

Л. С. ДАВЫДОВА, А. Г. КРАЕВА, В. Н. ПЕРВИКОВА,
В. И. ПОСЫПАЙКО, Е. А. АЛЕКСЕЕВА

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЦВМ ПРИ ТРИАНГУЛЯЦИИ ДИАГРАММ СОСТАВА
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С КОМПЛЕКСНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 15 V 1972)

Ранее нами предложен метод и выведены правила триангуляции диаграмм состава* взаимных систем практически из любого числа компонентов и комплексных соединений^(1, 2) с помощью теории графов⁽³⁾. В данной статье предлагается алгоритм, позволяющий решать эту задачу на

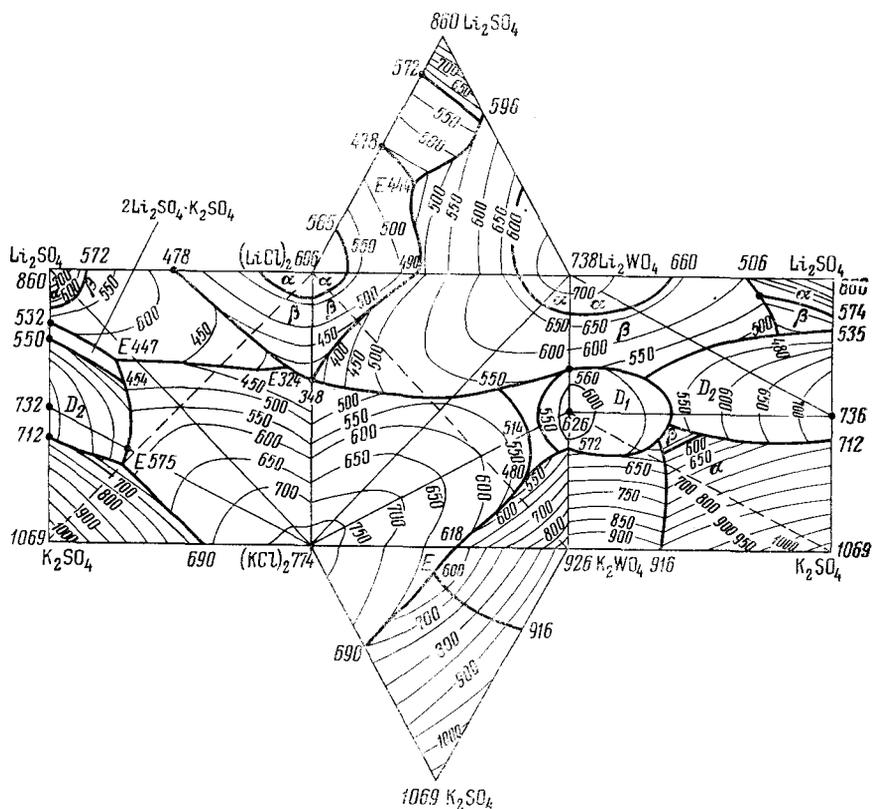


Рис. 1. Развертка призмы Li, K || Cl, SO4, WO4

ЭЦВМ. Методика разработана на примере экспериментально исследованной нами четверной взаимной системы из 6 солей (Li, K||Cl, SO4, WO4 с двумя комплексными соединениями $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4 (D_1)$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 (D_2)$)⁽⁴⁾ (рис. 1). С целью триангуляции диаграмму Шлегеля этой системы⁽⁵⁾

* Триангуляция полиэдров составов позволяет выделить симплексы (носители эвтектик) с заданными свойствами (составом и температурой плавления компонентов), определить число и местоположение инвариантных точек, определить реакции обмена и значительно сократить объем экспериментальных работ.

рассматриваем как граф $L(X, U)$, где X — множество вершин данного графа, U — множество его ребер (рис. 2).

Запишем его матрицу смежности (3)

$$R = \begin{array}{c|cccccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \hline 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 5 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 6 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 7 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 8 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{array} \quad (1)$$

На входах сверху и слева матрицы имеем номера вершин графа $L(X, U)$ (рис. 2). Элементы матрицы R , равные 1, соответствуют паре смежных вершин (соединенных ребром, диагональю или секущей). Элементы, равные нулю, соответствуют паре не смежных вершин. При этом каждая вершина графа считается смежной сама с собой (см. диагональные элементы матрицы R). Искомым максимальным полным подграфом* графа $L(X, U)$ отвечают подматрицы матрицы R , элементами которых являются только 1. Таким образом, предлагаемую задачу можно сформулировать по-другому: из матрицы смежности R графа $L(X, U)$ требуется выделить подматрицы Y, Z , элементами которых являются только 1.

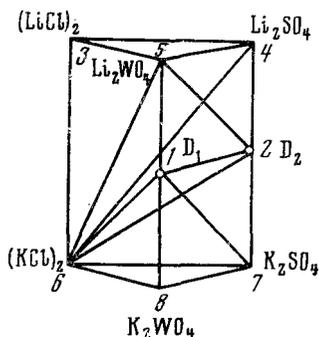


Рис. 2. Проекция призмы — состава $Li, K \parallel Cl, SO_4, WO_4$

Матрицы Y, Z получаем из матрицы R путем разложения последней. Разложение матрицы R осуществляем за некоторое количество шагов одинаковых действий. Условимся раскладываемую матрицу обозначать через X . При каждом шаге разложения из одной матрицы X получаем две Y и Z .

Строку и столбец с наименьшим номером матрицы X , которые содержат хотя бы по одному элементу, равному 0, будем называть строкой и столбцом перехода. Если исключить из матрицы X строку и столбец перехода, то получим матрицу Y .

В нашем примере при разложении матрицы $X = R$ (1) строкой и столбцом перехода будут строка № 1 и столбец № 1. Исключим их, получим матрицу Y_1 .

Далее, в строке перехода матрицы X фиксируем номера j элементов, равных 0. Если из матрицы X исключить строки и столбцы с номерами j , то получим матрицу Z . В примере, в строке № 1 (строке перехода) матрицы $X = R$ имеются два элемента, равные 0, третий и четвертый; $j = 3, 4$. Исключим из матрицы $X = R$ строки и столбцы с номерами 3 и 4, получим матрицу Z_1 .

$$Y_1 = \begin{array}{c|cccccccc} & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \hline 2 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 4 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 5 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 6 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 7 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{array} \quad Z_1 = \begin{array}{c|cccccccc} & 1 & 2 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \hline 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 5 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 6 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 7 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 8 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

Далее, в строке перехода матрицы X фиксируем номера j элементов, равных 0. Если из матрицы X исключить строки и столбцы с номерами j , то получим матрицу Z . В примере, в строке № 1 (строке перехода) матрицы $X = R$ имеются два элемента, равные 0, третий и четвертый; $j = 3, 4$. Исключим из матрицы $X = R$ строки и столбцы с номерами 3 и 4, получим матрицу Z_1 .

* Максимальные полные подграфы G^m графа $L(X, U)$ соответствуют симплексам триангуляции полнэдра (4).

Каждую из полученных матриц Y и Z раскладываем таким же образом, как матрицу X . Критерием окончания разложения является получение матрицы, в которой нет строки и столбца перехода, т. е. все элементы такой матрицы будут 1. Матрицы X, Y, Z будем записывать в виде множества номеров их строк $\{m_i\}$. Если строка с номером i исключается, то вместо ее номера записываем нуль. В такой форме записи матрицы $X = R, Y, Z$ примера выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} X = R &= \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \\ Y_1 &= \{0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \\ Z_1 &= \{1, 2, 0, 0, 5, 6, 7, 8\}. \end{aligned} \quad (2)$$

При нахождении строки перехода очередной матрицы X нулевые элементы отыскиваются простым перебором элементов соответствующих строк матрицы R , записанной в форме (1). При переборе пропускаются те элементы строки матрицы R , номера которых совпадают с номерами отсутствующих строк и столбцов рассматриваемой матрицы X и которые в записи (2) заменены нулями.

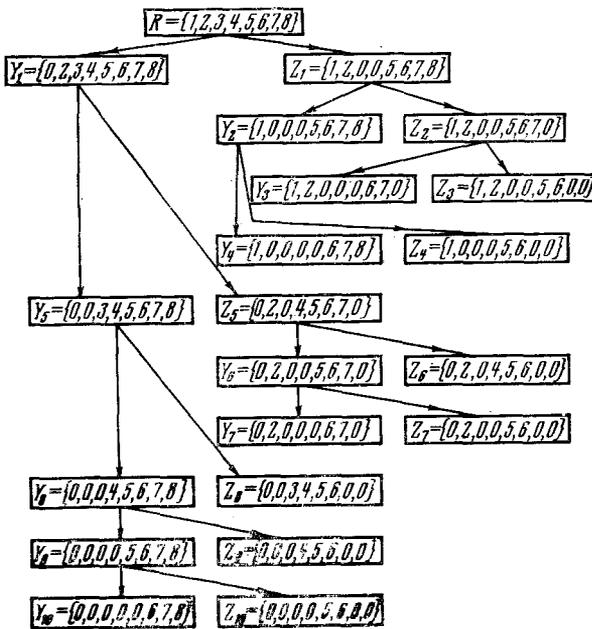


Рис. 3. Разложение матрицы смежности R

Например, при отыскании строки перехода матрицы $X = Z_1$ перебираются элементы первой строки матрицы R и при этом пропускаются третий и четвертый элементы. В результате получаем, что в первой строке матрицы $X = Z_1$ нулевые элементы отсутствуют и она не может быть строкой перехода. Строкой и столбцом перехода матрицы $X = Z_1$ будет строка № 2 и столбец № 2, так как в них, судя по матрице R , восьмой элемент равен 0; третий нулевой элемент пропущен, потому что в матрице Z_1 нет строки и столбца с № 3.

На рис. 3 дано разложение графа $L(X, U)$. В результате разложения матрицы R получилось 11 подматриц $Y_3, Z_3, Y_4, Z_4, Y_6, Y_7, Z_7, Z_8, Z_9, Y_{10}, Z_{10}$ четвертого и третьего порядков, не имеющих строк перехода. Выберем из них подматрицы большего порядка (содержащие наибольшее число

строк и столбцов)

$$Y_3 = \{1, 2, 0, 0, 0, 6, 7, 0\},$$

$$Z_3 = \{1, 2, 0, 0, 5, 6, 0, 0\},$$

$$Y_4 = \{1, 0, 0, 0, 0, 6, 7, 3\},$$

$$Z_6 = \{0, 2, 0, 4, 5, 6, 0, 0\},$$

$$Z_8 = \{0, 0, 3, 4, 5, 6, 0, 0\}.$$

Эти матрицы определяют максимальные полные подграфы и, следовательно, симплексы разбиения. Номера строк, входящие в найденные матрицы, являются номерами вершин симплексов — тетраэдров рассматриваемого полиэдра составов. Получили следующие тетраэдры:

I	1—2—6—7	$D_1 - D_2 - (KCl)_2 - K_2SO_4$
II	1—2—5—6	$D_1 - D_2 - Li_2WO_4 - (KCl)_2$
III	1—6—7—8	$D_1 - (KCl)_2 - K_2SO_4 - K_2WO_4$
IV	2—4—5—6	$D_2 - Li_2SO_4 - Li_2WO_4 - (KCl)_2$
V	3—4—5—6	$(LiCl)_2 - Li_2SO_4 - Li_2WO_4 - (KCl)_2$

Таким образом, трехмерная призма состава $Li, K||Cl, SO_4, WO_4$ с двумя комплексными соединениями, отображенными на ее ребрах, триангулируется четырьмя секущими треугольниками на пять стабильных ячеек — тетраэдров, взаимосвязанных в сингулярной звезде с центром в вершине, отвечающей наиболее стабильной соли $(KCl)_2$.

Из четырех тетраэдрирующих сечений лишь одно $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4 - Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4 - (KCl)_2$ явно стабильное с эвтектической точкой 480° ,

Таблица 1

Тетраэдр	Характер точек	Состав, мол. %					Равновесные фазы
		Li'	K'	Cl'	SO ₄ '	WO ₄ '	
I	<i>E</i> — четверная эвт.	42	58	40	32	58	$D_1, D_2, K_2SO_4, (KCl)_2$
II	<i>P</i> — четверная перех.	73	27	18	43	39	$D_1, D_2, Li_2WO_4 - K_2SO_4$
III	<i>E</i> — четверная эвт.	27	73	46	12	72	$D_1, (KCl)_2, K_2SO_4, K_2WO_4$
IV	<i>E</i> — четверная эвт.	80	20	20	64	16	$D_2, Li_2SO_4, Li_2WO_4, (KCl)_2$
V	<i>E</i> — четверная эвт.	64	36	78	18	4	$(LiCl)_2, Li_2SO_4, Li_2WO_4, (KCl)_2$

остальные три условно стабильные. Каждый из стабильных тетраэдров имеет по одной четверной эвтектической точке (один тетраэдр II — переходную четверную точку). Составы их приведены в табл. 1.

При решении технологических задач из общего числа симплексов, получаемых из триангуляции с помощью ЭЦВМ в течение нескольких секунд, можно выбрать симплекс, интересующий по температурам плавления и составам солей, отражаемых его вершинами. В дальнейшем данный симплекс можно подробно изучить современными методами физико-химического анализа, в частности быстро определить местоположение эвтектики⁽⁶⁾, зафиксировать ее температуру плавления термографически и состав методом зонной плавки, прогнозируя характер диаграммы состояния.

Ясно, что при прогнозах и серийных исследованиях многокомпонентных систем, при триангуляции их диаграмм-состава применение ЭЦВМ на основе разработанного алгоритма сыграет положительную роль при развитии экспресс-методов.

Всесоюзный заочный
политехнический институт
Москва

Поступило
15 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Краева, В. Н. Первикова и др., ДАН, 202, № 4, 850 (1972). ² В. И. Носынайко, Е. А. Алексеева и др., ДАН, 206, № 4 (1972). ³ А. А. Зыков, Теория конечных графов, 1, Новосибирск, 1969. ⁴ А. Г. Бергман, А. И. Кислова, Б. И. Носынайко, ЖОХ, 24, 1304, 1723 (1954). ⁵ Н. С. Куряков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, 1940. ⁶ М. П. Сусарев, ЖФХ, 37, № 2, 163 (1933).