

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

ОСОБЕННОСТИ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ
ДИАГРАММ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2019 г. В. И. Косяков^a, В. А. Шестаков^{a,*}, Е. В. Грачев^a

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

* e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 10.10.2018 г.

После доработки 29.01.2019 г.

Принята к публикации 10.02.2019 г.

Рассмотрены примеры фазовых диаграмм с двумя двухкомпонентными или двухкомпонентным и трехкомпонентным соединениями. Перечислены основные особенности строения рассматриваемого класса фазовых диаграмм. Показано, что фазовые диаграммы пятикомпонентных систем без твердых растворов при постоянных давлении и температуре представляют собой правильные симплексы в 4D-пространстве, разделенные на элементарные симплексы (пентатопы). Вершины симплексов помечены символами компонентов и соединений. Элементами диаграммы являются ребра, треугольные грани, тетраэдрические гиперграни и пентатопы. Отмечено, что проекция фазовой диаграммы на плоскость является графом смежности вершин, а топология разбиения исходного симплекса описывается графом смежности пентатопов. Эти два графа описывают строение фазовой диаграммы, т.е. позволяют перечислить все элементы фазовой диаграммы и их относительное расположение в 4D-пространстве.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, пятикомпонентные системы, графы, строение фазовых диаграмм

DOI: 10.1134/S0044453719110165

Процессы в многокомпонентных системах используются для синтеза новых соединений, приготовления материалов с привлекательными свойствами, получения многофазных композиций. Прогресс в исследовании таких процессов и в их использовании для создания новых технологий в существенной степени основан на результатах теоретических и экспериментальных исследований фазовых диаграмм. Знание фазовых диаграмм многокомпонентных систем или их фрагментов необходимы также для интерпретации геохимических наблюдений, моделирования процессов образования горных пород и месторождений полезных ископаемых и решения других проблем, для которых необходимы знания условий фазовых равновесий в многокомпонентных химических системах. Основное количество информации в этой области относится к одно-, двух- и трехкомпонентным системам [1–5]. Существенно менее изучены четырехкомпонентные системы и, тем более, системы, образованные из пяти и большего числа компонентов. Отметим, что такие системы представляют собой геометрические конструкции в многомерном пространстве и для их описания не подходят традицион-

ные подходы, ориентированные на использование 2D- и 3D-пространств [6, 7].

Пространство изобарной фазовой диаграммы t -компонентной системы представляет собой гиперпризму, основанием которой является $(t - 1)$ -мерный симплекс, а боковым ребром – температурная ось. Симплекс разделен на интервалы существования фазовых комплексов (совокупностей фаз, находящихся в термодинамическом равновесии), содержащих от одной до t фаз. Топология этого разбиения одинакова внутри интервала, а на его границе протекает инвариантная фазовая реакция, приводящая к изменению топологии разбиения симплекса на соседнем температурном интервале [8, 9]. При использовании распространенного способа описания строения фазовых диаграмм в виде схемы фазовых реакций необходимо дополнить ее схемой строения одно- изобарно-изотермического сечения [10]. Поэтому конструирование таких сечений фазовых диаграмм многокомпонентных систем и исследование их свойств является одной из ключевых задач физико-химического анализа.

Например, в [11–14] нами разработан топологический подход для описания строения фазовых

диаграмм, который был использован для построения изобарно-изотермических фазовых диаграмм тройных, тройных взаимных, четверных и четверных взаимных систем с фазами постоянного состава, основанный на применении теории графов. В работах [11–14] описаны алгоритмы программ решения задач генерации фазовых диаграмм, их перечисления, программирования эксперимента для трехкомпонентных, трехкомпонентных взаимных, четырехкомпонентных и четырехкомпонентных взаимных систем. Применение такого подхода позволило решить задачи генерации фазовых диаграмм, их классификации, планирования экспериментов, разработки стандартизованного описания фазовых диаграмм.

В настоящей работе разработан аналогичный алгоритм для построения фазовых диаграмм пятикомпонентных систем. Отметим, что при необходимости топологическое описание строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем несложно дополнить геометрическими или количественными образами фазовых диаграмм или их фрагментов в виде формальных или содержательных моделей. Важность топологического подхода растет при усложнении строения фазовых диаграмм и, особенно, при необходимости изображения диаграмм в пространстве с размерностью выше трех.

Изобарно-изотермические фазовые диаграммы пятикомпонентных систем являются конструкциями в 4D-пространстве, для которых традиционное представление в виде совокупности двумерных сечений или проекций на координатные плоскости [1–7] теряет свою наглядность, некомпактно и неудобно для восприятия особенностей их строения. Это осложняет решение ключевой проблемы – разработки такого способа описания строения фазовых диаграмм пятикомпонентных систем, который удобно использовать для генерации новых типов диаграмм и решения других задач. В [15] предложен метод описания строения субсолидусных изобарно-изотермических фазовых диаграмм пятикомпонентных систем с единственным соединением. Рассматривались системы с фазами постоянного состава. Основой диаграммы является четырехмерный симплекс – многогранник с пятью вершинами (пентатоп), которые соответствуют компонентам, и десятью ребрами (конодами) [16]. Дополнительными элементами симплекса являются десять треугольных граней и пять тетраэдрических гиперграней. Пентатоп является геометрическим образом простейшей фазовой диаграммы пятикомпонентной системы без химических соединений. Проекцию пентатопа на плоскость можно рассматривать как граф смежности вершин такой диаграммы (далее просто граф диаграммы). Диаграммы с соединением построены из нескольких

пентатопов, соединенных общими тетраэдрическими гипергранями. Разделение исходного пентатопа на элементарные является частным случаем полиэдрации многогранников. Граф смежности пентатопов позволяет перечислить все элементы изобарно-изотермической фазовой диаграммы и определить их взаимное расположение в 4D-пространстве.

В настоящей работе разработанные в [15] подходы применены для описания строения изобарно-изотермических фазовых диаграмм пятикомпонентных систем с двумя соединениями. Рассматриваются системы с фазами постоянного состава. Полученные результаты могут быть распространены и на большинство систем, содержащих фазы с узкими областями гомогенности.

Диаграммы с двумя двухкомпонентными соединениями

Двухкомпонентные соединения соответствуют вершинам, расположенным на ребрах пентатопа. На рис. 1а вершины пентатопа $k_1k_2k_3k_4k_5$ помечены символами компонентов. Две вершины A_1 и A_2 , символизирующие соединения, размещены на ребре k_4k_5 . На рис. 1б показано, что диаграмма построена из трех пентатопов $k_1k_2k_3k_4A_1$, $k_1k_2k_3A_1A_2$, и $k_1k_2k_3k_5A_2$. Они соединены в цепочку, соседние пентатопы имеют общую гипергрань (на рис. 1б это тетраэдры $k_1k_2k_3A_1$ и $k_1k_2k_3A_2$). Граф смежности пентатопов позволяет определить все элементы фазовой диаграммы, количество которых дано на рис. 1в, и их относительное расположение в 4D-пространстве. Приведем полный список элементов диаграммы:

вершины $v = 7 = \{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, A_1, A_2\}$;

ребра $e = 18 = \{k_1k_2, k_1k_3, k_1k_4, k_1k_5, k_2k_3, k_2k_4, k_2k_5, k_3k_4, k_3k_5, k_1A_1, k_1A_2, k_2A_1, k_2A_2, k_3A_1, k_3A_2, k_4A_1, k_5A_2, A_1A_2\}$;

грани $f = 22 = \{k_1k_2k_3, k_1k_2A_1, k_1k_3A_1, k_1k_2A_2, k_1k_3A_2, k_2k_3A_1, k_2k_3A_2, k_1k_2k_4, k_1k_3k_4, k_2k_3k_4, k_1k_4A_1, k_1A_1A_2, k_2A_1A_2, k_3A_1A_2, k_1k_2k_5, k_2k_4A_1, k_3k_4A_1, k_1k_3k_5, k_2k_3k_5, k_1k_5A_2, k_2k_5A_2, k_3k_5A_2\}$;

гиперграни (тетраэдры) $t = 13 = \{k_1k_2k_3k_4, k_1k_2k_4A_1, k_1k_3k_4A_1, k_2k_3k_4A_1, k_1k_2A_1A_2, k_1k_3A_1A_2, k_2k_3A_1A_2, k_1k_2k_3k_5, k_1k_2k_5A_2, k_1k_3k_5A_2, k_2k_3k_5A_2, k_1k_2k_3A_1, k_1k_2k_3A_2\}$;

пентатопы $q = 3 = \{k_1k_2k_3k_4A_1, k_1k_2k_3A_1A_2, k_1k_2k_3k_5A_2\}$.

Количество вершин графа диаграммы задается при постановке задачи, а дополнительные ограничения позволяют определить количество ребер и составить их перечень. Из перечня пентатопов на рис. 1б несложно перечислить все тетраэдрические гиперграни, из которых две, отмеченные курсивом, находятся внутри диаграммы, а 12

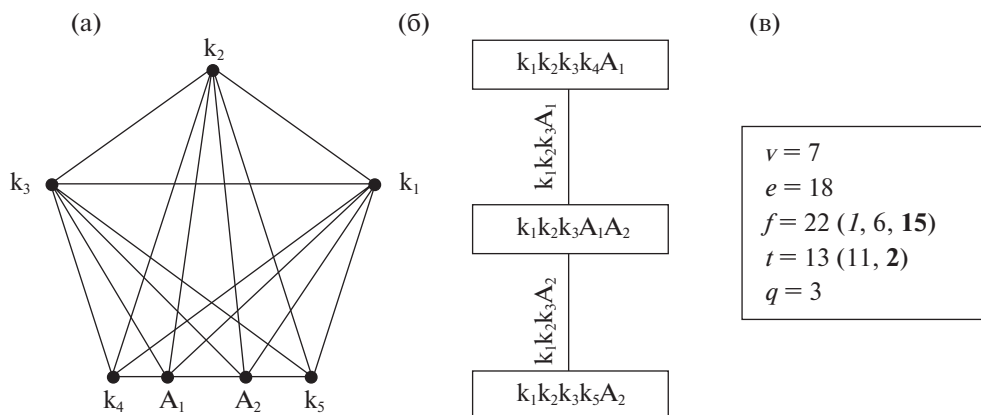


Рис. 1. Топологическое представление фазовой диаграммы с двумя бинарными соединениями, расположенными на ребре k_4k_5 : графдиagramмы (а), графсмежности пентагонов (б), количество элементов диаграммы (в).

остальных принадлежат гиперповерхностям пентагонов, (они соответствуют четырехкомпонентным подсистемам). Из списка тетраэдров легко составить список треугольных граней. Отметим, что в 3D-пространстве в любой конструкции, образованной из “склеенных” тетраэдров, существуют внешние грани, каждая из которых принадлежит одному тетраэдру, и внутренние грани, общие для двух тетраэдров. В диаграммах в пространстве 4D, построенных в [15], показано, что треугольные грани принадлежат двум или трем тетраэдрам. В приведенном списке элементов рассматриваемой диаграммы по-разному обозначены грани, принадлежащие двум, (прямой шрифт) трем (жирный шрифт) и четырем (курсив) тетраэдрам.

В рассмотренном варианте графу диаграммы соответствует единственный вариант графа смежности пентагонов. Ниже будут даны примеры, когда одному графу диаграммы соответствует несколько графов смежности пентагонов. Поэтому задача генерации диаграмм сводится к построению их графов, составлению возможных списков пентагонов, конструированию их графов смежности, перечислению списков элементов диаграмм. Сложность этой задачи обусловила необходимость разработки специальной программы, с помощью которой были построены примеры диаграмм, приведенные в этой статье.

На рис. 2а показаны графы диаграмм, в которых точки соединений A_1 , A_2 расположены на ребрах k_3k_4 и k_4k_5 , имеющих общую вершину. Соответствующие схемы графов смежности и количество элементов диаграмм приведены на рис. 2 б, в. Оказалось, что существуют два графа диаграммы, удовлетворяющих этому условию. В первом варианте, в графе отсутствует ребро k_5A_1 . При этом граф смежности пентагонов подобен графу на рис. 1б, но они различаются маркировкой вершин и ребер. Во втором варианте в графе присут-

ствует ребро k_5A_1 , что приводит к увеличению числа ребер графа диаграммы на единицу. Этому варианту отвечают две разновидности графов смежности (рис. 2б). В первом случае диаграмма образована из четырех пентагонов, во втором — из пяти.

Диаграмма с двумя бинарными соединениями, расположенными на несмежных ребрах, показана на рис. 3. Графу диаграммы на рис. 3а соответствует единственный граф смежности пентагонов в виде четырехугольника. Интересно, что диаграммы, образованные из четырех пентагонов на рис. 2 и 3, имеют одинаковые количества ребер e , треугольных граней f и тетраэдрических граней t .

Примеры фазовых диаграмм с бинарным и тройным соединениями

Рассмотрим три примера более сложных диаграмм. Точка, соответствующая тройному соединению, расположена внутри треугольной грани. Наши расчеты показали, что существует 24 неизоморфных графа диаграмм этого класса, которым соответствует десять неизоморфных графов смежности пентагонов. Приведем простейшую диаграмму с 22 гранями (рис. 4), и две более сложных диаграммы (рис. 5, 6) с 29 и 30 гранями.

Простейшая диаграмма показана на рис. 4. Она содержит 22 треугольные грани. Ее граф смежности образован из трех пентагонов, соединенных в цепь. Он подобен графам на рис. 1б и 2б. Количество элементов диаграммы можно определить из списка пентагонов. Очевидно, что для однозначной характеристики строения диаграммы необходимо и достаточно привести ее граф смежности пентагонов.

На рис. 5 (I) показана одна из диаграмм с 29 гранями. Всего имеется 6 таких диаграмм. Приведенная диаграмма образована из шести пентагонов и имеет 21 тетраэдрическую грань.

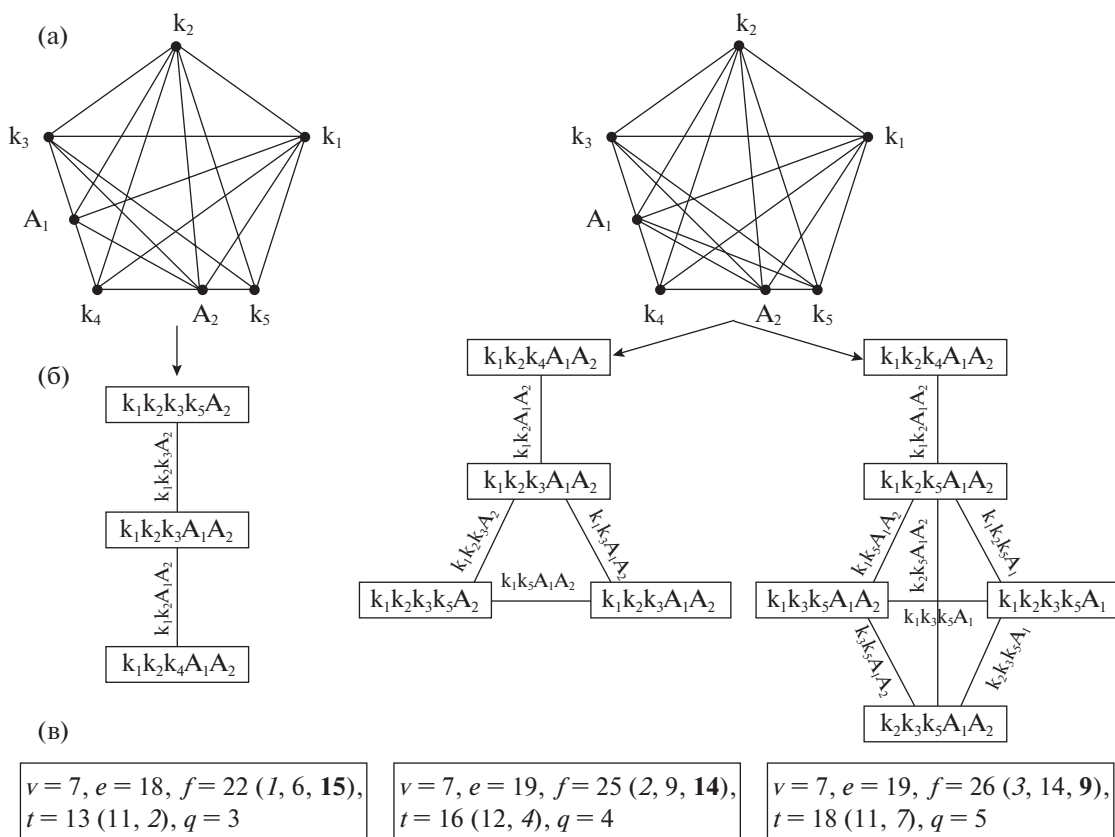


Рис. 2. Фазовая диаграмма с двумя бинарными соединениями, расположенными на смежных ребрах k_3k_4 и k_4k_5 . Графы диаграмм (а), графы смежности пентатопов (б), количество элементов диаграмм (в).

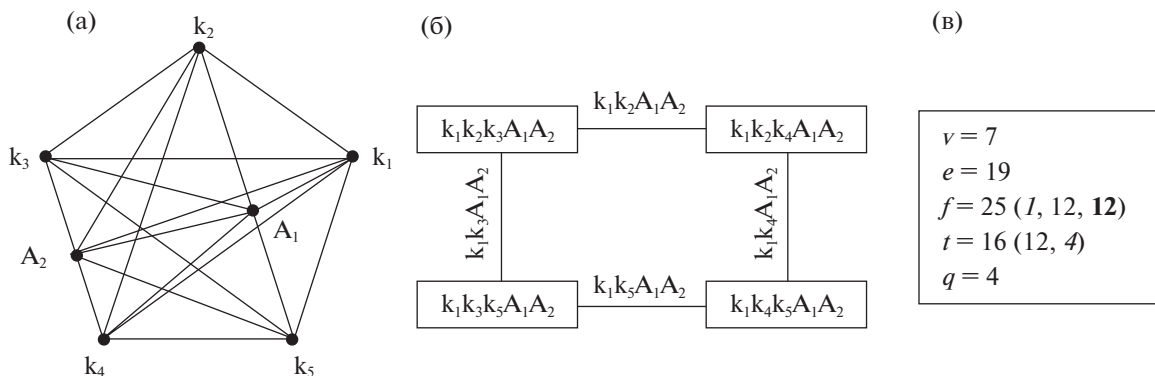


Рис. 3. Графы фазовой диаграммы с двумя двухкомпонентными соединениями A_1 и A_2 , расположенными на несмежных ребрах k_3k_4 и k_4k_5 ; граф диаграммы (а), граф смежности пентатопов (б), количество элементов диаграмм (в).

Самая сложная диаграмма (рис. 5 (II)) содержит 30 граней. Она построена из 7 пентатопов, имеет 23 тетраэдрические гиперграни. Графы диаграмм I и II имеют одинаковое количество ребер – по 20.

Перечислим основные свойства фазовых диаграмм пятикомпонентных систем с фазами постоянного состава при $P, T = \text{const}$, представлен-

ных в виде графов, по результатам, приведенным в настоящей работе и в статье [15].

1. Диаграммы являются конструкциями в 4D-пространстве, образованными из вершин, символизирующих компоненты и соединения, и ребер, попарно связывающих вершины фаз, находящихся в термодинамическом равновесии.

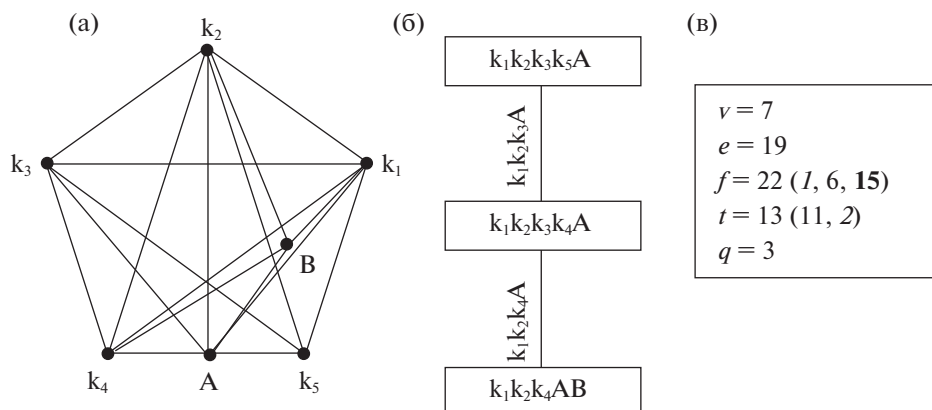


Рис. 4. Граф фазовой диаграммы с двухкомпонентным А и трехкомпонентным В соединениями и 22 гранями (а), граф смежности пентагопов (б), количество элементов диаграммы (в).

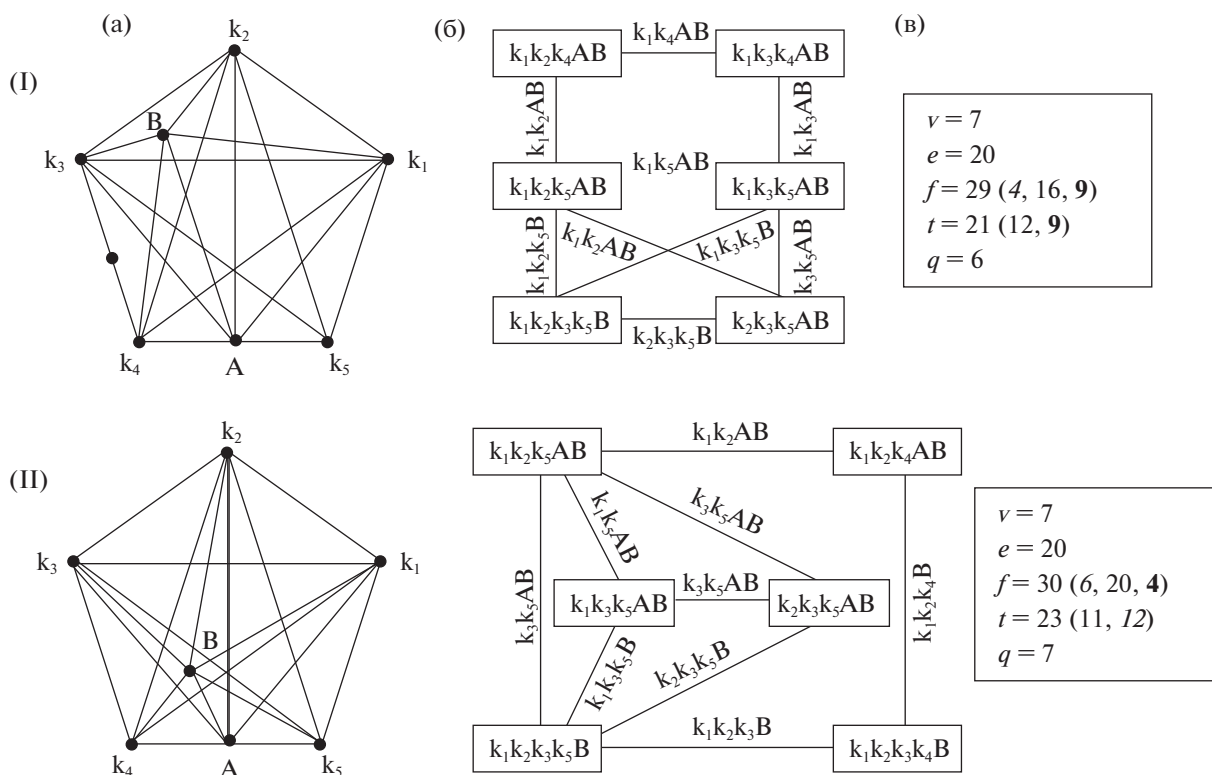


Рис. 5. Фазовые диаграммы с двухкомпонентным А и трехкомпонентным В соединениями с 29 гранями: графы диаграмм (а), графы смежности пентагопов (б), количество элементов диаграммы (в).

2. Пространство составов пятикомпонентной системы ограничено четырехмерным симплексом — пентагопом. На его ребрах и гранях содержатся вершины, соответствующие бинарным и тройным соединениям, внутри симплекса располагаются вершины, соответствующие четверным и пятерным соединениям.

3. Фазовая диаграмма представляет собой разбиение этого симплекса на элементарные пентагопы.

4. Фазовая диаграмма состоит из следующих деталей: вершин, двухфазных комплексов (ребер), треугольных трехфазных комплексов (граней), тетраэдрических четырехфазных комплексов (гиперграней), пентагональных пятифазных комплексов (пентагопов).

5. Вершины помечены символами компонентов и соединений. Символы фазовых комплексов сформированы из символов вершин.

6. Граф диаграммы является ее проекцией на произвольную плоскость.

7. Топология разбиения исходного симплекса на элементарные пентатопы описывается графом смежности пентатопов, вершины которого помечены символами пентатопов. Два соседних пентатопа имеют общую гипергрань, ребро между вершинами двух соседних пентатопов помечено символом этой грани.

8. Исчерпывающая информация о строении фазовой диаграммы содержится в графе смежности пентатопов. Этот граф позволяет перечислить все элементы диаграммы и определить порядок их относительного расположения в 4D-пространстве.

9. Одному графу диаграммы могут соответствовать несколько графов смежности пентатопов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургия, 1960. 376 с.
2. Vögel R. Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1959. 728 s.
3. Захаров А.М. Диаграммы состояния четверных систем. М.: Металлургия, 1964. 240 с.
4. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
5. Халдяниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.
6. Петров Д.А. Четверные системы. Новый подход к построению и анализу. М.: Металлургия, 1991. 283 с.
7. Перельман Ф.М. Методы изображения многокомпонентных систем. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 135 с.
8. Косяков В.И. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1866.
9. Косяков В.И. // Там же. 2010. Т. 55. № 11. С. 1894.
10. Connel R.G. // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. № 1. P. 6.
11. Kosyakov V., Shestakov V., Grachev E. // Match-Commun. Math. Co. 2013. V. 69. № 3. P. 795.
12. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1747.
13. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю. // Там же. 2016. Т. 61. № 10. С. 1325.
14. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Там же. 2017. Т. 62. № 3. С. 314.
15. Косяков В.И. // Журн. физ. химии. 2019. В печати.
16. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1940. 562 с.