Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. С. Трунин, А. В. Будкин, Е. Ю. Мощенская, О. Е. Моргунова, М. В. Климова,
Автоматизация математического моделирования характеристик невариантных
эвтектических точек трехкомпонентных систем методом Мартыновой–Сусарева,
Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки, 2004, выпуск 26, 159–164

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu193>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.85.183.62

26 апреля 2023 г., 12:38:35

Химическая физика

УДК 543.226:541.123.3

А.С. Трунин, А.В. Будкин, Е.Ю. Мощенская, О.Е. Моргунова, М.В. Климова

АВТОМАТИЗАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК НОНВАРИАНТНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ТОЧЕК ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МАРТЫНОВОЙ-СУСАРЕВА

Рассматривается проблема автоматизации трудоемкого процесса исследований многокомпонентных систем. Обсуждаются вопросы создания единого автоматизированного комплекса для исследования МКС и создания систем с регламентированными свойствами.

При выполнении научных исследований рутинные операции по сбору данных, проведению экспериментов и обработки полученных данных представляют собой наиболее трудоемкие этапы исследования. Роль науки же зачастую сводится лишь к обоснованию полученных результатов. В то же время большинство этих операций возможно описать языком математического моделирования и решить с помощью алгоритмов, которые впоследствии можно обобщить и распространить на другие задачи данного класса.

В настоящей работе рассматриваются проблемы оптимизации исследований многокомпонентных систем (МКС) с числом компонентов более трех. Решение данной задачи в настоящее время является наиболее значимой целью физико-химического анализа. Это связано с тем, что использование традиционных методов в изучении описанных МКС, к примеру, визуально - политермического метода (ВПМ), является неэффективным в настоящее время, так как требует существенных затрат времени. Данное требование не всегда можно удовлетворить в век высоких скоростей, технологий и конкуренции.

Для оптимизации процесса изучения МКС разработана [1] комплексная методология исследования многокомпонентных систем (КМИМС), использование которой совместно с компьютерными технологиями приводит к значительному уменьшению временных затрат на исследование данных систем. Данный «симбиоз» заметно упрощает технологию исследований, практически, исключая из нее такие трудоемкие этапы, как сбор информации по элементам ограничения, расчеты составов эвтектик, моделированию древа фаз.

Совместное использование КМИМС и основанного на ней программного обеспечения позволяет свести экспериментальную часть исследований к минимуму экспериментов, путем замены всех остальных этапов математическим моделированием.

В соответствии с общим алгоритмом исследования МКС особое значение приобретает вопрос моделирования фазового комплекса систем с разнообразными видами химического взаимодействия: наличием реакций обмена, комплексообразования, твердых растворов с учетом взаимного влияния и их взаимодействия. Одним из важных этапов исследования МКС является процедура дифференциации исходного полиэдра составов, что позволяет априорно выявить топологическую структуру системы с учетом морфологии элементов ограничения и химического взаимодействия компонентов системы.

Моделирование древа фаз предполагает реализацию нижеследующих этапов [1].

1 этап. Нанесение на «развертку» полиэдра составов (рис. 1) элементов ограничения - двухкомпонентных систем и секущих стабильных диагоналей и адиагоналей с учетом термохимических реакций обмена и ком-

Р и с. 1. Треугольник Гиббса с нанесенными параметрами трехкомпонентной системы: компоненты системы, производные и точки двойных эвтектик

плексообразования. Составление на основе дифференциации элементов ограничения матрицы инцидентий: стабильное сечение обозначается - "1", а нестабильное - "0". Решение матрицы - разбиение исходного комплекса на фазовые единичные блоки (ФЕБы). Построение древа фаз как взаимосвязь ФЕБов через отношения смежностей.

2 этап. Выбор секущего стабильного треугольника и моделирование в нём характеристик эвтектики методом Мартыновой – Сусарева [2] по данным об элементах ограничения.

Второй этап исследований МКС имеет свои особенности. Выбор секущего треугольника обусловлен меньшим числом солей – (три) по сравнению с ФЕБами (четыре), отсутствием гигроскопичных, двойных солей и возможностью подтверждения всего (или части древа) фаз. Процесс экспериментального исследования характеристик эвтектик многокомпонентных систем с числом компонентов 3 и более требует больших временных затрат и использования специального экспериментального оборудования. В работе [2] был предложен новый метод расчета характеристик эвтектики МКС, который основывается на вычислении состава и температуры эвтектики с использованием данных о бинарных системах, образующих данный сплав. Преимуществом метода является уменьшение затрат на исследования, т.к. осуществляется моделирование характеристик эвтектики. При этом в случае установления корректности метода Мартыновой – Сусарева представляется возможным осуществлять минимизирование исследований, сводя их к единственному эксперименту. В данном случае достаточным может являться получение квазисимметричного пика термограммы эвтектики, свидетельствующее о единственном фазовом переходе, относящемся к эвтектическому. В случае, если термограмма имеет наложение двух или трех пиков, то необходимо экспериментальное уточнение состава эвтектики, например, одним из методов, описанных в [1]: визуально-политермическим, проекционно – термографическим методом Космынина (ПТГМК) или калориметрическим методом Космынина (КМК).

На основании предложенного метода [2] нами был составлен алгоритм расчета состава и температуры эвтектического сплава тройных систем [5]. Для расчетов необходимо знать температуры плавления каждого компонента (в °К), температуры эвтектик двухкомпонентных систем ограничения, образующих тройную, а также содержание компонентов в двойных системах (в мол. долях). Изложим порядок вычислений алгоритма.

1. Вычисляются производные, характеризующие разделяющее действие компонента i относительно системы $j-k$ (для всех $i \neq j \neq k$; $i, j, k = 1, 3$) в изобарических условиях. В работе [2] данные производные вычисляются с использованием перенумерации компонентов, что несколько затрудняет вычисления (рис.1). Для удобства в созданном алгоритме нами была введена единая формула для вычислений производных :

$$A_i^{i-j} = \frac{2,3}{X_j^{i-j}} \times \lg \frac{T_i^o \times X_i^{i-j}}{T_o^{i-j}},$$

где X_j^{i-j} и X_i^{i-j} – молярные доли компонентов i, j в бинарной системе $i-j$; T_i^o - температура плавления компонента i ; T_o^{i-j} – температура эвтектики системы $i-j$.

Вычисляется устойчивость складки по отношению к отклонению ее хода от соответствующей ей секущей концентрационного треугольника (для секущих, соответствующим каждому из компонентов) :

$$\text{Складка } K_1 - e_{2,3}: P(1) = |(A_2^{1-2} - A_3^{1-3}) * (A_2^{2-3} + A_3^{2-3})|;$$

$$\text{Складка } K_2 - e_{1,3}: P(2) = |(A_3^{2-3} - A_1^{1-2}) * (A_1^{1-3} + A_3^{1-3})|;$$

$$\text{Складка } K_3 - e_{1,2}: P(3) = |(A_1^{1-3} - A_2^{2-3}) * (A_1^{1-2} + A_2^{1-2})|.$$

Чем меньше значение $P(i)$, тем устойчивее складка, соответствующая i -тому компоненту.

2. Далее расчеты ведутся в зависимости от значения минимального $P(i)$. В работе [2] предлагается делать выбор дальнейших расчетов в зависимости от значений минимального и максимального $P(i)$. При этом составляется 4 неравенства, которые определяют отношение исследуемой системы к одной из 4 групп:

$$1 \text{ группа: } P_{\min} < 0.15 \text{ и } P_{\max} < 1.10; \quad 2 \text{ группа: } P_{\min} < 0.15 \text{ и } P_{\max} \geq 1.10;$$

$$3 \text{ группа: } P_{\min} \geq 0.15 \text{ и } P_{\max} < 1.10; \quad 4 \text{ группа: } P_{\min} \geq 0.15 \text{ и } P_{\max} \geq 1.10.$$

Однако в дальнейших расчетах компоненты 1-й и 2-й групп и компоненты 3-й и 4-й групп объединяются в две большие группы и расчеты фактически ведутся в зависимости от значения $P_{\min}$ (данная ситуация была исправлена в работах [3], [4]).

2.1. Если $\Pi_{min} < 0.15$, то, в зависимости от положения двух наиболее устойчивых складок, состав тройной эвтектики определяется по формулам, представленным в табл. 1 (X_1, X_2, X_3 – мольные доли компонентов в тройной эвтектике, на треугольниках Гиббса прямыми обозначены устойчивые складки, латинскими буквами – концентрации веществ в двойных системах) :

Т а б л и ц а 1

Расчет состава эвтектической точки тройной системы в зависимости от расположения наиболее устойчивых складок

$\begin{cases} a = X_2^{1-2}; & b = X_1^{1-2}; \\ c = X_3^{2-3}; & d = X_2^{2-3}; \end{cases}$ $\begin{cases} \frac{X_1}{X_2} = \frac{a}{b}; \\ \frac{X_3}{X_2} = \frac{c}{d}; \\ X_1 + X_2 + X_3 = 1 \end{cases}$ $\begin{cases} X_1 = \frac{b*d}{a*c + b*d + a*d}; \\ X_2 = \frac{a*d}{a*c + b*d + a*d}; \\ X_3 = \frac{a*c}{a*c + b*d + a*d} \end{cases}$	$\begin{cases} a = X_3^{1-3}; & b = X_1^{1-3}; \\ c = X_3^{2-3}; & d = X_2^{2-3}; \end{cases}$ $\begin{cases} \frac{X_1}{X_3} = \frac{b}{a}; \\ \frac{X_3}{X_2} = \frac{c}{d}; \\ X_1 + X_2 + X_3 = 1 \end{cases}$ $\begin{cases} X_1 = \frac{b*c}{a*c + b*c + a*d}; \\ X_2 = \frac{a*d}{a*c + b*c + a*d}; \\ X_3 = \frac{a*c}{a*c + b*c + a*d} \end{cases}$	$\begin{cases} a = X_2^{1-2}; & b = X_1^{1-2}; \\ c = X_3^{1-3}; & d = X_1^{1-3}; \end{cases}$ $\begin{cases} \frac{X_1}{X_2} = \frac{b}{a}; \\ \frac{X_3}{X_1} = \frac{c}{d}; \\ X_1 + X_2 + X_3 = 1 \end{cases}$ $\begin{cases} X_1 = \frac{b*d}{a*d + b*c + b*d}; \\ X_2 = \frac{a*d}{a*d + b*c + b*d}; \\ X_3 = \frac{b*c}{a*d + b*c + b*d} \end{cases}$

2.2. Если $\Pi_{min} \geq 0.15$, то в зависимости от расположения наиболее устойчивой складки состав эвтектического сплава вычисляется из соотношения

$$\Delta X_i^{i-j-k} = (T_i^o - T_9^{j-k}) * \left(\frac{\Delta X_i^{i-j} * X_j^{j-k}}{T_i^o - T_j^o} + \frac{\Delta X_i^{i-k} * X_k^{j-k}}{T_i^o - T_k^o} \right),$$

где $X_i = |0.5 - \Delta X_i^{i-j-k}|$; $X_j = (1 - X_i) * X_j^{j-k}$; $X_k = (1 - X_i) * X_k^{j-k}$; T_i^o – температура плавления компонента, соответствующего наиболее устойчивой складке; T_9^{j-k} – температура эвтектики, из которой выходит наиболее устойчивая складка; $\Delta X_i^{i-j(i-k)}$ – отклонение содержания компонента, соответствующего наиболее устойчивой складке, в двойных системах с его участием от 0.5: $\Delta X_i^{i-j(i-k)} = |0.5 - X_i^{i-j(i-k)}|$.

3. Вычисляется температура тройной эвтектики (для ее оценки используется расчетный состав тройной эвтектики) :

$$T_9^{1-2-3} = T_i^o - \frac{1 - X_i}{1 - X_i^{i-k}} * (T_i^o - T_9^{i-k}),$$

где T_i^o и T_9^{i-k} – абсолютные температуры плавления компонента i и наиболее легкоплавкая бинарная эвтектика с его участием; X_i и X_i^{i-k} – содержание компонента i в тройной и указанной бинарной эвтектиках. Выбор компонента i зависит от расположения на концентрационном треугольнике таких элементов, как наиболее тугоплавкий элемент, наиболее легкоплавкая бинарная эвтектика и секущая, соответствующая наиболее устойчивой складке (рис.2)

Р и с. 2. Варианты расположения наиболее тугоплавкого элемента, наиболее легкоплавкой бинарной эвтектики и секущей, соответствующей наиболее устойчивой складке

Схемы на рис. 2 соответствуют:

- 1) наиболее тугоплавкий элемент и наиболее легкоплавкая бинарная эвтектика противостоят друг другу, а секущая, отвечающая наиболее устойчивой складке, соединяет их – расчет ведется по компоненту, имеющему промежуточную температуру плавления;
- 2) наиболее тугоплавкий элемент и наиболее легкоплавкая бинарная эвтектика лежат на одной стороне концентрационного треугольника, указанная секущая выходит из данной эвтектики – расчет ведется по наиболее тугоплавкому компоненту;
- 3) наиболее тугоплавкий элемент и наиболее легкоплавкая бинарная эвтектика противостоят друг другу, указанная секущая разделяет их – расчет ведется по самому легкоплавкому компоненту;
- 4) наиболее тугоплавкий элемент и наиболее легкоплавкая бинарная эвтектика лежат на одной стороне концентрационного треугольника, указанная секущая не связана с данной эвтектикой – расчет производится по всем трем компонентам, температура плавления тройной эвтектики принимается равной среднему арифметическому двух наиболее близких между собой величин.

Несмотря на использование представленных методологий исследования МКС, данный процесс довольно трудоемок: время на исследование одной системы варьировалось от нескольких десятков часов (системы с числом компонентов меньше трех и тройные невязимные системы) до нескольких дней. Так как предложенные методы представляют собой довольно четко изложенные алгоритмы исследований, то вполне естественным следующим шагом была автоматизация исследований с помощью привлечения вычислительных мощностей компьютеров. К настоящему моменту сращивание разработанных алгоритмов и информационных технологий можно разделить на два тематически завершенных этапа.

1 этап. Была разработана компьютерная версия комплексной методологии исследования многокомпонентных систем, позволяющая на несколько порядков снижать трудоемкость изучения многокомпонентных объектов. Также был разработан и апробирован блок программ для ПЭВМ, позволяющий автоматизировать одну из важнейших процедур исследования многокомпонентных объектов – дифференциацию – разбиение исходного фазового комплекса – полиэдра составов на фазовые единичные блоки и построение древа фаз как сингулярных, так и несингулярных МКС.[5] В программе использованы возможности теории графов применительно к дифференциации несингулярных систем, число которых во много раз превышает число сингулярных.

2 этап. На основании алгоритма [5] на языке на языке Turbo Pascal 7.0 была написана программа «Эвтектический калькулятор»[6]. Минимальные системные требования программы: компьютер с процессором 386DX, 4Mb ОЗУ и видеоадаптером VGA; рабочая среда – ОС MS-DOS.

Для реализации расчетов необходимо знать температуры плавления компонентов, образующих тройную систему, характеристики эвтектик двойных систем (температуру и состав), которые вводятся в разработанную нами программу. Несмотря на то, что алгоритм предполагает использование температуры в °K и мольных долей компонентов, программой предусматривается автоматический пересчет исходных данных в °C, а составов эквивалентных или весовых процентов в требуемые единицы.

Результатом работы программы является автоматизированный расчет характеристик невариантных точек системы: температуры эвтектики (в °K) и состав эвтектики (в мол. %). Графически на концентрационном треугольнике изображается наиболее вероятная область расположения точки эвтектики, как правило, в эквивалентных процентах.

Затраты на расчет (без ввода данных о системе пользователем) даже на минимально требуемом оборудовании не превышает 1 – 2 сек. В конечном счете, даже неопытный пользователь ПК способен получить результат об интересующей его системе менее, чем за 3 минуты (с учетом ввода данных и проверки верности введенной информации). Валидность программы

проверялась на изученных ранее системах, в том числе системах, исследованных непосредственно авторами метода Мартыновой – Сусарева [2], а также на системах, ранее неоднократно исследованных независимо рядом авторов методами физико-химического анализа – не только визуально-политермическим, но и проекционно-термографическим. Эти данные обобщены в работе [1]. Данные результаты подтверждают адекватность использования информационных технологий в ФХА. Разработанная программа позволяет не только существенно ускорить время расчётов и моделирование характеристик тройных эвтектик по данным об элементах ограничения, но и свести на нет большое количество ошибок, допускаемых исследователями, что было неоднократно отмечено на практике и являлось, в свою очередь, источником ошибок последующего эксперимента.

Рассмотрим результаты тестирования программы. С помощью разработанной программы был произведен расчет более чем 100 простых трехкомпонентных систем, описанных в работах [2-4], а также расчет нескольких взаимных четырехкомпонентных систем, ранее не исследованных [8-12]. Все результаты произведенных расчетов хорошо согласовались с данными об исследованных системах и результатами проведенных экспериментов.

В качестве примера на рис.3 и 4 и в табл. 2 и 3 представлены примеры расчета трехкомпонентной системы Ca, Na, Pb || Cl, описанной в [2]. Все результаты имеют вид рабочего экрана программы для расчета эвтектической неинвариантной точки трехкомпонентных систем.

Т а б л и ц а 2

Исходные данные по системе Ca, Na, Pb || Cl

Элементы ограничения системы	Температура плавления соли, К	Двойные системы	Температура эвтектики, К	Содержание элементов в двойной системе, % мол.
CaCl ₂	1045	CaCl ₂ -NaCl	767	X(CaCl ₂)=53
NaCl	1073	NaCl-PbCl ₂	687	X(NaCl)=27
PbCl ₂	769	PbCl ₂ -CaCl ₂	740	X(PbCl ₂)=83

Т а б л и ц а 3

Результаты программного расчета характеристик неинвариантной эвтектической точки системы Ca, Na, Pb || Cl

Параметры	Температура плавления тройной эвтектики, К	Содержание компонентов в тройной эвтектике, % мол		
		CaCl ₂	NaCl	PbCl ₂
Результаты, полученные с помощью программы	663,3	13	23,5	63,5
Справочные данные	664	17,8	25,2	57

Полученные результаты имеют хорошую сходимость с истинными значениями: относительная ошибка по температуре составляет 0,1%, а среднеквадратичная ошибка по составам – 2,75%. Такая точность безусловно является главным доказательством валидности работы программы и использования алгоритма Мартыновой - Сусарева для расчета характеристик невариантных эвтектических точек тройных систем, а также характеристик стабильных секущих треугольников для взаимных систем с числом компонентов до 5.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Трунин А.С.* Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ, 1997. 308 с.
2. *Мартынова Н.С.* Изучение эвтектических свойств и явлений комплексообразования в тройных солевых смесях на примере систем $UCl_4 - KCl - NaCl$ и $UCl_4 - UO_2 - KCl$. Ленинград: ЛенГУ, 1968. 156 с.
3. *Темирбулатова О.В.* Фазовые равновесия в системах из галогенидов, вольфраматов щелочных и щелочно-земельных металлов. Дисс. ... канд. хим. наук. Самара: СамГТУ, 1992. 192 с.
4. *Ефимова Г.А.* Термодинамическое исследование эвтектических и азеотропных свойств тройных систем, образованных бензолом и циклогексаном с 1,4 – диоксаном, а также третичным амиловым и бутиловыми спиртами. Дисс. ... канд. хим. наук. Куйбышев, КИТИ, 1976. 143 с.
5. *Трунин А.С., Будкин А.В., Мощенская Е.Ю.* Алгоритм расчета состава и температуры эвтектики тройных систем./ Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конф. молодых учёных. Части 1-3. Самара. 2003. С.19
6. *Трунин А.С., Будкин А.В., Мощенская Е.Ю.* Компьютерные технологии в физико – химическом анализе. Программа «Эвтектический калькулятор»./ Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конф. молодых учёных. Ч. 9. Самара. 2003. С. 48
7. *Трунин А.С., Беленов М.Ю., Лосева М.А., Лукиных В.А., Еремеев Е.А., Сечной В.А.* Программы для исследования многокомпонентных систем / Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №990649. Зарегистрировано 08.09.1999
8. *Трунин А.С., Будкин А.В., Климова М.В., Горбачев С.В., Суринский К.Д.* Моделирование и идентификация древа фаз четырехкомпонентной взаимной системы $K, Ca // F, Cl, MoO_4$ ./ Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конф. молодых учёных. Ч. 9. Самара. 2003. С. 71
9. *Трунин А.С., Будкин А.В., Климова М.В., Лосева М.А., Горбачев С.В., Суринский К.Д., Ситникова Е.В.* Моделирование и идентификация древа фаз четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K // F, Cl, MoO_4$ ./ Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конф. молодых учёных. Ч. 9. Самара. 2003. С. 67
10. *Трунин А.С., Будкин А.В., Горбачев С.В., Ситникова Е.В., Климова М.В., Суринский К.Д.* Идеология моделирования древ фаз четверных взаимных систем и её реализация./ Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конф. молодых учёных. Ч. 9. Самара. 2003. С. 50.
11. *Трунин А.С., Будкин А.В., Климова М.В., Зайцева А.Ю.* Моделирование и идентификация древа фаз четырехкомпонентной взаимной системы $Na, Ca, Ba // Cl, WO_4$ ./ Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конф. молодых учёных. Ч. 9. Самара. 2003. С. 54.
12. *Трунин А.С., Будкин А.В., Климова М.В., Горбачев С.В., Носикова А.А.* Моделирование и идентификация древа фаз четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K, Ca // Cl, WO_4$ ./ Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конф. молодых учёных. Ч. 9. Самара. 2003. С. 63.

Поступила 22.12.2003 г.