

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3

КЛАССИФИКАЦИЯ И ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ СУБСОЛИДУСНЫХ
СЕЧЕНИЙ ПЯТИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2021 г. В. А. Шестаков^{а, *}, Е. В. Грачев^а, В. И. Косяков^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследована топология фазовых диаграмм пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями в субсолидусной области с использованием теории графов. Предложен набор, состоящий из четырех классификационных признаков таких диаграмм. На его основе разработана классификация диаграмм, приведен алгоритм их построения и перечисления. С целью построения всех изобарно-изотермических субсолидусных сечений пятикомпонентных систем сформирована база четырехмерных однородных политопов, содержащая политопы, включающие от 7 до 10 вершин. Для диаграмм систем, содержащих до трех соединений разного типа, приведены примеры их классификации и построения, а также таблица перечисления. Результаты работы могут быть использованы для оптимизации экспериментального исследования фазовых диаграмм пятикомпонентных систем, а также при разработке баз данных по фазовым диаграммам.

Ключевые слова: пятикомпонентные системы, фазовые диаграммы, топология фазовых диаграмм, фазы постоянного состава

DOI: 10.31857/S0044457X21110167

ВВЕДЕНИЕ

Важную роль в процессе создания новых композиционных материалов играет информация о фазовых диаграммах составляющих их многокомпонентных систем, поскольку она позволяет предсказать процессы, которые будут происходить в системе при изменении ее состава и внешних условий. Это дает возможность выбрать оптимальный путь синтеза [1–3]. Для экспериментального изучения фазовых диаграмм применяются самые различные методы [4]. С повышением компонентности системы затраты труда и времени, необходимого для построения ее диаграммы, существенно возрастают [1, 5, 6]. Поэтому для оптимизации решения таких задач часто используют сочетание экспериментальных методов с теоретическими разработками [1, 7–12].

Многие материаловедческие задачи как научного, так и прикладного характера могут быть решены с использованием 3D-моделей фазовых диаграмм [13–19]. Заметим, что при первоначальном анализе процессов в сложных системах часто бывает полезным исследование топологии соответствующих фазовых диаграмм. Как показано в работах [20, 21], такое исследование для трех- и четырехкомпонентных систем посредством опти-

мизации эксперимента способно существенно облегчить их исследование за счет значительного сокращения числа экспериментов, позволяющих построить фазовую диаграмму. Следует отметить, что при увеличении числа компонентов в системе роль топологической информации в процессе ее исследования увеличивается.

Решение различных топологических задач для субсолидусных полиэдраций многокомпонентных систем с тремя или четырьмя компонентами описано в работах [20–23]. В [24], а также в настоящей работе рассмотрены подобные задачи для фазовых диаграмм пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями¹.

*Классификация изобарно-изотермических
субсолидусных сечений фазовых диаграмм
пятикомпонентных систем*

Набор классификационных признаков, предлагаемых для фазовых диаграмм пятикомпонентных систем, подобен предложенному ранее для

¹ Предполагается, что область гомогенности этих фаз мала, поэтому они могут рассматриваться как стехиометрические.

четырёхкомпонентных систем [23], однако между ними имеются существенные различия.

1. Код соединений (**КС**). Из множества пятикомпонентных систем выделим тип систем с заданным количеством бинарных (M), тройных (N), четверных (P) и пятерных (Q) соединений. Четверку этих чисел (M, N, P, Q) назовем кодом соединений.

2. Код ограничивающих систем (**КОС**). Разделим (M, N, P, Q)-системы на классы с разным распределением четверных соединений в четверных ограничивающих системах: $(k_1, k_2, k_3, k_4), (k_1, k_2, k_3, k_5), (k_1, k_2, k_4, k_5), (k_1, k_3, k_4, k_5), (k_2, k_3, k_4, k_5)$; тройных соединений в тройных ограничивающих системах: $(k_1, k_2, k_3), (k_1, k_2, k_4), (k_1, k_2, k_5), (k_1, k_3, k_4), (k_1, k_3, k_5), (k_1, k_4, k_5), (k_2, k_3, k_4), (k_2, k_3, k_5)$; бинарных соединений в бинарных ограничивающих системах: $(k_1, k_2), (k_1, k_3), (k_1, k_4), (k_1, k_5), (k_2, k_3), (k_2, k_4), (k_2, k_5), (k_3, k_4), (k_3, k_5), (k_4, k_5)$. Тогда двадцать пять чисел $(p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9, n_{10}, m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6, m_7, m_8)$, $p_1 \geq p_2 \geq p_3 \geq p_4 \geq p_5$, где каждое число означает число соединений в каждой подсистеме, будем называть кодом ограничивающих систем.

3. Код валентности вершин (**КВВ**), показывающий число вершин с разной валентностью в графе полиэдрации. Например, КВВ графа полиэдрации, содержащего по две четырехвалентные, пятивалентные, шестивалентные и семивалентные вершины, имеет вид $4^2 5^2 6^2 7^2$.

4. Код элементарных пентатопов (**КЭП**). Обозначим бинарные соединения через $c_1, c_2, \dots, c_m$, тройные — через $t_1, t_2, \dots, t_n$, четверные — через $s_1, s_2, \dots, s_p$, пятерные — через $q_1, \dots, q_q$. Каждому элементарному пентатопу поставим в соответствие пятерку соединений, которые являются его вершинами. Символы данной пятерки располагаем в лексикографическом порядке в соответствии с правилом: $k_1 < k_2 < k_3 < k_4 < k_5 < c_1 < \dots < c_m < t_1 < \dots < t_n < s_1 < \dots < s_p < q_1 < \dots < q_q$. Символьные обозначения этих соединений будем называть кодом пентатопов. Список кодов таких пентатопов, отсортированный в лексикографическом порядке, будем называть кодом элементарных пентатопов.

Набор перечисленных признаков позволяет получить полное описание полиэдрации произвольной пятикомпонентной системы.

Генерация и перечисление полиэдраций пятерных систем

В общем случае можно построить несколько разбиений (полиэдраций) систем с одинаковым набором соединений (M, N, P, Q). Они будут соответствовать разным изобарно-изотермическим субсолидусным сечениям пятерных систем. По-

этому представляет интерес задача перечисления возможных вариантов таких полиэдраций.

Для построения всех изобарно-изотермических субсолидусных сечений пятикомпонентных систем предварительно необходимо сформировать базу четырехмерных однородных политофов. Математический аппарат построения такой базы описан в [25]. С использованием этого аппарата была написана программа, позволившая сформировать базу, содержащую политофы, включающие от 7 до 10 вершин. Такая база дает возможность построить все полиэдрации пятикомпонентных систем, содержащих до 9 соединений включительно.

Алгоритм генерации и перечисления полиэдраций пятикомпонентных систем включает следующие этапы.

Для данного значения КС последовательно выбираются все простые четырехмерные симплицальные комплексы, у которых число вершин равно $N + M + P + Q + 6$ и которые содержат вершины степени $M + N + P + 5$. Далее для каждого комплекса K из этого множества строится группа его автоморфизмов и определяются все неэквивалентные вершины со степенью $M + N + P + 5$. Затем для каждой из таких вершин w определяем подкомплекс $H(w)$ комплекса K следующим образом. Обозначим через $K'(w)$ множество всех пентатопов комплекса K , содержащих вершину w . Для каждого пентатопов с вершинами w, u_1, u_2, u_3, u_4 из $K'(w)$ выбираем тетраэдр (u_1, u_2, u_3, u_4) . Объединим все такие тетраэдры в подкомплекс $H(w)$ и рассмотрим его свойства.

Подкомплекс $H(w)$ является сильносвязным трехмерным симплицальным комплексом, в котором каждый треугольник принадлежит ровно двум тетраэдрам. Его тетраэдры будут образовывать совокупность тетраэдраций всех четырехкомпонентных подсистем. Множество вершин комплекса K , не принадлежащих подкомплексу $H(w)$, образует множество всех пятикомпонентных соединений.

Для построения всех полиэдраций следует построить все неэквивалентные разбиения подкомплекса $H(w)$ на компоненты, бинарные подсистемы, трехкомпонентные подсистемы, при этом для каждого такого разбиения множество четырехкомпонентных соединений определится однозначно. Заметим, что все неэквивалентные пятерки вершин подкомплекса $H(w)$ являются однокомпонентными подсистемами. Генерация двухкомпонентных подсистем осуществляется следующим образом. Для каждой $(k_1, k_2, k_3, k_4, k_5)$ пятерки различных вершин подкомплекса $H(w)$ необходимо построить десять двухкомпонентных подсистем: $(k_1, k_2), (k_1, k_3), (k_1, k_4), (k_1, k_5), (k_2, k_3), (k_2, k_4), (k_2, k_5), (k_3, k_4), (k_3, k_5), (k_4, k_5)$. Для каждой пары (k_i, k_j) из этих десяти в графе $H(w)$ строится

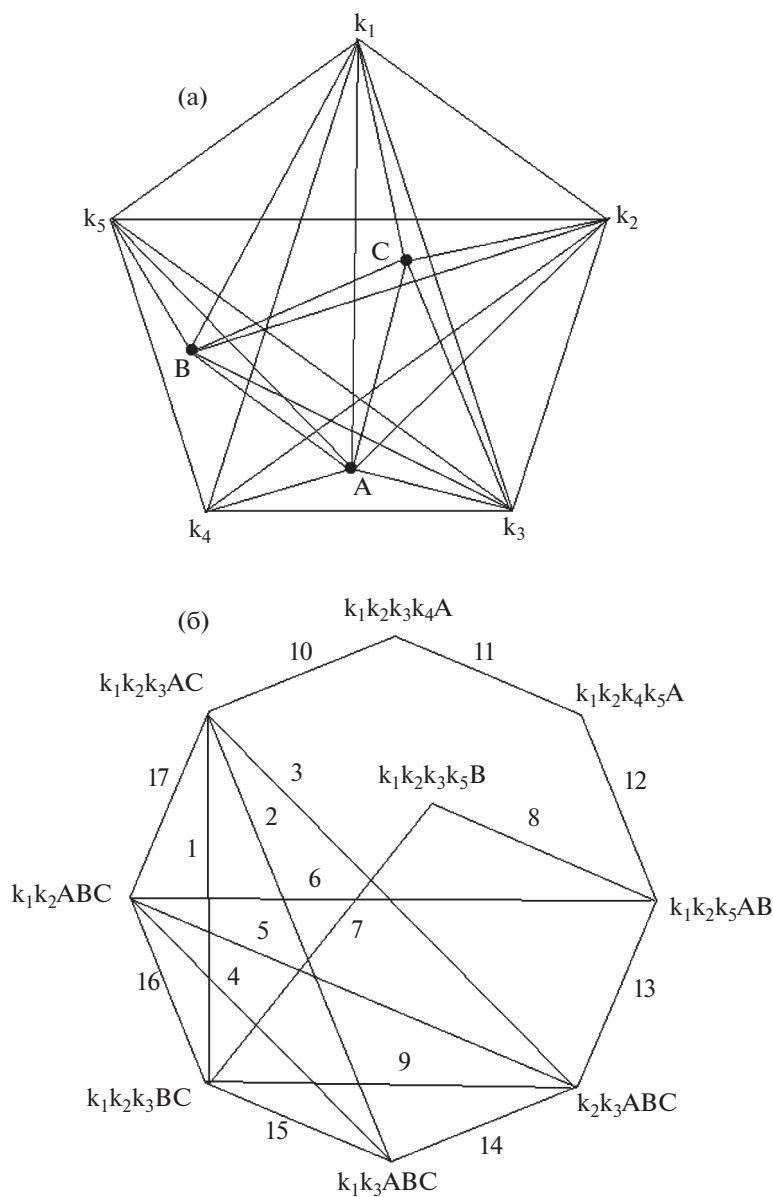


Рис. 2. Полиэдрация пятикомпонентной системы с двумя тройными (A, B) и одним пятерным (C) соединениями (a) и граф смежности этой полиэдрации (б).

С использованием описанного алгоритма разработана программа, позволяющая для заданного числа бинарных, тройных, четверных и пятерных соединений построить все неизоморфные полиэдрации пятикомпонентных систем. Программа дает возможность отбирать все полиэдрации с заданными классификационными признаками. В табл. 1 приведены параметры перечисления субсолидусных сечений пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями, включающих от одного до трех соединений разного типа. Они включают в себя числа возможных кодов ограничивающих систем, неизоморфных полиэдраций и графов смежности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Число возможных полиэдраций фазовой диаграммы многокомпонентной системы, содержащей несколько соединений, может быть весьма велико. Это обстоятельство с учетом возрастающей потребности в информации о свойствах таких систем делает задачу их классификации и перечисления весьма актуальной, поскольку их решение облегчает получение такой информации. Подобные задачи решаются в настоящей статье для пятикомпонентной системы со стехиометрическими соединениями. Результаты этой работы могут быть использованы как при создании баз данных по фазовым диаграммам, так и для разра-

Таблица 1. Параметры перечисления субсолидных сечений пятикомпонентных систем со стехиометрическими соединениями, включающих от одного до трех соединений разного типа

<i>M</i>	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>	Число кодов ограничивающих систем (КОС)	Число полиэдров	Число графов смежности
1	0	0	0	1	1	1
0	1	0	0	1	1	1
0	0	1	0	1	1	1
0	0	0	1	1	1	1
0	0	0	2	1	2	2
0	0	1	1	1	4	4
0	0	2	0	2	9	7
0	1	0	1	1	4	2
0	1	1	0	2	11	8
0	2	0	0	3	12	9
1	0	0	1	1	2	2
1	0	1	0	2	7	7
1	1	0	0	3	13	10
2	0	0	0	3	3	3
0	0	0	3	1	25	25
0	0	1	2	1	67	47
0	0	2	1	2	173	132
0	0	3	0	3	325	227
0	1	0	2	1	64	20
0	1	1	1	2	63	30
0	2	0	1	3	157	84
0	2	1	0	7	120	60
0	3	0	0	7	492	298
1	0	0	2	1	23	13
1	0	1	1	2	82	62
1	1	0	1	3	125	75
1	1	1	0	9	505	365
1	2	0	0	11	537	367
2	0	0	1	3	19	16
2	0	1	0	7	113	87
2	1	0	0	11	212	168
3	0	0	0	7	19	19

ботки оптимального алгоритма их эксперимен-
тального исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kerimov E.Yu., Balkova Yu.V., Slyusarenko E.M.* // Chem. Met. Alloys. 2008. V. 1. P. 244.
<https://doi.org/10.30970/cma1.0037>
2. *Ардашникова Е.И.* // Соросовский образователь-
ный журн. 2004. Т. 8. № 2. С. 30.

3. Pitak Ya.N., Churilova Yu.V. // Glass and Ceramics. 2003. V. 60. P. 150.
<https://doi.org/10.1023/A:1025708917058>
4. Methods for phase diagram determination / Ed. Ji-Cheng Zhao. Elsevier Science, 2007. 520 p.
5. Soliev L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 212. [Солиев Л. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 212.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020187>
6. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н. // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. № 4. С. 370.
7. Akhmedova P.A., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y., Khizrieva P.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1390. [Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Хизриева П.А. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617100023>
8. Akhmedova P.A., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y., Khizrieva P.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 837. [Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Хизриева П.А. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 791.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618060025>
9. Kochkarov Zh.A., Shogenov I.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1517. [Кочкаров Ж.А., Шогенов И.В. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1619.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023608090283>
10. Моргунова О.Е., Катасонова Е.А., Трунин А.С., Лосева М.А. // Вестн. СамГУ. 2011. № 10(121). С. 174.
11. Rasulov A.I., Gamataeva B.Y., Gasanaliyev A.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135. [Расулов А.И., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 99.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619010169>
12. Burchakov A.V., Egorova E.M., Kondratyuk I.M., Moshchenskii Yu.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 950. [Бурчаков А.В., Егорова Е.М., Кондратьев И.М., Мощенский Ю.В. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 909.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070033>
13. Lutsyk V., Vorobjeva V., Parfenova M. // Adv. Mater. Res. 2013. V. 704. P. 55.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.704.55>
14. Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Расплавы. 2017. № 5. С. 382.
15. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 188. [Луцык В.И., Воробьева В.П. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 200.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616020121>
16. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 966. [Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 925.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070148>
17. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1087. [Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1050.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080132>
18. Jinwu K., Baicheng L. // J. Alloys Compd. 2016. V. 673. P. 309.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.200>
19. Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M., Moshchenskii Yu.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 563. [Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратьев И.М., Мощенский Ю.В. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 564.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050047>
20. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V. // MATCH Commun. Math. Comput. Chem. 2013. V. 69. № 3. P. 795.
21. Shestakov V.A., Grachev E.V., Kosyakov V.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 6. P. 1083. [Шестаков В.А., Грачев Е.В., Косяков В.И. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 807.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024420060205>
22. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V., Komarov V.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1501. [Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1747.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023614120110>
23. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V., Komarov V.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1274. [Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1325.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100119>
24. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 11. P. 2131. [Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1652.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024419110153>
25. Sandeep K., Anand K. Combinatorial Polytope Enumeration. <https://arxiv.org/pdf/0908.1619v1.pdf> 2009