

Расшифровка микроструктуры сплавов на основе 3D компьютерных моделей Т-Х-У диаграмм

Э. Р. Насрулин¹, В. П. Воробьева¹, В. И. Луцык^{1,2}

¹Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

²Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Аннотация

На примерах оксидной, хлоридной и фторидной систем демонстрируется применение трехмерных (3D) компьютерных моделей Т-х-у диаграмм для анализа материальных балансов фаз и их микроструктурных составляющих на всех этапах кристаллизации.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, расчет материальных балансов, визуализация схемы кристаллизации, микроструктура, оксиды титана, кремния, алюминия, фториды лития, калия, плутония, хлориды натрия, кальция, магния.

Decoding of the Microstructure of Alloys on the Basis of T-x-y Diagrams 3D Computer Models

E. R. Nasrulin¹, V. P. Vorobyeva¹, V. I. Lutsyk^{1,2}

¹Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanova Str., 6,
Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

²Department of Physics and Engineering, Buryat State University, Smolin Str., 24a, Ulan-Ude 670000

Abstract

The application of three-dimensional (3D) computer models of T-x-y diagrams for the analysis of the mass balances of phases and their microstructural elements in all stages of the crystallization is demonstrated based on the examples of oxide, chloride and fluoride systems.

Keywords: phase diagrams, calculation of mass balances, visualization of crystallization scheme, microstructure, oxides of titanium, silicon, aluminium, fluorides of lithium, potassium, plutonium, chlorides of sodium, calcium, magnesium.

Введение

Для отображения не только микроструктурного состава гетерогенных смесей, но и с учетом долей кристаллов различного происхождения, разработана технология построения диаграмм материального баланса (ДМБ) двух типов: вертикальной (ВДМБ) и горизонтальной (ГДМБ) [1-3]. ГДМБ строится на отрезке MN, задающем политепмический разрез (изоплету), в виде прямоугольника единичной высоты и демонстрирует количественные соотношения фаз в пересекаемых при заданной температуре разрезом MN фазовых областях, которые разделяются вертикальными линиями. У прямоугольника ВДМБ единичной является ширина основания, а высота размечается по температурной шкале. Она строится для заданного состава и показывает, в каких фазовых областях и в каких температурных границах происходит его кристаллизация, как меняются количественные соотношения сосуществующих в каждом температурном интервале фаз. Визуализация результатов кристаллизации с помощью ДМБ позволяет отслеживать качественное и количественное изменение фазового и конгломератного состава при охлаждении гетерогенной смеси, наблюдать за изменением количества каждой фазы с учетом ее происхождения (первичные или эвтектические кристаллы, продукты перитектических реакций, низкотемпературных полиморфных превращений, ...).

1. 3D модель Т-х-у диаграммы системы TiO₂-SiO₂-Al₂O₃

Фазовая диаграмма системы TiO₂-SiO₂-Al₂O₃=А-В-С характеризуется наличием купола расслаивания со стороны системы SiO₂-TiO₂ и двух конгруэнтно плавящихся соединений R₁=3Al₂O₃·2SiO₂ и R₂=Al₂O₃·TiO₂ (рис. 1) [4-5]. В системе протекает одно эвтектическое E: L→А+В+R₂ и два квазиперитектических Q₁: L+С→R₁+R₂, Q₂: L+R₁→В+R₂ невариантных превращения [6].

3D компьютерная модель Т-х-у диаграммы формирует поверхность расслаивания, 5 поверхностей ликвидуса (q), 17 линейчатых поверхностей (3i^f+14q^f), 3 горизонтальных комплекса при температурах невариантных точек (h_E, h_{Q1}, h_{Q2}) и 2 вертикальные плоскости, в которые вырождаются поверхности сольвуса V_{BR2}, V_{R2B}, V_{R1R2}, V_{R2R1}, и 2 линейчатые поверхности s^f_{BR2}, s^f_{R1R2} на границе двухфазных областей В+R₂, R₁+R₂. Эти поверхности разграничивают 8 двухфазных и 11 трехфазных областей.

На основе 3D модели рассчитаны пути кристаллизации для состава G(0.194, 0.198, 0.608) (рис. 2а). Центр масс G пересекает четыре фазовые области: L+R₁, L+C+R₁, L+R₁+R₂ и B+R₁+R₂, а также две горизонтальные плоскости четырехфазных перегруппировок масс Q₁ и Q₂. При прохождении через область L+R₁ состав расплава изменяется по продолжению прямой R₁-G до линии ликвидуса e_{CR1}Q₁. Далее центр масс G попадает в область L+C+R₁, и состав расплава перемещается по линии e_{CR1}Q₁, а после пересечении области L+R₁+R₂ и симплексов R₁R₂Q₁ и R₁R₂Q₂ горизонтальных комплексов, соответствующих невариантным реакциям Q₁ и Q₂, продолжает менять свой состав по линии ликвидуса Q₁Q₂. Ниже плоскости Q₂ фаза L отсутствует, и состав попадает в область B+R₁+R₂.

Этапы кристаллизации подтверждаются ВДМБ (рис. 2б), которая позволяет проанализировать этапы кристаллизации во всем температурном интервале для выбранного центра масс G. В данном случае вертикаль, восстановленная в точке G, пересекает поверхность ликвидуса q_{R1} и попадает в двухфазную область L+R₁, где протекает реакция первичной кристаллизации L→R₁¹. Затем расплав пересекает линейчатую поверхность q_{R1C} на границе трехфазной области L+C+R₁ с протеканием моновариантной эвтектической реакции L→C^e+R₁^e. Далее расплав попадет на горизонтальный комплекс при температуре реакции Q₁, в результате которой кристаллы C израсходуются, а доля кристаллов R₁ и R₂ возрастает (поэтому кристаллы C не входят в итоговой набор микроструктуры). Затем в трехфазной области L+R₁+R₂ происходит постперитектическая вторичная кристаллизация L→R₁^{en}+R₂^{en}. При попадании центра масс на горизонтальный комплекс h_{Q2} при температуре тройной квазиперитектической точки Q₂ невариантная реакция заканчивается из-за недостатка расплава, так что при более низких температурах остаются только кристаллы B, R₁ и R₂. В результате данное поле характеризуется следующим набором микроструктурных составляющих: R₁¹, R₁^e, R₁^{Q1}, R₂^{Q1}, R₁^{en}, R₂^{en}, B^{Q2}, R₂^{Q2}.

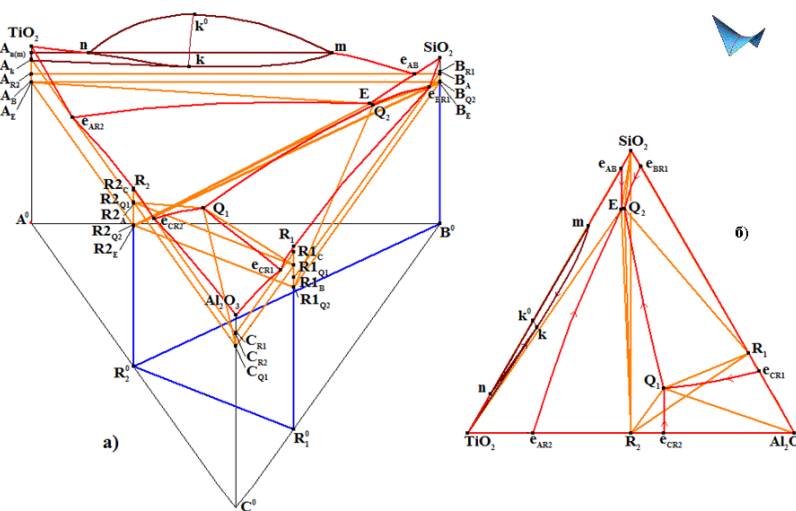


Рис. 1. 3D модель T-x-y диаграммы системы TiO₂-SiO₂-Al₂O₃=A-B-C (а) и x-y проекция (б)

На изоплоте M(0.194, 0.806, 0)-N(0.194, 0, 0.806), проходящей через точку G (рис. 3в), построены ГДМБ при температурах 1730° (рис. 3г) и 1570° (рис. 3д), на которых можно проследить соотношения фаз при выбранной температуре. При тех же температурах показаны изотермические разрезы (рис. 3).

2. 3D модель T-x-y диаграммы системы NaCl-CaCl₂-MgCl₂

В качестве начальных данных для построения 3D компьютерной модели T-x-y диаграммы системы NaCl-CaCl₂-MgCl₂=A-B-C использовалась информация о строении бинарных систем и поверхностей ликвидуса [8]. Система характеризуется тремя невариантными превращениями: двумя квазиперитектическими Q₁: L+A→B+R₁, Q₂: L+C→B+R₂ и одним эвтектическим E: L→B+R₁+R₂. В формирующей ее бинарной системе NaCl-MgCl₂ образуются два инконгруэнтно плавящихся соединения R₁=Na₂MgCl₄ и R₂=NaMgCl₃ (рис. 4).

Последовательность не- и моновариантных состояний позволила сформировать модель T-x-y диаграммы [9], которая включает 5 поверхностей ликвидуса (q_A, q_B, q_C, q_{R1}, q_{R2}), 5 вырожденных поверхностей солидуса (s), 16 линейчатых поверхностей (14q^f+2s^f+4v^f), 3 горизонтальных комплекса при температурах невариантных точек (h_{Q1}, h_{Q2}, h_E). Линейчатые поверхности 2s^f+4v^f на границе двухфазных областей CaCl₂+R₁ и CaCl₂+R₂ вырождены в две вертикальные плоскости. Фазовая диаграмма содержит 7 двухфазных и 10 трехфазных областей (рис. 5).

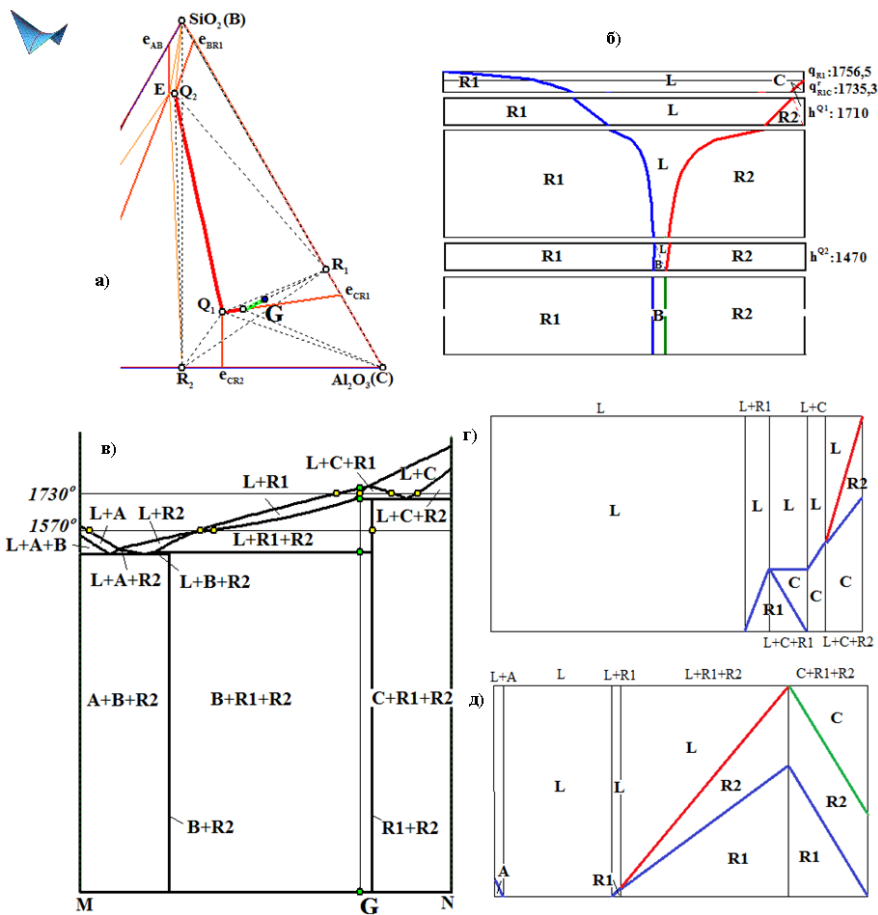


Рис. 2. Пути кристаллизации (а), ВДМБ для состава G(0.194, 0.198, 0.608) (б), горизонтальные ДМБ при 1730° (в) и 1570° (д) на изоплеме M(0.194, 0.806, 0)-N(0.194, 0, 0.806) (в)

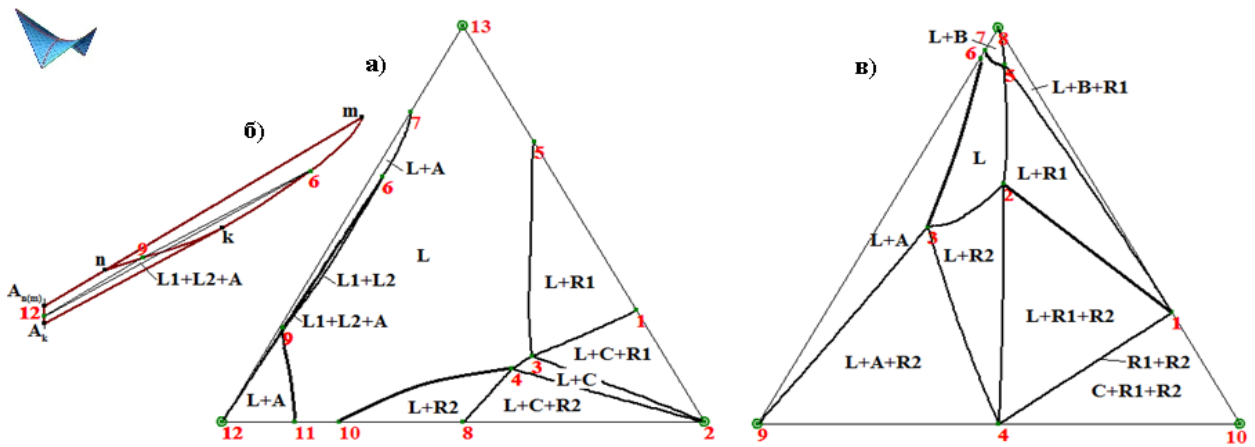


Рис. 3. Изотермические разрезы 1730° (а) с увеличенным фрагментом разреза вблизи купола расслаивания (б) и 1570° (в)

Для проверки корректности модели был воспроизведен ряд политермических разрезов, представленных в [8] и рассчитаны изотермические разрезы (рис. 4). В качестве примера возможностей 3D модели представлен политермический разрез, построенный параллельно стороне NaCl-MgCl₂ S₁(0.95, 0.05, 0)-S₂(0, 0.05, 0.95) (рис. 6а), и изотермический разрез при T=450°C (рис. 6б).

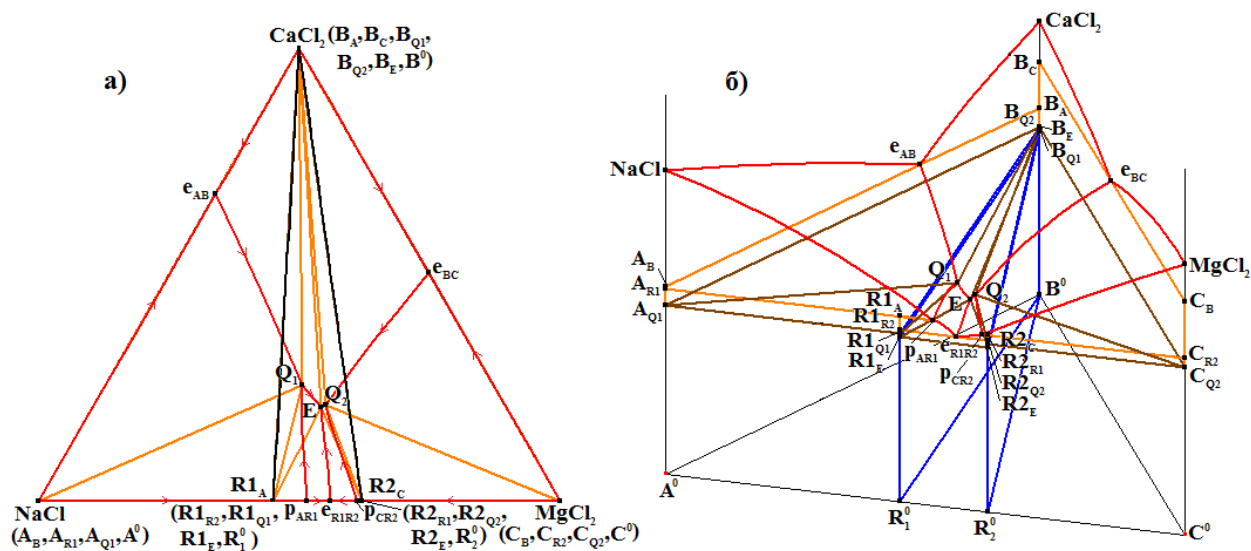


Рис. 4. 3D модель T-x-y диаграммы системы $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2=\text{A-B-C}$ (б), x-y проекция (а)

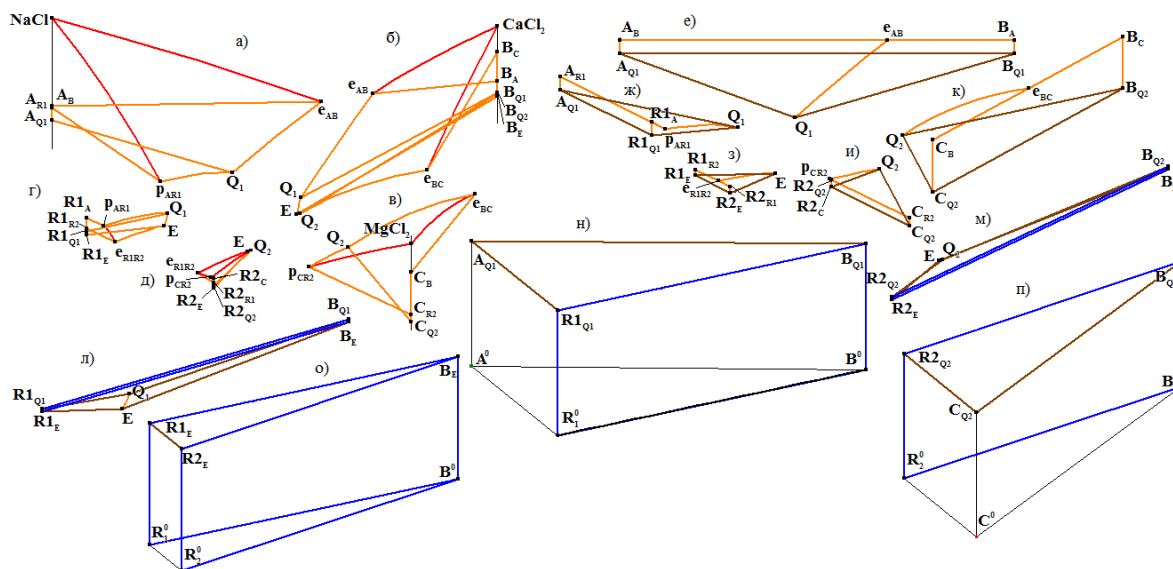


Рис. 5. Фазовые области L+A (а), L+B (б), L+C (в), L+R₁ (г), L+R₂ (д), L+A+B (е), L+A+R₁ (ж), L+R₁+R₂ (з), L+C+R₂ (и), L+B+C (к), L+B+R₁ (л), L+B+R₂ (м), A+B+R₁ (н), B+R₁+R₂ (о), B+C+R₂ (п)

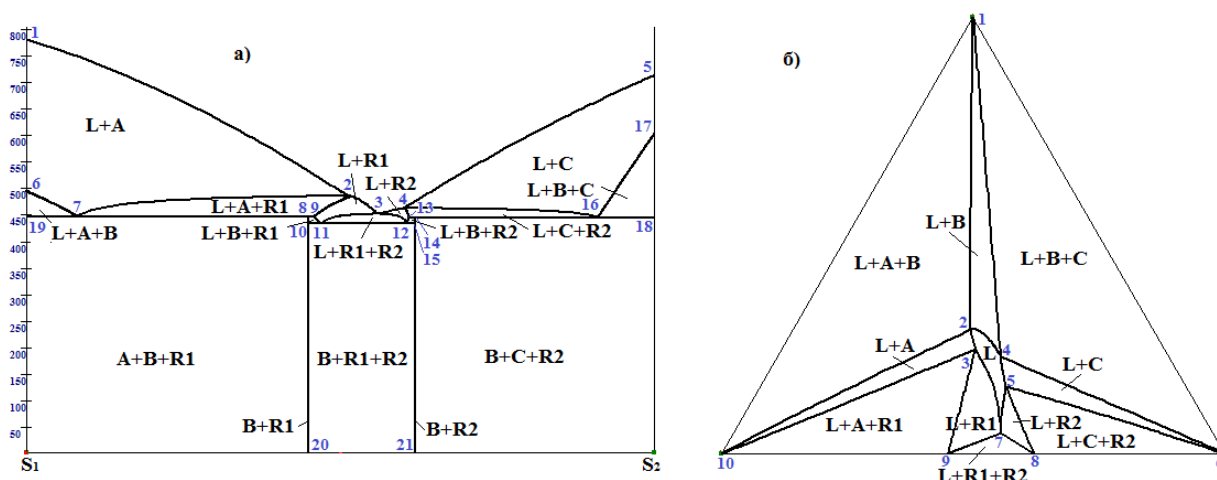


Рис. 6. Политермический $S_1(0.95, 0.05, 0)\text{-}S_2(0, 0.05, 0.95)$ (а) и изотермический $T=450^\circ\text{C}$ (б) разрезы

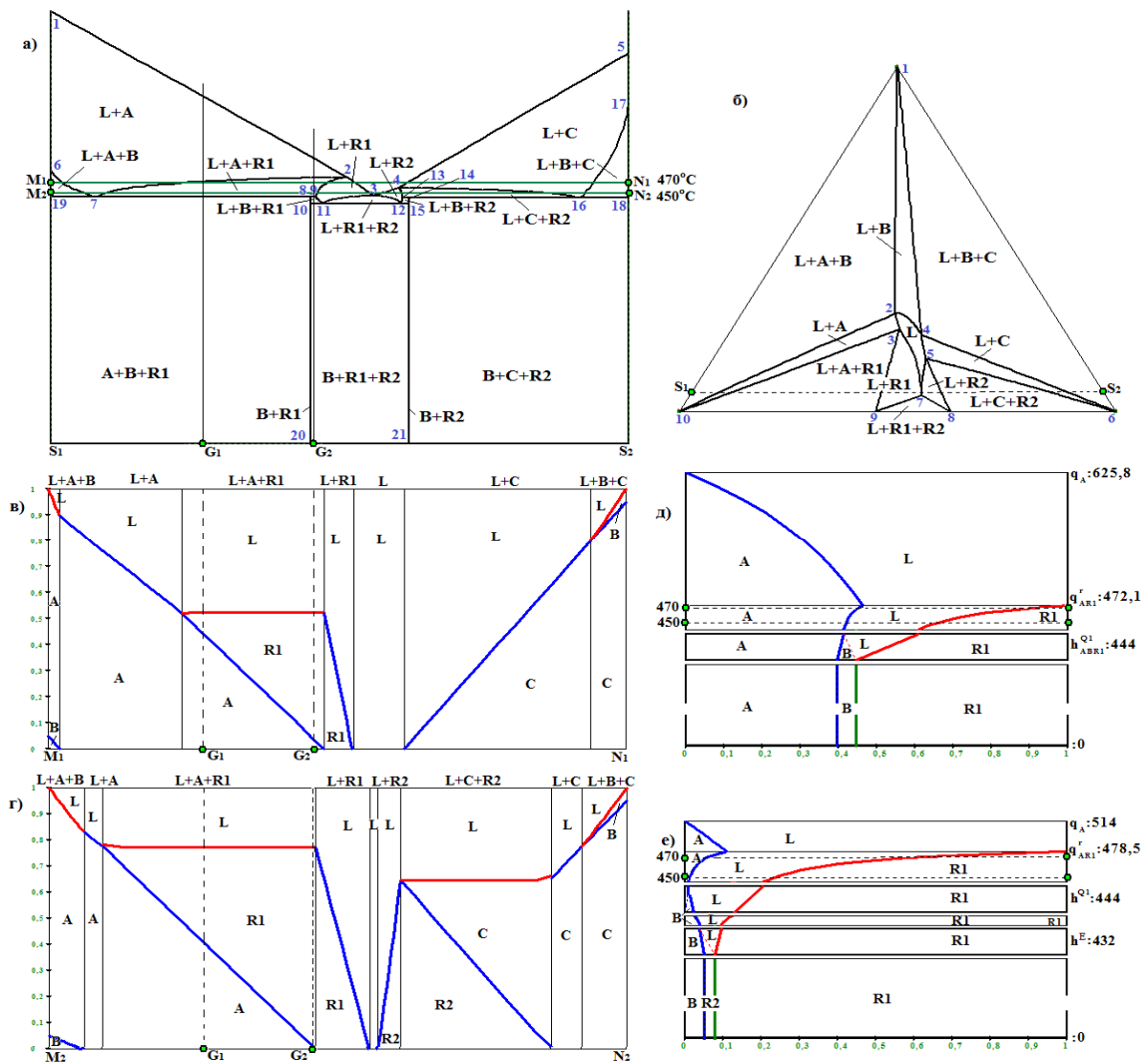


Рис. 7. Политермический $S_1(0.95, 0.05, 0)$ - $S_2(0, 0.05, 0.95)$ (а) и изотермический $T=450^\circ\text{C}$ (б) разрезы, ДМБ: горизонтальные при 450°C (в) и 470°C (г), вертикальные для составов G_1 (д) и G_2 (е)

Для разреза $z_2(\text{CaCl}_2)=0.5$ (рис. 6а) построены ГДМБ при температурах 450°C и 470°C (рис. 7в-г), которые показывают, каким образом изменяются сосуществующие фазы при пересечении фазовых областей горизонтальными отрезками M_1N_1 и M_2N_2 . Кроме того, для данной изоплеты приведены ВДМБ, демонстрирующие соотношение фаз во всем температурном интервале для выбранных центров масс $G_1(0.70, 0.05, 0.25)$ и $G_2(0.518, 0.050, 0.432)$ (рис. 7д-е). Вертикаль в точке G_1 проходит через три фазовые области $L+A$, $L+A+R_1$, $A+B+R_1$ (четырёхфазная перегруппировка масс при температуре невариантной точки Q_1 выделена в отдельный прямоугольник) и характеризуется следующими этапами кристаллизации: $L \rightarrow A^1$, $L+A^1 \rightarrow R_1^p$, $L+A \rightarrow B^{Q_1}+R_1^{Q_1}$. Вертикаль в точке G_2 пересекает четыре фазовые области $L+A$, $L+A+B$, $L+B+R_1$, $B+R_1+R_2$ и два горизонтальных комплекса h_{Q_1} и h_E . Кристаллизацию состава G_2 характеризуют реакции $L \rightarrow A^1$, $L \rightarrow A^{e(B)}+B^{e(A)}$, $L+A \rightarrow B^{Q_1}+R_1^{Q_1}$, $L \rightarrow B^{ep(R_1)}+R_1^{ep(B)}$, $L \rightarrow B^E+R_1^E+R_2^E$ (1 - первичная кристаллизация; e - моновариантная эвтектическая и p - моновариантная перитектическая реакции; Q_1 и E – невариантные квазиэвтектическая и эвтектическая реакции; ep - постперитектическая вторичная кристаллизация).

3D модель T - x - y диаграммы позволяет воспроизводить пути кристаллизации расплава. Например, состав расплава $G_1(0.438, 0.138, 0.424)$, заданный в поле $R_{1A}Q_1E_{R_1}$ подсистемы BR_1R_2 (рис. 8а), проходя через область $L+A$, изменяется по продолжению прямой $A-G_1$ до линии ликвидуса $p_{AR_1}Q_1$ (прямая G_1-1). Далее G_1 попадает в область $L+A+R_1$, и состав расплава перемещается по фрагменту 1-2 моновариантной линии ликвидуса $p_{AR_1}Q_1$. Далее при прохождении через область $L+R_1$ он движется по полю ликвидуса $p_{AR_1}Q_1E_{R_1R_2}$ вдоль линии 2-3 (продолжения луча $R_{1A}G_1$), а в области $L+R_1+R_2$ – вдоль линии ликвидуса Q_1E до точки E. Реакция $L \rightarrow B+R_1+R_2$ происходит на горизонтальном симплексе $B_E R_{1E} R_{2E}$, являющемся верхней границей субсолидусной области $B+R_1+R_2$.

Этапы кристаллизации подтверждаются ВДМБ (рис. 8б). Вертикаль в центре масс G_1 пересекает поверхность ликвидуса q_A и попадает в двухфазную область $L+A$ с реакцией первичной кристаллизации $L \rightarrow A^1$. Затем она пересекает линейчатую поверхность q_{AR1}^r на границе области $L+A+R_1$ с моновариантной перитектической реакцией $L+A^1 \rightarrow R_1^p$, в результате которой кристаллы A израсходуются (поэтому в итоговой набор микроструктуры они не входят), а количество кристаллов R_1 возрастает. Далее расплав попадет в двухфазную область $L+R_1$, а затем в трехфазную область $L+B+R_1$, которая характеризуется, соответственно, постперитектическими первичной $L \rightarrow R_1^{1n}$ и вторичной эвтектической $L \rightarrow B^{en(R1)} + R_1^{en(B)}$ кристаллизациями. При попадании центра масс на плоскость h_E после окончания неинвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow B^E + R_1^E + R_2^E$ остаются кристаллы B , R_1 и R_2 . В результате данное поле характеризуется следующим набором микроструктурных составляющих: $R_1^p, R_1^{1n}, B^{en(R1)}, R_1^{en(B)}, B^E, R_1^E, R_2^E$.

Центр масс $G_2(0.486, 0.044, 0.47)$, заданный в соседнем поле $R_{1A}E_{R1}P_{AR1}$, пересекает пять фазовых областей $L+A, L+A+R_1, L+R_1, L+R_1+R_2, B+R_1+R_2$ и характеризуется схожими с составом G_2 этапами кристаллизации: $L \rightarrow A^1, L+A^1 \rightarrow R_1^p, L \rightarrow R_1^{1n}, L \rightarrow R_1^{en(R2)} + R_2^{en(R1)}, L \rightarrow B^E + R_1^E + R_2^E$.

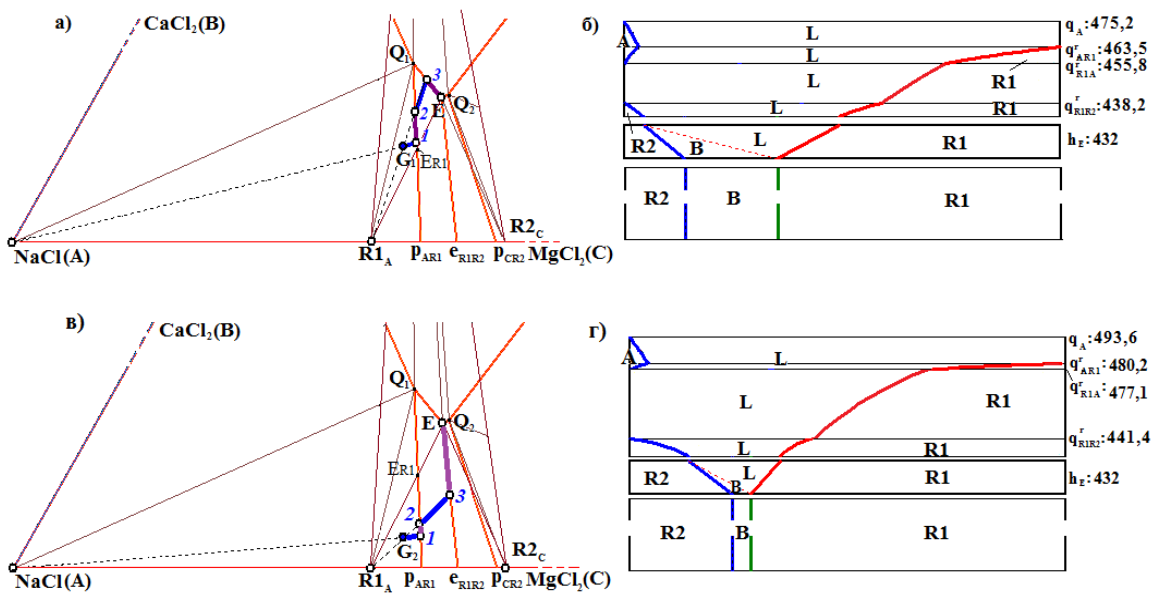


Рис. 8. Траектории расплава и ВДМБ для центров масс G_1 (а-б) и G_2 (в-г)

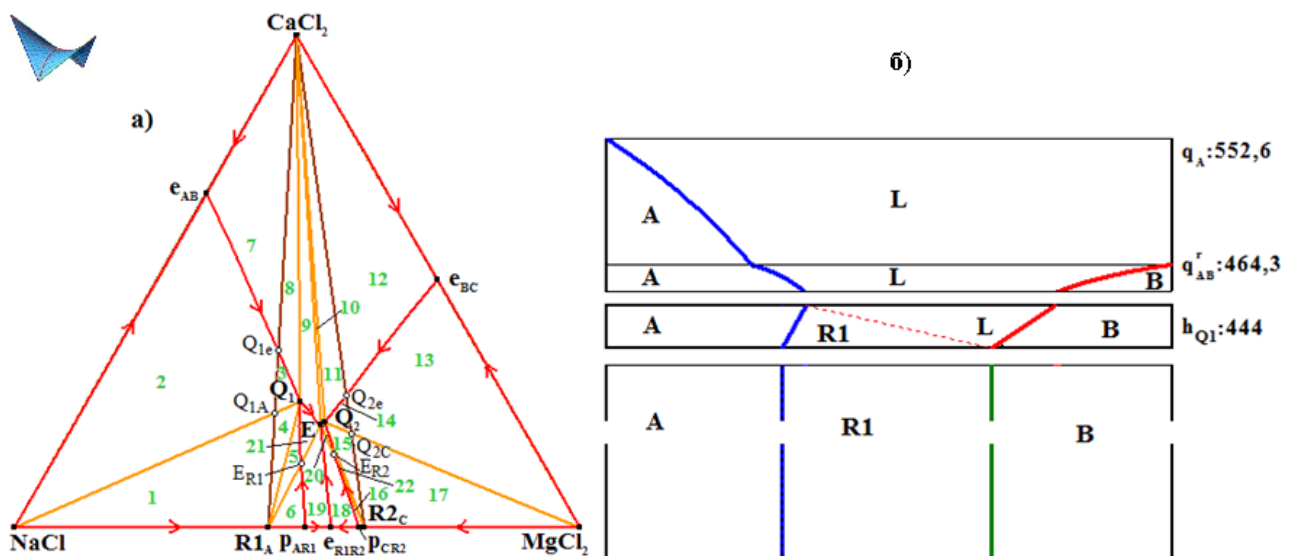


Рис. 9. Проекция Т-х-у диаграммы NaCl-CaCl₂-MgCl₂ с разбиением на концентрационные поля (а), ВДМБ расплава $G(0.514, 0.320, 0.526)$ в поле 2 (б)

При проецировании всех фазовых областей на треугольник составов он разбивается на 22 двух-, 30 одно- и 9 нульмерных концентрационных поля (рис. 9а). Установлено, что 12 полей не обладают уникальными наборами микроструктуры [10]. Из них 2 одномерных ($B-Q_1=9$, $B-Q_2=10$) и два нульмерных ($Q_1=Q_1-E$, $Q_2=E-Q_2$) совпадают по перечню пересекаемых поверхностей и фазовых областей (для центра масс, заданного в этом поле), схемами фазовых реакций и набором микроструктуры с соседними полями большей размерности. Совпадают по микроструктуре и этапам кристаллизации, но отличаются пересекаемыми поверхностями 4 одномерных поля ($p_{CR2}-E_{R2}$ и 18, $p_{AR1}-E_{R1}$ и 19, $E_{R1}-Q_1$ и 21, $E_{R2}-Q_2$ и 20) и 2 нульмерных (E_{R1} и $E_{R1}-E$, E_{R2} и $E_{R2}-E$). Еще 2 одномерных поля ($Q_{1e}-Q_1$ и 3, $Q_{2e}-Q_2$ и 14) различаются схемами кристаллизации, но совпадают по микроструктуре.

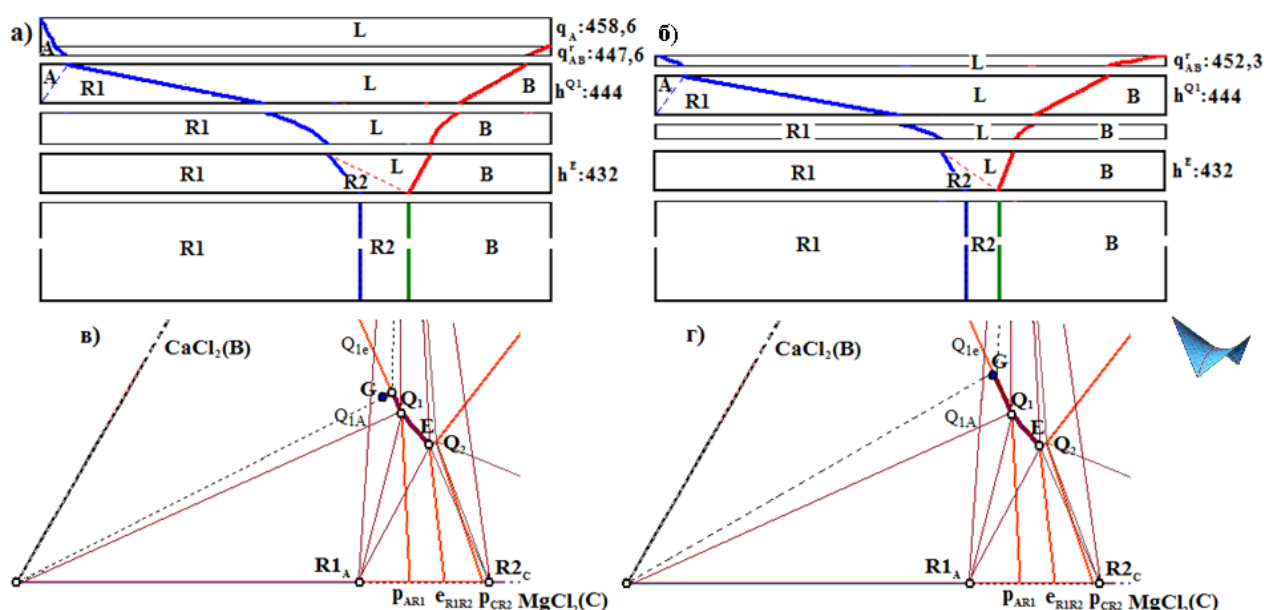


Рис. 10. ВДМБ (а, б) и пути кристаллизации (в, г) для расплавов $G_2(0.38, 0.28, 0.34)$ поля 3 (а) и $G_2(0.359, 0.377, 0.264)$ поля $Q_{1e}-Q_1$ (б)

T-x-y диаграмма имеет симметричное топологическое строение относительно линий $CaCl_2-E-e_{R1R2}$. То есть «левая» и «правая» части ее x-y проекции содержат одинаковое количество концентрационных полей со схожим строением. Например, двухмерное поле 2 ограничено фрагментами линии ликвидуса $e_{AB}Q_{1e}$ и образующих отрезков $NaClQ_{1A}$ $Q_{1e}Q_{1A}$. Центр масс, заданный в этом поле, пересекает поверхность ликвидуса $q_A=NaCle_{AB}Q_{1pAR1}$, линейчатую поверхность $q_{AB}^r=e_{AB}Q_{1A}Q_{1A}$, горизонтальную плоскость h_{Q1} и 3 фазовые области ($L+A$, $L+A+B$, $A+B+R_1$) и характеризуется фазовыми превращениями: $L \rightarrow A^1$, $L \rightarrow A^{e(B)}+B^{e(A)}$, $L+A \rightarrow B^{Q1}+R_1^{Q1}$ (рис. 9б). «Симметричное» ему поле 13, ограниченное фрагментом линии ликвидуса $e_{BC}Q_{2e}$ и отрезками $MgCl_2Q_{2C}$, $Q_{2e}Q_{2C}$, имеет аналогичные характеристики, только относительно фаз $L+C$, $L+B+C$ и $B+C+R_2$. Концентрационные поля с совпадающими наборами микроструктуры тоже расположены симметрично относительно линии $CaCl_2-E-e_{R1R2}$.

ВДМБ позволяют сопоставлять процессы, протекающие в разных концентрационных полях и качественно показывать, в каких случаях концентрационные поля отличаются схемами фазовых реакций, но совпадают по микроструктуре. Например, двухмерное поле 3 характеризует следующая цепочка фазовых превращений: $L \rightarrow A^1$, $L \rightarrow A^{e(B)}+B^{e(A)}$, $L+A \rightarrow B^{Q1}+R_1^{Q1}$, $L \rightarrow B^{en(R1)}+R_1^{en(B)}$, $L \rightarrow B^E+R_1^E+R_2^E$ (рис. 10а). Получаемый набор микроструктурных элементов $B^{e(A)}$, B^{Q1} , R_1^{Q1} , $B^{en(R1)}$, $R_1^{en(B)}$, B^E , R_1^E , R_2^E не включает кристаллы А, так как они полностью израсходуются при четырехфазной перегруппировке масс невариантной квазиперитектической реакции Q_1 . Одномерное поле $Q_{1e}-Q_1$ является частью моновариантной линии ликвидуса, поэтому заданный на этом поле центр масс сразу попадает в трехфазную область $L+A+B$ (рис. 10б). В остальном, как видно из ВДМБ, протекающие процессы совпадают с полем 3. Несмотря на то, что в поле $Q_{1e}-Q_1$ отсутствует реакция первичной кристаллизации $L \rightarrow A^1$, по набору микроструктуры оно совпадает с полем 3, потому что кристаллы А не влияют на микроструктуру.

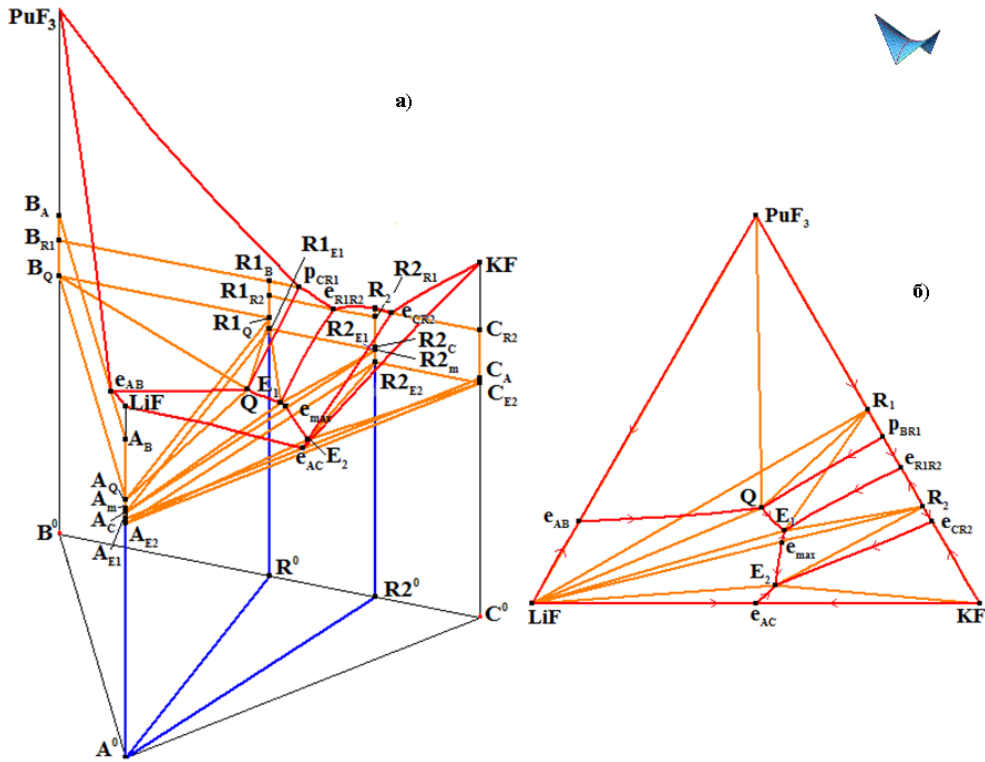


Рис. 11. 3D модель Т-х-у диаграммы LiF-PuF₃-KF (а), х-у проекция (б)

3. 3D модель Т-х-у диаграммы системы LiF-PuF₃-KF

Фазовая диаграммы системы LiF-PuF₃-KF=A-B-C содержит одно инконгруэнтное R₁=KPuF₄ и одно конгруэнтное R₂=K₃PuF₆ соединения на грани KF-PuF₃ и характеризуется двумя эвтектическими E₁: L_{E1}→LiF+R₁+R₂, E₂: L_{E2}→LiF+KF+R₂ и одним квазиперитектическим Q: L_Q+PuF₃→LiF+R₁ превращениями [11]. На моновариантной линии ликвидуса E₁E₂ содержится точка максимума e_{max}. При построении 3D компьютерной модели в качестве начальных данных использовались термодинамически рассчитанные координаты бинарных и тройных точек [11-12] (рис. 11). Построенная модель Т-х-у диаграммы включает 5 поверхностей ликвидуса (q), 14 линейчатых поверхностей (q^r), 2 вертикальные плоскости, проходящие через LiF и R₁, R₂ (вырожденные поверхности сольвуса v_{AR1}, v_{BR1A}, v_{AR2}, v_{BR2A} и линейчатые поверхности s^r_{AR1}, s^r_{AR2}) и 3 горизонтальные плоскости h_{E1}, h_{E2}, h_Q и содержит 7 двухфазных и 10 трехфазных областей.

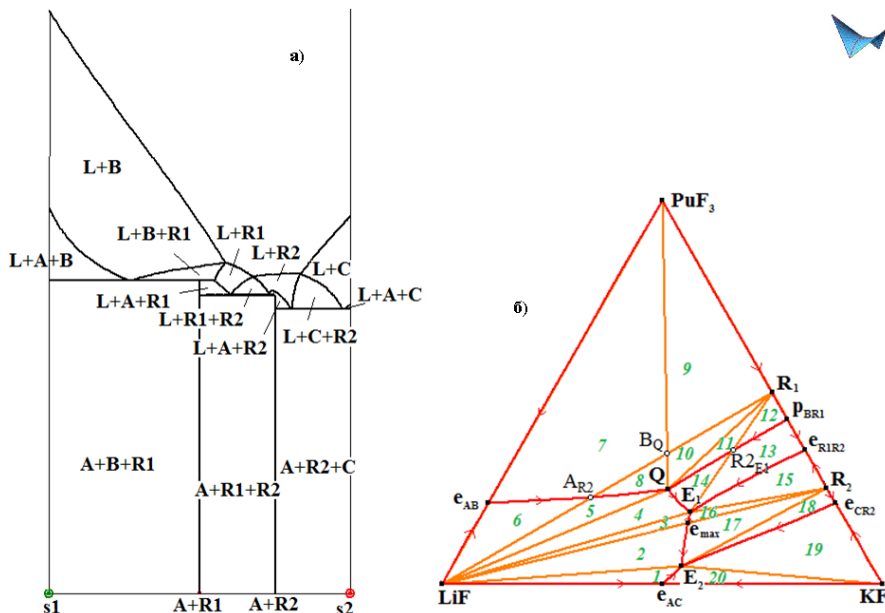


Рис. 12. Политермический разрез S₁(0.2, 0, 0.8)-S₂(0.2, 0.8, 0) (а), разбиение х-у проекции Т-х-у диаграммы LiF-PuF₃-KF на концентрационные поля (б)

Таблица 1. Схемы кристаллизации и элементы микроструктуры

Концентрационное поле	Поверхности	Фазовые области	Схема кристаллизации	Микро-структура
8	q_B q_{BA}^r h_Q h_{E1}	L+B L+A+B L+A+R ₁ A+R ₁ +R ₂	$L \rightarrow B^I$ $L \rightarrow A^{e(B)+B^{e(A)}}$ $L+B \rightarrow A^Q+R_1^Q$ $L \rightarrow A^{ep(R1)+R_1^{ep(A)}}$ $L \rightarrow A^{E1}+R_1^{E1}+R_2^{E1}$	$A^{e(B)}$ A^Q, R_1^Q $A^{ep(R1)}, R_1^{ep(A)}$ $A^{E1}, R_1^{E1}, R_2^{E1}$
A _{R2} -Q	q_{BA}^r h_Q h_{E1}	L+A+B L+A+R ₁ A+R ₁ +R ₂	$L \rightarrow A^{e(B)+B^{e(A)}}$ $L+B \rightarrow A^Q+R_1^Q$ $L \rightarrow A^{ep(R1)+R_1^{ep(A)}}$ $L \rightarrow A^{E1}+R_1^{E1}+R_2^{E1}$	$A^{e(B)}$ A^Q, R_1^Q $A^{ep(R1)}, R_1^{ep(A)}$ $A^{E1}, R_1^{E1}, R_2^{E1}$

Проекция Т-х-у диаграммы разбивается на 20 двумерных, 26 одномерных и 7 нульмерных поля (рис. 12б). Из них поля LiF-Q и 4, R1-Q и 10, Q и Q-E₁, R2_E и R2_{E1}-E₁ совпадают по перечню пересекаемых поверхностей, фазовых реакций и микроструктуре. Поля p_{BR1}-R2_{E1} и 13, R2_{E1}-Q и 14 отличаются пересекаемыми поверхностями, но совпадают по микроструктуре с соседними полями большей размерности. Поле A_{R2}-Q совпадает по микроструктуре с полем 8, но отличается схемой фазовых реакций. Поскольку поле A_{R2}-Q является частью линии ликвидуса e_{AB}Q, то для него отсутствует реакция первичной кристаллизации L→B^I (табл. 1), и центр масс, заданный в этом поле, сразу попадает в трехфазную область L+A+B (рис. 13б). Но, поскольку кристаллы В полностью расходуется в результате реакции Q: L+B→A+R₁, то в состав микроструктуры они не входят.

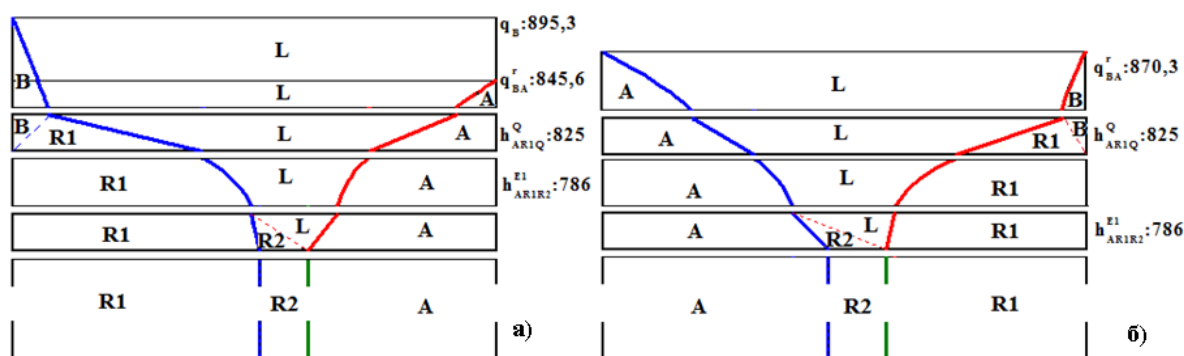


Рис. 13. ВДМБ для концентрационных полей 8 (а), A_{R2}-Q (б)

Результаты и их обсуждение

Построены 3D компьютерные модели оксидной TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ и солевых NaCl-CaCl₂-MgCl₂, LiF-PuF₃-KF систем. Они дают возможности строить любые изо- и политермические разрезы и выполнять расчеты материальных балансов, прослеживая историю кристаллизации и изменение фазового и конгломератного состава сплава на вертикальных и горизонтальных диаграммах материального баланса.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН на 2015-2017 гг. (проект № 0336-2014-0003) и при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-08-00453-а, 15-43-04304-р-сибирь-а.

Литература

1. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. Heterogeneous Design: Structural Diagrams of Ternary Systems // Materials Research Society Proceedings. 2004. V. 804. P. 321-326.
1. 2. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. Phase and Structural Diagrams for Inorganic Materials Microstructures Design // Electrochemical Society Proceedings. 2004. V. 2004-11. P. 204-213.
2. А.С. 50200601390, ЕСПД .03524577.01520-01 Российская Федерация, Визуализация путей кристаллизации и расчет материального баланса в тройных фазовых диаграммах / Э. Р. Насрулин, В. И. Луцких, В. П. Воробьева (Российская Федерация). - № 6632; заяв. 29.06.2006; опубл. 08.08.2006.
3. Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H.F. Phase Diagrams for Ceramists. Ohio: American Ceramic Society. 1964. 600 p.
4. Kirillova S. A., Almjashev V. I., Gusarov V. V. Phase Relationships in the SiO₂-TiO₂ System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2011. V. 56. No 9. P. 1464-1471.

5. Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques. Ed. by Dr. Arunachalam Lakshmanan. InTech. 2012. 610 p.
6. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Zyryanov A. M., Nasrulin E. R. Computer Models of Phase Diagrams for Ceramic Systems. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Építőanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2016. V. 68. No 2. P. 52-55.
7. Matiašovský K. Fázové diagramy některých systémů důležitých z hlediska elektrolytické výroby horčíka (II) trojzložková soustava $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$ // *Chemické Zvesti*. 1959. V. XIII. P. 78-95.
8. Луцык В. И., Зеленая А. Э., Насрулин Э. Р., Бимбаев Э. С. Система $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$: Разработка пространственной компьютерной модели Т-х-у диаграммы // *Расплавы*. № 3. 2016. С. 206-215.
9. Луцык В. И., Зеленая А. Э., Насрулин Э. Р., Зырянов А. М. Система $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$: Анализ нульмерных, одномерных и двумерных концентрационных полей // *Расплавы*. № 3. 2016. С. 216-225.
10. Beneš O., Konings R. J. M. Actinide Burner Fuel: Potential Compositions Based on the Thermodynamic Evaluations of MF-PuF₃ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) and LaF₃-PuF₃ Systems // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. V. 377. P. 449-457.
11. Beneš O. Thermodynamics of Molten Salts for Nuclear Applications. Dissertation. Prague. 2008. 205 p.

УДК 544.344.015.3

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-241-245

Концентрационные поля и траектории фаз в системах $\text{CaO(MgO)-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

А. Э. Зеленая¹, В. И. Луцык^{1,2}

¹Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, Россия,
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, e-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

²Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Аннотация

Представлены компьютерные модели фазовых диаграмм систем $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, учитывающие особенности строения поверхностей ликвидуса, наличие бинарных и тройных соединений. Для системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ проанализированы траектории фаз в поле первичной кристаллизации Al_2O_3 , для системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в поле кристобалита (SiO_2^{cr}) и области расслоения расплава. При помощи диаграмм вертикального материального баланса выявлены поля, не обладающие уникальными наборами микроструктурных элементов.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, компьютерная модель, системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, траектории фаз, материальный баланс.

Concentration fields and trajectories of phases in the systems $\text{CaO(MgO)-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

A. E. Zelenaya¹, V. I. Lutsyk^{1,2}

¹Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Sakhyanova Str., 6,
Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

²Buryat State University, Smolin Str., 24a, Ulan-Ude 670000

Abstract

Computer models of phase diagrams of systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, taking into account the topological features of the liquidus surfaces, the presence of binary and ternary compounds were elaborated. Trajectories of phases in field of primary crystallization Al_2O_3 for system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and fields of cristobalite (SiO_2^{cr}) and miscibility of two liquids for system $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ were analyzed. Analysis of the concentration fields using the diagrams of vertical mass balance permit to found the field without unique set of microconstituents. Calculation of crystallization paths has been done.

Keywords: phase diagrams, computer model, systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, trajectory of phases, mass balance.

Введение

Системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют большое прикладное значение и используются не только при описании свойств строительных материалов [1-2], но и при характеристике геологических объектов [3-4]. Построение компьютерных моделей этих тройных систем значительно расширяет возможности их исследования [5], путем расчета путей кристаллизации и анализом концентрационных полей с целью получения информации о протекающих этапах кристаллизации и формирующейся микроструктуре. На основе данных о протекающих невариантных процессах в бинарных и тройных системах, с учетом наличия и характера существования бинарных и тройных соединений, разрабатывается схема моно- и невариантных состояний. При этом на первом этапе построения пространственной модели Т-х-у диаграммы воспроизводятся невариантные комплексы, затем на них достраиваются линейчатые и нелинейчатые поверхности и формируются фазовые области [6-8]. При описании поверхностей, имеющих сложное геометрическое строение (например, большое количество точек на контуре, содержащие экстремумы или разрывы гладкости) использовался кинематический метод, основанный на задании поверхностей при помощи направляющих и образующих кривых [6-7, 9].