

Laboratorní a výpočetní technika

ALGORITMIZÁCIA VÝPOČTU ROVNOVÁŽNEHO FÁZOVÉHO ZLOŽENIA MNOHOZLOŽKOVÝCH SÚSTAV V SUBSOLIDUSOVEJ OBLASTI I

JÁN MAJLING, MARIÁN DUBÍK, VLADIMÍR KOVÁR, VIKTOR JESENÁK

*Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Katedra chemickej technológie silikátov
812 37 Bratislava*

Došlo 11. 6. 1984

Algoritmus umožňuje v mnohozložkovej subsolidusovej sústave identifikovať aktuálnu rovnovážnu asociáciu fáz a vypočítať kvantitatívne fázové zloženie sústavy, a to na základe údajov o chemickom zložení sústavy, chemickom zložení mineralogických zložiek prítomných v relevantnej oblasti fázového priestoru a údajov o koexistencii dvojíc fáz danej sústavy. Metóda umožňuje sledovať zmeny rovnovážneho fázového zloženia technických produktov pri postupnej zmene vzájomného pomeru viaczložkových surovínových zložiek.

ÚVOD

Mnohé technicky významné tuhé produkty — ako sú slinky maltovín, stavebnej a žiaruvzdornej keramiky — sú mnohozložkové, viacfázové, nerovnovážne ústavy.

Prvou teoretickou aproximáciou stavu týchto sústav je — pri danom celkovom chemickom zložení — určenie druhu fáz (rovnovážnej asociácie fáz), z ktorých súdú sústavy pozostávať [1], a v náväznosti na túto skutočnosť, určenie kvantitatívneho zastúpenia jednotlivých mineralogických zložiek.

U viacerých dvoj- a trojzložkových sústav sú známe ich rovnovážne fázové diagramy a riešenie naznačenej úlohy nerobí žiadne problémy.

U štvor- a viaczložkových sústav sú rovnovážne údaje reprezentované:

- a) údajmi o existencii jednotlivých fáz (o ich stechiometrickom zložení),
- b) údajmi o koexistencii fáz v subsystemoch týchto sústav,
- c) údajmi (väčšinou nepresnými) o štandardnej zlučovacej Gibbsovej energii jednotlivých fáz.

Riešenie naznačenej úlohy je vo všeobecnosti u mnohozložkových sústav možné za využitia termodynamických údajov pod c) [2], čo je úloha značne náročná vzhľadom na rozpory medzi termodynamickými údajmi a zodpovedajúcimi fázovými diagramami. Jej riešenie je súčasne viazané na podmienku, že pre všetky účastnené fázy musí byť známa ich štandardná zlučovacia Gibbsova energia.

V tejto práci sa predkladá možnosť určenia rovnovážneho zloženia sústav vychádzajúc z údajov pod a) a b).

Predmetom práce je algoritmizácia výpočtu fázového zloženia. Algoritmus voriaci podklad výpočtového programu sa ozrejmuje na príklade trojzložkovej ústavy $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

TEORETICKÁ ČASŤ

Majme k -zložkovú sústavu v teplotnej oblasti, kde sústava za rovnováhy sa skladá z asociácií f mineralogických zložiek (fáz) známeho stechiometrického zloženia.

Ak uvažujeme, že jediným stupňom volnosti ($v = 1$) je teplota, potom podľa Gibbsovoho fázového zákona platí, že

$$f = k - v + 1 = k \quad (1)$$

t. j., že rovnovážna asociácia fáz zahrňuje taký počet mineralogických zložiek aký je počet chemických zložiek sústavy.

Ďalšou informáciou o rovnovážnej sústave je celkový počet fáz N v relevantnej oblasti sústavy (t. j. v takej oblasti, ktorá obsahuje fázy koexistujúce so zvolenou kľúčovou mineralogickou zložkou — fázou charakteristickou pre daný typ produktu) ako aj údaje o koexistencii dvojíc fáz v tejto oblasti v celkovom počte

$$u = \frac{N(N-1)}{2}. \quad (2)$$

Algoritmus určenia jednotlivých fáz v rovnovážnej asociácii a ich kvantitatívnych podielov v sústave daného chemického zloženia sa zakladá na nasledujúcich krokoch:

1. Z N -prvkov (fáz) sa systematicky generujú kombinácie f -tice fáz v celkovom počte

$$p = C_N^f = \frac{N!}{f!(N-f)!}. \quad (3)$$

2. Z týchto f -tíc sa považujú za adekvátne predpokladom len tie, ktoré obsahujú sledovanú kľúčovú mineralogickú zložku, v počte

$$p^+ = C_N^f - C_{(N-1)}^f = \frac{(N-1)!}{(N-f)!(f-1)!} = \frac{pf}{N}. \quad (4)$$

3. U každej adekvátnej f -tice sa testuje podľa „matice koexistencie fáz“ (v ďalšom MKF) kompatibilita všetkých dvojíc fáz v rámci danej f -tice, t. j. vykoná sa

$$q = C_f^2 = \frac{1}{2}f(f-1), \quad (5)$$

testov u každej f -tice, t. j. celkove

$$q^+ = p^+ \cdot q = \frac{(N-1)!f}{2(N-f)!(f-2)!}, \quad (6)$$

testov. Asociácie fáz (f -tice), v ktorých sa vyskytne aspoň jedna dvojica nekompatibilných fáz sa vylúčia ako nereálne.

4. U reálnych f -tíc — obsahujúcich len kompatibilné dvojice fáz v počte $q^{++} < q^+$ — sa zisťuje podiel jednotlivých fáz podľa bilancie jednotlivých zložiek

$$\sum_{i=1}^f w_{ij}a_i = b_j, \quad (7)$$

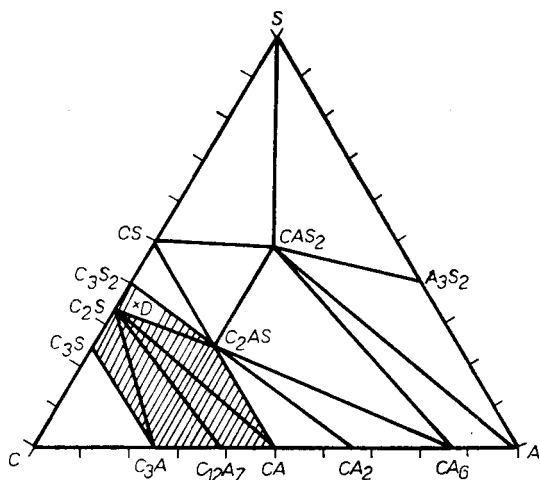
kde a_i je počítaný hmotnostný podiel i -tej fázy v sústave, w_{ij} je známy hmotnostný zlomok j -tej chemickej zložky v i -tej fáze a b_j je známy hmotnostný zlomok j -tej chemickej zložky v sústave. Výpočet predstavuje riešenie q^{++} sústav f lineárnych rovníc.

Jediná f -tica, pre ktorú $a_i > 0$ pre všetky fázy v nej obsiahnuté je správnu (aktuálnu) rovnovážnu asociáciou fáz sústavy a príslušné hodnoty a_i udávajú kvantitatívny podiel jednotlivých fáz v tejto asociácii.

Algoritmus výpočtu ozrejmuje vývojový diagram na obr. 2, ktorý tvorí podklad pre výpočtový program DUPOL.

ZNÁZORNENIE VÝPOČTU

Podstatu algoritmu znázorníme na trojzložkovej sústave $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (C—A—S), kde navrhovaný postup je síce irelevantný, umožňuje však názorne sledovať podstatu algoritmu na fázovom diagrame sústavy (obr. 1). Chemické zloženie sústavy, dané hmotnostnými podielmi jednotlivých zložiek b_C , b_A , b_S je znázornené figuratívnym bodom D.



Obr. 1. Diagram koexistencie fáz sústavy $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (C — A — S).

Rovnovážna asociácia fáz zahŕňa 3 fázy ($f = k = 3$). Z fázového diagramu nás zaujíma oblasť (relevantná), zahŕňajúca všetky asociácie fáz koexistentné so zvolenou kľúčovou zložkou C_2S . Táto oblasť je v diagrame vyznačená šrafováním. Relevantná oblasť obsahuje 7 fáz ($N = 7$): C_2S , C_3S , C_3A , C_{12}A_7 , CA , C_2AS , C_3S_2 . Z nich možno generovať

$$p = C_3^7 = 35 \tag{8}$$

trojcie fáz, t. j.

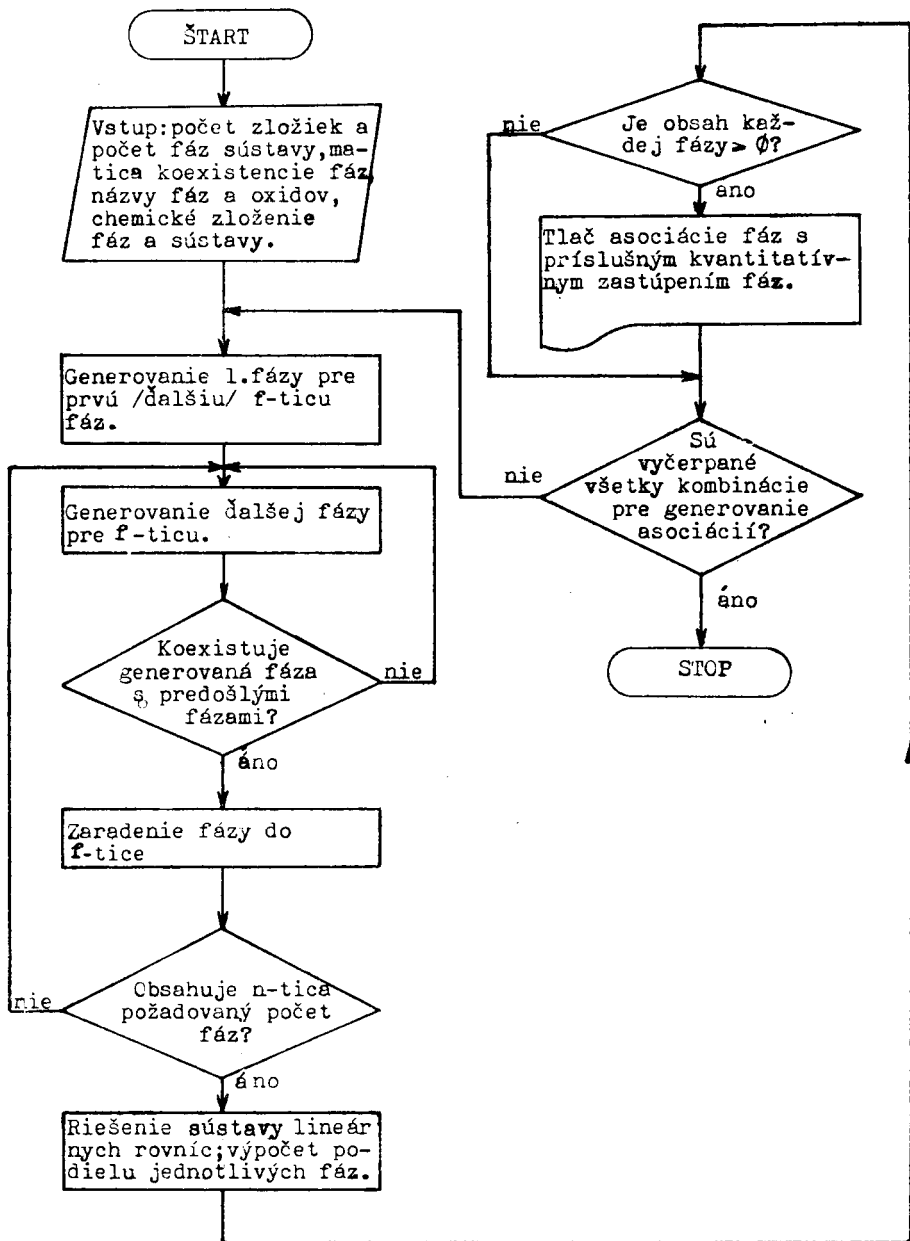
- 1) C_2S , C_3S , C_3A
- 2) C_2S , C_3S , C_{12}A_7
- ⋮
- ⋮
- ⋮
- ⋮
- 35) CA , C_2AS , C_3S_2 .

Z týchto asociácií obsahuje kľúčovú zložku (C_2S) $p^+ = 15$ asociácií (adekvátne asociácie).

Z literatúrnych údajov sú známe koexistencie dvojíc fáz ktoré sú účelne usporiadané v tab. 1 (MKF). V tejto 0 znamená kompatibilitu. MKF obsahuje podľa vzťahu (2) 21 údajov. Pomocou MFK sa testuje každá z pätnástich adekvátnych trojíc fáz na koexistenciu všetkých, v trojici sa vyskytujúcich dvojíc: napr. u asociácie 1) sú podľa MKF všetky dvojice, t. j. $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$; $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$; $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ kompatibilné, t. j. asociácia 1) sa považuje za reálnu. U asociácie 2) nie sú $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$, ani $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ koexistujúce, preto asociácia 2) sa vylučuje ako

neréálna. Z 35 relevantných asociácií sa považuje takto 15 za adekvátnych a z týchto 5 za reálnych.

Reálne asociácie fáz sa testujú podľa materiálovej bilancie na ich aktuálnosť, t. j. či figuratívny bod sústavy (obr. 1, D) sa nachádza vo vnútri plošného útvaru,



Obr. 2. Vývojový diagram programu (DUPOL).

Tabuľka I

Matica koexistencie fáz relevantnej oblasti sústavy C — A — S;
 Kľúčová zložka: C₂S; (0 — koexistentné; 1 — nekoexistentné).

	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	CA	C ₂ AS	C ₃ S ₂
C ₂ S	0	0	0	0	0	0
C ₃ S		0	1	1	1	1
C ₃ A			0	1	1	1
C ₁₂ A ₇				0	1	1
CA					0	1
C ₂ AS						0

vytvoreného spojnicami figuratívnych bodov príslušných fáz, resp. či riešenie sústavy rovníc

$$w_{1C}a_1 + w_{2C}a_2 + w_{3C}a_3 = b_C \quad (9)$$

$$w_{1A}a_1 + w_{2A}a_2 + w_{3A}a_3 = b_A \quad (10)$$

$$w_{1S}a_1 + w_{2S}a_2 + w_{3S}a_3 = b_S \quad (11)$$

poskytuje pozitívne obsahy (a_i) všetkých troch fáz uvažovanej asociácie.

Testu vyhovuje len jediná asociácia — v našom prípade C₂S, C₂AS, C₃S₂, ktorá sa považuje za reálnu a súčasne aktuálnu vzhľadom na zadané chemické zloženie sústavy. Hodnoty a_i udávajú hmotnostné podiely horeuvedených troch fáz v rovnovážnej asociácii.

Ak sa v celej sústave nevyskytuje riešenie zodpovedajúce chemickému zloženiu sústavy, znamená to, že figuratívny bod sústavy sa nachádza mimo vymedzenú relevantnú oblasť fázového priestoru, t. j. nastala chyba v zadaní.

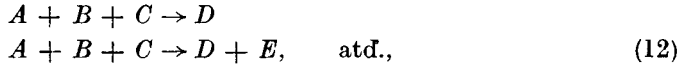
DISKUSIA

Údaje o rovnovážnej koexistencii dvojíc resp. trojíc fáz sa získavajú a) zo známych diagramov subsystémov študovanej sústavy, b) z údajov a paragenéze fáz v prírodných asociáciách alebo technických produktoch, c) z termodynamických dát a d) z experimentálneho vyšetrenia. Predpokladom správnosti výsledkov je správnosť vstupných údajov, t. j. podmienka, že sa v sústave uvážili všetky fázy, ktorých existencia už bola ozrejmená. Tento predpoklad je u sústav, ktorých ternárne subsystémy sú známe, spravidla splnený. Výskyt kvarternárnych zlúčenín je relatívne zriedkavý a ich tvorba je väčšinou tak pomalá, že sa v priebehu technologických procesov ich vznik nerealizuje.

Prípád, keď prítomné fázy predstavujú tuhé roztoky v širokom koncentračnom rozsahu sa v danom algoritme neuvažoval, i keď je možné informácie o tuhých roztokoch vo výpočte uplatniť.

Ak nie je k dispozícii údaj o koexistencii určitej dvojice fáz, pripúšťa sa daná koexistencia, čím sa určitému chemickému zloženiu spravidla alternatívne priradí viac aktuálnych f -tíc. Rozhodnutie o správnej asociácii je možné spravidla jediným experimentom.

Generovanie asociácií fáz vychádza — ako sa uviedlo — z údajov o koexistencii dvojíc fáz. Možné reakcie typu



kde $A-B$, $A-C$ a $B-C$ sú koexistujúce dvojice, je potrebné identifikovať osobitne. K tomu účelu sa využíva samostatný program založený na postupnom testovaní (postulovaných) reakcií a výpočte stechiometrických koeficientov príslušných rovníc [3].

Užitočnosť navrhnutého spôsobu výpočtu kvantitatívneho fázového zloženia mnohozložkových sústav je v možnosti analýzy zmien fázového zloženia pri postupnej zmene chemického zloženia sústavy. V technických podmienkach je zmena chemického zloženia možná len zmenou jednotlivých — spravidla viac-zložkových — surovinových zložiek. Výpočet reprezentuje potom postupné zmeny rovnovážneho fázového zloženia produktu v závislosti od pomeru surovinových zložiek. Zistený obraz o fázovom zložení umožňuje racionalizovať štúdium fázových rovnováh mnohozložkových sústav oxidov prostredníctvom plánovaného experimentu a tiež vyslovovať predpoklady o technologickom chovaní príslušných sústav.

Aplikácia postupu na výpočet a analýzu fázového zloženia cementových belitových slinkov je predmetom pripravovanej práce.

Literatúra

- [1] Berežnoj A. S.: *Mnogokomponentnyje sistemy okislov, Naukova Dumka, Kijev 1971.*
- [2] Brown T. H., Skinner B. J.: *Am. Journal of Sci.* 274, 961 (1974.)
- [3] Dubík M., Valtýni J.: nepublikované údaje.

АЛГОРИТМИЗАЦИЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ В СУБСОЛИДУСОВОЙ ОБЛАСТИ 1

Ян Майлинг, Мариан Дубик, Владимир Ковар, Виктор Есенак

*Химико-технологический факультет СПИ, кафедра химической технологии силикатов,
812 37 Братислава*

Был разработан алгоритм и вычислительная программа, с помощью которой можно проводить идентификацию равновесной ассоциации фаз в субсолидусовой области многокомпонентных систем и при заданном химическом составе вычислить количественно фазовый состав системы. Входные данные расчета образуют информации о сосуществовании пар фаз, полученные из известных подсистем данной системы, литературные данные, термодинамические данные или данные, полученные экспериментальным путем. Характер продукта в многокомпонентной системе определяет ключевой минералогический компонент. Расчет сосуществования всех пар фаз в области фазового пространства, в которую входит ключевой компонент, идентифицирует актуальную ассоциацию фаз, на основании которой определяется количественная доля отдельных минералогических компонентов. Метод оказывается пригодным для исследования изменений фазового состава технических и лабораторных продуктов при последовательном изменении соотношения сырьевых компонентов.

*Рис. 1. Диаграмма сосуществования фаз системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (C—A—S).
Рис. 2. Диаграмма развития программы (DUPOL).*

ALGORITHMIZED COMPUTATION OF THE EQUILIBRIUM
PHASE COMPOSITION OF MULTICOMPONENT SYSTEMS
IN SUBSOLIDUS REGION I

Ján Majling, Marián Dubík, Vladimír Kovár, Viktor Jesenák

*Faculty of Chemical Technology of the Slovak Technical University
Department of the Chemical Technology of Silicates, 812 37 Bratislava*

The authors worked out an algorithm and a computer program which can be used to identify the equilibrium association of phases in the subsolidus region of multicomponent systems and to compute quantitatively the phase composition of the system at a given chemical composition. The input data provide information on the co-existence of phase couples obtained from the known subsystems of a given system, from the literature, from thermodynamic data or from experimental examinations. The nature of a product in a multicomponent system is given by the key mineralogical component. Computation of the co-existence of all the phase couples in the phase region space including the key component, is capable of identifying the actual association of phases on the basis of which the quantitative proportions of the individual mineralogical components are determined. The method is suitable for following the changes in equilibrium phase composition of technical and laboratory products in the case of gradual changes in the ratio of the raw material components.

*Fig. 1. Diagram of the co-existence of phases in the system $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($C - A - S$).
Fig. 2. Flowchart of the program (DUPOL).*

TECHNOLOGIE DER FEINKERAMIK (Technologie jemné keramiky). Napsal čtrnáctičlenný autorský kolektiv pod vedením Josefa Hoffmanna, 271 str., 130 obr., 15 tab., cena 35,— M. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1984.

Kniha je 7. přepracovaným vydáním učebnice, která byla poprvé vydána v roce 1968 pro výchovu odborných dělníků, keramiků a mistrů v keramickém průmyslu. Zvláštní důraz je kladen na technologickou stránku. Předmětem zájmu je užitkový porcelán popř. další druhy užitkové keramiky. Obecné partie jsou proto zaměřeny na objasnění základních procesů při vzniku keramiky z přírodních surovin. Této problematice je věnována větší pozornost než detailům strojního zařízení. Zde se autoři omezují na uvedení jednoduchých, ale názorných schémat a jejich popis.

Text knihy je rozdělen do 13. kapitol. První „Keramický průmysl“ popisuje počátky keramické výroby, vznik keramického průmyslu ve světě a v NDR a jeho význam v národním hospodářství. 2. kapitola je věnována keramickým výrobkům, moderní definici keramiky, třídění výrobků podle pórovitosti a barvy materiálu. 3. kapitola „Keramické suroviny“ ve skutečnosti seznamuje se vznikem jílových surovin, jejich chemickým a mineralogickým složením, jejich technologickými vlastnostmi při vytváření i při výpalu. Další podkapitoly popisují odpovídající vlastnosti neplastických surovin, živce, křemene, uhličitanů vápenatého a hořečnatého, oxidu hlinitého, žárovzdorných materiálů a do této skupiny překvapivě zařazeného kordieritu. Dále je věnována pozornost pomocným mediím, jako jsou voda, sádra, plasty, paliva, prostředky k zlepšování plastičnosti a glazurové suroviny. 4. kapitola podává základní informace o těžbě kaolínů a jílu a přípravě keramických výrobních směsí. Jsou uváděna názorná schémata strojů a zařízení včetně jejich ražení do technologických celků. 5. kapitola seznamuje s postupem při přípravě sádrových či plastových modelů a sádrových forem. 6. kapitola je druhou nejrozsáhlejší. Seznamuje s technologií vytváření plastickou cestou, litím a lisováním směsí s přírodními jílovými plastifikátory. Jsou zde popsány další operace, jako je garnírování, začišťování polotovarů a vznik vad a jejich odstraňování. 6. kapitola je věnována vnějším a vnitřním podmínkám sušení, vlastnostem vlhkého vzduchu, základním procesům při sušení, sušárenským postupům a zařízením. 8. kapitola probírá spalovací procesy, základy výpalu keramiky, pecí, metody kontroly a řízení výpalu, pálicí pomůcky a možnosti automatizace výpalu. Následující 9. kapitola přináší základní údaje o glazurách a způsobech glazování. Více jak pětinu knihy tvoří nejrozsáhlejší 10. kapitola. Podrobně rozebírá způsoby, prostředky a zařízení pro dekoraci užitkové keramiky. Podrobně jsou utříděny možné vady při dekoraci a způsoby jejich odstraňování. Poslední tři kapitoly jsou věnovány broušení, balení, skladování a dopravě a metodám zjišťování kvality výrobků.