Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. С. Трунин, Е. Ю. Мощенская, О. Е. Моргунова, Моделирование характеристик эвтектик в трехкомпонентных необратимо-взаимных системах с подчинённой диагональю и образованием соединения конгруэнтного плавления, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2006, выпуск 42, 109–113

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu420>

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: 35.173.219.12

26 апреля 2023 г., 12:53:36

Физическая химия

УДК 541.123.7

А.С. Трунин, Е.Ю. Мощенская, О.Е. Моргунова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭВТЕКТИК В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ НЕОБРАТИМО-ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ С ПОДЧИНЁННОЙ АДИАГОНАЛЬНОЮ И ОБРАЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЯ КОНГРУЭНТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Разработан алгоритм расчёта характеристик (состава и температуры) эвтектик трёхкомпонентных взаимных систем с соединением конгруэнтного плавления¹, что является развитием идеологии моделирования элементов фазового комплекса по данным об элементах ограничения физико-химических систем. Проведена апробация разработанной методологии на примере ряда исследованных ранее эталонных трёхкомпонентных взаимных эвтектических систем с образованием соединения конгруэнтного характера.

Активное использование методов моделирования и вычислительной техники в современном физико-химическом анализе для расчёта характеристик эвтектик значительно упрощает исследование физико-химических систем, снижая эксперимент до единичного или вообще без такового с точностью, необходимой и достаточной для научных и прикладных целей [2]. Сусаревым М.П. и Мартыновой Н.С. были предложены методы расчета составов и температур трехкомпонентных эвтектик физико-химических систем по данным об элементах ограничения (одно- и двухкомпонентных эвтектических систем), основанные на термодинамических соотношениях [3–6]. Они имеют значительное преимущество, например перед методом Воздвиженского, так как последний требует дополнительных экспериментальных данных по температуре тройной эвтектики [7]. Эти методы получили свое развитие в алгоритмах и программах моделирования характеристик эвтектик [8–13].

В настоящей работе предлагается алгоритм расчета составов и температур эвтектик тройных взаимных систем с конгруэнтным соединением.

Диаграммы составов тройных взаимных систем изображаются квадратом. Квадрат геометрически является сложной фигурой — комплексом, который диагональю или адиагоналями разделяется на простейшие фигуры (симплексы) — треугольники. Деление квадрата диаграммы состава взаимных систем без комплексообразования происходит с учётом условного теплового эффекта (энтальпии) реакции обмена (правило А.Г. Бергмана), выделяя, таким образом, стабильную и метастабильную диагонали. При наличии реакций комплексообразования (образования двойных солей) в элементах ограничения топология и сингулярное разбиение исходного комплекса приобретает более сложный диагональный или адиагональный характер [14]. Если образуется соединение из двух солей с общим ионом (анионом или катионом), то квадрат состава взаимной системы разбивается на три фазовых треугольника по диагональному типу с подчинённой адиагональю (рис. 1 а), или адиагональному морфологическому типу (рис. 1 б).

Деление по тому или иному типу связано с доминированием в системе реакции взаимного обмена (диагональный тип), или реакции комплексообразования (адиагональный тип).

Метод расчета состава и температуры эвтектик в симплексах тройных взаимных систем с конгруэнтным соединением основан на прин-

Р и с. 1. Триангуляция квадрата состава тройной взаимной системы с образованием двойного соединения на боковой стороне:

а – по диагональному типу, б – по адиагональному типу

¹ Конгруэнтное плавление – это равновесный процесс, при котором состав жидкости при температуре плавления образца совпадает с составом твёрдой фазы, из которой образовалась жидкость [1].

циях, применяемых при расчете характеристик тройной эвтектической системы [2, 8, 11 – 3].

В данной работе рассматриваются взаимные системы диагонального типа с подчинённой адиагональю.

Образование соединения на боковой стороне приводит к разбиению квадрата состава системы на три фазовых треугольника – симплекса. Для каждого из них применяется разработанный ниже алгоритм расчета характеристик тройной эвтектики. В треугольниках – симплексах, образованных с участием конгруэнтного соединения, предварительно пересчитываются координаты конгруэнтного соединения и двойных эвтектик, связанных с ним, а после вычисления эвтектики, необходимо вернуться и произвести обратный пересчет в координаты комплекса исходных солей трёхкомпонентной взаимной системы. Алгоритм расчета характеристик эвтектик тройной взаимной системы с конгруэнтным соединением включает нижеследующие этапы:

Шаг 1. Разбиение диаграммы состава на фазовые симплексы [14].

Шаг 2. Применение алгоритма и программы расчета характеристик тройной эвтектики для частного эвтектического треугольника без комплексобразования – $AX-BY-AY$ (рис. 1 а) [2, 8, 12, 13].

Шаг 3. В треугольниках с конгруэнтным соединением $AX-BY-AX \cdot BX$ и $AX \cdot BX-BY-BX$ пересчет процентов. Для этого, например, в треугольнике $AX-BY-AX \cdot BX$ расстояние $AX-AX \cdot BX$ принимают за 100 %, а содержание компонента BX в двойной эвтектике e_1 нуждается в пересчете (рис. 1 а). Так как в данном треугольнике компонент BX в чистом виде не содержится, а является частью соединения $AX \cdot BX$, то следует учесть, в каком соотношении входят AX и BX в соединение $AX \cdot BX$ (это учитывается при вычислении длины $|AX-AX \cdot BX|$). Составляется пропорция:

$$\frac{|AX-AX \cdot BX|}{\% \text{ содержание } BX \text{ в } e_1} = 100,$$

$$\text{отсюда } x = \frac{100 \cdot |AX - e_1|}{|AX - AX \cdot BX|}. \text{ Аналогично, в треугольнике } AX \cdot BX - BY - BX: x = \frac{100 \cdot |BX - e_2|}{|BX - AX \cdot BX|}.$$

Шаг 4. Применение алгоритма и программы расчета характеристик тройной эвтектики [2, 8, 12, 13] для частных треугольников с комплексобразованием – $AX-BY-AX \cdot BX$ и $AX \cdot BX-BY-BX$, с содержанием, соответственно, соединения $AX \cdot BX = x$, а $AX = 100 - x$, и $AX \cdot BX = x$, а $BX = 100 - x$.

Шаг 5. Обратный пересчет процентов для симплекса $AX-BY-BX$. Из треугольника $AX-BY-AX \cdot BX$:

$$\frac{|AX-AX \cdot BX|}{x} = 100 \quad \text{— \% содержание } AX \cdot BX,$$

$$\text{отсюда } x = \frac{|AX - AX \cdot BX| \cdot |AX \cdot BX|}{100} \text{ — содержание компонента } BX \text{ в тройной эвтектике } E_1 \text{ тре-}$$

угольника $AX-BY-BX$ (рис. 1, а). Процентное содержание компонента BY останется без изменений, так как расстояние от тройной эвтектики E_1 до грани $AX-BX$ остается неизменным, а содержание компонента AX вычисляется $AX = 100 - BX - BY$

Аналогично для треугольника $AX \cdot BX-BY-BX$.

В качестве тестового примера была взята система $Na, Ba // Cl, MoO_4$ [15].

Из рис. 2 видно, что стабильная диагональ $(NaCl)_2 - BaMoO_4$ делит систему на два треугольника: $(NaCl)_2 - BaMoO_4 - BaCl_2$ и $(NaCl)_2 - NaMoO_4 - BaMoO_4$. Треугольник $(NaCl)_2 - BaMoO_4 - BaCl_2$ является эвтектическим, состав и температура его тройной эвтектики рассчитывается по алгоритму расчета состава и температуры эвтектического сплава тройных систем [1,7,11,12].

Необходимая для расчёта информация об элементах ограничения (одно- и двухкомпонентных системах) взята из [15] и представлена в табл. 1.

Сравнение результатов моделирования характеристик эвтектик и экспериментальных данных, приводится в табл. 2.

Треугольник $(NaCl)_2 - Na_2MoO_4 - BaMoO_4$ системы $Na, Ba // Cl, MoO_4$ (рис. 2) содержит соединение конгруэнтного плавления $NaCl-Na_2MoO_4$. Для того, чтобы вычислить координаты эвтектик, необходимо рассмотреть два симплекса: $BaMoO_4 - D - Na_2MoO_4$ и $D - NaCl - BaMoO_4$. Затем в каждом из них необходимо вычислить координаты эвтектики с учетом того, что процентное содержание компонентов меняется в зависимости от рассматриваемого ребра. Рассмотрим треугольник $D - BaMoO_4 - (NaCl)_2$. Здесь двойная эвтектика $(NaCl)_2 - Na_2MoO_4$ имеет координаты 42 % экв. $(NaCl)_2$ при 628 °С. Так как расчёт по методу Мартыновой – Сусарева

откуда $x = 82 \%$ мол. D. Остальные данные остаются без изменений.

Т а б л и ц а 1

Характеристика компонентов и двухкомпонентных систем

Характеристика компонентов		Характеристика неинвариантных точек двойных систем						
Компонент	Т плавл., °C	Т, °C	Состав, экв. %					Характер
			(NaCl) ₂	BaMoO ₄	NaCl Na ₂ MoO ₄	BaCl ₂	Na ₂ MoO ₄	
NaCl	800	648	43	—	—	57	-	Эвтектика
BaMoO ₄	1470	748	82	18	—	-	-	Эвтектика
BaCl ₂	958	818	-	24	-	76	-	Эвтектика
Na ₂ MoO ₄	685	678		9,7	-	-	90,3	Эвтектика
NaCl Na ₂ MoO ₄	644	628		5,3	94,7		—	Эвтектика
—	—	606	13	-	—	—	87	Эвтектика
—	—	628	42	-	—	—	58	Эвтектика

Р и с. 2. Проекция политермы кристаллизации системы
Na, Ba // Cl, MoO₄ на квадрат составов

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчётные эвтектические характеристики симплекса

(NaCl)₂ – BaMoO₄ – BaCl₂ трёхкомпонентной взаимной системы Na, Ba // Cl, MoO₄

Расчет			Данные эксперимента [15]				Погрешность		
Содержание компонента, экв. %			Т, °C	Содержание компонента, экв. %			Т, °C	Максим. по составу. (экв%)	Относит. по темп. %
1	2	3		1	2	3			
BaCl ₂	(NaCl) ₂	BaMoO ₄							
38.6	58.3	3.1	913.9	38.99	58.48	2.53	911	0.57	0.31

Аналогично производится пересчёт для симплекса $\text{BaMoO}_4 - \text{D} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$: двойная эвтектика $(\text{NaCl})_2 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ имеет содержание $D=46$ % мол.

После вычислений получим данные, представленные в табл.3.

Далее необходимо пересчитать координаты эвтектик (табл.3) на координаты симплекса $(\text{NaCl})_2 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{BaMoO}_4$. В симплексе D – $\text{NaCl} - \text{BaMoO}_4$ соединение D ($\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4$)

содержит в себе NaCl и Na₂MoO₄ в соотношении 1:1. Следовательно, поделив на 2 процентное содержание D, получим содержание Na₂MoO₄ в симплексе (NaCl)₂ – Na₂MoO₄ – BaMoO₄: D/2=25,3 % мол.; тогда содержание NaCl – 100-1,2-25,3=73,5 % мол. Содержание BaMoO₄ в симплексе D – Na₂MoO₄ – BaMoO₄ не изменится и составляет 2,2 % мол. Аналогично для симплекса Na₂MoO₄ – D – BaMoO₄: D/2=36,6 % мол. NaCl, содержание Na₂MoO₄ – 100-2,2-36,6=61,2 % мол. Далее полученные данные необходимо перевести в эквивалентные проценты. Сравнение результатов моделирования эвтектических характеристик и экспериментальных данных, приводится в табл. 4.

Т а б л и ц а 3

**Промежуточный вариант расчета тройных эвтектик в симплексах
NaCl – D – BaMoO₄ и D – Na₂MoO₄ – BaMoO₄**

Эвтектика	Содержание компонентов, % мол.				Температура	
	D	NaCl	Na ₂ MoO ₄	BaMoO ₄	°K	°C
E ₂	50,6	48,2	–	1,2	899,8	626,8
E ₃	73,2	–	24,6	2,2	876,3	603,3

Т а б л и ц а 4

**Экспериментальные и расчётные эвтектические характеристики (NaCl)₂ – Na₂MoO₄ – BaMoO₄
трёхкомпонентной взаимной системы Na, Ba // Cl, MoO₄**

Расчет				Данные эксперимента [15]				Погрешность	
Содержание компонента, экв.%			T, °C	Содержание компонента, экв.%			T, °C	Макс. по сост. экв%	относ. по темп., %
1	2	3		1	2	3			
(NaCl) ₂	Na ₂ MoO ₄	BaMoO ₄							
58,1	40	1,9	626,8	58,1	39,4	2,5	620	0,6	0,76
22,4	74,9	2,7	603,3	23	72,6	4,4	592	2,3	1,31

С использованием приведенного алгоритма рассчитаны характеристики эвтектик эталонных систем, ранее исследованных традиционными методами [15 – 17] (табл.5).

Т а б л и ц а 5

Составы и температуры эвтектик тройных взаимных систем с конгруэнтным соединением

№ системы	Соли				Характеристика тройных эвтектик: состав (мол. %) и температура (Т, °K)										погрешность		Лит. источ
															Макс по соста- ву, %	отн. по темп %	
	расчёт					данные эксперимента											
1	2	3	4	1	2	3	4	T, °K	1	2	3	4	T, °K				
Na, Ca // Cl, MoO ₄																	
1	CaCl ₂	CaMoO ₄	NaCl	Na ₂ MoO ₄	52,2	1	46,8	–	764,5	52,14	0,53	47,33	–	765	0,53	0,07	16
					–	0,4	59,9	39,7	900,7	–	1,77	58,65	39,58	895	1,37	0,64	
					–	1,9	22,6	75,5	877	–	4	22,22	73,78	871	2,1	0,69	
Na, Ca // Cl, WO ₄																	
2	CaCl ₂	CaWO ₄	NaCl	Na ₂ WO ₄	52,2	0,9	46,9	–	764,5	52,67	–	47,33	–	767	0,9	0,39	15
					–	0,5	64,1	35,4	934,7	–	0,47	64,5	35,03	929	0,4	0,61	
					–	0,6	18,9	80,5	909,3	–	1,18	19,04	79,78	900	0,72	1,03	
K, Ca // Cl, MoO ₄																	
3	CaCl ₂	CaMoO ₄	KCl	K ₂ MoO ₄	-	3,3	44,5	52,2	890,7	-	3,5	46	50,5	892	2	0,2	17
					39	2,4	58,6	-	870,2	41	1	58	-	857	2	2,2	
					83,5	1,8	14,7	-	911,1	84	1,5	14,5	-	903	0,5	1,3	
K, Ca // Cl, WO ₄																	
5	CaCl ₂	CaWO ₄	KCl	K ₂ WO ₄	–	1,7	62,9	35,4	891,3	–	1,7	63,95	34,35	893	1,05	0,19	17
					24,75	1	74,25	–	871,2	24,38	0,6	75	–	869	0,4	0,25	
					73,1	1,1	25,8	–	911,6	71,1	1,3	27,6	–	901	2	1,17	

Из табл. 2, 4, 5 следует, что результаты, полученные при моделировании характеристик трёхкомпонентных эвтектик в симплексах ряда необратимо-взаимных системах с подчинённой диагональю и конгруэнтным соединением на боковой стороне, удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, полученными с использованием традиционных методик.

С применением разработанной идеологии дифференциации и идентификации древ фаз четырёхкомпонентных взаимных солевых систем с реакциями обмена, комплексообразования и твёрдыми растворами [18], возможно развитие предложенного алгоритма на область четырёхкомпонентных и четырёхкомпонентных взаимных систем.

Внедрение созданного алгоритма позволит на несколько порядков снизить затраты времени и труда на получения необходимой информации по фазовым диаграммам для разработки композиций с регламентируемыми свойствами [2, 15, 18].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Аносов В.Я., Погодин С.А.* Основные начала физико-химического анализа. М., Л: АН СССР, 1947. 876 с.
2. *Моргунова О.Е., Горбачёв С.В.* Электронный генератор фазовых диаграмм. // Материалы итоговой конференции Всероссийского конкурса на лучшие научные работы студентов по естественным, техническим наукам (проекты в области высоких технологий) и инновационным научно-образовательным проектам. М., 2004. С. 395-398.
3. *Мартынова Н.С., Василькова И.В., Сусарев М.П.* Оценка концентрационной области расположения тройной эвтектики в простых эвтектических системах по данным о бинарных эвтектиках и компонентах // Вестник ЛГУ. 1965. Т.22. №4. С.96-100.
4. *Мартынова Н.С., Сусарев М.П., Василькова И.В.* Выявление концентрационной области расположения тройной эвтектики в простых эвтектических системах по данным о бинарных эвтектиках и компонентах. // Журн. прикл. химии. 1968. №9. С. 2039-2047.
5. *Сусарев М.П., Мартынова Н.С., Сусарева Т.М.* Единый способ расчета состава тройных эвтектик и азеотропа по бинарным данным. // Журн. прикл. химии. 1979. №3. С. 556-561.
6. *Мартынова Н.С., Сусарев М.П.* Расчет температуры плавления тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах // Журн. прикл. химии, 1971. Т.44. С.2643-2646
7. *Воздвиженский В.М.* Расчет концентрации невариантных точек в тройных солевых системах // Журн. физ. химии, 1966. Т.40. С. 912-917
8. *Трунин А.С., Будкин А.В., Мощенская Е.Ю.* Алгоритм моделирования характеристик эвтектик по методу Мартыновой – Сусарева. // Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конференции молодых ученых. Ч.9. Химическая физика. Физическая химия, физико-химический анализ. Самара. 2003. С.44-48.
9. *Трунин А.С., Будкин А.В., Моргунова О.Е., Мощенская О.Е.* Компьютерные технологии в физико-химическом анализе. Программа «Эвтектический калькулятор». // Актуальные проблемы современной науки. Тр. 4-й Международн. конференции молодых ученых. Ч.9. Химическая физика. Физическая химия, физико-химический анализ. Самара. 2003. С.48-50.
10. *Трунин А.С., Мощенская Е.Ю.* Моделирование и расчет характеристик четырехкомпонентных систем // Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-матем. Науки. Вып. 30. 2004. С.202-205.
11. *Трунин А.С., Моргунова О.Е.* Электронный генератор фазовых диаграмм. // Актуальные проблемы современной науки. Тр. 5-й Международн. конференции молодых ученых. Ч.12. Физико-химический анализ. Самара. 2004. С.11-17.
12. *Чуваков А.В., Лукиных В.А., Котляров Н.В., Трунин А.С., Климова М.В., Моргунова О.Е., Будкин А.В.* Программный комплекс «Dif Pro Generator» (автоматизированный программный комплекс исследования четырёхкомпонентных взаимных систем) / Зарегистрировано в ОФАП 28.09.2005, № 5180. Код программы по ЕСПД 02068396.00008-01.
13. *Трунин А.С., Мощенская Е.Ю., Будкин А.В., Моргунова О.Е., Климова М.В.* Моделирование невариантных точек трёхкомпонентных эвтектических систем. / Св-во об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2005611159 от 19.05.2005.
14. *Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* Топология комплексообразования в тройных и четверных взаимных системах. // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1949. Т.19. С.33-40
15. *Трунин А.С.* Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ, 1997. 308 с.
16. *Трунин А.С., Фельзинг А.К., Гаркушин И.К., Жарков А.П.* Термический анализ системы Na, Ca // Cl, MoO₄. // Украинский химический журнал. Киев, 1977. Т. XLIII. Вып. 8. С. 810 – 813.
17. *Трунин А.С., Гаркушин И.К., Васильченко Л.М.* Ограничивающие элементы систем Na, K, Ca // Cl, MoO₄ и Na, K, Ca // Cl, WO₄. Куйбышев: КПИ, 1977. 9 с. Деп. в ВИНТИ № 1661-77.
18. *Трунин А.С., Климова М.В., Моргунова О.Е., Чуваков А.В., Котляров Н.В., Будкин А.В.* Древо фаз системы Ca, Ba // F, Cl, MoO₄ // Вестник Самарского гос. тех. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. Вып. 27. 2004. С. 52 – 56.

Поступила 5.12.2005 г.