

А. Л. Восков, Д. И. Шишин, В. А. Простакова,
И. А. Успенская, Г. Ф. Воронин

ПРОГРАММА TERNAPI ДЛЯ РАСЧЕТА И ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

Ключевые слова: фазовые диаграммы; термодинамическое моделирование; метод выпуклых оболочек; тройные системы; энергия Гиббса. *phase diagrams; thermodynamic modeling; convex hull method; ternary systems; Gibbs energy*

Разработана программа TernAPI, предназначенная для расчета и построения фазовых диаграмм тройных систем, их сечений и проекций, в основу ее положен метод выпуклых оболочек. Входными данными служат выражения для энергий Гиббса всех фаз системы. Отличительные особенности программы - универсальность, наличие выбора из нескольких встроенных термодинамических моделей, высокая скорость работы, разнообразные возможности визуализации решения. Приводятся примеры рассчитанных диаграмм.

TernAPI program designed for calculation and construction of phase diagrams of ternary systems and their sections and projections has been developed. It is based on the convex hull method. Input data are formulas for Gibbs energies of all phases of the system. Distinctive features of the program are universality, presence of choice from several built-in thermodynamic models, high speed of work, various capabilities for visualization of solution. Examples of calculated diagrams are shown

Введение

Интересующие науку и практику задачи расчета фазовых равновесий отличаются большим разнообразием. Несмотря на более чем вековую историю развития этого направления, не существует стандартных способов решения таких задач. Программы, рассчитывающие фазовые диаграммы различных систем, являются до сих пор уникальным продуктом, который разрабатывается и совершенствуется десятилетиями, и, обычно, требует постоянного внимания и обслуживания со стороны создавших его специалистов.

В этой связи актуальным является поиск и разработка новых способов расчета фазовых равновесий, отличающихся большей универсальностью по сравнению с уже существующими. Сравнительно недавно для этих целей стал применяться новый метод, «метод выпуклых оболочек», который позволяет без использования начальных приближений и практически без ограничений на размерность пространства термодинамических переменных решать «прямую» задачу – рассчитывать условия равновесия термодинамической системы, соответствующие заданному набору характеристических функций всех ее реальных и виртуальных фаз [1, 2]. Эффективность метода доказана на многочисленных примерах, а для двухкомпонентных систем он реализован в программном комплексе PhDi [3].

В данной работе представлена программа для расчёта методом выпуклых оболочек фазовых диаграмм тройных систем с возможностью применения произвольных термодинамических моделей и средствами визуализации фазовой диаграммы.

Программа TernAPI

Программа предназначена для построения фазовых диаграмм тройных систем, а также их сечений и проекций. Она обладает богатыми возможностями по визуализации результатов расчёта и редактированию полученных графиков, а функции программы доступны для использования приложениями пользователя. Сравнительно высокая скорость вычислений позволяет решать не только «прямые», но и «обратные» задачи, т.е. оптимизировать параметры модели по имеющимся экспериментальным данным. Использование языка MATLAB для разработки TernAPI обеспечивает работу программы в операционных системах Windows, Linux и Mac OS, а также лёгкость добавления в неё новых видов моделей и графиков.

Исходными данными являются термодинамические модели систем, хранящиеся в виде текстовых файлов, в которых содержатся названия всех фаз и компонентов системы с указанием возможного диапазона их составов (точечная фаза, квазибинарный разрез, трёхкомпонентный раствор), выражения для энергий Гиббса, имеющиеся экспериментальные данные. Пользователю доступны готовые функции моделей NRTL, e-NRTL, UNIQUAC, подрешёток, полиномиальных других аналитических способов описания термодинамических свойств фаз. Предусмотрена возможность использования при расчетах базы данных SGTE по термодинамическим свойствам простых веществ [4].

Построение изобарно-изотермических сечений фазовой диаграммы начинается с задания двумерной сетки составов на треугольнике Гиббса-Розебома, в каждой точке которой рассчитываются энергии Гиббса фаз. Строится выпуклая оболочка полученной пространственной фигуры, проекция особенностей этой оболочки на плоскость составов позволяет выделить фазовые поля диаграммы и конноды в гетерогенных областях системы. Упомянутая проекция является триангуляцией Делоне, её анализ основан на геометрических характеристиках отдельных треугольников [5]. На современном персональном компьютере расчёт одного сечения диаграммы занимает обычно от 0.5 до 30 секунд машинного времени в зависимости от выбранного разрешения сетки составов и сложности модели.

Результаты и их обсуждение

С помощью программы TernAPI по имеющимся в литературе термодинамическим данным рассчитано более ста фазовых диаграмм в металлических сплавах, оксидных, солевых и других тройных системах. Для систем $XCl-S-H_2O$ ($X=K$ или Na , S = пропанол-1, пропанол-2, н-бутанол, бутанол-2, 2-метилпропанол-1, пентанол-1, гексанол-1, ацетон и др.), помимо расчёта диаграмм, проводилась также оптимизация параметров термодинамических моделей [6, 7]. Ниже в качестве примеров приведены результаты расчёта фазовых диаграмм систем $Au-Bi-Sb$, $LiF-LiCl-LiI$ и вода-ТГФ-ДМСО (ТГФ - тетрагидрофуран, ДМСО - диметилсульфоксид).

В системе $Au-Bi-Sb$ существуют несколько фаз (рис. 1). Для построения изотермического сечения фазовой диаграммы использовалась известная полиномиальная термодинамическая модель [8] и параметры стабильности компонентов [4]. На рис. 1 показано рассчитанное сечение фазовой диаграммы, оно совпадает с результатами работы [8].

На рис. 2 показаны результаты построения поверхности ликвидуса полной, политермической фазовой диаграммы системы $LiF-LiCl-LiI$, полученные с использованием термодинамической модели [9, 10]. На рис. 2 отчётливо видны три двойных ($T=641\text{ K}$, $x_2=0.347$, $x_3=0.653$; $T=774\text{ K}$, $x_2=0.304$, $x_3=0$; $T=687\text{ K}$, $x_2=0.165$, $x_3=0.835$) и одна тройная ($T=617\text{ K}$, $x_2=0.300$, $x_3=0.587$) эвтектика ($x_2=x(LiCl)$, $x_3=x(LiI)$). Ко-

112

равенствах химических потенциалов [11]. При расчетах методом выпуклых оболочек подобных осложнений не возникает и применим типовой алгоритм без каких-либо модификаций. На рис. 3. показана диаграмма системы, полученная в TernAPI на основании модели и экспериментальных точек из [11].

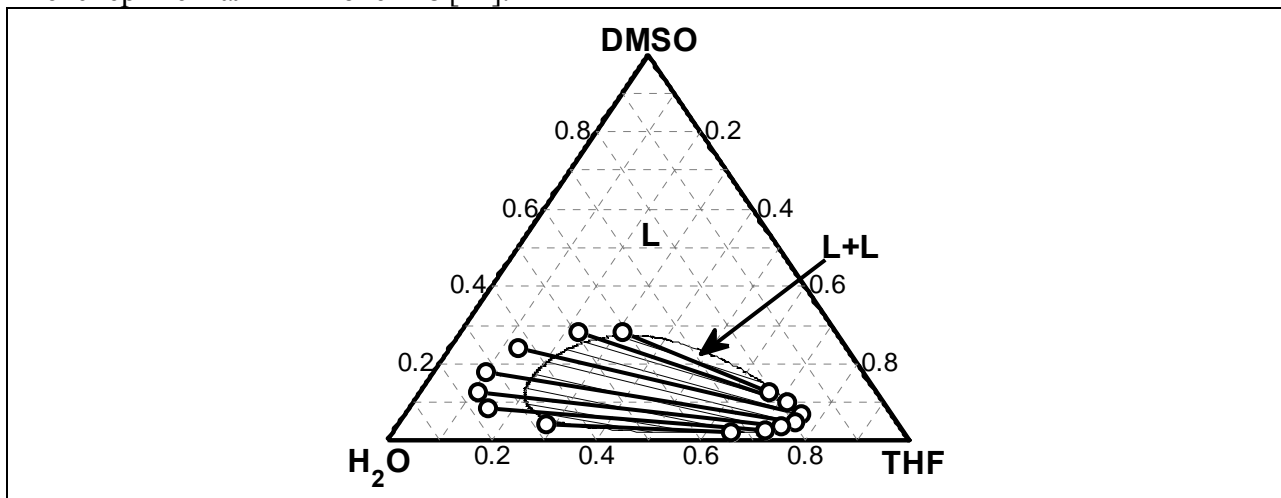


Рис. 3 – Сечение фазовой диаграммы системы вода-ТГФ-ДМСО при $T=293$ К. Тонкие линии – расчётная область расслаивания с коннодами, линии с точками на концах – экспериментальные конноды

Заключение

Разработанная программа позволяет рассчитывать фазовые диаграммы тройных систем, содержащих как точечные фазы, так и растворы. Она достаточно универсальна и применима к широкому кругу систем и термодинамических моделей. Дальнейшее развитие программы связано с обобщением её алгоритма на случай многокомпонентных систем и снабжением её базой данных с термодинамическими свойствами фаз. Более подробная информация о DEMO-версии TernAPI доступна по адресу <http://td.chem.msu.ru/>

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 08-03-00506

Литература

1. Воронин, Г.Ф. Новые возможности термодинамического расчета и построения диаграмм состояний гетерогенных систем / Г. Ф. Воронин // Журн. физич. химии. – 2003. – Т. 77. – № 10. – С. 1874-1883.
2. Воронин, Г.Ф. Выпуклые функции в термодинамике гетерогенных веществ / Г. Ф. Воронин // Журн. физич. химии. – 2005. – Т. 79. – № 12. – С. 2126-2139.
3. Belov, G.V. PhDi-Software package for calculation of binary phase diagrams / G. V. Belov, A. L. Emelina, V. I. Goriacheva et al. // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 452. – № 1. – P. 133-135.
4. Dinsdale, A.T. SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – Vol. 15. – № 4. – P. 317-425.
5. Barber, C.B. The Quickhull algorithm for convex hulls / C. B. Barber, D. P. Dobkin, H. Huhdanpaa // ACM Trans. Math. Software. – 1996. – V. 22. – № 4. – P. 469-483.

6. *Igumnov, S.* Phase diagrams of ternary systems salt-water-organic solvent / S. Igumnov [et al.] // Proc. 20th Int. Conf. Chem. Thermodyn. – Warsaw, 2008. – P. 320.
7. *Восков, А.Л.* Расчет фазовых диаграмм тройных систем 1,1-электролит-спирт-вода с использованием метода выпуклых оболочек / А. Л. Восков [и др.] // Тезисы докл. XII Росс. конф. по теплофизич. св-вам вещ-в. – М.: 2008. – С. 264-265.
8. *Wang, J.* Thermodynamic modeling of the Au-Bi-Sb ternary system / J. Wang [et al.] // J. Electron. Mater. – 2007. – Vol. 36. – № 5. – P. 568-577.
9. *Sangster, J.* Thermodynamic calculation of phase diagrams of the 60 common-ion ternary systems containing cations Li, Na, K, Rb, Cs and anions F, Cl, Br, I / J. Sangster, A. D. Pelton // J. Phase Equil. – 1991. – Vol. 12. – № 5. – P. 511-537.
10. *Sangster, J.* Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions / J. Sangster, A. D. Pelton // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. 16. – № 3. – P. 509-561.
11. *Olaya, M.M.* Modelling liquid-liquid equilibria for island type ternary systems / M. M. Olaya [et al.] // Fluid Phase Equil. – 2008. – Vol. 265. – P. 184-191.

© **А. Л. Восков** – асп. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, alvoskov@gmail.com; **Д. И. Шишин** – студ. того же ун-та, denis-shishin@yandex.ru; **В. А. Простакова** – студ. того же ун-та, victoria.prostakova@gmail.com; **И. А. Успенская** – канд. хим. наук, доц. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, ira386@gmail.com; **Г. Ф. Воронин** – д-р хим. наук, проф., гл. науч. сотр. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, gf.voronin@gmail.com.