

УДК 543.226:541.123.7

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ K, Ca, Ba // F, WO₄ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Е.А. Катасонова¹, А.С. Трунин², О.Е. Моргунова, К.Д. Суринский¹

¹ Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

² Самарская государственная областная академия (Наяновой)
Россия, 443001, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 196

E-mail: mail38@mail.ru

Многокомпонентные системы – основа современного материаловедения. На их базе возможно создание разнообразных комбинаций с совокупностью заданных свойств. Современный уровень развития общества требует разработки более быстрых и экономичных технологий получения новых материалов. Для этого необходимо с минимумом затрат проводить исследования фазовых равновесий физико-химических систем. С использованием инновационных технологий осуществлена дифференциация четверной взаимной системы K, Ca, Ba // F, WO₄. Построено древо фаз и доказана правильность его построения с применением дифференциального термического анализа. В системе имеется 3 бинарных соединения. Древо фаз имеет циклическую конфигурацию. Выявлено 7 фазовых единичных блоков.

Ключевые слова: древо фаз, фазовый единичный блок, граф, развертка системы, стабильный треугольник.

Физико-химический анализ многокомпонентных систем является основой современного материаловедения. Коллективом авторов на основе комплекса Na, K, Ca, Ba // F, Cl, MoO₄, WO₄ из 16 солей получено 96 авторских свидетельств на изобретения и патентов на разработку разнообразных материалов. Среди них: антифризы, электролиты для химических источников тока, низкотемпературные солевые смеси, экзотермические смеси, способы получения химических соединений, в том числе молибдата бария, фторида кальция, фторида стронция, фторида бария, вольфрамата кальция, молибдата кальция, хромата кальция, расплава для получения карбидного, молибденового покрытий, способ утилизации медьсодержащих отходов, теплоаккумулирующих смесей, способ получения рабочего тела для тепловых машин, устройства для дифференциального термического анализа и многие другие приложения, имеющие большое значение для современного материаловедения. На ряд последних авторских свидетельств и патентов в статье делаются ссылки [1–10].

Однако изучение многокомпонентных систем (МКС) трудоемко. В последние 15–20 лет расплавы солей являются объектом всесторонних исследований и находят все более широкое применение во многих областях промышленности [11–12]. В связи с этим разработка способов оптимизации исследования гетеро-

Елена Анатольевна Катасонова, аспирант.

Александр Сергеевич Трунин (д.х.н., проф.), заведующий лабораторией СГОАН.

Ольга Евгеньевна Моргунова (к.х.н.), старший научный сотрудник.

Константин Дмитриевич Суринский, инженер кафедры «Геология и геофизика».

генных физико-химических систем с целью снижения временных и материальных затрат является актуальной задачей.

Цель работы – на примере дифференциации четверной взаимной системы К, Са, Ва // F, WO₄ с использованием инновационных технологий [12–15] показать новую методологию исследования МКС, позволяющую разрабатывать новые материалы с комплексом ценных свойств.

Универсальный алгоритм инновационного исследования многокомпонентных взаимных систем представлен в табл. 1. На основе приведенного алгоритма создан программный комплекс, позволяющий автоматизировать процесс дифференциации и построения древ фаз МКС [13].

Ранее система К, Са, Ва // F, WO₄ была частично исследована [18–20], однако авторами она была заново изучена с использованием инновационных технологий.

Особенность настоящих исследований заключается в том, что дифференциация системы К, Са, Ва // F, WO₄ и построение древа фаз в настоящее время осуществляются автоматически с использованием программы [14]. Эксперимент сводится к единичному (подтверждающему). Для этого авторами использовано «Мобильное малогабаритное устройство дифференциального термического анализа (ММУ ДТА)» [16].

На рис. 1 представлены граф и развертка системы К, Са, Ва // F, WO₄, а на рис. 2 – древо фаз, полученные с применением автоматизированного программного комплекса [14].

Таблица 1

Универсальный алгоритм исследования многокомпонентных систем с использованием инновационных технологий

Уровень	Содержание уровня
	Постановка задачи исследования
	Анализ исходных данных, разработка плана исследования, выбор программных продуктов
0	<i>Нулевой информационный уровень – база данных</i>
0.1	Моделирование фазовых равновесий систем низшей мерности с применением программного обеспечения
0.2	Сопоставление и анализ данных моделирования и эксперимента для ранее изученных систем
0.3	Проведение подтверждающего (уточняющего) эксперимента методом рентгенофазового анализа или дифференциального термического анализа на ММУ ДТА
0.4	Формирование и использование автоматизированных баз данных для реализации задач моделирования топологической структуры и метрики МКС
1	<i>Первый информационный уровень – качественное описание системы</i>
1.1	Дифференциация системы на фазовые единичные блоки (ФЕБы) с применением разработанных программных продуктов
1.2	Автоматическое построение древа фаз МКС
1.3	Проведение единичного подтверждающего (уточняющего) эксперимента методом рентгенофазового анализа или дифференциального термического анализа на ММУ ДТА
2	<i>Второй информационный уровень – количественное описание системы</i>
2.1	Расчет характеристик невариантных равновесий с применением разработанных алгоритмов и программных продуктов, проведение единичного подтверждающего (уточняющего) эксперимента на ММУ ДТА
2.2	Определение характеристик моновариантных равновесий с применением

Уровень	Содержание уровня
	разработанных алгоритмов и программ, проведение единичного подтверждающего (уточняющего) эксперимента на ММУ ДТА
2.3	Определение характеристик поливариантных равновесий расчетными или геометрическими методами с корректировкой по данным единичных экспериментов на ММУ ДТА
3	Построение модели фазового комплекса МКС

Система К, Са, Ва // F, WO₄ имеет двойные соединения: D₈ – KF*K₂WO₄, D₉ – KF*CaF₂, D₁₃ – K₂WO₄*BaWO₄.

Соединения D₈ и D₉ – конгруэнтного плавления, а соединение D₁₃ – инконгруэнтного плавления. Эти данные были использованы для дифференциации системы в соответствии с программой [100].

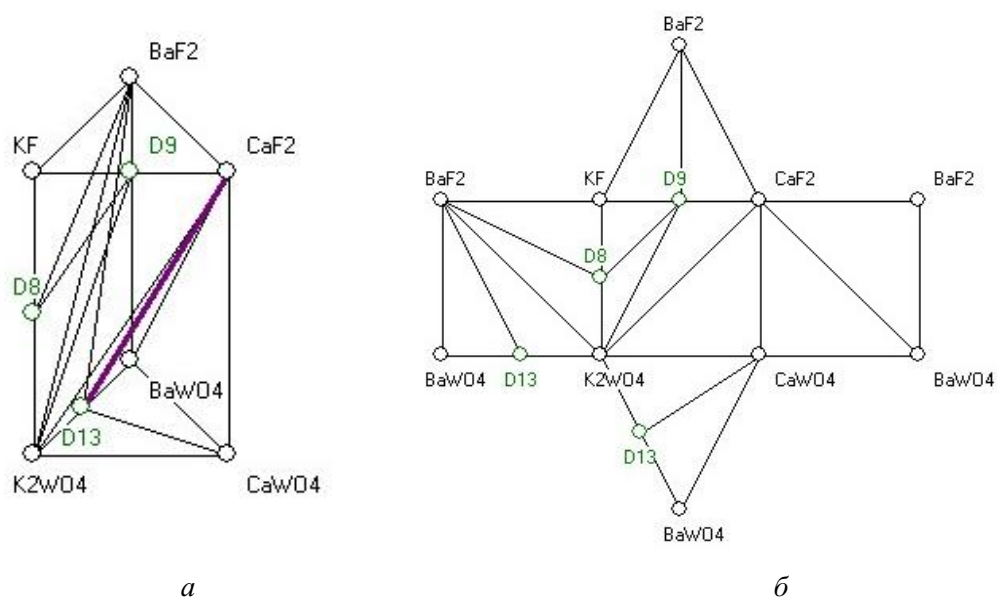


Рис. 1. Граф (а) и развертка (б) системы К, Са, Ва // F, WO₄

С помощью программного комплекса выявлена внутренняя секущая CaF₂–D₁₃ и семь фазовых единичных блоков (ФЕБов) (табл. 2), на основе которых в автоматизированном режиме строится древо фаз с указанием секущих элементов (рис. 2).

Таблица 2

Фазовые единичные блоки четырехкомпонентной системы К, Са, Ва // F, WO₄

№	ФЕБ	№	
1	CaF ₂ –CaWO ₄ –K ₂ WO ₄ –D ₁₃	5	BaF ₂ –K ₂ WO ₄ –D ₉ –D ₈
2	CaF ₂ –BaF ₂ –K ₂ WO ₄ –D ₁₃	6	BaF ₂ –KF–D ₉ –D ₈
3	CaF ₂ –CaWO ₄ –BaWO ₄ –D ₁₃	7	BaF ₂ –CaF ₂ –K ₂ WO ₄ –D ₉
4	CaF ₂ –BaF ₂ –BaWO ₄ –D ₁₃		

системы K, Ca, Ba // F, WO₄.

4. Разработан и апробирован аппаратно-программный комплекс «Мобильное малогабаритное устройство дифференциального термического анализа (ММУ ДТА)».

5. Показано, что важной составляющей инновационных методов исследования МКС является проведение единичного подтверждающего и уточняющего эксперимента методом ДТА.

6. Инновационные методы исследования МКС выводят процесс исследования на качественно новый инновационный уровень, значительно снижая затраты времени и труда на исследование топологии многокомпонентных взаимных солевых систем, и позволяют разрабатывать разнообразные материалы с комплексом ценных свойств.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.с. 1628793. Электролит для химического источника тока / Трунин А.С., Гаркушин И.К. (СССР). 1991.
2. А.с. 129912. Экзотермическая смесь / Гаркушин И.К., Трунин А.С. (СССР). 1992.
3. А.с. 1299126. Экзотермическая смесь / Гаркушин И.К., Трунин А.С. (СССР). 1992.
4. Патент 2109687. Способ получения изоморфных смесей из молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов / Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Трунин А.С. (РФ). 1998.
5. Патент 2071448. Способ получения изоморфных купратов редкоземельных элементов / Гаркушин И.К., Космынин А.С., Трунин А.С., Штер Г.Е., Фотиев А.А., Балашов В.Л., Слободин Б.В. (РФ). 1999.
6. Патент 2131860. Способ утилизации медно-аммиачного раствора производства дивинила / Трунин А.С., Балашов В.Л., Космынин А.С., Игонтов В.Г., Кириянова Е.В. (РФ). 1999.
7. А.с. 1730040. Способ получения вольфрамата кальция или молибдата кальция, или хромата кальция / Новикова О.Н., Гаркушин И.К., Трунин А.С. (СССР). 1992.
8. Патент 2157417. Способ утилизации медьсодержащих отходов / Балашов В.Л., Космынин А.С., Трунин А.С., Игонтов В.Г., Кириянова Е.В. (РФ). 2000.
9. Патент 2166491. Способ утилизации медно-аммиачного раствора производства дивинила / Трунин А.С., Ктуманев А.Н., Космынин А.С., Игонтов В.Г., Ерёмин Ю.А. (РФ). 2001.
10. Патент на изобретение № 2230917. Зарегистрирован 20.06.2004. Способ получения рабочего тела для тепловых машин / Макаров А.Ф. (RU), Долженко В.А. (KZ), Трунин А.С. (RU).
11. Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К., Дибиров М.А., Трунин А.С. Применение расплавов в современной науке и технике. – Махачкала, 2011. – 159 с.
12. Трунин А.С. Многокомпонентные солевые системы: методология исследования, достижения, перспективы (По материалам доклада на 68-х Курнаковских чтениях) / А.С. Трунин, О.Е. Моргунова // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 8. – С. 1243-1250.
13. Моргунова О.Е. Методология автоматизированного комплексного исследования многокомпонентных систем с применением моделирования и специализированного программного обеспечения // Сб. трудов X Междун. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. В 2 т. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – Т. 1. – С. 154–155.
14. Программный комплекс Dif Pro Generator (автоматизированный программный комплекс исследования четырехкомпонентных взаимных систем) / Чуваков А.В., Лукиных В.А., Котляров Н.В., Трунин А.С., Климова М.В., Моргунова О.Е., Будкин А.В. / Зарегистрировано в ОФАП 28.09.2005, № 5180. Код программы по ЕСПД 02068396.00008-01.
15. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. – Самара: Самар. гос. тех. ун-т, СамВен, 1997. – С. 164.
16. Трунин А.С. Мобильная малогабаритная установка дифференциального термического анализа с интерактивным управлением через ПК / А.С. Трунин, О.Е. Моргунова, Е.А. Катасонова, О.А. Грибенников, С.Е. Ломаева // Материалы IV Всероссийской с междун. участием научной Бергмановской конф. «Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития». – Махачкала: Дагестанский гос. пед. ун-т, 2012. – С. 76–79.
17. Трунин А.С. Дифференциальный термоанализатор нового поколения / Трунин А.С., Моргунова О.Е., Катасонова Е.А., Кастерина Т.В., Косинский П.В. // Сб. тр. XIV межд. конф. по термическому анализу и калориметрии в России 23-28 сентября 2013 г., С.-Петерб. гос. тех. ун-т. – СПб, 2013. – С. 409.

18. Трунин А.С. Принципы формирования, разработка и реализация общего алгоритма исследования многокомпонентных систем: Дисс. ... д. т. н. – Куйбышев, 1984. – Т. 2. – С. 115.
19. Сальников А.М., Воронин К.Ю. Четверная взаимная система К, Са, Ва // F, WO₄ // Актуальные проблемы современной химии: Тез. докл. 1-й Межвуз. науч.-техн. конф. – Куйбышев, 1981. – С. 31.
20. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А., Хизриева П.А. Топология и фазовый комплекс системы К, Са, Ва // F, WO₄. Термический анализ системы K₂WO₄–BaF₂–CaF₂ // Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 2. – С. 63-67.

Статья поступила в редакцию 8 мая 2014 г.

DIFFERENTIATION OF FOUR-COMPONENT MUTUAL SYSTEM K, CA, BA // F, WO₄ BY USE OF INNOVATIVE TECHNOLOGIES

E.A. Katasonova¹, A.S. Trunin², O.E. Morgunova, K.D. Surinsky¹

¹ Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russia

² Samara State Regional Academy of Nayanova
196, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443001, Russia

Multicomponent systems are the foundation of up-to-date materials science. They enable creation of various combinations with a set of pre-set properties. The contemporary level of the society development demands the development of faster and more economical technologies for obtaining new materials. To do it, conducting research into phase equilibria physicochemical systems with minimum expense is necessary. Using innovative technologies, the differentiation of a K, Ca, Ba //F, WO₄ fourfold mutual system is carried out. The tree of phases is constructed and correctness of its construction is proved by applying of the differential thermal analysis. The tree of phases has a cyclic configuration. 7 phase single blocks are revealed.

Keywords: *tree of phases, phase single block, count, system development, stable triangle.*

*Elena A. Katasonova, Postgraduate Student.
Alexander S. Trunin (Dr. Sci. (Chem.)), Professor.
Olga E. Morgunova (Ph.D (Chem.)), Senior Research.
Konstantin D. Surinsky, Engineer.*