

УДК 543.226:541.123.7

*О.Е. Моргунова, М.А. Лосева, А.С. Трунин, Е.А. Катасонова*¹**ПОСТРОЕНИЕ ДРЕВА ФАЗ ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na,Ba||F,Cl,WO₄**

Многокомпонентные системы — основа для разработки композиций с заданными свойствами. Ранее исследование топологии многокомпонентных систем осуществлялось с использованием теории графов (методом индексов вершин). В связи со сложной топологической структурой взаимосвязей компонентов изучение таких систем в настоящее время проводится с применением инновационных методов: компьютерное моделирование и экспериментальное исследование с использованием возможностей современного аппаратно-программного обеспечения эксперимента. В рамках инновационной методологии проведено исследование взаимной четырехкомпонентной системы Na,Ba||F,Cl,WO₄ на уровне разбиения на стабильные ассоциации фаз. Древо фаз подтверждено экспериментально методами ДТА и РФА.

Ключевые слова: древо фаз, разбиение, многокомпонентная система.

Ранее [1] исследование топологии — разбиение комплекса на стабильные ассоциации фаз (триангуляция, дифференциация) многокомпонентных систем осуществлялось с использованием теории графов (методом индексов вершин).

В связи со сложной топологической структурой взаимосвязей компонентов изучение таких систем наиболее рационально проводить с применением инновационных методов, таких как компьютерное моделирование и экспериментальное исследование с использованием возможностей современного аппаратно-программного обеспечения эксперимента.

Разработанная инновационная методология исследования многокомпонентных систем реализована в виде автоматизированного исследовательского комплекса "Автоматизированное рабочее место химика" (АИС АРМХим) [2; 3]. Он представляет собой совокупность программного обеспечения для моделирования процессов, происходящих в системе и аппаратно-программного комплекса "Мобильное малогабаритное устройство дифференциального термического анализа" (ММУ ДТА) [4] для проведения подтверждающего (уточняющего) эксперимента на каждом этапе исследования в соответствии с гомеостатической концепцией.

¹© Моргунова О.Е., Лосева М.А., Трунин А.С., Катасонова Е.А., 2015

Моргунова Ольга Евгеньевна (olvale@mail.ru), Студенческий научно-исследовательский центр, 443010, Российская Федерация, г. Самара, ул. Галактионовская, 141.

Лосева Марина Анатольевна (mal19@yandex.ru), кафедры аналитической и физической химии, Самарский государственный технический университет, 443010, Российская Федерация, г. Самара, ул. Куйбышева, 153.

Трунин Александр Сергеевич (mal38@rambler.ru), *Катасонова Елена Анатольевна* (e.katasonova@mail.ru), Студенческий научно-исследовательский центр, 443010, Российская Федерация, г. Самара, ул. Галактионовская, 141.

В инновационной методологии приведен общий алгоритм исследования древ фаз [3]. Моделирование разбиения (дифференциации систем) заменяет самую трудоемкую функцию эксперимента — поисковую, которая, как правило, занимает более 90 процентов времени исследователя. Эксперимент же выполняет в нашем случае подтверждающую или уточняющую функцию и сводится в большинстве случаев к единичному. Такой подход предъявляет к методике проведения и аппаратуре эксперимента особые требования. Он должен содержать максимальный объем сведений о процессах, происходящих в системе, и обладать высокой точностью. Таким требованиям соответствует дифференциальный термический анализ (РФА) в современном аппаратурном оформлении и (или) рентгенофазовый анализ (РФА).

Разработанный программный комплекс "DifProGenerator" позволяет реализовать формирование древа фаз автоматически [3].

Выполним построение древа фаз четверной взаимной системы $Na, Ba || F, Cl, WO_4$:

1. Заполнение автоматизированных базы данных программного комплекса "DifProGenerator" [5] проводится по порядку возрастания числа компонентов — от катионов и анионов — до тройных систем с автоматической генерацией данных высшего уровня из данных низшего уровня.

Развертка и "собранный" программой граф системы приведены на рис. 1, а, б. При внесении в базы данных соединений им присваиваются номера.

В системе $Na, Ba || F, Cl, WO_4$ имеются три соединения: $NaF \cdot NaWO_4 - D2$ — инконгруэнтного плавления, $NaCl \cdot 2Na_2WO_4$ (или $NaCl \cdot Na_2WO_4$) — $D4$ — конгруэнтного плавления, $BaCl_2 \cdot BaF_2 - D15$ — конгруэнтного плавления.

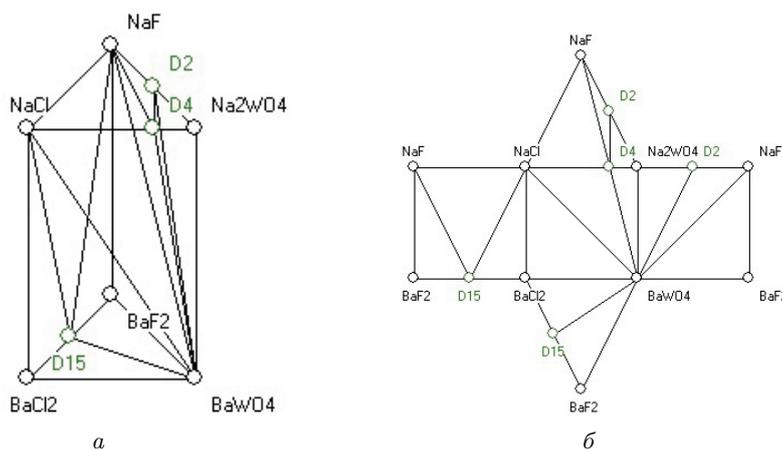


Рис. 1. Граф (а) и развертка (б) системы $Na, Ba || F, Cl, WO_4$

2. В автоматизированном режиме строится древо фаз (рис. 2) и определяется набор фазовых единичных блоков (ФЕБ) комплекса — областей, в которых отсутствует химическое взаимодействие компонентов (табл. 1).

Таблица 1

Фазовые единичные блоки системы $Na, Ba || F, Cl, WO_4$

1. $NaCl - BaWO_4 - BaCl_2 - D15$	2. $NaF - BaWO_4 - BaF_2 - D15$	3. $NaCl - BaWO_4 - NaF - D15$
4. $Na_2WO_4 - BaWO_4 - D4 - D2$	5. $NaF - BaWO_4 - D4 - D2$	6. $NaCl - NaF - BaWO_4 - D4$

3. Для подтверждения правильности разбиения производится выбор стабильного секущего треугольника, предпочтительно образованного индивидуальными веществами, и по данным об элементах ограничения (температуры плавления солей, составы и температуры эвтектик двухкомпонентных элементов ограничения) моделируются состав и температура тройной эвтектики методом Мартыновой – Сусарева [6] или МЕТА [7] (табл. 2).

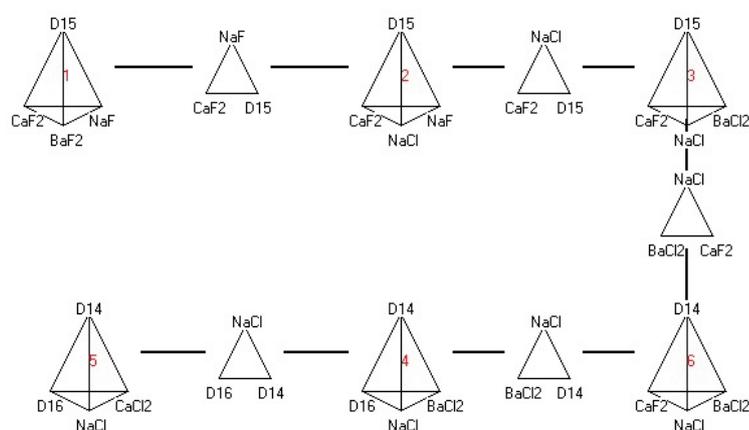


Рис. 2. Древо фаз системы $\text{Na, Ba} || \text{F, Cl, WO}_4$

4. Полученный состав исследуется методом дифференциального термического анализа на установке ММУ ДТА с последующей программной обработкой термограммы. Функция масштабирования, предусмотренная программным обеспечением, высокая точность отражения процессов, происходящих внутри системы, а также функция автоматической калибровки позволяют получить достаточную для анализа информацию о наличии и характере фазовых превращений, их температуре. Сплав, отожженный для стабилизации образовавшихся фаз, исследуется РФА.

Элементы ограничения стабильного треугольника $\text{NaF-BaWO}_4\text{-NaCl}$ четверной взаимной системы $\text{Na, Ba} || \text{F, Cl, WO}_4$:

Таблица 2
Элементы ограничения стабильного треугольника $\text{NaF-BaWO}_4\text{-NaCl}$ четверной взаимной системы $\text{Na, Ba} || \text{F, Cl, WO}_4$ [8]

Система	Характер точки	Тпл, °С	% мол 1 компонента	Литература
NaF-NaCl	e	675	34	[8]
NaCl-BaWO_4	e	770	88,9	[8]
NaF-BaWO_4	e	754	82,35	[8]

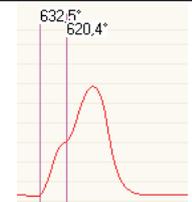
Анализ ДТА рассчитанного состава тройной эвтектики (табл. 3) показал на термограмме наличие двух пиков при 632,5 °С (первично кристаллизующегося компонента) и при 620,4 °С (эвтектический).

Наличие эвтектического пика, соответствующего плавлению/кристаллизации эвтектики, с температурой, близкой к расчетной, позволяет однозначно сделать заключение, что выбранный секущий треугольник действительно является

стабильным (носитель одной эвтектики), что подтверждает правильность дифференциации.

Таблица 3

Характеристики тройной эвтектики стабильного секущего треугольника $NaCl-NaF-BaWO_4$ по данным расчета и эксперимента

Температура эвтектики, К (расчет)	Температура эвтектики, К (данные ДТА)	Относительная погрешность по температуре, %	Расчетный состав эвтектического сплава, мол. %			
			NaCl	NaF	BaWO ₄	
945	893	5,5	61,2	31,5	7,3	

Выводы

1. По данным об элементах ограничения сформированы полиэдр составов (выпуклый граф) и развертка ранее неисследованной четырехкомпонентной взаимной системы $Na, Ba || F, Cl, WO_4$.

2. С помощью программного комплекса "DifProGenerator" произведено разбиение фазового комплекса $Na, Ba || F, Cl, WO_4$ на стабильные ассоциации фаз — ФЕБЫ и построено древо.

3. Правильность построения древа фаз системы $Na, Ba || F, Cl, WO_4$ подтверждено методом ДТА стабильного треугольника — секущего элемента $NaCl-NaF-BaWO_4$.

4. Применение универсального алгоритма инновационного исследования позволило существенно ускорить построение древа фаз четырехкомпонентной взаимной системы $Na, Ba || F, Cl, WO_4$.

Литература

- [1] Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов / В.И. Поспайко [и др.]. М.: Наука, 1984. 215 с.
- [2] Трунин А.С., Моргунова О.Е. Многокомпонентные солевые системы: методология исследования, достижения, перспективы: доклад на 68-х Курнаковских чтениях // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 8. С. 1243–1250.
- [3] Трунин А.С., Моргунова О.Е. Развитие физико-химического анализа многокомпонентных систем в г. Самаре: сб. трудов X Междун. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу: в 2 т. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2013. Т. 1. С. 171–174
- [4] Мобильная малогабаритная установка дифференциального термического анализа с интерактивным управлением через ПК / А.С. Трунин [и др.] // Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития: материалы IV Всерос. с междунар. участием научной Бергмановской конф. Махачкала: Дагестанский гос. пед. ун-т, 2012. С. 76–79.
- [5] Программный комплекс "DifProGenerator" (автоматизированный программный комплекс исследования четырехкомпонентных взаимных систем) / А.В. Чуваков [и др.] / Зарегистрировано в ОФАП 28.09.2005, № 5180. Код программы по ЕСПД 02068396.00008-01.

- [6] Мартынова Н.С., Сусарев М.П. Расчет температуры плавления тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах. Расчет состава тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. С. 2643–2661.
- [7] Методика расчета тройных эвтектик по данным об элементах ограничения систем низшей мерности / О.С. Афанасьева [и др.] // Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер.: Физико-математические науки. 2007. Вып. 1(14). С. 182–183.
- [8] Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / под ред. Н.К. Воскресенской. М.; Л.: АН СССР, 1961. Т. 1. Двойные системы. 845 с.

References

- [1] Posypayko V.A. [et al.] Predicting chemical interactions in the systems of many components. M., Nauka, 1984, 215 p. [in Russian]
- [2] Trunin A.S., Morgunova O.E. Multicomponent salt systems: research methodology, achievements, perspectives (Report on a 68 Kurnakowski readings). *Zhurn. neorgan. khimii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2012, Vol. 57, no. 8, pp. 1243–1250 [in Russian].
- [3] Trunin A.S., Morgunova O.E. Development of physico-chemical analysis of multicomponent systems. *Sb. trudov X Mezhdun. Kurnakovskogo soveshchaniia po fiziko-khimicheskomu analizu v 2-kh tomakh* [Proceedings of the X International Kurnakovsky conference on physicochemical analysis in 2 Vols.]. Samara, Samar. gos. tekhn. un-t, 2013, Vol. 1, pp. 171–174 [in Russian].
- [4] Trunin A.S. [et al.] Mobile compact set of differential thermal analysis with interactive control via PC [Proceedings of the IV all-Russian with international participation scientific Bergman conference "Physicochemical analysis: condition, problems, prospects of development". Makhachkala, Dagestanskii gos. ped. un-t, 2012, pp. 76–79 [in Russian].
- [5] Chuvakov A.V. [et al.] The program complex "DifProGenerator" (automated program complex of research of four-component mutual systems). It is registered in the Branch Fund of Algorithms and Programs 28.09.2005, No. 5180. Code of the program for USPD 02068396.00008–01 [in Russian].
- [6] Martynov N.S., Susarev M.P. Calculation of the melting point of the ternary eutectic simple eutectic system according to the binary eutectics and components. Calculation of the composition of the ternary eutectic simple eutectic system according to the binary eutectics. *Zhurn. prikl. khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 1971, Vol. 44, pp. 2643–2661 [in Russian].
- [7] Afanasieva O.S. [et al.]. Method of calculation of ternary eutectics data about the elements terminated systems of lower dimensionality. [Vestnik of Samara State Technical University. Series: Physico-mathematical Sciences]. Samara, 2007, Vol. 1(14), pp. 182–183 [in Russian].
- [8] Voskresenskaya N.K. Handbook of fusion systems of anhydrous inorganic salts. N.K. Voskresenskaya (Eds). M, Leningrad: AN SSSR, 1961. Vol. 2. Binary systems, 845 p. [in Russian].

*O.E. Morgunova, M.A. Loseva, A.S. Trunin, E.A. Katasonova*²

CREATION OF A TREE OF PHASES OF THE FOURFOLD MUTUAL SYSTEMS Na,Ba||F,Cl,WO₄

Multicomponent system is the basis for the development of compositions with desired properties. Previously, the study of topology of multicomponent systems was carried out using graph theory (method of indices of vertices). Due to the complex topological structure of component relationships, the study of such systems is currently underway with the use of innovative methods: computer simulation and experimental study using the capabilities of modern hardware and software of the experiment. In the framework of the innovative methodology of the study the reciprocal Quaternary system Na,Ba||F,Cl,WO₄, at the level splitting in stable Association phases. The tree phases was confirmed experimentally by means of DTA and XRD.

Key words: tree of phases, split, multi-component system.

Статья поступила в редакцию 16/II/2015.

The article received 16/II/2015.

²*Morgunova Olga Evgenyevna* (olvale@mail.ru), Student Research Center, 141, Galaktionovskaya Street, Samara, 443010, Russian Federation.

Loseva Marina Anatolyevna (mal19@yandex.ru), Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, 153, Kuybisheva Street, Samara, 443010, Russian Federation.

Trunin Alexander Sergeevich (mal38@rambler.ru), *Katasonova Elena Anatolyevna* (e.katasonova@mail.ru), Student Research Center, 141, Galaktionovskaya Street, Samara, 443010, Russian Federation.