

M_2O_3 - M'_2O_3 系相图中间化合物 熔点的计算机预报^①

吴 铸 荔建锋 李重河 陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘 要 应用原子参数- 人工神经网络研究了 $MM'O_3$ 型的复氧化物的熔点与原子参数之间的关系, 并利用已知样本集训练的人工神经网络对 $MM'O_3$ 型复氧化物的熔点用“留一法”进行了预报, 预报结果与实测值符合较好, 误差一般小于 5%。研究表明, 选择适当的原子参数- 人工神经网络算法可以用于 M_2O_3 - M'_2O_3 系形成的 $MM'O_3$ 型复氧化物的熔点的预报。

关键词 氧化物系 相图计算 复氧化物

中图法分类号 TB321

模式识别- 人工神经网络方法在合金相图预报方面应用相当成功, 对 AB 型中间化合物的熔点进行了预报^[1]。在熔盐相图研究中也对中间化合物的熔点进行了预报^[2]。在以前的工作中^[3], 我们曾应用离子半径等化学键参数结合模式识别方法对 M_2O_3 - M'_2O_3 体系进行了分析, 对 M_2O_3 - M'_2O_3 体系是否有中间化合物生成进行了分类和预报。在本工作中, 我们对 M_2O_3 - M'_2O_3 体系中生成的 $MM'O_3$ 型中间化合物的熔点进行预报, 试图找出 $MM'O_3$ 型中间化合物的熔点与其基本原子参数的关系。

1 原理和方法

1. 1 原理

在以前的工作中^[4], 我们改进了 Reiss 的离子体系的相似理论, 在其位形积分表达式 $Z = f[(KT/Z_a Z_c), (V/\lambda^3), N, \dots]$ 中增加阴、阳离子半径比 R_c/R_a 这一参数(式中 Z_a 和 Z_c 为阴、阳离子价数, T 为温度, K 为 Boltz-

mann 常数, λ 为阴、阳离子半径之和)。并用人工神经网络以 $NZ_a Z_c$ 和 R_c/R_a 关联离子化合物的熔点, 得到良好规律性后, 考虑到部分共价性影响, 增加电负性参数, 总结出复卤化物的熔点规律, 结果很好。本文将这一方法扩大应用于化合物系, 研究 M_2O_3 - M'_2O_3 体系中生成的 $MM'O_3$ 型中间化合物的熔点规律。

1. 2 人工神经网络方法

人工神经网络 (ANN) 由许多相互连接的基本处理单元 (神经元) 构成^[5]。因为单个神经元的信息处理功能非常有限, 只有将多个神经元按一定规则连接成网络, 并让网络中各神经元的连接权也按一定规则变化, 才能实现输入模式的学习训练和识别预报。本文选用典型的输入层、隐含层和输出层分层连接网络结构。输入层和输出层神经元数分别等于输入- 输出模式的特征值数, 而隐含层神经元数则采用“逐次逼近法”确定, 即按照网络中总连接权重数小于训练集样本数这一经验规则^[6], 预先确定几个值分别训练 ANN, 按使全局累积误差最小的原则, 最终确定隐含层神经元数

① 国家“八六三”计划资助项目 No. 715- 010- 0012 和福特- 中国研究与发展基金资助项目 No. 9716214

收稿日期: 1998- 02- 04; 修回日期: 1998- 05- 04 吴 铸, 男, 32 岁, 博士

为3。ANN神经元的输入传递函数选用线性函数,而输入-输出转换函数则选用Tanh函数。

在本文中,ANN的训练方法为误差反向传递法^[7],具体过程可简述如下:当将一对学习模式提供给网络后,网络中各神经元的激活值从输入层经隐含层向输出层传播,并在输出层神经元获得网络的输入响应。此后按减小希望输出与实际输出误差的方向,从输出层经隐含层至输入层反向逐层修正各连接权和阈值,其调整量按下列关系式计算:

$$\Delta w_{ij}(N) = \beta e_j^k a_i^k + \eta \Delta w_{ij}(N-1) \quad (0 < \beta < 1) \quad (1)$$

$$\Delta v_{jt}(N) = \alpha d_t^k b_j^k + \eta \Delta v_{jt}(N-1) \quad (0 < \alpha < 1) \quad (2)$$

$$\Delta \theta_j(N) = \beta e_j^k + \eta \Delta \theta_j(N-1) \quad (3)$$

$$\Delta v_t(N) = \alpha d_t^k + \eta \Delta v_t(N-1) \quad (4)$$

式中 w_{ij} 表示输入层至隐含层各神经元之间的连接权, v_{jt} 则表示隐含层至输出层各神经元之间的连接权, θ_j 为隐含层神经元阈值, v_t 为输出层神经元阈值。 $i = 1, 2, \dots, m$; $j = 1, 2, \dots, p$; $t = 1, 2, \dots, q$; m, p 和 q 分别为网络输入层, 隐含层和输出层的神经元数。 α 和 β 为学习系数, η 为惯性系数, N 则是网络的学习次数。 a_i^k 为第 k 个输入模式 $A^k = (a_1, a_2, \dots, a_m)$ 中的元素, b_j^k 为隐含层第 k 个输出模式 $B^k = (b_1, b_2, \dots, b_p)$ 中的元素。 d_t^k 为输出层神经元的一般化误差, e_j^k 则为隐含层各个神经元的一般化误差, 其计算公式为

$$d_t^k = (y_t^k - c_t^k) c_t^k (1 - c_t^k) \quad (5)$$

$$e_j^k = \left[\sum_{t=1}^q d_t^k v_{jt} \right] b_j (1 - b_j) \quad (6)$$

式中 y_t^k 是输出层第 k 个希望输出模式 $Y^k = (y_1, y_2, \dots, y_q)$ 中的元素, c_t^k 则是输出层第 k 个实际输出模式 $C^k = (c_1, c_2, \dots, c_q)$ 中的元素。随着学习模式的不断提供以及误差逆传播修正连接权和阈值的不断进行, ANN 对输入模式响应的正确率也不断上升, 这样最终可完成对 ANN 的训练过程并用于预报未知。

2 结果与讨论

取 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 等 42 个形成 $\text{MM}'\text{O}_3$ 型复氧化物^[8] 的氧化物系作为人工神经网络的训练集。用 R_{i1} , R_{i2} (金属元素的离子半径); R_{c1} , R_{c2} (金属元素的共价半径); X_1 , X_2 (金属元素的电负性) 等 6 个参数作为人工神经网络的输入值。隐含层为 3, $\text{MM}'\text{O}_3$ 型复氧化物的熔点作为人工神经网络的输出值。取学习系数 $\alpha = 0.15$, $\beta = 0.3$, 惯性系数 $\eta = 0.4$ 。采用“留一法”, 分别用训练好的 ANN 对 42 个样本的熔点进行逐一预报, 结果见图 1。从图 1 可以看出这 42 个中间化合物的熔点的预报值与实验值相符得较好。上述 42 个 $\text{MM}'\text{O}_3$ 型复氧化物的熔点均是 1994 年以前的测定值, 为了验证此网络的可靠性, 我们用这 42 个数据样本训练的人工神经网络预报 1995 年测定的 AlNdO_3 和 AlYO_3 的熔点^[9], 结果如表 1 所示。熔点预报结果与实验值基本一致, 误差小于 2.0%。

我们曾用原子参数和人工神经网络相结合^[3], 总结氧化物系相图中间化合物的形成规律。对于离子晶体化合物, 离子半径决定离子晶体的结构及其稳定性; 而对于高价金属的氧化物和复氧化物还应考虑其电负性和具有一定

的共价性。对于 $MM'O_3$ 型化合物, 金属元素的离子半径越小则晶格能越大, 而 MBO_3 复氧

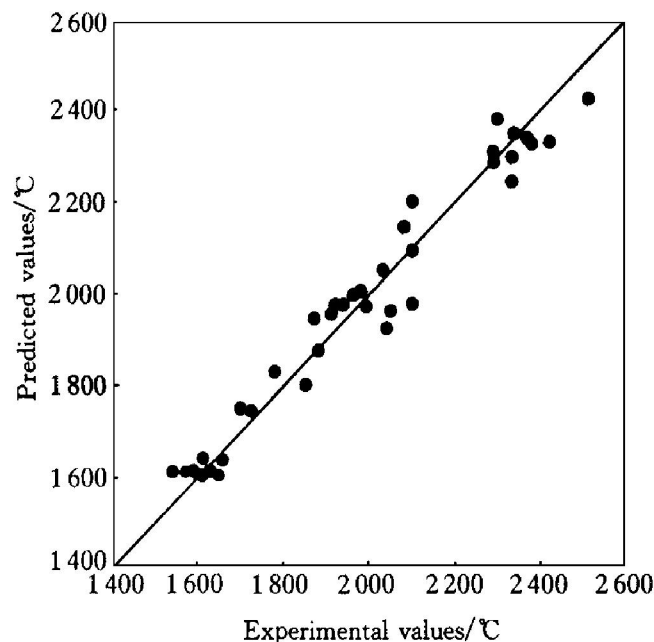


图1 $MM'O_3$ 熔点的预报值与实验值比较

Fig. 1 Melting point of $MM'O_3$ vs that of ANN predicted values

表1 $AlNdO_3$ 和 $AlYO_3$ 熔点的预报

Table 1 Predicted melting point of $AlNdO_3$ and $AlYO_3$

Complex oxide	Experimental value/ °C	Predicted value/ °C	Error/ %
$AlNdO_3$	2090	2098	0.38
$AlYO_3$	1917	1953	1.88

化物的熔点反而较低, 这是因为硼 (B) 的电负性大而使得 MBO_3 化合物中的原子具有较大的共价性。因此对于高价的金属氧化物还应考虑其电负性和共价半径的影响。

REFERENCES

- 1 Li Chonghe, Guo Jin and Qin Pei. J Phy Chem Solids, 1996, 57: 1797.
- 2 Tang Bo (唐 波) *et al.* Acta Metall Sin (金属学报), 1994, 30: B22- 26.
- 3 Wu Zhu, Li Chonghe, Deng Hongmei *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8 (2): 310.
- 4 Chen Nianyi, Liu Gang, Li Chonghe *et al.* J Phys Chem Solids, 1997, 58 (5): 731- 734.
- 5 Lippman R P. IEEE Trans Acoust, Speech, Signal Process, 1987, 3: 4.
- 6 Xu Lu (许 禄). Methods of Chemometrics (化学计量学方法). Beijing: Science Press, 1995: 257.
- 7 Hopfield J J. Proc Natl Acad Sci, USA, 1982, 79: 2554; 1984, 81: 3088.
- 8 Levin E M *et al* eds. Phase Diagrams for Ceramists (I- X). Westerville: The American Ceramic Society, 1958- 1994.
- 9 Roth R S eds. Phase Diagrams for Ceramists (XI). Westerville: The American Ceramic Society, 1995.

PREDICATION OF MELTING POINTS OF $MM'O_3$ -TYPE INTERMEDIATE COMPOUNDS IN OXIDE SYSTEMS OF M_2O_3 - $M'O_3$

Wu Zhu, Li Jianfeng, Li Chonghe and Chen Nianyi

Shanghai Institute of Metallurgy,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China

ABSTRACT ANN-atomic parameter method was used in investigating the regularity of the melting point of $MM'O_3$ type intermediate compounds. A method for the prediction of the melting points of $MM'O_3$ type intermediate compounds was proposed. And three atomic parameters of constituent elements, ionic radii R_i , electronegativity X , covalent radii R_c and the known melting points data of $MM'O_3$ -type compounds were used to find a mathematical model for the melting point prediction, with ANN as the method of computation. The predicted results agree well with the experimental ones.

Key words oxide system calculation of phase diagram complex oxide

(编辑 袁赛前)