

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРАЭДРАЦИИ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2020 г. В. А. Шестаков^{а,*}, Е. В. Грачев^а, В. И. Косяков^а

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

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

Поступила в редакцию 30.04.2019 г.

После доработки 14.05.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Разработаны алгоритм и программы для оптимизации экспериментального исследования изобарно-изотермических фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем с фазами постоянного состава или с небольшой областью гомогенности. Для этого разработаны: (а) программа перечисления фазовых диаграмм с фазами заданного состава, (б) алгоритм и программное обеспечение итерационного исследования фазовых диаграмм; на каждой итерации экспериментатор вводит в программу данные проведенного эксперимента и получает перечень составов, предпочтительных для дальнейшего исследования. Приведены результаты имитации построения фазовых диаграмм с одним бинарным, тремя тройными и одним четверным соединениям. Установлено, что из 10 приведенных примеров число итераций, достаточных для построения диаграммы, равно 1 (один пример), 2 (четыре примера), 3 (два примера), 4 (один пример), 5 (два примера).

Ключевые слова: четырехкомпонентные системы, фазовые диаграммы, топология фазовых диаграмм, экспериментальное исследование фазовых диаграмм

DOI: 10.31857/S0044453720060205

Основной объем информации о фазовых диаграммах в литературных источниках и специализированных базах данных относится к однокомпонентным, бинарным и тройным системам, достаточно хорошо разработана теория, описывающая геометрию и топологию таких диаграмм, а четырехкомпонентные системы изучены гораздо хуже (например, [1–8]). Существует несколько причин большого дефицита информации о четверных фазовых диаграммах. Основная из них связана с увеличением размерности. Симплекс составов четверных систем является тетраэдром, и геометрические образы фазовых диаграмм представляют собой фигуры в 3D-пространстве при $P, T = \text{const}$, в 4D-пространстве при $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$ и в 5D-пространстве при переменных P и T . Это приводит к усложнению традиционного описания диаграмм в виде двумерных изображений их проекций и сечений в литературных источниках, либо в виде трехмерных компьютерных образов. Кроме того, в реальных четырехкомпонентных системах присутствуют все фазы, которые содержатся в четырех ограничивающих тройных системах, а также четырехкомпонентные фазы, внутри тетраэдра. Увеличение сложности химического строе-

ния четверных систем также приводит к дополнительным трудностям их описания. Другая причина дефицита информации о четверных фазовых диаграммах связана с тем, что для экспериментального определения их тетрагуляции требуется, как правило, проведение большого количества экспериментальной работы. Цель данной работы – построение алгоритма, позволяющего существенно снизить необходимое для этого количество экспериментов.

Пространство фазовой диаграммы является декартовым произведением подпространства составов на подпространство термодинамических параметров (одномерного T) или (двумерного P, T) [9]. Подпространство параметров разделено на участки, в каждом из которых расположена своя изобарно-изотермическая фазовая диаграмма. Поэтому именно такие диаграммы – первостепенные объекты исследования. В настоящей работе рассматриваются системы, в которых присутствуют только твердые фазы постоянного состава. Изобарно-изотермическая диаграмма такой системы представляет собой концентрационный тетраэдр, разбитый на внутренние элементарные тетраэдры. Особенности строения та-

ких конструкций (*тетраэдраций*) исследованы в работе [10]. Предложены принципы классификации тетраэдраций, описан алгоритм их построения. Разработанная программа позволяет построить исчерпывающее множество тетраэдраций с заданным количеством бинарных, тройных и четверных соединений и определить их топологические характеристики. Отметим, что в рассмотренной в [10] задаче перечисления тетраэдраций не принимается во внимание состав соединений.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ

Для экспериментального построения изобарно-изотермической фазовой диаграммы конкретной четырехкомпонентной системы необходимо определить состав всех бинарных, тройных и четверных соединений, присутствующих в системе при заданных P и T . Затем нужно получить информацию о строении тройных ограничивающих систем. Решение задачи об оптимизации экспериментального построения фазовых диаграмм тройных систем описано в [11]. Для заданного набора бинарных, тройных и четверных соединений существует множество вариантов тетраэдрации, из которых только один отвечает равновесной фазовой диаграмме. В результате экспериментального исследования необходимо выбрать из них равновесную тетраэдрацию.

Один из способов решения этой задачи заключается в синтезе множества образцов заданного состава, которые отжигают при заданной температуре до установления термодинамического равновесия и после закалки определяют их фазовый состав. Очевидна целесообразность организации исследования таким образом, чтобы решить задачу при минимальном (или близком к нему) количестве образцов. Для достижения этой цели предлагается использовать следующий алгоритм, основанный на применении специально разработанной программы.

1. Исходная информация

- Закодированный список химических соединений и их составы.
- Коды ограничивающих систем (КОС). Обозначим компоненты четырехкомпонентной системы через k_1, k_2, k_3, k_4 . Перечислим ограничивающие трехкомпонентные системы (грани тетраэдра) $k_1, k_2, k_3; k_1, k_2, k_4; k_1, k_3, k_4; k_2, k_3, k_4$ и двухкомпонентные подсистемы (ребра тетраэдра) $k_1, k_2; k_1, k_3; k_1, k_4; k_2, k_3; k_2, k_4; k_3, k_4$. Количество трехкомпонентных соединений в соответствующих трехкомпонентных подсистемах и количества двухкомпонентных соединений в двойных подсистемах назовем кодом ограничивающих систем (КОС). Таким образом он будет состоять из 10 натуральных чисел.

Принципы кодирования соединений и ограничивающих систем описаны в работе [10].

2. *Построение всех возможных тетраэдраций.* По списку соединений и их составов программа вычисляет все тетраэдрации. Алгоритм решения этой задачи без учета состава соединений описан в [10]. Программа, использующая этот алгоритм, была адаптирована для перечисления тетраэдраций в системе с соединениями заданного состава. Модифицированная программа выдает список P фигуративных точек, описывающих предпочтительные составы экспериментальных образцов (при этом наиболее информативные точки находятся в начале списка, в этих точках может реализоваться наибольшее число фазовых комплексов). В указанный список входят точки трех видов: (1) точки, лежащие на пересечении двух коноид, (2) точки, лежащие на пересечении коноид с треугольниками, образованными точками, отвечающими составам компонентов и соединений, (3) точки, расположенные в центрах всех возможных элементарных тетраэдров, образованных всеми коноидами. Программа позволяет в процессе итерационной процедуры выбрать из списка фигуративных точек минимальное множество фигуративных точек, достаточное для построения любой тетраэдрации.

3. *Эксперимент 1.* Пользователь выбирает из множества P произвольную точку p_1 . Программа предлагает список всех возможных двух-, трех- и четырехфазных равновесий в этой точке. Пользователь синтезирует образец и определяет его фазовый состав. Затем выбирает из списка равновесий то из них, которое удовлетворяет полученному экспериментальному фазовому составу. Выбранное равновесие вводится в программу.

4. *Построение тетраэдрации по фигуративным точкам.* Программа удаляет из списка тетраэдраций те из них, в которых отсутствует данное равновесие, а также фигуративные точки, в которых равновесие определено. Далее пользователю предлагается новый сокращенный список фигуративных точек.

5. *Эксперименты 2, 3, ...* Пункты 3 и 4 данного алгоритма повторяются до тех пор, пока не будет построена единственная тетраэдрация, удовлетворяющая экспериментальным данным.

Программа, созданная для построения равновесной тетраэдрации по экспериментальным данным, рассчитана на исследование фазовых диаграмм систем, содержащих не более пяти соединений. Она не только позволяет оптимизировать процесс определения равновесной тетраэдрации

Таблица 1. Тестовые эксперименты по построению тетраэдраций (n – количество образцов)

№	KOC	c_1	t_1	t_2	t_3	s_1	Итерации	n
1	3000000001	CD ₂	ABC ₂	A ₃ BC ₃	A ₂ B ₂ C ₃	AB ₄ CD ₃	38, 7, 4, 1	3
2	3000000100	BC ₃	ABC ₃	A ₃ BC ₄	A ₂ B ₂ C ₃	AB ₄ CD ₂	35, 6, 1	2
3	2100000001	CD	A ₂ B ₂ C ₇	A ₂ B ₂ C	AB ₂ D ₆	ABCD ₄	300, 3, 1	2
4	2100000010	B ₂ D ₂	ABC ₃	A ₃ BC ₃	A ₂ B ₂ D ₇	AB ₄ CD ₃	42, 24, 17, 5, 2, 1	5
5	2100000100	B ₄ C	AB ₃ C ₉	ABC	AB ₂ D ₈	AB ₄ CD ₂	272, 49, 5, 1	3
6	2100100000	AB ₂	A ₃ B ₂ C ₅	A ₂ B ₂ C ₃	A ₃ BD ₃	AB ₄ CD ₃	134, 103, 1	2
7	1110000001	CD ₄	A ₂ B ₂ C ₇	A ₂ B ₂ D	AC ₂ D ₆	A ₂ BCD ₄	405, 1	1
8	1110001000	A ₃ D ₄	A ₃ BC ₃	A ₂ BD ₄	A ₂ C ₂ D ₇	A ₂ BCD ₄	299, 215, 11, 4, 2, 1	5
9	3000000001	C ₂ D ₅	A ₃ B ₂ C ₁₂	AB ₃ C ₉	A ₂ B ₂ C ₃	ABCD ₄	18, 2, 1	2
10	3000000100	B ₇ C ₂	A ₂ B ₂ C ₃	A ₂ B ₂ C ₇	A ₃ B ₂ C ₅	AB ₄ CD ₃	28, 7, 4, 2, 1	4

рации, но и создает WRL-файл, позволяющий визуализировать полученную тетраэдрацию. Эффективность программы показана на приведенных ниже примерах.

ПРИМЕРЫ

Как и в [10], будем обозначать бинарные соединения, расположенные на ребрах тетраэдра, символами c_i , тройные, расположенные на гранях тетраэдра, – символами t_i , четверные соединения – символами s_i . Строение диаграммы будем описывать с помощью двух графов [12]. Граф смежности вершин показывает проекцию трехмерного компьютерного изображения диаграммы на плоскость рисунка. Граф смежности тетраэдров показывает относительное расположение внутренних тетраэдров внутри концентрационного симплекса. Каждый внутренний тетраэдр помечен строкой из четырех символов компонентов и соединений, находящихся в его вершинах. Два тетраэдра являются смежными, если они имеют общую грань. Вершины графа смежности тетраэдров помечены обозначениями тетраэдров.

Для тестирования предлагаемого метода проведена имитация процесса построения фазовых диаграмм систем, содержащих пять соединений –

c_1, t_1, t_2, t_3, s_1 . Координаты точек в пространстве составов будем выражать через мольные доли компонентов k_2, k_3, k_4 . Проведено 10 виртуальных экспериментов по построению фазовых диаграмм. В табл. 1 приведены коды ограничивающих систем и составы соединений, выраженные через формулы соединений, где $A = k_1, B = k_2, C = k_3, D = k_4$, в рассмотренных фазовых диаграммах. Показано количество возможных тетраэдраций после каждой итерации, а также количество (n) экспериментально исследованных образцов в каждом примере.

Опишем пример 1, сводные данные для которого приведены в табл. 2. Здесь N – номер итерации, M_T – число возможных тетраэдраций до данной итерации, X – состав выбранной фигуративной точки, E – равновесие, выбранное из всех возможных в данной точке, в соответствии с результатом виртуального эксперимента.

Единственная оставшаяся тетраэдрация, представлена на рис. 1. Фазовая диаграмма является трехмерной конструкцией, имеющей 9 вершин, 29 ребер, 36 граней (из них 24 внутренних и 12 внешних), 15 тетраэдров. Строение диаграммы определено в результате трех итераций, т.е. для решения задачи при имитированном фазовом составе образцов оказалось достаточным приготовить три равновесных образца, с указанными в таблице составами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен алгоритм экспериментального построения изобарно-изотермических фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем со стехиометрическими фазами. Очевидно, что он применим и для систем, включающих фазы с

Таблица 2. Описание примера 1

N	M_T	X	E
1	38	0.0200, 0.4000, 0.2000	k_4, t_1
2	7	0.2119, 0.3560, 0.0762	k_1, k_4, t_2, t_3
3	4	0.3999, 0.2001, 0.2999	k_2, c_1, t_1, s_1

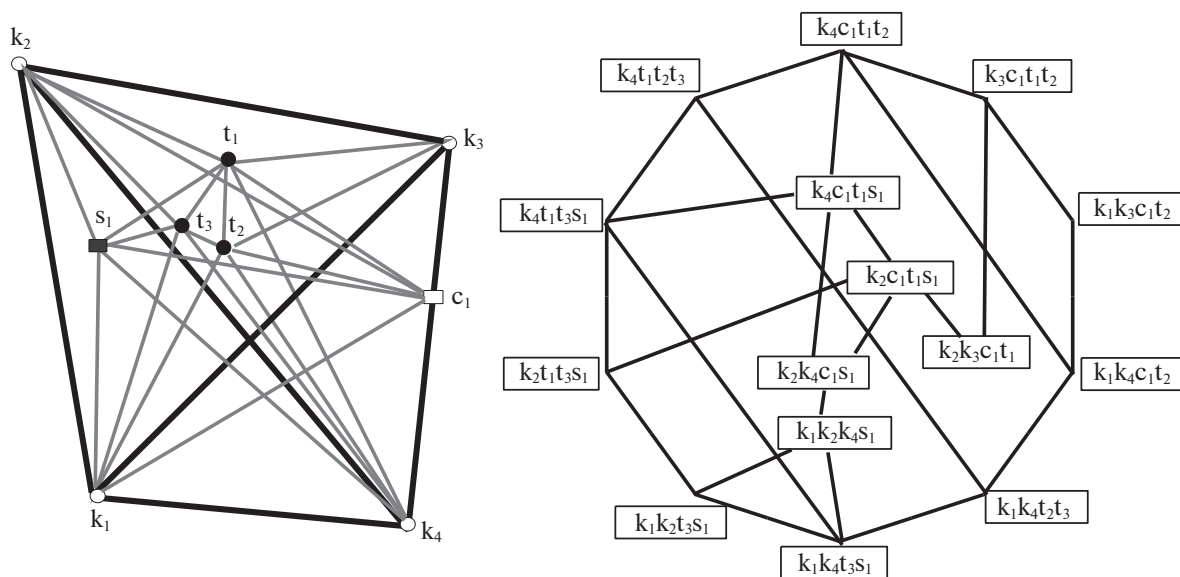


Рис. 1. Граф смежности вершин (а) и граф смежности тетраэдров (б) фазовой диаграммы, построенной в примере 1.

узкой областью гомогенности, так как топология подавляющего большинства диаграмм не изменяется в результате присутствия таких фаз.

Результаты тестирования продемонстрировали эффективность предложенного алгоритма исследований. Действительно, в примере 7 из 405 возможных тетраэдраций оказалось возможным выбрать единственную правильную тетраэдрацию на основе исследования одного образца. В остальных примерах потребовалось исследовать от 2 до 5 образцов. Отметим, что переход от одного из этапов к следующему происходит в результате произвольного выбора состава образца из предложенной таблицы, поэтому при повторной имитации исследования одной и той же диаграммы (с другим набором выбранных для расчета фигуративных точек) количество образцов может быть разным, но, скорее всего, небольшим.

Предложенный подход предлагает последовательно готовить по одному образцу на каждой итерации экспериментального исследования и изучать его фазовый состав. Поэтому время, необходимое для построения диаграммы, пропорционально количеству экспериментальных образцов. В традиционном подходе готовят большое количество образцов разного состава и одновременно их отжигают. Время, необходимое для приготовления образцов, в этом случае не зависит от их количества. Но, как правило, полученные результаты не позволяют получить однозначное решение о строении диаграммы. В этом случае необходимо дополнительно синтезировать серию образцов и проводить их исследование. Для сокращения времени исследования в рамках описанного подхода можно на каждой стадии

эксперимента выбирать несколько составов из списка фигуративных точек, предложенных программой. Проводится отжиг этих образцов для определения набора фаз в каждом из них. Затем в программу вводятся поочередно данные для каждого из исследованных образцов, и рассчитываются списки фигуративных точек. Выбирается из них список, содержащий наименьшее число фигуративных точек. При наличии двух или большего числа таких списков, произвольно выбирается один из них. Возможен случай, когда в новом списке фигуративных точек имеется точка, по которой уже получены экспериментальные данные, выбор такой точки и введение полученных данных в программу позволяет сократить список фигуративных точек без проведения дополнительного эксперимента. Далее итерации повторяются до получения единственного варианта диаграммы.

Отметим, что разработанный подход можно использовать при экспериментальном построении изобарно-изотермических диаграмм, включающих фазы с узкой областью гомогенности. Действительно топология таких диаграмм описывается, за некоторыми исключениями, такими же графами, как и топология диаграмм со стехиометрическими фазами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Л.: ОНТИ; Химтеорет, 1936. 193 с.
2. Аносов В.Я., Озерова Н.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
3. Халдожаниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.

4. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургия, 1960. 376 с.
5. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
6. MSI Eureka <http://www.msiport.com/>
7. NIST Standard Reference Database 31 <http://www.nist.gov/srd/nist31.cfm>
8. Киселева Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений: Использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. 289 с.
9. Краева А.Г. Методы изучения комбинаторных свойств диаграмм состояния // Сб. Вопросы геохимии и алгоритмы качественной теории фазовых превращений в многокомпонентных системах (диаграммы состояния). Институт геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1975. С. 10–47.
10. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1325.
11. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V. // MATCH Commun. Math. Comput. Chem. 2013. V. 69. № 3. P. 795.
12. Lutsyk V., Vorobjeva V., Parfenova M. // Adv. Mater. Research. 2013. V. 704. P. 55.