

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.015.3

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ИЗОБАРНОЙ
ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$

© 2023 г. В. П. Воробьева^а, *, А. Э. Зеленая^а, В. И. Луцык^а, М. В. Ламуева^а

^аИнститут физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: vvorobjeva@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

Построена четырехмерная (4D, в координатах состав–температура) компьютерная модель изобарной фазовой диаграммы из хлоридов урана, натрия, магния и плутония, а также четыре трехмерные (3D) компьютерные модели фазовых диаграмм формирующих ее тройных систем. Для построения использована технология сборки 4D-модели из 46 гиперповерхностей и 17 фазовых областей. Полученная 4D-модель фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$ позволяет визуализировать четырехмерный объект целиком (со всеми его гиперповерхностями и фазовыми областями) через любые произвольно заданные 2D- и 3D-разрезы, а также воспроизводить опубликованные (экспериментальные или термодинамически рассчитанные) 2D-сечения. Результаты работы могут быть использованы при разработке материалов для компонентов топлива расплавно-солевых реакторов IV поколения и пирохимической переработки отработавших твэлов. Впервые получено комплексное полное описание фазовых диаграмм, составленных из хлоридов урана и плутония, натрия и магния.

Ключевые слова: расплавно-солевой реактор, фазовая диаграмма, компьютерное моделирование, визуализация объектов четырехмерного пространства, хлорид урана, хлорид натрия, хлорид магния, хлорид плутония

DOI: 10.31857/S0044457X23600780, EDN: YZQXVU

ВВЕДЕНИЕ

В качестве топливных композиций для реактора на расплавленных солях могут применяться как фториды [1, 2], так и хлориды металлов [3–12]. Для оптимизации выбора топлива и прогноза его свойств экспериментальная работа может дополняться расчетными данными, полученными на основе компьютерных моделей фазовых диаграмм фторидных и хлоридных систем, характеризующихся как потенциальное топливо.

Известны работы (European Commission, Joint Research Centre, Institute of Transuranium Elements, Karlsruhe, Германия) [13–17], связанные с исследованиями смесей $\text{LiF--BeF}_2\text{--ThF}_4\text{--UF}_4$ как типичного состава топлива для расплавно-солевого реактора и LiF--NaF--RbF как растворителя для трифторидов актинидов при использовании в качестве ядерного топлива; с термодинамическими расчетами фторидных систем $\text{MF--LaF}_3\text{--ThF}_4\text{--UF}_4$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$); с моделированием и расчетом фазовой диаграммы системы $\text{LiF--NaF--RbF--LaF}_3$; с определением вязкости, теплоемкости и теплопроводности матрицы LiF--NaF--RbF для плутониевого топлива, а также с возможностью замены трифторида плу-

тония трифторидом лантана, который по совокупности свойств может рассматриваться в качестве аналога [18].

Расплавленные хлоридные эвтектики используются в качестве жидкой электролитической среды при пирохимической переработке отработанного металлического топлива [19, 20]. В этом процессе отработанное металлическое топливо растворяют в расплавленной соли, а топливные материалы избирательно отделяют от продуктов деления путем электрорафинирования.

Поскольку празеодим является одним из основных продуктов деления, было необходимо понять взаимодействие PrCl_3 в среде LiCl--KCl и, следовательно, изучить фазовые равновесия в псевдотройной системе $\text{LiCl--PrCl}_3\text{--KCl}$ [21, 22].

Систему $\text{LiCl--KCl--UCl}_3\text{--PuCl}_3$ изучали при 773.15 К [23]. Молярное соотношение $\text{LiCl} : \text{KCl}$ фиксировали на уровне 58 : 42, соответствующем составу эвтектики этой двойной системы. Поскольку соотношение $\text{LiCl} : \text{KCl}$ было постоянным, четырехкомпонентная солевая система фактически превратилась в квазитройную.

В этих работах приводится множество вариантов потенциального топлива, как рассчитанных с

помощью термодинамических пакетов программ, так и изученных экспериментально [14–21, 23]. Однако представленная информация о строении фазовых диаграмм фторидных и хлоридных (а также взаимных фторид-хлоридных) систем ограничивается только визуализацией поверхностей ликвидуса и некоторого количества разрезов, тогда как для получения информации о результатах взаимодействия в системах необходима полная модель диаграммы, включающая не только фазовые области с участием расплава, но и взаимодействие в субсолидусе.

Разработаны технологии компьютерного конструирования фазовых диаграмм, позволяющие обобщать информацию о фазовых равновесиях в ограничивающих системах и по мере сборки из (гипер)поверхностей и/или фазовых областей создавать пространственные компьютерные модели фазовой диаграммы (3D – трехмерные для тройных систем в координатах T – x – y , 4D – четырехмерные для четверных систем в координатах T – x – y – z) и получать полное изображение фазовой диаграммы, включая все ее геометрические элементы [24]. Такого рода модели позволяют строить изотермические сечения, изображать пути кристаллизации и анализировать количественно и качественно формирование микроструктур. Компьютерные 3D- и 4D-модели не связаны со специальными базами данных, и в случае недостатка исходной информации они способны использовать гипотетические данные либо для построения прототипа фазовой диаграммы, либо для моделирования только фрагмента фазовой диаграммы. Позднее при получении недостающих данных прототип дополняется и корректируется в соответствии с новой информацией.

Для построения компьютерных 3D- и 4D-моделей изобарных фазовых диаграмм и их двумерных (2D) и трехмерных (3D) сечений использовали авторскую программу Phase Diagram Designer (PD Designer) [24].

Цель настоящей работы – построение компьютерных 3D-моделей четырех тройных систем, формирующих фазовую диаграмму четырехкомпонентной системы UCl_3 – NaCl – MgCl_2 – PuCl_3 , а затем 4D-модели ее фазовой диаграммы.

КОМПЬЮТЕРНЫЕ 3D-МОДЕЛИ ИЗОБАРНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ, ФОРМИРУЮЩИХ ЧЕТВЕРНУЮ СИСТЕМУ UCl_3 – NaCl – MgCl_2 – PuCl_3 (A – B – C – D)

Для построения 4D-модели T – x – y – z -диаграммы системы UCl_3 – NaCl – MgCl_2 – PuCl_3 сначала строятся 3D-модели T – x – y -диаграмм тройных систем [24], затем проводится исследование и прогноз возможного геометрического строения

четверной системы, строится ее прототип, который после ввода реальных координат (состав–температура) базовых точек и коррекции кривизны моновариантных линий и изотермических линий на поверхностях превращается в модель фазовой диаграммы реальной системы.

При построении 3D- и 4D-моделей с помощью программы PD Designer исходные компоненты и образующиеся в системе соединения переобозначаются: в нашем случае хлориды урана, натрия, магния, плутония – в A , B , C , D соответственно, а соединения NaMgCl_3 и Na_2MgCl_4 – в $R1$ и $R2$.

3D-модели фазовых диаграмм UCl_3 – NaCl – PuCl_3 (A – B – D) и UCl_3 – MgCl_2 – PuCl_3 (A – C – D)

Фазовые диаграммы систем UCl_3 – NaCl – PuCl_3 (A – B – D) и UCl_3 – MgCl_2 – PuCl_3 (A – C – D) имеют одинаковое геометрическое строение. Они характеризуются отсутствием четырехфазных неинвариантных превращений и наличием точки минимума на моновариантной линии ликвидуса (рис. 1). Их формируют по две бинарные системы эвтектического типа: UCl_3 – NaCl (A – B), NaCl – PuCl_3 (B – D) и UCl_3 – MgCl_2 (A – C), MgCl_2 – PuCl_3 (C – D) соответственно. Еще одна система – UCl_3 – PuCl_3 (A – D) с непрерывными рядами твердых растворов и точкой минимума m_{AD} (рис. 1).

Для проверки корректности модели проведено сопоставление разреза $T = 873$ К, построенного при помощи 3D-модели (рис. 2а), с разрезом, рассчитанным с использованием программного пакета для термодинамических расчетов (рис. 2б) [7], а также построены произвольно заданные изотермический разрез при $T = 750$ К (рис. 2в) и политермический разрез $z_{\text{PuCl}_3} = 0.3$ при постоянном содержании PuCl_3 (рис. 2г).

Подобие геометрического строения позволяет пользоваться одним прототипом. Сначала строится гипотетическая фазовая диаграмма, формально воспроизводящая геометрическое строение, которое задают две двойные эвтектические системы и одна система с непрерывными рядами твердых растворов. Она состоит из двух поверхностей ликвидуса, двух – солидуса, двух – сольвуса и трех линейчатых поверхностей, которые являются границами следующих фазовых областей: однофазных A (D) и B , трех двухфазных $L + A$ (D), $L + B$, A (D) + B и одной трехфазной $L + A$ (D) + B .

В построенный прототип вводятся координаты реальных систем и корректируется кривизна поверхностей. При построении 3D-моделей фазовых диаграмм UCl_3 – NaCl – PuCl_3 (A – B – D) и UCl_3 – MgCl_2 – PuCl_3 (A – C – D) в качестве начальных данных использовали температуры исходных компонентов и термодинамически рассчитанные координаты бинарных точек эвтектики (e_{AB} , e_{BD} ,

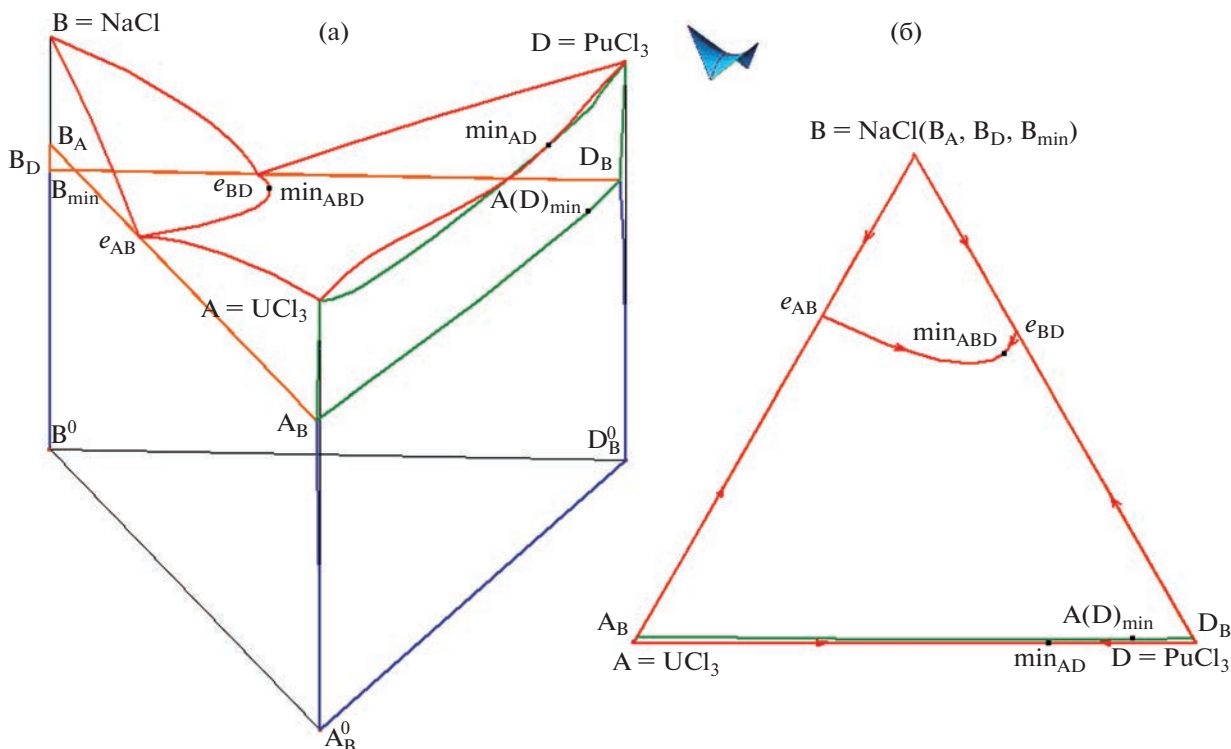


Рис. 1. Компьютерная 3D-модель изобарной фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--PuCl}_3$ (A–B–D): проекции $T\text{--}x\text{--}y$ (а) и $x\text{--}y$ (б).

e_{AC} , e_{CD}), а также точек минимума ($\min_{ABD}$, $\min_{ACD}$) на связывающих их моновариантных линиях и общей точки $\min_{AD}$ на линиях ликвидуса и солидуса в системе $\text{UCl}_3\text{--PuCl}_3$ (A–D) [7, 8] (рис. 1а).

Поверхности солидуса и сольвуса на границе фазовой области NaCl (B) или MgCl_2 (C) в обеих фазовых диаграммах вырождены в соответствующие вертикальные оси, а значения координат бинарных точек (например, для системы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--PuCl}_3$ (A–B–D) – A_B , D_B , A_B^0 , D_B^0 на рис. 1) и тройной точки минимума A (D) $_{\min}$ на поверхности солидуса (на линии $A_B D_B$ на рис. 1а или на линии $A_C D_C$ в системе с хлоридом магния), сопряженной с точкой $\min_{ABD}$ или $\min_{ACD}$ соответственно, взяты приближенно.

3D-модели фазовых диаграмм $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$ (A–B–C) и $\text{NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$ (B–C–D)

В двойной системе NaCl--MgCl_2 (B–C) образуются два инконгруэнтно плавящихся соединения: NaMgCl_3 (R1) и Na_2MgCl_4 (R2). Система $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$ (A–B–C) характеризуется одним квазиперитектическим Q_1^1 : $L + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{UCl}_3 + R2$ ($L + C \rightarrow A + R2$) и двумя эвтектическими E_1 : $L \rightarrow \text{UCl}_3 + R1 + R2$ ($L \rightarrow A + R1 + R2$) и E_2 : $L \rightarrow \text{UCl}_3 + \text{NaCl} + R1$ ($L \rightarrow A + B + R1$) невариант-

ными превращениями (рис. 3б). На моновариантной линии ликвидуса $E_1 E_2$ отмечена точка максимума $e_{\max}$.

При построении 3D-моделей используется так называемая схема моно- и невариантных состояний. Это обычная схема фазовых реакций Шейла [26], дополненная перечислением траекторий изменения составов участников трехфазных превращений. Столь небольшое дополнение превращает схему фазовых реакций в удобное средство компактного, но информативного описания геометрического строения фазовой диаграммы [27]. В данном случае с помощью схемы моно- и невариантных состояний (табл. 1) установлено, что прототип $T\text{--}x\text{--}y$ -диаграммы состоит из пяти поверхностей ликвидуса и пяти – солидуса, 14 поверхностей сольвуса, 30 линейчатых поверхностей и 12 симплексов на трех горизонтальных плоскостях при температурах невариантных реакций Q_1 , E_1 , E_2 . Они являются границами пяти двухфазных $L + I$ и пяти однофазных I областей ($I = A, B, C, R1, R2$), семи двухфазных ($A + B, A + C, A + R1, A + R2, B + R1, C + R2, R1 + R2$) и трех трехфазных ($A + C + R2, A + R1 + R2, A + B + R1$)

¹ Здесь и далее невариантная реакция, в которой участвуют два реагента (один из них расплав) и на выходе образуются два продукта реакции, называемая в классической литературе [25] квазиперитектической, обозначается буквой Q [22].

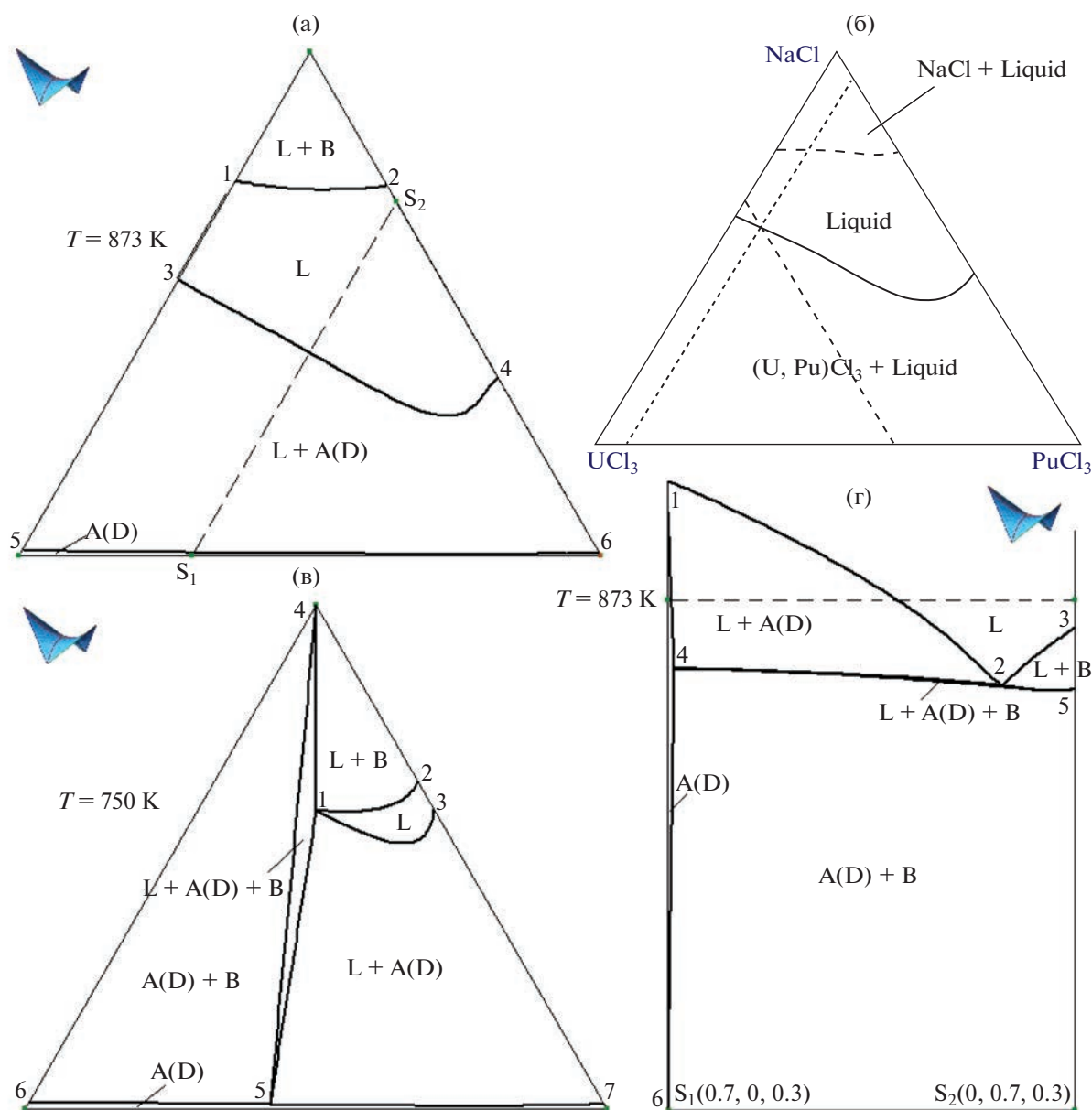


Рис. 2. Изотермические разрезы системы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--PuCl}_3$ (A–B–D): $T = 873\text{ K}$ (а) – воспроизводит термодинамически рассчитанный разрез [7] (б); $T = 750\text{ K}$ (в); политермический разрез $z_1(\text{PuCl}_3) = 0.3$ (г).

областей в субсолидусе, а также семи трехфазных областей с расплавом $L + I + J$ ($L + A + B$, $L + A + C$, $L + A + R1$, $L + A + R2$, $L + B + R1$, $L + C + R2$, $L + R1 + R2$).

В качестве начальных данных при построении 3D-модели фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$ (A–B–C) использовали термодинамически рассчитанные координаты бинарных и тройных точек [4, 7]. Отсутствие твердых растворов на основе компонентов и соединений привело к вырождению поверхностей солидуса (четырёх, за исключением солидуса UCl_3) и сольвуса (десяти, за исключением четырех поверхностей на границе области го-

могенности UCl_3), а также восьми линейчатых поверхностей на ограничении фазовых областей: по одной у областей $L + B + R1$, $L + C + R2$ и $L + R1 + R2$, по две у областей $A + C + R2$, $A + R1 + R2$ и $A + B + R1$. Еще три трансформировались в вертикальные плоскости A–R1 и A–R2 (рис. 3а). В итоге фазовая диаграмма реальной системы содержит область гомогенности UCl_3 (A), семь двухфазных ($L + A$, $L + B$, $L + C$, $L + R1$, $L + R2$, $A + R1$, $A + R2$) и 10 трехфазных ($L + A + B$, $L + A + C$, $L + A + R1$, $L + A + R2$, $L + B + R1$, $L + C + R2$, $L + R1 + R2$, $A + C + R2$, $A + B + R1$, $A + R1 + R2$) областей.

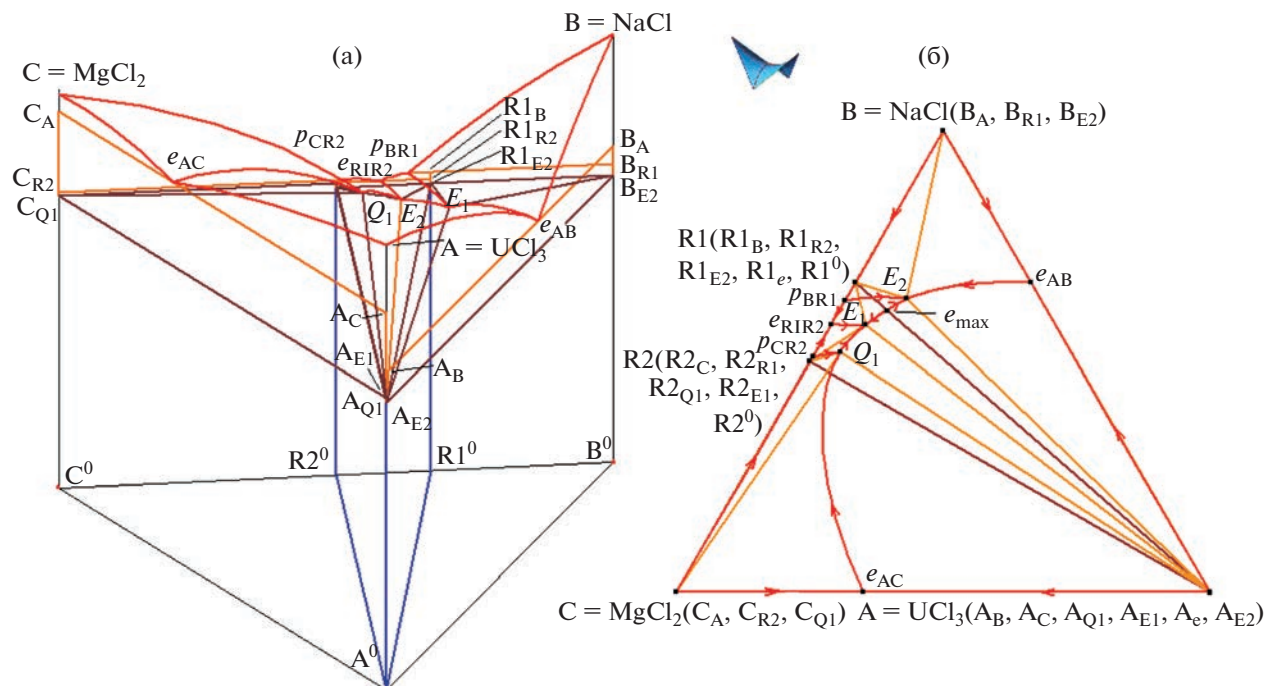


Рис. 3. Компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$ (A–B–C): проекции $T\text{--}x\text{--}y$ (а) и $x\text{--}y$ (б).

Построенный для системы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$ (A–B–C) прототип можно использовать и для построения 3D-модели фазовой диаграммы системы $\text{NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$ (B–C–D). Он тоже состоит из пяти поверхностей ликвидуса и пяти – солидуса, 14 поверхностей сольвуса, 30 линейчатых поверхностей и 12 симплексов на трех горизонтальных плоскостях. В отличие от системы с хлоридом урана, в системе с хлоридом плутония, наоборот, одно эвтектическое E_3 : $L \rightarrow \text{NaCl} + \text{PuCl}_3 + \text{R1}$ ($L \rightarrow B + D + \text{R1}$) и два квазиперитектических Q_2 : $L + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{R2}$ ($L + C \rightarrow D + \text{R2}$) и Q_3 : $L + \text{R1} \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{R2}$ ($L + \text{R1} \rightarrow D + \text{R2}$) превращения (рис. 4б).

Фазовое превращение на плоскости Q_3 является вырожденным – точка Q_3 в проекции лежит на линии $\text{PuCl}_3\text{--R2}$ ($D + \text{R2}$) (рис. 4а). Вырожденные варианты строения невариантных плоскостей проанализированы в работе [28].

В итоге фазовая диаграмма реальной системы содержит пять поверхностей ликвидуса, один солидус, четыре сольвуса и 21 линейчатую поверхность. Фазовую диаграмму формируют семь двухфазных ($L + B$, $L + C$, $L + D$, $L + \text{R1}$, $L + \text{R2}$, $D + \text{R1}$, $D + \text{R2}$) и 10 трехфазных ($L + B + D$, $L + B + \text{R1}$, $L + C + D$, $L + C + \text{R2}$, $L + D + \text{R1}$, $L + D + \text{R2}$, $L + \text{R1} + \text{R2}$, $C + D + \text{R2}$, $B + D + \text{R1}$, $D + \text{R1} + \text{R2}$) областей.

КОМПЬЮТЕРНАЯ 4D-МОДЕЛЬ ИЗОБАРНОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$

Схема фазовых реакций для четверной системы составлена по данным об ограничивающих тройных системах (табл. 2). На ее основе построена 4D-модель прототипа (рис. 5) фазовой диаграммы и далее 4D-модель фазовой диаграммы реальной системы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$ (A–B–C–D) (рис. 6).

Прототип фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$

Согласно схеме фазовых реакций (табл. 2), в системе отсутствуют невариантные пятифазные превращения, а есть только три моновариантных превращения, которым на ликвидусе соответствуют линии Q_1Q_2 , E_1Q_3 и E_2E_3 с максимумом в точке E_{max} , по каждой из которых пересекаются три поверхности.

Таким образом, фазовая диаграмма состоит из семи поверхностей, соответствующих трехфазным превращениям (рис. 5а):

Таблица 1. Схема моно- и невариантных состояний системы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$ (A–B–C), $T_{\text{UCl}_3(\text{A})} > T_{\text{NaCl}(\text{B})} > T_{\text{MgCl}_2(\text{C})} > T_{eAC} > T_{eAB} > T_{pBR1} > T_{pCR2} > T_{eR1R2} > T_{Q1} > T_e > T_{E1} > T_{E2}$

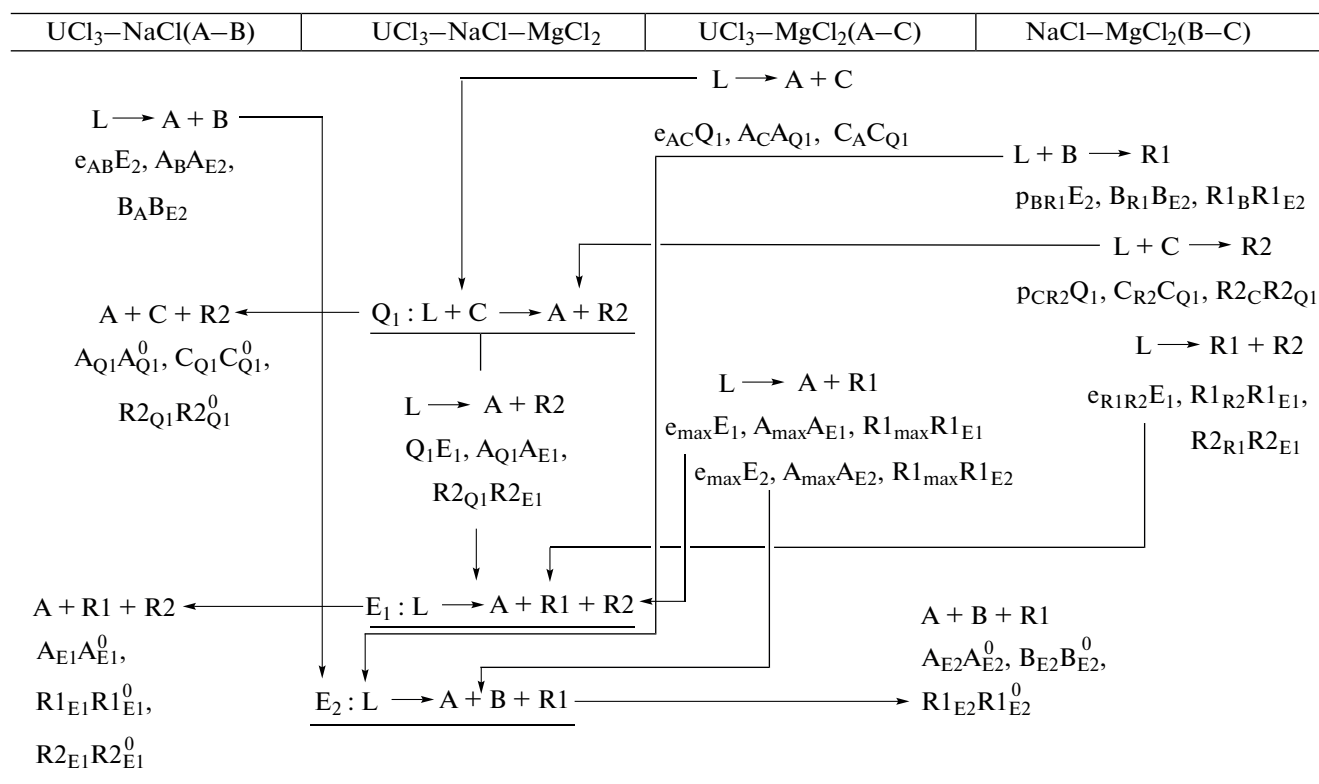
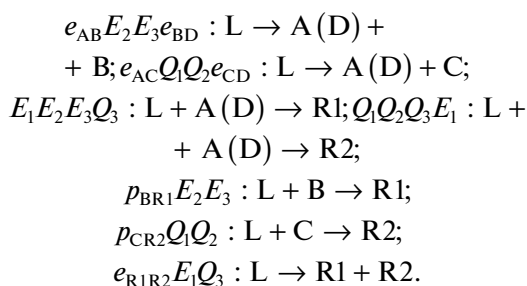
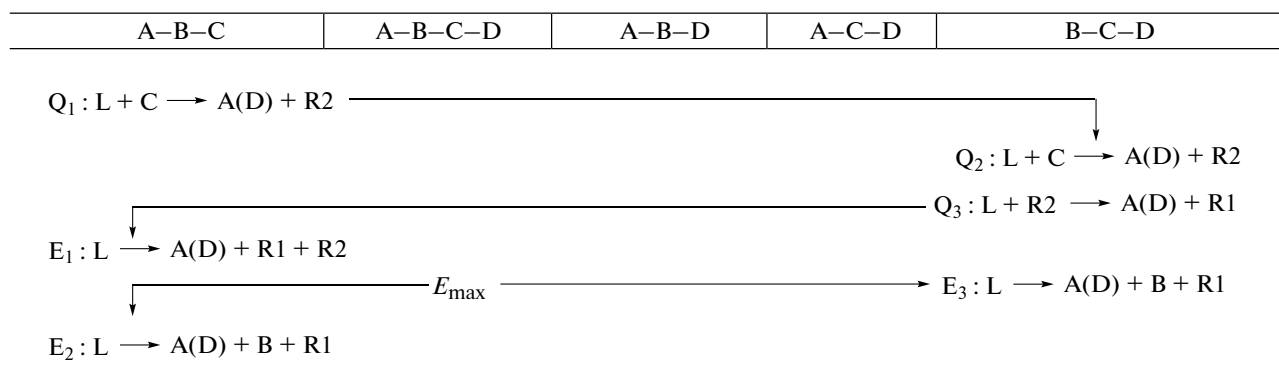


Таблица 2. Схема фазовых реакций в системе $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$ (A–B–C–D) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями NaMgCl_3 (R1) и Na_2MgCl_4 (R2) (рис. 6)



По этим семи поверхностям пересекаются пять гиперповерхностей ликвидуса компонентов NaCl (B) и MgCl_2 (C), соединений NaMgCl_3 (R1) и Na_2MgCl_4 (R2), а также твердого раствора UCl_3 (PuCl_3) (A (D)), которым соответствуют пять гиперповерхностей солидуса (рис. 5б).

Для каждой из перечисленных семи поверхностей на пересечении двух гиперповерхностей ликвидуса существуют сопряженные поверхно-

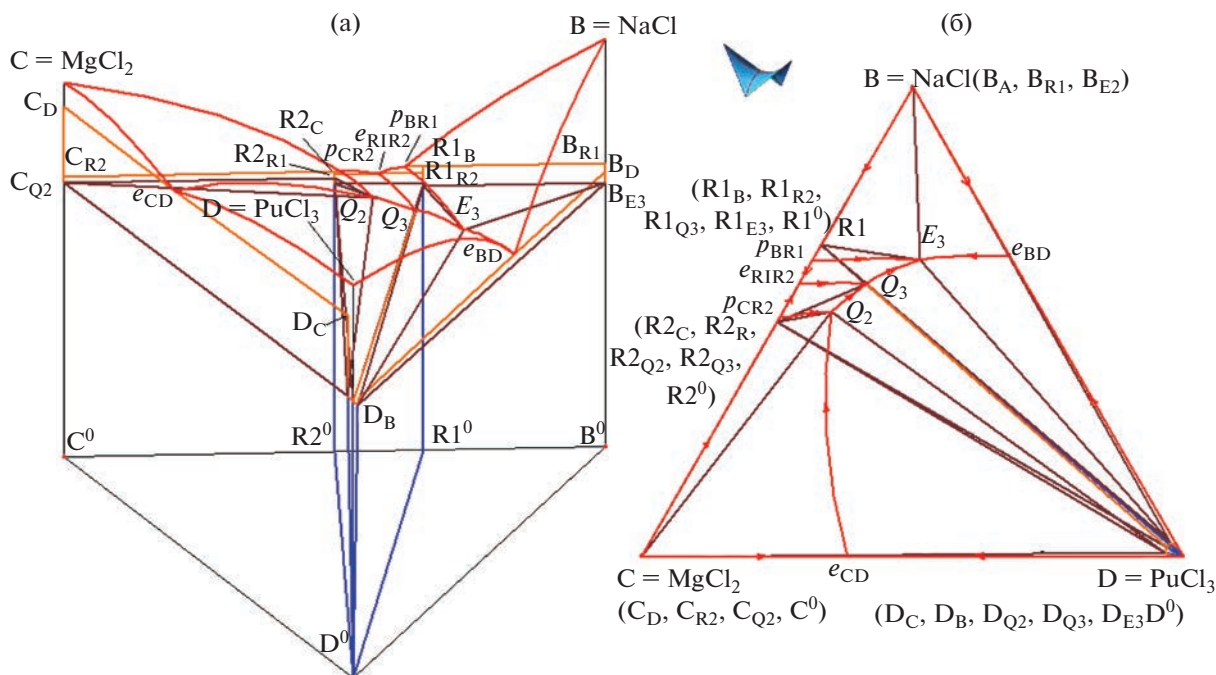


Рис. 4. Компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы NaCl–MgCl₂–PuCl₃ (B–C–D): проекции T–x–y (a) и x–y (б).

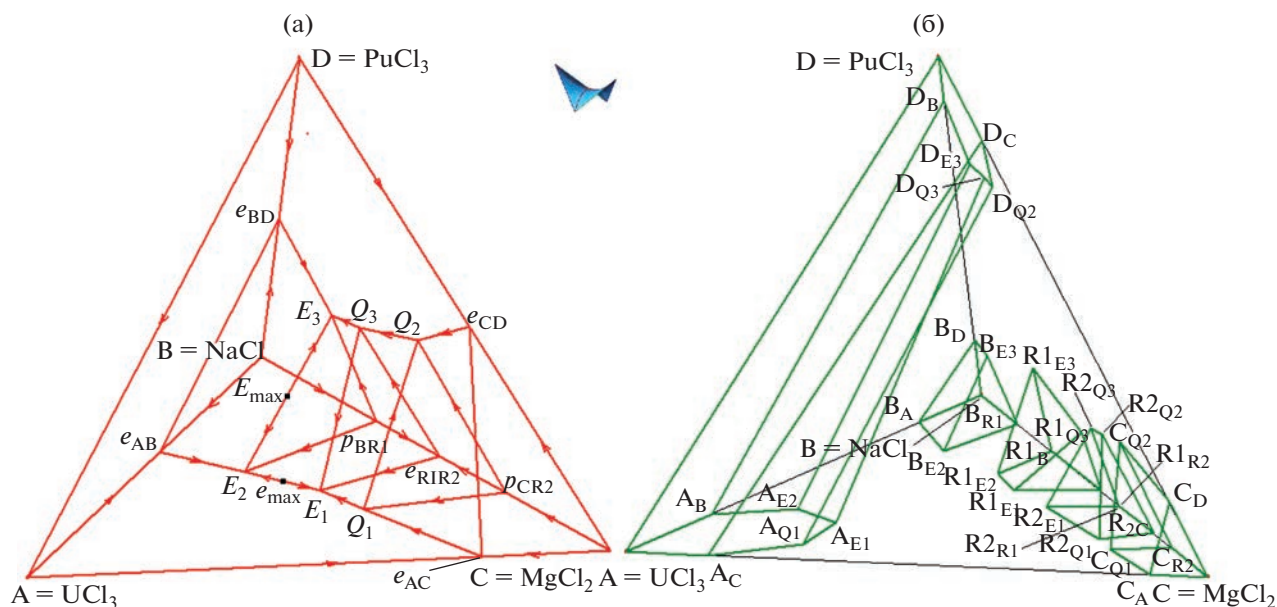


Рис. 5. Прототип гиперповерхностей ликвидуса (a) и солидуса (б) изобарной фазовой диаграммы UCl₃–NaCl–MgCl₂–PuCl₃ (A–B–C–D) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями NaMgCl₃ (R1) и Na₂MgCl₄ (R2).

сти на солидусе. Например, поверхности $e_{AB}E_2E_3e_{BD}$, по которой пересекаются гиперповерхности ликвидуса A (D) и B (рис. 5a), соответствуют поверхности, принадлежащие гиперповерхностям солидуса A (D) и B: $A_BA_{E2}D_{E3}D_B$ и $B_A B_{E2}B_{E3}B_D$ (рис. 5б). Эти три поверхности попарно являются

направляющими трех линейчатых гиперповерхностей с образующими отрезками. В результате они образуют триаду гиперповерхностей, которые служат границами трехфазной области L + A (D) + B. Поскольку на фазовой диаграмме трехфазных превращений семь, то и таких триад тоже семь (а ли-

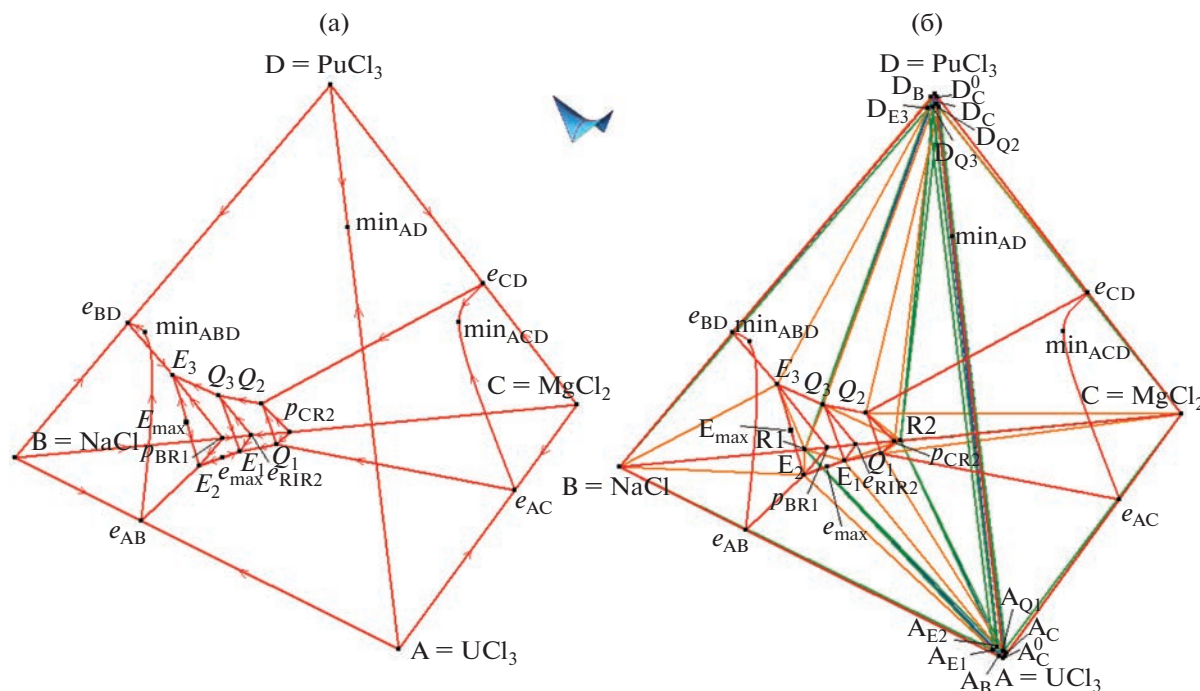


Рис. 6. Фазовая диаграмма $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$ (A–B–C–D) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями NaMgCl_3 (R1) и Na_2MgCl_4 (R2): x–y–z-проекция гиперповерхностей ликвидуса (а); x–y–z-проекция всех гиперповерхностей (б).

нейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком, которые по три формируют границы трехфазных областей, — в три раза больше, т.е. 21).

У каждой из трех линий Q_1Q_2 , Q_3E_1 , E_2E_3 , по которым пересекаются по три гиперповерхности ликвидуса, есть три моновариантные (сопряженные с ней) линии Q_1Q_2 на гиперповерхностях солидуса (рис. 5б). Например, линии на пересечении гиперповерхностей ликвидуса A (D), C и R2 (рис. 5а) соответствуют линии $A_{Q1}D_{Q2}$, $C_{Q1}C_{Q2}$ и $R2_{Q1}R2_{Q2}$ (рис. 5б) на гиперповерхностях солидуса.

Каждые три из четырех линий становятся направляющими линейчатых гиперповерхностей с образующей плоскостью. В итоге формируются четыре линейчатые гиперповерхности, в границах которых заключена фазовая область $L + A(D) + C + R2$. Всего на фазовой диаграмме таких тетрад три. Они служат границами четырехфазных областей: $L + A(D) + C + R2$, $L + A(D) + B + R2$, $L + A(D) + C + R1 + R2$.

Границами семи двухфазных областей $A(D) + B$, $A(D) + C$, $A(D) + R1$, $A(D) + R2$, $B + R1$, $C + R2$, $R1 + R2$ служат, в частности, семь пар гиперповерхностей сольвуса. И еще три триады линейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком объединяются в границы фазовых областей без расплава: $A(D) + B + R1$, $A(D) + C + R2$, $A(D) + C + R1 + R2$.

В результате анализа схемы фазовых реакций и после построения прототипа можно сделать вывод, что фазовая диаграмма четверной системы состоит из 66 гиперповерхностей (пяти пар сопряженных гиперповерхностей ликвидуса и солидуса), 14 — сольвуса, 21 линейчатой гиперповерхности с образующим отрезком для ограничения семи трехфазных областей с расплавом и еще девяти на границах трех трехфазных областей без расплава, а также 12 линейчатых гиперповерхностей с образующей плоскостью (горизонтальным треугольным симплексом) и 30 фазовых областей (пяти однофазных $I = A(D)$, B, C, R1, R2 и пяти двухфазных с расплавом $L + I$, семи трехфазных с расплавом $L + A(D) + B$, $L + A(D) + C$, $L + A(D) + B + R1$, $L + A(D) + R2$, $L + B + R1$, $L + C + R2$, $L + R1 + R2$ и семи двухфазных с теми же фазами, но без расплава; трех четырехфазных $L + A(D) + B + R1$, $L + A(D) + C + R2$, $L + A(D) + R1 + R2$ с расплавом и аналогичных трех трехфазных без расплава $A(D) + B + R1$, $A(D) + C + R2$, $A(D) + C + R1 + R2$).

Компьютерная 4D-модель изобарной фазовой диаграммы $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2\text{--PuCl}_3$

После ввода в прототип реальных координат (составов и температур) базовых точек из пяти гиперповерхностей солидуса четыре вырождаются в температурные вертикали четырехмерного про-

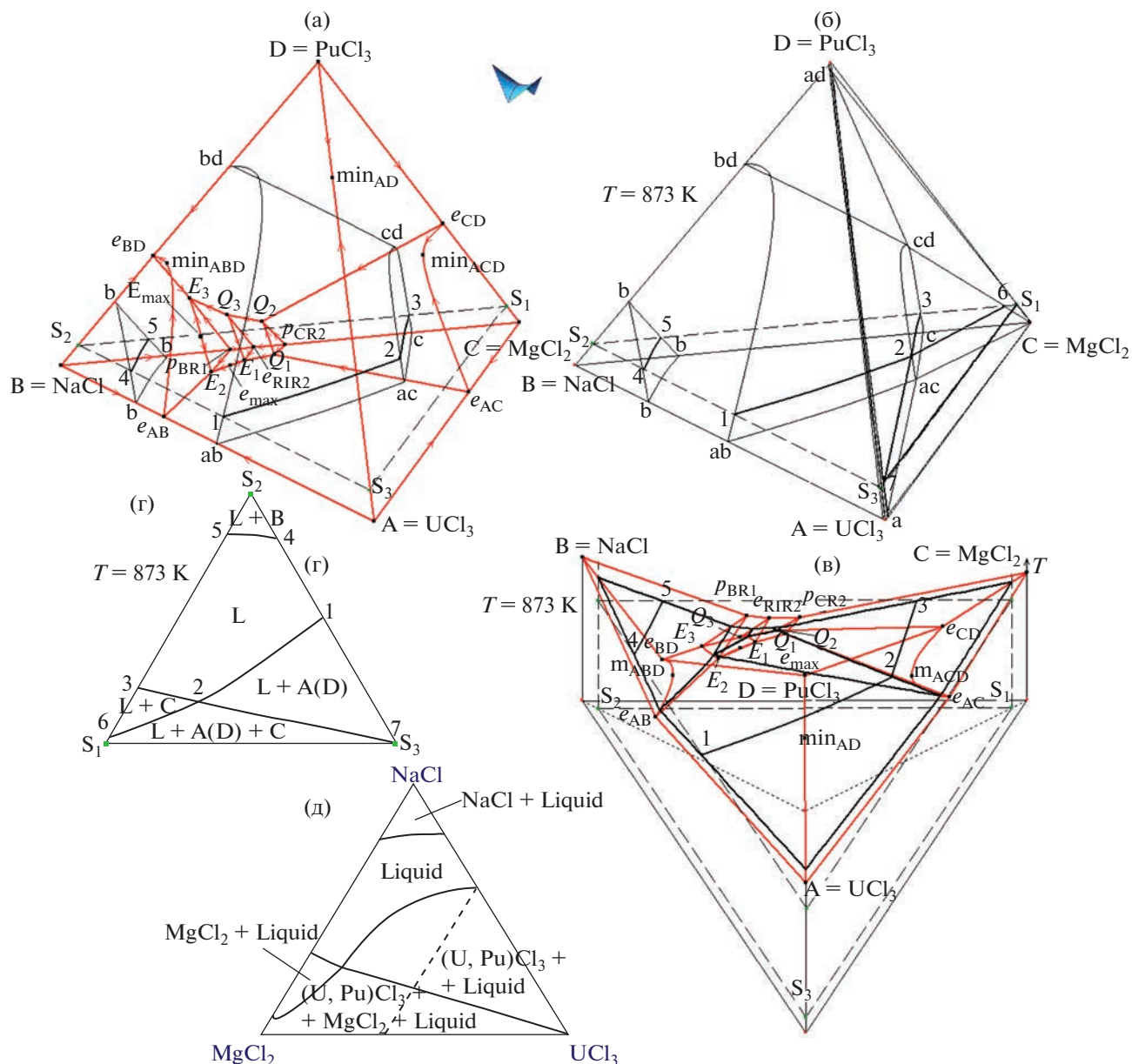


Рис. 7. Изотермический при $T = 873$ К (б) и политермический $S_1(0, 0, 0.93, 0.07) - S_2(0, 0.93, 0, 0.07) - S_3(0.93, 0, 0, 0.07)$ (в) 3D-разрезы фазовой диаграммы системы $UCl_3 - NaCl - MgCl_2 - PuCl_3$ (A-B-C-D) (а); сечение плоскостью $z_4(PuCl_3) = 0.07$ 3D-разреза при $T = 873$ К совпадает с сечением плоскостью при $T = 873$ К 3D-разреза $z_4(PuCl_3) = 0.07$ (г) и соответствует термодинамически рассчитанному разрезу [7] (д).

странства в точках В, С, R1, R2. Невырожденной остается гиперповерхность солидуса, соответствующая окончанию первичной кристаллизации твердого раствора UCl_3 ($PuCl_3$) (А (D)). Из 14 гиперповерхностей сольвуса невырожденными являются четыре гиперповерхности, которые отделяют двухфазные области А (D) + В, А (D) + С, А (D) + R1, А (D) + R2 от области гомогенности твердого раствора А (D). Вырождаются три линейчатые гиперповерхности с образующим отрезком, которые разделяют между собой области L + В + R1 и В + R1,

L + С + R2 и С + R2, L + R1 + R2 и R1 + R2. Еще три аналогичные линейчатые гиперповерхности (тоже с образующим отрезком) находятся на границах областей А (D) + В + R1 и В + R1, А (D) + С + R2 и С + R2, А (D) + R1 + R2 и R1 + R2. Таким образом, проекции фазовых областей R1 + R2, С + R2, В + R1 сливаются с соответствующим ребром концентрационного тетраэдра, областей В и С — с его вершинами, областей R1 и R2 — с точками на ребре ВС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Компьютерная 4D-модель фазовой диаграммы позволяет воспроизводить 2D-разрезы и строить любые произвольно заданные 3D-разрезы и их 2D-сечения (рис. 7), в том числе для того, чтобы верифицировать и далее оценить адекватность модели и понять особенности геометрического строения T - x - y - z -диаграммы.

Для оценки адекватности полученной 4D-модели проводится сравнение ее разрезов с аналогичными разрезами, полученными из экспериментов либо рассчитанными термодинамически. Например, в [7] показан изотермический 2D-разрез при $T = 873$ К на сечении концентрационного тетраэдра плоскостью при постоянном содержании PuCl_3 , равном 0.07 мол. д. (рис. 7д). Для воспроизведения этого разреза программой PD Designer можно действовать по одному из двух сценариев.

Во-первых, можно построить тетраэдр, соответствующий изотермическому разрезу при 873 К (рис. 7б), а затем рассечь этот тетраэдр плоскостью $S_1S_2S_3$ при фиксированном (0.07 мол. д.) содержании PuCl_3 . На изотермическом 3D-разрезе (рис. 7б) поверхности ab – bd – cd – ac , b – b – b и ac – cd – c отвечают сечениям гиперповерхностей ликвидуса UCl_3 (PuCl_3) (A (D)), NaCl (B) и MgCl_2 (C) соответственно. Кроме них на разрезе можно увидеть поверхности a – ac – cd – ad , ac – cd – C и a – ad – C – сечения линейчатых гиперповерхностей, которые служат границами трехфазной области $L + A$ (D) + C. После того как изотермический 3D-разрез рассекается плоскостью $S_1S_2S_3$, на пересеченных поверхностях остаются линии: 1–2 (след от сечения ab – bd – cd – ac), 2–3 (ac – cd – c), 4–5 (b – b – b), 2–7 (a – ac – cd – ad) и 2–6 (ac – cd – C). Эти же линии присутствуют на 2D-сечении (рис. 7г).

Второй вариант – пересечь плоскостью при 0.07 мол. д. PuCl_3 исходный концентрационный тетраэдр, а затем ортогонально полученному треугольнику $S_1S_2S_3$ восстановить температурную ось и в полученных координатах построить следы от сечения всех гиперповерхностей фазовой диаграммы (рис. 7в). Далее полученная трехмерная фигура сечется изотермической плоскостью при 873 К. В этом случае получается то же 2D-сечение четырехмерного объекта – T - x - y - z -диаграммы системы UCl_3 – NaCl – MgCl_2 – PuCl_3 (рис. 7г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены трехмерные (3D) компьютерные модели изобарных фазовых диаграмм UCl_3 – NaCl – MgCl_2 , UCl_3 – NaCl – PuCl_3 , UCl_3 – MgCl_2 – PuCl_3 , NaCl – MgCl_2 – PuCl_3 .

Сконструирована четырехмерная (4D) компьютерная модель фазовой диаграммы UCl_3 – NaCl – MgCl_2 – PuCl_3 .

Показано, что в общем виде фазовая диаграмма четверной системы (ее прототипа) состоит из 66 гиперповерхностей, в том числе из пяти гиперповерхностей ликвидуса и пяти – солидуса, 14 гиперповерхностей сольвуса, а также 30 линейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком и 12 линейчатых гиперповерхностей с образующей плоскостью. Эти гиперповерхности служат границами 30 фазовых областей, включая пять однофазных, 12 двух-, 10 трех- и три четырехфазные области.

Изобарная фазовая диаграмма реальной четверной системы UCl_3 – NaCl – MgCl_2 – PuCl_3 включает те же пять гиперповерхностей ликвидуса, одну – солидуса, четыре гиперповерхности сольвуса. Из 30 линейчатых гиперповерхностей с образующим отрезком остаются невырожденными 24. Таким образом, 46 гиперповерхностей и 17 фазовых областей формируют геометрическое строение фазовой диаграммы.

Как компьютерные 3D-, так и 4D-модели способны воспроизводить известные (опубликованные) 2D-сечения и представлять любые 2D- и 3D-разрезы (изотермические и политермические) для визуализации геометрического строения всех рассмотренных фазовых диаграмм. Поэтому для проверки корректности спрогнозированной по схеме фазовых реакций 4D-модели фазовой диаграммы UCl_3 – NaCl – MgCl_2 – PuCl_3 удалось воспользоваться сравнением модельного и опубликованного [7] разрезов при $T = 873$ К и постоянном содержании хлорида плутония (0.07 мол. д.).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в соответствии с госзадаaniem ФГБУН ИФМ СО РАН на 2021–2023 гг. (проект № 0270-2021-0002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600780>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yin H., Wu S., Wang X. et al // J. Fluor. Chem. 2019. V. 217. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.09.008>

2. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 250.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020070>
3. Mourougov A., Bokov P.M. // Energy Convers. Manage. 2006. V. 47. P. 2761.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.02.013>
4. Pelton A.D., Chartrand P. // Metall. Mater. Trans. A. 2001. V. 32A. P. 1361.
<https://doi.org/10.1007/s11661-001-0227-2>
5. Trnovcova V., Garashina L.S., Skubla A. et al // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 195.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00209-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00209-6)
6. Федоров П.П., Бучинская И.И., Бондарева О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 1054.
7. Beneš O., Konings R.J.M. // J. Nucl. Mater. 2008. V. 375. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.01.007>
8. Beneš O. Thermodynamics of Molten Salts for Nuclear Applications. PhD, Diss. Prague, Czech Rep. 2008. 205 p.
9. Bulavin L., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 433. P. 329.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.045>
10. Yin H., Wu X., Ling C. et al. // CALPHAD. 2022. V. 77. 102427.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102427>
11. Yin H., Lin J., Hu B. et al. // CALPHAD. 2020. V. 70. 101783.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101783>
12. Yingling J.A., Schorne-Pinto J., Aziziha M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2023. V. 179. 106974.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106974>
13. Beneš O., van der Meer J.P.M., Konings R.J.M. // CALPHAD. 2007. V. 31. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.12.004>
14. Beneš O., Konings R.J.M. // J. Nucl. Mater. 2008. V. 377. P. 449.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.04.004>
15. Beneš O., Konings R.J.M. // CALPHAD. 2008. V. 32. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.07.006>
16. van der Meer J.P.M., Konings R.J.M., Oonk H.A.J. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 357. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.05.042>
17. Савчук Р.Н., Файдюк Н.В., Омельчук А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 780.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1406018X>
18. Пономарев Л.И., Серегин М.Б., Михаличенко А.А. и др. // Атомная энергия. 2012. Т. 112. № 6. С. 341.
19. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R. et al. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 344. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.038>
20. Murakami T., Rodrigues A., Ougier M. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 466. P. 502.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.045>
21. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al. // Thermochem. Acta. 2017. V. 653. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.024>
22. Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцк В.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1090.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600524>
23. Fredrickson G.L., Yoo T.-S. // J. Nucl. Mater. 2020. V. 528. P. 151883.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151883>
24. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. et al. // J. Phase Equilib. Diffus. 2021. V. 42. P. 175.
<https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
25. Prince A. Alloy Phase Equilibria. Amsterdam—London—New York: Elsevier Publ. Comp., 1966. 290 p.
26. Connell R.G. // J. Phase Equilib. Diffus. 1994. V. 15. № 1. P. 6.
<https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
27. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 101. № 1. P. 25.
<https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0>
28. Lukas H.L., Henig E.T., Petzow G. // Z. Metallkd. 1986. V. 77. P. 360.