ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 67, № 4, с. 492–496

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3

ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2022 г. В. А. Шестаков[a], *, Е. В. Грачев[a]

[a] Институт 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 24.08.2021 г.
После доработки 07.10.2021 г.
Принята к публикации 13.10.2021 г.

Описанный ранее алгоритм построения изобарно-изотермических субсолидусных сечений четырехкомпонентных систем со стехиометрическими соединениями был использован как основа для разработки подхода, позволяющего решить задачу перечисления диаграмм плавкости таких систем. Суть подхода заключается в размещении нонвариантных точек разного вида по элементам тетраэдрации фазовой диаграммы. Далее смежные нонвариантные точки соединяются линиями, на которых размещаются стрелки, отражающие направление уменьшения температуры. Эта процедура осуществляется в рамках ограничений, накладываемых свойствами фазовых диаграмм. Приведены примеры схем диаграмм плавкости, полученных с использованием описанного подхода. Результаты работы могут быть использованы для создания алгоритма оптимизации экспериментального исследования фазовых диаграмм, а также разработки баз данных по таким диаграммам.

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

DOI: 10.31857/S0044457X22040171

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев новые вещества и материалы получают в гетерогенных системах в условиях, близких к равновесным. Для определения способа их получения необходима информация о фазовых диаграммах соответствующих химических систем. В настоящее время наблюдается тенденция к усложнению состава ингредиентов, используемых для решения задач в материаловедении, химической технологии и других областях. Увеличение числа компонентов химической системы и количества варьируемых термодинамических параметров приводит к возрастанию сложности строения диаграмм, увеличению трудностей их визуализации, качественного и количественного описания. Без знания закономерностей строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем невозможно предсказать эволюцию таких систем при изменении их состава и параметров состояния, что очень важно при прогнозе совместимости материалов и устойчивости композитов, проектировании сплавов, определении условий получения однофазных и многофазных пленок и покрытий и т.д. Поэтому развитие эффективных методов описания строения диаграмм, прогноз их возможных видов, разработка алгоритмов их экспериментального исследования и реализация этих алгоритмов в виде пакетов программ представляют собой комплекс важнейших задач на современном этапе развития теории фазовых диаграмм.

Метод геометрической термодинамики позволяет рассчитать фазовую диаграмму конкретной системы, если известна термодинамическая модель системы, т.е. заданы зависимости $G_i(x, T, P)$ энергии Гиббса всех фаз системы от состава, температуры и давления в виде таблиц, аналитических выражений или графиков. По известной модели несложно построить сечение фазовой диаграммы при p, T = const, а по набору таких сечений сконструировать фазовую диаграмму, отвечающую этой конкретной модели. Однако этот метод сложно использовать при отсутствии полных исходных данных, а также для выявления общих закономерностей выделенных классов диаграмм, которые можно было бы применять, например, для их классификации или оптимизации экспериментального исследования. Для решения подобных задач необходимо развитие топологии фазовых диаграмм многокомпонентных систем с привлечением теории графов и многомерной геометрии. Изучение топологии фазовых

диаграмм многокомпонентных систем считается важным направлением исследований, необходимых для понимания особенностей их строения [1]. Системные исследования в этой области позволяют получать новые фундаментальные знания о свойствах фазовых диаграмм многокомпонентных систем, которые невозможно получить, опираясь только на законы термодинамики [2]. В ряде работ изучаются отдельные аспекты топологии фазовых диаграмм [3–11].

Так, в работе [10] предложено описывать топологию изобарно-изотермической фазовой диаграммы пятикомпонентной системы двумя графами. Вершины графа диаграммы помечаются символами компонентов и соединений, а его ребра указывают, какие из этих фаз находятся в термодинамическом равновесии. Вершины графа смежности пентатопов символизируют пентатопы, ребро соединяет два соседних пентатопа с общей тетраэдрической гипергранью. Знание графа смежности позволяет перечислить все элементы диаграммы и определить их взаимное расположение в 4D-пространстве. В [11] разработан алгоритм топологической коррекции списков разноразмерных симплексов, который может использоваться для полиэдрации фазовых диаграмм многокомпонентных систем.

Разнообразную полезную информацию можно получить при исследовании топологии конкретных систем [12–27]. В частности, топологический анализ диаграммы плавкости системы Cu–Fe–S позволил автору работы [16] определить уравнения 13 инвариантных реакций и далее использовать схему этих реакций для построения схемы поверхности ликвидуса и двух неизученных изотермических сечений этой диаграммы. В работе [27] была исследована эволюция топологии фазовой диаграммы B–BN до 24 ГПа с использованием моделей феноменологической термодинамики с параметрами взаимодействия, полученными из экспериментальных данных о фазовых равновесиях при высоких давлениях и температурах.

Особое место занимают системные исследования топологии фазовых диаграмм, описывающие свойства диаграмм определенных классов многокомпонентных систем с заданным числом компонентов, позволяющие решать задачи из перечисления, классификации и оптимизации экспериментального исследования. Примерами таких работ, кроме настоящей работы, являются [2, 28–30].

Цель работы – разработка алгоритма и создание на его основе программы, позволяющей осуществлять перечисление и визуализацию фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем, отвечающих заданным классификационным признакам.

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Алгоритм построения изобарно-изотермических субсолидусных сечений четырехкомпонентных систем со стехиометрическими соединениями[1] рассмотрен в работе [27]. Там же проведена классификация всевозможных тетраэдраций фазовой диаграммы произвольной четырехкомпонентной системы без непрерывных твердых растворов и изучен алгоритм их построения. По указанному алгоритму строятся описанные выше возможные неизоморфные сечения.

Далее для каждой построенной тетраэдрации строятся все возможные диаграммы плавкости. При их построении в тетраэдре составов размещаются все двойные, тройные и четверные нонвариантные точки: двойные – на ребрах тетраэдра между точками, отвечающими двойным соединениям или компонентам; тройные – в треугольниках триангуляции всех трехкомпонентных систем; четверные – в элементарных тетраэдрах тетраэдрации. Далее смежные нонвариантные точки соединяются линиями. После этого на линиях расставляются одна или две разнонаправленные стрелки, указывающие направление понижения температуры таким образом, чтобы полученный ориентированный граф диаграммы плавкости не содержал контуров, а в каждой тройной подсистеме была хотя бы одна нонвариантная точка, отвечающая тройной эвтектике. При этом в тетраэдре должна быть хотя бы одна точка, отвечающая четверной эвтектике. Линии с двумя стрелками будут содержать точку Ван Рейна, находящуюся на пересечении этой линии с треугольником или конодой тетраэдрации. После такой процедуры нонвариантные точки, не отвечающие эвтектикам, выносятся за пределы соответствующих треугольников или тетраэдров. Далее осуществляется перебор всех возможных вариантов расстановки стрелок. Количество неизоморфных вариантов расстановки стрелок определяет число возможных диаграмм плавкости, отвечающее заданным классификационным признакам данной тетраэдрации. По этому алгоритму была создана программа, позволяющая осуществлять перечисление таких диаграмм[2]. На рис. 1 приведен пример схемы диаграммы плавкости четырехкомпонентной системы, содержащей одно двойное (**A** в подсистеме K_1–K_2), одно тройное (**B** в подсистеме K_1–K_3–K_4) и одно четверное (**C**) соединения. Моновариантные равновесия, показанные обычными линия-

[1] В [27], как и в настоящей работе, предполагалось, что область гомогенности этих фаз мала, поэтому они могут рассматриваться как стехиометрические.

[2] Программа позволяет визуализировать результаты расчетов в виде WRL файлов.

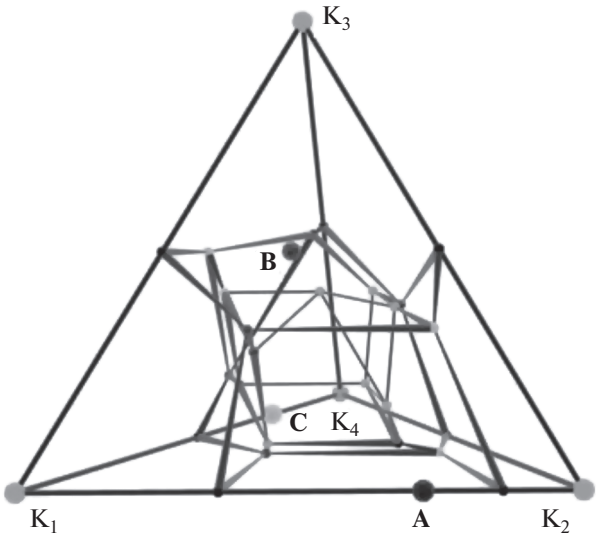

Рис. 1. Пример схемы диаграммы плавкости четырехкомпонентной системы, содержащей одно двойное (**A**), одно тройное (**B**) и одно четверное (**C**) соединения.

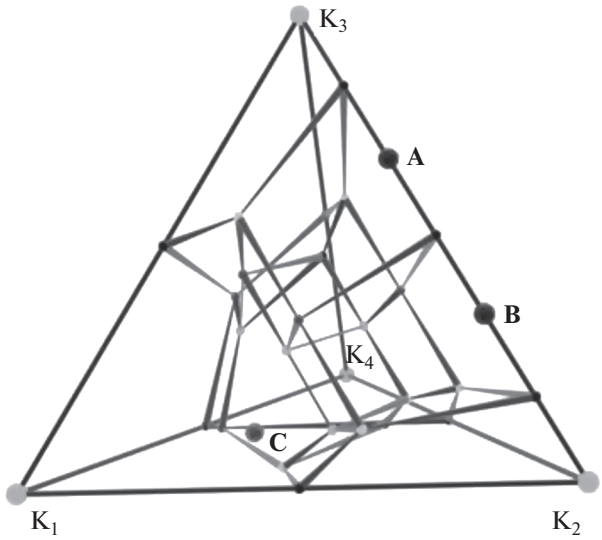

Рис. 2. Пример схемы диаграммы плавкости четырехкомпонентной системы, содержащей два двойных (**A**, **B**) и одно тройное (**C**) соединения.

ми, имеют точки Ван Рейна. Остальные моновариантные линии показаны стрелками (в виде линий переменной толщины), указывающими направление понижения температуры[3]. Данная схема диаграммы плавкости содержит семь эвтектических точек в двойных подсистемах, одну диотектическую[4], три перитектические и четыре эвтектические точки в тройных подсистемах и одну тритектическую[4], одну диотектическую, две перитектические и шесть эвтектических точек в четверной системе. На рис. 2 представлен пример схемы диаграммы с двумя двойными (**A**, **B** в подсистеме K_2–K_3) и одним тройным (**C** в подсистеме K_1–K_2–K_4) соединениями. Эта схема диаграммы плавкости содержит семь эвтектических точек в двойных подсистемах, одну диотектическую, пять перитектических и четыре эвтектические точки в тройных подсистемах и одну тритектическую, одну диотектическую, одну перитектическую и четыре эвтектические точки в четверной системе.

В табл. 1 показана зависимость неизоморфных тетраэдраций и диаграмм плавкости в зависимости от типа и количества соединений.

[3] Температура вдоль линии моновариантного равновесия уменьшается с уменьшением толщины линии.

[4] Диотектической называется нонвариантная точка, из которой с понижением температуры выходят две моновариантные линии, тритектической – нонвариантная точка, из которой с понижением температуры выходят три моновариантные линии.

Таблица 1. Зависимость числа неизоморфных тетраэдраций и диаграмм плавкости от типа и количества соединений, *M* – число двойных, *N* – тройных, *P* – четверных соединений

M	*N*	*P*	Число тетраэдраций	Число диаграмм
0	0	1	1	31
0	1	0	1	109
1	0	0	1	10
0	0	2	2	410607
0	1	1	3	1803107
0	2	0	9	2489658
1	0	1	2	42460
1	1	0	9	117363
2	0	0	4	2607
0	0	3	12	$>2 \times 10^7$
0	1	2	29	$>7 \times 10^7$
0	2	1	42	$>8 \times 10^7$
0	3	0	25	$>25 \times 10^7$
1	0	2	15	$>7 \times 10^7$
1	1	1	41	$>46 \times 10^5$
1	2	0	50	$>1 \times 10^8$
2	0	1	16	$>12 \times 10^6$
2	1	0	33	$>11 \times 10^6$
3	0	0	13	917331

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем являются необходимым компонентом дизайна многих современных функциональных материалов. Информация об их строении широко используется при анализе процессов фракционной кристаллизации, открытого испарения, зонной плавки и т.д. Важной составляющей таких исследований является изучение топологии фазовых диаграмм многокомпонентных систем, позволяющее, в частности, предсказывать их эволюцию при изменении состава и параметров состояния. В настоящей работе рассмотрена роль топологического направления в развитии теории строения фазовых диаграмм многокомпонентных систем, приведены примеры использовании топологии при исследовании конкретных систем. Здесь же представлен алгоритм решения задачи перечисления диаграмм плавкости четырехкомпонентных систем со стехиометрическими соединениями. На основе подобного алгоритма может быть разработан подход для решения аналогичной задачи для пятикомпонентной системы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем признательность В.И. Косякову за постановку задачи и ценные замечания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu Y.* // Therm. Acta. 2013. V. 555. P. 53. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.12.022
2. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 4. P. 611. [*Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачёв Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 662.] https://doi.org/10.1134/S0036023610040194
3. *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 12. P. 1933. [*Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 12. С. 2059.]
4. *Kosyakov V.I.* // Dokl. Chem. 2000. V. 374. № 3. P. 199. [*Косяков В.И.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 358.]
5. *Lutsyk V., Vorob'eva V.* // Abstracts of the Intern. Conf. on Phase Diagram Calculations and Computational Thermochemistry (Calphad XXXVIII). Prague, 2009. P. 66.
6. *Serafimov L.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 76. № 8. P. 1211. [*Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351.]
7. *Charykov N.A., Rumyantsev A.V., Charykova M.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 72. № 11. P. 1761. [*Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1936.]
8. *Khaldoyanidi K.A.* // J. Struct. Chem. 2003. V. 44. № 1. P. 116. [*Халдояниди К.А.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 139.]
9. *Palatnik L.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1991. V. 65. № 12. P. 3208. [*Палатник Л.С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 12. С. 3200.]
10. *Kosyakov V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. V. 93. № 9. P. 1635. [*Косяков В.И.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1283. https://doi.org/10.1134/S0036024419090085]
11. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 956. [*Луцык В.И., Воробьева В.П.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 9. С. 1187.] https://doi.org/10.7868/S0044457X14090128
12. *Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 407. https://doi.org/ 10.1134 / S0040579520020049]
13. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1123. [*Луцык В.И., Воробьева В.П.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1360. https://doi.org/ 10.1134/S0036023614100106]
14. *Kosyakov V.I., Pylneva N.A., Bazarova Z.G., Yurkin A.M.* // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. № 3. P. 573. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00519-0
15. *Gasanaliev A.M., Gamataeva B.Y., Bekova D.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 7. P. 1080. [*Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Бекова Д.Э.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1169.]
16. *Kosyakov V.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 6. P. 946. [*Косяков В.И.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 1020.] https://doi.org/10.1134/S0036023608060223
17. *Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu., Gasanaliev A.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 5. P. 779. [*Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 838.] https://doi.org/10.1134/S0036023609050179
18. *Kochkarov Zh.A., Shogenov I.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1517. [*Кочкаров Ж.А., Шогенов И.А.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1619.] https://doi.org/10.1134/S0036023608090283
19. *Cherkasov D.G., Kurskii V.F., Il'In K.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 1. P. 139. [*Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 146.] https://doi.org/10.1134/S0036023608010208
20. *Cherkasov D.G., Kurskii V.F., Sinegubova S.I., Il'In K.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 6. P. 969. [*Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Синегубова С.И. Ильин К.К.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 1032.] https://doi.org/10.1134/S0036023609060217
21. *Cherkasov D.G., Smotrov M.P., Il'In K.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 6. P. 922. [*Черкасов Д.Г., Смотров М.П., Ильин К.К.* // Журн. физ. химии.

2010. Т. 84. № 6. С. 1030.]
https://doi.org/10.1134/S0036024410060063

22. *Cherkasov D.G., Il'In K.K., Kurskii V.F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 5. P. 787. [*Черкасов Д.Г., Ильин К.К., Курский В.Ф.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 838.]
https://doi.org/10.1134/S0036023611050068

23. *Курский В.Ф., Черкасов Д.Г., Ильин К.К.* // Изв. Сарат. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2006. Т. 6. № 1/2. С. 9.

24. *Smirnov A., Samarov A., Toikka M.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 3. P. 1466.
https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c01066

25. *Martinez A.F., Sanchez C.A., Orjuela A., Rodriguez G.* // Fluid Phase Equil. 2020. V. 516. P. 112612.
https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112612

26. *Basko A.V., Pochivalov K.V., Bazanov A.V. et al.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 684. P. 178499.
https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178499

27. *Solozhenko V.L., Turkevich V.Z.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 15. P. 8505.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00102

28. *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. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1325.]
https://doi.org/0.1134/S0036023616100119

29. *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

30. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 401. [*Шестаков В.А., Косяков В.И.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 377.]
https://doi.org/10.1134/S0036023621030165