3D МОДЕЛЬ Т-Х-У ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ LiF-NaF-RbF

Для построения компьютерной модели используется как экспериментальная, так и термодинамически согласованная информация об ограничивающих бинарных системах, о поверхностях первичной кристаллизации с учетом характера плавкости (разложения) присутствующих в системе бинарных и тройных соединений. Поверхность задается при помощи направляющих и образующих кривых, задаваемых интерполяционными многочленами Лагранжа m -ой степени. Такой подход позволяет учесть наличие точек Ван-Рейна, кривизну линий на контуре поверхностей, выпуклость поверхностей и сложный контур поверхностей. Модель фазовой диаграммы, включающая все ее топологические элементы, является инструментом для ее комплексного изучения [1-2]. На ее основе строятся изо- и политермические разрезы, рассчитываются пути кристаллизации.

В рассматриваемой тройной системе LiF-NaF-RbF (A-B-C) все ограничивающие бинарные системы являются эвтектическими, но система LiF-RbF (A-C) осложняется наличием распадающегося в твердой фазе соединения $R = \text{LiRbF}_2$ [3-4]. Поэтому в тройной системе LiF-NaF-RbF протекает две невариантные реакции: эвтектическая ($L_E \rightarrow A+B+C$) и реакция, соответствующего разложению соединения R. Разработанная модель фазовой диаграммы системы LiF-NaF-RbF содержит 3 поверхности ликвидуса, 3 солидуса, 10 сольвуса, 22 линейчатые поверхности и 2 горизонтальных комплекса при температуре невариантных точек E и Y (рис. 1). Фазовая диаграмма включает 4 однофазные области (A, B, C, R), 9 двухфазных областей ($L+A$, $L+B$, $L+C$, $A+B$, $A+C$, $B+C$, $A+R$, $B+R$, $C+R$) и 7 трехфазных областей ($L+A+B$, $L+A+C$, $L+B+C$, $A+B+C$, $A+C+R$, $A+B+R$, $B+C+R$).

Рис. 1. 3D модель Т-х-у диаграммы LiF-NaF-RbF (A-B-C) (а), фазовые области R, A+R, B+R, C+R, A+B+R, B+C+R (б), XY проекции всех поверхностей (в)

Рис. 2. 3D модель Т-х-у диаграммы LiF-NaF-RbF (A-B-C) без растворимости в твердой фазе (а) и ее XY проекция (б)

Получена также упрощенная модель фазовой диаграммы без учета растворимости в твердой фазе. Для этого из исходной модели удалялись поверхности солидуса и сольвуса, а также связанные с ними линейчатые поверхности, кроме одной линейчатой поверхности на границе трехфазных областей $A+B+R$ и $B+C+R$ и которая соответствует двухфазной области $B+R$. Фазовая область $B+R$ имеет вырожденное строение в виде вертикальной плоскости. Т.о. упрощенная модель фазовой диаграммы содержит три поверхности ликвидуса, семь линейчатых поверхностей, два горизонтальных комплекса при E и Y , четыре двухфазные области ($L+A$, $L+B$, $L+C$, $B+R$) и пять трехфазных областей ($L+A+B$, $L+A+C$, $L+B+C$, $A+B+R$, $B+C+R$) (рис. 2).

Разработанные компьютерные модели фазовых диаграмм фторид-хлоридных систем являются основой для создания электронного справочника и позволяют не только получать комплексные данные об изученных системах, но и модифицировать (уточнять) уже разработанные модели при появлении новой информации о строении фазовой диаграммы, а также использовать их для конструирования фазовых диаграмм схожего топологического строения.

Список литературы

1. Lutsyka 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. Vol. 54, No. 7. P. 1300–1307.
2. Луцык В.И., Зырянов А.М., Зеленая А.Э. Построение компьютерной модели Т-х-у диаграммы с моновариантным монотектическим равновесием // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 5. С. 858-863.
3. Benes O., Meer van der J.P.M., Konings R.J.M. Modeling and calculation of the phase diagrams of the $LiF-NaF-RbF-LaF_3$ system // CALPHAD. 2007. Vol. 31. P. 209-216.
4. Beneš O. Thermodynamics of molten salts for nuclear applications. Dissertation. Prague. 2008. 205 p.

Исследование выполнено в соответствии с госзадаaniem ФГБУН ИФМ СО РАН, проект №0336-2016-0006, и при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-00875 а.