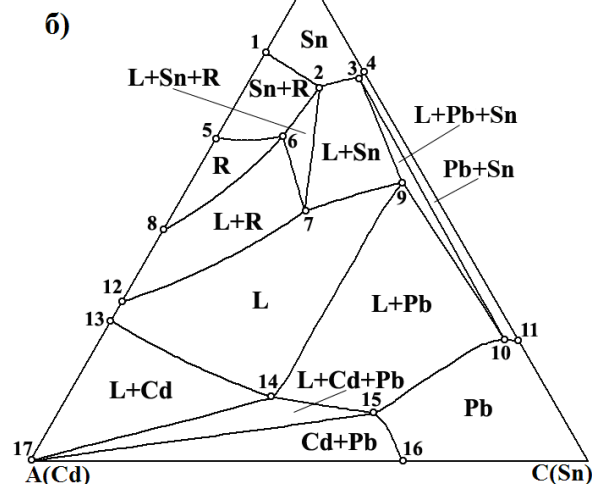
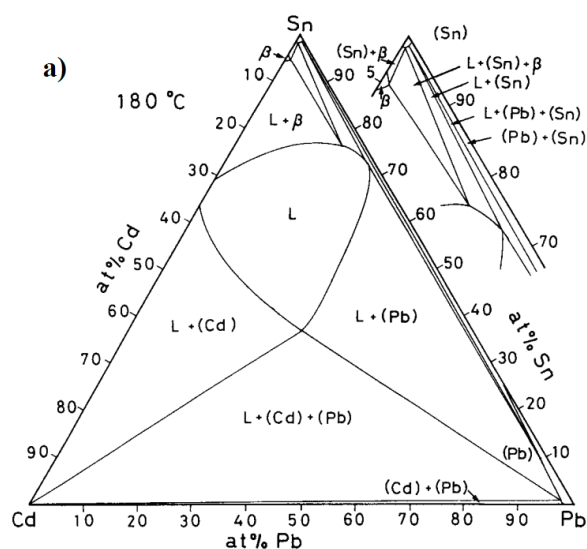


Рис. 2. Горизонтальный разрез реальной [8] (а) и схематичной диаграмм (б)

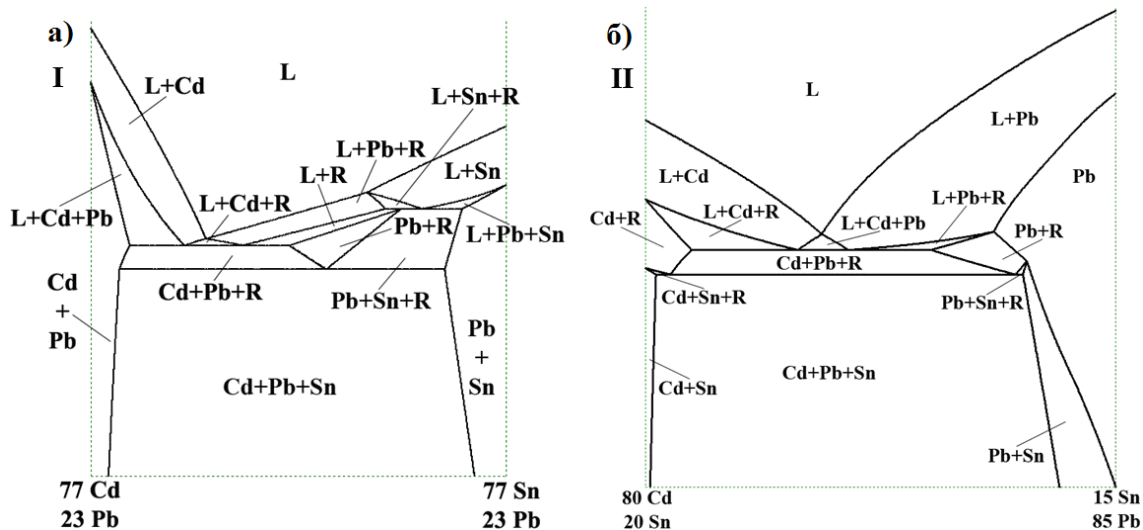


Рис. 3. Вертикальные разрезы I (а) и II (б) схематичной диаграммы (рис. 1)

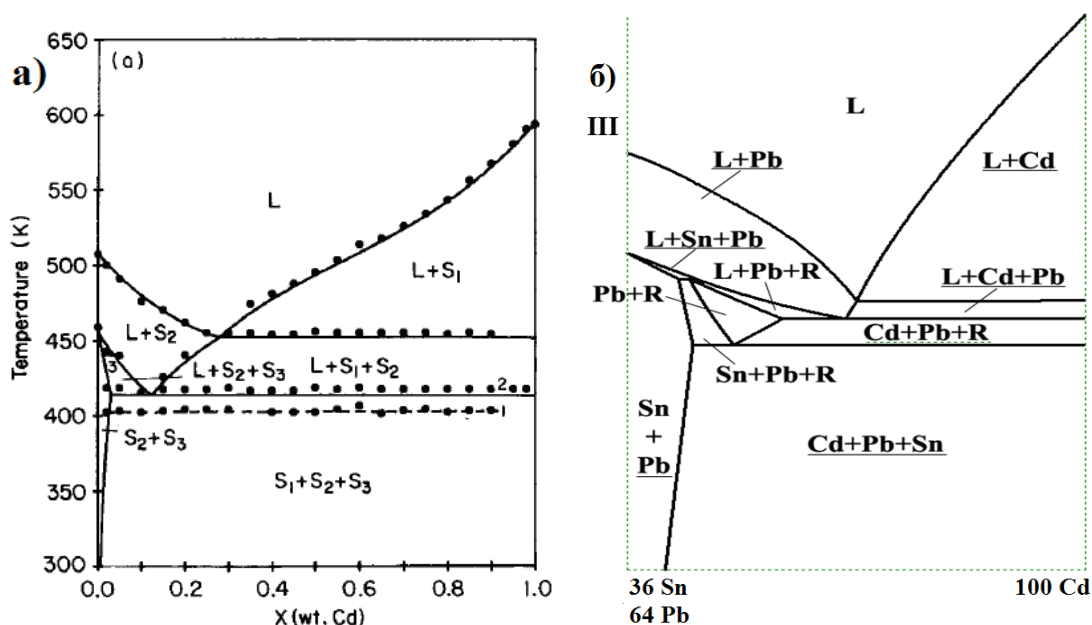


Рис. 4. Вертикальный разрез III (рис. 1) реальной [9] (а) и схематичной диаграммы Cd(S1)-Sn(S2)-Pb(S3) (б)

В частности, на горизонтальном разрезе реальной диаграммы при $T=180>T_U$ (рис. 2а) [8] фазовые области β , $Sn+\beta$, Sn , $L+Pb+Sn$, $Pb+Sn$ расположены близко друг к другу, что затрудняет их идентификацию, тогда как разрез схематичной диаграммы позволяет этого избежать (рис. 2б) (табл. 2).

Аналогичным образом могут быть расшифрованы и вертикальные разрезы изучаемой диаграммы (рис. 3).

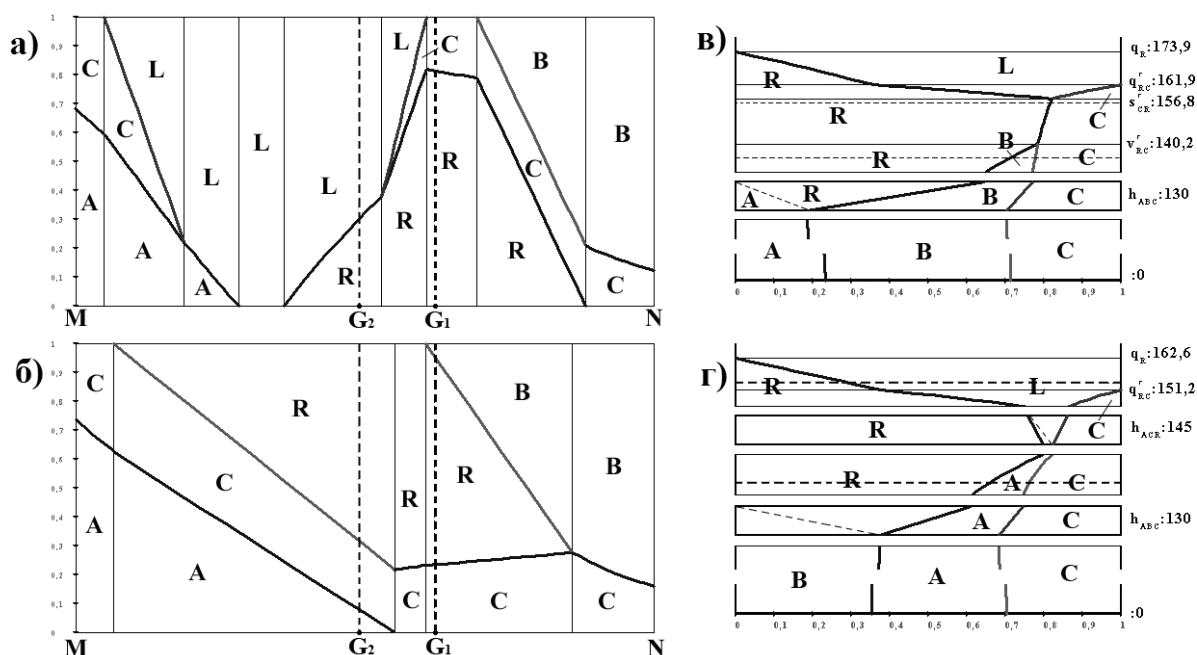
Пытаясь исправить впечатление от «эвтектического» вида вертикальных разрезов [7], рассчитанных им термодинамически и противоречащих результатам [8], W.Zhou [9] приводит новые экспериментальные

данные с фиксацией следов от пересечения плоскости неинвариантной реакции $R=A+B+C$ (рис. 4), но затрудняется в отображении границ всех фазовых областей.

На горизонтальных (рис. 5а-б) и вертикальных (рис. 5в-г) диаграммах материального баланса можно получить количественные закономерности строения фазовой диаграммы. Штриховые вертикальные линии на горизонтальных материальных балансах соответствуют центрам масс G_1 и G_2 (рис. 5а-б), а штриховые горизонтальные линии на вертикальных материальных балансах отвечают температурам 155° и 135° (рис. 5в-г).

Пересекаемые элементы горизонтального разреза при $T=180>T_U$ (рис. 2а)

Поверхности			Фазовые области		
Символ	Разрез линии	Точки	Символ	Поверхности	Точки
V_{BR}	$(B_R-B_A)(B_R-B_U)$	1-2	B	$V_{BC}, V_{BA}, V_{BR}, S_B$	1-2-3-4
S_B	$(B_R-B_U)(B_C-B_U)$	2-3	C	$V_{CA}, V_{CB}, V_{CR}, S_C$	11-10-15-16
V_{BC}	$(B_C-B_U)(B_C-B^0_C)$	3-4	A+C	$S^r_{AC}, V^{r-1}_{AC}, V^r_{AC}, V_{CA}$	16-15-17
S^{r-1}_{BR}	$(B_R-B_U)(R_B-R_U)$	2-6	B+C	$S^r_{BC}, V^{r-1}_{BC}, V^r_{BC}, V_{CB}, V_{BC}$	4-3-10-11
q^r_{BR}	$(B_R-B_U)(p-U)$	2-7	B+R	$S^r_{BR}, V^r_{BR}, S^{r-1}_{BR}, V_{RB}, V_{BR}$	1-2-6-5
q^r_{BC}	$(B_C-B_U)(U-e_2)$	3-9	R	$V_{RC}, V_{RA}, V_{RB}, S_R$	5-6-8
S^r_{BC}	$(B_C-B_U)(C_B-C_U)$	3-10	L+B+C	$S^r_{BC}, q^r_{CB}, q^r_{BC}, h_{BCU}$	3-9-10
V_{RB}	$(R_B-R_U)(R_B-R_U)$	5-6	L+A+C	$S^r_{AC}, q^r_{AC}, q^r_{CA}, h_{ACE}$	14-15-17
q^r_{RB}	$(R_B-R_U)(p-U)$	6-7	L+B+R	$S^{r-1}_{BR}, q^r_{RB}, q^r_{BR}, h_{BRU}$	2-6-7
S_R	$(R_B-R_U)(R_B-R_A)$	6-8	L+R	$q^r_{RA}, q^r_{RC}, q^r_{RB}, S_R, q_R$	8-6-7-12
q_B	$(p-U)(U-e_2)$	7-9	L+C	$q^r_{CA}, q^r_{CR}, q^r_{CB}, S_C, q_C$	9-10-15-14
q_R	$(p-U)(p-e_3)$	7-12	L+B	$q^r_{BR}, q^r_{BC}, S_B, q_B$	2-3-9-7
q^r_{CB}	$(U-e_2)(C_B-C_U)$	9-10	L+A	q^r_{AR}, q^r_{AC}, q_A	13-14-17
q_C	$(U-e_2)(E-e_1)$	9-14			
V_{CB}	$(C_B-C_U)(C_B-C^0_B)$	10-11			
q_A	$(R_{AB}-R_{AB}^0)(A-e_3)$	13-14			
q^r_{CA}	$(A-e_3)(C_A-C_E)$	14-15			
S_C	$(C_B-C_U)(C_A-C_E)$	10-15			
q^r_{AC}	$(A-e_3)(A_C-A_E)$	14-17			
V_{CA}	$(C_A-C_E)(C_A-C^0_A)$	15-16			
S^r_{AC}	$(C_A-C_E)(A_C-A_E)$	15-17			

Рис. 5. Диаграммы материального баланса при 155° (а), 135° (б) и для сплавов G_1 (в), G_2 (г) разреза MN (рис. 1) ($A \equiv \text{Cd}$, $B \equiv \text{Sn}$, $C \equiv \text{Pb}$)

Модель фазовой диаграммы системы Pb-Sn-Bi

Несмотря на имевшиеся сведения о термодинамической неустойчивости и разложении при -46° инконгруэнтно плавящегося соединения Pb_mBi_n , при построении фазовой диаграммы Pb-Sn-Bi [6] оно принято стабильным и при низких температурах,

тогда как тройное соединение разлагается. Диаграмма $\text{Pb(A)}\text{-Sn(B)}\text{-Bi(C)}$ (рис. 6) содержит бинарное R_1 и тройное R_2 инконгруэнтно плавящиеся соединения и характеризуется пятью нонвариантными равновесиями: вумя квазиперитектическими $L(Q_1)+A \rightarrow R_1+B$ и $L(Q_2)+R_1 \rightarrow R_2+B$, перитектическим $L(P)+R_1+C \rightarrow R_2$,

Символ	Контур	Символ	Контур	Символ	Контур
Q _A	Ae _{AB} Q1p _{AR1}	V _{R2B}	R2Q2R2 _E E0	S ^r _{R1R2}	R2Q2R1Q2R1pR2 _p
Q _B	Be _{AB} Q1Q2Ee _{BC}	V _{R2C}	R2 _E R2 _p E0	S ^r _{BC}	C _B B _C B _E C _E
Q _C	Ce _{BC} EPe _{CR1}	q ^r _{AB}	A _{BeAB} Q1A _{Q1}	S ^r _{CR2}	C _E R2 _E R2 _p C _p
Q _{R1}	p _{AR1} Q1Q2Pe _{CR1}	q ^r _{BA}	e _{AB} B _A B _{Q1} Q1	v ^r _{AB}	A _{Q1} B _{Q1} B ⁰ _{Q1} A ⁰ _{Q1}
Q _{R2}	Q2EP	q ^r _{AR1}	A _{R1} p _{AR1} Q1A _{Q1}	v ^r _{BR1}	B _{Q1} R1 _{Q1} R1 ⁰ _{Q1} B ⁰ _{Q1}
S _A	AA _B A _{Q1} A _{R1}	q ^r _{RIA}	R1 _{AP} p _{AR1} Q1R1 _{Q1}	v ^r _{AR1}	A _{Q1} R1 _{Q1} R1 ⁰ _{Q1} A ⁰ _{Q1}
S _B	BB _A B _{Q1} B _{Q2} B _E B _C	q ^r _{BR1}	B _{Q1} B _{Q2} Q2Q1	v ^{r-1} _{R1B}	B _{Q2} R1 _{Q2} R1 _{E0} B _{E0}
S _C	CC _B C _E C _p C _{R1}	q ^r _{BR2}	B _{Q2} B _E EQ2	v ^r _{BR2}	B _{Q2} R2 _{Q2} E0B _{E0}
S _{R1}	R1 _A R1 _{Q1} R1 _{Q2} R1 _p R1 _C	q ^r _{BC}	B _E B _C e _{BC} E	v ^r _{R1R2}	R1 _{Q2} R2 _{Q2} E0R1 _{E0}
S _{R2}	R2 _{Q2} R2 _p R2 _E	q ^r _{CB}	e _{BC} EC _E C _B	v ^r _{R2B}	B _E R2 _E E0B _{E0}
V _{AB}	A _B A _{Q1} A ⁰ _{Q1} A ⁰ _B	q ^r _{CR2}	C _E EPC _p	v ^{r-1} _{BC}	B _E C _E C _{E0} B _{E0}
V _{AR1}	A _{R1} A _{Q1} A ⁰ _{Q1} A ⁰ _{R1}	q ^r _{CR1}	C _p Pe _{CR1} C _{R1}	v ^r _{CR2}	R2 _E C _E C _{E0} E0
V _{BA}	B _A B _{Q1} B ⁰ _{Q1} B ⁰ _A	q ^r _{R1B}	R1 _{Q1} R1 _{Q2} Q2Q1	v ^{r-1} _{CR1}	C _p R1 _p R1 _{E0} C _{E0}
V _{BR1}	B _{Q1} B _{Q2} B _{E0} B ⁰ _{E0} B ⁰ _{Q1}	q ^r _{R1R2}	R1 _{Q2} R1 _p PQ2	v ^r _{R2R1}	R1 _p R2 _p E0R1 _{E0}
V _{BR2}	B _{Q2} B _E B _{E0}	q ^r _{R1C}	R1 _p R1 _C e _{CR1} P	v ^r _{R2C}	C _p R2 _p E0C _{E0}
V _{BC}	B _E B _C B ⁰ _C B ⁰ _{E0} B _{E0}	q ^r _{R2R1}	Q2PR2 _p R2 _{Q2}	v ^r _{R1B}	R1 _{E0} B _{E0} B ⁰ _{E0} R1 ⁰ _{E0}
V _{CB}	C _B C _E C _{E0} C ⁰ _{E0} C ⁰ _B	q ^r _{R2B}	Q2ER2 _E R2 _{Q2}	v ^r _{BC}	C _{E0} B _{E0} B ⁰ _{E0} C ⁰ _{E0}
V _{CR1}	C _{R1} C _p C _{E0} C ⁰ _{E0} C ⁰ _{R1}	q ^r _{R2C}	EPR2 _p R2 _E	v ^r _{CR1}	R1 _{E0} C _{E0} C ⁰ _{E0} R1 ⁰ _{E0}
V _{CR2}	C _p C _E C _{E0}	s ^r _{AB}	A _B B _A B _{Q1} A _{Q1}	h _{Q1}	A _{Q1} B _{Q1} R1 _{Q1} Q1
V _{R1B}	R1 _{Q1} R1 _{Q2} R1 _{E0} R1 ⁰ _{E0} R1 ⁰ _{Q1}	s ^r _{AR1}	A _{Q1} R1 _{Q1} R1 _A A _{R1}	h _{Q2}	B _{Q2} R1 _{Q2} R2 ₂ Q2
V _{R1A}	R1 _{Q1} R1 _A R1 ⁰ _A R1 ⁰ _{Q1}	s ^r _{BR1}	B _{Q1} R1 _{Q1} R1 _{Q2} B _{Q2}	h _E	C _E B _E R2 _E
V _{R1C}	R1 _C R1 _p R1 _{E0} R1 ⁰ _{E0} R1 ⁰ _C	s ^r _{CR1}	C _p R1 _p R1 _C C _{R1}	h _p	C _p R1 _p PR2 _p
V _{R1R2}	R1 _{Q2} R1 _p R1 _{E0}	s ^r _{BR2}	B _{Q2} B _E R2 _E R2 _{Q2}	h _{E0}	B _{E0} R1 _{E0} C _{E0}
V _{R2R1}	R2 _{Q2} R2 _p E0				

эвтектическим $L(E) \rightarrow R_2 + B + C$ и с разложением соединения R_2 в субсолидусе $R_2 \rightarrow R_1 + B + C$. ФД сформирована пятью поверхностями ликвидуса ($q_A, q_B, q_C, q_{R_1}, q_{R_2}$) и пятью сопряженными с ними поверхностями солидуса ($s_A, s_B, s_C, s_{R_1}, s_{R_2}$). К солидусу s_A примыкает две поверхности сольвуса (v_{AB}, v_{AR_1}), к солидусу s_B и s_{R_1} – по четыре сольвуса ($v_{BA}, v_{BR_1}, v_{BR_2}, v_{BC}$) и ($v_{R_1B}, v_{R_1A}, v_{R_1C}, v_{R_1R_2}$), к s_C и s_{R_2} – по три сольвуса ($v_{CB}, v_{CR_1}, v_{CR_2}$) и ($v_{R_2R_1}, v_{R_2B}, v_{R_2C}$) соответственно (табл. 3).

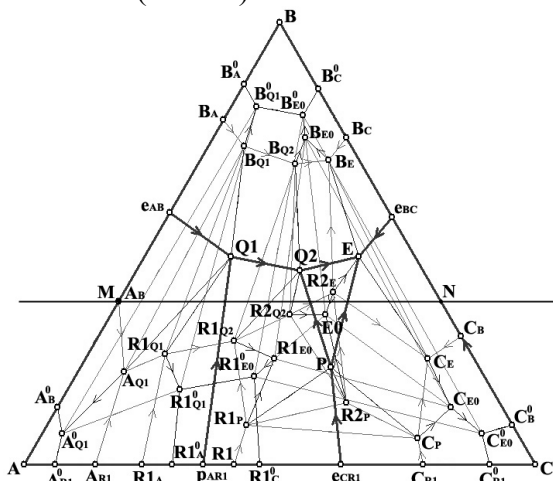


Рис. 6. XY проекция схематичной диаграммы диаграммы Pb(A)-Sn(B)-Bi(C)

Для полученной модели так же воспроизведены горизонтальные и вертикальные разрезы, построены диаграммы материального баланса и проведено сопоставление с экспериментальными данными (рис. 7).

Расчет составов сопряженных фаз и путей кристаллизации в двухфазных областях Т-х-у диаграмм

При расчете сопряженных составов в Т-х-у диаграммах предполагается, что концы конод проходят через точки, разбивающие линии одного уровня на одинаковое число фрагментов [14]. Уравнение каждой изотермы получается при совместном решении уравнения соответствующей поверхности и горизонтальной плоскости, при этом если уравнение поверхности задается относительно локально выбранных симплексов (как в случае фазовых диаграмм с разрывами растворимости) то оно предварительно переводится в координаты глобального симплекса ABC. Затем уравнение линии одного уровня переводится в декартовы координаты и представляется как функция $y=f(x)$, к которой затем применяется формула расчета длины плоской кривой. После

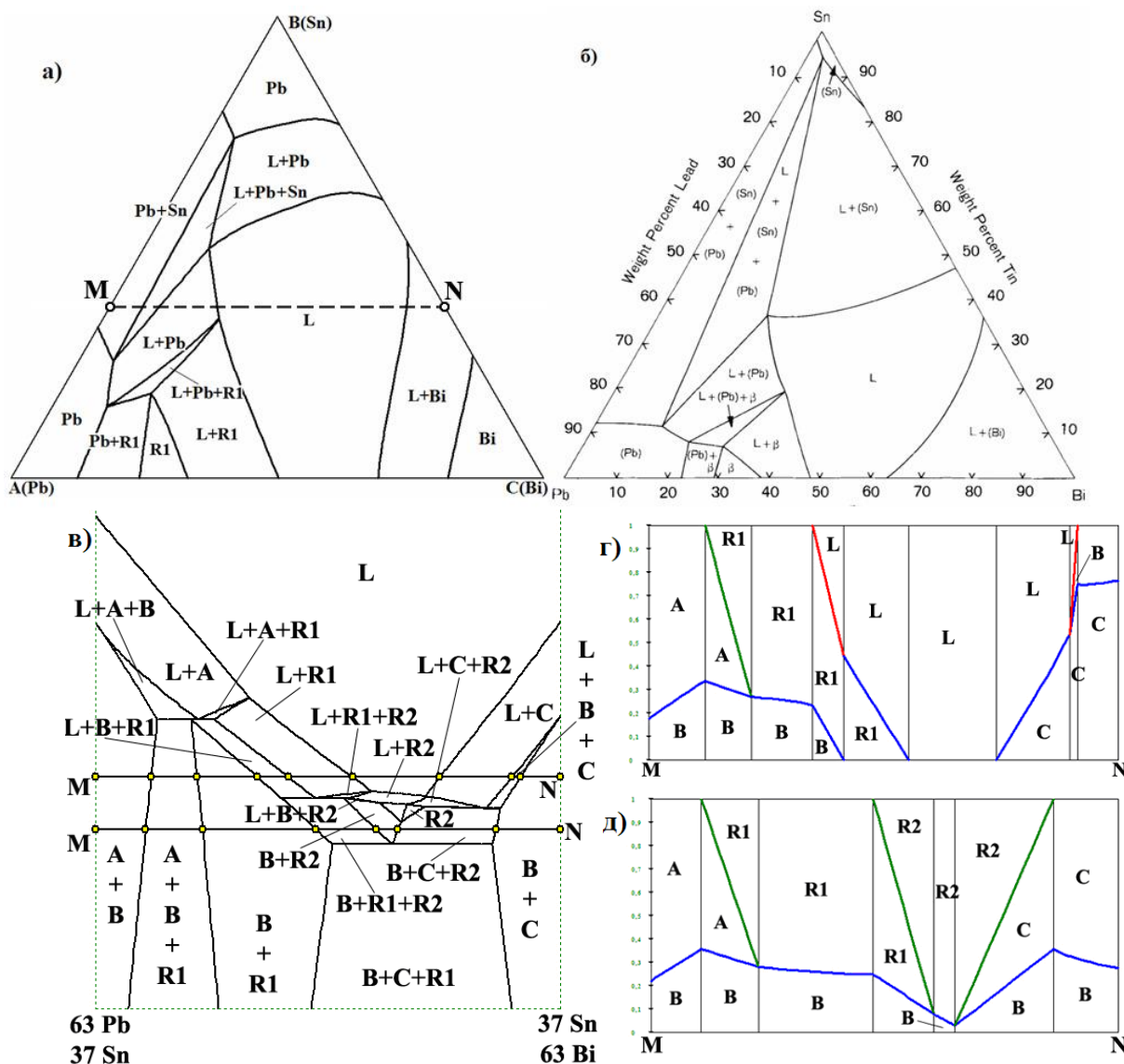


Рис. 7. Горизонтальный разрез схематичной (а) и реальной (б) [5] диаграммы при 150°, вертикальный разрез MN (в) и диаграммы горизонтального материального баланса при 110° (г) и 85° (д)

нахождения длины изотермы находятся сопряженные составы (x, y) решением системы уравнений:

$$\begin{cases} y = f(x) \\ s = s(x_0, y_0, x, y) = \frac{S}{N} \cdot i \end{cases},$$

где N - число точек, разбивающих кривую, i - текущий номер участка кривой, x_0, y_0 - нижний предел интеграла, с которого начинается разбиение (рис. 8а). Полученные в результате разбиения обеих изотерм на одинаковое количество участков пары сопряженных точек соединяются конодами.

На основе метода расчета сопряженных составов разработан алгоритм нахождения составов сосуществующих фаз для произ-

вольно заданной точки $k(z_1, z_2, z_3)$ при любом значении температуры в двухфазной области. Для начала определяются температуры на поверхностях системы, ограничивающих двухфазную область, подстановкой координат точки k в уравнения поверхностей. Затем в этом интервале температур ΔT с некоторым шагом рассчитываются сопряженные составы расплава (x_1, y_1) и кристаллов (x_2, y_2) , решением уравнений:

$$\begin{cases} y_1 = f_1(x_1) \\ y_2 = f_2(x_2) \\ \frac{(x_k - x_1)}{(x_2 - x_1)} = \frac{(y_k - y_1)}{(y_2 - y_1)}, \\ \frac{S_1}{S_1} = \frac{S_2}{S_2} \end{cases}$$

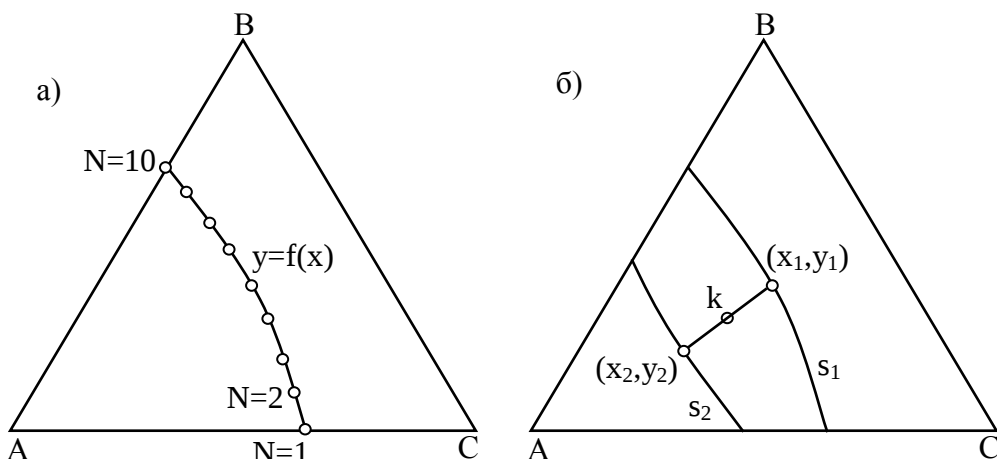


Рис. 8. Деление изотермы на участки равной длины (а) и расчет коноды для заданной точки в двухфазной области (б)

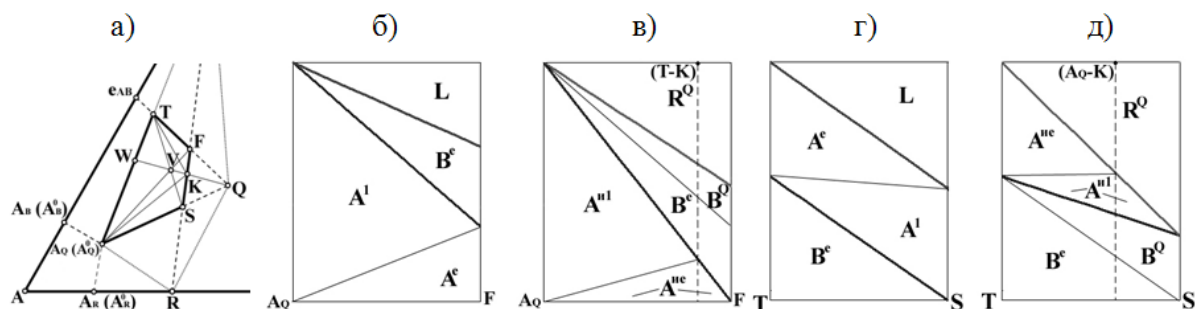


Рис. 9. Концентрационное поле A_QTQ (а); материальные балансы на изоплетах A_QF при $T_Q+\delta$ (б) и $T_Q-\delta$ (в) и TS при $T_Q+\delta$ (г) и $T_Q-\delta$ (д); «и» - избыточные кристаллы после реакции $L+A^Q=B^Q+R^Q$

где первые два уравнения – уравнения изотерм поверхностей, третье – уравнение прямой, проходящей через заданную точку k и две сопряженные ей точки (x_1, y_1) и (x_2, y_2) , а четвертое уравнение – соотношение длины участка s_1 или s_2 к общей длине изотермы S_1 или S_2 (рис. 8б). Когда операция вычисления сопряженных составов будет выполнена во всем промежутке температур для данной точки k , получается две пространственные кривые, характеризующих изменение состава расплава и составов сосуществующих с расплавом кристаллов.

Вид путей кристаллизации определяется параметрами поверхностей, ограничивающих двухфазные области.

Анализ микроструктур

Компьютерная модель фазовой диаграммы упрощает решение задач дизайна микроструктур. Поле A_QTFS разбивается линиями A_QK и TK на фрагменты TFK , A_QTK и A_QSK (рис. 9а). В верхнем фрагменте - TFK - в микроструктуру входит матрица $M=R^Q+B^Q+B^E$ и кристаллы A^E , в нижнем фрагменте A_QSK – матрица M и кристаллы

A^I . Микроструктура промежуточного фрагмента A_QTK включает оба типа кристаллов A : $M+A^I+A^E$. С помощью горизонтальных материальных балансов на изоплетах A_QF (рис. 9, б, в) и TS (рис. 9, г, д) (до и после реакции $L+A^Q=B^Q+R^Q$) можно наблюдать, как конкурируют первичные и эвтектические кристаллы. Если обозначить через «и» избыточные кристаллы после реакции $L+A^Q=B^Q+R^Q$, тогда прямая TK разбивает изоплету A_QF на две части: $A_Q(T-K)$ с микроструктурой $A^{II}+A^{ne}+B^Q+B^E+R^Q$ и $(T-K)F$ с микроструктурой $A^{ne}+B^Q+B^E+R^Q$, что подтверждается горизонтальным материальным балансом при $T_Q-\delta$ (рис. 9, в). Изоплета TS также делится на части прямой A_QK : $T(A_Q-K)$ с микроструктурой $A^{II}+A^{ne}+B^Q+B^E+R^Q$ и $(A_Q-K)S$ с микроструктурой $A^{II}+B^Q+B^E+R^Q$ (см. горизонтальный материальный баланс при $T_Q-\delta$, рис. 9, д). Таким образом, точка K на отрезке FS (исключая его концы F и S) разбивает прямыми A_QK и TK концентрационное поле A_QTFS на три части: A_QKS , A_QKT и TKF (рис. 9, а).

Выводы

Компьютерные модели фазовых диаграмм (ФД) дают возможность наглядно представить геометрическое строение ФД, а также реализовать различные варианты их разрезов. Несмотря на то, что с 1830 г. было известно о плавлении эвтектики Pb-Sn-Bi при 98°C, а в более сложных системах Cd-Pb-Sn-Bi и Cd-Pb-Sn-Bi-In давно были обнаружены эвтектики, плавящиеся при 70° и 47°C, графика соответствующих ФД (экспериментальная и рассчитанная термодинамическими методами) неоднозначна и противоречива. Использование компьютерных моделей ФД дает возможность проанализировать эти противоречия и позволяют прогнозировать их топологические варианты с разложением соединений и вырождением поверхностей сольвуса при низких температурах, что соответствует третьему закону термодинамики.

Литература

1. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering compiled by A. Dinsdale, A. Watson, et al. COST 531, ESF. Brno, Czech Republic: Vydavatelství KNIHAR, 2008, Vol. 1. 289 p.
2. Parravano N., Sirovich G. Le leghe quaternarie di piombo – cadmio – bismuto – stagno. Gazz. Chimica Italiana, 1912, v. 42, №6, p.630-716.
3. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. Москва-Ленинград: Изд-во Академии наук, 1947, 876 с.
4. Захаров А. М. Диаграммы состояний четверных систем. М.: Металлургия, 1964, 140с.
5. Захаров А. М., Каргин Г. А., Жаров Р. Б. Фазовые равновесия в сплавах систем Pb-Bi-Sn, Pb-Bi-Cd и Pb-Bi-Cd-Sn, содержащих 40 масс % Bi. Неорганические материалы, 1987, т. 23, №3, с. 420-423.
6. Osamura K. The Bi-Pb-Sn (Bismuth-Lead-Tin) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1998, v. 9, №3, p. 274-281.
7. Zhou W., Song L., Wu F., Zhao M. Calculation of thermodynamic properties and phase diagrams of the Cd-Pb-Sn ternary system. Journal of the Less-Common Metals, 1990, v. 158, №1, p. 81-88.
8. Osamura K., Du Z. The Cd-Pb-Sn System (Cadmium-Lead-Tin). Journal of Phase Equilibria, 1993, v. 14, №2, p. 206-213.
9. Zhou W., Shen Z. Determination and calculation of the Cd-Pb-Sn ternary phase diagram. Journal of Alloys and Compounds, 1994, v. 215, №1, p. 55-61.
10. Луцык В.И., Зеленая А.Э., Зырянов А.М. Компьютерное моделирование тройных изобарных систем с расслоением расплава Au-Rh. Перспективные материалы, 2009, №7, с. 194-198.
11. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Specific Features of the Crystallization of Melts in Systems with a Transition from Syntectic Equilibrium to Monotectic Equilibrium. Crystallography Reports, 2009, v. 54, №7, p. 1300–1307.
12. Насрулин Э.Р., Луцык В.И. Редактор тройных фазовых диаграмм, состоящих из произвольного числа поверхностей с выпуклым прямолинейным контуром. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 50200601354. М.: ВНИИЦ, 2006.
13. Насрулин Э.Р., Луцык В.И., Воробьева В.П. Визуализация путей кристаллизации и расчет материального баланса в тройных фазовых диаграммах. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 50200601390. М.: ВНИИЦ, 2006.
14. Луцык В.И., Зеленая А.Э. Расчет конод Т-х-у диаграмм по уравнениям изотерм на границах двухфазной области. Журнал физической химии, 2003, т. 77, №3, с.407-412.

Луцык Василий Иванович - Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН, Отдел физических проблем, доктор химических наук, профессор, заведующий сектором. Специалист в области материаловедения, физико-химического анализа. E-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

Зеленая Анна Эдуардовна - Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН, Отдел физических проблем, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физико-химического анализа, математического моделирования. E-mail: zel_ann@mail.ru

Насрулин Эдуард Рафаэльевич - Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН, Отдел физических проблем, научный сотрудник. Специалист в области компьютерного конструирования, программного приложения. E-mail: nased@bk.ru