Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. С. Трунин, М. В. Климова, О. Е. Моргунова, А. В. Чуваков, Н. В. Котляров,
А. В. Будкин, Древо фаз системы Ca , $\text{Ba}\|\text{F}$, Cl , MoO_4 , *Вестн. Сам. гос. техн.
ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 27, 52–56

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu272>

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: 54.198.67.100

26 апреля 2023 г., 10:32:32

Химическая физика

УДК 543.226:541.123.7

А.С. Трунин, М.В. Климова, О.Е. Моргунова, А.В. Чуваков, Н.В. Котляров, А.В. Будкин

ДРЕВО ФАЗ СИСТЕМЫ Ca , $\text{Ba} \parallel \text{F}$, Cl , MoO_4

Разработана компьютерная версия комплексной методологии исследования многокомпонентных систем, позволяющая на несколько порядков снизить трудоемкость изучения многокомпонентных объектов. С её использованием для системы Ca , $\text{Ba} \parallel \text{F}$, Cl , MoO_4 построена модель древа фаз.

Разработана компьютерная версия комплексной методологии исследования многокомпонентных систем (КМИМС) [1], общий алгоритм которой (табл. 1) формализует многочислен- ные процедуры топологического анализа многокомпонентных систем (МКС), а эксперимент

Т а б л и ц а 1
Общий алгоритм комплексной методологии
исследования многокомпонентных систем [1]

Уровень	Содержание уровня
0.	Нулевой информационный уровень - база данных
0.1.	Обзор литературы и патентный поиск
0.2.	Формирование систем на основе патентного поиска и обзора литературы
0.3.	Прогнозирование свойств перспективных систем
0.4.	Формирование баз данных и ранжирование их по свойствам
0.5.	Совокупность систем, подлежащих исследованию
0.6.	Кодирование информации по системам на чертежах комплексных разверток
1.0.	Первый информационный уровень - качественное описание системы
1.1.	Дифференциация системы на ФЕБы и формирование древа фаз
1.2.	Выявление типа невариантных точек, формирование древа кристаллизации
1.3.	Описание химического взаимодействия в системе
2.0.	Второй информационный уровень - количественное описание системы
2.1.	Определение характеристик невариантных равновесий
2.2.	Определение характеристик моновариантных равновесий
2.3.	Определение характеристик поливариантных равновесий

" [10]; "Дифференциация" [11]; "Расчет невариантных точек", объединенных в единый комплекс [12].

Нулевой информационный уровень. Электронная версия программы "База данных систем" [11] имеет: 1) характеристики однокомпонентных систем (температура плавления, энталь-

является уточняющей и подтверждающей процедурой. Благодаря этому на несколько порядков ускоряется разработка композиций с регламентированными свойствами (КРС). Последнее обстоятельство делает, в свою очередь, конкурентоспособным разработку новых материалов и их патентование, что важно в современных рыночных условиях.

Основы теории триангуляции сингулярных систем разработаны Н.С. Курнаковым [2], а ее развитие и обобщение рассмотрено в [3-5].

Новым этапом в химии реальных (как сингулярных, так и несингулярных) МКС является решение новых теоретических положений топологии. В [1] введены понятия - фазового единичного блока (ФЕБа) и дифференциации многокомпонентных несингулярных систем. Процедура заключается в разбиении полиэдра составов на совокупность взаимосвязанных ФЕБов. ФЕБ как единичная составляющая - концентрационная область системы, продуктами кристаллизации которой в момент исчезновения жидкости являются фазы, однозначные индивидуальным веществам, образующим блок, или твердым растворам на их основе. Методы дифференциации несингулярных систем обобщены в [1, 6-9]

Осуществлена разработка электронных версий трех главных модулей автоматизированного рабочего места (АРМ) химика-исследователя КМИМС [1]: "База данных

пии, молекулярные массы) [13], данные по невариантным точкам двух- и трёхкомпонентных систем [14-19], дополненные собственными исследованиями [1]; 2) ранжирование энтальпий плавления и температур веществ и сплавов, представленных в градусах Кельвина и стоградусной шкалы; 3) пересчет составов и заполнение базы данных в различных видах концентрации с автоматическим пересчетом в эквивалентные доли; 4) на панелях двух- и более компонентных систем представлены элементы ограничения и графический вид систем; 5) предусмотрены возможности редактирования неправильно введенных данных, дополнение и удаление материала; 6) подпрограмма дифференциаторов включает индивидуальные соли, полюса двойных соединений конгруэнтного и инконгруэнтного плавления, а также дифференциаторы большей мерности - псевдобинарные системы и стабильные сечения; осуществлен расчет величин энтальпий образования реакций обмена для классификации и дифференциации взаимных систем систем в соответствии с [20]; 7) - в результате операции ранжирования по энтальпиям и температурам плавления (в градусах Кельвина и стоградусной шкалы) индивидуальных веществ и их смесей можно выбирать ряды потенциально энергоемких систем.

Кодирование информации по дифференциации трехкомпонентных элементов ограничения производится на плоских двухмерных развертках (рис. 1)

Первый информационный уровень. В работе рассматриваются основные этапы автоматизированной системы дифференциации на примере построение древа фаз четверной взаимной системы.

На основании дифференциации трехкомпонентных элементов ограничения (рис. 1), составляется матрица инцидентов (смежности) приведенная в таблице 2 [3-5, 7-9].

При этом полюса индивидуальных солей и их соединений образуют в матрице строки и столбцы, обозначенные "Xi". Стабильное сечение обозначается как "1", а нестабильное - "0". Полученная таким образом матрица представляет собой набор строк и столбцов из "1" и "0".

Р и с. 1. Дифференциация элементов ограничения четырехкомпонентной взаимной системы

Т а б л и ц а 2

Матрица инцидентов (смежности) четверной взаимной системы Na,K,Ca // F,Cl

Вещество	X_i/X_j	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9
CaF ₂	X_1	1	1	0	1	1	1	1	0	1
BaF ₂	X_2		1	0	0	0	1	0	0	1
CaCl ₂	X_3			1	0	1	0	1	1	0
BaCl ₂	X_4				1	1	1	1	1	1
CaMoO ₄	X_5					1	1	1	1	0
BaMoO ₄	X_6						1	0	0	1
D ₁ (CaF ₂ •CaCl ₂)	X_7							1	1	0
D ₂ (CaCl ₂ •BaCl ₂)	X_8								1	0
D ₃ (BaF ₂ •BaCl ₂)	X_9									1

На основании матрицы инцидентов составляется логическое уравнение - общее произведение всех полученных сумм несмежных вершин [3-5]:

$$(X_1+X_3X_8)(X_2+X_3X_4X_5X_7X_8)(X_3+X_4X_6X_9)(X_5+X_9)(X_6+X_7X_8)(X_7+X_9)(X_8+X_9). \quad (1)$$

Логическое уравнение решается на основании законов булевой алгебры с учетом закона поглощения [4]. В результате получается произведение символов вершин, отвечающих стабильным ячейкам - фазовым единичным блокам (ФЕБам):

$$\begin{aligned} \text{I} & \quad X_4X_5X_7X_8 & \text{BaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{D}_1 - \text{D}_2; \\ \text{II} & \quad X_3X_5X_7X_8 & \text{CaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{D}_1 - \text{D}_2; \end{aligned}$$

III	$X_1X_4X_6X_9$	$\text{CaF}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{BaMoO}_4 - D_3$;	(2)
IV	$X_1X_4X_5X_7$	$\text{CaF}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - D_1$;	
Y	$X_1X_4X_5X_6$	$\text{CaF}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{BaMoO}_4$;	
YI	$X_1X_2X_6X_9$	$\text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4 - D_3$.	

Древо фаз формируется на основании набора ФЕБов (2). Оно представляет собой совокупность ФЕБов, соединенных через отношения смежностей (общие гиперграни мерностью на единицу меньше, чем исходные ФЕБы):

$$3,5,7,8-(5,7,8)-4,5,7,8-(4,5,7)-1,4,5,7-(1,4,5)-1,4,5,6-(1,4,6)-1,4,6,9-(1,6,9)-1,2,6,9 \quad (3)$$

Р и с. 2. Схема расчёта эвтектики по данным об элементах ограничения

Из (3) видно, что модель древа фаз - линейная.

Производим выбор секущего стабильного треугольника (1 – 4 – 5): $\text{CaF}_2\text{-BaCl}_2\text{- CaMoO}_4$ (рис.2) и моделируем в нём характеристики эвтектики, методом Мартыновой – Сусарева [21], по данным об элементах ограничения. Для реализации алгоритма [10] разработана программа “Эвтектический калькулятор” [11] с целью автоматизации расчета невариантной точки. Выбор секущего треугольника обусловлен меньшим числом солей по сравнению с ФЕБами, отсутствием гигроскопичных, двойных солей и возможностью подтверждения всего или части древа фаз. Данные расчета характеристики тройной эвтектики системы

$\text{CaF}_2\text{-BaCl}_2\text{- CaMoO}_4$ (рис.2) с помощью программы [11] и представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Характеристики тройной эвтектики системы $\text{CaF}_2\text{-BaCl}_2\text{- CaMoO}_4$ по данным расчёта и эксперимента

Температура Эвтектики, °С (расчет)	Температура эвтектики, °С (данные ДТА)	Относительная ошибка по Температуре, %	Состав эвтектического сплава, мол% (расчёт)		
			CaF_2	BaCl_2	CaMoO_4
727	730	1,03	16,4	51,8	31,8

Идентификация модели дифференциации системы осуществляется методом РФА фазового состава того или иного стабильного сечения, соединяющего два смежных ФЕБа (рис.3). Оно

Р и с.3. Призма составов системы с секущим треугольником 1 – 4 – 5; $\text{CaF}_2\text{-BaCl}_2\text{- CaMoO}_4$

двухмерно, в отличие от трехмерного ФЕБа древа фаз (3), что увеличивает надежность идентификации сплавов из трех солей.

Подтверждение адекватности модели дифференциации (3) состава в сечении $\text{CaF}_2\text{-BaCl}_2\text{- CaMoO}_4$ (рис. 3) методом РФА, представлено в табл. 4.

Сформулируем полученные результаты

1. Относительная погрешность рассчитанной и экспериментальной температуры эвтектики равна 1.03, что соответствует погрешности эксперимента.

2. Наличие симметричного пика термограммы ДТА (рис.4) позволяет сделать вывод о близости рассчитанного и экспериментального составов эвтектики, что подтверждает адекватность использования как метода Мартыновой – Сусарева [21], так и валидность работы программы [12].

3. Методом РФА доказана идентичность фаз системы $\text{CaF}_2\text{-BaCl}_2\text{- CaMoO}_4$ и стабильного секущего треугольни-

ка дерева фаз, что подтверждает линейный характер модели дерева фаз системы $\text{Ca}, \text{Ba} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{MoO}_4$

4. Моделирование и идентификация дерева фаз и эвтектических составов с использованием разработанной программы [13] позволяет формализовать и частично автоматизировать сложную и трудоёмкую процедуру исследования и идентификации древ фаз четырехкомпонентных взаимных систем.

Р и с. 4. ДТА эвтектики системы $\text{CaF}_2\text{-BaCl}_2\text{-CaMoO}_4$

Проанализировав полученные результаты приходим к заключению: идентификацией [20,21-24] сплава установлены фазы: 1 – (CaF_2) ; 4 – (BaCl_2) ; 5 – (CaMoO_4) , что подтверждает адекватность модели дерева фаз и констатирует его топологический образ.

Сформулированы основные выводы по работе.

1. Разработана компьютерная версия комплексной методологии исследования многокомпонентных систем, позволяющая на несколько порядков снижать трудоемкость изучения многокомпонентных объектов.

2. Разработан и апробирован блок программ для ПЭВМ, позволяющий автоматизировать одну из важнейших процедур исследования многокомпонентных объектов - дифференциацию - разбиение исходного полиэдра составов на фазовые единичные блоки и построение дерева фаз как сингулярных, так и несингулярных МКС.

3. С использованием компьютерной версии для взаимной системы $\text{Ca}, \text{Ba} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{MoO}_4$ построено дерево фаз.

4. Благодаря внедрению компьютерных технологий снижения трудоемкость поиска композиций с регламентированными свойствами, в частности, разработки рабочих тел высокотемпературных энергоёмких фазопереходных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / Самара: Самар. гос. тех. ун-т, СамВен, 1997. 308с.
2. Курнаков Н.С. Избранные тр. В 3 т. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. 3. 567 с.
3. Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции n-мерных полиэдров // Прикладная многомерная геометрия: Тр. МАИ. Вып. 178. М., 1969.С. 76-82.
4. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М: Наука, 1978. 255 с.
5. Посыпайко В.И., Васина Н.А., Трунин А.С., Космынин А.С. и др. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 215с.
6. Трунин А.С. О методологии экспериментального исследования многокомпонентных солевых систем. // Многофазные физико-химические системы: Вып. 443. Новосибирск: Наука, 1980. С. 35-73.
7. Трунин А.С. Комплексная методология исследования химического взаимодействия и гетерогенных равновесий в многокомпонентных солевых системах / Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. Вып. 1. С.174-179.

Т а б л и ц а 4

Результаты идентификации дифрактограммы состава CaF_2 - 16,4%, BaCl_2 - 51,8%, CaMoO_4 - 31,8 % системы $\text{Ca}, \text{Ba} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{MoO}_4$

Межплоскостные расстояния, d, мм	Относительные интенсивности, I/I ₀	Обозначение твердых фаз
0.4762	21	20
0.4219	20	17
0.4049	40	2
0.3937	22	10
0.3717	35	10
0.3155	19	10
0.3096	90	13
0.3067	10	5
0.3030	10	6
0.3021	10	100
0.2915	5	2
0.2882	50	2
0.2857	12	15
0.2618	28	15
0.2611	16	2
0.2532	1	15
0.2481	20	5
0.2457	2	
0.2381	4	
0.2364	22	
0.2353	21	
0.2294	23	
0.2288	10	
0.2262	2	

8. *Трунин А.С.* Дифференциация реальных многокомпонентных систем. Л., 1982. 26 с. Деп. В ВИНТИ 26.05. 1982, № 2611-82.
9. *Трунин А.С.* Дифференциация систем на ФЕБы как обобщение сингулярной триангуляции // VI Всесоюз. совещ. по физико-химическому анализу. Тез. докл. Киев, 1983. С. 25.
10. *Лосева М.А., Трунин А.С., Космынин А.С. и др.* Универсальная база данных для разработки высокотемпературных энергоемких фазопереходных материалов: Докл. 1 конф. ХТТ. 1996. Екатеринбург. Т.2, С.205.
11. *Трунин А.С., Лосева М.А., Лукиных В.А., Космынин А.С.* Автоматизация дифференциации реальных сингулярных и несингулярных многокомпонентных систем // Ред. Журн. прикладн. химии РАН, Спб., 1997. 11 с. ил. Библиогр. 35 назв. Рус. Деп. в ВИНТИ 29. 10. 97. № 3171 - В 97).
12. *Трунин А.С., Лукиных В.А., Космынин А.С., Лосева М.А.* "Три кита" комплексной методологии исследования многокомпонентных систем./ Тр. Всероссийской конференции по физико-химическому анализу многокомпонентных систем от 14-16 апреля 1997. Махачкала. С. 17-19.
13. *Воскресенский М.* Системы тройные и более сложные. Т.2. Л.: АН СССР, 1961. 585с.
14. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник Ч. 1. Двойные системы с общим анионом.* / Под ред. *В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой.* М.: Металлургия, 1977. 416 с.
15. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник Ч.II. Двойные системы с общим анионом./* Под ред. *В.И.Посыпайко.* М.: Металлургия, 1977. 303 с.
16. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник Ч.III. Двойные системы с общим катионом.* / *В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеева, Н.А.Васина.* М.: Металлургия, 1979. 208 с.
17. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные системы)* / Под ред. *В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой.* М.: Химия, 1977. 324 с.
18. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные взаимные системы)* / Под ред. *В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой.* М.: Химия, 1977. 392 с.
19. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (многокомпонентные системы)* / Под ред. *В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой.* М.: Химия, 1977. 216 с.
20. *Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И.* Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем: Справочник. Новосибирск: Наука, 1978. 319с.
21. *Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов: Справочник. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
22. *Кориунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Фазовые равновесия в галогенидных системах: Справочник. М.: Металлургия, 1979. 181 с.
23. *Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И.* Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем: Справочник. Новосибирск: Наука, 1978. 319с.
24. *Трунов В.К., Ковба Л.М.* Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.

Поступила 12.12.2004 г