

УДК 550.41+544.344.3+549.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕХОДА ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СКЛАДКИ В ПЕРИТЕКТИЧЕСКУЮ В СИСТЕМЕ Cu(Ni)–Fe–S МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА

© 2024 г. Е. Ф. Синякова^а, *, И. Г. Васильева^б

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр-т Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: efsin@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Выполнен теоретический анализ процесса квазиравновесной направленной кристаллизации трехкомпонентного расплава. Рассмотрено изменение состава фаз на каждом из участков образца и характер трансформации фазового состава для разных типов фазовых реакций. Показано, что при направленной кристаллизации возможен переход эвтектической реакции в перитектическую при понижении температуры. Проведена направленная кристаллизация расплава Fe 29.96, Cu 21.55, Ni 2.01, S 46.49 ат. %. Поскольку никель присутствует в слитке в виде примесей, растворенных в фазах системы Cu–Fe–S, при интерпретации данных можно рассматривать поведение расплава, относящегося к этой трехкомпонентной системе. В результате получен образец со сменой участков: однофазного из пирротинового твердого раствора $Fe_zS_{1\pm\delta}$, двухфазного из эвтектической смеси $Fe_zS_{1\pm\delta}$ и промежуточного твердого раствора $(Cu,Fe)_{1+x}S$ и однофазного из $(Cu,Fe)_{1+x}S$. При переходе от одной зоны к следующей средний состав твердой фазы изменяется скачкообразно, а составы расплава и твердых растворов, присутствующих в соседних зонах, изменяются непрерывно. Эти результаты соответствуют теоретическим представлениям.

Ключевые слова: трехкомпонентные системы, моновариантные равновесия, эвтектика, перитектика, топология фазовых диаграмм, направленная кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044457X24010098 EDN: ZZJBW

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы многокомпонентных систем являются фундаментальной основой для поиска и синтеза новых химических веществ и полупроводниковых материалов, для разработки химико-технологических процессов в металлургии и химической технологии и решения других задач.

В настоящее время хорошо известны успехи в термодинамических расчетах локальных характеристик многомерных фазовых диаграмм с предполагаемой топологией и достаточным числом термодинамических параметров, в создании массивов данных о диаграммах в виде графиков их разрезов, а также в развитии математического и программного обеспечения для компьютерного моделирования фазовых диаграмм практически при любом объеме исходной информации, вплоть до идеальной термодинамически согласованной модели [1–8]. Большое внимание уделяется изучению диаграмм плавкости, когда жидкость находится в равновесии с твердыми фазами. В работах [9–16] был выполнен топологический анализ строения диаграмм плавкости мно-

гокомпонентных систем. Перспективы использования консервативной направленной кристаллизации для исследования фазовых диаграмм связаны в первую очередь с возможностью определять состав расплава и находящийся с ним в равновесии фаз в произвольный момент кристаллизации. Процесс протекает в квазиравновесном режиме, когда диффузионный перенос компонентов в твердом образце пренебрежимо мал, процессы диффузии и конвекции в расплаве обеспечивают его однородность, на фронте кристаллизации реализуются условия термодинамического равновесия.

Термодинамический анализ процесса квазиравновесной направленной кристаллизации многокомпонентного расплава проведен в работах [16–18]. Он позволяет рассчитать распределение компонентов и фаз в направленно-закристаллизованном образце, если известны термодинамические свойства расплава и кристаллических фаз системы или положение конод на диаграмме плавкости. С другой стороны, результаты исследования фазового и химического состава образцов, полученных направленной

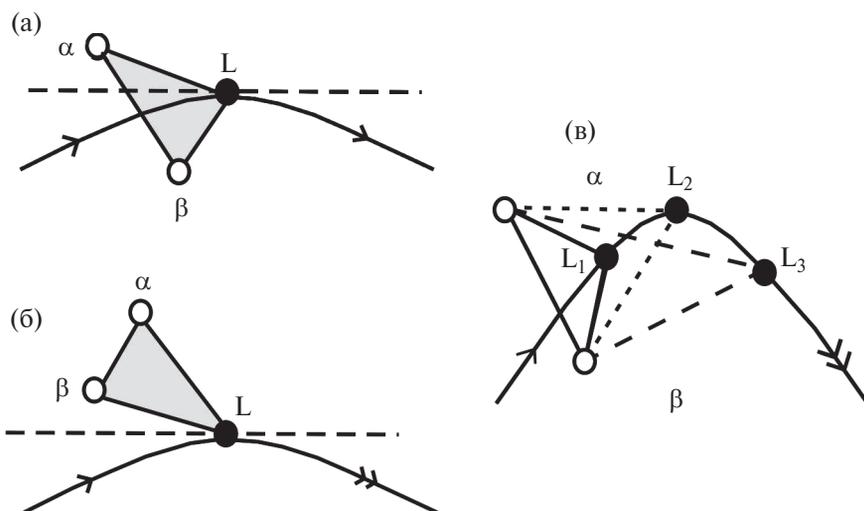


Рис. 1. Относительное расположение моновариантной линии и конодного треугольника при моновариантной эвтектической (а) и перитектической (б) реакциях, в – переход эвтектической реакции (состав расплава L_1) в перитектическую (L_3) через переходную точку (L_2). В равновесии с расплавом находятся фазы α и β постоянного состава. Стрелки показывают направление понижения температуры. Одинарными и двойными стрелками показаны эвтектические и перитектические складки.

кристаллизацией, можно использовать для построения диаграмм плавкости многокомпонентных систем [19–26].

Ниже представлено теоретическое описание перехода эвтектической реакции в перитектическую при понижении температуры в ходе исследования трехкомпонентной фазовой диаграммы методом направленной кристаллизации и его иллюстрация экспериментальным примером в системе Cu(Ni)–Fe–S. Никель присутствовал в слитке в виде примеси, растворенной в основных сульфидных фазах, характерных для системы Cu–Fe–S. Обычно присутствие примесей в системе не влияет на поведение макрокомпонентов [27]. Поэтому при интерпретации данных мы рассматривали поведение расплава, принадлежащего трехкомпонентной системе Cu(Ni)–Fe–S.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Поверхность ликвидуса трехкомпонентной системы разделена на области первичной кристаллизации компонентов и соединений. Соседние поля кристаллизации α - и β -фаз разделены моновариантной линией, описывающей множество составов жидкой фазы L, находящейся в равновесии с этими твердыми фазами при разных температурах. Если одна или две кристаллические фазы являются твердыми растворами, изменение состава таких фаз описывается линиями на поверхности солидуса. Изотермическое сечение диаграммы, пересекающее моновариантную линию, включает в себя конодный треугольник $L\alpha\beta$, вершины которого показывают

состав равновесных фаз. Понижение температуры образца, состав которого принадлежит этому треугольнику, приводит к уменьшению доли жидкой фазы и увеличению доли твердых фаз. Характер протекающей при этом фазовой реакции зависит от направления касательной к моновариантной линии на поверхности ликвидуса [28–30]. Если проекция касательной на плоскость составов проходит внутри конодного треугольника, то при охлаждении расплава одновременно кристаллизуются α - и β -фазы, т. е. реализуется моновариантная эвтектическая реакция $L = \alpha + \beta$ (рис. 1а)¹. Если проекция лежит вне конодного треугольника, то при охлаждении системы протекает перитектическая моновариантная реакция $L + \alpha = \beta$, при которой растворяется α -фаза и кристаллизуется β -фаза (рис. 1б). Возможен переход эвтектической реакции в перитектическую при понижении температуры (рис. 1в) или обратный переход перитектики в эвтектику [28–30]. Момент перехода отвечает переходной точке на моновариантной кривой, в которой проекция касательной к этой линии направлена вдоль одной из сторон конодного треугольника. В этой точке эвтектическая складка превращается в перитектическую.

Рассмотрим особенности обнаружения моновариантной кривой с переходной точкой и определения координат этой точки при помощи традиционных методов исследования тройных фазовых диаграмм – дифференциального термического анализа (ДТА) и изотермического отжига (ИО, опреде-

¹ Такую реакцию часто называют котектической [29].

ление фазового и химического состава закаленных образцов после длительного отжига при заданной температуре). Тип моновариантной линии и координаты принадлежащих ей точек можно определить построением политермического разреза методом ДТА. Для получения всей линии необходимо иметь серию разрезов и аппроксимировать полученные точки полиномом или другим подходящим аналитическим выражением. Точность определения координат переходной точки зависит как от набора экспериментальных точек с учетом погрешностей эксперимента, так и от выбранной математической модели. Таким образом, для решения поставленной задачи необходимо изучить поведение большого количества образцов. Необходимую для этого информацию получают обычно в процессе исследования фазовой диаграммы.

Данные для построения моновариантной линии с переходной точкой можно получить методом ИО. Исследование шлифов методами микроскопии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа позволяет идентифицировать первичные фазы, определить их состав при температуре отжига и построить конодный треугольник. Серия треугольников дает возможность построить моновариантную линию на поверхности ликвидуса, а для твердых растворов — соответствующие линии составов твердых фаз на поверхности солидуса. Возможность изучения трансформации конодных треугольников в системах с твердыми растворами является существенным преимуществом метода ИО. В этом случае появляется возможность планирования специальных экспериментов, позволяющих построить моновариантную линию в результате исследования небольшого количества образцов. Тем не менее обнаружение переходной точки и определение ее положения на поверхности ликвидуса остаются сложной задачей.

При использовании метода направленной кристаллизации для исследования диаграмм плавкости многокомпонентных систем необходимо закристаллизовать цилиндрический образец, определить изменение фазового состава слитка по его длине и построить кривые распределения компонентов вдоль образца. По этим данным с использованием уравнений материального баланса компонентов несложно рассчитать изменение состава расплава в процессе кристаллизации. Пусть состав образца L_0 находится в области первичной кристаллизации фазы α (рис. 2). Эта фаза выделяется на первом этапе направленной кристаллизации. Фигуративная точка, показывающая состав расплава, перемещается внутри области α до тех пор, пока в точке L^* не до-

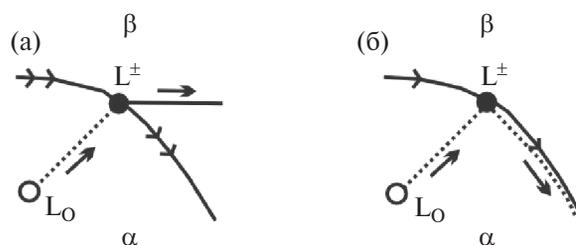


Рис. 2. Траектория состава расплава (пунктирная линия) при направленной кристаллизации образца L_0 при попадании на перитектическую (а) и эвтектическую (б) складку, разделяющие области первичной кристаллизации фаз α и β .

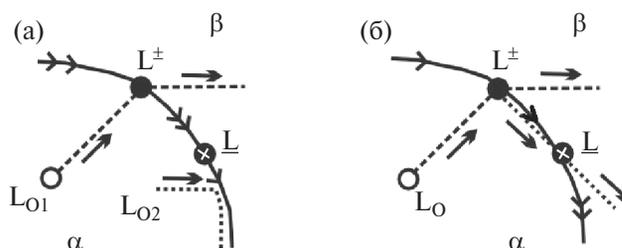


Рис. 3. Моновариантная линия с переходной точкой L на линии между областями первичной кристаллизации фаз α и β и траектории состава расплава при направленной кристаллизации; а — перитектическая складка переходит в эвтектическую, б — эвтектическая складка переходит в перитектическую.

стигнет границы, отделяющей ее от области кристаллизации фазы β . Если граница является перитектической складкой, траектория состава расплава претерпевает излом и переходит в область β (рис. 2а). При попадании траектории на эвтектическую складку она также претерпевает излом и далее перемещается вдоль этой складки (рис. 2б) [31].

Пусть на моновариантной линии присутствует переходная точка L^* , в которой перитектическая складка сменяется эвтектической (рис. 3а). Если исходный состав образца L_{01} выбран таким образом, что траектория расплава попадает на перитектическую складку, она переходит из области α в область β на поверхности ликвидуса. При кристаллизации образца L_{02} траектория попадает на эвтектическую складку и далее идет вдоль нее. В этом случае направленная кристаллизация позволяет установить наличие переходной точки, но не дает возможности определить ее координаты. Пусть на моновариантной линии эвтектическая складка переходит в перитектическую и траектория расплава из области α попадает на эвтектический участок (рис. 3б). В этом случае траектория идет вдоль эвтектической складки, а в переходной точке она покидает складку и переходит в область β -фазы. В начальный период направленной кристаллизации из расплава выделяется

α -фаза, затем кристаллизуется эвтектическая смесь $\alpha + \beta$, а после переходной точки кристаллизуется β -фаза. Следовательно, если цилиндрический слиток состоит из последовательности участков типа $\alpha/\alpha + \beta/\beta$, это свидетельствует о наличии переходной точки. Ее положение в образце можно определить из анализа его фазового состава. Часто граница между участками слитка с разным фазовым составом определяется визуально. Эту границу можно также определить из кривых распределения компонентов в образце, так как состав слитка изменяется скачкообразно при переходе от одного участка к другому. Из этих кривых несложно рассчитать составы фаз, находящихся в равновесии в переходной точке.

В настоящей работе с использованием метода ДТА был проведен эксперимент по направленной кристаллизации расплава состава Fe 29.96, Cu 21.55, Ni 2.01, S 46.49 ат. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образца и условия синтеза. Исходный образец готовили из Cu, Fe, Ni (99.99%) и серы (99.9999%), дополнительно очищенной вакуумной перегонкой. Методика синтеза и направленной кристаллизации сульфидных образцов подробно изложена нами в работе [32]. Направленную кристаллизацию предварительно синтезированного из расплава образца весом >10 г осуществляли методом Бриджмена—Стокбаргера, опуская ампулу с однородным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью 2.3×10^{-8} м/с. Эти условия обеспечивали протекание процесса в квазиравновесном режиме. Температура в нижнем конце кварцевого контейнера в начале кристаллизации этого образца составляла 967°C . После окончания кристаллизации ампулу охлаждали в выключенной печи.

Термический анализ. Температуру ликвидуса образцов определяли по данным ДТА на установке, описанной в [33]. Для проведения термического анализа образцы заданного состава массой ~ 0.2 г были специально синтезированы из элементов в термоаналитических ячейках в виде эвакуированных кварцевых ампул с вогнутым дном. Температуры плавления образцов были определены методом безэталонного термического анализа при нагревании со скоростью 15 град/мин и при охлаждении со скоростью ~ 30 град/мин. Тестирование термодисперсии проводили по температурам плавления золота и фазового перехода сульфата K_2SO_4 . Погрешность регистрации температуры плавления образцов $\pm 5^\circ\text{C}$.

Методы исследования закристаллизованных образцов. Полученный слиток длиной ~ 80 мм и диаметром

~ 7 мм разрезали на 28 частей сечениями, перпендикулярными продольной оси. Часть фрагментов использовали для приготовления аншлифов, которые исследовали методами микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа. Микрофотографии аншлифов получены на оптическом микроскопе Olympus BX51 и сканирующем электронном микроскопе фирмы JEOL JXA-8100.

Микрорентгеноспектральный анализ фаз выполнен в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на микроанализаторе JXA-8100 Electron Probe Microanalyzer (Япония) по методике, описанной в [34]. В качестве эталонов применяли FeS, CuFeS_2 , Cu и FeNiCo. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, времени счета 10 с. Минимальный уровень определения содержания элементов составлял (мас. %) для Fe – 0.03, Cu, Ni – 0.04, S – 0.01. Для определения состава гомогенных фаз использовали зонд с минимальным диаметром пятна > 3 мкм. Контроль материального баланса данных химического анализа выполняли с точностью 2%. Максимальные стандартные отклонения для компонентов составляли 0.3 ат. %.

Слиток был образован сульфидными твердыми растворами, которые при дальнейшем охлаждении распались на смесь фаз. Средний состав смесей мелкодисперсных фаз определяли с помощью расфокусированного зонда диаметром 10–50 мкм, выполняя по 5–10 анализов в различных участках изучаемого сечения. Однако второй участок слитка представлял собой крупнозернистую эвтектическую структуру. Поэтому для определения среднего состава эвтектических сплавов использовали химический анализ. Металлы определяли после разложения пробы царской водкой с бромом, затем растворы анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре Perkin-Elmer 403 (плазменный вариант). Содержание серы определяли классическим методом спекания пробы с окисью цинка и содой в соотношении 4:1. Точность определения металлов составляла ± 10 отн. %, серы – ± 0.2 – 0.5 абс. %.

Обработка кривых распределения. Направленную кристаллизацию проводили в консервативной системе, в которой отсутствовали источники или стоки компонентов. Поэтому состав расплава в произвольный момент кристаллизации рассчитывали по уравнению материального баланса компонентов с использованием данных о среднем химическом составе первичных фаз, кристаллизовавшихся из расплава [18]:

Таблица 1. Состав сульфидного расплава и кристаллических фаз в направленно-закристаллизованном образце, ат. %

g	Состав расплава			Состав <i>Poss</i>			Состав <i>Iss</i>		
	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S	Cu
0.02	30.28	47.35	22.37	44.91	52.06	3.03			
0.06	29.68	47.15	23.17	44.60	51.93	3.46			
0.16	27.86	46.80	25.35	44.52	51.30	4.18	33.13	49.01	17.86
0.28	25.88	46.38	27.74	44.13	51.13	4.74	32.77	48.39	18.84
0.37	25.25	46.42	28.33	44.02	50.94	5.04	30.76	47.26	21.98
0.42	24.88	46.37	28.74				29.49	46.96	23.54
0.47	24.38	46.47	29.15				30.26	45.36	24.39
0.57	23.78	46.61	29.61				25.67	45.41	28.93
0.65	22.90	47.14	29.97				27.65	44.29	28.06

$$c_i^L = \frac{c_{i0} - \int_0^g c_i^S dg}{1 - g},$$

где *g* — мольная доля закристаллизовавшегося расплава (*g*=0 отвечает полностью расплавленному образцу), *c*_{*i0*} — концентрация *i*-го компонента в исходном слитке, *c*_{*i*}^{*S*} — средняя концентрация *i*-го компонента в слое слитка толщиной *dg*, примыкающем

к фронту кристаллизации, *c*_{*i*}^{*L*} — средняя концентрация *i*-го компонента в расплаве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроскопическое исследование слитка

Слиток был плотным, а его конечная часть (>5%) — пористой. Он включал три первичные зоны, содержащие фазы, кристаллизовавшиеся из расплава (табл. 1, рис. 4а).

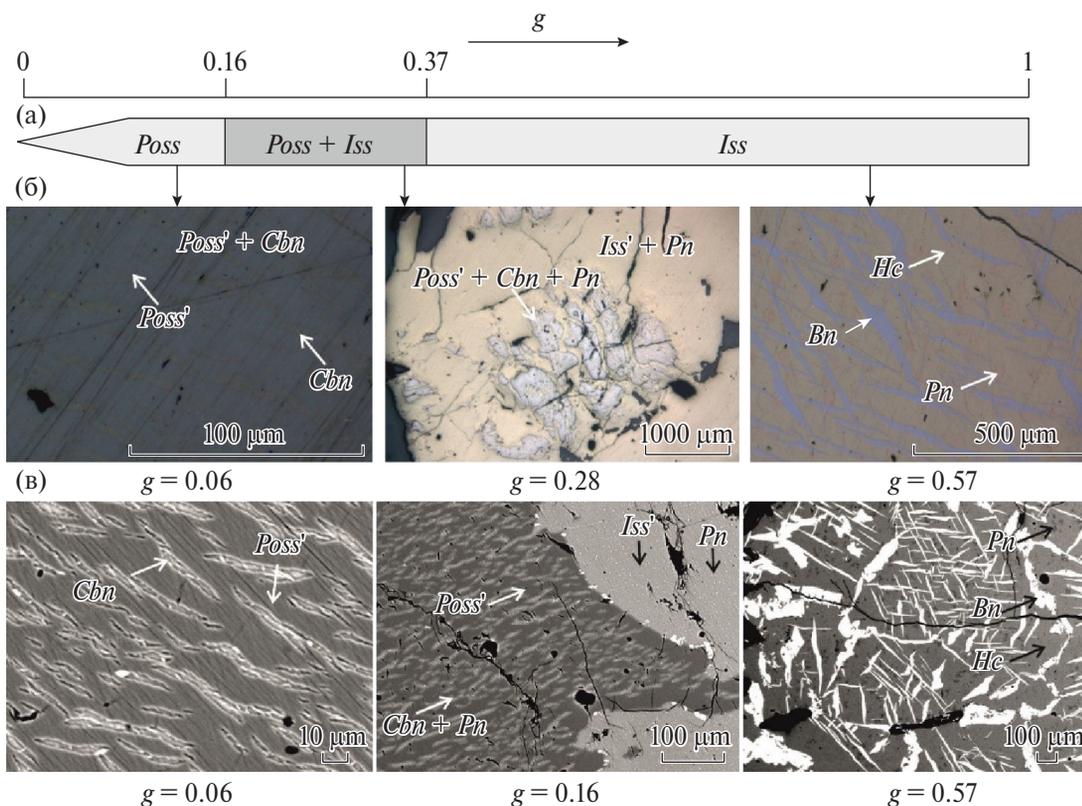


Рис. 4. Схема первичной зональности образца (а) и его микроструктура в отраженном свете (б) и отраженных электронах (в). Фазы, образовавшиеся из расплава: *Poss* — пирротиновый твердый раствор Fe_xS_{1+x} , *Iss* — промежуточный твердый раствор $(Cu, Fe)_{1+x}S$. Фазы, образовавшиеся при субсолидусных реакциях: *Poss'* — низкотемпературный пирротиновый твердый раствор, *Iss'* — низкотемпературный промежуточный твердый раствор, *Cbn* — кубанит $CuFe_2S_3$, *Pn* — пентландит $(Fe, Ni)_9S_8$, *Bn* — борнит Cu_5FeS_4 , *He* — хейкокит $Fe_5Cu_4S_8$. Черное — трещины в образце.

Первая зона ($0 \leq g \leq \sim 0.16$) состояла из первичного пирротинового твердого раствора (*Poss*). В работах по исследованию системы Cu–Fe–S эту фазу обычно именуют пирротинный твердый раствор, а в системах Fe–Ni–S и Cu–Fe–Ni–S называют моносulfидным твердым раствором. В дальнейшем мы будем пользоваться первым наименованием.

Микроструктура образца в первой зоне образована из продуктов распада этого раствора (рис. 4б, 4в, $g = 0.06$). В матрице низкотемпературного пирротинового твердого раствора *Poss'* состава $\text{Fe}_{46.0}\text{Ni}_{2.6}\text{Cu}_{0.3}\text{S}_{51.0}$ присутствуют пластинчатые включения кубанита состава $\text{Cu}_{15.2}\text{Fe}_{34.0}\text{Ni}_{0.7}\text{S}_{50.1}$ (*Cbn*) с примесью Ni. Эти включения, по нашему мнению, образовались в результате частичного распада *Poss* из-за уменьшения растворимости в нем меди при понижении температуры.

Вторая зона слитка ($\sim 0.16 \leq g \leq \sim 0.37$) представляла собой структуру распада котектического сплава *Poss + Iss* (рис. 4б, $g = 0.28$; 4в, $g = 0.16$), в котором доля *Poss* уменьшалась по мере кристаллизации. Крупнозернистый пирротин *Poss'* имел средний состав $\text{Fe}_{46.5}\text{Ni}_{2.0}\text{Cu}_{0.7}\text{S}_{50.8}$, который слабо изменялся по длине этой части слитка. В нем обнаружены мелкие включения *Cbn* и богатого железом пентландита состава $\text{Fe}_{31.0}\text{Ni}_{19.5}\text{Cu}_{2.5}\text{S}_{47.0}$ (*Pn*). *Cbn* и *Pn* образовались при уменьшении растворимости меди и никеля, соответственно в *Poss'* при понижении температуры. Крупнозернистый низкотемпературный промежуточный твердый раствор *Iss'* среднего состава $\text{Fe}_{33.3}\text{Cu}_{17.7}\text{S}_{49.0}$ содержал мелкодисперсные включения *Pn*. В конце этого участка вместо пирротина появляются крупные зерна троилита с примесью меди и никеля $\text{Fe}_{47.0}\text{Cu}_{1.9}\text{Ni}_{1.4}\text{S}_{49.7}$ и *Iss* хейкокитового состава (*Hc* – $\text{Fe}_{30.6}\text{Cu}_{21.3}\text{S}_{47.7}$). В результате твердофазного распада в троилите обнаружены мелкие включения хейкокита, а в *Iss* – включения богатого Fe пентландита и борнита (*Bn*).

Третья зона слитка ($\sim 0.37 \leq g \leq 1.0$) образована продуктами распада промежуточного твердого раствора. Она состоит из матрицы хейкокита *Hc* с включениями борнита *Bn* и богатого Fe *Pn* (рис. 4б, 4в, $g = 0.57$).

Кривые распределения компонентов

Кривые распределения Fe, Cu и S в направленно-закристаллизованном слитке, построенные по данным табл. 1 до $g = 0.65$, отражают процесс кристаллизации сульфидного расплава (рис. 5).

Из этих данных следует, что в начале кристаллизации расплава при температуре 976°C выделяется *Poss*, содержащий до ~ 3.5 ат. % Cu, т. е. протекает

фазовая реакция $L \rightarrow Poss$. При достижении расплава состава (в ат. %) Fe 27.9, Cu 25.3, S 46.8 из него кристаллизуется котектика по реакции $L \rightarrow Poss + Iss$. По данным ДТА, температура этой реакции составляет 938°C . Из расплава состава Fe 24.9, Cu 28.7, S 46.4 начинает образовываться богатый медью промежуточный твердый раствор *Iss* по реакции перитектического типа $L + Poss \rightarrow Iss$. В процессе кристаллизации твердых фаз расплав обогащается Cu и обедняется Fe, а содержание в нем серы меняется незначительно (табл. 1, рис. 5).

В работе [35] показано, что поверхность ликвидуса в средней части фазовой диаграммы системы Cu–Fe–S состоит из полей первичной кристалли-

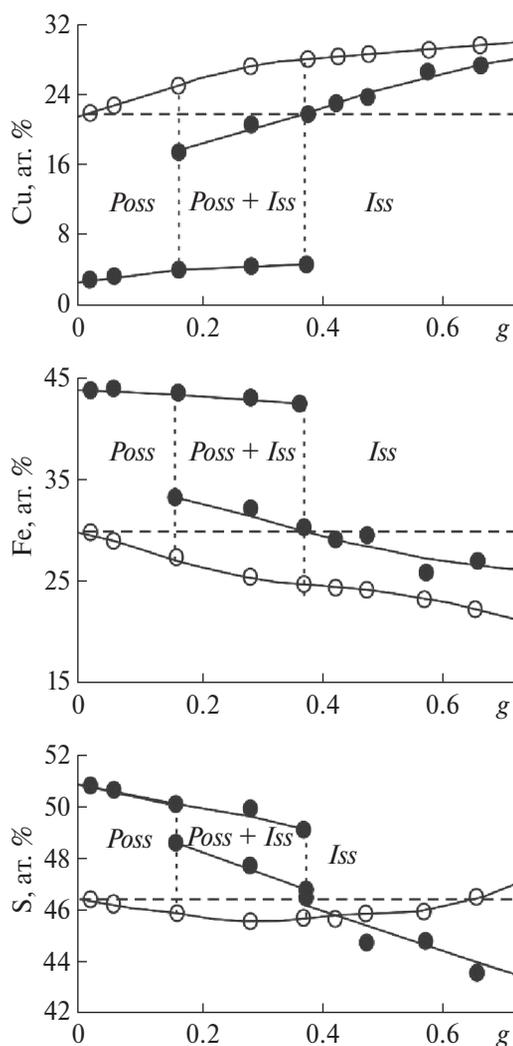


Рис. 5. Изменение концентрации меди, железа и серы в сульфидном расплаве (L) и твердых фазах (*Poss*, *Iss*) в трех зонах образца до $g = 0.65$. Открытыми кружками показаны средние концентрации компонентов в расплаве, закрытыми – в твердых фазах. Штриховой горизонтальной линией показана концентрация компонента в исходном расплаве, штриховые вертикальные линии разделяют зоны *Poss* || *Poss + Iss* || *Iss*.

зации пирротинового твердого раствора (*Poss*), дигенит-борнитового твердого раствора $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ (*Bnss*) и промежуточного твердого раствора $\text{CuFeS}_2-\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$ (*Iss*). На поверхности ликвидуса присутствуют тройная эвтектика $Poss + Bnss + Iss$, а также квазибинарные эвтектики ($Poss + Bnss$), ($Poss + Iss$) и ($Iss + Bnss$). На фрагменте поверхности ликвидуса, построенном в работе [36], присутствуют те же поля первичной кристаллизации. Одна из инвариантных точек соответствует реакции $L + Bnss + Poss = Iss$, квазибинарная эвтектика лежит на моновариантной линии $L + Bnss + Poss$. В работе [37] на основании данных [36] и литературной информации о строении бинарных ограничивающих систем построена топологическая модель фазовой диаграммы системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$. В частности, перечислены варианты образования *Iss* при понижении температуры: 1) конгруэнтная кристаллизация сульфидного расплава ($L = Iss$), 2) квазибинарная перитектическая реакция ($L + Bnss = Iss$ или $L + Poss = Iss$), 3) взаимодействие расплава с двумя твердыми фазами ($L + Bnss + Poss = Iss$). Полученные нами результаты показали возможность образования *Iss* по эвтектической ($L = Poss + Iss$) и перитектической ($L + Poss = Iss$) реакциям. На разрезе вдоль пути кристаллизации при понижении температуры должны присутствовать участки линии ликвидуса, соответствующие последовательной кристаллизации фазы *Poss*, котектики ($Poss + Iss$) и фазы *Iss*. Следует отметить, что полученные результаты согласуются с данными работ [35] и [37, вариант 2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбранный состав расплава принадлежит области первичной кристаллизации пирротинового твердого раствора *Poss* на фазовой диаграмме системы $\text{Cu}(\text{Ni})-\text{Fe}-\text{S}$. Результаты исследования этого образца показали, что при направленной кристаллизации расплава вначале образуется однофазная зона из *Poss*, затем кристаллизуется двухфазная котектика из *Poss* и промежуточного твердого раствора *Iss*, далее выделяется *Iss*.

При переходе к следующей зоне средний состав твердой фазы изменяется скачкообразно, а составы расплава и твердых растворов, присутствующих в соседних зонах, изменяются непрерывно. Результаты эксперимента соответствуют развитым выше теоретическим представлениям, согласно которым при направленной кристаллизации возможны случаи перехода эвтектической реакции в перитектическую при понижении температуры.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы глубоко благодарны безвременно ушедшему из жизни Косякову Виктору Ивановичу за бесценный вклад в развитие теории замечательных элементов сложных систем и возможность экспериментальной поддержки этой теории.

Авторы также выражают благодарность аналитику ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН Е.Н. Нигматулиной за помощь в проведении микроанализа фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400237-8 и государственному заданию ИНХ СО РАН № 122041400031-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1545.
2. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 510. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 550. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040103>
3. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / Отв. ред. Кузнецов Ф.А. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
4. Простакова В.А., Ломако М.О., Восков А.Л. и др. // Вестник МГУ. Сер. Хим. 2010. Т. 2. № 51. С. 81.
5. Восков А.Л., Коваленко Н.А., Куценко И.Б., Успенская И.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1445.
6. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / Отв. ред. Мохосоев М.В. М.: Наука, 1987. 150 с.
7. Воробьева В.П., Луцык В.И., Парфенова М.Д. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 77. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600852>
8. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 5. С. 861.
9. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 577.
10. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 314. [Kosyakov V.I., Shestakov V.A. // Rus. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. No. 3. P. 795. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17060125>]
11. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1652.

12. Косяков В.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1283.
13. Шестаков В.А., Косяков В.И., Грачев Е.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 807.
14. Шестаков В.А., Косяков В.И. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 377.
15. Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 492.
16. Косяков В.И., Буждан Я.М., Шестаков В.А. Сб. Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1991. С. 130.
17. Косяков В.И. // Сибирский хим. журнал. 1993. Вып. 3. С. 56.
18. Косяков В.И. // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 9. С. 66.
19. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 7. С. 1170.
20. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 830.
21. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 738.
22. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. № 1. P. 511.
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>
23. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 117. № 3. P. 1085.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>
24. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 129. № 2. P. 623.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>
25. Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Кох К.А., Наумов Е.А. // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 11. С. 1577.
26. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F., Kokh K.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139. № 6. P. 3377.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08701-y>
27. Рябчиков И.Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М.: Наука, 1965. 120 с.
28. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1978. 504 с.
29. Элере Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М.: Мир, 1975. 300 с.
30. Петров Д.А. Тройные системы. М.: Наука, 1953. 128 с.
31. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 9. С. 1126.
32. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Геохимия. 2005. № 4. С. 415.
33. Алабужев Б.А. // Экспериментальные исследования по минералогии (1968–1969 гг.). Новосибирск: Изд-во Ин-та геологии и геофизики, 1969. С. 168.
34. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 8. С. 1473.
35. Schlegel H., Sehüller A. // Z. Metallkd. 1952. Bd. 43. № 12. P. 421.
36. Greig J.W., Jensen E., Merwin H.E. // Carnegie Inst. Wash. Year Book. 1955. V. 54. P. 129.
37. Косяков В.И. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 1020.

DETERMINATION OF THE TRANSITION OF EUTECTIC TO PERITECTIC FOLDING IN THE Cu(Ni)–Fe–S SYSTEM BY THE METHOD OF DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION OF THE MELT

E. F. Sinyakova^{a,*}, I. G. Vasilieva^b

^a*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, e-mail: efsin@igm.nsc.ru*

^b*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, e-mail: kamarz@niic.nsc.ru*

*e-mail: efsin@igm.nsc.ru

Theoretical analysis of the process of quasi-equilibrium directed crystallization of a three-component melt is carried out in this paper. The change in the composition of phases at each of the sample sites and the phase composition transformation for different types of phase reactions are considered. It is shown that at directional crystallization there are possible cases of transition of eutectic reaction to peritectic reaction at lowering of temperature. The directional crystallization of Fe 29.96, Cu 21.55, Ni 2.01, S 46.49 at. % melt was carried out. Since nickel was present in the ingot in the form of impurities dissolved in the phases of the Cu-Fe-S system, it is possible to consider the behavior of the melt belonging to this three-component system when interpreting the data. As a result of which a sample with three zones has been obtained: single-phase from Fe_zS_{1±δ} (Poss), two-phase from eutectic mixture of Poss and (Cu,Fe)_{1+x}S (Iss) and single-phase from Iss. During the transition from one zone to the next, the average composition of the solid phase changes discontinuously, while the compositions of the melt and solid solutions present in neighbouring zones change continuously. These results are consistent with theoretical representations.

Keywords: three-component systems, monovariant equilibria, eutectics, peritectics, phase diagram topology, directional crystallisation