Общероссийский математический портал

М. В. Климова, О. Е. Моргунова, А. С. Трунин, В. А. Лукиных, А. В. Чуваков, Н. В. Котляров, Совершенствование методологии исследования многокомпонентных систем с применением компьютерного моделирования, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2006, выпуск 42, 201–203

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu438>

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: 54.237.59.107

26 апреля 2023 г., 15:47:32

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОЛОГИИ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследования, проводимые в рамках развития комплексной методологии изучения многокомпонентных систем, привели к созданию идеологии электронного генератора фазовых диаграмм и программного комплекса по моделированию древ фаз четырёхкомпонентных взаимных систем с различными типами химического взаимодействия и характеристик эвтектик трехкомпонентных систем. Апробация программного комплекса произведена на широком ряде физико-химических систем, что дало возможность утверждать о высокой надёжности его работы.

Создание материалов с комплексом заданных свойства с применением наиболее эффективных методов исследования – одна из главных проблем современного материаловедения. Разработка новых технологий для её решения, основывается на информации о гетерогенных равновесиях. Многокомпонентные системы (МКС), в частности, трёх- и четырехкомпонентные простые и взаимные системы не достаточно изучены в рамках физико-химического анализа. Их исследование – трудоемкий и длительный процесс. Для минимизации затрат на изучение МКС необходимы исследования по топологии, метрике, моделированию фазовых комплексов, совершенствованию инструментального и методологического обеспечения. Поэтому на первый план выходит вопрос моделирования фазовых комплексов с разнообразным типом химического взаимодействия, в том числе наличием реакций обмена, комплексообразования, твердых растворов с учетом их взаимовлияния и взаимодействия.

Опираясь на достижения отечественных ученых в области физико-химического анализа, авторами дано обобщение разбиения исходного фазового комплекса на единичные составляющие реальных МКС. Было введено понятие фазового единичного блока (ФЕБа). 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. Термином «дифференциация» стали обозначать разбиение реальных МКС – с реакциями обмена, комплексообразования и твердыми растворами на совокупность взаимосвязанных ФЕБов взамен частного случая – триангуляции как разбиения исходного комплекса системы на совокупность симплексов. В качестве базового рассматривается общий алгоритм оптимизации исследования МКС [1] и возможности его развития. Он предполагает наличие трёх информационных уровней (табл. 1) и их реализацию с целью минимизации трудозатрат и времени на исследование систем.

Т а б л и ц а 1

Общий алгоритм комплексной методологии исследования многокомпонентных систем (ОА КМИМС)

Уровень	Содержание уровня
	Постановка задачи исследования
0.	Нулевой информационный уровень – база данных
0.1.	Формирование и моделирование физико-химической системы
0.2.	Обзор литературы по состоянию изученности системы
0.4.	Кодирование информации на модели системы
1.0.	Первый информационный уровень – качественное описание системы
1.1.	Дифференциация системы на фазовые единичные блоки (ФЕБы); формирование древа фаз
1.2.	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

Дальнейшее совершенствование методологии изучения МКС связано с поиском путей оптимизации исследования на каждом из информационных уровней ОА КМИМС. Наиболее пер-

спективным подходом здесь является моделирование фазовых равновесий с учётом особенностей взаимодействия компонентов в элементах ограничения и числом компонентов в системе, в том числе использование компьютерных технологий. В рамках решения этой задачи предложена идеология электронного генератора фазовых диаграмм [2], которая реализована в виде программного комплекса «Dif Pro Generator» [3]. Он позволяет автоматизировать исследования на нулевом, первом (п.1.1) и втором (п.2.1.) информационных уровнях.

Созданный программный комплекс включает специальные автоматизированные базы данных элементов ограничения МКС – одно- и двухкомпонентных систем.

Исследования, проводимые на первом информационном уровне, позволяют быстро осуществлять моделирование древ фаз четверных взаимных систем и рассчитывать характеристики эвтектических точек секущих элементов. Причем четверные взаимные системы могут иметь любые виды химических реакций, протекающих внутри системы. Эта задача решена впервые.

Методы, существовавшие до создания программного комплекса «Dif Pro Generator» [3], не давали возможность автоматизировать процесс моделирования систем с наличием одновременно всех трёх ведущих химических процессов, протекающих в реальных системах: реакций обмена, комплексообразованием и твёрдых растворов.

Для создания программного продукта были проанализированы возможности и ограничения процедур дифференциации четырехкомпонентных взаимных систем с реакциями обмена, комплексообразования и твердыми растворами. Это позволило создать общий алгоритм, основанный на двух взаимно дополняющих подходах:

1. Использование математического аппарата метода Краевой А.Г. [4, 5] для дифференциации четырехкомпонентных взаимных систем с реакциями обмена, наличием соединений конгруэнтного и инконгруэнтного плавления. Он предполагает представление диаграмм состава химических систем в виде графов с ребрами двух видов (с наличием комплексообразования и без него) и использование алгоритма поиска максимальных полных подграфов, предложенный Зыковым А.А. [6].

2. Использование нового метода [7], реализующего дифференциацию четырехкомпонентных взаимных систем с твердыми растворами. Данный метод также основан на использовании теории графов.

Автоматизация второго информационного уровня – количественного описания процессов, происходящих в системе (уровень 2, п. 2.1. ОА КМИМС), позволила перейти от классических трудоёмких экспериментальных методов исследования эвтектических характеристик трёхкомпонентных систем к моделированию и расчёту состава и температуры эвтектик трёхкомпонентных систем с единичным подтверждающим экспериментом или без такового вообще, с точностью, необходимой и достаточной для научных и прикладных целей. На основе проанализированного и усовершенствованного термодинамического аппарата, предложенного Н.С. Мартыновой и М.П. Сусаревым [8, 9], разработан алгоритм и программа расчёта [10]. Возможность отказаться от эксперимента вообще представляется особенно примечательной, т.к. даже единичный эксперимент по-прежнему является самой трудоёмкой составляющей исследования и требует затрат времени не менее нескольких часов. Поэтому проведение исследований по оптимизации МКС, в первую очередь, четырехкомпонентных взаимных систем, является актуальной задачей современного физико-химического анализа.

Апробация предложенного метода компьютерного моделирования на 22 эталонных трёхкомпонентных системах показала, что при достаточной точности вводимых данных об элементах ограничения, погрешность моделирования эвтектик не превышает экспериментальной – в среднем по составам не более 3 %, по температуре – менее 2 %. По результатам серии проведённых специальных исследований установлено, что точность расчёта зависит от корректности вводимых данных по элементам ограничения, что говорит о необходимости обязательного тестировании элементов ограничения, прежде чем вносить их в базу данных.

Подтверждение полученных на первом информационном уровне моделей древ фаз, в частности фазовых единичных блоков (ФЕБов), сводится к единичному подтверждающему эксперименту с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальному термическому анализу (ДТА). С применением программного комплекса «Dif Pro Generator» были исследованы 56 четырёхкомпонентных взаимных систем, построены их древа фаз и идентифицированы их секущие элементы. Идентификация проводилась с помощью единичного эксперимента методом РФА. Расшифровка рентгенограмм была сделана с использованием картотеки ASTM [11]. Получены характеристики эвтектик стабильных секущих треугольников древ фаз ряда четырёхкомпонентных взаимных солевых систем и осуществлена их экспериментальная идентифи-

кация методом ДТА. Относительная погрешность была в пределах допустимой нормы эксперимента и составила около 2%. Впервые получены эвтектические характеристики 12 трехкомпонентных солевых, водно-солевых и органических эвтектических систем с содержанием бромидов, нитратов, боратов натрия, кадмия, свинца и ингредиентами разрабатываемого альтернативного неуглеродородного топлива (совместно с ВостНИИ, г. Кемерово). Данные подтверждались единичными экспериментами методами визуально-политермического анализа и дифференциально – термического анализа. Погрешность моделирования температуры эвтектик относительно эксперимента не превысила 2,5 процентов. При кристаллизации расчётного состава были получены единичные пики, свидетельствующие об отсутствии других фаз кроме эвтектической.

Эффективность разработанного комплекса программ доказана с помощью проведенного хронометрирования алгоритмов исследования трёхкомпонентных физико-химических систем традиционными экспериментальными методами и методом компьютерного моделирования по результатам серии собственных экспериментов. Анализ полученных данных показал, что затраты труда на исследование трёхкомпонентных эвтектических систем традиционным методом сечений с использованием ВПА [13] в среднем составляют 315 чел.-часов на одну систему, проекционно-термографическим методом Космынина (ПТГМ) [14] с использованием ДТА – 106 чел.-часов, методом моделирования Мартыновой – Сусарева без применения компьютерных технологий – 76 чел.-часов. При условии наполненности баз данных электронного генератора фазовых диаграмм, на получение модели системы с характеристиками эвтектики с помощью ЭГ необходимо 3–5 минут.

Таким образом, практическая ценность разработанной идеологии электронного генератора фазовых диаграмм и программного комплекса «Dif Pro Generator», оснащенного достаточно мощной базой данных по одно- и двухкомпонентным системам, заключается в том, что он позволяет в считанные минуты получить необходимую информацию в несколько тысяч раз быстрее по сравнению с использованием традиционных методик. Это дает возможность создавать новые конкурентоспособные технологии при разработке композиций с заданными свойствами на базе многокомпонентных систем, являющихся основой современного материаловедения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ, 1997. 308с.
2. Трунин А.С., Моргунова О.Е. Электронный генератор фазовых диаграмм. // Актуальные проблемы современной науки. Тр. 5-й Междун. конф. молодых ученых. Ч.12: Физико-химический анализ. Самара, 2004. С. 11-17.
3. 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, № 5280. Код программы по ЕСПД 02068396.0008-01.
4. Краева А.Г. О комбинаторной геометрии многокомпонентных систем // Журн. геол. и геофиз. 1970. №7. С. 121-123.
5. Посытайко В.И., Тарасевич С.А., Алексеева Е.А. и др. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 216 с.
6. Зыков А.А. Теория конечных графов. Новосибирск: Наука, 1969. 120 с.
7. Трунин А.С., Лукиных В.А., Чуваков А.В., Климова М.В., Котляров Н.В. Моделирование и идентификация древ фаз четырёхкомпонентных взаимных систем с наличием твёрдых растворов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып.10. С. 122 - 124.
8. 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.
9. 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.
10. Трунин А.С., Будкин А.В., Моценская Е.Ю., Моргунова О.Е., Климова М.В. Автоматизация математического моделирования характеристик невариантных эвтектических точек трехкомпонентных систем методом Мартыновой-Сусарева. // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки. 2004. № 26. С.159-164.
11. ASTM. Diffraction Data cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of x-Ray Diffraction Data // Изд. американского общества по испытанию материалов. Филадельфия. 1946-1969 г.г.
12. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышев: КПТИ, 1977. 93с. Деп. в ВИНТИ №548-78.
13. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев: КПТИ, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ № 1372-77.

Поступила 16.01.2006 г.