

УДК 544.344

В.И. Луцык

**Кристаллизационный путь как генотип многокомпонентного материала**

**Аннотация.** При проецировании фазовых областей на основании Т-х-у диаграммы состояния ее концентрационное пространство разбивается на уникальные поля, обладающие индивидуальными наборами фазовых реакций и соответствующих им микроструктур. Те поля, которые образуются трехфазными областями, дополнительно разбиваются проекциями поверхностей двухфазных реакций на границах фрагментов с различной динамикой приращения масс материальных точек. Аналогично, в полях, связанных с инвариантными фазовыми реакциями, выделяются фрагменты, отличающиеся сочетанием или отсутствием кристаллов различной дисперсности, оставшимися в избытке после перитектических реакций. Такое трехкратное разбиение концентрационного пространства формирует генотип многокомпонентного материала. С разнообразием концентрационных полей коррелирует и многообразие наноструктур.

**Ключевые слова:** пути кристаллизации, фазовые диаграммы, микроструктура, наследственность материалов

**Key words:** crystallization paths, phase diagrams, microstructure, heredity of materials

**1. Введение**

Идея обратиться к методам генной инженерии для решения материаловедческих задач не нова. Состоялось шесть Международных научно-практических конференций "Генная инженерия в сплавах" (Цветные металлы, 1999, № 9), посвященных выяснению механизмов и закономерностей явлений структурной наследственности и созданию новых технологий генной инженерии в металлических сплавах. В качестве своеобразных генов рассматриваются ультрадисперсные (коллоидные, химико-структурированные) частицы, несущие комплекс наследственной структурной информации от шихтового металла через жидкую фазу к литому изделию, вплоть до его эксплуатации в машине (конструкции). Совокупность тех или иных видов функционирующих в жидком состоянии генов называют своего рода генотипом конкретного расплава и гарантом заданных структур и свойств (прочность, пластичность, коррозионноустойчивость, вязкость, жаропрочность и др.). Установлено, что наиболее сильное влияние на наследственность оказывают процессы плавления, обработки расплава и кристаллизации.

В [14,17-18] представлены результаты теоретических, экспериментальных и практических работ по изучению современных моделей расплавов, физико-химических закономерностей, механизмов и использованию явления структурной наследственности в системе «шихта – расплав – литое изделие – полуфабрикат». Предложены новые технологии специальных способов обработки шихтовых металлов и подготовки расплавов к литью и кристаллизации. Определены технологические условия наследования в системе металлооборота. Разработаны теоретические и технологические основы избирательного модифицирования алюминиевых сплавов.

---

Луцык Василий Иванович, д.х.н., проф., главный научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ. vluts@pres.bscnet.ru

Обоснована технико-экономическая эффективность использования специально обработанных шихтовых материалов при создании новых технологий приготовления цветных и чёрных сплавов. Показана перспектива применения технологий генной инженерии в различных отраслях металлургии и машиностроения. Генная инженерия рассматривается как важная компетенция специалиста, занимающегося вопросами теории и практики металлургических и литейных процессов, современными методами обработки расплавов и литейной продукции, а также смежных производств (сварка, термообработка, механическая обработка и др.).

В [1-4] названы такие «элементы-создатели» наследственных признаков как атом, молекула, ион и радикал. Обосновывается предположение о том, что ион является носителем генетической информации веществ, а также впервые предлагается кристаллохимическая интерпретация наследственности в неорганической природе.

На наш взгляд, более обосновано рассматривать в качестве генов гетерогенного материала термодинамически неустойчивые фрагменты фазовых областей (к которым, по сути, относятся и концентрационные домены), образовавшиеся при проецировании гиперповерхностей фазовой диаграммы в направлении симплекса составов. В этом случае есть возможность получить строгую классификацию схем фазовых превращений и наборов микроструктур, реализуемых в системах с определенными топологическими типами фазовых диаграмм [8-9,11,22]. И тогда всё становится на свои места. Снова материаловед, как и металлург, можно, по выражению А.Принса [25], определять как "человека, думающего на языке фазовых диаграмм".

## **2. Концентрационные домены с уникальными схемами фазовых превращений и термодинамически неустойчивые фрагменты фазовых областей**

Полученные нами при выполнении проекта РФФИ 98-03-32844 "Дизайн микроструктур многокомпонентных материалов по уравнениям границ однофазных областей" результаты явились предпосылкой для реального воплощения идей генной инженерии в материаловедении. Во-первых, было показано, что по мере повышения компонентности системы катастрофически нарастает количество неустойчивых фрагментов фазовых областей, образуемых при проецировании фазовых границ в направлении концентрационного симплекса и при наложении их на метастабильные продолжения бинодальных и спинодальных равновесий. Во-вторых, существенное значение для понимания закономерностей формирования микроструктуры гетерогенного материала имеют и сформулированные нами представления о степени участия в перитектических реакциях отличающихся по дисперсности кристаллов, образовавшихся на различных этапах затвердевания исходного расплава. Чтобы учесть их влияние на микроструктуру материала, необходимо разбивать концентрационные поля, образуемые при проецировании фазовых областей на симплекс составов, на более мелкие домены такой же размерности. В-третьих, разбиение концентрационного симплекса на домены с уникальными схемами фазовых реакций и наборами микроструктур стало реальным только после того, как нами были решены проблемы моделирования линейчатых гиперповерхностей коноидного и цилиндрического типов с образующими элементами различной мерности.

В справочниках по диаграммам четверных и более сложных систем, как правило, отсутствует информация о многомерных геометрических элементах линейчатой природы. Между тем по мере повышения компонентности системы линейчатые гиперповерхности становятся преобладающими. В изобарной тройной эвтектической системе их 12 из 28-ми, в четверной - 50 из 75-ти, в пятерной - 140 из 176-ти. Наши исследования показали, что при работе с линейчатыми гиперповерхностями, порождаемыми пересечениями нелинейчатых гиперповерхностей той же мерности, во многих случаях можно ограничиться их представлением в виде систем уравнений для образующего и направляющих элементов. Выяснилось также, что алгоритмы моделирования линейчатых гиперповерхностей не требуют существенных усложнений при повышении компонентности системы.

Таким образом, как сам концентрационный домен, так и формирующий его границы при проецировании термодинамически неустойчивый фрагмент фазовой области, можно рассматривать в качестве своеобразного гена - носителя информации о микроструктуре и свойствах материала, образующегося при охлаждении соответствующего расплава. Совокупность всех концентрационных доменов, как совпадающих по размерности с симплексом составов, так и располагающихся на их границах (вплоть до нульмерных), представляют собой генотип гетерогенных материалов, задаваемый топологией соответствующей фазовой диаграммы. Подобно тому, как соотносятся понятия "генотип" и "фенотип" в биологии и языкознании, применительно к материаловедению под фенотипом следует понимать все многообразие вариантов реализации генотипа в виде конкретного материала в зависимости от выбранных параметров его температурно-временной обработки.

Для реализации идей генной инженерии в материаловедении надо, безусловно, учесть все возможные варианты как стабильных, так и метастабильных равновесий. Необходимо провести всесторонний анализ эволюции многомерной фазовой диаграммы и структурирование геометрической информации о фазовых равновесиях. Несмотря на значительное количество публикаций о трансформациях фазовых диаграмм, задача эта далека от разрешения. Взять, к примеру, Т-х-у диаграмму эвтектического типа. Она состоит из 12-ти нелинейчатых поверхностей (ликвидус, солидус, сольвус), 12-ти промежуточных линейчатых поверхностей и плоскости инвариантного равновесия, раскладываемой на 4 симплекса. Если в её ограняющих системах заменять эвтектические взаимодействия перитектическими, а в качестве четырехфазного равновесия рассматривать также квазиперитектическое и перитектическое, то получим еще 15 вариантов диаграммы с таким же количеством (28) поверхностей. К каждому из них можно применить единую технологию компьютерного конструирования. Некоторые из таких диаграмм встречаются среди реальных систем, другие пока что обосновываются только теоретически, а относительно самой возможности существования третьих у таких классиков физико-химического анализа, как А.М.Захаров [6] и А.Принс [25], можно найти взаимоисключающие мнения.

Т-х-у-*z* диаграммы с таким же семейством топологий состоят из 75-ти гиперповерхностей. Долгое время они были представлены в литературе единственной диаграммой эвтектического типа, достаточно полный анализ бессольвусного варианта которой выполнил еще Н.Парравано [24]. Только спустя 80 лет Д.А.Петров [16] рассмотрел три варианта пятифазных равновесий перитектического ряда в таких системах при сохранении эвтектического

ограничения. Трансформации же таких диаграмм при изменении топологии ограничивающих систем пока что никем не обсуждались. Не менее распространены тройные диаграммы с инвариантными равновесиями в двух бинарных системах, но их эволюция с появлением какого-либо варианта четырехфазного равновесия тоже еще не анализировалась. Возможность появления четырехфазного равновесия можно предполагать и в диаграммах с разрывом растворимости в одной из бинарных систем. Т.е., эволюционный анализ Т-х-у диаграмм еще далек от завершения, но естественно, что следующим шагом должно стать всестороннее исследование трансформаций таких диаграмм при повышении числа компонентов.

Самое непосредственное отношение к проблеме эволюции и трансформации многомерных фазовых диаграмм имеет и периодически возобновляющаяся дискуссия о достоинствах термодинамических критериев, определяющих переходы фазовой реакции от эвтектической к перитектической и наоборот [5,7,21,25]. Многомерные варианты таких задач до сих пор глубоко не анализировались. Не решена до сих пор и проблема полноценного и достоверного построения, анализа и визуализации многомерных фазовых диаграмм, без чего вообще невозможно говорить о сколь-нибудь осознанном восприятии каких-либо данных по многокомпонентным композициям. Весьма трудоемкий новый подход Д.А.Петрова [15] применим к построению и анализу только изобарных диаграмм четверных систем и не позволяет без искажения передавать строение любых геометрических образов, кроме аддитивных, а приемы Н.А.Белова [19], ограничиваются специальным образом выбранными разрезами. На наш взгляд проблема построения, анализа и визуализации может быть решена только предложенным нами методом моделирования всех нелинейчатых образов высшей для данной диаграммы размерности и рассмотрения всех линейчатых элементов и элементов более низкой мерности в качестве их производных [8-9,11,22].

Рассмотрим детально технологию поиска концентрационных полей с уникальными схемами кристаллизации на примере двух тройных систем с образованием инконгруэнтных соединений  $R=A_3C$  (рис. 1) и  $R=A_mB_nC_k$  (рис. 4).

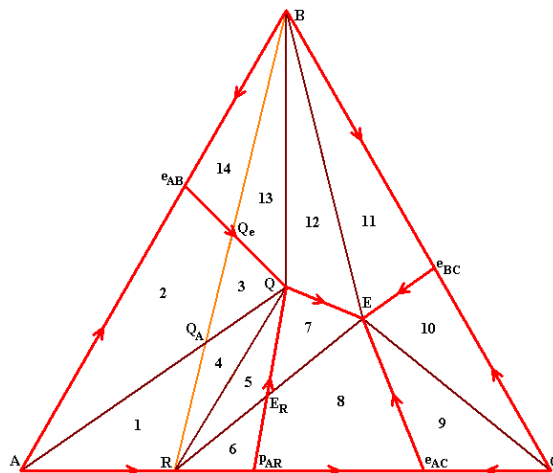


Рис. 1. Концентрационные поля системы A-B-C с инконгруэнтным соединением  $R=A_3C$

### 3. Т-х-у диаграмма с двойным инконгруэнтным соединением $R=A_3C$

Проекция границ фазовых областей разбивают симплекс составов (рис. 1) на 37 концентрационных полей [14], из них 5 нульмерных ( $Q, E, Q_e=e_{AB} \cap BR, Q_A=AQ \cap BR, E_R=RE \cap PQ$ ),

18 одномерных ( $e_{AB}Q_e, Q_eQ, pE_R, E_RQ, QE, e_{AC}E, e_{BC}E, A_QA, Q_AQ, BQ_e, BQ, BE, CE, RQ_A, Q_AQ_e, RQ, R_E R, E_R E$ ) и 14 двухмерных (1-14).

Фазовые реакции, которые могут произойти на диаграмме данной топологии, разделяются на 5 типов [10]:  $I^1$  - первичная (дивариантная) кристаллизация  $L^1 \rightarrow I^1$ ;  $e(IJ)$  - вторичная (моновариантная) эвтектическая кристаллизация  $L^e \rightarrow I^e + J^e$ ;  $E$  – инвариантная эвтектическая кристаллизация  $L^E \rightarrow B^E + R^E + C^E$ ;  $p$  – моновариантная перитектическая реакция  $L^p + A^p \rightarrow R^p$ ;  $Q$  – инвариантная квазиперитектическая перегруппировка масс  $L^Q + A^Q \rightarrow R^Q + B^Q$ ;  $R^{1n}$  – постперитектическая первичная (дивариантная) кристаллизация  $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ , которая начинается после («п») окончания моновариантной перитектической реакции  $p$ ;  $ep(RJ)$  - постперитектическая вторичная (моновариантная) кристаллизация  $L^{en} \rightarrow R^{en} + J^{en}$  ( $J=B, C$ ), которая следует за инвариантной квазиперитектической реакцией  $Q$ .

Таблица 1

Определение поля с уникальной микроструктурой

Поле 5: $R^p, R^{1n}, B^{en} + R^{en}, E_{BCR}$	Линия $E_R Q \in$ полю 7: $R^1, B^e + R^e, E_{BCR}$	Поле 7: $R^1, B^e + R^e, E_{BCR}$
Линия $RE_R$ : $R^p, R^{1n}, E_{BCR}$	Точка $E_R \in$ линии $E_R E$ : $R^1, E_{BCR}$	Линия $E_R E$ : $R^1, E_{BCR}$
Поле 6: $R^p, R^{1n}, C^{en} + R^{en}, E_{BCR}$	Линия $p_{AR} E_R \in$ полю 8: $R^1, C^e + R^e, E_{BCR}$	Поле 8: $R^1, C^e + R^e, E_{BCR}$

Два нульмерных поля ( $E_R, Q$ ) и три одномерных ( $p_{AR}E_R, E_RQ, BQ$ ) не обладают индивидуальным набором схем кристаллизации и рассматриваются как единое концентрационное поле с одно- или двухмерным полем, к которому оно, соответственно, примыкает:  $E_R \in E_R E, Q \in QE$  и  $p_{AR}E_R \in 8, E_RQ \in 7, BQ \in 12$  (табл. 1, 2).

Если при сравнении микроструктуры двух соседних двухмерных полей список элементов одного поля полностью входит в список элементов другого поля, тогда разграничивающая эти поля линия принадлежит полю с меньшим количеством элементов. В противном случае микроструктура разделяющей их линии уникальна.

Например, микроструктуры полей 7 ( $R^1, B^e + R^e, B^E + C^E + R^E$ ) и 12 ( $B^1, B^e + R^e, B^E + C^E + R^E$ ) отличаются первичными кристаллами  $R^1$  и  $B^1$ , значит, составы на линии  $QE$  обладают единственным в этой диаграмме набором элементов микроструктуры ( $B^e + R^e, B^E + C^E + R^E$ ). А вот микроструктуры полей 7 ( $R^1, B^e + R^e, B^E + C^E + R^E$ ) и 5 ( $R^p, R^{1n}, B^{en} + R^{en}, B^E + C^E + R^E$ ) различаются только наличием у поля 5 продуктов перитектической реакции  $R^p$ . Следовательно, составы на линии  $E_R Q$  не являются обладателями уникальной микроструктуры, а имеют тот же набор, что и поле 7 ( $R^1, B^e + R^e, B^E + C^E + R^E$ ).

Проанализировав таким образом все 18 одномерных полей, можно прийти к выводу, линии  $p_{AR}E_R, E_RQ$  и  $BQ$  не уникальны, а принадлежат полям, соответственно, 8, 7 и 12. Микроструктура на линии  $p_{AR}E_R$ , разделяющей поля 6 и 8, совпадает с микроструктурой поля 8. Микроструктура на линии  $E_RQ$ , разделяющей поля 5 и 7, совпадает с микроструктурой поля

7. Микроструктура в точке  $E_R$ , разделяющей поля  $p_{AR}E_R$  и  $E_RE$ , совпадает с микроструктурой поля  $E_RE$ .

Таблица 2

Схемы кристаллизации и элементы микроструктуры полей, сходящихся в точке  $E_R$

Концентрационное поле (состав)	Поверхности	Фазовые области	Схема кристаллизации	Продукты реакций	Микроструктура
точка $E_R$ (0.455, 0.162, 0.383)	$pQ=q_A \cap q_R$ $h_E$	L+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^E \rightarrow B^E + R^E + C^E$	$R^1$ , $B^E, C^E, R^E$	$R^1$ , $B^E, C^E, R^E$
на линии $E_RE$ (0.295, 0.262, 0.443)	$q_R$ $h_E$	L+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^1$ $B^E, C^E, R^E$	$R^1$ $B^E, C^E, R^E$
на линии $RE_R$ (0.55, 0.10, 0.35)	$q_A$ $q_{AR}^r$ $q_{RA}^r$ $h_E$	L+A L+A+R L+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^1 \rightarrow R^p$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$A^1$ $R^p$ $R^{1n}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^p$ $R^{1n}$ $B^E, C^E, R^E$
на линии $p_{AR}E_R$ (0.505, 0.080, 0.415)	$q_R$ $q_{RC}^r$ $h_E$	L+R L+C+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow C^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^1$ $C^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$	$R^1$ $C^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
на линии $E_RQ$ (0.395, 0.250, 0.355)	$q_R$ $q_{BC}^r$ $h_E$	L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow B^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
поле 8 (0.3, 0.2, 0.5)	$q_R$ $q_{RC}^r$ $h_E$	L+R L+C+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow C^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^1$ $C^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$	$R^1$ $C^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
поле 7 (0.3, 0.3, 0.4)	$q_R$ $q_{BC}^r$ $h_E$	L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow B^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
поле 6 G(0.54, 0.10, 0.36)	$q_A$ $q_{AR}^r$ $q_{RA}^r$ $q_{RC}^r$ $h_E$	L+B L+A+R L+R L+C+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^1 \rightarrow R^p$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow C^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$A^1$ $R^p$ $R^{1n}$ $C^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^p$ $R^{1n}$ $C^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 5 G(0.48, 0.18, 0.34)	$q_A$ $q_{AR}^r$ $q_{RA}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+B L+A+R L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^1 \rightarrow R^p$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$A^1$ $R^p$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^p$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$

Если при сравнении микроструктуры двух фрагментов одной линии, разделенных точкой, список элементов одного фрагмента полностью входит в список элементов другого, тогда разграничивающая их точка принадлежит фрагменту с меньшим количеством элементов.

В противном случае микроструктура разделяющей их точки уникальна. Точка Q, соответствующая нонвариантной реакции, по микроструктуре не уникальна, а принадлежит линии (QE), выходящей из этой точки.

Точка  $E_R$  находится на пересечении линий  $p_{AR}E_R$ ,  $E_RQ$  и  $RE_R$ ,  $E_RE$ . Микроструктуры фрагментов линии  $p_{AR}Q$  различаются двумя элементами  $C^e$  и  $B^e$ :  $p_{AR}E_R (R^1, C^e+R^e, B^e+C^E+R^E)$  и  $E_RQ (R^1, B^e+R^e, B^E+C^E+R^E)$ . А вот микроструктуры фрагментов линии  $RE$  различаются только наличием элемента  $R^p$ :  $RE_R (R^p, R^{1n}, B^E+C^E+R^E)$  и  $E_RE (R^1, B^E+C^E+R^E)$ , что говорит о потере индивидуальности точкой  $E_R$ . Ее микроструктура абсолютно совпадает с микроструктурой линии  $E_RE$ .

Из двух полей (6 и 8), сходящихся на линии в точке  $p_{AR}E_R$ , ее микроструктура абсолютно совпадает с микроструктурой поля 8.

Из двух полей (5 и 7), сходящихся на линии в точке  $E_RQ$ , ее микроструктура абсолютно совпадает с микроструктурой поля 7. Элементы микроструктуры поля 12 ( $B^1, B^e+R^e, B^E+C^E+R^E$ ) полностью входят в список элементов поля 13 ( $B^1, B^e, B^Q+R^Q, B^{en}+R^{en}, B^E+C^E+R^E$ ). Следовательно, разделяющая их линия  $BQ$  не является обладателем уникальной микроструктуры, а повторяет список поля 12:  $B^1, B^e+R^e, B^E+C^E+R^E$ . Напротив, микроструктуры полей 7 ( $R^1, B^e+R^e, B^E+C^E+R^E$ ) и 12 ( $B^1, B^e+R^e, B^E+C^E+R^E$ ) отличаются первичными кристаллами ( $R^1$  и  $B^1$ ), значит, составы на линии  $QE$  обладают единственным набором элементов микроструктуры:  $B^e+R^e, B^E+C^E+R^E$ .

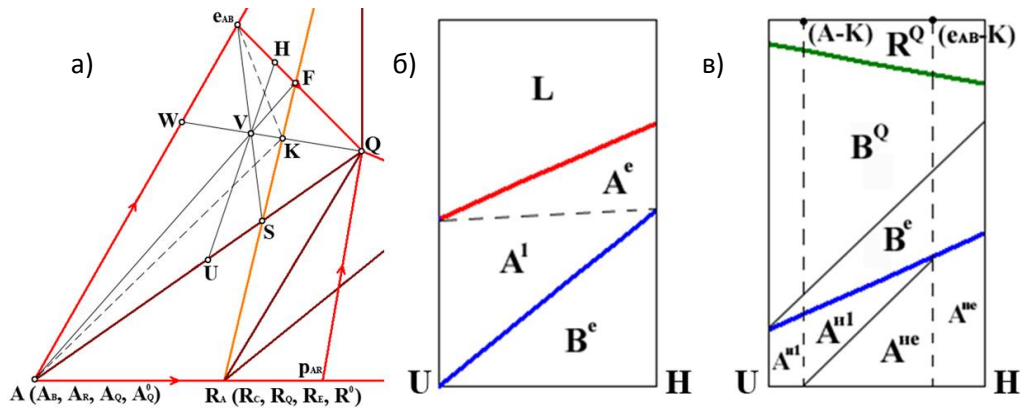


Рис. 2. Поле  $Ae_{AB}FS$  диаграммы с инконгруэнтно плавящимся соединением  $A_3C$  - а); горизонтальные материальные балансы на изоплете  $UH$  при  $T_Q+\delta$  - б) и  $T_Q-\delta$  - в)

Поле  $Ae_{AB}FS$  разбивается [12] линиями  $Ke_{AB}$  и  $KA$  на фрагменты  $e_{AB}FK$ ,  $Ae_{AB}K$  и  $ASK$  (рис. 2а). В верхнем фрагменте -  $e_{AB}FK$  - в микроструктуру входит матрица  $M=R^Q+B^Q+B^e$  и кристаллы  $A^e$ , в нижнем фрагменте  $ASK$  - матрица  $M$  и кристаллы  $A^1$ . Микроструктура промежуточного фрагмента  $Ae_{AB}K$  включает оба типа кристаллов  $A$ :  $M+A^1+A^e$ . На фрагменте  $UH \equiv (A-Q)(e_{AB}Q)$  изоплеты  $BV$  построены горизонтальные (изотермические) материальные балансы до и после реакции  $L+A^Q=B^Q+R^Q$  (рис. 2б-в), на которых в интервалах  $UH$  и  $(e_{AB}-K)(A-K)$  выполнено разделение доли кристаллов:  $A$  на  $A^e, A^1$  и  $A^1$  - на  $A^{ne}, A^{n1}$  ("и" - избыток после реакции  $L+A^Q=B^Q+R^Q$ ).

В поле  $QFS$  протекают реакции  $L^1 \rightarrow A^1, L^e \rightarrow A^e+B^e, L^Q+A^{1,e} \rightarrow B^Q+R^Q, L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}, L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$  с выделением элементов микроструктуры  $B^e, B^Q, R^Q, B^{en}, R^{en}, B^E, C^E, R^E$ . Так

как реакция заканчивается на эвтектическом симплексе BCR, то кристаллы  $A^1$  и  $A^e$  не входят состав микроструктуры. Поле QF обладает той же микроструктурой, но отличается отсутствием реакции  $L^1 \rightarrow A^1$ , т.к. является частью моновариантной линии ликвидуса. Таким образом, в дополнение к тому, что было известно о концентрационных полях в этой системе ранее [10,12,14], можно добавить, что необходимо учитывать два аспекта в различии концентрационных полей: различие по количеству происходящих реакций (и пересекаемых центром масс поверхностей), и различие по набору элементов конечной микроструктуры. В данном случае, по первому признаку поля QF и QFS уникальны, а по второму признаку – поле QF принадлежит полю QFS, т.е.  $QF \in QFS$ .

Абсолютной новизной [23] обладает и динамика масс трёх материальных точек, на которые раскладывается любой центр масс, в процессе понижения температуры в субсолидусной области  $A+B+C$ . На рис. 3 показана зависимость трёх двухкрылых поверхностей смены типа реакции с общей направляющей кривой MN от кривизны направляющих линий на границах трёхфазной области.

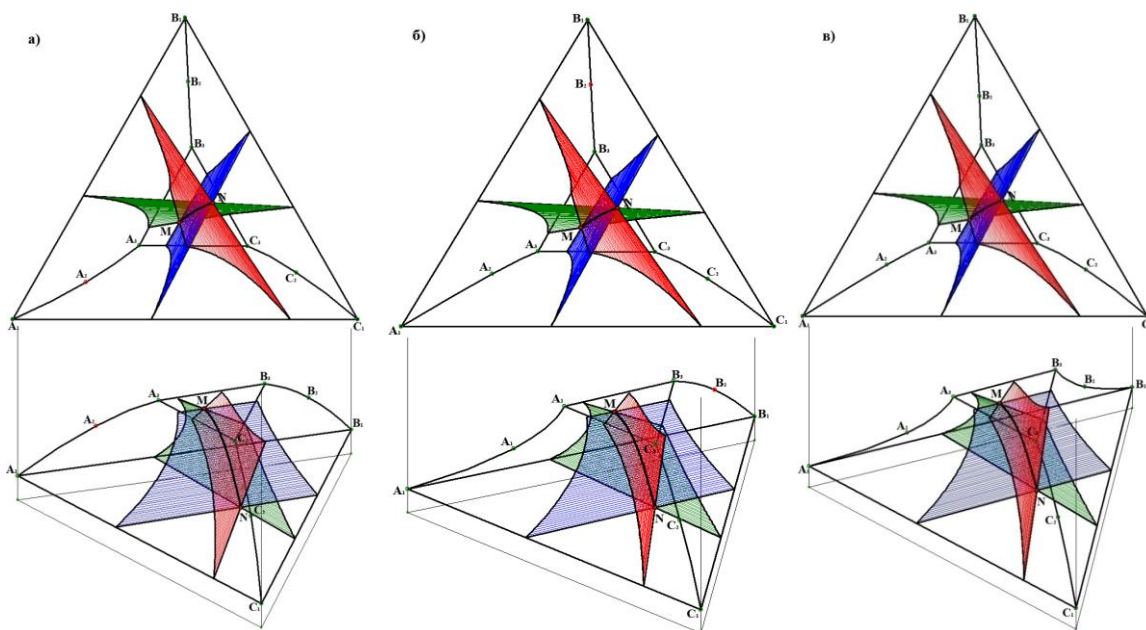


Рис. 3. Поверхности двухфазных реакций субсолидусной области  $A+B+C$

### 3. T-x-y диаграмма с тройным инконгруэнтным соединением $R=A_mB_nC_k$

Частичное исследование кристаллизационных схем в этой системе (рис. 4) выполнено ранее [14]. Не зная, очевидно, этого, В.Данек [14] отметил, что схемы кристаллизации в такой системе очень сложны, чтобы их анализировать. Из 65 концентрационных полей (табл. 3), 11 - нульмерных, 32 - одномерных и 22 - двухмерных. Кроме знакомых по предыдущей системе инвариантных реакций (квазиперитектической и эвтектической), здесь происходит и третья инвариантная реакция, называемая перитектической:  $L^p + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^p$ .

Реакция  $L^p + A^{1,e} \rightarrow R^{p(A)}$  (с участием первичных и эвтектических кристаллов A) идет в полях 2, 9, 11,  $RP_A$ ,  $RP_R$ ,  $P_RP$ ,  $P_A$ , реакция  $L^p + A^1 \rightarrow R^{p(A)}$  (с участием только первичных кристаллов A) - в полях 3, 8, 10,  $AP_A$ ,  $P_AQ_A$ ,  $P_AP_R$ ,  $P_RQ$ ,  $P_R$ ,  $L^p + C^1 \rightarrow R^{p(C)}$  (с участием первичных



кристаллов С) - в полях 16, 21,  $E_R C$ ,  $C P_C$ ,  $P_C P$ ,  $P_C$ ,  $L^p + C^{1,e} \rightarrow R^{p(C)}$  (с участием первичных и эвтектических кристаллов С) - в полях 15, 22,  $E_R P_C$ ,  $L^p + C^e \rightarrow R^{p(C)}$  (с участием только эвтектических кристаллов С) - в полях 12, 13,  $E_R R_C$ ,  $E_R R$ ,  $E_R P$ ,  $E_R$ .

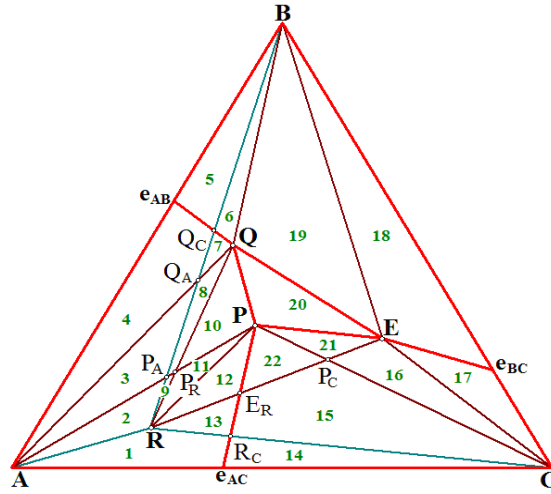


Рис. 4. Концентрационные поля системы с инконгруэнтным соединением  $R = A_m B_n C_k$

Таблица 3

Схемы кристаллизации и элементы микроструктуры в систем с инконгруэнтным соединением  $R = A_m B_n C_k$

а) для двухмерных полей

Концентрационное поле	Поверхности	Фазовые области	Схема кристаллизации	Продукты и остатки реагентов	Микроструктура
поле 1	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$	$L+A$ $L+A+C$ $A+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^p$	$A^1$ $A^e, C^e$ $A, C^e, R^p$	$A^1$ $A^e, C^e$ $R^p$
поле 2	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $h_Q$	$L+A,$ $L+A+C,$ $L+A+R,$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^p$ $L^p + A^{1,e} \rightarrow R^{p(A)}$ $L^Q + A^{1,e} \rightarrow B^Q + R^Q$	$A^1$ $A^e, C^e$ $A, R^p$ $R^{p(A)}$ $A, B^Q, R^Q$	$A^1$ $A^e$ $R^p$ $R^{p(A)}$ $B^Q, R^Q$
поле 3	$q_A$ $q_{AR}^r$ $h_Q$	$L+A$ $L+A+R,$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^1 \rightarrow R^{p(A)}$ $L^Q + A^1 \rightarrow B^Q + R^Q$	$A^1$ $R^{p(A)}$ $A, B^Q, R^Q$	$A^1$ $R^{p(A)}$ $B^Q, R^Q$
поле 4	$q_A$ $q_{AB}^r$ $h_Q$	$L+A$ $L+A+B$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e + B^e$ $L^Q + A^{1,e} \rightarrow B^Q + R^Q$	$A^1$ $A^e, B^e$ $A, B^Q, R^Q$	$A^1$ $A^e, B^e$ $B^Q, R^Q$
поле 5	$q_B$ $q_{BA}^r$ $h_Q$	$L+B$ $L+A+B$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^e \rightarrow A^e + B^e$ $L^Q + A^e \rightarrow B^Q + R^Q$	$B^1$ $A^e, B^e$ $A, B^Q, R^Q$	$B^1$ $A^e, B^e$ $B^Q, R^Q$
поле 6	$q_B$ $q_{BA}^r$	$L+B$ $L+A+B$	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^e \rightarrow A^e + B^e$	$B^1$ $A^e, B^e$	$B^1$ $B^e$

	$h_Q$ $h_E$	$L+B+R$ $B+C+R$	$L^Q+A^e \rightarrow B^Q+R^Q$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$A, B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 7	$q_A$ $q_{AB}^r$ $h_Q$ $h_E$	$L+A$ $L+A+B$ $L+B+R,$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+B^e$ $L^Q+A^{1,e} \rightarrow B^Q+R^Q$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$A^1$ $A^e, B^e$ $A, B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$B^e$ $B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 8	$q_A$ $q_{AR}^r$ $h_Q$ $h_E$	$L+A$ $L+A+R$ $L+B+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^P+A^1 \rightarrow R^{P(A)}$ $L^Q+A^1 \rightarrow B^Q+R^Q$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$A^1$ $R^{P(A)}$ $A, B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^{P(A)}$ $B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 9	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $h_Q$ $h_E$	$L+A$ $L+A+C$ $L+A+R,$ $L+B+R,$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^P+A^{1,e}+C^e \rightarrow R^P$ $L^P+A^{1,e} \rightarrow R^{P(A)}$ $L^Q+A^{1,e} \rightarrow B^Q+R^Q$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$A^1$ $A^e, C^e$ $R^P$ $R^{P(A)}$ $A, B^Q, R^Q$ $B^{en}+R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^P$ $R^{P(A)}$ $B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 10	$q_A$ $q_{AR}^r$ $q_{RA}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	$L+A$ $L+A+R,$ $L+R,$ $L+B+R,$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^P+A^1 \rightarrow R^{P(A)}$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$A^1$ $R^{P(A)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^{P(A)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 11	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $q_{RA}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	$L+A$ $L+A+C$ $L+A+R$ $L+R$ $L+B+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^P+A^{1,e}+C^e \rightarrow R^P$ $L^P+A^{1,e} \rightarrow R^{P(A)}$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$A^1$ $A^e, C^e$ $A, R^P$ $R^{P(A)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^P$ $R^{P(A)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 12	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $q_{RC}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	$L+A$ $L+A+C$ $L+C+R$ $L+R$ $L+B+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^P+A^{1,e}+C^e \rightarrow R^P$ $L^P+C^e \rightarrow R^{P(C)}$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$A^1$ $A^e, C^e$ $C^e, R^P$ $R^{P(C)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^P$ $R^{P(C)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 13	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $h_E$	$L+A$ $L+A+C$ $L+C+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^P+A^{1,e}+C^e \rightarrow R^P$	$A^1$ $A^e, C^e$ $C^e, R^P$ $R^{P(C)}$	$C^e$ $R^P$ $R^{P(C)}$

			$L^p+C^e \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$B^E, C^E, R^E$	$B^E, C^E, R^E$
поле 14	$q_C$ $q_{CA}^r$ $h_P$	L+C L+A+C A+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^p+A^e+C^{1,e} \rightarrow R^p$	$C^1$ $A^e, C^e$ A, C, $R^p$	$C^1$ $A^e, C^e$ $R^p$
поле 15	$q_C$ $q_{CA}^r$ $h_P$ $h_E$	L+C L+A+C L+C+R, B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^p+A^e+C^{1,e} \rightarrow R^p$ $L^p+C^{1,e} \rightarrow R^p$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$C^1$ $A^e, C^e$ $C^{1,e}, R^p$ $R^p$ $B^E, C^E, R^E$	$C^1$ $C^e$ $R^p$ $R^p$ $B^E, C^E, R^E$
поле 16	$q_C$ $q_{CR}^r$ $h_E$	L+C L+C+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^p+C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$C^1$ $R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$	$C^1$ $R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 17	$q_C$ $q_{CB}^r$ $h_E$	L+C L+B+C B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^e \rightarrow B^e+C^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$C^1$ $B^e, C^e$ $B^E, C^E, R^E$	$C^1$ $B^e, C^e$ $B^E, C^E, R^E$
поле 18	$q_B$ $q_{BC}^r$ $h_E$	L+B L+B+C B+C+R	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^e \rightarrow B^e+C^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$B^1$ $B^e, C^e$ $B^E, C^E, R^E$	$B^1$ $B^e, C^e$ $B^E, C^E, R^E$
поле 19	$q_B$ $q_{BR}^r$ $h_E$	L+B L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^e \rightarrow B^e+R^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$B^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$	$B^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
поле 20	$q_R$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow B^e+R^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
поле 21	$q_C$ $q_{CR}^r$ $q_{RC}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+C L+C+R L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^p+C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$C^1$ $R^{p(C)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^{p(C)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
поле 22 (совпадает с полем 12)	$q_C$ $q_{CA}^r$ $h_P$ $q_{RC}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+C L+A+C L+C+R L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^p+A^e+C^{1,e} \rightarrow R^p$ $L^p+C^{1,e} \rightarrow R^{p(C)}$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$C^1$ $A^e, C^e$ $C^p, R^p$ $R^{p(C)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$	$R^p$ $R^{p(C)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$

б) для одномерных полей

Концентрационное поле	Пересекаемые поверхности	Фазовые области	Схема кристаллизации	Элементы микро-структуры
AR	$q_A$ $q_{AC}^r$	L+A L+A+C	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$	$A^1$ $A^e$

	$h_P$	$A+R$	$L^P+A^{1,e}+C^e \rightarrow R^P$	$R^P$
$RR_C$	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$	$L+A$ $L+A+C$ $C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^P+A^{1,e}+C^e \rightarrow R^P$	$C^e$ $R^P$
$e_{AC}R_C$	$q_{AC}^r$ $h_P$	$L+A+C$ $A+C+R$	$L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^P+A^e+C^e \rightarrow R^P$	$A^e, C^e$ $R^P$
$AP_A$ (совпадает с полем 3)	$q_A$ $q_{AR}^r$ $h_Q$	$L+A$ $L+A+R,$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^P+A^P \rightarrow R^{P(A)}$ $L^Q+A^Q \rightarrow B^Q+R^Q$	$A^1$ $R^{P(A)}$ $B^Q, R^Q$
$RP_A$	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $h_Q$ $h_E$	$L+A$ $L+A+C$ $L+A+R,$ $L+B+R,$ $B+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^P+A^{1,e}+C^e \rightarrow R^P$ $L^P+A^{1,e} \rightarrow R^{P(A)}$ $L^Q+A^{1,e} \rightarrow B^Q+R^Q$	$R^P$ $R^{P(A)}$ $B^Q, R^Q$
$AQ_A$	$q_A$ $h_Q$	$L+A$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^Q+A^1 \rightarrow B^Q+R^Q$	$A^1$ $B^Q, R^Q$
$PAQA$	$q_A$ $q_{AR}^r$ $h_Q$	$L+A$ $L+A+R,$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^P+A^1 \rightarrow R^{P(A)}$ $L^Q+A^1 \rightarrow B^Q+R^Q$	$R^{P(A)}$ $B^Q, R^Q$
$QAQC$	$q_A$ $q_{AB}^r$ $h_Q$	$L+A$ $L+A+B$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e+B^e$ $L^Q+A^{1,e} \rightarrow B^Q+R^Q$	$B^e$ $B^Q, R^Q$
$e_{AB}QC$	$q_{AB}^r$ $h_Q$	$L+A+B$ $A+B+R$	$L^e \rightarrow A^e+B^e$ $L^Q+A^e \rightarrow B^Q+R^Q$	$A^e, B^e$ $B^Q, R^Q$
$BQC$	$q_B$ $q_{BA}^r$ $h_Q$	$L+B$ $L+A+B$ $A+B+R$	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^e \rightarrow A^e+B^e$ $L^Q+A^e \rightarrow B^Q+R^Q$	$B^1$ $B^e$ $B^Q, R^Q$
$BQ$ (совпадает с полем 19)	$q_B$ $q_{BA}^r$ $h_E$	$L+B$ $L+B+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^e \rightarrow B^e+R^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$B^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
$QCQ$ (совпадает с полем 7)	$q_{AB}^r$ $h_Q$ $h_E$	$L+A+B$ $L+B+R,$ $B+C+R$	$L^e \rightarrow A^e+B^e$ $L^Q+A^{1,e} \rightarrow B^Q+R^Q$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$B^e$ $B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
$BE$	$q_B$ $h_E$	$L+B$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$B^1$ $B^E, C^E, R^E$
$QE$	$q_{RB}^r$ $h_E$	$L+B+R$ $B+C+R$	$L^e \rightarrow B^e+R^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	$B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
$e_{BC}E$	$q_{BC}^r$	$L+B+C$	$L^e \rightarrow B^e+C^e$	$B^e, C^e$

	$h_E$	$B+C+R$	$L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$B^E, C^E, R^E$
$CE$	$q_C$ $h_E$	$L+C$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$C^1$ $B^E, C^E, R^E$
$EP_C$	$q_C$ $q_{CR}^r$ $h_E$	$L+C$ $L+C+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^p + C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$
$CP_C$ (совпадает с полем 16)	$q_C$ $q_{CR}^r$ $h_E$	$L+C$ $L+C+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^p + C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$C^1$ $R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$
$ERPC$	$q_C$ $q_{CA}^r$ $h_P$ $h_E$	$L+C$ $L+A+C$ $L+C+R,$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^e + C^{1,e} \rightarrow R^P$ $L^p + C^{1,e} \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^P$ $R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$
$ERR_C$ (совпадает с полем 13)	$q_C$ $q_{CA}^r$ $h_P$ $h_E$	$L+A+C$ $L+C+R$ $B+C+R$	$L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^e + C^e \rightarrow R^P$ $L^p + C^e \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$C^e$ $R^P$ $R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$
$CR_C$	$q_C$ $q_{CA}^r$ $h_P$	$L+C$ $L+A+C$ $C+R$	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^e + C^{1,e} \rightarrow R^P$	$C^1$ $C^e$ $R^P$
$ERR$	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $h_E$	$L+A$ $L+A+C$ $L+C+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^P$ $L^p + C^e \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^P$ $R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$
$RP$	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $q_{RB}^r$ $h_E$	$L+A$ $L+A+C$ $L+R$ $L+B+R$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^P$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^P$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
$RP_R$ (совпадает с полем 9)	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$ $h_Q$ $h_E$	$L+A$ $L+A+C$ $L+A+R,$ $L+B+R,$ $B+C+R$	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^P$ $L^p + A^{1,e} \rightarrow R^{p(A)}$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^P$ $R^{p(A)}$ $B^{en} + R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$

$P_A P_R$ (совпадает с полем 8)	$q_A$ $q_{AR}^r$ $h_Q$ $h_E$	L+A L+A+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^1 \rightarrow R^{p(A)}$ $L^Q + A^1 \rightarrow B^Q + R^Q$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^{p(A)}$ $B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
$P_R Q$	$q_A$ $q_{AR}^r$ $h_Q$ $h_E$	L+A L+A+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^1 \rightarrow R^{p(A)}$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^{p(A)}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
$Q_A Q$	$q_A$ $h_Q$ $h_E$	L+A L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^Q + A^1 \rightarrow B^Q + R^Q$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$B^Q, R^Q$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
$QP$ (совпадает с полем 20)	$q_{RB}^r$ $h_E$	L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow B^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
$P_R P$ (совпадает с полем 10)	$q_A$ $h_P$ $q_{RA}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+A L+A+R L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^{1,e} \rightarrow R^{p(A)}$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^{p(A)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
$E_R P$ (совпадает с полем 12 и 22)	$q_{CA}^r$ $h_P$ $q_{RC}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+A+C L+C+R L+R L+B+R B+C+R	$L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^p + A^e + C^e \rightarrow R^p$ $L^p + C^e \rightarrow R^{p(C)}$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^p$ $R^{p(C)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
$P_C P$ (совпадает с полем 21)	$q_C$ $q_{CR}^r$ $q_{RC}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+C L+C+R L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^p + C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^{1n} \rightarrow R^{1n}$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^{p(C)}$ $R^{1n}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
$PE$ (совпадает с полем 20)	$q_{RC}^r$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow B^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$

в) для нульмерных полей

Концентрационное поле	Пересекаемые поверхности	Фазовые области	Схема кристаллизации	Элементы микро-структуры
Q	$q_{RB}^r$	L+B+R	$L^e \rightarrow B^e + R^e$	$B^e, R^e$

(совпадает с полем QE)	$h_E$	B+C+R	$L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$B^E, C^E, R^E$
P (совпадает с полем 20)	$q_R$ $q_{RB}^r$ $h_E$	L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow B^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^1$ $B^e, R^e$ $B^E, C^E, R^E$
E	$h_E$	B+C+R	$L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$B^E, C^E, R^E$
R	$q_A$ $q_{AC}^r$ $h_P$	L+A L+A+C R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^P + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^P$	$R^P$
P <sub>C</sub> (совпадает с полем EP <sub>C</sub> )	$q_C$ $q_{CR}^r$ $h_E$	L+C L+C+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^P + C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$
Q <sub>A</sub>	$q_A$ $h_Q$	L+A B+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^Q + A^{1,e} \rightarrow B^Q + R^Q$	$B^Q, R^Q$
P <sub>A</sub> (совпадает с полем P <sub>A</sub> Q <sub>A</sub> )	$q_A$ $h_Q$	L+A L+A+R, B+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^P + A^{1,e} \rightarrow R^{p(A)}$ $L^Q + A^{1,e} \rightarrow B^Q + R^Q$	$R^{p(A)}$ $B^Q, R^Q$
P <sub>R</sub> (совпадает с полем P <sub>R</sub> Q)	$q_A$ $q_{AR}^r$ $h_Q$ $h_E$	L+A L+A+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^P + A^1 \rightarrow R^{p(A)}$ $L^{en} \rightarrow B^{en} + R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^{p(A)}$ $B^{en}, R^{en}$ $B^E, C^E, R^E$
R <sub>C</sub>	$q_{AC}^r$ $h_P$	L+A+C A+R	$L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^P + A^e + C^e \rightarrow R^P$	$C^e$ $R^P$
E <sub>R</sub> (совпадает с полем E <sub>R</sub> E)	$q_{AC}^r$ $h_P$ $h_E$	L+A+C L+C+R B+C+R	$L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^P + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^P$ $L^P + C^e \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	$R^P$ $R^{p(C)}$ $B^E, C^E, R^E$
Q <sub>C</sub>	$q_{AB}^r$ $h_Q$	L+A+B B+R	$L^e \rightarrow A^e + B^e$ $L^Q + A^e \rightarrow B^Q + R^Q$	$B^e$ $B^Q, R^Q$

Для лучшего понимания происходящих в двумерном поле процессов удобнее рассматривать горизонтальные плоскости инвариантных реакций (четырёхсимплексные комплексы) как выродившуюся четырехфазную область (табл. 4).

#### 4. Заключение

Анализ эволюции многомерной фазовой диаграммы при повышении компонентности физико-химической системы, изменении топологии ограничивающих подсистем и степени конгруэнтности инвариантных равновесий позволил оценить и классифицировать все многообразие микроструктур гетерогенного материала, реализуемых при различных технологиях его формирования и обработки. В качестве своеобразных навигационных карт материалововеда предложены границы концентрационных доменов различной мерности с неповторяющимися

наборами матричных произведений координат вершин конодных симплексов на массовые доли микроструктурных составляющих, а также атласы конфигураций изотермических разрезов фазовых областей и их термодинамически неустойчивых фрагментов для всех вариантов многомерных фазовых диаграмм, удовлетворяющих требованиям геометрической термодинамики.

Таблица 4

Формирование микроструктуры в поле 2 с инвариантными реакциями P и Q

Поверхность	Область	Реакция	Элементы микроструктуры
$q_A$		$L^1 \rightarrow A^1$	$A^1$
	L+A		
$q_{AC}^r$		$L^e \rightarrow A^e + C^e$	$A^e$
	L+A+C		
$h_{AC}^P, h_{AR}^P$	L+A+C+R	$L^P + A^{1,e} + C^e \rightarrow R^P$	$R^P$
	L+A+R	$L^P + A^{1,e} \rightarrow R^{P(A)}$	$R^{P(A)}$
$h_{AR}^Q, h_{BR}^Q$	L+A+B+R	$L^Q + A^{1,e} \rightarrow B^Q + R^Q$	$B^Q, R^Q$
	A+B+R		$A^1, A^e, R^P, R^{P(A)}, B^Q, R^Q$

Разработаны новые термодинамические критерии температурно-концентрационных условий смены типа трехфазной реакции в T-x-y диаграммах и рассмотрены возможности их распространения на T-x-y-z диаграммы. Разработана методика расчета сопряженных составов в двухфазных областях тройных и четверных систем по кривизне изотермических разрезов ограничивающих их (гипер)поверхностей.

Дано описание геометрической структуры 18-ти новых топологических типов T-x-y-z диаграмм и проведена классификация их аналогов при переборе всех возможных типов моно- и инвариантных равновесий. Получены новые типы установок пентатопа, облегчающие выбор оптимальных проекций для визуализации геометрических образов T-x-y-z-и диаграмм.

Проведена классификация линейчатых элементов многомерных изобарных диаграмм и сформулированы закономерности их формирования при увеличении компонентности системы, расширении твердофазной растворимости, образовании инконгруэнтных соединений. Разработаны методы расчета функции отклика на линейчатых (гипер)поверхностях с одномерными направляющими в T-x-y-z диаграммах и показаны возможности их применения в диаграммах большей размерности. Выведены уравнения линейчатых границ трехфазных областей T-x-y-z диаграмм, задаваемые аддитивными инвариантными линиями. С целью обоснования методики вывода таких уравнений доказана теорема об инвариантности взаимной замены направляющих и образующих геометрических элементов у аналогичных поверхностей трехмерного пространства.

На базе созданных по объектно-ориентированным технологиям макетов T-x-y диаграмм с моновариантным ликвидусным равновесием из 9 поверхностей и эвтектического типа из 28 поверхностей проанализирована зависимость числа возможных микроструктур от расширения областей твердофазной растворимости. Для T-x-y-z диаграмм с тремя и четырьмя бинарными разрывами растворимости созданы атласы изотермических разрезов, содержащие кар-



ты термодинамически неустойчивых фрагментов фазовых областей и концентрационных полей с уникальными наборами микроструктур.

Отлажена методика использования фазовой диаграммы в качестве инструмента конструирования микроструктуры сплава: рассматриваются все возможные в данной системе схемы кристаллизации; определяется содержание каждой микроструктурной составляющей с учетом ее происхождения; учитывается степень активности кристаллов одного и того же компонента, но различного происхождения. В рамках модели регулярного раствора получены уравнения бинодалей и спинодалей для Т-х-у диаграмм, позволяющие определять границы метастабильных и нестабильных фрагментов фазовых областей. Раскрыты закономерности расположения конод и путей кристаллизации в двухфазных областях в зависимости от параметров их границ и температуры изотермического сечения. Выявлена схема разбиения изотермических разрезов трех- и четырехмерных трехфазных областей на концентрационные домены, отличающиеся приоритетами участия кристаллов различной дисперсности в перитектических реакциях.

Предложена методика оценки точности определения координат инвариантных точек (эвтектик, перитектик) последовательной серией вертикальных двумерных разрезов Т-х-у-з диаграмм, позволяющая выполнять корректное разбиение концентрационных симплексов реальных физико-химических систем на поля и домены с различной микроструктурой. Разработаны алгоритмы аппроксимации минимальными по площади поверхностями границ гомогенных областей, существенно расширяющие топологические типы фазовых диаграмм реальных систем, обрабатываемых компьютерными технологиями для расшифровки генотипа гетерогенного материала.

В качестве базового признака генотипа гетерогенного материала рассматривалась принадлежность его одному из концентрационных полей, на которые разбивается симплекс составов при проецировании на него всех геометрических элементов фазовой диаграммы. Разработаны ресурсоэкономные алгоритмы автоматизации расшифровки генотипов гетерогенных материалов, определяемых топологией фазовой диаграммы, и фенотипов гетерогенных материалов, задаваемых термодинамическими параметрами взаимодействующих компонентов в реальных системах, базирующиеся на анализе кривизны термодинамических поверхностей и аппроксимации их минимальными поверхностями линейчатого происхождения по результатам расчета контуров этих поверхностей термодинамическими программами. Проанализирована зависимость микроструктурных составляющих гетерогенного материала от степени участия в перитектических реакциях кристаллов различной дисперсности и выдержки трехфазных составов в условиях циклических эвтектико-перитектических превращений. Варьирование температурно-временных параметров обработки многокомпонентного состава задает большой спектр качественных и количественных характеристик его микроструктуры, определяющих набор и диапазон физических свойств соответствующих материалов и влияние на них времени эксплуатации.

## 5. Выводы

Идея компьютерного конструирования многокомпонентных систем по уравнениям границ однофазных областей базируется на теоретических концепциях трансформации геомет-

рических элементов фазовой диаграммы, задаваемых топологией ограничивающих ее подсистем и разновидностями инвариантных превращений, при повышении компонентности системы и моделирования линейчатых гиперповерхностей коноидного и цилиндрического типов [8-9,11,22]. Было, однако, очевидным, что основная сложность строения и возможных вариантов трансформации фазовых диаграмм многокомпонентных систем связана с особенностями образования тех фазовых границ, которые имеют линейчатую природу. При этом оказалось, что необходимый для их моделирования математический аппарат отсутствует. Не было даже классификации линейчатых гиперповерхностей для пространств с размерностью больше, чем три.

Постепенно основные трудности были преодолены: выполнено структурирование информации об основных топологических типах фазовых диаграмм тройных и четверных систем и выявлены закономерности в схемах кристаллизации и в образовании границ фазовых областей; созданы компьютерные технологии построения геометрических моделей фазовых диаграмм по уравнениям границ гомогенных областей и разбиения концентрационных симплексов на домены, отличающиеся схемами кристаллизации; разработаны алгоритмы определения границ фазовых областей и их фрагментов в термодинамически неустойчивых состояниях.

В процессе выполнения проектов РФФИ 01-03-32906 «Генотип гетерогенного материала (границы концентрационных доменов с уникальными схемами фазовых превращений и термодинамически неустойчивых фрагментов фазовых областей в многомерных диаграммах известных и прогнозируемых топологических типов)» и 05-08-17997 «Компьютерные рабочие модели Т-х-у диаграмм для конструирования гетерогенных материалов» найдены успешные решения целого комплекса проблем, открывающих пути использования методов генной инженерии при создании новых металлических, керамических и композиционных материалов конструкционного назначения:

1. Осуществлены вывод и проверка основополагающих правил построения многомерных фазовых диаграмм неизвестных ранее конструкций (не вытекающих непосредственно из строения геометрических элементов их ограничения), базирующихся на закономерностях геометрической термодинамики и многомерной геометрии.

2. Дана классификация линейчатых гиперповерхностей фазовых диаграмм и разработаны алгоритмы их визуализации фиксацией положения коноидного симплекса при заданной температуре и построением политермических разрезов различной размерности, а при аддитивности образующих - и представления их в виде разрешимых относительно функции отклика уравнений.

3. Выполнен анализ всех вариантов топологии диаграмм тройных и четверных систем, задаваемых типом инвариантного превращения и различным сочетанием эвтектического и перитектического разрывов растворимости в бинарных системах.

4. Разработаны алгоритмы построения компьютерных макетов всех геометрических образов многомерных фазовых диаграмм, не зависящие от способов аппроксимации нелинейчатых гиперповерхностей.

5. Показаны преимущества хранения информации о фазовых диаграммах многокомпонентных систем в виде виртуальных многомерных компьютерных моделей и визуализации их

при помощи двух- и трехмерных разрезов и проекций (в сопоставлении с применявшимися до сих пор методами).

6. Разработана технология применения термодинамических критериев для определения условий эвтектико-перитектических взаимопереходов фазовых реакций в многокомпонентных системах.

7. Создана методика расчета температурно-концентрационных границ для всех термодинамически неустойчивых фрагментов фазовых областей, образуемых при проецировании геометрических образов фазовых диаграмм в направлении концентрационного симплекса и пересечении их с границами бинадальных и спинодальных равновесий, не зависящая от конкретного вида моделей нелинейчатых гиперповерхностей.

8. Составлены карты концентрационных доменов с уникальными наборами микроструктуры для всех возможных вариантов трансформации изобарных диаграмм четверных систем.

9. Созданы атласы конфигураций изотермических разрезов фазовых областей и их термодинамически неустойчивых фрагментов для Т-х-у-з диаграмм.

Можно с уверенностью смотреть в будущее: язык многомерных фазовых диаграмм становится простым и понятным, если его дополнить подробным описанием алгоритмов и программ, позволяющих конструировать и исследовать средствами машинной графики диаграмму неизвестной ранее топологии по ограниченному набору экспериментальных или априорных данных, аппроксимирующих нелинейчатые геометрические образы высшей для нее размерности. А фазовая диаграмма становится надёжным инструментом исследователей проблем наследственности материалов.

### Литература

1. Вахобов А.В., Хакдодов М.М. Некоторые проблемы наследственности в неорганической природе // *Металлургия машиностроения*. 2002. №1. С. 14-18.
2. Джураев Т.Д., Газизова Э.Р., Хакдодов М.М. Кристаллизация и структурообразование как особые случаи формирования наследственных признаков веществ // *Труды VII Междунар. науч.-техн. симпозиума «Наследственность в литейных процессах»*. Самара: СамГТУ. 2008. С. 299-304.
3. Газизова Э.Р. Наследственность и ее проявление в алюминиевых сплавах. Автореферат диссертации кандидата химических наук. Душанбе: Институт химии АН РТ. 2009. 18 с.
4. Джураев Т.Д., Газизова Э.Р. Генетическая взаимосвязь между структурами газообразного, жидкого и твердого состояний веществ // *Труды V Междунар. науч.-практич. конференции «Прогрессивные литейные технологии»*. М.: НИТУ МИСиС. 2009. С. 196-199.
5. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. М.: *Металлургия*. 1979. 232 с.
6. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: *Металлургия*. 1978. 296 с.
7. Иванов О.С. К вопросу об определении состава двойной эвтектики, выделяющейся при данной температуре в тройных системах // *Докл. АН СССР*. 1945. Т. 49, № 5. С. 358-361.
8. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: *Наука*. 1987. 150 с.
9. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. Моделирование фазовых диаграмм четверных систем. Н.: *Наука*. 1992. 199 с.

10. Луцык В.И., Воробьева В.П. Компьютерное конструирование схем кристаллизации расплава тройной перитектической системы с инконгруэнтным двойным соединением по уравнениям ликвидуса //Ж. неорган. химии. 1995. Т. 40, № 10. С. 1697-1703.
11. Луцык В.И. Компьютерное конструирование многокомпонентных систем по уравнениям границ однофазных областей (гетерогенный дизайн). Автореферат диссертации доктора химических наук. Иркутск, 1997. 55 стр.
12. Луцык В.И., Воробьева В.П. Дизайн сплавов с микроструктурой  $A^I+A^{II}+B^{II}+A_mC^{II}+B^{II}$  и  $A^I+B^{II}+A_mC^{II}+B^{II}$  в тройной системе с инконгруэнтным бинарным соединением по моделям ликвидуса // Ж. физ. химии. 1997. Т. 71, № 3. С. 395-398.
13. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1. 2005. 476 с.
14. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та. 1961. 405 с.
15. Петров Д.А. Четверные системы. Новый подход к построению и анализу. М.: Metallurgia. 1991. 283 с.
16. Петров Д.А. Три разновидности четверных диаграмм состояния с пятифазным равновесием перитектического ряда. Критерий истинности построения //Докл. АН СССР. 1992. Т.325, № 4. С. 772-778.
17. Попель П.С., Чикова О.А. Явление структурной наследственности с точки зрения коллоидной модели //Цветные металлы. 1992. №9. С. 53-56.
18. Трахтенберг Б.Ф., Кенис М.С., Крестьянов В.И., Трошина Л.В. Диагностика основных механизмов технологической наследственности //Литейное производство. 1999. №1. С. 13-15.
19. Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A. Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminium Alloys. Elsevier Ltd. 2005. 414 p.
20. Danek V. Physico-chemical analysis of molten electrolytes. Elsevier Science Ltd. 2006. 464 p.
21. Hillert M. Phase equilibria, phase diagrams and phase transformation. Their thermodynamic basis. Cambridge University Press, 1998. 538 p.
22. Lutsyk V.I. Heterogeneous design: phase diagram – microstructure - materials genotype //Phase Diagrams in Materials Science. Stuttgart, Germany: Materials Science International Services, GmbH. 2004. P. 304-306.
23. 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 //Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals. 2005. V. 15. No. 2-3. P. 174-178.
24. Parravano N. L'analisi termica sistemi quaternari //Gazz. chim. It. 1912. V. 42 (1). P. 630-716.
25. Prince A. Alloy Phase Equilibria. Elsevier Publ. Comp. 1966. 290 p.