

Химическая физика

УДК 544.016.2:(544.344.2-544.344.4)

РАСЧЁТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУР ЭВТЕКТИК ТРЁХ- И ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПО ИЗВЕСТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

О. С. Афанасьева, Г. Ф. Егорова

Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

E-mails: afa@pm.samgtu.ru, galahouse2009@mail.ru

Предложена процедура расчета состава и температур эвтектик трех- и четырехкомпонентных систем по известным характеристикам двухкомпонентных систем. Предложенные эмпирические формулы дают зависимость между температурой и составом эвтектики со средней ошибкой, не превышающей 6 % для трех- и четырехкомпонентных эвтектических систем.

Ключевые слова: температура эвтектики, состав, температура плавления, трехкомпонентные, четырехкомпонентные, двойные системы.

Постановка задачи. Основополагающим принципом современного производства и научных опытных исследований является энерго- и ресурсосбережение. Особую актуальность приобретает разработка методик, сокращающих затраты на проведение дорогостоящих экспериментальных исследований. В настоящей работе предлагается алгоритм, позволяющий по известным концентрациям и температурам эвтектик двухкомпонентных систем прогнозировать состав и температуру эвтектик трёх- и четырехкомпонентных систем.

Описание метода. Схематические диаграммы двухкомпонентной системы, являющиеся геометрической интерпретацией линейных зависимостей, которые связывают между собой концентрации, температуры эвтектик и плавления веществ, входящих в систему, представлены на рис. 1. В настоящей работе приняты следующие обозначения: x_1 , x_2 — концентрации (массовая доля) входящих в систему веществ; t_1 , t_2 — температуры плавления первого и второго вещества, К; $t_{эв}$ — температура эвтектики, К.

Так как $\triangle ADE \sim \triangle ABF$ (см. рис. 1, а), то

$$x_2 = \frac{t_1 - t_{эв}}{t_1 + t_2 - 2t_{эв}}. \quad (1)$$

Из (1), учитывая что $x_1 = 1 - x_2$, при известной температуре эвтектики $t_{эв}$ значение концентрации вещества с меньшей температурой плавления будет

Афанасьева Ольга Сергеевна (к.т.н.), старший преподаватель, каф. прикладной математики и информатики. *Егорова Галина Федоровна* (к.т.н., доц.), доцент, каф. прикладной математики и информатики.

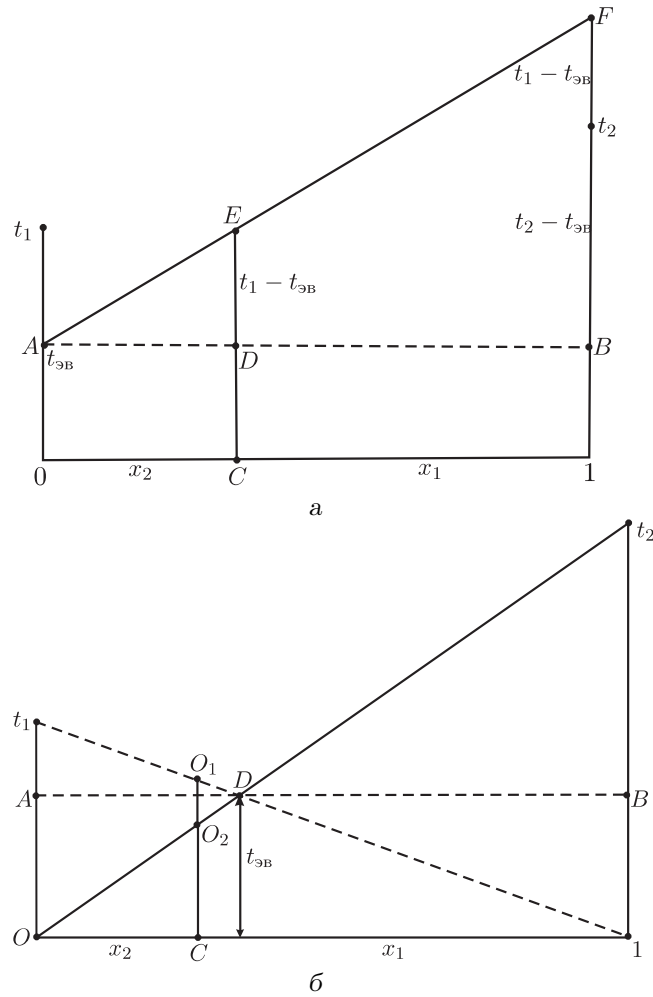


Рис. 1. Графическое представление расчёта эвтектики двойной системы

вычисляться по формуле

$$x_1 = \frac{t_2 - t_{\text{эв}}}{t_1 + t_2 - 2t_{\text{эв}}}. \quad (2)$$

Как видно из рис. 1, б (исходя из $\triangle O1t_2 \sim \triangle OCCO_2$ и $\triangle O1t_1 \sim \triangle O_1C1$), значение $t_{\text{эв}}$ будет оцениваться так: $t_2x_2 \leq t_{\text{эв}} \leq x_1t_1$.

Уточнённая эмпирическая формула для вычисления температуры эвтектики, подтверждённая статистическим анализом 50-ти двухкомпонентных систем [1], имеет вид

$$t_{\text{эв}} \approx t_1x_1 + t_1x_1(1 - x_1) = t_1x_1(1 + x_2). \quad (3)$$

Кроме этого, известно соотношение [2], выражающее приближённую зависимость между концентрацией вещества в двухкомпонентной системе и отно-

шением соответствующих температур:

$$x_1 = \frac{t_2}{t_2 + t_1}. \quad (4)$$

Таким образом, в случае отсутствия информации о температуре эвтектики оказывается возможным из соотношений (2)–(4) вывести следующую формулу для приближенного вычисления температуры эвтектики двухкомпонентной системы:

$$t_{эв} = \frac{t_1}{t_1 + t_2} \left(t_2 + \frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2} \right). \quad (5)$$

Уточнённая эмпирическая формула для вычисления концентрации вещества с меньшей температурой эвтектики, также подтверждённая статистическим анализом 50-ти двухкомпонентных систем [1], учитывающая соотношение (2) и известную корреляционную зависимость (4), будет иметь вид

$$x_1 = \frac{2}{3} \frac{t_2 - t_{эв}}{t_1 + t_2 - 2t_{эв}}, \quad x_1 = 1 - x_2. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (3) получаем уточнённое значение температуры эвтектики.

Гистограммы погрешностей для вычисленных по предложенным формулам (2) и (3) значений концентраций и температур эвтектик 50-ти двухкомпонентных систем, в отсутствие информации о температурах эвтектик, представлены на рис. 2 и 3, а результаты проведённых расчётов — в табл. 1.

Статистический анализ 50-ти двухкомпонентных систем показал, что выведенные эмпирические соотношения позволяют по известным температурам плавления веществ вычислять состав и температуру эвтектики двойной системы со средней погрешностью по составу $\overline{\delta x} = 6,02\%$ и по температуре — $\overline{\delta t} = 5,32\%$. По температуре вычислялась относительная погрешность, по концентрациям — среднеквадратическая по двум компонентам.

Для расчёта температуры и состава эвтектики трёхкомпонентной системы используются следующие входные данные: t_i — температура плавления i -того компонента, $i = 1, 2, 3$; $t_{эв}^{1-2}$ — температура эвтектик 1 и 2, $t_{эв}^{2-3}$ — температура эвтектик 2 и 3, $t_{эв}^{1-3}$ — температура эвтектик 1 и 3; состав эвтектик двухком-

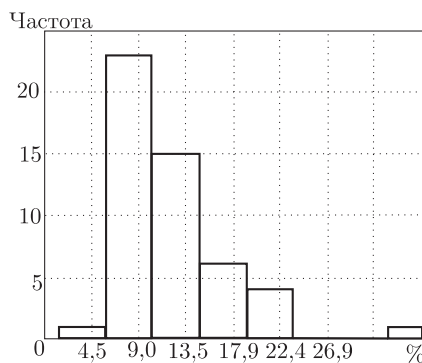


Рис. 2. Гистограмма погрешности по составу δx двухкомпонентных систем

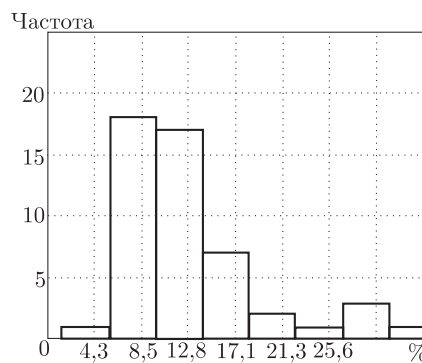


Рис. 3. Гистограмма погрешности по температуре δt двухкомпонентных систем

Таблица 1

Сопоставление опытных и расчётных данных о составе и температуре эвтектик двойных систем

№	Система	Опытные данные [3,4]				Расчётные данные		Погрешность, %	
		x_1	$t_{эв}, K$	t_1, K	t_2, K	x_1	$t_{эв}, K$	δx	δt
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	CsCl – CsF	0,51	713	918	976	0,56	739,68	4,93	3,74
2	CsI – CsCl	0,52	766	905	918	0,52	691,38	0,58	9,74
3	CsI – CsF	0,54	703	0,905	0,976	0,57	739,67	3,75	5,20
4	K ₂ WO ₄ – K ₂ SO ₄	0,67	1189	1196	1342	0,61	1012,03	6,22	14,87
5	KCl – K ₂ SO ₄	0,74	961	1044	1131	0,71	856,82	2,65	0,28
6	KCl – KF	0,55	879	1044	1131	0,58	856,82	2,66	2,52
7	KI – KCl	0,53	857	954	1044	0,59	790,26	6,07	7,79
8	KI – KF	0,66	820	954	1131	0,65	839,48	0,65	2,38
9	Li ₂ CO ₃ – Li ₂ SO ₄	0,62	803	1005	1131	0,61	852,41	0,97	6,15
10	LiCl – Li ₂ CO ₃	0,59	791	883	1005	0,62	755,50	3,00	4,49
11	LiCl – Li ₂ SO ₄	0,64	755	883	1131	0,71	809,29	7,61	7,19
12	Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ CO ₃	0,50	925	1067	1131	0,56	857,08	5,64	7,34
13	Na ₂ CO ₃ – Na ₂ SO ₄	0,60	1101	1131	1157	0,52	873,09	7,75	20,70
14	NaCl – Na ₂ CO ₃	0,55	911	1074	1131	0,55	856,81	0,53	5,95
15	Na ₂ CO ₃ – NaF	0,70	963	1131	1269	0,61	956,99	9,22	0,62
16	Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ SO ₄	0,89	1062	1067	1157	0,58	876,47	31,26	17,47
17	NaBr – NaF	0,73	915	1020	1269	0,69	922,20	3,97	0,79
18	NaI – NaCl	0,61	845,9	934	1074	0,63	805,19	1,46	4,81
19	NaCl – Na ₂ SO ₄	0,53	893	1074	1157	0,57	876,76	4,25	1,82
20	NaCl – Na ₄ P ₂ O ₇	0,79	1001	1074	1271	0,65	944,02	13,79	5,69
21	NaCl – NaF	0,67	953	1074	1269	0,65	943,07	1,61	1,04
22	NaCNS – Na ₂ SO ₄	0,96	575	580,5	1157	0,91	575,61	5,28	0,11
23	NaCNS – NaCl	0,95	575	580,5	1074	0,89	573,18	6,23	0,32
24	NaF – Na ₄ P ₂ O ₇	0,65	994	1269	1271	0,50	953,74	14,84	4,05
25	NaI – NaF	0,82	870,1	934	1269	0,75	875,49	6,53	0,62

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
26	TlNO ₃ – TlCl	0,81	450	479,5	703	0,790	458,99	1,18	2,00
27	LiNO ₃ – Ba(NO ₃) ₂	0,97	523,4	526	867	0,847	513,73	12,47	1,85
28	NaNO ₃ – Ba(NO ₃) ₂	0,94	568	579,5	867	0,804	557,14	13,84	1,91
29	BaF ₂ – CaF ₂	0,50	1295	1641	1691	0,530	1277,81	2,95	1,33
30	LiNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂	0,85	493	526	833	0,830	510,87	1,96	3,62
31	NaNO ₃ – Ca(NO ₃) ₂	0,69	487	579,5	833	0,783	552,10	9,26	13,37
32	LiF – CaF ₂	0,81	1042	1121,9	1691	0,807	1080,23	0,23	3,67
33	LiF – KF	0,50	765	1121,9	1131	0,510	850,38	0,70	11,16
34	KF – NaF	0,60	989	1131	1269	0,608	956,99	0,78	3,24
35	LiF – NaF	0,61	925	1121,9	1269	0,615	955,36	0,47	3,28
36	LiNO ₃ – NaNO ₃	0,56	469	526	579,5	0,592	438,32	3,67	6,54
37	K ₂ SO ₄ – K ₃ PO ₄	0,88	1306	1342	1913	0,778	1275,82	9,82	2,31
38	K ₄ P ₂ O ₇ – K ₃ PO ₄	0,60	1329	1377	1913	0,763	1299,75	15,95	2,20
39	K ₂ SO ₄ – K ₄ P ₂ O ₇	0,59	1159	1342	1377	0,525	1039,73	6,61	10,29
40	KCl – K ₂ WO ₄	0,64	894	1044	1196	0,626	897,58	1,40	0,40
41	Na ₂ CrO ₄ – NaF	0,65	915	1067	1269	0,656	940,77	0,32	2,82
42	Na ₂ SO ₄ – Na ₄ P ₂ O ₇	0,73	1021	1157	1271	0,59	961,69	13,7	5,81
43	NaBr – Na ₂ CO ₃	0,63	886	1020	1131	0,597	854,68	2,80	3,53
44	Na ₂ CrO ₄ – NaCl	0,65	945	1067	1074	0,510	807,16	13,95	14,59
45	TlCl – Tl ₂ SO ₄	0,54	631	703	905	0,715	645,72	9,04	2,33
46	NaF – BaF ₂	0,63	1085	1269	1641	0,718	1167,72	8,75	7,63
47	NaF – CaF ₂	0,68	1091	1269	1691	0,737	1181,55	5,33	8,30
48	KF – SrF ₂	0,78	1017	1131	1750	0,820	1094,30	3,94	7,60
49	LiF – SrF ₂	0,80	1034	1121,9	1750	0,824	1086,99	2,48	5,12
50	NaF – SrF ₂	0,68	1132	1269	1750	0,759	1195,15	7,88	5,58
Средняя погрешность								5,32	6,02

понтных систем ограничения, образующих тройную систему (x_i^{i-j} — массовая доля i -го компонента в двойной системе, состоящей из i -го и j -го компонентов). Указанные характеристики элементов ограничения, полученные экспериментальным путём, содержатся в справочной литературе [3, 4]. Исходные данные представлены на треугольнике Гиббса (рис. 4).

В настоящей работе предлагается следующий алгоритм расчёта.

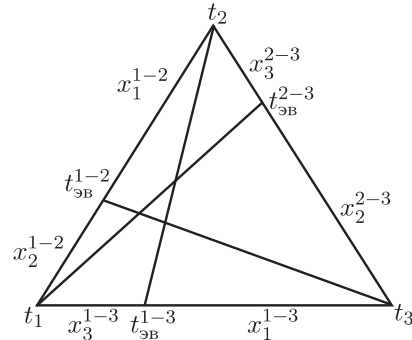


Рис. 4. Треугольник Гиббса

1. Располагаем температуры плавления в порядке возрастания: $t_1 < t_2 < t_3$.
2. Наибольшее влияние на температуру тройной эвтектики будет оказывать мольная доля самого тугоплавкого вещества. Предположим, что максимально возможное понижение температуры тройной эвтектики будет пропорционально мольной доле содержания самого тугоплавкого вещества в двухкомпонентной системе, состоящей из него и вещества, являющегося смесью двух других. Исходя из этого предположения по аналогии с формулой (5) температуру эвтектики тройной системы и массовую долю содержания самого тугоплавкого вещества в ней предлагается вычислять с помощью соотношений

$$t_{\text{эВ}}^{1-2-3} = \frac{t_{\text{эВ}}^{1-2} (t_{\text{эВ}}^{1-3} + t_{\text{эВ}}^{2-3} + t_3)}{t_1 + t_2 + t_3},$$

$$x_3 = \frac{t_{\text{эВ}}^{1-2} - t_{\text{эВ}}^{1-2-3}}{t_{\text{эВ}}^{1-2} + t_3 - 2t_{\text{эВ}}^{1-2-3}}. \quad (7)$$

Концентрации двух других веществ определяются по формулам

$$x_2 = x_2^{1-2} - x_2^{1-2} x_3, \quad x_1 = x_1^{1-2} - x_1^{1-2} x_3. \quad (8)$$

Обозначая $x = t_{\text{эВ}}^{1-2} / (t_1 + t_2 + t_3)$, можно записать

$$t_{\text{эВ}} \approx t_3 x, \quad t_{\text{эВ}}^{1-2-3} = t_{\text{эВ}} + (t_{\text{эВ}}^{1-3} + t_{\text{эВ}}^{2-3}) x.$$

3. Для уточнения значений концентраций повторяем процедуру п. 2 для вещества с меньшей температурой плавления t_2 :

$$t_{\text{эВ}}^{1-2-3} = \frac{t_{\text{эВ}}^{1-3} (t_{\text{эВ}}^{1-2} + t_{\text{эВ}}^{2-3} + t_2)}{t_1 + t_2 + t_3},$$

$$x_2 = \frac{t_{\text{эВ}}^{1-3} - t_{\text{эВ}}^{1-2-3}}{t_{\text{эВ}}^{1-3} + t_2 - 2t_{\text{эВ}}^{1-2-3}}, \quad x_1 = x_1^{1-3} - x_1^{1-3} x_2, \quad x_3 = x_3^{1-3} - x_3^{1-3} x_2. \quad (9)$$

4. Введём обозначения x'_i для концентраций, вычисленных по формулам (7), (8), и x''_i для концентраций, вычисленных по формулам (9). Тогда уточнённые формулы для концентраций веществ эвтектики трёхкомпонентной системы будут иметь вид

$$x_i = \frac{2}{3} x'_i + \frac{1}{3} x''_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (10)$$

Сопоставление опытных и расчётных данных о составе и температуре эвтектик трёхкомпонентных систем. Расчёты по формулам (4), (5) представлены в табл. 2, из которой видно, что средняя погрешность вычисления по предложенному алгоритму составляет по составу 3,58% и по температуре 3,54%. По температуре вычислялась относительная погрешность, по концентрациям — среднеквадратическая по трём компонентам. Статистическая надёжность, то есть количество систем с погрешностью не превосходящей 10%, составляет 90% по составу и 95% — по температуре. Погрешности результатов вычислений по предложенному алгоритму не превышают значений погрешностей расчётов, проведённых по методике Н. С. Мартыновой и М. П. Сусарева в работе [5].

На рис. 5 и 6 представлены гистограммы погрешностей расчетов для трёхкомпонентных систем по температуре и по составу, соответственно.

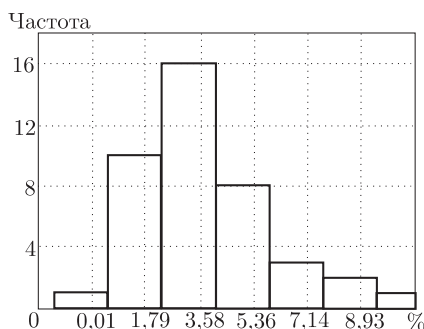


Рис. 5. Гистограмма погрешности по составу Δx трёхкомпонентных систем

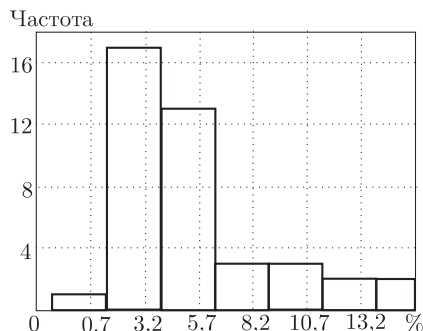


Рис. 6. Гистограмма погрешности по температуре Δt трёхкомпонентных систем

Для четырёхкомпонентных систем данный алгоритм модифицируется следующим образом.

1. Температуры плавления веществ располагаются в порядке возрастания: $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.
2. По формулам (7)–(10) вычисляются состав (x_1, x_2, x_3) и температура эвтектики $t_{\text{эВ}}^{1-2-3}$ трёхкомпонентной системы, температуры плавления веществ которой t_1, t_2, t_3 .
3. Для расчёта температуры эвтектики четырёхкомпонентной системы и концентрации веществ в её составе используются формулы, аналогичные тем, по которым вычислялись характеристики двух и трёхкомпонентных систем:

$$t_{\text{эВ}} = \frac{t_{\text{эВ}}^{1-2-3} (t_{\text{эВ}}^{1-2} + t_{\text{эВ}}^{2-3} + t_{\text{эВ}}^{1-3} + t_4)}{t_1 + t_2 + t_3 + t_4}, \quad x_4 = \frac{t_{\text{эВ}}^{1-2-3} - t_{\text{эВ}}}{t_{\text{эВ}}^{1-2-3} + t_4 - 2t_{\text{эВ}}}.$$

Концентрации двух других веществ определяются по формулам

$$x_1 = x_1 - x_1 x_4, \quad x_2 = x_2 - x_2 x_4, \quad x_3 = x_3 - x_3 x_4.$$

Обозначая $x = t_{\text{эВ}}^{1-2-3} / (t_1 + t_2 + t_3 + t_4)$, можно записать

$$t_{\text{эВ}} \approx t_4 x, \quad t_{\text{эВ}} = t_{\text{эВ}} + (t_{\text{эВ}}^{1-2} + t_{\text{эВ}}^{2-3} + t_{\text{эВ}}^{1-3}) x.$$

Таблица 2

Сопоставление опытных и расчётных данных о составе и температуре эвтектик трёхкомпонентных систем

№	Система	Опытные данные [3, 4]				Расчётные данные				Погрешность, %	
		x_1	x_2	x_3	$t_{эв}, K$	x_1	x_2	x_3	$t_{эв}, K$	δx	δt
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	KF – LiF – NaF	0,420	0,465	0,115	1026	0,395	0,435	0,170	978,6	3,37	6,72
2	KF – LiF – SrF ₂	0,465	0,501	0,034	1026	0,450	0,474	0,076	1019,6	2,59	3,17
3	KF – NaF – SrF ₂	0,468	0,363	0,170	1210	0,489	0,325	0,186	1177,4	2,29	1,70
4	LiF – NaF – SrF ₂	0,550	0,360	0,090	1170	0,564	0,332	0,104	1146,3	1,71	2,41
5	NaCl – KCl – KI	0,370	0,165	0,465	1050	0,268	0,263	0,469	1033,1	7,06	0,15
6	NaCl – KCl – NaF	0,605	0,225	0,170	1152	0,388	0,452	0,160	1112,1	15,73	1,69
7	NaCl – KI – NaF	0,430	0,515	0,055	1048	0,374	0,546	0,08	1022,7	3,43	3,13
8	KCl – KI – NaF	0,425	0,470	0,105	1090	0,347	0,562	0,091	1074,1	6,05	0,39
9	KF – KCl – KI	0,250	0,340	0,410	1034	0,219	0,289	0,493	1029,2	5,10	1,17
10	KF – KCl – NaF	0,395	0,465	0,140	1116	0,351	0,494	0,155	1074,6	2,71	3,42
11	KF – KI – NaF	0,310	0,645	0,045	1088	0,292	0,617	0,091	1045,3	2,84	4,50
12	NaCl – KCl – Na ₂ CO ₃	0,340	0,353	0,307	1105	0,320	0,438	0,242	1068,4	5,46	1,02
13	NaCl – NaF – Na ₂ CO ₃	0,340	0,353	0,307	1105	0,478	0,182	0,340	1098,3	11,07	0,16
14	KCl – NaF – Na ₂ CO ₃	0,458	0,153	0,389	1084	0,603	0,150	0,247	1039,8	10,15	4,63
15	KF – KCl – BaF ₂	0,415	0,525	0,060	1121	0,418	0,535	0,047	1094,0	0,83	0,93
16	KF – NaF – BaF ₂	0,480	0,320	0,200	1168	0,535	0,337	0,128	1147,3	4,58	0,65
17	KCl – NaF – BaF ₂	0,675	0,282	0,043	1178	0,675	0,263	0,062	1127,9	1,35	3,15
18	KCl – NaF – K ₂ CO ₃	0,266	0,336	0,398	1066	0,504	0,198	0,298	1049,0	14,62	1,07
19	KCl – Na ₂ CO ₃ – K ₂ CO ₃	0,409	0,417	0,174	1104	0,568	0,229	0,202	1043,8	12,39	6,47
20	NaF – Na ₂ CO ₃ – K ₂ CO ₃	0,320	0,260	0,420	1108	0,257	0,416	0,327	1103,0	9,62	0,76
21	Ba(NO ₃) ₂ – LiNO ₃ – NaNO ₃	0,0124	0,5316	0,456	465	0,011	0,566	0,423	453,9	2,38	0,22
22	Ca(NO ₃) ₂ – LiNO ₃ – NaNO ₃	0,240	0,392	0,3682	443,3	0,081	0,526	0,393	422,1	10,50	4,78
23	KF – LiF – NaF	0,420	0,456	0,115	727	0,396	0,438	0,166	712,1	3,13	2,05
24	KCl – KF – KI	0,340	0,250	0,410	761	0,339	0,214	0,447	762,1	2,54	0,14
25	KCl – K ₂ SO ₄ – K ₂ WO ₄	0,611	0,083	0,306	873	0,602	0,1	0,298	875,2	1,05	0,25
26	Li ₂ CO ₃ – LiCl – Li ₂ SO ₄	0,199	0,529	0,272	728	0,296	0,521	0,183	701,1	6,59	3,69
27	Na ₂ CO ₃ – NaCl – NaF	0,370	0,425	0,205	848	0,352	0,392	0,256	829,7	3,15	2,15
28	NaCl – NaF – NaI	0,330	0,120	0,550	805	0,315	0,105	0,580	786,0	1,86	2,36
29	TlCl – TlNO ₃ – Tl ₂ SO ₄	0,191	0,745	0,064	446	0,195	0,771	0,034	432,9	2,01	2,94
30	BaF ₂ – CaF ₂ – NaF	0,248	0,256	0,496	1011	0,266	0,184	0,550	958,8	4,56	5,17

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
31	CaF ₂ – LiF – NaF	0,111	0,517	0,372	880	0,091	0,560	0,349	856,0	2,63	2,73
32	KF – LiF – SrF ₂	0,465	0,501	0,034	756	0,467	0,471	0,063	735,1	2,09	2,76
33	KF – NaF – SrF ₂	0,468	0,363	0,169	937	0,556	0,349	0,095	893,4	5,75	4,65
34	LiF – NaF – SrF ₂	0,554	0,359	0,087	897	0,566	0,352	0,082	860,0	0,77	4,12
35	CsCl – CsF – CsI	0,340	0,320	0,340	638	0,338	0,289	0,373	637,1	2,26	0,14
36	NaBr – Na ₂ CO ₃ – NaF	0,512	0,396	0,092	839	0,541	0,303	0,156	809,3	5,84	3,54
37	NaCNS – NaCl – Na ₂ SO ₄	0,953	0,042	0,005	566	0,892	0,061	0,047	536,8	3,82	5,16
38	Na ₂ CO ₃ – Na ₂ CrO ₄ – Na ₂ SO ₄	0,460	0,510	0,030	921	0,428	0,522	0,050	943,3	1,98	2,43
39	NaCl – Na ₄ P ₂ O ₇ – Na ₂ SO ₄	0,434	0,160	0,406	873	0,466	0,154	0,380	858,2	2,11	1,70
40	NaCl – Na ₂ CrO ₄ – NaF	0,320	0,487	0,193	774	0,315	0,525	0,160	774,1	2,55	0,01
41	KCl – K ₂ SO ₄ – K ₂ WO ₄	0,611	0,083	0,306	1146	0,599	0,101	0,300	1146,1	1,14	0,01
42	LiF – NaF – SrF ₂	0,554	0,358	0,088	1170	0,566	0,332	0,102	1086,2	1,61	7,16
43	NaBr – NaNO ₃ – NaCNS	0,042	0,556	0,402	769	0,025	0,540	0,435	740,0	2,01	3,77
44	NaBr – NaNO ₃ – Na ₂ MoO ₄	0,030	0,921	0,049	849	0,083	0,849	0,068	792,2	4,54	6,69
45	NaBr – NaCNS – CH ₃ COON	0,034	0,536	0,430	778	0,024	0,533	0,443	752,0	0,83	3,34
46	CdBr ₂ – PbBr – NaBr	0,266	0,4979	0,2361	891	0,260	0,600	0,140	795,6	9,40	10,71
47	NaBO ₂ – NaF – NaCl	0,290	0,090	0,62	1238	0,222	0,212	0,566	1202,4	7,24	2,88
48	NaBO ₂ – Na ₂ SO ₄ – NaCl	0,1993	0,377	0,4236	1134	0,132	0,387	0,481	1157,6	4,43	2,08
49	NH ₄ NO ₃ – CO(NH ₂) ₂ – KNO ₃	0,459	0,482	0,059	579	0,453	0,494	0,053	578,9	0,70	0,17
50	NH ₄ NO ₃ – NaNO ₃ – KNO ₃	0,774	0,194	0,032	664,5	0,720	0,184	0,096	645,2	4,24	2,91
51	CO(NH ₂) ₂ – NaNO ₃ – KNO ₃	0,636	0,188	0,176	620	0,704	0,189	0,107	605,2	4,85	2,39
52	KNO ₃ – H ₂ O – NH ₄ NO ₃	0,051	0,812	0,137	527,5	0,013	0,852	0,135	514,5	2,73	2,47
53	NaNO ₃ – H ₂ O – NH ₄ NO ₃	0,035	0,826	0,139	524,1	0,062	0,787	0,150	501,2	2,43	4,37
54	KNO ₃ – H ₂ O – NaNO ₃	0,054	0,838	0,109	529,1	0,041	0,859	0,100	509,8	1,31	3,66
55	CaF ₂ – CaMoO ₄ – BaCl ₂	0,230	0,1673	0,6015	1230	0,190	0,121	0,689	1237,2	5,31	0,59
56	CaF ₂ – NaCl – BaCl ₂	0,0375	0,6834	0,2791	1173	0,046	0,600	0,354	1137,1	5,62	3,06
57	CaF ₂ – BaF ₂ – KCl	0,046	0,066	0,887	1272	0,081	0,086	0,833	1186,2	3,35	6,74
58	NaF – K ₂ WO ₄ – CaF ₂	0,425	0,470	0,105	1193	0,413	0,498	0,089	1151,6	1,62	3,47
59	NaF – KCl – K ₂ WO ₄	0,202	0,574	0,225	1147	0,186	0,540	0,274	1056,4	3,09	7,90
60	NH ₄ NO ₃ – CO(NH ₂) ₂ – H ₂ O	0,148	0,156	0,666	519,5	0,122	0,126	0,752	501,1	3,23	3,55
Средняя погрешность										3,54	3,58

Таблица 3

Сопоставление опытных и расчётных данных о составе и температуре эвтектик четырёхкомпонентных систем

№	Система	Опытные данные [3, 4]					Расчётные данные					Погрешность, %	
		x_1	x_2	x_3	x_4	$t_{эв}, K$	x_1	x_2	x_3	x_4	$t_{эв}, K$	δx	δt
1	KF – LiF – NaF – SrF ₂	0,41	0,45	0,11	0,02	719	0,348	0,417	0,160	0,075	713,3	1,38	3,40
2	NaCl – KCl – KI – NaF	0,43	0,11	0,44	0,02	772	0,233	0,256	0,417	0,094	763,5	1,86	8,60
3	KF – KCl – KI – NaF	0,20	0,41	0,38	0,02	762	0,190	0,282	0,434	0,094	760,4	0,96	5,20
4	NaCl – KCl – NaF – Na ₂ CO ₃	0,31	0,25	0,15	0,28	803	0,322	0,370	0,206	0,102	799,5	1,27	4,90
5	KF – KCl – NaF – BaF ₂	0,30	0,48	0,14	0,08	835	0,328	0,458	0,139	0,075	806,3	4,11	1,20
6	KCl – NaF – Na ₂ CO ₃ – K ₂ CO ₃	0,26	0,02	0,33	0,39	787	0,400	0,060	0,330	0,210	833,0	2,15	2,53
Средняя погрешность											3,69	5,43	

Результаты вычислений по предложенному алгоритму расчёта состава и температуры эвтектики четырёхкомпонентных систем приведены в табл. 3.

На основе предложенного алгоритма разработан программный комплекс в визуальной среде программирования *Lazarus*. Одним из преимуществ этой среды является то, что исполняемые модули программ не требуют оснащения компьютера дополнительным программным обеспечением, кроме наличия операционной системы *Windows*.

Выводы.

1. Зависимость между температурой и составом эвтектики аппроксимируется с помощью предложенных авторами эмпирических формул со средней погрешностью по составу $\overline{\delta x} = 3,2\%$ и по температуре $\overline{\delta t} = 3,58\%$ для трёхкомпонентных систем, а для четырёхкомпонентных систем — $\overline{\delta x} = 3,69\%$, $\overline{\delta t} = 5,43\%$.
2. Полученные авторами соотношения позволяют по известным температурам плавления веществ, составу и температуре эвтектик двойных систем (а также, с учётом возможности расчёта двойных систем, — только по известным температурам плавления веществ) вычислять состав и температуры эвтектик трёх- и четырёхкомпонентных систем.
3. Проведённые статистические исследования для выборки из 60-ти трёхкомпонентных систем и 6-ти четырёхкомпонентных подтверждают правомерность сделанных авторами выводов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Афанасьева О. С., Егорова Г. Ф., Моргунова О. Е. Расчёт состава и температур эвтектик двухкомпонентных систем по известным температурам плавления исходных веществ // *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2009. № 1(18). С. 228–238. [Afanas'eva O. S., Egorova G. F., Morgunova O. E. Calculation Of Two-Component Eutectic System Temperature and Composition On the Substance's Basis Melting-points // *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauki*, 2009. no. 1(18). Pp. 228–238].
2. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Металлургия, 1975. 224 с. [Vozdvizhenskiy V. M. Prediction of Binary Phase Diagrams. Moscow: Metallurgiya, 1975. 224 pp.]
3. Диаграммы плавкости солевых систем (справочник в 6-ти частях): Часть II. Двойные системы с общим катионом / ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н. А. Васина. М.: Металлургия, 1979. 303 с. [Melting Diagrams of Salt Systems (Handbook in 6 parts): Part II: Binary Systems with a Common Cation / eds. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseeva, N. A. Vasina. Moscow: Metallurgiya, 1979. 303 pp.]
4. Диаграммы плавкости солевых систем (справочник в 6-ти частях): Часть III. Двойные системы с общим катионом / ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н. А. Васина. М.: Металлургия, 1979. 208 с. [Melting Diagrams of Salt Systems (Handbook in 6 parts): Part III: Binary Systems with a Common Cation / eds. V. I. Posypaiko, E. A. Alekseeva, N. A. Vasina. Moscow: Metallurgiya, 1979. 208 pp.]
5. Моргунова О. Е., Трунин А. С. Электронный генератор фазовых диаграмм физико-химических систем. Самара: СамГТУ, 2006. 136 с. [Morgunova O. E., Trunin A. S. Electronic Generator of Phase Diagrams of Physicochemical Systems. Samara: SamGTU, 2006. 136 pp.]

Поступила в редакцию 31/I/2011;
в окончательном варианте — 22/VIII/2011.

MSC: 92E99

CALCULATION OF THREE- AND FOUR-COMPONENT EUTECTIC SYSTEM TEMPERATURE AND COMPOSITION ON THE BASIS OF TWO-COMPONENT SYSTEMS KNOWN CHARACTERISTICS

O. S. Afanasieva, G. F. Egorova

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

E-mails: afa@pm.samgtu.ru, galahouse2009@mail.ru

Procedure of calculation of three- and four-component eutectic system temperature and composition on the basis of two-component systems known characteristics and the initial substances known melting-points is introduced. The suggested empirical formulas show the relationship between temperature and composition and have the average error not exceeding 6 % for three- and four-component eutectic systems.

Key words: eutectic temperature, composition, melting-point, three-component system, four-component system, two-component system.

Original article submitted 31/I/2011;
revision submitted 22/VIII/2011.

Ol'ga S. Afanasieva (Ph. D. (Techn.)), Senior Lecturer, Dept. of Applied Mathematics & Computer Science. *Galina F. Egorova* (Ph. D. (Techn.)), Associate Professor, Dept. of Applied Mathematics & Computer Science.