

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].

1. Модель Т-х-у диаграммы системы CaO-SiO₂-Al₂O₃

Сложность создания модели Т-х-у диаграммы системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ связана с неоднозначностью описания как бинарных систем, так и поверхностей ликвидуса [10]. Модель разрабатывалась на основе экспериментальных данных приведенных в [11] и содержит купол расслаивания, 16 поверхностей ликвидуса (рис. 1а), 128 линейчатых поверхностей, 16 горизонтальных комплексов при температурах инвариантных точек, 33 двухфазные области и 46 трехфазных областей [8, 12-14]. Принято обозначение соединений: инконгруэнтно плавящиеся соединения: R₁ – 3CaO·SiO₂, R₃ – 3CaO·2SiO₂, R₆ – 3CaO·Al₂O₃, R₁₀ – CaO·6Al₂O₃; и конгруэнтно плавящиеся соединения: R₂ – 2CaO·SiO₂, R₄ – CaO·SiO₂, R₅ – 3Al₂O₃·2SiO₂, R₇ – 5CaO·3Al₂O₃, R₈ – CaO·Al₂O₃, R₉ – CaO·2Al₂O₃, R₁₁ – 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, R₁₂ – CaO·Al₂O₃·2SiO₂.

Наиболее сложное строение имеют поверхности ликвидуса R₁₁ и R₁₂ с контуром Q₄Q₅(Q₅,Q₆)Q₆E₆E₃(E₂,E₃)E₂Q₉, E₃(E₃,E₄)E₄(E₄,E₅)E₅Q₈(Q₇,Q₈)Q₇E₆ за счет отсутствия точек максимума присутствуют на моновариантных линиях ликвидуса E₂E₃, E₃E₄, E₄E₅, E₆E₃, Q₄Q₉, Q₅Q₆, Q₇Q₈ и на самих поверхностях за счет наличия тройных конгруэнтно плавящихся соединений R₁₁ и R₁₂ (рис. 1б-д). Такие поверхности конструировались из отдельных фрагментов с соблюдением гладкости на границе фрагментов [7, 9].

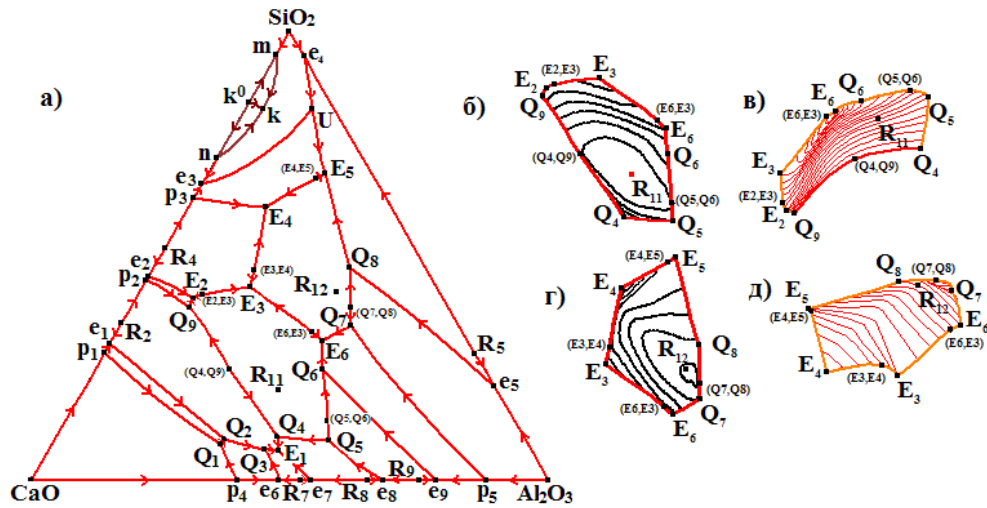


Рис. 1. XY проекция поверхностей ликвидуса (а), изолинии и 3D модели поверхностей ликвидуса R₁₁ (б-в) и R₁₂ (г-д)

Рассмотрим технологию анализа концентрационных полей на примере поля ликвидуса Al₂O₃ (Al₂O₃p₅Q₇(Q₇,Q₈)Q₈e₅). В проекции рассматриваемое поле разбивается 46 концентрационных поля, из них 12 двухмерных, 23 одномерных и 11 нульмерных поля (рис. 2а). Для каждого поля были рассчитаны диаграммы вертикального материального баланса, на основе которых составляются перечни пересекаемых фазовых областей, схем фазовых реакций и элементов микроструктуры для заданного центра масс во всем температурном интервале. В результате выявлено, что одно одномерное поле R₁₀-2 и одно нульмерное поле 2 совпадают по перечню фазовых реакций и элементов микроструктуры с соседними полями большей размерности: R₁₀-2-3 и 2-3, соответственно. Еще три поля совпадают по наборам микроструктуры, но отличаются перечнем фазовых реакций: Q₇-5 ∈ 4-Q₇-5, 6-Q₈ ∈ Q₈-6-7, Q₈-8 ∈ Q₈-7-8. Рассмотрим более подробно на примере полей Q₈-7-8 и Q₈-8. Из диаграммы вертикального материального баланса для двухмерного поля Q₈-7-8 (рис. 2б) видно, что центр масс G₁(0.105; 0.375; 0.52) пересекает 4 фазовые области L+C, L+C+R₅, L+R₅+R₁₂, V+R₅+R₁₂ и два горизонтальных комплекса при температурах инвариантных точек Q₈ и E₅. С протеканием реакций первичной кристаллизации L¹→C¹ (в фазовой области L+C), моновариантной эвтектической L^e→C^{e(R5)}+R₅^{e(C)} (в L+C+R₅), инвариантной квазиперитектической L^{Q8}+C^{1,e}→R₅^{Q8}+R₁₂^{Q8} (на горизонтальном комплексе при Q₈), постперитектической вторичной эвтектической L^{en}→R₅^{en(R12)}+R₁₂^{en(R5)} (в L+R₅+R₁₂) и инвариантной эвтектической L^{E5}→B₂^{E5}+R₅^{E5}+R₁₂^{E5} (на горизонтальном комплексе при E₅). Ниже этого комплекса находится твердофазная область V+R₅+R₁₂. Поскольку кристаллы C¹ и C^e расходятся в ходе инвариантной квазиперитектической реакции L^{Q8}+C^{1,e}→R₅^{Q8}+R₁₂^{Q8}, то в итоговый набор микроструктуры они не входят. Т.о. поле Q₈-7-8 характеризуется следующим набором микроструктуры:

$R_5^{e5(C)}$, R_5^{Q8} , R_{12}^{Q8} , $R_5^{en(R12)}$, $R_{12}^{en(R5)}$, B_2^{E5} , R_5^{E5} , R_{12}^{E5} . Таким же набором обладает одномерное поле Q_8 -8. Поскольку оно является частью моновариантной линии ликвидуса, то реакция первичной кристаллизации $L^1 \rightarrow C^1$ для него отсутствует, т.к. центр масс $G_2(0.092; 0.376; 0.532)$ заданный в этом поле, первоначально попадет в трехфазную область $L+C+R_5$ (рис. 2в).

Для состава G_1 также рассчитан путь кристаллизации (рис. 2г). При прохождении области $L+C$ состав расплава изменяется по продолжению прямой $C-G_1$ до линии ликвидуса e_5Q_8 . Далее G_1 попадает в область $L+C+R_5$ и состав расплава перемещается по фрагменту моновариантной линии ликвидуса e_5Q_8 . При пересечении фазовой области $L+R_5+R_{12}$ он движется по моновариантной линии ликвидуса Q_8E_5 до точки E_5 . Ниже расположена субсолидусная область $B+R_5+R_{12}$.

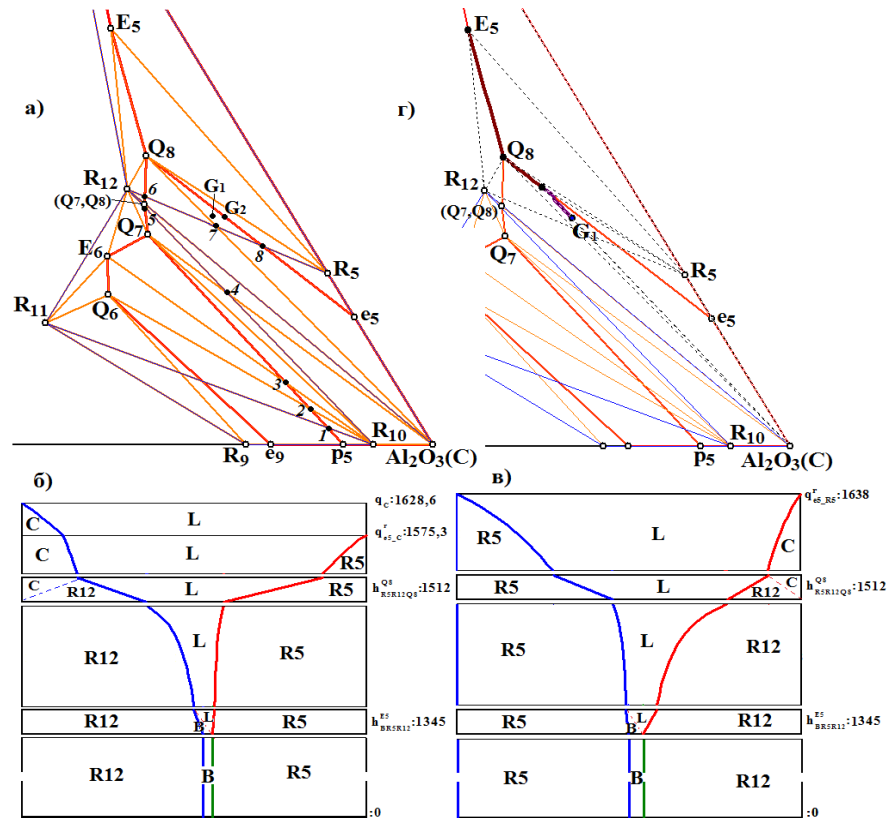


Рис. 2. Фрагмент проекции Т-х-у диаграммы с разбивкой поля ликвидуса Al_2O_3 на концентрационные поля (а), диаграммы вертикального материального баланса для составов G_1 (б) и G_2 (в), путь кристаллизации для G_1 (г)

2. Модель Т-х-у диаграммы системы $MgO-SiO_2-Al_2O_3$

Система $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ (А-В-С) имеет более простое геометрическое строение. Система характеризуется наличием трех бинарных конгруэнтно плавящихся соединений ($R_1=2MgO \cdot SiO_2$, $R_3=3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $R_4=MgO \cdot Al_2O_3$), одного бинарного ($R_2=MgO \cdot SiO_2$) и двух тройных ($R_5=4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $R_6=2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) инконгруэнтно плавящихся соединений. Бинарная система $MgO-SiO_2$ содержит область расслаивания жидкости (L_1+L_2). Система $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ (А-В-С) характеризуется протеканием следующих невариантных превращений: трех эвтектических (E_{1-3}), пяти квазиперитектических (Q_{1-5}), одного перитектического (P) и двух реакций (U_{1-2}), соответствующих четырехфазной перегруппировке при участии полиморфных модификации SiO_2 (кristобалита B_1 и тридимита B_2). Модель ФД сформирована поверхностью расслаивания, 10 поверхностями ликвидуса, 78 линейчатыми поверхностями на границах двух- и трехфазных областей, 11 горизонтальными комплексами при температурах невариантных точек; содержит 21 двухфазную область и 29 трехфазных областей (рис. 3).

Точки U_1 и U_2 лежат при одной температуре, а точки B_{1U_1} , B_{2U_1} , B_{1U_2} , B_{2U_2} совмещены в одну на ребре призмы. Поэтому плоскости соответствующие четырехфазным перегруппировкам фаз $L_{U_1}+B_1 \rightleftharpoons R_2+B_2$ и $L_{U_2}+B_1 \rightleftharpoons R_3+B_2$, имеют вырожденное строение $U_1-R_{2U_1}-B_{1U_1}(B_{2U_1})$ и $U_2-R_{3U_2}-B_{1U_2}(B_{2U_2})$, соответственно. Фазовая область $L+B_1+B_2$ вырождена в плоскость и соответствующая ей моновариантная перитектическая реакция $L^p+B_1 \rightarrow B_2^p$ протекает при одной температуре.

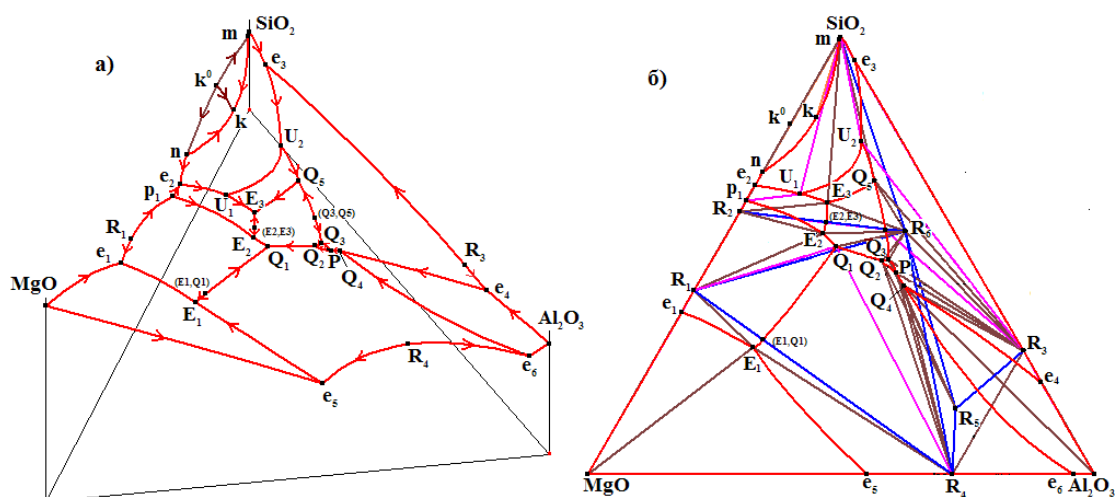


Рис. 3. Пространственная модель поверхностей ликвидуса (а), проекция Т-х-у диаграммы (б) системы MgO-SiO₂-Al₂O₃

Проекция Т-х-у диаграммы разбивается на 100 двухмерных, 170 одномерных и 71 нульмерных концентрационных поля. В качестве примера проведем анализ концентрационных полей, расположенных под поверхностью расслаивания ($pkmk^0$) и примыкающего поля ликвидуса кристобалита ($e_2U_1U_2e_3$) (рис. 4а).

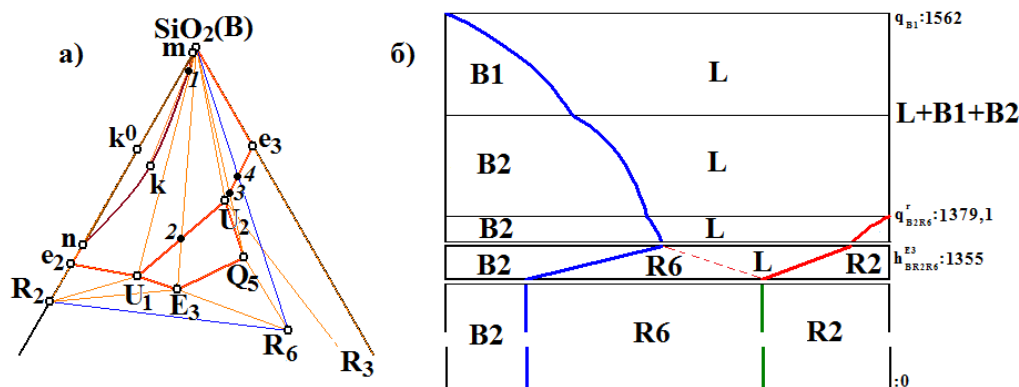


Рис. 4. Фрагмент диаграммы системы MgO-SiO₂-Al₂O₃ с разбиением на концентрационные поля

Из 9 двухмерных, 16 одномерных и 7 нульмерных концентрационных полей 4 поля полностью совпадают этапами кристаллизации и элементами микроструктуры ($B-3 \in B-3-4$; $B-1 \in e_2-n-k-1-B-U_1$; $k \in nk$; $1 \in B-1$), еще 11 полей отличаются этапами кристаллизации, но совпадают по микроструктуре ($B-m-1$, e_2-U_1 , $n-k$, $m-1$, $k-1$ (внутри поверхности расслаивания), $k-1$ (по контуру поверхности расслаивания) $\in e_2-n-k-1-B-U_1$; $U_2-3 \in B-U_2-3$, $e_3-4 \in B-e_3-4$, $4 \in B-4$, $3 \in B-3$, $U_1 \in B-U_1$). Большое количество полей с совпадающей микроструктурой обусловлено наличием области расслоения расплава и двух полиморфных модификаций компонента SiO₂. Процессы, протекающие в фазовых областях L_1+L_1 , $L_1+L_1+B_1$, $L+B_1$ не влияют на итоговый набор микроструктуры, т.к. продукты протекающих там реакций полностью расходуются. Например, рассмотрим двухмерное поле $B-U_1-2$. Центр масс G (0.1; 0.8; 0.1) заданный в этом поле пересекает 5 фазовых областей $L+B_1$, $L+B_1+B_2$, $L+B_2$, $L+B_2+R_2$, $B_2+R_2+R_6$ с следующей цепочкой фазовых реакций $L^1 \rightarrow B_1^1$, $L^p+B_1 \rightarrow B_2^p$, $L^{1n} \rightarrow B_2^{1n}$, $L^{en} \rightarrow B_2^{R2,en}+R_2^{B2,en}$, $L^{E3} \rightarrow B_2^{E3}+R_2^{E3}+R_6^{E3}$ (рис. 4б). Поскольку кристаллы B_1 расходуются в результате перитектической реакции $L^p+B_1 \rightarrow B_2^p$, то в набор микроструктуры они не входят. Т.о. рассматриваемое поле характеризуется следующим набором микроструктурных элементов: B_2^p , B_2^{1n} , $B_2^{R2,en}$, $R_2^{B2,en}$, B_2^{E3} , R_2^{E3} , R_6^{E3} .

Заключение

На основе компьютерных моделей систем CaO-SiO₂-Al₂O₃ и MgO-SiO₂-Al₂O₃ показана возможность анализа двух-, одно- и нульмерных концентрационных полей, получение данных об этапах кристаллизации и наборах микроструктурных элементов.

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. Taylor H. F. W. *Cement Chemistry*. London: Thomas Telford, 1997. 459 p.
2. Lea F. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. London: Elsevier Ltd, 1998. 1057 p.
3. Жариков В. А. *Основы физической геохимии*. М.: Наука, 2005. 654 с.
4. Заварицкий А. Н., Соболев В. С. *Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород*. М.: ГОС-ГЕОЛТЕХИЗДАТ, 1961. 383 с.
5. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E. 3D Reference Book on the Oxide Systems Space Diagrams as a Tool for Data Mining // *Solid State Phenomena*. 2015. Т. 230. P. 51-54.
6. Луцык В. И., Зырянов А. М., Зеленая А. Э. Построение компьютерной модели Т-х-у диаграммы с моновариантным монотектическим равновесием // *Журнал неорганической химии*. 2008. Т. 53, № 5. С. 858-863.
7. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Zyryanov A. M. Specific Features of the Crystallization of Melts in Systems with a Transition from Syntectic Equilibrium to Monotectic Equilibrium // *Crystallography Reports*. 2009. V. 54, № 7. P. 1300-1307.
8. Lutsyk V., Zelenaya A. Crystallization paths in SiO₂-Al₂O₃-CaO system as a genotype of silicate materials // *Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2013. № 2. P. 34-38.
9. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Zyryanov A. M. Multicomponent systems simulation by the software of "Diagrams Designer // *Journal of Materials, Methods & Technologies, International Science Publications*. 2008. № 2. P. 176-184.
10. Зеленая А. Э., Луцык В. И., Савинов В. В. Проблема уникальности концентрационных полей в системе CaO-Al₂O₃-SiO₂ // *Материалы IV научно-практич. конф. с межд. участием «Наноматериалы и технологии»*, Улан-Удэ. 2012.
11. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапшин В. В., Курцева Н. Н., Бойкова А. И. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы. Ленинград: Наука. 1972. 448 с.
12. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Savinov V. V. Melt solidification in the ceramic system CaO-Al₂O₃-SiO₂ // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2011. V. 18, no 11.
13. Lutsyk V., Zelenaya A. Crystallization Paths and Microstructures in Ternary Oxide Systems with Stoichiometric Compounds // *Solid State Phenomena*. 2013. V. 200. P. 73-78, 2013.
14. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Savinov V. V. Phase Trajectories in CaO-Al₂O₃-SiO₂ Melts // *Crystallography Reports*. 2012. V. 57, № 7. P. 943-947.

УДК 51-7

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-245-249

Моделирование нагнетания жидких растворов в трещину

Т. Г. Дармаев¹

¹Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, Смолина, 24а,
tel.: +7(3012)221215, e-mail: dtg@bsu.ru

Аннотация

Проведено моделирование нагнетания жидких растворов в трещину, полученную гидроразрывом, как изотермическое течение несжимаемой бингамовской жидкости между двумя горизонтальными плоскостями. Получены аналитические выражения для времени и глубины проникновения растворов.

Ключевые слова: напорная инъекция, бингамовская жидкость.

Modeling of grout penetration in crack

T. G. Darmaev¹

¹Buryat state university, 670000, Russia, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a, tel.: +7(3012)221215
e-mail: dtg@bsu.ru

Abstract

Modeling of grouting of liquid solutions to the crack received by hydraulic fracturing as an isothermal flow of incompressible Bingham liquid between two horizontal planes has been conducted. Analytical expressions for time and depth of solution penetration have been received.

Key words: grouting, Bingham liquid

Исследование течения различных жидкостей в трубе является сложной задачей. Течение в трубе в зависимости от вязкости можно рассматривать как течение вязкой несжимаемой жидкости (течение Пуазейля). Поскольку в состав нагнетаемых растворов входит цемент, то надо рассматривать течения неньютоновских жидкостей или Бингама [1]. В природе и технике существует широкий круг материалов, таких как свежий бетон, геоматериалы (глинистые почвы, некоторые виды нефтей, буровые растворы, сели, магма), коллоидные растворы, порошкообразные смеси, смазочные материалы, металлы при обработке давлением, кровь в капиллярах, пищевые продукты, зубная паста и др., которые