

# Химическая физика

УДК 543.226: 541.123.7

А.С. Трунин, М.Ю. Беленов, Е.А. Еремеев, М.А. Лосева

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

*Разработана электронная система моделирования элементов фазового комплекса многокомпонентных систем, позволяющая на несколько порядков снизить трудоемкость их изучения. Описаны основные положения методик моделирования. Рассмотрен пример построения древа фаз системы  $Li, Na, K || Cl, CO_3$  и пример расчета тестовых систем с анализом полученных результатов*

Экспериментальное исследование многокомпонентных систем является довольно трудоемким процессом. Последние разработки методов эксперимента позволили значительно сократить временные затраты на исследование систем, но и они требуют достаточно много работы высококвалифицированного персонала. Цель предварительного моделирования – минимизировать объем подтверждающего эксперимента или заменить его, если результаты предполагается использовать в инженерных или учебных целях.

Компьютерная версия комплексной методологии исследования многокомпонентных систем (КМИМС) [1] (табл. 1) формализует многочисленные процедуры топологического анализа многокомпонентных систем (МКС). Обобщение теории триангуляции сингулярных систем, основы которой разработаны Н.С. Курнаковым [2], дано в [3-5].

Новый этап развития физико-химического анализа – введение понятий фазового единичного блока (ФЕБа) и дифференциации несингулярных систем. ФЕБ – концентрационная область системы, продуктами кристаллизации которой в момент исчезновения жидкости являются фазы, однозначные веществам, образующим блок. Методы дифференциации несингулярных систем разработаны в [1, 6-9].

Нами разработаны компьютерные версии трех главных модулей КМИМС: “База данных” [10-11], “Дифференциация” [12], “Расчет невариантных точек”, объединенных в единый комплекс [13].

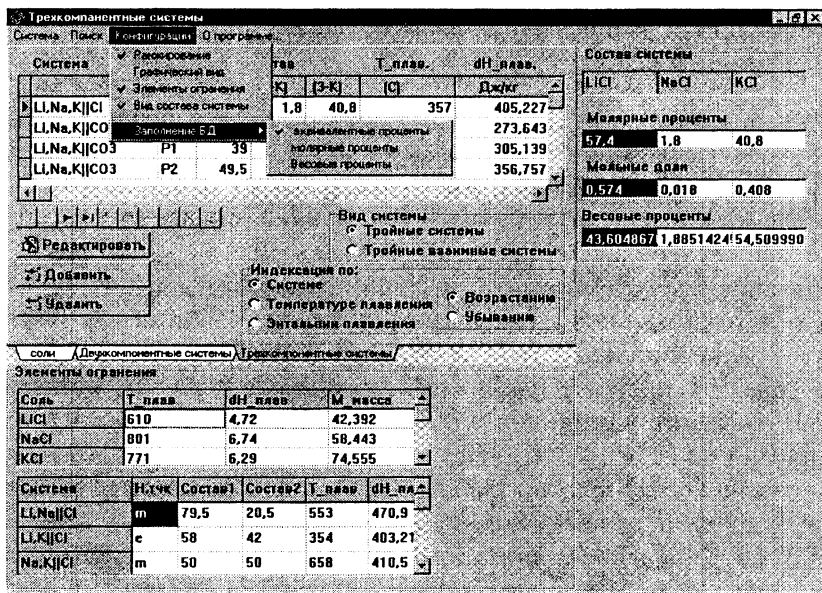
Т а б л и ц а 1

Общий алгоритм комплексной методологии исследования многокомпонентных систем [1]

Уровень	Содержание уровня
0.	Нулевой информационный уровень – база данных
0.1.	Обзор литературы и патентный поиск
0.2.	Формирование и моделирование физико-химической системы
0.3.	Прогнозирование свойств перспективных систем
0.4.	Совокупность систем, подлежащих исследованию
0.5.	Кодирование информации на модели системы
1.0	Первый информационный уровень - качественное описание системы
1.1.	Разбиение системы на единичные составляющие
1.2.	Формирование текущего комплекса системы - “древа фаз”
1.3.	Выявление количества и типа невариантных точек
1.4.	Формирование древа кристаллизации
1.5.	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

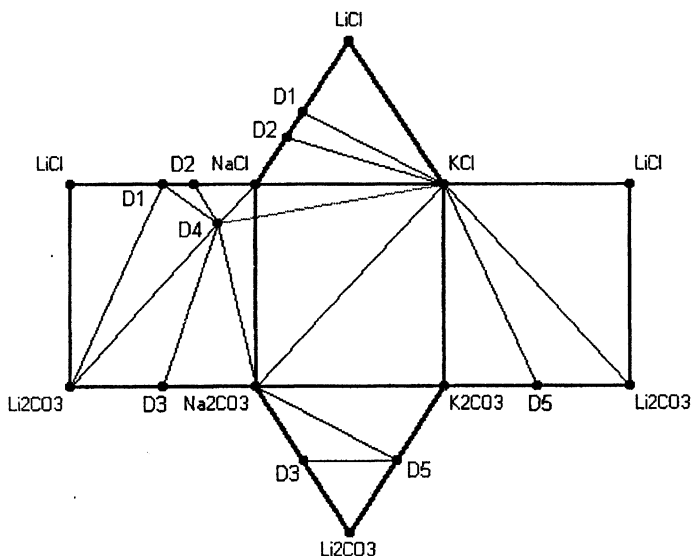
### Нулевой информационный уровень

Электронная версия программы “База данных многокомпонентных систем” [10-11] содержит характеристики однокомпонентных систем (индивидуальных веществ – [14]), данные по невариантным точкам двух- и трехкомпонентных систем [15-27], дополненные собственными исследованиями [1]; представлены энтальпии и температуры плавления солей и их сплавов в градусах Кельвина и Цельсия; пересчет составов и заполнение базы данных в различных видах концентраций; на панелях двух- и трехкомпонентных систем выводятся их элементы ограничения (системы низшей мерности на рис. 1); предусмотрена возможность редактирования данных; подпрограмма дифференциаторов включает полосу двойных и гетеросоединений, а также псевдобинарные системы и стабильные сечения. Для дифференциации взаимных систем в соответствии с [27] осуществлен расчет энтальпий реакций обмена.



Р и с. 1. Вид панели для анализа трехкомпонентных систем

Автоматическая выборка данных программ дифференциации и расчета МКС из базы освобождает пользователя от повторного ручного ввода многочисленных исходных данных. Постановка задачи исследования систем определяется высшим информационным уровнем КМИМС. Кодирование информации по дифференциации многокомпонентных систем производится на плоских двумерных развертках (рис.2).



Р и с. 2. Дифференциация четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K|Cl,CO<sub>3</sub>

В результате операций ранжирования по энтальпиям и температурам плавления индивидуальных веществ и их смесей можно выбирать ряды потенциально энергоемких систем для последующего их исследования. Разработанная база данных имеет как самостоятельное применение – использование моментального доступа химика-исследователя к справочным данным, так и применение в связке с программами, реализующими остальные уровни КМИМС.

### Первый информационный уровень

На основании дифференциации (разбиения) трехкомпонентных систем (простых и взаимных) – элементов ограничения четырехкомпонентной взаимной системы (см. рис.2) – составляется матрица инцидентий (смежности) (табл. 2) [3-5, 7-9]. При этом индивидуальные соли и полосу их комплексных соединений (X<sub>i</sub>) образуют в матрице строки и столбцы. Стабильное сечение обозначается – “1”, нестабильное – “0”, “1\*” – внутренняя сечущая. На основании матрицы инцидентий (см. табл. 2) составляется логическое выражение – общее произведение всех полученных сумм несмежных вершин [3–5]:

$$(X_1+X_3X_4X_6X_8X_9X_{10}X_{11})(X_2+X_3X_6X_8)(X_3+X_6X_7X_9X_{11})(X_4+X_7X_8)(X_5+X_9)(X_6+X_7X_8X_9X_{10})(X_7+X_9X_{11})(X_8+X_9X_{11})(X_{10}+X_{11}).$$

Матрица инцидентий (смежности) четверной взаимной системы  $Li, Na, K || Cl, CO_3$ 

Вещество	$X_i/X_j$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$	$X_{10}$	$X_{11}$
LiCl	$X_1$	1	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0
$Li_2CO_3$	$X_2$	1	1	0	1	1	0	1	0	1	1	1
NaCl	$X_3$	0	0	1	1	1	0	0	1	0	1	0
$Na_2CO_3$	$X_4$	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1
KCl	$X_5$	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1*	1
$K_2CO_3$	$X_6$	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	1
$D_1 (LiCl \square NaCl)$	$X_7$	1	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0
$D_2 (LiCl \square 2NaCl)$	$X_8$	0	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0
$D_3 (Li_2CO_3 \square Na_2CO_3)$	$X_9$	0	1	0	1	0	0	0	0	1	1	1
$D_4 (Li_2CO_3 \square 4NaCl)$	$X_{10}$	0	1	1	1	1*	0	1	1	1	1	0
$D_5 (Li_2CO_3 \square K_2CO_3)$	$X_{11}$	0	1	0	1	1	1	0	0	1	0	1

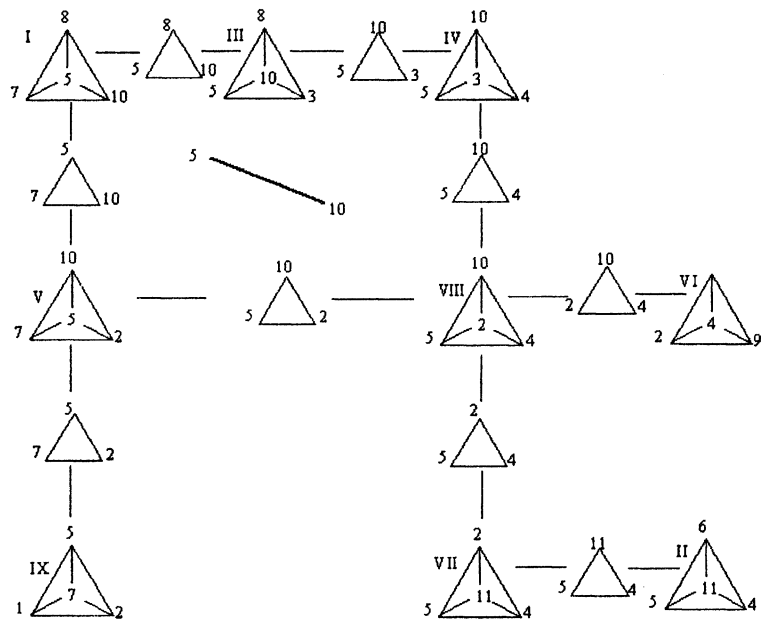
Логическое выражение решается на основании законов булевой алгебры с учетом законов поглощения [27]. В результате получены произведения сумм символов вершин, отвечающих стабильным ячейкам – ФЕБам:

Программа позволяет на основе набора ФЕБов формировать древо фаз (рис. 3), которое представляет собой совокупность ФЕБов, соединенных через отношения смежности (общие гиперграни мерностью на единицу меньше, чем исходные ФЕБы). Модель древа фаз – циклическая. Результаты работы модуля дифференциации могут служить входными данными для программы расчета невариантных точек МКС, которые, как известно, несут важнейшую информацию о характеристиках системы.

#### Второй информационный уровень

Данный уровень представляет модуль автоматизированной системы по расчету невариантных точек диаграмм состояния методом Мартыновой - Сусарева. В [11,12] показана реализация средствами ПЭВМ "0"-го и "1"-го информационных уровней КМИМС [1]. В данной работе, являющейся логическим продолжением предыдущей, описывается реализация "2"-го информационного уровня. Ранее концепция расчета характеристик невариантных точек по данным об ограничивающих элементах была разработана в [28,29] и активно использовалась рядом авторов для априорной оценки характеристик эвтектических точек [31]. Позже [32] было дано подробное описание метода Мартыновой - Сусарева с целью формирования пакета программ для ЭВМ. Однако в поздних публикациях не было обнаружено применения его исследований, что послужило авторам импульсом для создания автоматизированной системы

- |      |                      |                                   |
|------|----------------------|-----------------------------------|
| I    | $X_5 X_7 X_8 X_{10}$ | $KCl - D_1 - D_2 - D_4$           |
| II   | $X_4 X_5 X_6 X_{11}$ | $Na_2CO_3 - KCl - K_2CO_3 - D_5$  |
| III  | $X_3 X_5 X_8 X_{10}$ | $NaCl - KCl - D_2 - D_4$          |
| IV   | $X_3 X_4 X_5 X_{10}$ | $NaCl - Na_2CO_3 - KCl - D_4$     |
| V    | $X_2 X_5 X_7 X_{10}$ | $Li_2CO_3 - KCl - D_1 - D_4$      |
| VI   | $X_2 X_4 X_9 X_{10}$ | $Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - D_3 - D_4$ |
| VII  | $X_2 X_4 X_5 X_{11}$ | $Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - KCl - D_5$ |
| VIII | $X_2 X_4 X_5 X_{10}$ | $Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - KCl - D_4$ |
| IX   | $X_1 X_2 X_5 X_7$    | $LiCl - Li_2CO_3 - KCl - D_1$     |

Р и с. 3. Древо фаз системы  $Li, Na, K || Cl, CO_3$

расчета невариантных точек в рамках описанной идеологии. Ниже рассмотрен ряд положений метода Мартыновой – Сусарева [28-31], представленных в [6].

### 1. Алгоритм расчета эвтектик трёхкомпонентных систем

Для определения концентрационной области расположения тройной эвтектики оценивают отклонения проекций кривых совместной кристаллизации от секущих, соединяющих на концентрационном треугольнике двойные эвтектики с противоположными вершинами (рис. 4 и 5):

$$D_A^{AB} = \frac{2,3}{z_B^{AB}} \lg \frac{T_A \cdot z_A^{AB}}{T_{AB}}, D_B^{AB} = \frac{2,3}{z_A^{AB}} \lg \frac{T_B \cdot z_B^{AB}}{T_{AB}}, D_A^{AC} = \frac{2,3}{z_C^{AC}} \lg \frac{T_A \cdot z_A^{AC}}{T_{AC}},$$

$$D_C^{AC} = \frac{2,3}{z_A^{AC}} \lg \frac{T_C \cdot z_C^{AC}}{T_{AC}}, D_B^{BC} = \frac{2,3}{z_C^{BC}} \lg \frac{T_B \cdot z_B^{BC}}{T_{BC}}, D_C^{BC} = \frac{2,3}{z_B^{BC}} \lg \frac{T_C \cdot z_C^{BC}}{T_{BC}}, \quad (1)$$

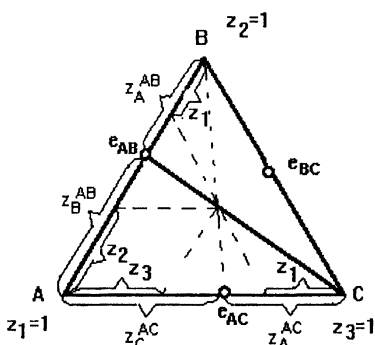
где  $z_A^{AB}, z_B^{AB}, z_A^{AC}, z_C^{AC}, z_B^{BC}, z_C^{BC}$  - составы бинарных эвтектик в мольных долях;

$T_A, T_B, T_C, T_{AB}, T_{AC}$  и  $T_{BC}$  - абсолютные температуры соответствующих компонентов и бинарных эвтектик.

В [28,29] предполагается, что устойчивость линии совместной кристаллизации зависит от двух факторов: выраженности бинарной эвтектики, в которой она берёт начало, и разделяющего действия вводимого компонента. Количественно устойчивость оценивают произведением; двухкомпонентную эвтектику характеризует первый множитель, разделяющее действие добавляемого, третьего, компонента – второй:

$$\Pi_{e_{AB}E} = \left( D_A^{AB} + D_B^{AB} \right) \left( D_A^{AC} - D_B^{BC} \right); \quad \Pi_{e_{BC}E} = \left( D_B^{BC} + D_C^{BC} \right) \left( D_B^{AB} - D_C^{AC} \right);$$

$$\Pi_{e_{AC}E} = \left( D_A^{AC} + D_C^{AC} \right) \left( D_A^{AB} - D_C^{BC} \right). \quad (2)$$



Р и с. 4. Схема I для расчета состава тройной эвтектики при  $\Pi < 0,15$  и при  $z_i/z_j \geq 9$  (бинарная эвтектика сильно смещена к одному из компонентов)

Чем меньше величина  $\Pi$ , тем устойчивее линия совместной кристаллизации. В зависимости от величины  $\Pi$  ( $< 0,15$  или  $\geq 0,15$ ) для наиболее устойчивой моновариантной кривой выбирают две схемы (I и II) расчёта состава тройной эвтектики: I – формулы (3) – (6) (см. рис. 4), II – формулы (7) – (10) (см. рис. 5):

$$z_A^{AB} / z_B^{AB} = z_1 / z_2; \quad (3)$$

$$z_A^{AC} / z_C^{AC} = z_1 / z_3; \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^3 z_i = 1; \quad (5)$$

$$z_3 = \frac{z_A^{AB} z_C^{AC}}{z_A^{AC} + z_A^{AB} z_C^{AC}}; \quad (6)$$

$$\Delta z = (T_B - T_e^{AC}) \left( \frac{\Delta z_B^{BC}}{T_B - T_C} z_C^{AC} + \frac{\Delta z_B^{AB}}{T_B - T_A} z_{1A}^{AC} \right); \quad (7)$$

$$z_2 = 0,5 - \Delta z; \quad (8)$$

$$z_1 = (1 - z_2) z_A^{AC}; \quad (9)$$

$$z_3 = (1 - z_2) z_{1A}^{AC}. \quad (10)$$

Температура трехкомпонентной эвтектики рассчитывается по формуле

$$T_E = T_A - \frac{1 - z_1}{1 - z_A^{AC}} \cdot (T_A - T_e^{AC}), \quad (11)$$

если  $T_{AC} < T_{AB}$ , где  $T_e^{AC}$  - температура наиболее легкоплавкой двухкомпонентной эвтектики. Приближенный приём предполагает, что ликвидус A в системе A-C должен абсолютно совпадать с ликвидусом A в системе A-B и вообще с любым вертикальным сечением ликвидуса ком-

понента А, проходящим через вершину А. Аналогичные соотношения для компонентов В и С дадут ещё два значения температуры тройной эвтектики.

## 2. Расчёт систем с соединениями конгруэнтного и инконгруэнтного плавления

Если в системе имеет место комплексобразование, различают два типа таких соединений – конгруэнтного (составы твёрдой и жидкой фаз идентичны) и инконгруэнтного (составы твёрдой и жидкой фаз различны) плавления (рис. 6). В первом случае, если на стороне треугольника (в двойной системе) имеется двойное соединение  $d$  конгруэнтного плавления, точка  $d$  соединяется с противоположной вершиной треугольника и таким образом система делится на две подсистемы, в качестве одной из вершин в которых выступает двойное соединение. Таким образом, каждая из подсистем считается как отдельная система, имеющая свою низкоплавкую точку. Разумеется, необходимо иметь данные по стабильной диагонали, соединяющей дистектику с противоположной вершиной. В [32] дается обоснование уточнения положения трехкомпонентной эвтектики из-за изменения хода ликвидуса вследствие наличия перитектической реакции в ограничивающей двухкомпонентной системе. Рассчитывая отклонения проекций кривых совместной кристаллизации от секущих, соединяющих на концентрационном треугольнике двойные эвтектики с противоположными вершинами, учли, что в двухкомпонентной системе при наличии перитектического превращения и эвтектики имеются три концентрационных участка -  $Ap$  ( $ap$ ),  $pe$ ,  $Ve$  ( $be$ ) (см. формулы (12) – (16)).

Для бинарной системы А-В рассчитаем  $D_A^{AB}$  и  $D_B^{AB}$  (рис. 7):

$$D_B^{AB} = \frac{2,3}{Ae} \lg \frac{T_B \cdot Be}{T_e}; \quad (12)$$

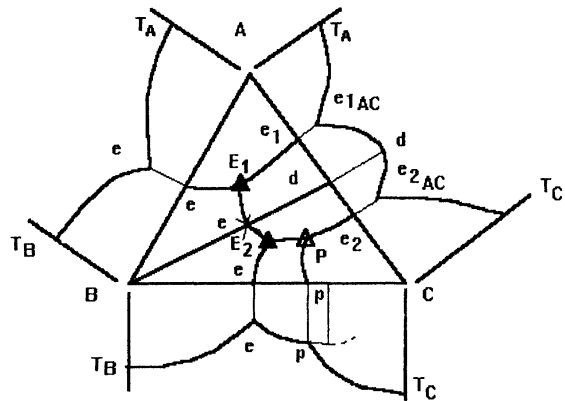
$$D_A^{AB} = D_i^* = D'(ap) + D'(pe); \quad (13)$$

$$D'(Ap) = \frac{2,3}{bp} \lg \frac{T_{плА} \cdot (1 - bp)}{T_p}. \quad (14)$$

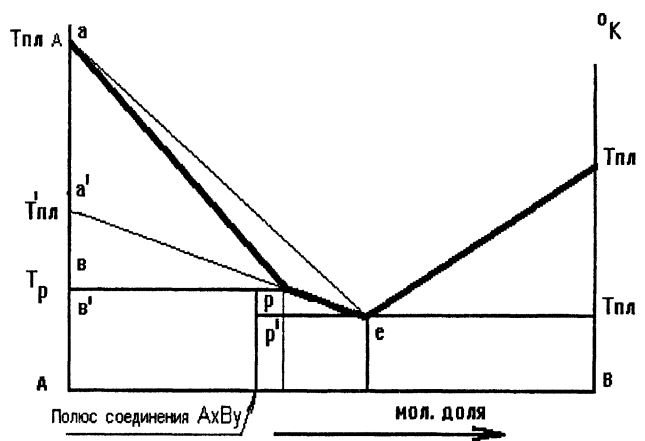
Для вычисления  $D'(pe)$  необходимо оценить температуру плавления соединения  $A_xB_y$  ( $T'_{пл}$ ), если бы последнее не испытывало превращения по перитектической реакции при температуре  $T_p$ . Точка  $d'$  найдена продолжением линии  $pe$  до пересечения её с осью температур. Подобие треугольников  $pp'e$  и  $d'b'p$  позволяет определить отрезок  $d'b'$  или разницу  $T'_{плВ} - T_e$  и “температуру плавления” компонента В:

$$\frac{a'b'}{b'e} = \frac{pp'}{p'e}; \quad a'b' = \frac{b'e \cdot pp'}{p'e};$$

$$T'_{плВ} = T_e + \frac{b'e \cdot pp'}{p'e}. \quad (15)$$



Р и с. 6. Трехкомпонентная система с двумя типами соединений на стороне:  $e_1, e_2, e$  - эвтектические точки;  $d_1$  - двойное соединение конгруэнтного плавления;  $d_2$  - полюс двойного соединения инконгруэнтного плавления;  $p$  - перитектика,  $E_1, E_2$  - эвтектические точки трехкомпонентной системы,  $P$  - перитектическая точка



Р и с. 7. Схема вычисления относительного изменения “парциальной температуры” компонента двойной системы в случае искажения линии ликвидуса за счёт образования инконгруэнтно плавящегося соединения (или перехода одной модификации в другую) на примере системы А-В

Участие  $D'_{(Ap)}$  и  $D'_{(pe)}$  в суммарной величине относительного изменения “парциальных температур” пропорционально их доле на рассматриваемом участке схемы:

$$D^* = \left( D'_{Ap} \cdot \frac{Ap}{Ae} \right) + \left( D'_{pe} \cdot \frac{pe}{Ae} \right). \quad (16)$$

Расчет перитектической точки в трехкомпонентной системе обоснован в [33] и ведется аналогично расчету эвтектических точек - по двум вариантам в зависимости от величины критерия  $\Pi_{\min}$ . Для анализа работы автоматизированной системы проведены тестовый расчёт серии невариантных точек ряда трёхкомпонентных систем и сравнение полученных результатов с имеющимся экспериментальным материалом (табл. 3)

Таблица 3

Сравнение расчетных и экспериментальных данных невариантных точек ряда тройных систем

Системы		Состав эвтектики, мол. %			Температура плавления, С			Главная секущая $\Pi_{\min}$
Нонвар. точки	Компоненты	Расчет	Эксперимент	Отклонение, %	Расчет	Эксперимент	Относит. ошибка	
Li, K, Ca    Cl								
E1	LiCl	50,5	45,6					
	KCl	44,2	46,2	3,48	605	614,5	-1,57	0,727
	CaCl2	5,3	8,2					
E2	LiCl	52,4	58,6					
	KCl	11,6	10,6	4,71	685	688	-0,44	0,443
	CaCl2	36	30,8					
Li    F, Cl, SO4								
E	LiF	25	19					
	LiCl	48	52	4,32	713	721	-1,12	0,228
	Li2SO4	27	29					
Na    F, Cl, SO4								
E1	NaF	30,5	32,875					
	NaCl	50,5	44,75	4,09	893	880,5	1,40	0,29
	Na2SO4	19	22,375					
E2	NaF	11	16,8					
	NaCl	46	33,6	8,77	867	845,5	2,48	0,274
	Na2SO4	43	49,6					
Li    F, Cl, CO3								
E	LiF	20,8	19,6					
	LiCl	60	71,7	9,04	718	731	-1,81	0,274
	Li2CO3	19,2	8,7					
Li    Cl, CO3, SO4								
E	LiCl	52,9	54,5					
	Li2CO3	19,9	17,5	1,73	733	760	-3,68	0,13
	Li2SO4	27,2	28					
Li    F, CO3, SO4								
E	LiF	38	40,4					
	Li2CO3	30	22,9	5,11	727	723,5	0,48	0,64
	Li2SO4	32	36,7					
P	LiF		20,2			827		
	Li2CO3		24,7			763		
	Li2SO4		55,1			753		
Li, Na, Ba    F								
E	LiF	54,5	53,3					
	NaF	38,5	34	4,25	894	892	0,22	0,2685
	BaF2	7	12,7					
P	LiF	37,6	39,5					
	NaF	41,2	25,3	12,28	967	1092	-12,93	0,2259
	BaF2	21,2	35,2					
K, Li, Ba    F								
E	KF	47,2	49					
	LiF	50,2	49	1,30	745	714,5	4,09	
	BaF2	2,6	2					
P	KF	55	55,5					

Системы		Состав эвтектики, мол. %			Температура плавления, С			Главная секущая P <sub>min</sub>
Нонвар. точки	Компоненты	Расчет	Эксперимент	Отклонение, %	Расчет	Эксперимент	Относит. ошибка	
	LiF	23,6	24,5		791	861	-8,850	
	BaF <sub>2</sub>	12,4	20					
Li, K, Na    NO <sub>3</sub>								
E	KNO <sub>3</sub>	44,5	51,2					
	NaNO <sub>3</sub>	18	14,6	4,74	393	393,2	-0,05	0,0812
	LiNO <sub>3</sub>	37,5	34,2					
P	KNO <sub>3</sub>	47	39,5					
	NaNO <sub>3</sub>	20	20,1	6,08	403	409	-1,49	0,7028
	LiNO <sub>3</sub>	33	40,4					

*Примечание:* Входные данные по элементам ограничения и характеристикам нонвариантных точек тройных систем и взяты из [14-26], а новые экспериментальные материалы получены методом ДТА и цитировались по [2].

Анализ приведенных данных по распределению величин относительной погрешности в трёхкомпонентных системах не является исчерпывающим, однако позволяет выявить ряд качественных тенденций. Безусловно, что предложенная автоматизированная система, давая, практически, моментальный "отклик" по расчёту той или иной системы, имеет свои особенности. Для химиков важнейшей является величина погрешности, которую необходимо оценить пользователем.

Понятие "относительной погрешности" двойко. Во-первых, относительную погрешность можно соотносить к каждому компоненту. Это очень важный показатель, сигнализирующий о благополучии как расчетного механизма, в том числе программы в целом (когда величина относительной погрешности мала), так и о положении, когда можно сомневаться в валидности методологии Мартыновой - Сусарева в целом (в том числе программы расчёта), а также наличии грубых ошибок во входных данных (когда величина относительной ошибки велика). Н.С.Мартынова неоднократно показывала на реальных примерах, что определяющую роль в качестве расчётов играет достоверность входных данных по элементам ограничения. Поэтому в наших случаях, когда погрешность по компоненту превышает величину, например, 20-30%, можно отнести в большинстве случаев на не совсем корректные входные данные по элементам ограничения, что предполагает впоследствии их экспериментальную проверку. Во-вторых, относительную погрешность можно отнести к средней погрешности по всем трём компонентам. В этом случае величину погрешности можно принимать в зависимости от целей исследования. Так величина погрешности эксперимента при термических методах исследования составляет около 5% [34], поэтому нельзя требовать от априорных методов расчёта величины погрешности меньше, чем величина погрешности эксперимента. Во многих случаях, в том числе и для инженерных целей, погрешность может быть удовлетворительной при величине до 20% и даже 25%. В исследованиях авторов в эту "вилку" попадает более 70%, что вполне приемлемо для практических целей, и можно использовать расчетные данные после единичного подтверждающего эксперимента. В остальных случаях следует довольствоваться полученными расчетными данными как предварительными или модельными, которые требуется уточнить минимизированным за счет полученной модели экспериментом.

Особенности реализации программы:

- учёт в системе большего числа нонвариантных точек, чем в ранних разработках [30,31];
- создание подробного отчета об исследуемой системе (графическое представление системы, возможность просмотра результатов каждого шага расчёта);
- простота и доступность интерфейса.

Требования к компьютеру:

- для работы программы необходимо наличие операционной системы Windows 95 или выше, 1 Мб свободного места на жёстком диске.

Данная программа реализована средствами Borland Delphi 3.0. При использовании базы данных кроме её наличия требуется присутствие на компьютере Borland Database Engine (BDE) 32.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Разработана и апробирована автоматизированная система моделирования элементов фазового комплекса многокомпонентных систем, состоящая из трех модулей, позволяющая осуществить выбор объектов исследования, формирование из них композиций по определенным критериям, разбиение сложных объектов на устойчивые сочетания фаз (ФЕБы) и априорное определение характеристик невариантных составов физико-химических систем по данным об элементах ограничения.

2. Описаны основные положения методик моделирования.

3. Рассмотрен пример моделирования древа фаз системы  $Li, Na, K || Cl, CO_2$

4. Приведен анализ результатов расчета невариантных точек тестовых трехкомпонентных систем, показавший эффективность разработанной программы, так как собственно расчетные процедуры занимают несколько секунд и лимитирующими стадиями является время ввода информации, а также быстродействие компьютерной системы.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем: Монография / А.С. Трунин; СамГТУ. Самара, 1997. 308с.
2. Курнаков Н.С. Избранные труды. В 3 т. М.: АН СССР, 1963. Т. 3. 567 с.
3. Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции n-мерных полиэдров// Прикладная многомерная геометрия: Тр. МАИ. Вып. 178. М., 1969. С. 76-82.
4. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука. 1978. 255 с.
5. Посыпайко В.И., Васина Н.А., Трунин А.С., Космынин А.С. и др. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 215 с.
6. Трунин А.С. О методологии экспериментального исследования многокомпонентных солевых систем.// Многофазные физико-химические системы. Вып. 443. Новосибирск: Наука, 1980. С.35-73.
7. Трунин А.С. Комплексная методология исследования химического взаимодействия и гетерогенных равновесий в многокомпонентных солевых системах // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. Вып. 1. С. 174-179.
8. Трунин А.С. Дифференциация реальных многокомпонентных систем / Куйбыш.политехн.ин-т. Куйбышев, 1982. 26 с. Деп. в ВИНТИ 26.05.82. № 2611-82.
9. Трунин А.С. Дифференциация систем на ФЕБы как обобщение сингулярной триангуляции // УИ Всесоюз. Совещ. по физ.-хим. анализу: Тез. докл. Киев, 1983. С.25.
10. Трунин А.С., Лосева М.А., Космынин А.С. Высокотемпературные энергоемкие фазопереходные материалы на основе солевых систем/ Самар. гос. тех. ун-т. Самара, 1995. 11 с. Деп. в ВИНТИ 21.08.95. № 3 2478-В95.
11. Лосева М.А., Трунин А.С., Космынин А.С. Универсальная база данных для разработки высокотемпературных энергоемких фазопереходных материалов // Докл. 1 конф. ХТТ. Екатеринбург, 1996. Т.2. С. 205.
12. Трунин А.С., Лосева М.А., Лукиных В.А., Космынин А.С. Автоматизация дифференциации сингулярных и несингулярных многокомпонентных систем / Ред. Журн. прикл. химии РАН. 1997. 11с., ил. Библиогр. 35 назв. Рус. Деп. в ВИНТИ 29.10.97. № 3171-В97
13. Трунин А.С., Лукиных В.А., Космынин А.С., Лосева М.А. «Три кита» комплексной методологии исследования многокомпонентных систем // Тр. Всерос. конф. по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем, 14-16 апреля 1997. Махачкала, 1997 С. 17-19.
14. Термические константы веществ. Вып. IX, X/ Под ред. Глушко В.П. и др. М.: АН СССР, 1981.
15. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Н.К. Воскресенской. М.– Л.: АН СССР, 1961. Т.1. Двойные системы. 845с.60.
16. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под. ред. Н.К. Воскресенской. М., Л.: АН СССР, 1961. Т.2. Системы тройные и более сложные. 585 с.
17. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Металлургия, 1977. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом. 416 с.
18. Диаграммы плавкости солевых систем : Справочник / Под ред. В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой. М.: Металлургия, 1977. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. 303 с.
19. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник / В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеева, Н.А.Васина. М.: Металлургия, 1979. Ч.III. Двойные системы с общим катионом. 208 с.
20. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные системы) / Под ред. В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой. М.: Химия, 1977. 324 с.
21. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные взаимные системы) / Под ред. В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой. М.: Химия, 1977. 392 с.
22. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (многокомпонентные системы) / Под ред. В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеевой. М.: Химия, 1977. 216 с.
23. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем: Справочник. Л.: Химия, 1972. 384 с.
24. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов: Справочник. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
25. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах: Справочник. М.: Металлургия, 1979. 181 с.
26. Мохосов М.В., Алексеев Ф.П., Луцкык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем: Справочник. Новосибирск: Наука, 1978. 319 с.



27. Бергман А.Г., Домбровская Н.С. Об обменном разложении в отсутствие растворителя // Журн. русск. физ.-хим. об-ва. 1929. Т. 61. Вып. 8. С. 1451-1478.
28. Мартынова Н.С., Сусарев М.П. Расчёт состава тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. Вып. 12. С. 2643-2646.
29. Мартынова Н.С., Сусарев М.П. Расчёт температуры плавления тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. Вып. 12. С. 2647-2651.
30. Луговой В.Д., Трунин А.С., Куперман В.Д., Ефимова Г.П. Расчёт тройных эвтектических систем по методу Сусарева-Мартыновой с использованием ЭВМ // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. Вып. 10. С. 2237-2241.
31. Луцкы В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150с.
32. Мартынова Н.С. Изучение эвтектических свойств и явлений комплексообразования в тройных солевых смесях на примере систем  $UCl_4 - KCl - NaCl$  и  $UCl_4 - UO_2 - KCl$ : Дис. ... канд. хим. наук. Л., 1968. 197 с.
33. Артемьева З.Л., Василькова И.В., Сусарев М.П. Оценка концентрационной области расположения тройной перитектики по данным о бинарных системах // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 7. С. 1538 - 1543.
34. Трунин А.С., Мощенский Ю.В., Космынин А.С. Установка дифференциального термического анализа ДТАП-1м // Инф. листок ЦНТИ №162-31/77. Куйбышев, 1977. С. 1-2.