

УДК 541.123.7

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ С ЛЮБЫМ ЧИСЛОМ КОМПОНЕНТОВ

© Б. Г. Головкин¹*Статья поступила 25 февраля 2014 г.*

Описан метод построения фазовых диаграмм с любым числом N компонентов, позволяющий однозначно находить фигуративную точку многокомпонентной фазы на диаграмме. Обратная процедура неоднозначна, но определение интересующего состава возможно, если известно содержание $N - 3$ компонентов.

Ключевые слова: фазовый анализ; фазовые диаграммы; многокомпонентные системы.

Построение фазовых диаграмм основано на следствии теории множеств [1], состоящем в том, что между точками прямой и пространства с любым числом измерений существует взаимно-однозначное соответствие. Однако реализовать эту возможность в общем виде удалось только для двух- и трехкомпонентных систем. Причина этого заключается в существенных отличиях топологии многомерных пространств от двумерного пространства плоскости чертежа, изображающего фазовую диаграмму. Уже для четырехкомпонентных систем реализовать взаимно-однозначное соответствие между составом фазы и ее фигуративной точкой на диаграмме оказывается невозможным, а для систем с большим числом компонентов до сих пор не предложено приемлемого метода построения соответствующих фазовых диаграмм. В настоящей работе изложен метод построения фазовых диаграмм с любым числом N компонентов, позволяющий однозначно находить фигуративную точку многокомпонентной фазы на диаграмме. Хотя обратная процедура нахождения состава по месту расположения его фигуративной точки на диаграмме неоднозначна, но определение состава возможно, если известно содержание $N - 3$ компонентов.

Методы представления фазовых равновесий диаграммами могут быть разные:

1) точечные, когда химический состав соединения однозначно определяется точкой на плоскости или в объеме соответствующей фигуры; это возможно только для систем, число компонентов в которых не более четырех [2 – 7];

2) векторные, если состав фазы изображается вектором или векторной ломаной [8 – 10];

3) топологических графов, когда элементарные политопы, представляющие фазовые равновесия в соответствующих подсистемах, общими ребрами, плоскостями или полиэдрами соединены в единый граф, а изображение составов отдельных соединений и фа-

зовых равновесий между ними на диаграмме вообще отсутствует [11];

4) схематические, когда фазовые диаграммы представлены также топологическими графами, вершины которых отвечают составам соответствующих фаз или их эвтектических смесей [12, 13].

Векторные методы и метод топологических графов не отличаются наглядностью, хотя и позволяют фиксировать существование отдельных фаз и равновесий между ними. Схематические методы наглядно позволяют фиксировать существующие фазовые равновесия, но внешний вид таких диаграмм представляет трудности для фазового анализа и принятия решений, а также выявления еще неисследованных участков диаграммы. Наиболее удобны для восприятия и принятия решений точечные методы, в которых между фигуративными точками диаграммы и составами, отвечающими этим точкам, существует взаимно-однозначное соответствие. Но такое возможно только для двух- и трехкомпонентных систем. Построение фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем основано на изображении их в пространстве с последующим проектированием на плоскость. Для пяти- и более компонентных диаграмм эта задача оказывается чрезвычайно сложной. Поэтому в таких системах стараются найти какую-либо частную особенность, которая позволила бы изобразить фазовые равновесия системы на плоскости. Для этого вместо простых компонентов системы используют сложные, представляющие собой одно или несколько химических соединений постоянного состава [14], или один из компонентов системы помещают за пределами основной части диаграммы [15]. В качестве компонента может быть также использована смесь нескольких фаз переменного состава (чаще всего одной из таких фаз является кислород) [16 – 17]. Кроме того, возможно уменьшение числа компонентов, когда в качестве них рассматривают химические элементы. В этих случаях не учитывается степень окисления элементов, поэтому

¹ Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: gbg1940@mail.ru

такие представления фазовых соотношений несут неполную информацию о предмете исследования.

В настоящей работе предложен метод представления фазовых равновесий фазовыми диаграммами с любым числом N компонентов на плоскости. Метод является универсальным, так как может быть применен во всех случаях, даже когда система не имеет особенностей, позволяющих уменьшить число ее компонентов, обладает максимально возможной разрешимостью и наглядностью, удобен для принятия решений по дальнейшей работе с исследуемой системой и дает однозначное представление состава фазы соответствующей фигуративной точкой на диаграмме.

Предлагаемый метод осуществляют через построение плоского $(N+1)$ -графа, являющегося по сути проекцией соответствующего координационного $(N+1)$ -политопы с произвольным расположением вершин. Любая из вершин принимается за центр координат Ω . Остальным N вершинам соотносят число N компонентов представляемой системы, обозначают их через $N_i = K_i$ (K_i — i -й компонент системы) и соединяют координатными осями с центром Ω . Условные компоненты системы, которые метастабильны или вовсе не существуют в условиях проведенного исследования системы, обозначаются в скобках, а все условные конноды, включая соответствующие отрезки координатных осей, с участием таких фаз изображаются штриховыми или штрихпунктирными линиями. Фигуративные точки фаз и конноды фазовых равновесий, имеющих место в представляемой системе, фиксируются в объеме $(N+1)$ -полиэдра, включая его гиперповерхность, натянутого на $(N+1)$ -политоп, спроецированный на плоскость чертежа в форме $(N+1)$ -графа. Для этого измеряют длины координатных осей

$$l_i = \Omega K_i. \quad (1)$$

Формулу представляемой на диаграмме фазы записывают в виде

$$A_a B_b C_c \dots Z_z. \quad (2)$$

Соотнося общее количественное содержание всех компонентов системы

$$\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} + \dots + \mathbf{z} = \mathbf{p} \quad (3)$$

к длине соответствующей конноды

$$l_i = l_a = \Omega K_a, \quad (4)$$

получают пропорцию

$$p - l_a; a - x_a, \quad (5)$$

откуда

$$x_a = al_a/p. \quad (6)$$

Если же формулу (2) привести к стандартному виду, в котором сумма значений всех индексов равна единице,

$$A_{a/p} B_{b/p} C_{c/p} \dots Z_{z/p}, \quad (7)$$

то формула (6) будет выглядеть следующим образом:

$$x_a = al_a. \quad (8)$$

По аналогичным формулам вычисляют величины $x_b, x_c, \dots, x_z$. Далее откладывают от центра Ω векторы $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots, \mathbf{z}$ в направлениях $\Omega A, \Omega B, \Omega C, \dots, \Omega Z$ длиной $x_a, x_b, x_c, \dots, x_z$ соответственно и складывают их по правилу параллелограмма. Получаемая фигуративная точка соответствует фазе, представленной формулой (2). Твердые растворы и фазы с областями гомогенности, как фазы переменного состава, предварительно представляют единичными аналитическими формулами по методу, описанному в работе [18], затем отмечают на диаграмме их крайевые составы и соединяют фигуративные точки крайевых составов таких фаз жирными линиями. После этого проводят конноды, отвечающие фазовым равновесиям, имеющимся в системе.

Выбор места нахождения центра координат Ω может быть произвольным, но если его совместить с вершиной расположения одного из компонентов, то соответствующая координатная ось будет вырожденной. Процедура построения при таком выборе остается той же самой, просто соответствующая $l_i = 0$. Внешний вид диаграмм с различным расположением центра координат при одном и том же размещении фигуративных точек компонентов системы оказывается одинаковым. Это следует из правил векторной алгебры [19].

Пример 1. Найти фигуративную точку состава $AB_2CD_3E_3$ на диаграмме пятикомпонентной системы $A - B - C - D - E$ с центром координат, совпадающим с фигуративной точкой компонента A . Строим координатный 5-граф $A - B - C - D - E$ (рис. 1). Формулу состава приводим к стандартному виду

$$A_{0,1} B_{0,2} C_{0,1} D_{0,3} E_{0,3}. \quad (9)$$

Тогда $a = 0,1; b = 0,2; c = 0,1; d = 0,3; e = 0,3$. Находим длины координатных осей (в мм): $l_b = AB = 100; l_c = AC = 100; l_d = AD = 80; l_e = AE = 50$. По формуле (8) определяем длины векторов $\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}, \mathbf{e}$: $x_b = 20; x_c = 10; x_d = 24; x_e = 15$. Откладываем их от вершины A в направлениях осей AB, AC, AD, AE и складываем по правилу параллелограмма. Результатом последовательного сложения векторов $\mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}, \mathbf{e}$ будут точки F, G, H соответственно. Фигуративная точка H представляет интересующий состав.

Пример 2. Найти фигуративную точку состава $A_{0,1} B_{0,2} C_{0,1} D_{0,3} E_{0,3}$ на диаграмме, центр координат которой Ω не совпадает с фигуративными точками любого из компонентов. Строим координатный 6-граф $\Omega - A - B - C - D - E$ (см. рис. 1). Находим длины координатных осей $l_a = \Omega A = 88; l_b = \Omega B = 50; l_c = \Omega C = 131; l_d = \Omega D = 143; l_e = \Omega E = 130$. По формуле (8) определяем длины векторов $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}, \mathbf{e}$: $x_a = 9; x_b = 10;$

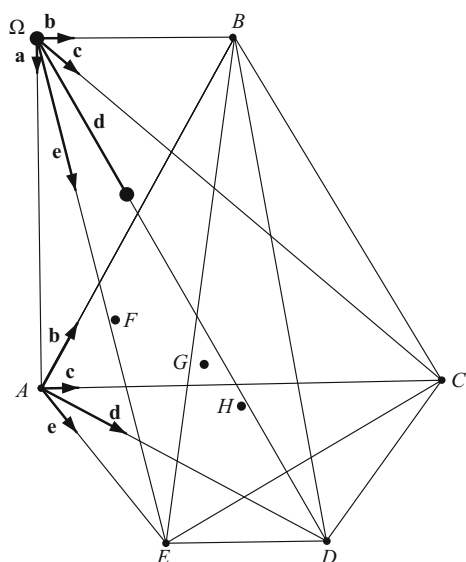


Рис. 1. Изображение фигуративной точки состава $AB_2CD_3E_3$ на диаграмме пятикомпонентной системы $A-B-C-D-E$ предлагаемым методом. Обозначения в тексте

$x_c = 13$; $x_d = 42,9$; $x_e = 39$. Откладываем их от центра координат Ω в направлении вершин A, B, C, D, E , складываем по правилу параллелограмма и находим фигуративную точку данного состава в том же положении H , что и в первом примере.

Важным достоинством метода является то, что места расположения фигуративных точек двух- и трехкомпонентных составов, определяемых путем сложения соответствующих векторов, совпадают с таковыми, которые получаются по известным правилам построения в двойных и тройных системах. Для таких составов имеет место взаимно-однозначное соответствие места расположения фигуративной точки и состава. Многокомпонентные составы имеют однозначное представление соответствующими фигуративными точками. Чтобы определить состав N -компонентной фазы в зависимости от места расположения ее фигуративной точки в случае, если центр координат совпадает с фигуративной точкой одного из компонентов, например A , нужно решить векторное уравнение

$$\mathbf{b} + \mathbf{c} + \dots + \mathbf{x} = \mathbf{h}, \quad (10)$$

где вектор $\mathbf{h}$ длиной AN определяет место расположения фигуративной точки искомого состава интересующей фазы. Это уравнение для $N \leq 3$ имеет единственное решение и находится графически так же, как на диаграммах трехкомпонентных систем. Из уравнения (9) следует, что при $N > 3$ однозначное решение возможно, если уже известны (или заданы) значения количеств $N-3$ компонентов.

Пример 3. Найти состав фазы

$$A_x B_y C_z D_{0,3} E_{0,3}, \quad (11)$$

где $x + y + z + 0,3 + 0,3 = 1$, отвечающий фигуративной точке H на диаграмме (см. рис. 1). Для этого вычита-

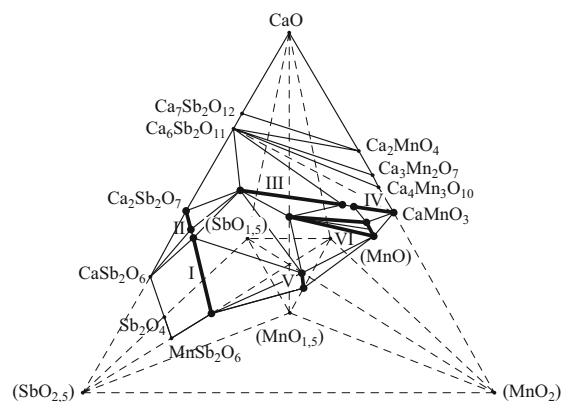


Рис. 2. Фазовая диаграмма шестикомпонентной системы $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{MnO}_{1,5}-\text{MnO}_2-\text{SbO}_{1,5}-\text{SbO}_{2,5}$, построенная предлагаемым методом. Обозначения в тексте

нием из вектора $\mathbf{h}$ векторов $\mathbf{d}$ и $\mathbf{e}$ находим в плоскости треугольника ABC точку F . Проведем прямые, параллельные осям AB и AC . Длины векторов $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ будут равны $x_b = 20$ и $x_c = 10$ соответственно. Длины их координатных осей — 100 мм. В долях единицы величины y и z соответственно равны 0,2 и 0,1. Величину x находим по разности:

$$x = 1 - 0,2 - 0,1 - 0,3 - 0,3 = 0,1. \quad (12)$$

После подстановки найденных значений в формулу (10) получаем, что состав искомой фазы совпадает с формулой (9).

Пример 4. Построить фазовую диаграмму шестикомпонентной системы $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{MnO}_{1,5}-\text{MnO}_2-\text{SbO}_{1,5}-\text{SbO}_{2,5}$ в условиях атмосферы воздуха при 1160–1250 °С. В работе [16] эту диаграмму с учетом ее особенностей удалось представить как четырехкомпонентную в координатах $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{MnO}_2-(\text{SbO}_2 + 0,5\text{O}_2)$. Располагая для определенности центр координат в вершине компонента $\text{SbO}_{2,5}$, строим диаграмму по правилам, описанным выше. В результате получаем фазовую диаграмму, изображенную на рис. 2: I — $\text{Mn}_{2-x}^{2+}\text{Ca}_x\text{Sb}_2\text{O}_7$, где $0 \leq x \leq 1,6$; II — $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_{2-x}^{2+}\text{Sb}_2\text{O}_7$, где $0 \leq x \leq 0,23$; III — твердый раствор между фазами $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$ и $\text{Ca}_2\text{Mn}_{0,33}^{3+}\text{Mn}_{1,33}^{4+}\text{Sb}_{0,33}^{5+}\text{O}_6$; IV — твердый раствор между CaMnO_3 и $\text{Ca}_2\text{Mn}_{0,25}^{3+}\text{Mn}_{1,5}^{4+}\text{Sb}_{0,33}^{5+}\text{O}_6$; V — $\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$, где $0 \leq x \leq 0,23$; VI — $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Mn}_{1+x}^{2+}\text{Mn}_{2y}^{3+}\text{Mn}_{4(1+y)}^{4+}\text{O}_{4(1+y)}$, где $0 \leq x \leq 0,2$; $0 \leq y \leq 1$. Состав последнего твердого раствора записан параметрическим методом [17]. Отличим полученной диаграммы от представленной в работе [16] является то, что фигуративная область твердого раствора VI представляет собой площадь треугольника, в то время как на диаграмме [16] это прямая линия. Причиной является то, что $\text{MnO}_{1,5}$ на диаграмме в статье [17] является одной из фаз системы

$\text{MnO} - \text{MnO}_2$, а на диаграмме рис. 2 присутствует как независимый компонент.

Представление фазовых равновесий в виде диаграмм, помимо возможности хранения соответствующей информации в сжатом, удобном для восприятия виде, имеет большое значение для фазового анализа исследуемой системы относительно полноты выявленных равновесий, соблюдения правила фаз и принятия решений для дальнейшей работы. Число возможных фазовых равновесий, в которых участвует отдельная фаза, а следовательно, и число соответствующих коннод зависят от количества компонентов системы и самой фазы. Если это число оказывается отличающимся от должного, то это указывает либо на ошибку эксперимента, либо на упущение в исследовании соответствующих равновесий. Так, например, из рис. 2, на котором изображены только те конноды, которые приведены в работе [17], видно, что, например, манганаты кальция связаны лишь четырьмя коннодами с соответствующими фазами. Все эти конноды лежат в плоскости $\triangle ABC$, но, очевидно, должны быть равновесия и с фазами, фигуративные точки которых находятся в объеме N -полиэдра, в частности, с твердыми растворами *III* и *IV*. Эти равновесия в работе [17] просто не исследовались, что и предстоит сделать в будущем для более детального изучения данной системы. В принципе в этой области составов даже не исключено существование новых фаз.

Таким образом, найден метод построения диаграмм многокомпонентных систем и их фазового анализа, позволяющий однозначно отображать состав фазы фигуративной точкой в плоскости N -графа. Сравнением обнаруженных фазовых равновесий, представленных соответствующими коннодами и должным их количеством, удастся выявить еще недоисследованные участки диаграммы и планировать будущий эксперимент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кураговский К., Мостовский А. Теория множеств. — М.: Мир, 1970. — 112 с.
2. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. — М.: Наука, 1976. — 504 с.
3. Перельман Ф. М. Изображение химических систем с любым числом компонентов. — М.: Наука, 1965. — 100 с.
4. Новоселова А. В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 151 с.
5. Петров Д. А. Диаграмма состояния пятикомпонентной эвтектической системы в координатах трехмерной проекции пентатопы / Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 3. С. 787 – 801.
6. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. — М.: Металлургия, 1990. — 239 с.; 1964. — 239 с.
7. Захаров А. М. Диаграммы состояния четверных систем. — М.: Металлургия, 1964. — 240 с.
8. Головкин Б. Г., Волков В. Л. Изображение состава многокомпонентных систем методом «леса» / Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 7. С. 1688 – 1693.
9. Горощенко Я. Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. — Киев: Наукова думка, 1982. — 263 с.
10. Горощенко Я. Г. Изображение многокомпонентных систем в массцентрических координатах / Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. № 11. С. 3119 – 3125.
11. Бережной А. С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. — Киев: Наукова думка, 1988. — 200 с.
12. Головкин Б. Г. Безмасштабный метод изображения фазовых равновесий в многокомпонентных системах / Доклады АН СССР. 1992. Т. 322. № 3. С. 549 – 552.
13. Солиев Л. Схематические диаграммы фазовых равновесий многокомпонентных систем. / Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 5. С. 1305 – 1310.
14. Базуев Г. В., Головкин Б. Г., Лукин Н. В., Красильников В. Н., Кирсанов Н. А. Новые фазы со структурой перовскита в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}_x - \text{NiO}$ / Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 837 – 841.
15. Головкин Б. Г., Базуев Г. В. Фазовые равновесия в системе $\text{CuO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_4 - \text{O}_2$ / Журн. прикладной химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1742 – 1744.
16. Головкин Б. Г. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{O}_2$ в условиях атмосферы воздуха / Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 7. С. 1214 – 1222. // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. Vol. 43. N 7. pp. 1118 – 1126.
17. Bazuev G. V., Tyutyunnik A. P., Golovkin B. G. Phase Chemistry in the $\text{Ca} - \text{Mn} - \text{Sb} - \text{O}$ System at 1160 – 1250°C / Z. anorgan. und allgem. Chemie. 2013. B. 639. N 14. S. 2657 – 2663.
18. Головкин Б. Г., Тибогайкин А. М. Аналитическое представление фаз переменного состава в многокомпонентных системах / Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 1. С. 228 – 233.
19. Кочин Н. Е. Векторное исчисление и начала тензорного исчисления. — М.: Наука, 1965. С. 28 – 34.