

## МОДЕРНИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОИСКА ЛЕГКОПЛАВКИХ СОСТАВОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

Отдел физических проблем, Бурятский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ

Модифицирован метод конод для определения невариантных составов при помощи матричных преобразований параметров Т-х-у-з диаграмм на одномерных сечениях концентрационного тетраэдра, не принадлежащих одной плоскости. Произведена коррекция ошибочной интерпретации графики на экспериментальных разрезах системы Li||F,Cl,VO<sub>3</sub>,CrO<sub>4</sub>. Рассмотрены два варианта триангуляции системы Li,K,Ba||F,WO<sub>4</sub> с 4-мя соединениями (LiBaF<sub>3</sub>, LiKWO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Ba(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>FWO<sub>4</sub>) и двумя парами альтернативных внутренних диагоналей, подтверждаемые топологическими закономерностями.

### Введение

При определении температурно-концентрационных параметров многокомпонентных солевых смесей для электролитического рафинирования тяжелых металлов в ионных расплавах [1] применяют метод конод Д.А.Петрова [2] или его разновидность [3-4], называемую проекционно-термографическим методом (ПТГМ). При этом возможны проблемы с расшифровкой двумерных вертикальных разрезов Т-х-у-з диаграмм [5]. Кроме того, ПТГМ разработан только для такого специфического расположения трех политермических разрезов (изоплет), когда основания первых двух разрезов принадлежат одной плоскости. Если усовершенствовать метод [3] матричными преобразованиями [6] координат конодных вершин, появится значительно больше возможностей в рациональном подборе составов для экспериментального исследования. В тех случаях, когда Т-х-у-з диаграммы выделяют после триангуляции концентрационных призм четверных взаимных систем, известные затруднения при образовании непрерывных рядов твердых растворов, «внутренних соединений» и скрытых секущих (внутренних диагоналей) [7] удастся преодолеть использованием соотношений между числом топологических элементов, образующих концентрационный комплекс. Для усовершенствования методов исследования многокомпонентных систем и проверки экспериментальной графики на разрезах их фазовых диаграмм разрабатываются компьютерные модели Т-х-у-з диаграмм [8].

### Модель системы LiF-LiCl-LiVO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и метод планарных конод

Перемещением образующих геометрических элементов по направляющим [8] заданы 4 нелинейчатые гиперповерхности ликвидуса Q<sub>1</sub> (I≡LiF, LiCl, LiVO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), гиперплоскость H<sub>ε</sub> при температуре четверной эвтектики и 24 линейчатые гиперповерхности (12 гиперповерхностей Q<sup>r</sup><sub>II</sub> - с одномерными - и 12 гиперповерхностей Q<sup>r</sup><sub>IIIK</sub> - с двумерными образующими симплексами) (рис. 1). Так как твердофазная растворимость отсутствует, то у линейчатых гиперповерхностей один или два направляющих элемента (поверхность или две линии) совмещаются с ребрами гиперпризмы и затем проецируются на вершины тетраэдра (LiCl≡A<sub>εII</sub>, A<sub>εIIIK</sub>; Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>≡B<sub>εII</sub>, B<sub>εIIIK</sub>; LiVO<sub>4</sub>≡C<sub>εII</sub>, C<sub>εIIIK</sub>; LiF≡D<sub>εII</sub>, D<sub>εIIIK</sub>).

Планарный ПТГМ предполагает принадлежность двух одномерных разрезов тетраэдра S<sub>1</sub>S<sub>6</sub> и S<sub>4</sub>S<sub>5</sub> его двумерному разрезу S<sub>1</sub>S<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис. 1а), располагающемуся параллельно грани тетраэдра Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-LiVO<sub>3</sub>-LiF. Сначала на изоплете S<sub>4</sub>S<sub>5</sub> (рис. 1б), параллельной стороне S<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, выявляется точка r на общем образующем симплексе A<sub>ε</sub>B<sub>ε</sub>C<sub>ε</sub> двух линейчатых гиперповерхностей (Q<sup>r</sup><sub>ABC</sub> и Q<sup>r</sup><sub>ABD</sub>), принадлежащем также и горизонтальной гиперплоскости H<sub>ε</sub>. Проецирование точки r на отрезок S<sub>4</sub>S<sub>5</sub> дает соотношение, в котором он делится. Затем проводится разрез по лучу S<sub>1</sub>r до пересечения с гранью тетраэдра LiCl-LiVO<sub>3</sub>-LiF в точке S<sub>6</sub> (рис. 1а). Сечение S<sub>1</sub>S<sub>6</sub> будет пересекать одномерный об-

разующий отрезок линейчатой гиперповерхности  $A_4\varepsilon$  при температуре четверной эвтек-

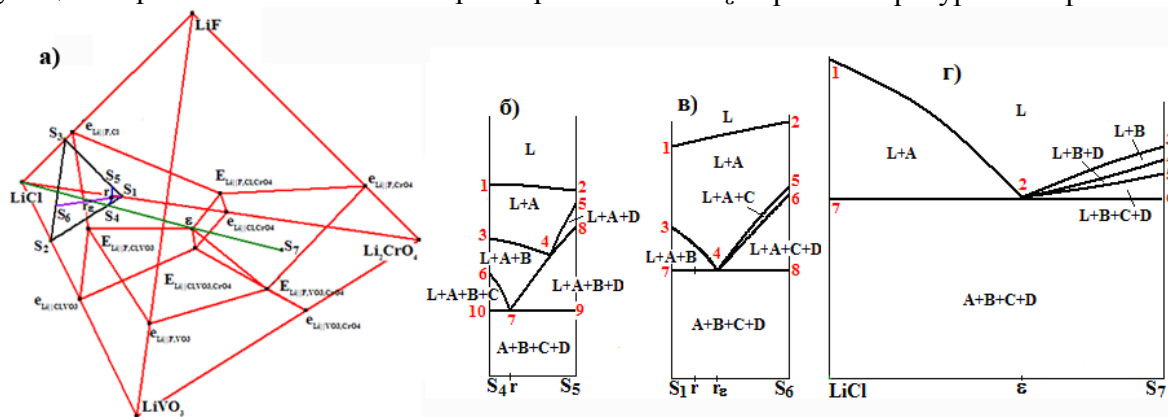


Рис. 1. Схема расположения (а) разрезов  $s_3s_4$  (б),  $s_1s_6$  (в),  $LiCl(s_7)$  (г)

тики в точке  $4 \equiv r_\varepsilon$  (рис. 1в). Аналогично рассмотренному выше случаю рассчитываются координаты точки  $r_\varepsilon$ . На последнем этапе строится разрез по лучу  $LiCl-r_\varepsilon$  до пересечения с гранью тетраэдра  $LiCrO_4-LiVO_3-LiF$  в точке  $S_7$ . Точка разреза 2 и есть искомая точка  $\varepsilon$  (рис. 1г).

*Метод непланарных коноид и коррекция графика в системе  $LiF-LiCl-LiVO_3-Li_2CrO_4$*

Первые два разреза ( $S_4S_5$  и  $S_1S_6$ ) могут не принадлежать одной плоскости. Разрез  $S_4S_5$  располагают в поле кристаллизации А. Координаты  $r$  рассчитывают из выражений [6], составленных из координат  $S_i$  сечения и отношений, в которых делится основание разреза:

$$\begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_4 & s_5 \\ s_4 & s_5 \\ s_4 & s_5 \\ s_4 & s_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.75 & 0.75 \\ 0.2 & 0.2 \\ 0.05 & 0 \\ 0 & 0.05 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.76 \\ 0.24 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} r_1 = 0.75, \\ r_2 = 0.2, \\ r_3 = 0.038, \\ r_4 = 0.012. \end{matrix}$$

Через  $r$  и точку ребра  $LiCl-Li_2CrO_4$  строится разрез до пересечения с гранью  $LiCl-LiF-LiVO_3$  с точкой  $r_\varepsilon$ , а затем по лучу  $LiCl-r_\varepsilon$  - разрез с точкой  $\varepsilon$ . Для расчета координат  $r_\varepsilon$  и  $\varepsilon$  составляются аналогичные матричные выражения. Можно также избежать ошибок в отображении сечений. Так, в [5] представлен разрез, у которого одна вершина расположена внутри симплекса  $LiCl-E_{LiCl,VO_3,CrO_4}-Li_2CrO_4$  (рис. 1а), а вторая – за линией  $LiCl-E_{LiF,Cl,CrO_4}-LiF$ . Такой разрез должен пересекать не одну, а две линейчатые гиперповерхности с одномерным образующим симплексом ( $Q_{AB}^r$ ,  $Q_{AD}^r$ ), а также три линейчатые гиперповерхности с двухмерным образующим симплексом ( $Q_{ABC}^r$ ,  $Q_{ABD}^r$ ,  $Q_{ADB}^r$ ). Тогда как в [5] дано по ошибке сечение типа  $S_4S_5$ .

*Триангуляция системы  $K,Li,Ba||F,WO_4$  с соединениями  $LiBaF_3$ ,  $K_3FWO_4$ ,  $LiKWO_4$ ,  $K_2Ba(WO_4)_2$  и внутренними диагоналями*

Разработана программа, основанная на следующих действиях: представить исходные компоненты и образующиеся соединения многокомпонентной системы в виде графа и матрицы, составить список смежности по нулевым элементам матрицы смежности и, перемножив его строки с учетом закона поглощения, произвести инверсию (заменить полученные симплексы на дополняющие их микрокомплексы в исходном графе (комплексе)). Для верификации результатов полиэдрации выведены формулы, связывающие количество тетраэдров  $s$  и внутренних плоскостей  $g$  с количеством точек (на ребрах  $k$ , гранях  $m$  и внутри комплекса  $b$ ) и внутренних диагоналей  $q$ :  $g=2+k+m+2q-2b$  и  $s=3+k+m+q-b$ .

В системе  $K,Li,Ba||F,WO_4$  (рис. 2, 3) [7] при составлении матрицы смежности по триангулированным граням призмы остаются 6 нераспознанных элементов, которые должны обозначать наличие внутренних диагоналей или же отсутствие связей между соответствующими вершинами:  $X_7-X_4$ ,  $X_7-X_8$ ,  $X_7-X_9$ ,  $X_7-X_{10}$ ,  $X_9-X_3$ ,  $X_{10}-X_2$ .

Так как внутренняя диагональ связывает соединение на стороне треугольной грани с противоположащей вершиной аналогичной грани, то вершину  $x_7$  надо соединить не только с  $x_4$ , но и с  $x_8$  (получаем единичные элементы  $x_4x_7$  и  $x_7x_8$ ). Поскольку внутренние диагонали (как и внешние) не могут пересекаться, то анализируются возможные пересечения. Так как предполагаемые диагонали  $x_2-x_{10}$  и  $x_7-x_{10}$  принадлежат двумерному мик-

рокомплексу  $x_2x_7x_3x_9x_{10}$ , то они должны пересекаться с альтернативными диагоналями  $x_3-x_9$  и  $x_7-x_9$ . Поэтому, составляются два варианта матрицы смежности: с нулевыми элементами  $x_3-x_9$ ,  $x_7-x_9$  (единичные элементами  $x_2-x_{10}$ ,  $x_4-x_7$ ,  $x_7-x_8$ ,  $x_7-x_{10}$ ) и  $x_2-x_{10}$ ,  $x_7-x_{10}$  (единичные элементы  $x_3-x_9$ ,  $x_4-x_7$ ,  $x_7-x_8$ ,  $x_7-x_9$ ). В результате расчета получаем два набора по 11 тетраэдров:  $x_1x_2x_7x_8+x_1x_3x_7x_8+x_2x_4x_7x_8+x_2x_4x_7x_{10}+x_2x_4x_9x_{10}+x_2x_5x_6x_9+x_2x_6x_7x_{10}+x_2x_6x_9x_{10}+x_3x_4x_7x_8+x_3x_4x_7x_{10}+x_3x_6x_7x_{10}$  (рис. 3а) и  $x_1x_2x_7x_8+x_1x_3x_7x_8+x_2x_4x_7x_8+x_2x_4x_7x_9+x_2x_5x_6x_9+x_2x_6x_7x_9+x_3x_4x_7x_8+x_3x_4x_7x_9+x_3x_4x_9x_{10}+x_3x_6x_7x_9+x_3x_6x_9x_{10}$  (рис. 3б), с повторением тетраэдров  $x_1x_2x_7x_8$ ,  $x_1x_3x_7x_8$ ,  $x_2x_4x_7x_8$ ,  $x_2x_5x_6x_9$  и  $x_3x_4x_7x_8$ . То есть микрокомплекс  $x_2x_3x_4x_6x_7x_9x_{10}$  может состоять из двух наборов тетраэдров:  $x_2x_4x_7x_{10}$ ,  $x_2x_4x_9x_{10}$ ,  $x_2x_6x_7x_{10}$ ,  $x_2x_6x_9x_{10}$ ,  $x_3x_4x_7x_{10}$ ,  $x_3x_6x_7x_{10}$  или  $x_2x_4x_7x_9$ ,  $x_2x_6x_7x_9$ ,  $x_3x_4x_7x_9$ ,  $x_3x_4x_9x_{10}$ ,  $x_3x_6x_7x_9$ ,  $x_3x_6x_9x_{10}$ . При этом двумерный микрокомплекс  $x_2x_7x_3x_{10}x_9$  разбивается альтернативными парами диагоналей  $x_2x_{10}$ ,  $x_7x_{10}$  и  $x_2x_{10}$ ,  $x_7x_9$  на треугольники  $x_2x_7x_{10}$ ,  $x_2x_9x_{10}$ ,  $x_3x_7x_{10}$  или  $x_2x_7x_9$ ,  $x_3x_7x_9$ ,  $x_3x_9x_{10}$ , соответственно.

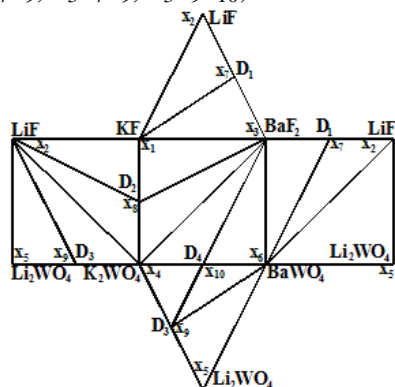


Рис. 2. Развертка призмы  $K, Li, Ba || F, WO_4$

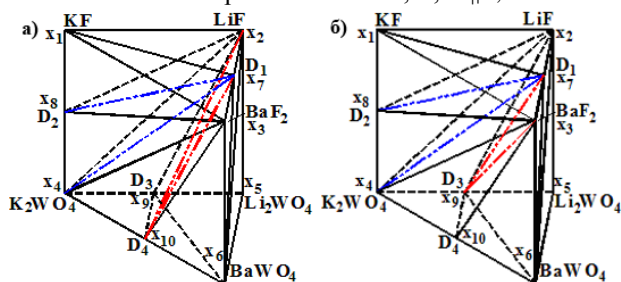


Рис. 3. Триангуляция призмы  $K, Li, Ba || F, WO_4$  альтернативными парами диагоналей

Результаты триангуляции трехмерного комплекса (тригональной призмы с 4-мя соединениями) проверяются подсчетом количества внутренних плоскостей  $g$  и тетраэдров  $s$ :  $g=2+k+m+2q-2b=2+4+8=14$  ( $m=0$ ,  $b=0$ ),  $s=3+k+m+q-b=3+4+4=11$  ( $m=0$ ,  $b=0$ ). А

также подтверждаются уравнением Эйлера, связывающим общее количество всех вершин ( $k$ ), ребер ( $r$ ), диагоналей ( $d$ ) на гранях и внутри граней, внутренних плоскостей ( $f$ ) и тетраэдров ( $s$ ):  $(6+k)-(r+d+q)+(f+g)-s=(6+4)-(13+11+4)+(16+14)-11=1$ .

### Выводы

Компьютерные модели дают возможность наглядно представить геометрическое строение фазовых диаграмм, а также реализовать различные варианты их разрезов. Понимание закономерностей строения диаграмм позволяет прогнозировать вид двухмерных сечений, исходя из их расположения относительно элементов ликвидуса, и исключить возможные ошибки в их графике. При помощи компьютерных моделей разработан непланарный метод конод с матричными преобразованиями координат для определения невариантных составов, исправлена графика экспериментальных разрезов системы  $Li || F, Cl, VO_3, CrO_4$ . Триангуляция системы  $K, Li, Ba || F, WO_4$  с соединениями  $Li-BaF_3$ ,  $K_3FWO_4$ ,  $LiKWO_4$ ,  $K_2Ba(WO_4)_2$  и внутренними диагоналями подтверждена при помощи выведенных впервые топологических закономерностей.

### Список литературы

1. Делмарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. - М.: Металлургия, 1975. - 248 с.
2. Петров Д.А. Необходимое и достаточное число разрезов для построения моновариантных кривых в тройных и четверных системах // Журн. физ. химии. - 1940. - Т.14. - № 11. - С.1498-1508.
3. Посыпайко В.И. и др. Проекционно-термографический метод исследования тройных и тройных взаимных систем // ДАН СССР. - 1976. - Т.228. - № 4. - С.811-813.
4. Трунин А.С., Хитрова Л.М. Определение характеристик четверных эвтектик проекционно-термографическим методом // Укр. хим. журн. - 1977. - Т.43. - № 3. - С.256-259.
5. Губанова Т.В., Кондратьев И.М. и др. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе  $LiF-LiCl-LiVO_3-Li_2CrO_4$  // Журн. неорг. химии. - 2004. - Т.53. - № 5. - С.1184-1187.
6. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Relation between the Mass-Centric Coordinates in the Multicomponent Salt Systems // Z. Naturforsch. A. - 2008. - Vol. 63a. - № 7-8. - P.513-518.
7. Гасаналиев А.М. и др. Дифференциация многокомпонентных систем с внутренними (скрытыми) секущими // Журн. неорг. химии. - 2010. - Т.55. - № 12. - С.2083-2095.

8. *Lutsyk I.V., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M.* Multicomponent systems simulation by the software of “Diagrams Designer” // *J. Materials, Methods & Technologies. Int. Sci. Publ.* - 2008. - Vol. 2. - Part. 1.- P.176-184.