

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАЗИБИНАРНОЙ ЭВТЕКТИКИ *bnss-tss* В СИСТЕМЕ Cu–Fe–Ni–S

© 2018 С. И. Синёва<sup>1,4</sup>, В. И. Косяков<sup>2</sup>, Е. Ф. Синякова<sup>3</sup>, О. С. Новожилова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ООО «Институт Гипроникель», Гражданский пр., 11, 195220 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: svetlana.sinyova@gmail.com

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
пр. Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru

<sup>3</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, пр. Коптюга, 3, 630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: efsin@igm.nsc.ru

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный университет имени Петра Великого,  
Политехническая ул., 29, 195259 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: olya-novoghilova@inbox.ru

Поступила в редакцию 10.10.2018

**Аннотация.** Исследование посвящено изучению процессов зональной кристаллизации в четырехкомпонентной системе Cu–Fe–Ni–S, являющейся базовой при формировании медно-никелевых сульфидных руд. Образец исходного состава (мол. %): Cu = 17.19, Fe = 19.05, Ni = 19.66, S = 44.10 синтезирован с применением метода квазиравновесной направленной кристаллизации. Результаты микроскопического исследования показали, что полученный слиток образован из 6 зон с разным фазовым и химическим составом. Основная часть слитка представлена зоной IV. Образцы, вырезанные из этой зоны, исследовались методами дифференциального термического анализа (ДТА), растровой электронной микроскопии (СЭМ) и рентгено-спектрального микроанализа (РСМА). Микроскопические исследования позволили предположить, что слиток состоит из твердых растворов *tss* и *bnss*, но при дальнейшем охлаждении *tss* разложился на дочерние фазы. Однако эти данные можно трактовать и как кристаллизацию четверной эвтектики. Результаты ДТА исследования образцов позволили измерить температуры фазовых эффектов и однозначно установить образование бинарной эвтектики *bnss-tss*. Температура бинарной эвтектики ( $L \rightarrow tss + bnss$ ) составляет  $578 \pm 1$  °C ( $851 \pm 1$  K). Температуры ликвидуса незначительно повышаются от  $857 \pm 2$  °C до  $862 \pm 2$  °C ( $1130 \pm 2$  K –  $1135 \pm 2$  K). Указанное изменение объясняется небольшими изменениями состава исследуемых образцов. Полученные результаты подтвердили адекватность и согласованной предложенной методики, сочетающей методы направленной кристаллизации, дифференциального термического анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа при исследовании фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

**Ключевые слова.** Система Cu–Fe–Ni–S, фазовые равновесия, эвтектика, направленная кристаллизация, ДТА.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/640>

### ВВЕДЕНИЕ

Знание фазовых соотношений в системе Cu–Fe–Ni–S имеет важное значение при решении разнообразных задач материаловедения, геохимии медно-никелевых руд, экологии и др. В этой системе присутствует более пятидесяти химических соединений постоянного состава и твердых растворов. В связи с этим фазовые равновесия в обсуждаемой

системе изучены недостаточно. Поэтому в настоящее время продолжается изучение строения диаграммы и получение количественных данных об областях существования фаз и фазовых ассоциаций. Сложность изучения четырехкомпонентной системы Cu–Fe–Ni–S связана, в частности, с тем, что при постоянном давлении или под давлением паров серы эта диаграмма представляет собой слож-

ную геометрическую конструкцию в четырехмерном пространстве. Ее графическим отображением является изотермический концентрационный тетраэдр, состав в котором задается концентрациями трех компонентов ( $x = \{x_1, x_2, x_3\}$ ), а параметром состояния является температура  $T$ .

Большое внимание уделяют изучению диаграммы плавкости, когда жидкость находится в равновесии с  $r$  твердыми фазами. Один из способов описания строения гиперповерхности ликвидуса – изображение ее проекции в концентрационном тетраэдре. Вариантность этой фигуры определяется соотношением  $V = 4 - r$ . Гиперповерхность ликвидуса изобарной системы состоит из объемов однофазной кристаллизации, поверхностей двухфазной кристаллизации, моновариантных линий сокристаллизации трех фаз и инвариантных точек равновесия между расплавом и четырьмя твердыми фазами. Для построения качественной и, тем более, количественной модели диаграммы необходим большой объем экспериментальной работы, посвященной изучению или уточнению отдельных ее фрагментов и их согласование для построения полной диаграммы или ее крупных участков.

Чаще всего при исследовании фазовых диаграмм обычно изучают фазовый и химический состав закаленных образцов или проводят термический анализ. Для этого используют «статический подход», основанный на характеристике свойств отдельных образцов. Для исследования фазовых диаграмм сульфидных систем авторы настоящей работы проводят направленную кристаллизацию (НК) многокомпонентных расплавов и изучают химический и фазовый составы в последовательности поперечных сечений цилиндрического образца. Такой «эволюционный» подход позволяет определить изменение состава расплава и твердого слитка в процессе НК и изобразить их в виде траекторий на гиперповерхностях ликвидуса и солидуса исследуемой системы, т. е. получить данные о строении фазовой диаграммы и некоторых ее количественных характеристиках вдоль пути кристаллизации [1–4]. Для получения дополнительной информации необходимо изучить эволюцию фазового состава твердого слитка, кристаллизующегося из расплава. Однако в рассматриваемой системе высокотемпературные фазы обычно полностью или частично распадаются на смесь низкотемпературных фаз. Поэтому суждения о фазовом строении высокотемпературного слитка строятся на основе данных о его строении после охлаждения. Для реконструкции процесса и определения

уравнений фазовых реакций с участием расплава в этих условиях приходится формулировать специальные гипотезы. Проверка их адекватности возможна лишь с помощью дополнительной информации, полученной при исследовании закристаллизованных образцов разными методами. Одним из них является метод дифференциального-термического анализа (ДТА).

В настоящей работе приведен пример применения ДТА исследования образцов, вырезанных из направленно закристаллизованного слитка, полученного в работе [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зональный слиток получен направленной кристаллизацией расплава состава (мол. %):  $\text{Cu} = 17.19$ ,  $\text{Fe} = 19.05$ ,  $\text{Ni} = 19.66$ ,  $\text{S} = 44.10$ . Исходный образец готовили из порошков  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  (99.99 %) и серы (99.9999 %), дополнительно очищенных от влаги вакуумной перегонкой. Для синтеза образца смесь элементов, взятых в заданном соотношении, нагревали в эвакуированной до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Па кварцевой ампуле до  $1050^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение суток при этой температуре и охлаждали на воздухе. Образец измельчали, навеску порошка около 13 г перегружали в ампулу с внутренним диаметром 8.2 мм с коническим дном, эвакуировали до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Па и запаивали. Для обеспечения сохранности образца в случае разгерметизации ампулы ее помещали в эвакуированный кварцевый контейнер диаметром  $\sim 10$  мм.

Направленную кристаллизацию осуществляли методом Бриджмена в двухзонной печи. Ампулу с образцом помещали в верхнюю зону печи, нагревали до расплавления образца и выдерживали в течение двух суток. Затем ее опускали в холодную зону со скоростью  $2.25 \cdot 10^{-8}$  м/с. Такой режим обеспечивал квазиравновесные условия направленной кристаллизации, позволяющие использовать результаты эксперимента для изучения фазовых равновесий в системе  $\text{Cu-Fe-Ni-S}$ . После окончания кристаллизации ампулу охлаждали в выключенной печи.

Закристаллизованный слиток длиной около 70 мм и диаметром 8.2 мм был разрезан перпендикулярно продольной оси на 12 частей, каждая из которых была взвешена для определения доли закристаллизовавшегося расплава (g). Эти образцы были использованы для приготовления аншлифов и исследования их микроструктуры, определения среднего состава слитка и состава отдельных фаз методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (SEM/EDS)

на микроскопе высокого разрешения, а также электронно-зондового определения состава фаз и термического анализа образцов. Химический анализ проводился в центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований (ЦКП МИИ) СО РАН (аналитик Н. С. Карманов). Методика определения химического и фазового состава слитка подробно описана в [5].

По среднему химическому составу первичных фаз и уравнению материального баланса

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

был рассчитан состав расплава в произвольный момент кристаллизации. Здесь  $g$  – мольная доля закристаллизовавшегося расплава ( $g = 0$  отвечает расплавленному, а  $g = 1$  затвердевшему 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.

Термический анализ образцов проводили методом ДТА [6]. Эксперименты выполнены с использованием термического анализатора марки Setsys Evolution - 1750 (SETARAM, Франция), представляющего собой комплексную установку для проведения дифференциально-термического и термогравиметрического анализов. В качестве измерительной ячейки использовался трехтермопарный ДТА-датчик В-типа (PtRh6%/PtRh30%). Исходные массы исследуемых навесок находились в пределах 30-50 мг. Для недопущения изменения массы навески в процессе эксперимента, связанного с диссоциацией серы, образец помещался в вакуумированную и запаянную кварце-

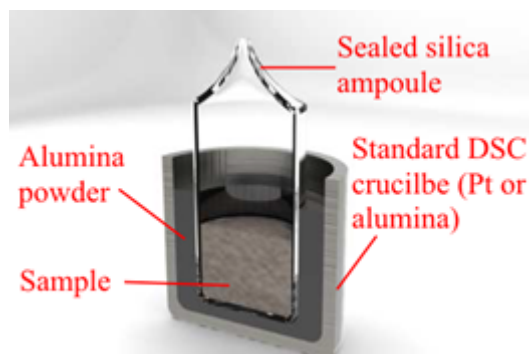


Рис. 1. Схема держателя образца для ДТА-эксперимента

[Fig. 1. Sketch of the sample holder assemblage for DTA]

вую ампулу. Ампула помещалась в стандартный корундовый тигель объемом 80 мкл. Указанная схема приведена на рис. 1. Результаты всех экспериментов регистрировались на участке нагрева. Нагрев проводился до температуры 1200 °С со скоростью 15 °С/мин.

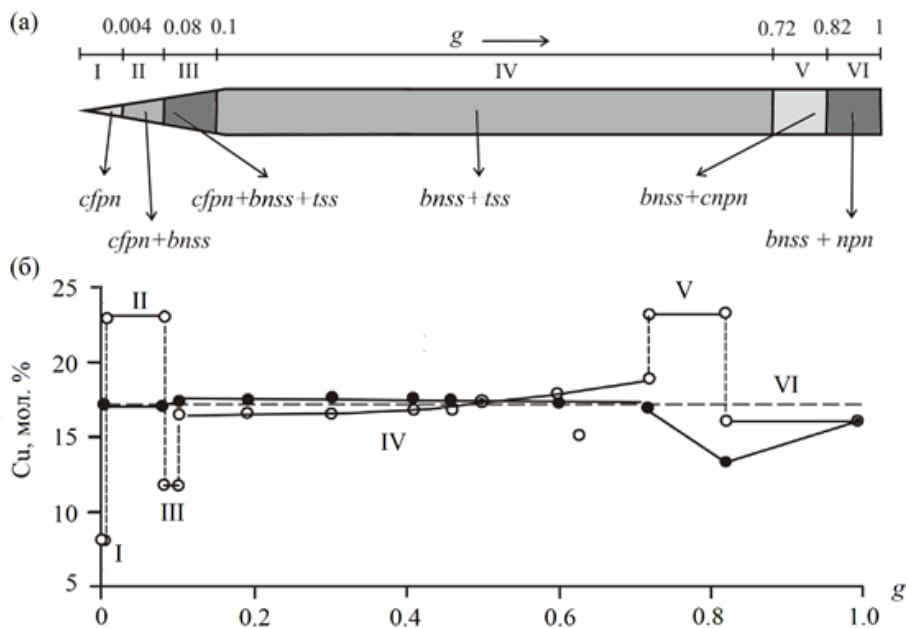
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**Направленная кристаллизация.** Схема закристаллизованного образца и кривая распределения меди в нем показаны на рис. 2. В работе [5] по данным химического анализа образца и результатам микроскопического исследования его поперечных сечений было установлено, что слиток, полученный направленной кристаллизацией расплава, состоит из шести зон (рис. 2а). При переходе от одной зоны к другой скачкообразно изменяется состав твердого слитка и изменяется его фазовый состав в результате фазовых реакций с участием расплава, протекающих на границе между зонами (рис. 2б). Зона IV занимает основную часть слитка ( $0.1 \leq g \leq 0.72$ ). Составы образцов изменялись от  $Fe_{19.64}Ni_{18.83}Cu_{16.58}S_{44.95}$  в начале зоны до  $Fe_{19.10}Ni_{17.88}Cu_{18.86}S_{44.16}$  в ее конце.

Отображение на фазовой диаграмме результатов направленной кристаллизации в зоне IV приведено на рис. 3. Приведен веер конод. Квадраты соответствуют составам образцов для ДТА.

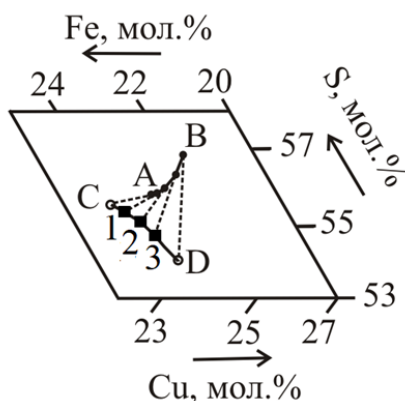
Микроструктура твердого слитка в зоне IV (рис. 4) образована из эвтектической смеси светлых зерен борнитого твердого раствора  $bnss$  со средним составом  $Fe_{12.4}Cu_{47.0}S_{40.6}$  в матрице серого цвета, состав которой  $Fe_{20.6}Ni_{23.6}Cu_{10.0}S_{45.4}$  соответствует  $tss$ . При большем увеличении видно, что матрица является мелкодисперсной смесью трех фаз:  $npr$  – богатого никелем пентландита  $Fe_{22.2}Ni_{29.9}Cu_{1.0}S_{46.9}$ ,  $bnss$   $Fe_{9.7}Cu_{50.5}S_{39.8}$  и никельсодержащего моихукита состава  $Fe_{26.2}Ni_{0.8}Cu_{25.8}S_{47.2}$ . Такая структура позволяет предположить, что выделившийся из расплава  $tss$  при охлаждении в субсолидусной области распался на мелкодисперсную смесь трех фаз. Отметим, что результат такой интерпретации определяет последовательность фазовых реакций при кристаллизации и охлаждении слитка. С другой стороны, микроструктуру можно интерпретировать и как четверную эвтектику.

**Термический анализ.** Для проверки правильности того или иного допущения были проведены ДТА эксперименты для трех образцов, взятых из начальной (обр. 1 при  $g = 0.3$ ), средней (обр. 2 при  $g = 0.4$ ) и конечной (обр. 3 при  $g = 0.6$ ) частей зоны. Они имеют следующие усредненные составы (в мол. %): Fe 19.29, Ni 19.70, Cu 16.46, S 44.55 (обр. 1),



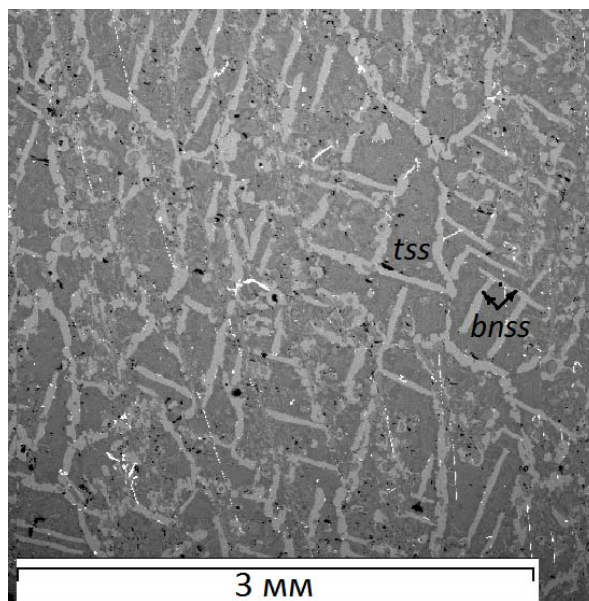
**Рис. 2.** Результаты направленной кристаллизации образца по данным [5]: *a*) Схема первичной фазовой зональности образца. Обозначения первичных фаз: *bnss* – борнитовый твердый раствор ( $\text{Cu}_{5\pm x}\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}_4$ ), *tss* – четверной твердый раствор ( $(\text{Ni,Cu,Fe})_{3\pm x}\text{S}_2$ ), *cfpn*, *nfn*, и *cnfn* – три типа пентландита  $(\text{Fe,Ni,Cu})_9\text{S}_8$  с разным катионным составом: *cfpn* –  $\text{Fe} > \text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  от 8.1 до 11.9 мол.%, *nfn* –  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.6\div 0.8$ ,  $\text{Cu} = 0.6\div 1.4$  мол.%, *cnfn* –  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.8$ ,  $\text{Cu} = 5.5$  мол.%. *b*) Кривая распределения  $\text{Cu}$  в слитке после направленной кристаллизации. Светлые кружки соответствуют твердому слитку, темные кружки – расплаву. Штриховой горизонталью показана концентрация  $\text{Cu}$  в исходном расплаве.

**[Fig. 2.** Results of directional crystallisation of sample in accordance with [5]: *a*) Sketch of primary phase zonation of the sample. Indication of primary phases: *bnss* – bornite solid solution ( $\text{Cu}_{5\pm x}\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}_4$ ), *tss* – quaternary solid solution ( $(\text{Ni,Cu,Fe})_{3\pm x}\text{S}_2$ ), *cfpn*, *nfn*, and *cnfn* – three types of pentlandite  $(\text{Fe,Ni,Cu})_9\text{S}_8$  with different cation compositions: *cfpn* –  $\text{Fe} > \text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  ranging from 8.1 to 11.9 mol.%, *nfn* –  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.6\div 0.8$ ,  $\text{Cu} = 0.6\div 1.4$  mol.%, *cnfn* –  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.8$ ,  $\text{Cu} = 5.5$  mol.%. *b*) Curve of  $\text{Cu}$  distribution in the ingot after directional crystallization. Bright circles correspond to the solid ingot, and dark circles to the melt. Dashed horizontal lines show the concentrations of the components in the initial melt]



**Рис. 3.** Проекция траекторий состава расплава АВ и среднего состава двухфазного (*bnss + tss*) твердого слитка CD в зоне IV на грань Cu–Fe–S концентрационного тетраэдра Cu–Fe–Ni–S. Квадратами обозначены составы образцов для ДТА экспериментов

**[Fig. 3.** Projection of compositional path for melt AB and two-phase area (*bnss + tss*) CD at zone IV on Cu–Fe–S face of Cu–Fe–Ni–S composition tetrahedron. Squares are the compositions for DTA]



**Рис. 4.** Микрофотография структуры образца в зоне IV в отраженных электронах

**[Fig. 4.** BSE-image of zone IV of the sample]

Fe 19.10, Ni 17.88, Cu 18.86, S 44.16 (обр. 2),  
Fe 19.04, Ni 18.99, Cu 17.72, S 44.25 (обр. 3).

Термограммы образцов приведены на рис. 5–7, а параметры термических эффектов даны в табл. 1.

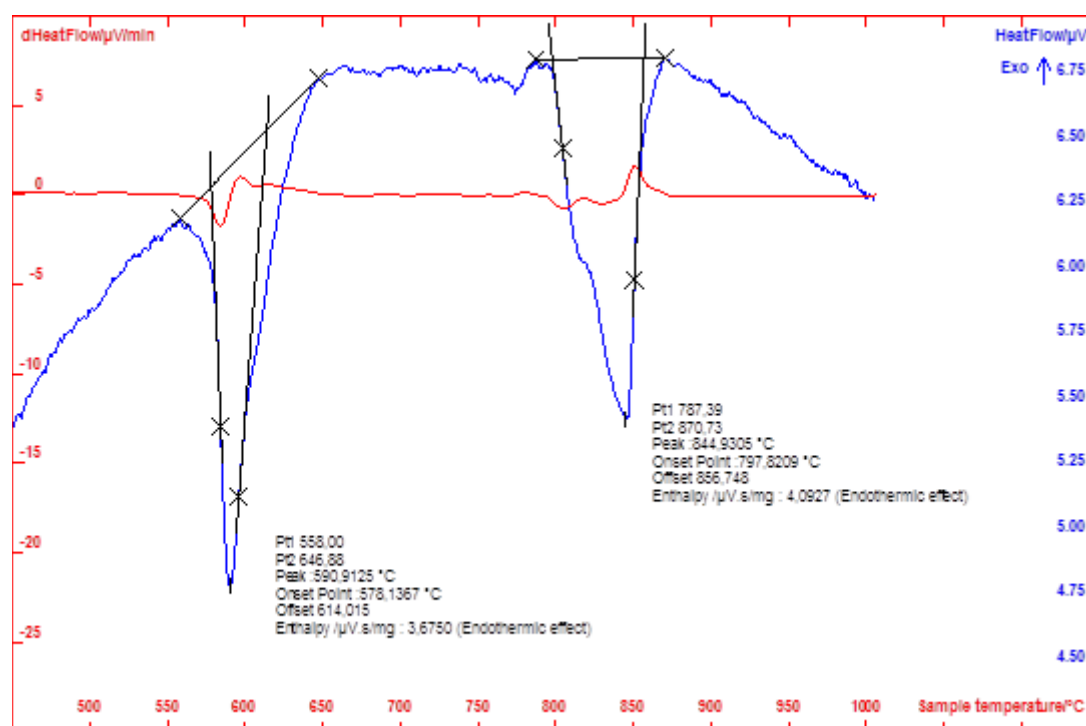
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все термограммы содержат по два эффекта, которые можно связать с поверхностями ликвидуса и солидуса. По данным ДТА при направленной кристаллизации расплава образуется двухфазная эвтектика по реакции  $L \rightarrow tss + bnss$ . Составы расплава на гиперповерхности ликвидуса занимают бивариантную поверхность. Траектория состава расплава при направленной кристаллизации проходит по этой поверхности. На рассматриваемом участке траектории образуется эвтектическая смесь твердых растворов  $tss$  и  $bnss$ , состав кото-

рых слабо изменяется при кристаллизации. Действительно, средние коэффициенты распределения компонентов близки к единице ( $\kappa_{Cu} = 1.09 \pm 0.03$ ,  $\kappa_{Fe} = 1.06 \pm 0.01$ ,  $\kappa_{Ni} = 0.93 \pm 0.03$ ,  $\kappa_S = 1.02 \pm 0.01$ ). Это может привести к очень близким значениям температуры солидуса для исследованных образцов. В субсолидусной области ниже 450 °С фаза  $tss$  распадается на три дочерних фазы. При нагревании направленно закристаллизованных образцов происходит восстановление зерен  $tss$  и при дальнейшем нагревании образец твердый ведет себя как двухкомпонентная эвтектика. Из-за близости состава образцов температура ликвидуса лишь слабо уменьшается вдоль траектории составов расплава. Отметим, что в рассматриваемой системе реализуется инвариантное эвтектико-перитектическое равновесие:  $L + bnss + tss \rightarrow cfpn + cnpn$  [7]. В концентрационном тетраэдре это равновесие реализует-

**Таблица 1.** Температуры начала и окончания термических эффектов в образцах системы Fe–Ni–Cu–S (°C)  
[Table 1. Temperature of thermal effects of samples of Fe–Ni–Cu–S system (°C)]

№ No.	Состав, % мол. [Composition, % mol.]				I эффект [I effect]	II эффект [II effect]	$T_{sol}$	$T_{liq}$
	Fe	Ni	Cu	S				
1	19.29	19.70	16.46	44.55	578-614	798-857	578	857
2	19.10	17.88	18.86	44.16	578-613	808-862	578	862
3	19.04	18.99	17.72	44.25	578-615	807-861	578	861



**Рис. 5.** Дифференциальная термограмма образца 1  
[Fig. 5. DTA-trace of the sample 1]

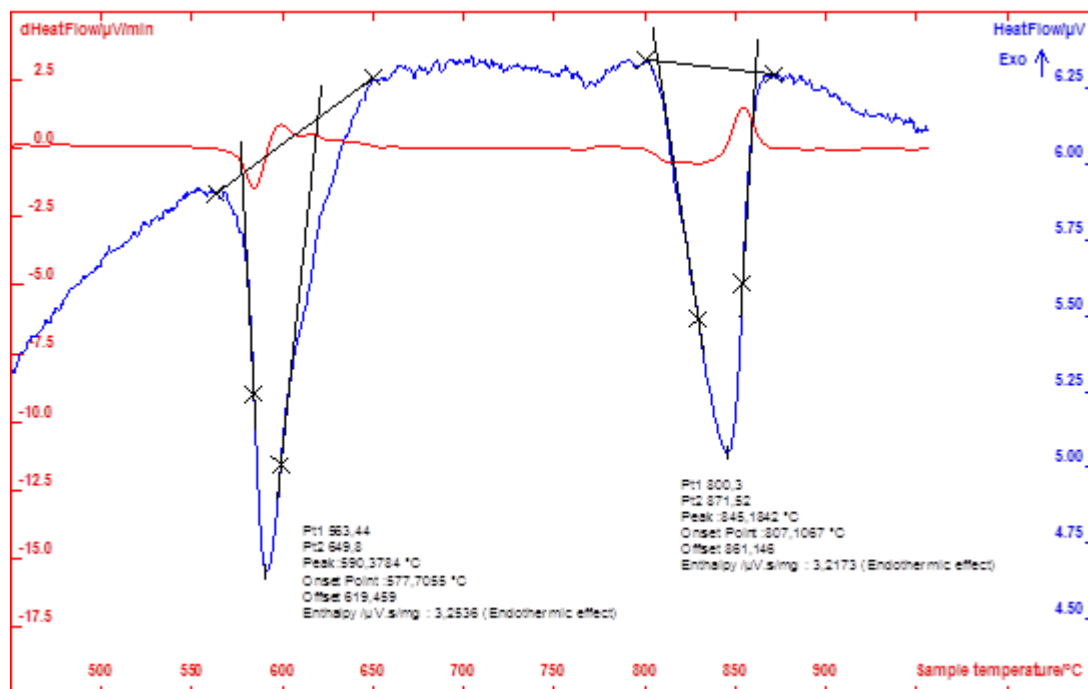


Рис. 6. Дифференциальная термограмма образца 2  
[Fig. 6. DTA-trace of the sample 2]

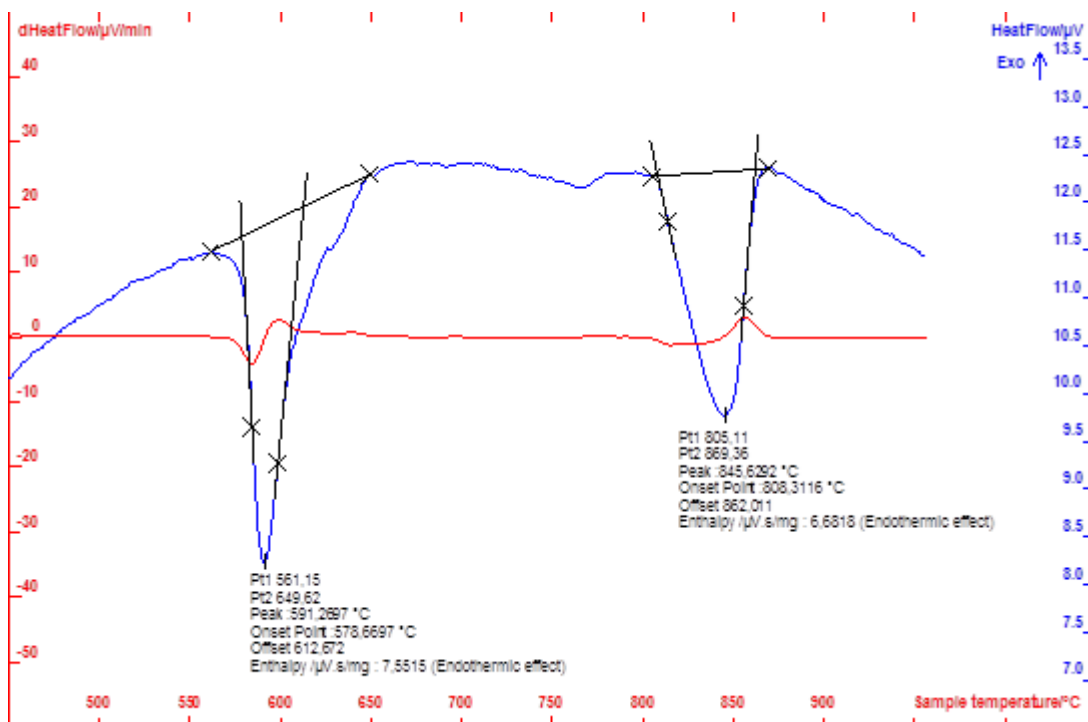


Рис. 7. Дифференциальная термограмма образца 3  
[Fig. 7. DTA-trace of the sample 3]



ся в определенной области составов, температура поверхности солидуса строго постоянна. Однако эта область лежит за пределами зоны IV, поэтому наблюдаемая в наших экспериментах изотермичность солидуса не связана с этим инвариантным равновесием.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные термограммы однозначно указывают на сокристаллизацию в зоне IV двух фаз, образующих бинарную эвтектику. Для исследованных образцов определены температуры термических эффектов. Температура бинарной эвтектики составляет, согласно полученным данным, 578 °С.

Приведенные данные свидетельствуют об информативности предложенного в настоящей работе сочетания методов направленной кристаллизации и ДТА при изучении фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Оно дополняет использованный нами ранее метод построения разрезов фазовой диаграммы тройных и четверных систем по данным направленной кристаллизации расплава и ДТА специально синтезированных образцов, составы которых лежат на траектории изменения состава расплава при кристаллизации [8-11].

*Исследование выполнено в рамках госзадания (проект 0330-2016-0001) и при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1. № 303.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. // *Геохимия*, 2005, № 4, с. 415–428.
2. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. // *Геология и геофизика* 2012, т. 53 № 9, с. 1126–1153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.07.003>
3. Косяков В. И., Синякова Е. Ф., Дистлер В. В // *Геология рудных месторождений*, 2012, т. 54, № 3, с. 221–252. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1075701512030051>
4. Синякова Е. Ф., Косяков В. И. // *Геология и геофизика*, 2012, т. 53, № 10, с. 1374–1400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.08.007>
5. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. // *Геология и геофизика*, 2017, т. 58, № 10, с. 1528–1541. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.12.010>
6. Mackenzie R. C. *Basic Principles and Historical Development*. In: Mackenzie R. C. editor. *Differential Thermal Analysis 1. Fundamental Aspects*. New York: Academic Press, 1970, pp. 3–30.
7. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. О строении диаграмм плавкости четырехкомпонентных систем // *Журнал неорганической химии*, 2017, т. 62, № 5, с. 577–585. DOI: <https://doi.org/10.1134/s003602361705014x>
8. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 115, № 1, pp. 511–516. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>
9. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, vol. 129, № 2, pp. 623–628. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>
10. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, № 1, pp. 71–76. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2181-6>
11. Sinyakova E. F. Kosyakov V. I. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 117, № 3, pp. 1085–1089. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3911-3>

## CRYSTALLIZATION OF THE QUASIBINARY *bnss-tss* EUTECTIC IN THE Cu–Fe–Ni–S SYSTEM

© 2018 S. I. Sinyova<sup>1,4</sup>, V. I. Kosyakov<sup>2</sup>, E. F. Sinyakova<sup>3</sup>, O. S. Novoghilova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Gipronickel Institute, 11, Grazhdansky pr., 195220 Saint-Petersburg, Russia  
e-mail: svetlana.sinyova@gmail.com*

<sup>2</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 3, Lavrentieva pr., 630090 Novosibirsk, Russia  
e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru*

<sup>3</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3, Koptyuga pr., 630090 Novosibirsk, Russia  
e-mail: efsin@igm.nsc.ru*

<sup>4</sup>*Peter the great St. Petersburg Polytechnic University, 29, Polytechnicheskaya str., 195259 St. Petersburg, Russia  
e-mail: olya-novoghilova@inbox.ru*

Received 10.10.2018

**Abstract.** In this paper we study the crystallisation processes of Cu–Fe–Ni–S quaternary system which is the basis for nickel-copper sulphide ores. Experimental sample of the initial bulk composition

(% mol.): Cu = 17.19, Fe = 19.05, Ni = 19.66, S = 44.10 was synthesized using the quazi-equilibrium directional crystallization method. The results of the microscopy study have shown that the produced ingot consists of 6 zones with different phase and chemical compositions. The main part of the ingot is zone IV. The samples extracted from this zone were examined by methods of differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). Microscopic studies suggest that the ingot in this zone is characterised by the coexistence of tenite and bornite solid solutions (*tss* and *bnss* correspondingly), but upon further cooling *tss* is subject to decomposition into daughter phases. The obtained data, though, can also be interpreted as the crystallization of the quaternary eutectic. The results of the DTA analysis of the samples have allowed us to determine the temperatures of the phase effects and prove the formation of a binary eutectic. The temperature of the binary eutectic ( $L \rightarrow tss + bnss$ ) is  $578 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $851 \pm 1\text{K}$ ). Liquidus temperatures increase slightly from  $857 \pm 2^\circ\text{C}$  till  $862 \pm 2^\circ\text{C}$  ( $1130 \pm 2\text{K} - 1135 \pm 2\text{K}$ ). The deviation of liquidus temperatures can be accounted for by small compositional changes of the studied samples. The obtained results have also confirmed the adequacy and consistency of the proposed technique, combining methods of directional crystallisation, differential thermal analysis and scanning electron microscopy for studying the phase equilibria of multicomponent systems.

**Keywords:** Cu–Fe–Ni–S system, phase equilibria, eutectic, directional crystallization, DTA.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/640>

#### ACKNOWLEDGMENTS

*The work was supported by the grants of Governmental Program № 0330-2016-0001 and complex program of fundamental scientific researches of Siberian Branch of RAS II.1. No. 303.*

#### REFERENCES

1. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *Geochemistry International*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 372–385. Available at: <http://pleiades.online/cgi-perl/search.pl?type=abstract&name=geochem&number=4&year=5&page=372>
2. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, pp. 861–882. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.07.003>
3. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F., Distler V. V. *Geology of Ore Deposits*, 2012, vol. 54, no. 3, pp. 179–208. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1075701512030051>
4. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, pp. 963–1116. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.08.007>
5. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 10, pp. 1211–1221. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.12.010>
6. Mackenzie R. C. Basic Principles and Historical Development. In: Mackenzie R. C., editor. *Differential Thermal Analysis I. Fundamental Aspects*. New York: New York: Academic Press, 1970, pp. 3–30.
7. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *Rus. J. Inorganic Chem.*, 2017, vol. 62, no. 5, pp. 576–584. DOI: <https://doi.org/10.1134/s003602361705014x>
8. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 115, no. 1, pp. 511–516. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>
9. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, vol. 129, no. 2, pp. 623–628. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>
10. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 111, no. 1, pp. 71–76. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2181-6>
11. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 117, no. 3, pp. 1085–1089. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3911-3>

*Синёва Светлана Игоревна* – к. т. н., доцент кафедры «Металлургические и литейные технологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ), н. с. лаборатории пирометаллургии ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: [svetlana.sinyova@gmail.com](mailto:svetlana.sinyova@gmail.com)

*Svetlana I. Sinyova* – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department “Casting and Metallurgical Technologies” of Peter the Great St. Petersburg Polytechnical University, Research of Pyrometallurgy Laboratory of LLC “Gipronickel Institute”, St. Petersburg, Russia; e-mail: [svetlana.sinyova@gmail.com](mailto:svetlana.sinyova@gmail.com)



*Косяков Виктор Иванович* – к. х. н., в. н. с. института неорганической химии СО РАН (ИНХ СО РАН), Новосибирск, Россия; e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru

*Синякова Елена Федоровна* – д. г.-м. н., в. н. с. института геологии и минералогии СО РАН (ИГМ СО РАН), Новосибирск, Россия; e-mail: efsin@igm.nsc.ru

*Новожилова Ольга Сергеевна* – магистрант кафедры «Металлургические и литейные технологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ), Санкт-Петербург, Россия; e-mail: olya-novoghilova@inbox.ru

*Victor Kosyakov I.* – Cand. Sci. (Chem.), Leading Research of Nikolayev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS, Novosibirsk, Russia; e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru

*Elena F. Sinyakova* – Dr. Sci. (Geol.-Min.), Leading Research of Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia; e-mail: efsin@igm.nsc.ru

*Olga S. Novoghilova* – Master Student of the Department “Casting and metallurgical technologies” of Peter the Great St. Petersburg Polytechnical University, St. Petersburg, Russia; e-mail: olya-novoghilova@inbox.ru