

Интегрируя (4), и, учитывая $L=0$ при $T=0$, получаем:

$$T = \frac{L}{3(1-L)} + \frac{2}{9} \ln \left[\frac{2(1-L)}{2+L} \right] \quad (5)$$

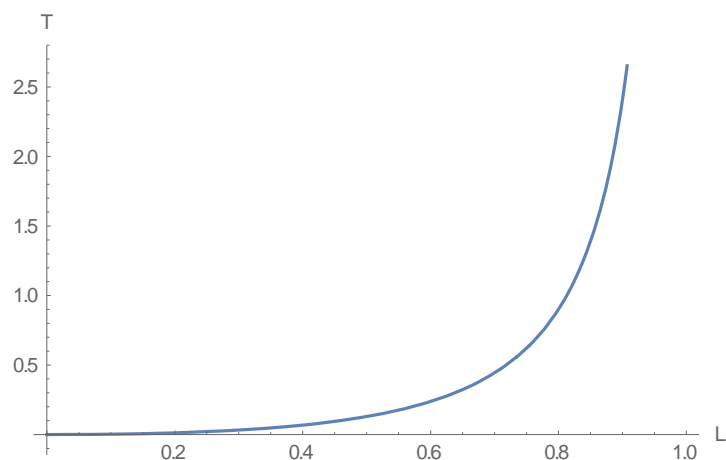


Рис.4. График функции (5).

Из полученных выражений и рис.4 видно, что:

- 1) нормированная длина (глубина) проникновения не зависит от ширины канала, т.е. время проникновения одинаково для всех трещин разных ширины;
- 2) нормированное время нагнетания зависит от перепада давления и реологических свойств раствора;
- 3) за нормированное время $T=1$ т.е. $t = \frac{6\mu\Delta p}{\tau_0^2}$ раствор проникает примерно на 80% возможного проникновения во все трещины.

Литература

1. Bingham F.C. Fluidity and plasticity. New York: McGraw-Hill, 1922.
2. Hershell W.H., Bulkey R. Konsistenzmessungen von Gummi Benzollösungen // Kolloid Zeitschrift. 1926. 39. S. 291.
3. Casson N. A // Rheol. of disperse systems / Ed. C.C. Mill. L., 1959. P. 84.
4. Гноевой А.В., Климов Д.М., Чесноков В.М. Основы теории течений бингамовских сред. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 272с.
5. Воларович М.П., Гуткин А.М. Течение вязкопластичного тела между двумя параллельными стенками и в кольцевом зазоре между коаксильными трубками // ЖТФ.- 1946. – Т.XVI, вып.3.- с.321-329.

Сведения об авторе

Дармаев Тумэн Гомбоцыренович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией вычислительных и геоинформационных технологий Бурятского государственного университета, e-mail: dtg@bsu.ru, тел. +7(301-2) 22-12-15.

Darmaev Tumen Gombotsyrenovich, PhD, Head of the laboratory of Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolin St., 24a, e-mail: dtg@bsu.ru, tel. +7(301-2) 22-12-15.

УДК 544.344.4

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-249-257

Построение 4D компьютерных моделей Т-Х-У-Z диаграмм металлических и солевых систем

А. М. Зырянов¹, В. П. Воробьева¹, В. И. Луцык^{1,2}, А. Э. Зеленая¹

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 4D компьютерные модели Т-х-у-z диаграмм Fe-R-Co-S (R=Ni, Cu) и U,Na,Mg,Pu|Cl систем. Установлено, что ликвидус Т-х-у-z диаграмм подсистем Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS и Fe-Cu-Co-FeS-Cu2S-CoS состоит, соответственно, из 6-ти и 12-ти гиперповерхностей, а Т-х-у-z диаграмму системы UCl₃-NaCl-MgCl₂-PuCl₃ формируют 66 гиперповерхностей и 30

фазовых областей. Показано, что с помощью такого рода пространственных компьютерных моделей можно строить любые произвольно задаваемые двух- и трехмерные изо- и политермические разрезы.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, визуализация четырехмерных объектов, компьютерное конструирование материалов, сульфидно-металлические системы, железо, никель, медь, кобальт, сера, хлориды урана, плутония, натрия, магния, расплавно-солевой реактор.

Design of 4D Computer models of T-x-y-z Diagrams of metal and salt systems

A. M. Zyryanov¹, V. P. Vorobyeva¹, V. I. Lutsyk^{1,2}, A. E. Zelenaya¹

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

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

Abstract

The 4D computer models of T-x-y-z diagrams Fe-R-Co-S (R=Ni, Cu) and U, Na, Mg, Pu||Cl systems are represented. It is established that the liquidus of the T-x-y-z diagrams of subsystems Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS and Fe-Cu-Co-FeS-Cu₂S-CoS consists, correspondingly, of 6 and 12 hypersurfaces, and the T-x-y-z diagram UCl₃-NaCl-MgCl₂-PuCl₃ is formed by 66 hypersurfaces and 30 phase regions. It is shown that with the aid of such four-dimensional computer models it is possible to design any arbitrarily assigned two- and three-dimensional iso- and polythermal sections.

Keywords: phase diagrams, visualization of four-dimensional objects, computer-aided design of materials, metal-sulfide systems, iron, nickel, copper, cobalt, sulfur, chlorides of uranium, plutonium, sodium, magnesium, molten-salt reactor.

Введение

Фазовая диаграмма является эффективным инструментом при решении многих задач материаловедения. Так как обычно диаграммы строятся по многочисленным точкам, то многие четверные, пятерные и системы большей размерности представлены лишь в виде ограниченного числа проекций и сечений. Поэтому весьма актуальными являются сборка таких проекций и сечений в единый объект пространственной компьютерной модели.

Для построения четырехмерных (4D) компьютерных моделей T-x-y-z диаграмм сначала строятся трехмерные (3D) модели T-x-y диаграмм тройных систем, затем проводится исследование и прогноз возможного геометрического строения четверной системы, на основе которого строится прототип ее T-x-y-z диаграммы. После ввода экспериментально полученных координат (состав-температура) базовых точек и коррекции кривизны гиперповерхностей прототип превращается в модель реальной системы.

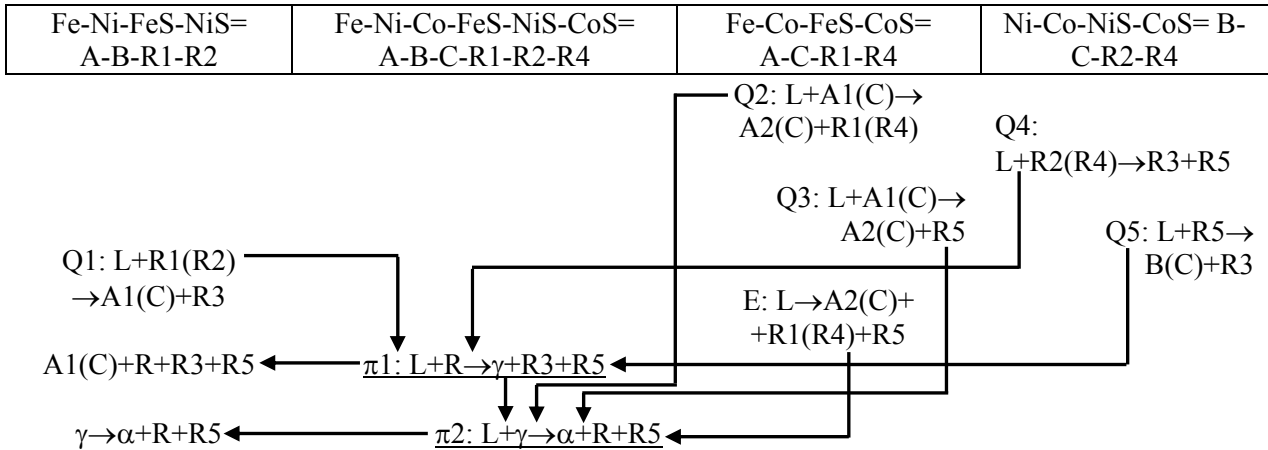
Например, в литературе не найдено никакой информации о четырехкомпонентных системах Fe-R-Co-S (R=Ni, Cu). В то же время, фазовые диаграммы этих систем лежат в основе большинства составов сульфидно-металлических полупродуктов пирометаллургической переработки сульфидных медных, медно-никелевых и окисленных никелевых и никель-кобальтовых руд. Поэтому весьма важным является поиск опубликованных экспериментальных данных по формирующим эти системы двойным и тройным фазовым диаграммам и построение прогнозируемых 4D компьютерных моделей T-x-y-z диаграмм.

Расплавы, основанные на фторидах и хлоридах урана, плутония, а также щелочных и щелочноземельных металлов, перспективны как топливо в ядерных реакторах IV поколения [1-5]. Для подбора заданных составов тоже удобнее всего использовать фазовые диаграммы. Но опубликованная информация о строении фторид-хлоридных фазовых диаграмм ограничивается только визуализацией поверхностей ликвидуса и некоторого количества разрезов. Тогда как для получения информации о результатах взаимодействия исходных компонентов необходима полная модель диаграммы, включающая не только фазовые области с участием расплава, но и твердофазные области.

Так, "полное термодинамическое описание" системы UCl₃-NaCl-MgCl₂-PuCl₃ было представлено в итоге в виде одного плоского сечения при постоянном содержании 7 mol% PuCl₃ при температуре 873 K [4]. Остальные результаты проведенной большой работы по согласованию двойных систем и на их основе термодинамическому моделированию тройных и четверной системы остались не опубликованными.

Намного эффективнее использовать не ограниченную информацию о фазовой диаграмме, но ее пространственную компьютерную модель [6,7]. Такого рода модель служит не только для визуализации строения фазовой диаграммы, а является источником получения информации об этапах кристаллизации и формирования микроструктуры, дает возможность качественно и количественно оценивать соотношения фаз и конгломератов фаз (двойных и тройных эвтектик) для заданного состава. Комплексное расчетно-экспериментальное изучение свойств фторид-хлоридных систем, включающее сборку геометрических моделей фазовых диаграмм, дает возможность оптимизировать выбор топлива и предсказать его свойства, а также создает теоретическую базу для экспериментальной работы.

Таблица 1. Предполагаемая схема фазовых реакций ликвидуса подсистемы Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS=A-B-C-R1-R2-R4 (рис. 1)

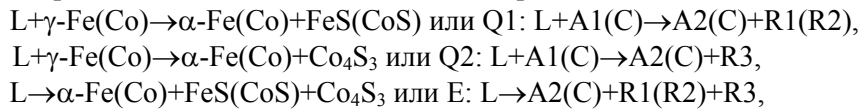


* Принятые обозначения: R1(R2), R1(R4), R2(R4) = R; A1(B), A1(C), B(C) = γ ; A2(C) = α , R3=Ni₃S₂, R5=Co₄S₃

1. 4D модели прототипов T-x-y-z диаграмм подсистем Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS и Fe-Cu-Co-FeS-Cu₂S-CoS

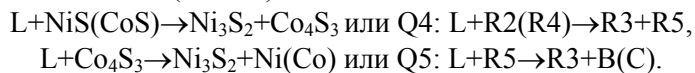
Во всех тройных системах с железом полиморфный переход между двумя высокотемпературными аллотропными формами δ -Fe и γ -Fe (A, A1) происходит по метатектической реакции δ -Fe \rightarrow γ -Fe+L (A \rightarrow L+A1). Простейшая среди них - система Fe-Ni-Co. Ее T-x-y диаграмма, за исключением высокотемпературной части вблизи железа, представляет собой непрерывные ряды твердых растворов.

В тройной подсистеме Fe-FeS-CoS-Co=A-R1-R2-C, кроме полиморфного перехода A \rightarrow A1+L, были обнаружены две квазиперитектические и одна эвтектическая реакции:

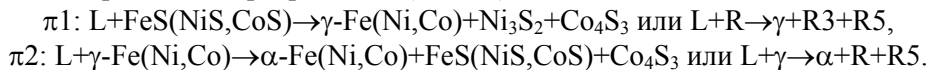


где γ -Fe(Co)=A1(C) и α -Fe(Co)=A2(C) – твердые растворы полиморфных модификаций железа γ -Fe=A1 и α -Fe=A2 с кобальтом, Co₄S₃=R3 – инконгруэнтно плавящееся бинарное соединение. На линии Q2Q3, соответствующей реакции L+ γ -Fe(Co) \rightarrow α -Fe(Co) или A1(C) \rightarrow L+A2(C), есть точка максимума e (рис. 1).

В аналогичной подсистеме с никелем Ni-Co-NiS-CoS=B-C-R2-R4-C происходят две невариантные реакции, обе квазиперитектические (табл. 1):

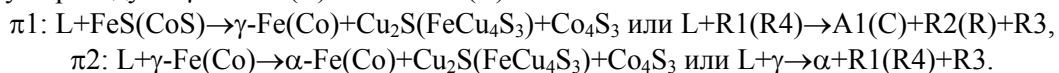


На основании схемы фазовых реакций можно предположить, что в четверной системе на ликвидусе имеют место два невариантных превращения (табл. 1):



После дальнейшего экспериментального уточнения построенного четырехмерного прототипа T-x-y-z диаграммы (рис. 1) он будет преобразован в 4D компьютерную модель фазовой диаграммы реальной подсистемы.

Аналогичный прогноз для подсистемы Fe-Cu-Co-FeS-Cu₂S-CoS=A-B-C-R1-R2-R4, проведенный по схеме фазовых реакций (табл. 2), позволяет предположить, что ее ликвидус состоит из семи гиперповерхностей первичной кристаллизации всех трех полиморфных модификаций железа (A, A1, A2), меди (B), инконгруэнтно плавящегося соединения Co₄S₃=R3, а также твердых растворов FeS(CoS)=R1(R4) и Cu₂S(FeCu₄S₃)=R2(R) (рис. 2). Возможная схема фазовых реакций, кроме невариантных фазовых превращений в тройных системах, включает две невариантные реакции четверной системы: одна - квазиперитектического типа (π 1 в табл. 2), а вторая (π 2) соответствует полиморфному переходу от γ -Fe=A1(C) к α -Fe=A2(C):



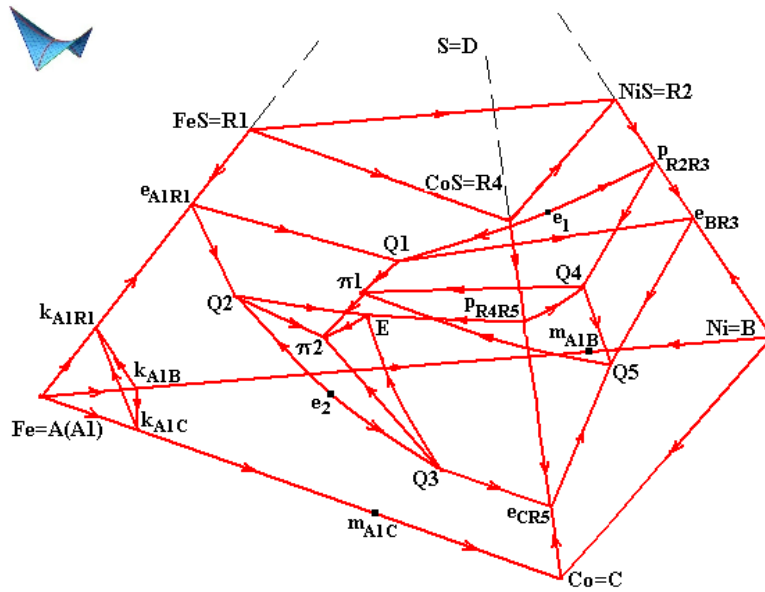


Рис. 1. Прогноз геометрического строения проекции гиперповерхностей ликвидуса подсистемы Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS=A-B-C-R1-R2-R4 по схеме фазовых реакций (табл. 1)

Роль жидкости в реакции π_2 зависит от соотношения температур этой реакции и реакции E2: $L \rightarrow A1(C) + R1(R4) + R3$. Если температура второй реакции выше, тогда расплав взаимодействует с γ -Fe=A1(C), и пятифазная реакция π_2 идет так, как указано в таблице 5. Если же эта температура ниже, тогда расплав пассивен, а реакция идет по эвтектической схеме, однако в ее левой части стоит только промежуточная полиморфная модификация γ -Fe=A1(C). На x-y-z проекции T-x-y-z диаграммы можно видеть 12 поверхностей совместной кристаллизации:

$$\begin{aligned}
 &L + \delta + \gamma - k_{A1B}k_{A1C}k_{A1R1}, \quad L + \gamma + \alpha - Q2eQ3\pi_2, \quad L + \gamma + B - p_{A1B}p_{BC}Q1Q5, \quad L + \gamma + R1(R4) - e_{A1R1}E1Q2\pi_1\pi_2, \\
 &L + \gamma + R3 - e_{CR3}E3Q3\pi_1\pi_2, \quad L + \gamma + R2(R) - N1E1M1Q1E3N2Q5M2\pi_1, \quad L + \alpha + R1(R4) - Q2E2\pi_2, \\
 &L + \alpha + R3 - Q2Q3\pi_2, \quad L + B + R2(R4) - e_{BR2}Q1Q5, \quad L + R1(R4) + R2(R) - e_{R1R2}e_{R2R4}E1Q4\pi_1, \\
 &L + R1(R4) + R3 - p_{R3R4}E2E3Q4\pi_1\pi_2, \quad L + R2(R) + R3 - E3Q4\pi_1.
 \end{aligned}$$

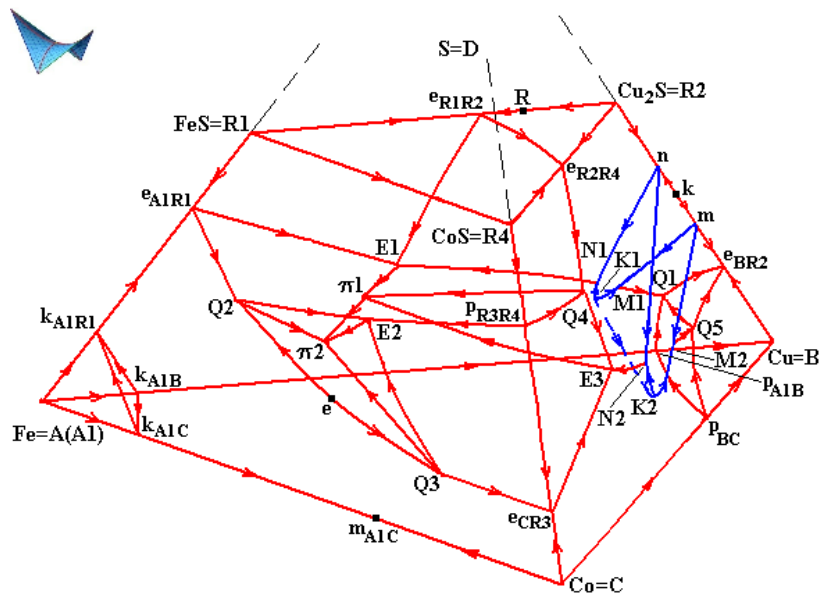
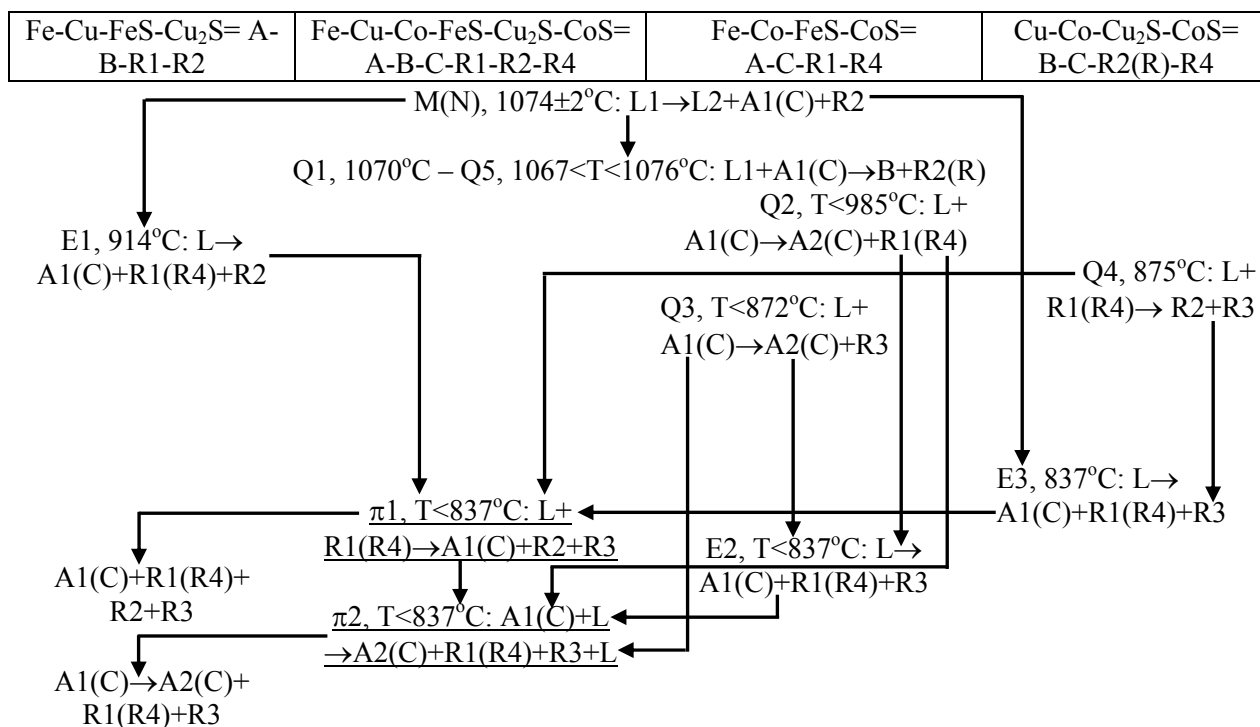


Рис. 2. Прогноз геометрического строения проекции гиперповерхностей ликвидуса подсистемы Fe-Cu-Co-FeS-Cu₂S-CoS=A-B-C-R1-R2-R4 по схеме фазовых реакций (табл. 2)

Таблица 2. Предполагаемая схема фазовых реакций ликвидуса подсистемы Fe-Cu-Co-FeS-Cu₂S-CoS=A-B-C-R1-R2(R)-R4*



* R3=Co₄S₃ - инконгруэнтно плавящееся соединение, R – твердый раствор R=FeCu₄S₃ и R2=Cu₂S

При взаимодействии сульфидов железа и меди образуется конгруэнтно плавящееся соединение FeS·2Cu₂S [8]. Образование FeCu₄S₃=R (x₇) требует полиэдрации подсистемы Fe-Cu-Co-FeS-NiS-Cu₂S=x₁-x₂-x₃-x₄-x₅-x₆ (рис. 3). Подсистема FeS-Cu₂S=R1-R2 разбивается на две подсистемы: с непрерывными рядами твердых растворов Cu₂S-FeCu₄S₃=R2-R и эвтектическую FeS-FeCu₄S₃=R1-R. В тройной подсистеме Fe-Cu-FeS-Cu₂S соединение порождает два квазибинарных разреза Fe-R=x₁-x₇, Fe-R2=x₁-x₅ [9]. В двух других подсистемах более вероятно, что стабильными диагоналями являются Fe-CoS=A-R4=x₁-x₆ и Cu-CoS=B-R4=x₂-x₆. Такой полиэдрации соответствует матрица смежности M₁, которая после применения Алгоритма Топологической Коррекции Списков Разноразмерных Симплексов [10] приводит к матрице M₂ с внутренней диагональю Co-R=x₃-x₇:

$$M_1 = \begin{matrix} & \begin{matrix} X_1 & X_2 & X_3 & X_4 & X_5 & X_6 & X_7 \end{matrix} \\ \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \\ X_7 \end{matrix} & \begin{pmatrix} * & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & * & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ & & * & 0 & 0 & 1 & ? \\ & & & * & 0 & 1 & 1 \\ & & & & * & 1 & 1 \\ & & & & & * & 1 \\ & & & & & & * \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad M_2 = \begin{matrix} & \begin{matrix} X_1 & X_2 & X_3 & X_4 & X_5 & X_6 & X_7 \end{matrix} \\ \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \\ X_7 \end{matrix} & \begin{pmatrix} * & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & * & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ & & * & 0 & 0 & 1 & 1 \\ & & & * & 0 & 1 & 1 \\ & & & & * & 1 & 1 \\ & & & & & * & 1 \\ & & & & & & * \end{pmatrix} \end{matrix}$$

и далее к пяти подсистемам x₁x₂x₃x₆+x₁x₂x₅x₆+x₁x₃x₆x₇+x₁x₄x₆x₇+x₁x₅x₆x₇ или A-B-C-R4, A-B-R2-R4, A-C-R4-R, A-R1-R4-R, A-R2-R4-R.

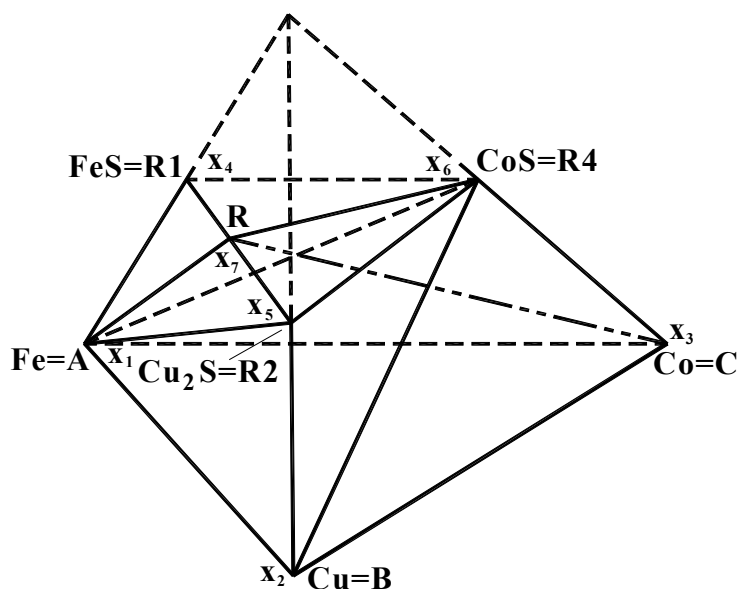


Рис. 3. Полиэдрация подсистемы Fe-Cu-Co-FeS-Cu₂S-CoS= x_1 - x_2 - x_3 - x_4 - x_5 - x_6 с конгруэнтно плавящимся соединением FeCu₄S₃=R (x_7)

2. 3D модели T-x-y диаграмм тройных систем – границ системы UCl₃-NaCl-MgCl₂-PuCl₃

Так как в системе UCl₃-NaCl-MgCl₂-PuCl₃ не образуются четверные соединения, и в ней нет невариантных реакций [4], то прототип ее T-x-y-z диаграммы, скорее всего, должен иметь вид, показанный на рисунке 4. Чтобы разобраться в этом, нужно начать с 3D моделей T-x-y диаграмм тройных систем.

T-x-y диаграммы систем UCl₃-NaCl-PuCl₃=A-B-D и UCl₃-MgCl₂-PuCl₃=A-C-D имеют одинаковое геометрическое строение (рис. 4а). Их формируют две бинарные системы эвтектического типа (UCl₃-NaCl=A-B и NaCl-PuCl₃=B-D или UCl₃-MgCl₂=A-C и MgCl₂-PuCl₃=C-D) и одна система (UCl₃-PuCl₃=A-D) с непрерывными рядами твердых растворов и точкой минимума \min_{AD} . T-x-y диаграммы этого топологического типа формируют пары поверхностей ликвидуса, солидуса, сольвуса, а также три линейчатые поверхности [11]. Такая T-x-y диаграмма содержит две однофазные (A(D), B или C), три двухфазные (L+A(D), L+B или L+C, A(D)+B или A(D)+C) и одну трехфазную (L+A(D)+B или L+A(D)+C) области.

Линии $e_{ABe_{BD}}$ и $e_{ACe_{CD}}$, связывающие двойные эвтектики, имеют минимумы \min_{ABD} и \min_{ACD} , соответственно. Наличие минимума \min_{ABD} на линии $e_{ABe_{BD}}$ приводит к появлению соответствующих минимумов a_{\min} и b_{\min} на сопряженных с ней моновариантных линиях пересечения поверхностей солидуса и сольвуса. Однако солидус и сольвус NaCl=B вырождены в вертикальную ось, и точка b_{\min} принадлежит этой оси при температуре T=722 К. Так как линия, связывающая точки минимума a_{\min} - \min_{ABD} - b_{\min} , является конодой при температуре точки минимума T=722 К, то точка a_{\min} рассчитывалась как пересечение луча b_{\min} - \min_{ABD} с кривой солидуса A(D).

3D модели T-x-y диаграмм обеих систем были построены на одном шаблоне. Аналогичная конода a_{\min} - \min_{ACD} - c_{\min} имеет место при температуре T=913 К на T-x-y диаграммы системы UCl₃-MgCl₂-PuCl₃=A-C-D.

При построении T-x-y диаграмм систем UCl₃-NaCl-PuCl₃=A-B-D и UCl₃-MgCl₂-PuCl₃=A-C-D в качестве начальных данных использовались термодинамически рассчитанные координаты бинарных точек (e_{AB} , e_{BD} , e_{AC} , e_{CD} , m_{AD}) и тройных точек минимума (\min_{ABD} , \min_{ACD}) [4, 12]. Для проверки корректности модели было проведено сопоставление разреза T=873 К, построенного 3D моделью [13] с разрезом, рассчитанным термодинамически [4, p. 207].

В двойной системе NaCl-MgCl₂=B-C образуются инконгруэнтно плавящиеся соединения R1=Na₂MgCl₄ и R2=NaMgCl₃. Тройная система UCl₃-NaCl-MgCl₂=A-B-C характеризуется квазиперитектическим $L+MgCl_2 \rightarrow UCl_3+NaMgCl_3$ (Q1: $L+B \rightarrow A+R2$) и двумя эвтектическими $L \rightarrow R_1+R_2+UCl_3$ (E1: $L \rightarrow A+R1+R2$) и $L \rightarrow UCl_3+NaCl+NaMgCl_3$ (E2: $L \rightarrow A+B+R1$) превращениями (рис. 4а). На линии E1E2 есть точка максимума e (точка Ван Рейна, принадлежащая частично квазибинарному разрезу UCl₃-Na₂MgCl₄). В качестве начальных данных использовались экспериментальные [14] и термодинамически рассчитанные [4, 2] координаты бинарных и тройных точек.

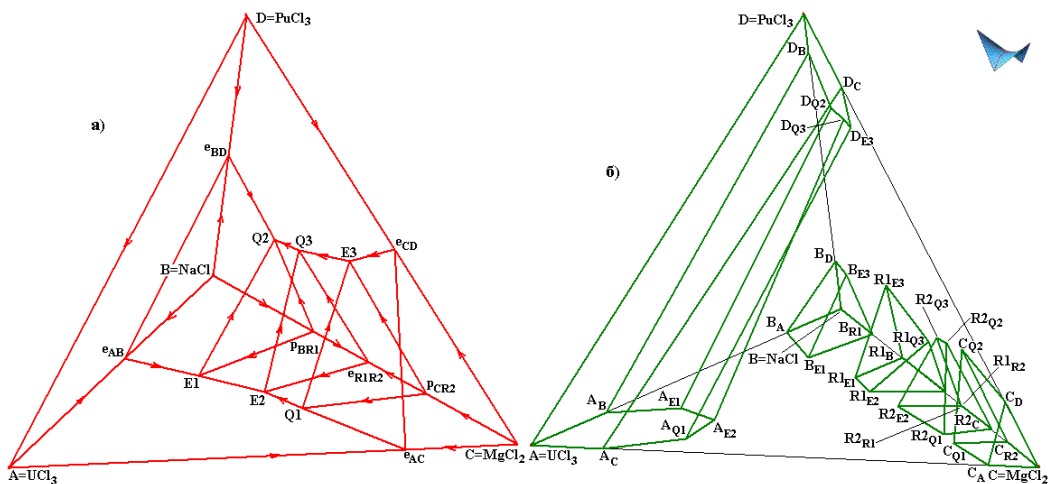


Рис. 4. Прототип ликвидуса (а) и солидуса (б) Т-х-у-з диаграммы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3=A-B-C-D$ с инконгруэнтно плавящимися соединениями $Na_2MgCl_4=R1$ и $NaMgCl_3=R1$

3D компьютерная модель Т-х-у диаграммы строится на основе схемы моно- и невариантных состояний [7]. Это обычная схема Шейла [15], но дополненная траекториями изменения составов участников трехфазных превращений. Такое дополнение позволяет из схемы определять количество и тип всех поверхностей и фазовых областей Т-х-у диаграммы. Согласно схеме системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2=A-B-C$ (табл. 3), ее Т-х-у диаграмма содержит по 5 поверхностей ликвидуса и солидуса, 14 - сольвуса, 30 линейчатых поверхностей и 12 симплексов на горизонтальных плоскостях при температурах невариантных точек ($Q1, E1, E2$). Кроме 5-ти областей гомогенности на основе исходных хлоридов и двух соединений, а также 3-х вырожденных четырехфазных областей, в ее состав входят 12 двухфазных ($L+A, L+B, L+C, L+R1, L+R2$ и $A+B, A+C, A+R1, A+R2, B+R1, C+R2, R1+R2$) и 10 трехфазных ($L+A+B, L+A+C, L+A+R1, L+A+R2, L+B+R1, L+C+R2, L+R1+R2$ и $A+B+R1, A+C+R2, A+R1+R2$) областей.

Таблица 3. Схема моно- и невариантных состояний системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2=A-B-C$ ($Na_2MgCl_4=R1, NaMgCl_3=R2$) $T_{UCl_3(A)} > T_{NaCl(B)} > T_{MgCl_2(C)} > T_{eAC} > T_{eAB} > T_{PBR1} > T_{PCR2} > T_{eR1R2} > T_{Q1} > T_e > T_{E1} > T_{E2}$

$UCl_3-NaCl=A-B$	$UCl_3-NaCl-MgCl_2=A-B-C$	$UCl_3-MgCl_2=A-C$	$NaCl-MgCl_2=B-C$
$L \rightarrow A+B$ $e_{AB}E2, A_B A_{E2}, B_A B_{E2}$	$L \rightarrow A+C$ $e_{AC}Q1, A_C A_{Q1}, C_A C_{Q1}$	$L \rightarrow A+R1$ $eE1, A_e A_{E1}, R1_e R1_{E1}$	$L+B \rightarrow R1$ $P_{BR1}E2, B_{R1} B_{E2}, R1_B R1_{E2}$
$A+C+R2$ $A_{Q1} A_{Q1}^0, C_{Q1} C_{Q1}^0, R2_{Q1} R2_{Q1}^0$	$Q1: L+C \rightarrow A+R2$ $Q1E1, C_{Q1} C_{E1}, R2_{Q1} R2_{E1}$	$L \rightarrow C+R2$ $Q1E1, C_{Q1} C_{E1}, R2_{Q1} R2_{E1}$	$L+C \rightarrow R2$ $P_{CR2}Q1, C_{R2} C_{Q1}, R2_C R2_{Q1}$
$A+R1+R2$ $A_{E1} A_{E1}^0, R1_{E1} R1_{E1}^0, R2_{E1} R2_{E1}^0$	$E1: L \rightarrow A+R1+R2$	$L \rightarrow A+R1$ $eE1, A_e A_{E1}, R1_e R1_{E1}$	$L \rightarrow R1+R2$ $e_{R1R2}E1, R1_{R2} R1_{E1}, R2_{R1} R2_{E1}$
	$E2: L \rightarrow A+B+R1$	$A+B+R1$ $A_{E2} A_{E2}^0, B_{E2} B_{E2}^0, R1_{E2} R1_{E2}^0$	

Построенный для системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2=A-B-C$ прототип можно использовать и для построения 3D модели Т-х-у диаграммы системы $NaCl-MgCl_2-PuCl_3=B-C-D$ [13]. В отличие от системы с хлоридом урана, в которой одно невариантное превращение квазиперитектическое ($Q1$) и два – эвтектических ($E1, E2$) (рис. 4а), в системе с хлоридом плутония, наоборот, одно эвтектическое $L \rightarrow NaCl+PuCl_3+NaMgCl_3$ ($E3: L \rightarrow B+D+R1$) и два квазиперитектических $L+NaMgCl_3 \rightarrow Na_2MgCl_4+PuCl_3$ ($Q2: L+R2 \rightarrow D+R1$) и $L+MgCl_2 \rightarrow PuCl_3+NaMgCl_3$ ($Q3: L+C \rightarrow D+R2$) превращения. Превращение $Q2$ является вырожденным, так как точка $Q2$ в проекции лежит на линии $PuCl_3-Na_2MgCl_4=A-R1$ (рис. 4а).

Таблица 4. Схема фазовых реакций системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3=A-B-C-D$ с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями $R_1=Na_2MgCl_4$, $R_2=NaMgCl_3$

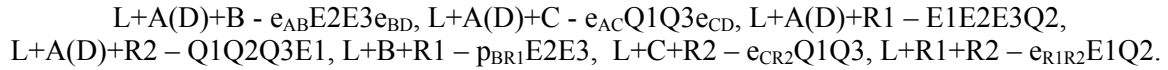
A-B-C	A-B-C-D	A-B-D	A-C-D	B-C-D
Q1: $L+C \rightarrow A(D)+R_2$				
E1: $L \rightarrow A(D)+B+R_1$		Q3: $L+C \rightarrow A(D)+R_2$		
E2: $L \rightarrow A(D)+B+R_1$		Q2: $L+R_2 \rightarrow A(D)+R_1$		
		E3: $L \rightarrow A(D)+B+R_1$		

3. 4D модель T-x-y-z диаграммы системы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$

Построение 4D компьютерной модели тоже проходит стадии схемы моно- и невариантных состояний (табл. 4), прототипа (рис. 4) и T-x-y-z диаграммы реальной системы (рис. 5).

Так как пятифазных невариантных превращений в четверной системе не зафиксировано [4], то ее схема фазовых реакций очень проста и включает только шесть четырехфазных невариантных превращения тройных систем $UCl_3-NaCl-MgCl_2=A-B-C$ и $NaCl-MgCl_2-PuCl_3=B-C-D$.

T-x-y-z диаграмма состоит из пяти гиперповерхностей ликвидуса хлоридов $NaCl=B$ и $MgCl_2=C$, соединений $R_1=Na_2MgCl_4$ и $R_2=NaMgCl_3$ и твердого раствора $UCl_3(PuCl_3)=A(D)$, пересекающихся по семи поверхностям (рис. 4а):



Анализ строения T-x-y-z диаграммы с помощью схемы моно- и невариантных состояний показывает, что она состоит из 66-ти гиперповерхностей (по 5 – ликвидуса (рис. 1а) и солидуса (рис. 1б), 14 – сольвуса, 42 линейчатые гиперповерхности, в том числе 30 с образующим отрезком и 12 – с образующей плоскостью) и 30-ти фазовых областей (по пять - L+I и I, по 7 - L+I+J и I+J, по 3 - L+I+J+K и I+J+K, где I, J, K – это хлориды натрия и магния, твердый раствор хлоридов урана и плутония, а также соединения Na_2MgCl_4 и $NaMgCl_3$).

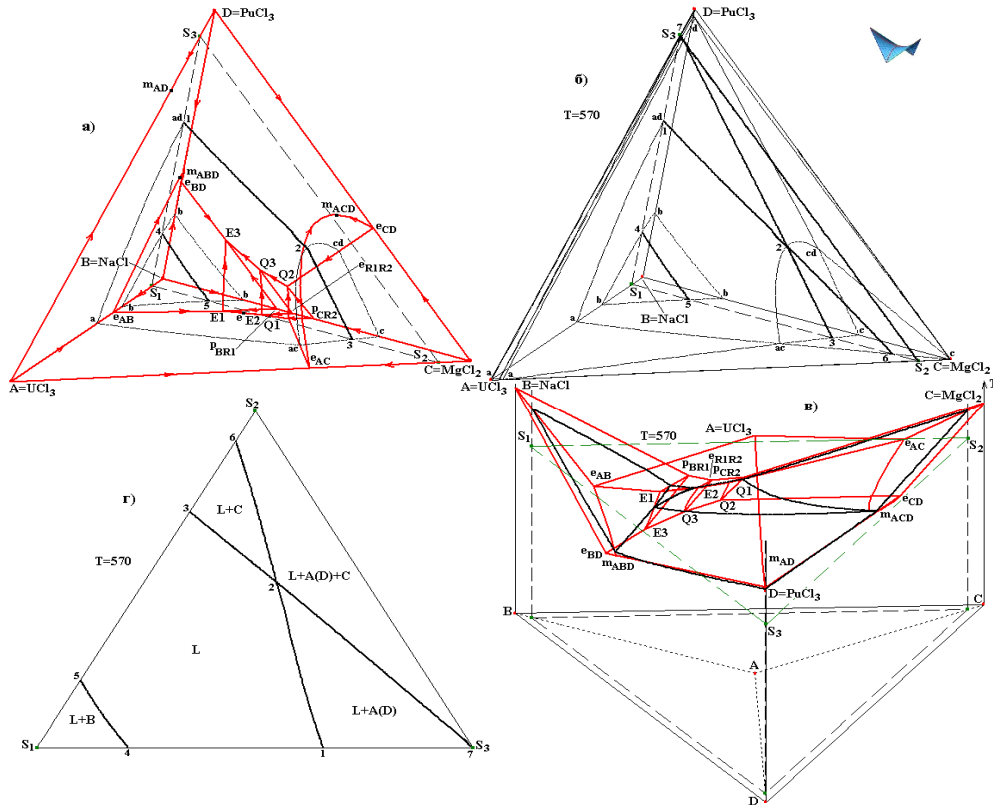


Рис. 5. Изотермический 570°C (б), включая ликвидус (а), и политермический $S_1(0.1, 0.9, 0, 0)-S_2(0.1, 0, 0.9, 0)-S_3(0.1, 0, 0, 0.9)$ (в) трехмерные разрезы T-x-y-z диаграммы; сечение плоскостью $z_1=0.1$ трехмерного разреза 570°C совпадает с сечением плоскостью $T=570^\circ C$ трехмерного разреза $z_1=0.1$ (г)

Построенный четырехмерный "каркас" прототипа T-x-y-z диаграммы (рис. 4) преобразуется в 4D модель реальной системы. Ее можно исследовать любыми произвольно заданными трехмерными разрезами и двухмерными сечениями (рис. 5).

Например, на трехмерном изотермическом разрезе ликвидуса при 570°C можно увидеть изоповерхности a-ad-cd-ac на ликвидусе $A(D)=UCl_3(PuCl_3)$, b-b-b на ликвидусе $B=NaCl$, c-ac-cd на ликвидусе $C=MgCl_2$ (рис. 5a). Плоскостью $z_{1(UCl_3)}=0.1$ при постоянном содержании хлорида урана они пересекаются по линиям, соответственно, 1-2, 4-5, 2-3. Кроме этих поверхностей, на разрезе 570°C появляются линии 2-6 и 2-7 - сечения линейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком, которые служат границами трехфазной области L+A(D)+C (рис. 5б и 5г).

Наоборот, можно построить трехмерный политермический разрез $z_{1(UCl_3)}=0.1$ при постоянном содержании хлорида урана, заданный точками S_1, S_2, S_3 (рис. 4в). При его сечении горизонтальной (изотермической при $T=570^\circ C$) плоскостью получится то же двухмерное сечение (рис. 5г).

Аналогично воспроизводится и сечение $T=873 K (600^\circ C)$, приведенное в статье [4].

Результаты и их обсуждение

Выполнен прогноз геометрического строения T-x-y-z диаграмм подсистем Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS и Fe-Cu-Co-FeS-Cu₂S-CoS. Предполагается, что ликвидус первой подсистемы состоит из 6-ти гиперповерхностей, пересекающихся по 10-ти дивариантным поверхностям, а во второй - 7 гиперповерхностей пересекаются по 12-ти поверхностям.

Выведено геометрическое строение T-x-y-z диаграммы $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$. В ее состав входят 5 гиперповерхностей ликвидуса. Из 5-ти гиперповерхностей солидуса все, кроме гиперповерхности твердого раствора хлоридов урана и плутония, - вырождены. Вследствие отсутствия твердофазной растворимости у хлоридов натрия и магния, а также инконгруэнтно плавящихся соединений Na_2MgCl_4 и $NaMgCl_3$ вырожденными являются все относящиеся к ним 10 из 14-ти гиперповерхностей сольвуса.

На примере 3D изотермического разреза 570°C и 3D изоплеты, заданной плоскостью с постоянным содержанием UCl_3 в 10 mol%, а также объединившего их плоского сечения, показаны возможности 4D компьютерной модели T-x-y-z диаграммы пространственной визуализации любых 3D разрезов и 2D сечений.

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. Meer J. P. M., Konings R. J. M., Oonk H. A. J. Thermodynamic Assessment of the LiF-BeF₂-ThF₄-UF₄ System // Journal of Nuclear Materials. 2006. V. 357. P. 48-57.
2. Beneš OMeer., J. P. M., Konings R. J. M. Modelling and Calculation of the Phase Diagrams of the LiF-NaF-RbF-LaF₃ System // CALPHAD. 2007. V. 31. P. 209-216.
3. Beneš O., Konings R. J. M. Thermodynamic Evaluation of the MF-LaF₃ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) Systems // CALPHAD. 2008. V. 32. P. 121-128.
4. Beneš O., Konings R. J. M. Thermodynamic Evaluation of the NaCl-MgCl₂-UCl₃-PuCl₃ System // Journal of Nuclear Materials. 2008. V. 375. P. 202-208.
2. Beneš O., Konings R. J. M. Actinide Burner Fuel: Potential Compositions Based on the Thermodynamic Evaluation of MF-PuF₃ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) and LaF₃-PuF₃ Systems // Journal of Nuclear Materials. 2008. V. 377. P. 449-457.
3. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. Computer Models of Eutectic Type T-x-y diagrams with Allotropy. Two Inner Liquidus Fields of Two Low-Temperature Modifications of the Same Component // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 101. No 1. P. 25-31.
4. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Nasrulin E. R. T-x-y Diagrams with Primary Crystallization Fields of Low-Temperature Modifications // Crystallography Reports. 2009. V. 54. No 7. P. 1289-1299.
5. Schlegel H., Schuller A. Das Zustandsbild kupfer-eisen-schwefel // Zeitschrift für Metallkunde. 1952. Bd. 43. No 12. P. 421-428.
6. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zyryanov A.M. 3D Models Assembling for T-x-y Diagrams Fe(Ni)-Cu-S // Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe (MME SEE 2015). Proc. and book of abstracts, Belgrade, Serbia, 2015. P. 125-129.
7. Луцык В.И., Воробьева В.П. Алгоритм Топологической Коррекции Списков Разноразмерных Симплексов для полиэдрации многокомпонентных систем // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1187-1201.
8. Prince A. Alloy Phase Equilibria. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New York, 1966.
9. Beneš O. Thermodynamics of Molten Salts for Nuclear Applications: Dissertation. Prague, 2008.
10. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Nasrulin E. R., Zyryanov A. M. Computer Models of T-x-y Diagrams of NaCl-MgCl₂-UCl₃, NaCl-MgCl₂-PuCl₃, NaCl-UCl₃-PuCl₃ and MgCl₂-UCl₃-PuCl₃ Systems // Proceedings of 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade (Serbia). 2014. P. 105-108.
11. Chartrand P., Pelton A. D. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the LiCl-NaCl-KCl-RbCl-CsCl-MgCl₂-CaCl₂ System Using the Modified Quasi-Chemical Model // Metallurgical and Materials Transactions A. 2001. V. 32A. P. 1361-1383.
12. Lukas H. L., Henig E.-T., Petzow G. 50 Years Reaction Scheme after Erich Scheil // Zeitschrift für Metallkunde. 1986. V. 76. No 6. P. 360-367.