

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.015.3

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ИЗОБАРНОЙ  
ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ  $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$

© 2023 г. В. П. Воробьева<sup>а</sup>, \*, А. Э. Зеленая<sup>а</sup>, В. И. Луцык<sup>а</sup>, М. В. Ламуева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт 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  $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$  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: YZXQVU

## 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  $LiF-BeF_2-ThF_4-UF_4$  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  $MF-LaF_3-ThF_4-UF_4$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ); с моделированием и расчетом фазовой диаграммы системы  $LiF-NaF-RbF-LaF_3$ ; 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  $LiCl-PrCl_3-KCl$  [21, 22].

Систему  $LiCl-KCl-UCl_3-PuCl_3$  изучали при 773.15 К [23]. Мольное соотношение  $LiCl : KCl$  фиксировали на уровне 58 : 42, соответствующем составу эвтектики этой двойной системы. Поскольку соотношение  $LiCl : KCl$  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 изо- и политермические 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 невариантных 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  $z_{1(PuCl_3)} = 0.3$  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 ( $e_{AB}$ ,  $e_{BD}$ ,

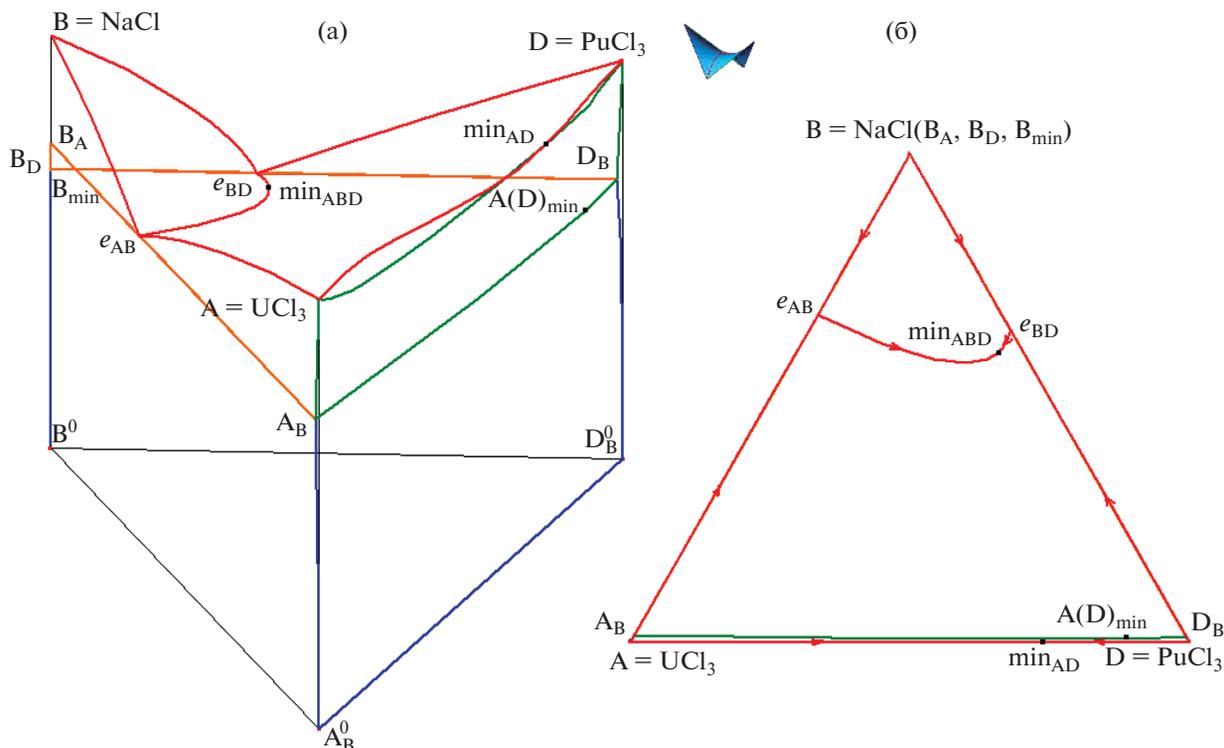


Рис. 1. Компьютерная 3D-модель изобарной фазовой диаграммы  $\text{UCl}_3\text{--NaCl--PuCl}_3$  (A–B–D): проекции  $T\text{--}x\text{--}y$  (а) и  $x\text{--}y$  (б).

$e_{AC}$ ,  $e_{CD}$ ), 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  $\text{NaCl}$  (B) или  $\text{MgCl}_2$  (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  $\text{NaCl--MgCl}_2$  (B–C) образуются два инконгруэнтно плавящихся соединения:  $\text{NaMgCl}_3$  (R1) и  $\text{Na}_2\text{MgCl}_4$  (R2). Система  $\text{UCl}_3\text{--NaCl--MgCl}_2$  (A–B–C) характеризуется одним квазиперитектическим  $Q_1^1$ :  $L + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{UCl}_3 + \text{R2}$  ( $L + C \rightarrow A + \text{R2}$ ) и двумя эвтектическими  $E_1$ :  $L \rightarrow \text{UCl}_3 + \text{R1} + \text{R2}$  ( $L \rightarrow A + \text{R1} + \text{R2}$ ) и  $E_2$ :  $L \rightarrow \text{UCl}_3 + \text{NaCl} + \text{R1}$  ( $L \rightarrow A + B + \text{R1}$ ) невариант-

ными превращениями (рис. 36). 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 ( $I = A, B, C, \text{R1}, \text{R2}$ ), семи двухфазных ( $A + B, A + C, A + \text{R1}, A + \text{R2}, B + \text{R1}, C + \text{R2}, \text{R1} + \text{R2}$ ) и трех трехфазных ( $A + C + \text{R2}, A + \text{R1} + \text{R2}, A + B + \text{R1}$ )

<sup>1</sup> 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].

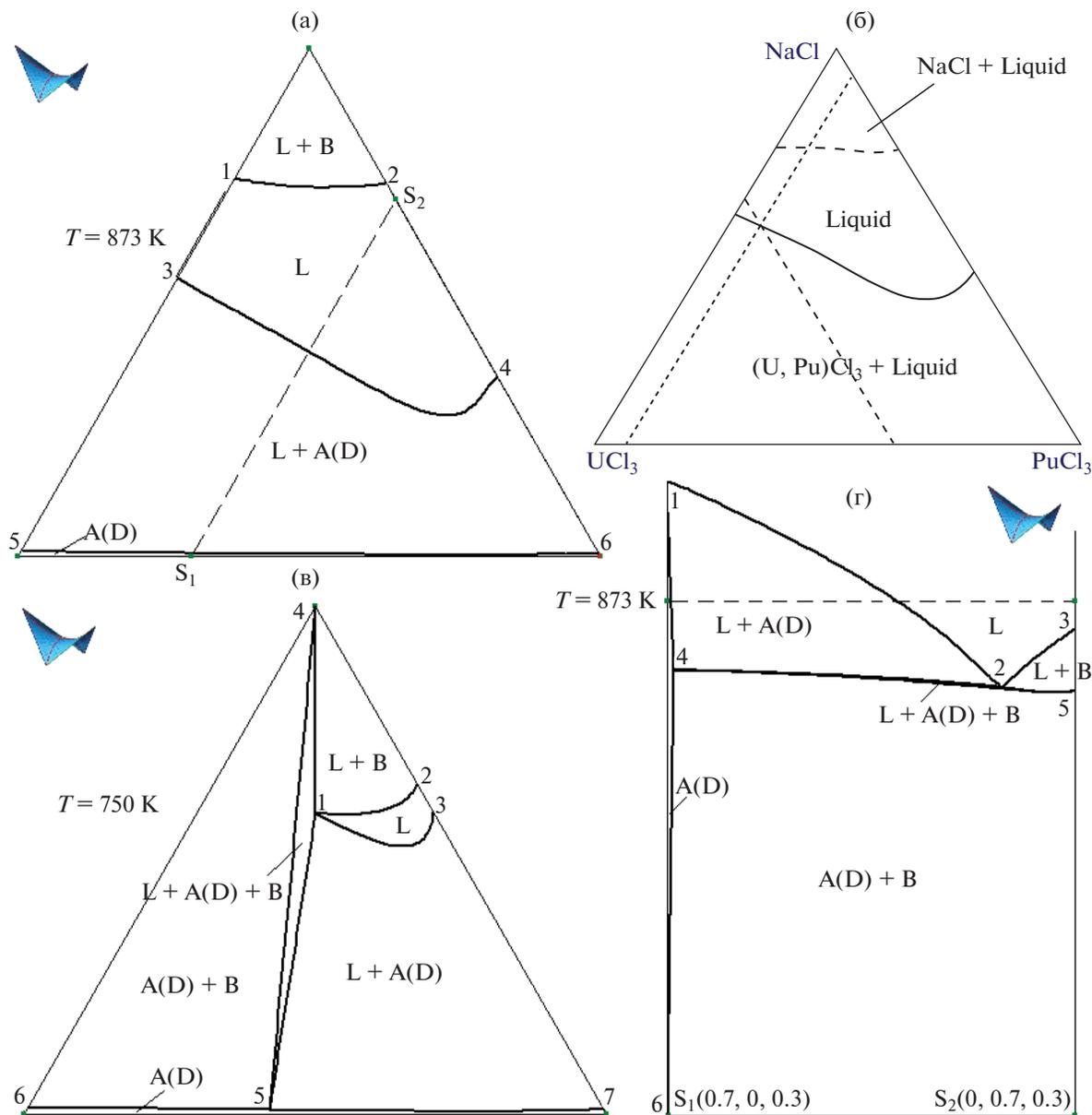


Рис. 2. Изотермические разрезы системы  $UCl_3-NaCl-PuCl_3$  (A–B–D):  $T = 873$  К (а) – воспроизводит термодинамически рассчитанный разрез [7] (б);  $T = 750$  К (в); политермический разрез  $z_1(PuCl_3) = 0.3$  (г).

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  $UCl_3-NaCl-MgCl_2$  (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.

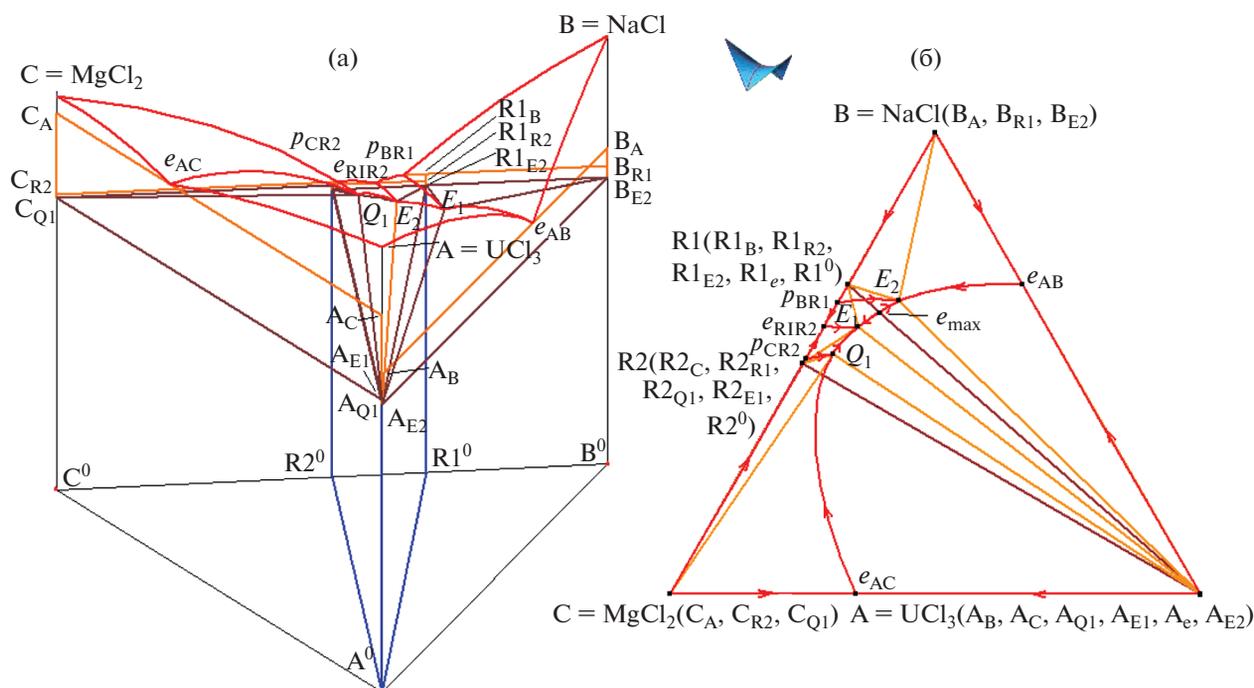


Рис. 3. Компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы  $\text{UCl}_3\text{-NaCl-MgCl}_2$  (A-B-C): проекции T-x-y (а) и x-y (б).

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  $E_3$ :  $L \rightarrow \text{NaCl} + \text{PuCl}_3 + \text{R1}$  ( $L \rightarrow \text{B} + \text{D} + \text{R1}$ ) и два квазиперитектических  $Q_2$ :  $L + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{R2}$  ( $L + \text{C} \rightarrow \text{D} + \text{R2}$ ) и  $Q_3$ :  $L + \text{R1} \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{R2}$  ( $L + \text{R1} \rightarrow \text{D} + \text{R2}$ ) превращения (рис. 4б).

Фазовое превращение на плоскости  $Q_3$  является вырожденным – точка  $Q_3$  в проекции лежит на линии  $\text{PuCl}_3\text{-R2}$  ( $\text{D} + \text{R2}$ ) (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 ( $L + \text{B}$ ,  $L + \text{C}$ ,  $L + \text{D}$ ,  $L + \text{R1}$ ,  $L + \text{R2}$ ,  $\text{D} + \text{R1}$ ,  $\text{D} + \text{R2}$ ) и 10 трехфазных ( $L + \text{B} + \text{D}$ ,  $L + \text{B} + \text{R1}$ ,  $L + \text{C} + \text{D}$ ,  $L + \text{C} + \text{R2}$ ,  $L + \text{D} + \text{R1}$ ,  $L + \text{D} + \text{R2}$ ,  $L + \text{R1} + \text{R2}$ ,  $\text{C} + \text{D} + \text{R2}$ ,  $\text{B} + \text{D} + \text{R1}$ ,  $\text{D} + \text{R1} + \text{R2}$ ) областей.

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

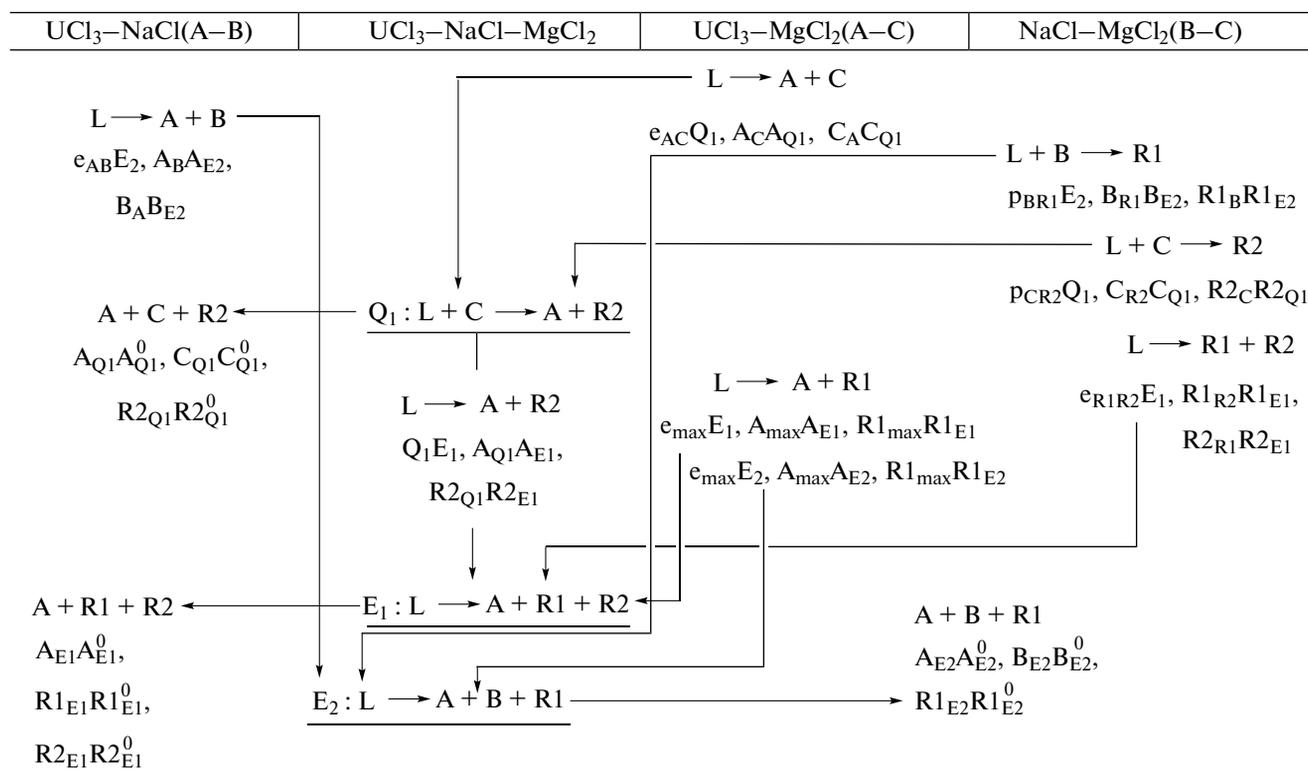
Схема фазовых реакций для четверной системы составлена по данным об ограничивающих тройных системах (табл. 2). На ее основе построена 4D-модель прототипа (рис. 5) фазовой диаграммы и далее 4D-модель фазовой диаграммы реальной системы  $\text{UCl}_3\text{-NaCl-MgCl}_2\text{-PuCl}_3$  (A-B-C-D) (рис. 6).

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

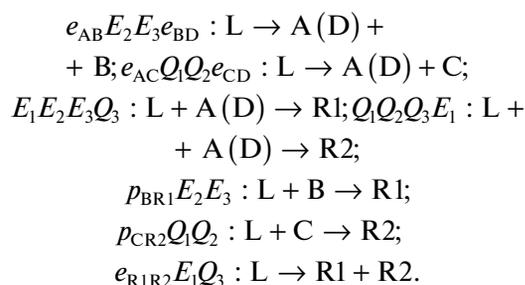
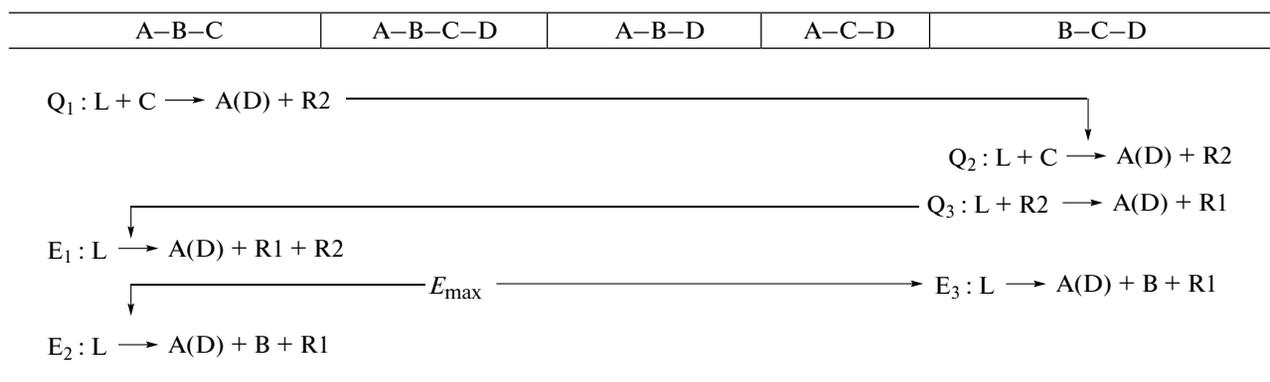
Согласно схеме фазовых реакций (табл. 2), в системе отсутствуют невариантные пятифазные превращения, а есть только три моновариантных превращения, которым на ликвидусе соответствуют линии  $Q_1Q_2$ ,  $E_1Q_3$  и  $E_2E_3$  с максимумом в точке  $E_{\text{max}}$ , по каждой из которых пересекаются три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

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

**Таблица 1.** Схема моно- и невариантных состояний системы  $UCl_3-NaCl-MgCl_2$  (A-B-C),  $T_{UCl_3(A)} > T_{NaCl(B)} > T_{MgCl_2(C)} > T_{eAC} > T_{eAB} > T_{pBR1} > T_{pCR2} > T_{eR1R2} > T_{Q1} > T_e > T_{E1} > T_{E2}$



**Таблица 2.** Схема фазовых реакций в системе  $UCl_3-NaCl-MgCl_2-PuCl_3$  (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-

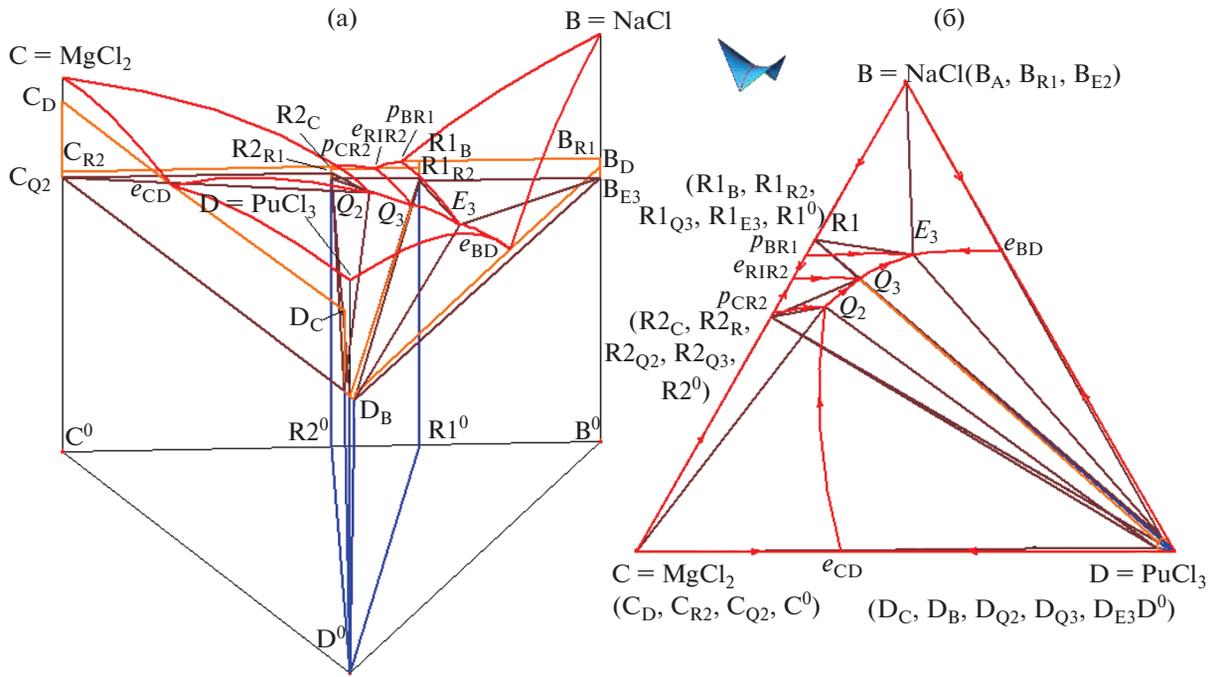


Рис. 4. Компьютерная 3D-модель фазовой диаграммы NaCl–MgCl<sub>2</sub>–PuCl<sub>3</sub> (B–C–D): проекции T–x–y (а) и x–y (б).

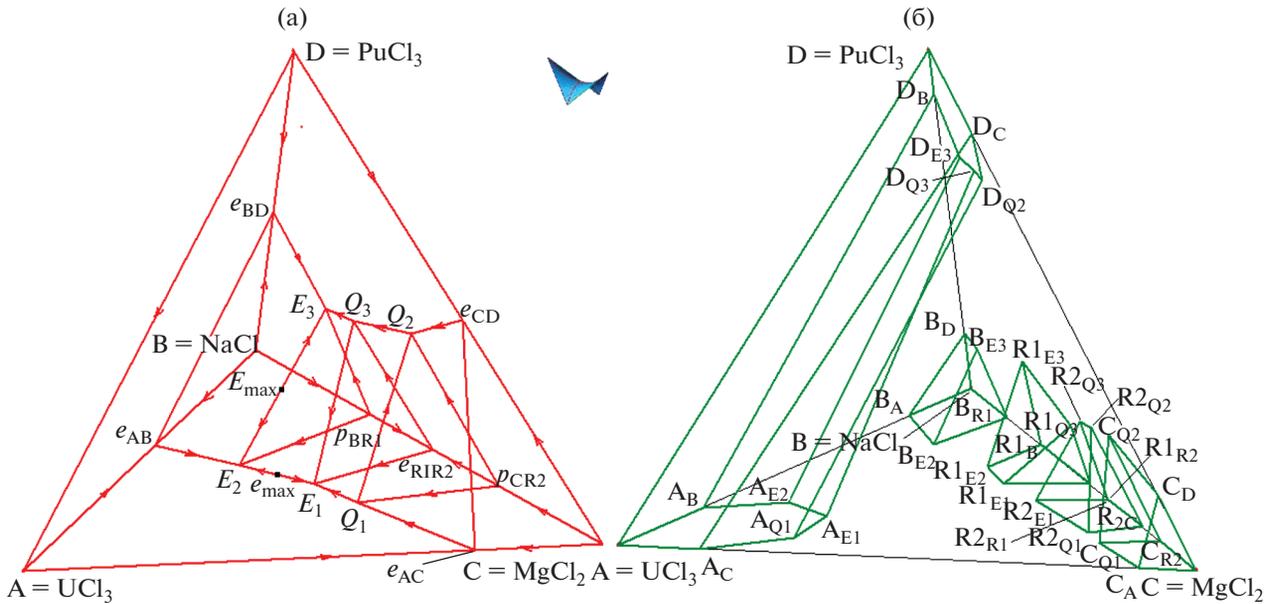


Рис. 5. Прототип гиперповерхностей ликвидуса (а) и солидуса (б) изобарной фазовой диаграммы UCl<sub>3</sub>–NaCl–MgCl<sub>2</sub>–PuCl<sub>3</sub> (A–B–C–D) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями NaMgCl<sub>3</sub> (R1) и Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub> (R2).

сти на солидусе. Например, поверхности  $e_{AB}E_2E_3e_{BD}$ , по которой пересекаются гиперповерхности ликвидуса A (D) и B (рис. 5а), соответствуют поверхности, принадлежащие гиперповерхностям солидуса A (D) и B:  $A_B A_{E_2} D_{E_3} D_B$  и  $B_A B_{E_2} B_{E_3} B_D$  (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-

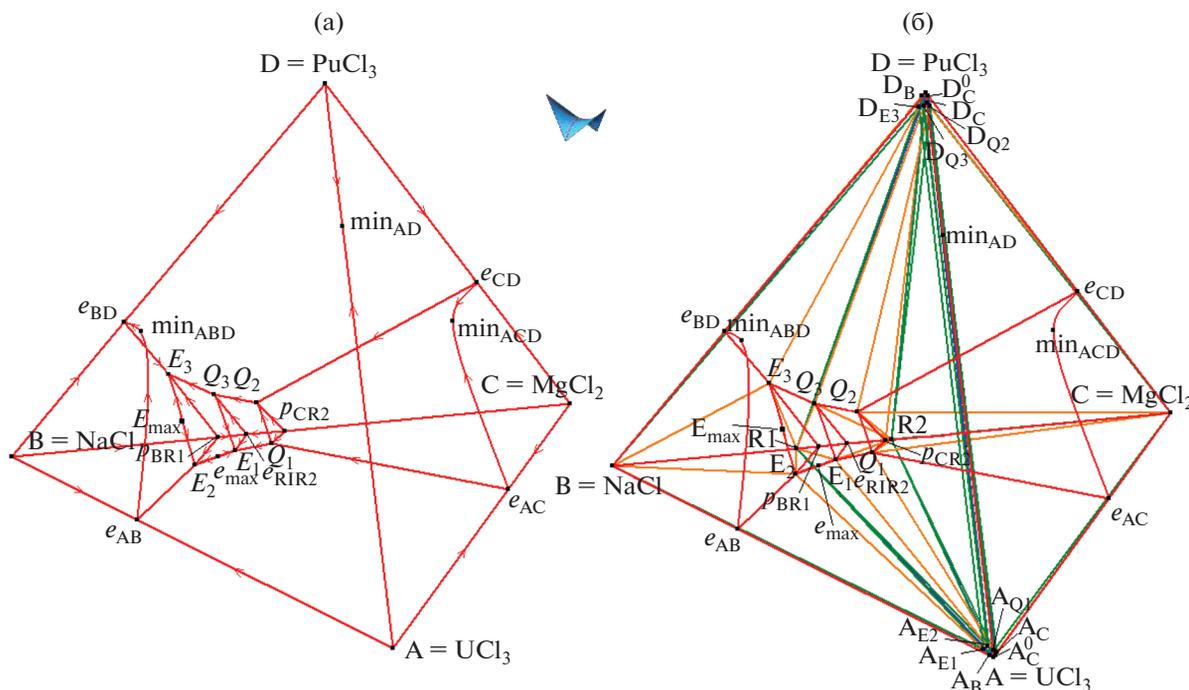


Рис. 6. Фазовая диаграмма  $UCl_3$ – $NaCl$ – $MgCl_2$ – $PuCl_3$  (A–B–C–D) с бинарными инконгруэнтно плавящимися соединениями  $NaMgCl_3$  (R1) и  $Na_2MgCl_4$  (R2): x–y–z-проекция гиперповерхностей ликвидуса (а); x–y–z-проекция всех гиперповерхностей (б).

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.

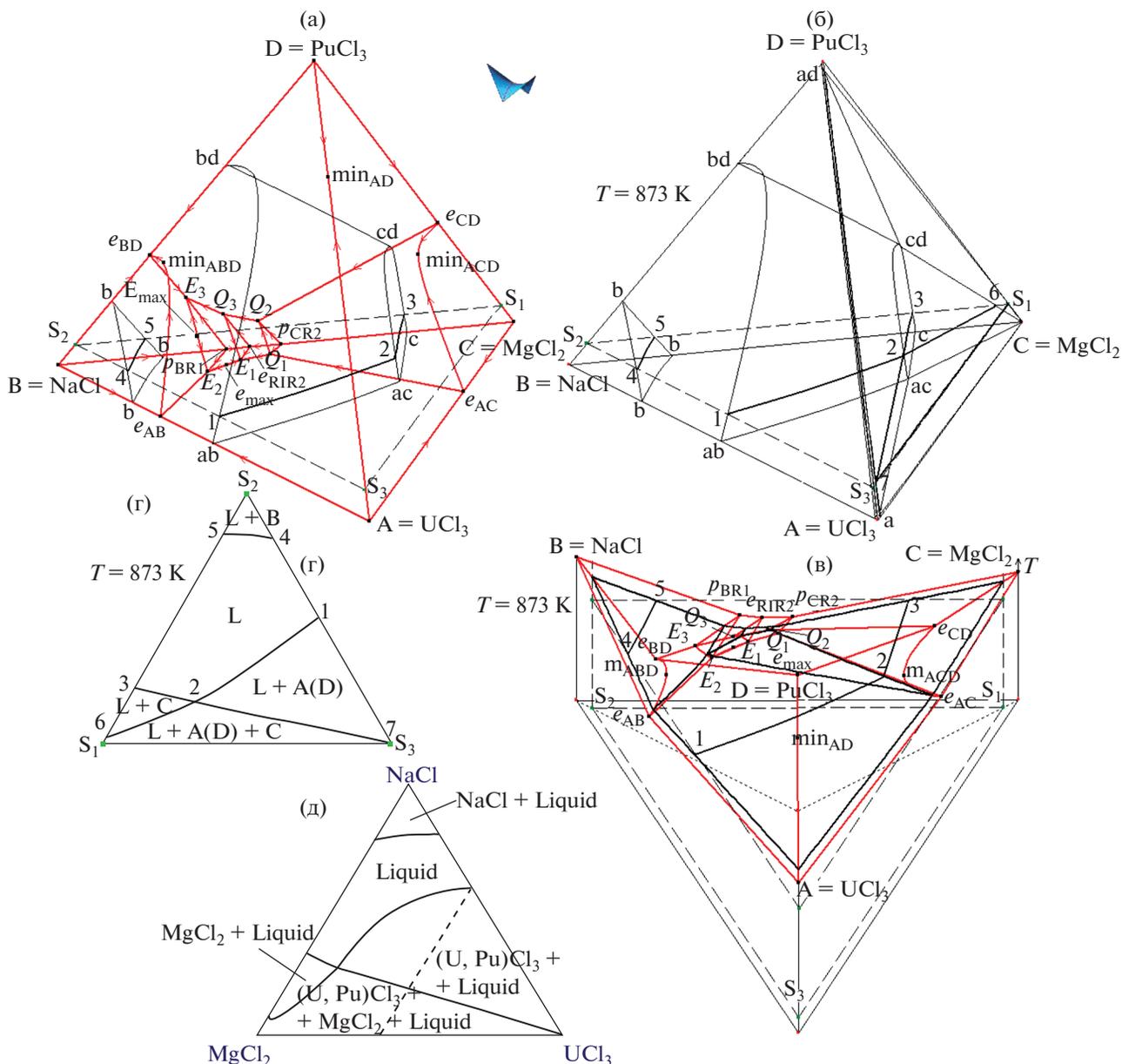
Каждые три из четырех линий становятся направляющими линейчатых гиперповерхностей с образующей плоскостью. В итоге формируются четыре линейчатые гиперповерхности, в границах которых заключена фазовая область  $L + A(D) + C + R2$ . Всего на фазовой диаграмме таких тетрад три. Они служат границами четырехфазных 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  $L + A(D) + B$ ,  $L + A(D) + C$ ,  $L + A(D) + R1$ ,  $L + A(D) + R2$ ,  $L + B + R1$ ,  $L + C + R2$ ,  $L + R1 + R2$  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  $UCl_3$ – $NaCl$ – $MgCl_2$ – $PuCl_3$*

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 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  $\text{PuCl}_3$ , 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  $\text{PuCl}_3$ . На изотермическом 3D-разрезе (рис. 7б) поверхности  $ab$ - $bd$ - $cd$ - $ac$ ,  $b$ - $b$ - $b$  и  $ac$ - $cd$ - $c$  отвечают сечениям гиперповерхностей ликвидуса  $\text{UCl}_3$  ( $\text{PuCl}_3$ ) (A (D)),  $\text{NaCl}$  (B) и  $\text{MgCl}_2$  (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.  $\text{PuCl}_3$  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  $\text{UCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{PuCl}_3$  (рис. 7г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены трехмерные (3D) компьютерные модели изобарных фазовых диаграмм  $\text{UCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{UCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{PuCl}_3$ ,  $\text{UCl}_3$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{PuCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{PuCl}_3$ .

Сконструирована четырехмерная (4D) компьютерная модель фазовой диаграммы  $\text{UCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{PuCl}_3$ .

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  $\text{UCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{PuCl}_3$  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  $\text{UCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{PuCl}_3$  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 госзаказом 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. *Mourovov A., Vokov 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., Луцьк 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.