Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. С. Трунин, О. Е. Моргунова, С. В. Горбачёв, Использование программного комплекса “Dif Pro Generator” для исследования и уточнения характеристик эвтектик трехкомпонентных взаимных систем, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2008, выпуск 1(), 180–183

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu598>

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: 54.198.55.26

26 апреля 2023 г., 12:27:28

Физическая химия

УДК [544.344.9:544.015.33](043.3)

А. С. Трунин, О. Е. Моргунова, С. В. Горбачёв

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА «DIF PRO GENERATOR» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И УТОЧНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЭВТЕКТИК ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрена возможность применения разработанного программного комплекса «Dif Pro Generator» для моделирования характеристик эвтектик в качестве самостоятельного метода исследования трёхкомпонентных взаимных физико-химических систем, а также экспресс-метода для выбора наиболее достоверной информации при наличии противоречивых данных о составе и температурах невариантных точек у различных исследователей.

Компьютерное моделирование является наиболее перспективным направлением развития методологии исследования многокомпонентных систем на современном этапе. В работе [1] предложен метод компьютерного моделирования и расчёта эвтектических характеристик трёхкомпонентных систем с помощью разработанного и реализованного программного комплекса *Dif Pro Generator* [2]. Он позволяет получать состав и температуру эвтектики трёхкомпонентной системы с точностью до 5 %, соизмеримой с экспериментальной, без проведения эксперимента. Однако в работе [1] рассматривается лишь моделирование чисто эвтектических трёхкомпонентных систем. Развитие идеи предполагает распространение её на системы с разнообразным морфологическим типом взаимодействия компонентов (обменные реакции, комплексообразования конгруэнтного и инконгруэнтного характера, твёрдых растворов различной степени устойчивости и др.).

Предлагается рассмотреть возможность применения программного комплекса для получения состава и температуры эвтектик трёхкомпонентных необратимо-взаимных физико-химических систем.

Особенностью данного вида систем является наличие обменных реакций, поэтому при их исследовании возникает дополнительная задача разбиения системы на фазовые единичные блоки (ФЕ-Бы) [3]. Процедура дифференциации предполагает наличие дополнительных сведений (энтальпия образования ΔH) об однокомпонентных элементах ограничения.

Рассмотрим процедуру реализации предлагаемого подхода на примере системы Na, K // F, Cl (см. рис. 1). Она была изучена ранее различными авторами [4]. Из табл. 1 видно, что характеристики эвтектик данной тройной взаимной системы значительно отличаются друг от друга, как по температуре, так и по составам.

Использование идеологии моделирования [1] с применением программного комплекса *Dif Pro Generator* [2] для исследования эвтектик трёхкомпонентных взаимных систем и в качестве критерия

Таблица 1

Экспериментальные данные по характеристикам эвтектик системы Na, K // F, Cl [4]

Обозначение на рис. 1	Эвтектика, t , °C	Содержание компонентов, экв. %				Метод исследования	Авторы исследования
		KCl	KF	NaCl	NaF		
E_1	570	46,5	39,5	—	14	Визуально-политермический (ВПМ)	Поляков В. Д.
E_2	606	22,5	—	60,5	17		
E_1	—	—	—	—	—	ВПМ, кривые охлаждения	Алабышев А. Ф., Купперберг Л. С.
E_2	615–603	42,5	—	42,5	15		
E_1	582	—	—	—	—	Кривые охлаждения	Chretien A., Silber P., Ichaque M.
E_2	612	—	—	—	—		
E_1	—	—	—	—	—	Кривые охлаждения, микроскопическое исследование твёрдых шлифов отожжённых сплавов	Рассонская И. С., Бергман А. Г.
E_2	590	—	—	—	—		

выбора из нескольких противоречивых экспериментальных данных различных исследователей предполагает осуществление ряда этапов.

1. Анализ топологии системы с целью выявления возможности применения ЭГ. Как видно из рис. 1, стабильная диагональ NaF–KCl делит систему на два вторичных треугольника — симплекса: NaF–KCl–KF и NaF–NaCl–KCl. Последний содержит непрерывный ряд твёрдых растворов в двухкомпонентной системе из хлоридов натрия и калия, поэтому предлагается провести апробацию работы ЭГ на симплексе NaF–KCl–KF.

2. Анализ метрики системы с целью выявления возможности применения ЭГ. Информация об элементах ограничения (одно- и двухкомпонентных системах) взята из [5, 6].

Температуры плавления однокомпонентных систем — элементов ограничения: NaF — 995 °C, KCl — 775 °C, KF — 858 °C [5].

Эвтектика системы NaF–KCl — 75 % экв. KCl при 650 °C [6], KCl–KF — 55 % экв. KCl при 606 °C [6], NaF–KF — 40 % экв. NaF при 710 °C [6].

Из приведённых данных о двухкомпонентных элементах ограничения и стабильной диагонали системы Na, K // F, Cl видно, что все они являются эвтектическими. Таким образом, с достаточной степенью достоверности можно утверждать, что вторичный треугольник — система NaF–KCl–KF является эвтектической. Следовательно, для определения температуры и состава эвтектики симплекса тройной взаимной системы возможно использование компьютерного моделирования [1].

3. Расчёт состава и температуры тройной эвтектики системы осуществляется с использованием программного комплекса *Dif Pro Generator* [2]. Данные компьютерного моделирования приведены в табл. 2.

4. Сравнение результатов моделирования характеристик эвтектик на электронном генераторе фазовых диаграмм и экспериментальных данных.

Анализ данных, приведённых в табл. 1 и 2 показал, что в фазовом треугольнике NaF–KCl–KF расчётная температура эвтектики E_1 находится в пределах экспериментальных значений авторов Полякова В. Д. и Chretien A., Silber P., Ichaque M., но ближе к результатам Полякова В. Д. Среднеквадратичное значение погрешности расчёта состава эвтектики E_1 относительно эксперимента последнего равно 1,8 %. Такая величина погрешности находится в пределах допустимой экспериментальной (5 %) [1].

Для оценки полученных результатов авторами дополнительно был проведён единичный подтверждающий эксперимент на установке дифференциального термического анализа.

На рис. 2 и 3 представлены кривые охлаждения эвтектики системы KF–KCl–NaF. Состав на рис. 2 рассчитан на ЭГ, а на рис. 3 определён экспериментально исследователем Поляковым В. Д. [4]. На термограммах виден пик кристаллизации эвтектики с температурой начала кристаллизации эвтектики $t_{E_1} = 590,6$ °C, в отличие от рис. 2, где имеется фазовый переход при $t_x = 609,7$ °C. В данном случае по величине практически незначительного второго пика, с учётом того, что он не индивидуален, можно констатировать о незначительной величине отклонения от экспериментально определённого состава. Это также позволяет сделать заключение о близости расчётного и экспериментального значения характеристик тройной эвтектики, кристаллизующейся в подсистеме KF–KCl–NaF. Рас-

Рис. 1. Диаграмма плавкости системы Na, K // F, Cl [4]

Таблица 2

Расчётные характеристики эвтектики стабильного треугольника NaF–KCl–KF трёхкомпонентной взаимной системы Na, K // F, Cl

Обозначение на рис. 1	Температура эвтектики, t °C	Содержание компонентов, экв. %			
		KCl	KF	NaCl	NaF
E_1	575,1	46,8	36,8	—	16,4

хождение экспериментально полученной температуры эвтектики от данных [4] и результатов расчёта на ЭГ находится в пределах 3 %, что является допустимым.

Рис. 2. Термическая кривая охлаждения расчётного состава эвтектики стабильной подсистемы KF–KCl–NaF

Рис. 3. Термическая кривая охлаждения эвтектического состава [5] стабильной подсистемы KF–KCl–NaF

Таким образом, результаты компьютерного моделирования эвтектических характеристик стабильного треугольника свидетельствуют о возможности применения электронного генератора фазовых диаграмм в качестве самостоятельного метода для исследования эвтектических трёхкомпонентных необратимо-взаимных систем. Это позволяет сократить количество необходимого экс-

перимента до единичного подтверждающего, а в некоторых случаях и вовсе отказаться от проведения эксперимента, т. к. погрешность моделирования находится в пределах допустимой экспериментальной.

Применение ЭГ возможно и в качестве экспертного метода при наличии противоречивых данных о составах и температурах невариантных точек у различных исследователей. Достаточно часто в справочной литературе встречаются расхождения у различных авторов по экспериментальным данным одной и той же трёхкомпонентной эвтектики. Поэтому в практике физико-химических исследований возникает необходимость выбирать из нескольких данных наиболее верные. Методы математической статистики [7, 8] дают усреднённые значения, которые могут значительно отличаться от истинных.

При необходимости получения более точных данных проводятся тестовые экспериментальные проверки всех указанных в справочниках эвтектик с использованием визуально-политермического [9] или дифференциального термического анализа [10]. При этом собственный эксперимент принимается за основу и используется в дальнейших исследованиях. Очевидно, что проведение дополнительного эксперимента требует затрат времени и средств, необходимых для подобного тестирования, и, в целом, удорожает исследования.

Предлагается использовать ЭГ в качестве экспертной системы и выбирать из ряда противоречивых данных те, которые наиболее близки к расчётным. Единственным требованием для моделирования является высокая точность входных данных или, как принято их называть, элементов ограничения низшей мерности.

Выводы

1. Погрешность моделирования состава и температуры эвтектики вторичного треугольника KF–KCl–NaF системы Na, K // F, Cl находится в пределах 3 %. Это значение находится в пределах принятой допустимой экспериментальной погрешности (5 %), что говорит о высокой точности моделирования в данном случае и позволяет предположить возможность практического применения метода [1] не только для изучения эвтектических трёхкомпонентных систем, но и для более сложных систем с наличием реакций обмена.

2. Использование автоматизированного комплекса **Dif Pro Generator** в качестве экспресс-метода определения эвтектических характеристик трёхкомпонентных систем для выявления наиболее достоверных данных из нескольких вариантов характеристик тройных эвтектик в системах, исследованных в разное время, разными методами и разными авторами, позволит избежать ошибок и неточностей при исследовании диаграмм состояния трёх- и более компонентных систем экспериментальными и расчётными методами.

3. Проведённые собственные эксперименты доказали, что достоверными результатами исследований эвтектических характеристик являются те, где данные моделирования и эксперимента совпадают или близки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Моргунова, О. Е.* Электронный генератор фазовых диаграмм физико-химических систем [Текст] / О. Е. Моргунова, А. С. Трунин. — Самара: СамГТУ, 2005. — 133 с.
2. *Чуваков, А. В.* Программный комплекс «Dif Pro Generator» (автоматизированный программный комплекс исследования четырёхкомпонентных взаимных систем) / А. В. Чуваков, В. А. Лукиных, Н. В. Котляров и др. — Зарегистрировано в ОФАП 28.09.2005, № 5180. Код программы по ЕСПД 02068396.00008–01.
3. *Трунин, А. С.* Комплексная методология исследования многокомпонентных систем [Текст] / А. С. Трунин. — Самара: СамГТУ—СамВен, 1997. — 308 с.
4. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей [Текст] / Под ред. Н. К. Воскресенской. — М.—Л.: АН СССР, 1961. — Т. 2: Системы тройные и более сложные. — С. 347–352.
5. Термические константы веществ [Текст]: Справочник в 10 выпусках / Под ред. акад. В. П. Глушко. — М.: АН СССР, 1982.
6. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей [Текст] / Под ред. Н. К. Воскресенской. — М.—Л.: АН СССР, 1961. — Т. 1: Двойные системы. — 845 с.
7. *Зайдель, А. Н.* Ошибки измерения физических величин [Текст] / А. Н. Зайдель. — Л.: Наука, 1974. — 108 с.
8. *Посыпайко, В. И.* Применение ЭВМ при статистической обработке экспериментальных данных по невариантным точкам диаграмм состояния солевых систем [Текст] / В. И. Посыпайко, В. Н. Первинова, В. Я. Волков, Б. В. Стратилатов // Докл. АН СССР. — 1976. — Т. 223, № 3. — С. 669–671.
9. *Трунин, А. С.* Визуально-политермический метод [Текст] / А. С. Трунин, Д. Г. Петрова. — Куйбышев: КПТИ, 1977. — 93 с. — Деп. в ВИНТИ 16.12.78 № 548–78.
10. *Егунов, В. П.* Введение в термический анализ [Текст] / В. П. Егунов. — Самара, 1996. — 270 с.

Самарский государственный технический университет, г. Самара
olvale@mail.ru

Поступила 02.10.2006
В окончательном варианте
15.02.2008

A. S. Trunin, O. Y. Morgunova, S. V. Gorbachev

APPLICATION OF THE PROGRAMM COMPLEX “DIF PRO GENERATOR” FOR OF THREE–COMPONENT MUTUAL SYSTEMS EUTECTIC CHARACTERISTIC RESEARCH AND SPESIFICATION

In the article the authors consider possibility of worked out program complex “Dif Pro Generator” application for eutectic characteristics modeling as independent method of three-component mutual systems research and as express–method for more reliable information selection, if data of different investigators about non-variant points compositions and temperature are contradict.

Samara State Technical University, Samara, Russia
olvale@mail.ru

Received 02.10.2006