

熔盐系相图特征检索和预报专家系统^①

王学业 邱冠周 王淀佐
(中南工业大学矿物工程系, 长沙 410083)

李重河 陈念貽
(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘 要 以化学键参数作为人工神经网络的输入, 实测相图数据为输出, 将采用误差反向传播算法训练好的神经网络用于对未知相图作计算机预报, 将数据库与知识库相结合, 设计和开发出了一个检索和预报二元及部分三元熔盐系相图特征的专家系统。该数据库包括各类已知熔盐相图特征的实验数据及熔盐系各种元素的化学键参数, 而知识库为训练好的人工神经网络, 通过人机对话形式提供相图特征的各种信息。给出了 3 个实际应用例子, 对预报结果进行的实验验证表明该专家系统对未知相图特征的预报是可靠的。

关键词 专家系统 人工神经网络 熔盐相图 化学键参数

中图法分类号 TF01

熔盐相图是冶金和材料科学的有用资料, 虽积累了大量的实验数据, 但因熔盐系众多而难以满足各种应用要求。鉴于化学键参数- 人工神经网络方法对熔盐相图规律的总结和预报相当成功^[1-5], 我们建立了能检索和预报二元及部分三元熔盐系相图若干特征的专家系统。

1 系统原理

相图是有关物相的热力学性质的反映, 热力学性质是粒子间相互作用和由此决定的运动及动态结构的统计结果。各相的热力学性质在二体近似的条件下, 可根据粒子间势用分子动力学方法计算得出。对于熔盐系, 粒子间势可用 Tosi Fumi 表达式计算^[6]。粒子间势由若干表征参数(即化学键参数)决定。因此在已知样本数目足够多的情况下, 用化学键参数作为人工神经网络(ANN)的输入变量, 以实测相图特征的数字编码(用 0 和 1 分别表示两种不同的特征)或实测相图的数据为输出(在对共晶系低共熔点的熔点和组成进行训练和预报时可加上组元的熔点作为输入, 在对液相线或液相面的

温度进行训练和预报时还另需加上组元的成分作为输入), ANN 可以表达出键参数集与相图特征二者间的非线性关系。依据这些训练好的 ANN 进而可对未知相图作计算机预报。化学键参数- ANN 法跳跃了用键参数求热力学函数这一中间步骤, 直接将键参数集映射到某种相图特征。本训练集的实测相图数据主要取自文献[7, 8], 熔盐系各种元素的化学键参数即电荷数 Z , 离子半径 r , 极化率 α , 电负性 χ , 电荷-半径比 Z/r 等值取自文献[9]。ANN 含一个隐含层(对不同的体系或同一体系不同的相图特征其节点数不同), 采用误差反向传播(BP)算法训练, 传递函数选用非线性双曲正切函数 $f(x) = (e^x - e^{-x}) / (e^x + e^{-x})$ 。

2 系统结构

熔盐相图专家系统采用模块化设计, 菜单驱动, 主要由已知相图的检索和未知相图的预报两大模块组成。检索工作主要由数据库完成, 预报工作主要由知识库完成。数据库包括各类已知熔盐相图特征的实验数据或其数字编

① 国家自然科学基金资助项目 59434040 收稿日期: 1997-03-03; 修回日期: 1997-04-17 王学业, 男, 32 岁, 博士后

码以及熔盐系各种元素的化学键参数。训练好的人工神经网络作为知识库存入,专家系统的主要结构见图1,专家的作用主要是补充或修改新的数据及内容。系统的推理机制是:对温度及组成的预报,直接采用ANN输出值;对数字化了的未知相图特征进行预报时,ANN的预报结果根据判别规则与期望输出值(Output)计算后得到。若 $-0.2 < \text{Output} < 0.2$,则预报结果为第一类特征,若 $0.8 < \text{Output} < 1.2$,则预报结果为第二类特征。若不符合此类规则,则输出结果为预报无效。

3 系统功能

熔盐相图专家系统包括同阴离子二元系 $\text{MeX}-\text{Me}'\text{X}_n$ (Me为一价金属元素,X为卤素, $n=1,2,3,4$,Me'分别为一价、二价、三价、四价金属元素),三元相加系 $\text{Me}, \text{Me}', \text{Me}''\text{X}$ (Me, Me', Me''金属元素,X为卤素或酸根基团)以及若干三元互易系。它具有对已知熔盐相图特征检索和对未知物系相图特征预报的功能。能够回答下列问题:①是否形成中间化合物(二元,三元系),②二元中间化合物的化学配比,③二元中间化合物的熔化类型(同分熔化或异分熔化),④二元中间化合物的熔点(同分熔化)或分解点(异分熔化),⑤判断二元、三元系简单相图(无中间化合物形成的体系)的

类型(连续固溶体或共晶系),⑥连续固溶体极小点的组成和熔点(仅对 $\text{MeX}-\text{Me}'\text{X}$ 系),⑦二元、三元共晶系低共熔点的组成和温度,⑧估算二元、三元系液相线或液相面的温度等(无中间化合物形成的体系)。

4 系统实现

启动系统并选择熔盐类型,然后键入组成熔盐体系的元素符号,系统就自动往下执行。首先在数据库中检索该相图是否存在,若存在,显示已知特征;若不存在,则自动生成预报相图所需的化学键参数并传递给已建立的神经网络进行预报,显示其预报结果。系统工作流程见图2。系统用Turbo C语言编写,各种数据库相互独立,便于修改或补充新的内容。系统界面友好,操作方便,运行稳定迅速。

5 应用实例

作为应用实例,检索三元互易系 $\text{Me}^+, \text{Me}^{2+} | \text{X}^-, \text{X}^{2-}$ 数据库中熔盐相图的信息,对未知的 $\text{K}^+, \text{Mn}^{2+} | \text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cs}^+, \text{Mn}^{2+} | \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 系进行预报,结果表明都有中间化合物存在。为验证这一预报结果,我们取各种比例的 $\text{KBr} + \text{MnSO}_4$ 和 $\text{CsCl} + \text{MnSO}_4$ 试样加热熔化,冷却后作X射线衍射分析。结果表明

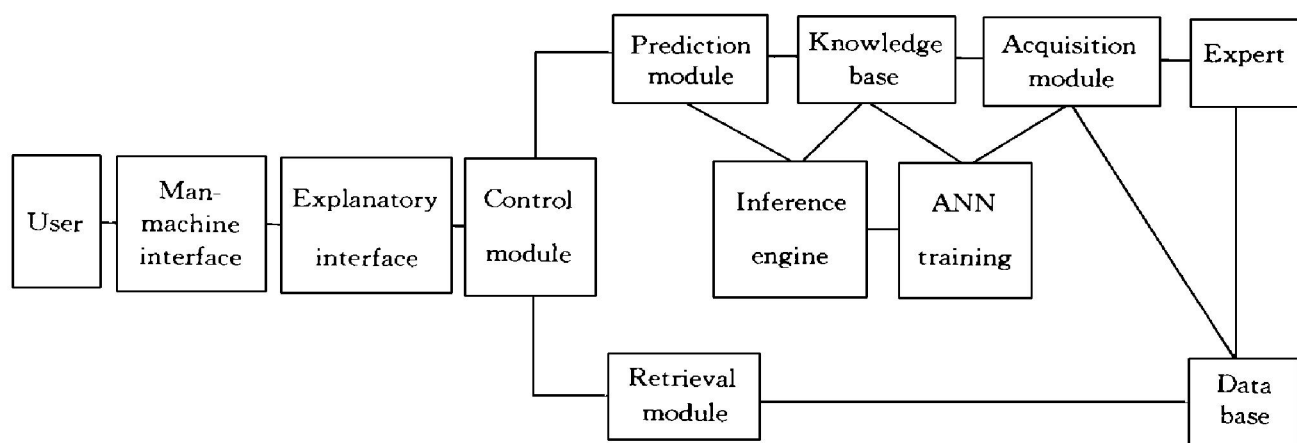


图1 专家系统的结构框图

Fig. 1 Scheme of expert system

均有中间相形成, 其化学组成为 $2\text{KBr} \cdot 3\text{MnSO}_4$ 和 $\text{CsCl} \cdot \text{MnSO}_4$ ^[2, 10]。

在 $\text{MeX}-\text{Me}'\text{X}_3$ 型系统中, 我们选择数据库中不存在的 $\text{CsBr}-\text{HoBr}_3$, $\text{NaBr}-\text{HoBr}_3$, $\text{CsI}-\text{LuI}_3$ 系进行预报, 结果见表 1。中间化合物的形成、配比、熔化类型的预报与实验结果一

致。这三个中间化合物的熔点或分解温度预报的最大误差仅为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 最大相对误差为 4%。

在三元相加系中, 我们选择数据库中不存在的 5 个体系进行预报, 相图类型的预报与实验一致, 共晶点的温度和组成的预报与实验值也基本符合。

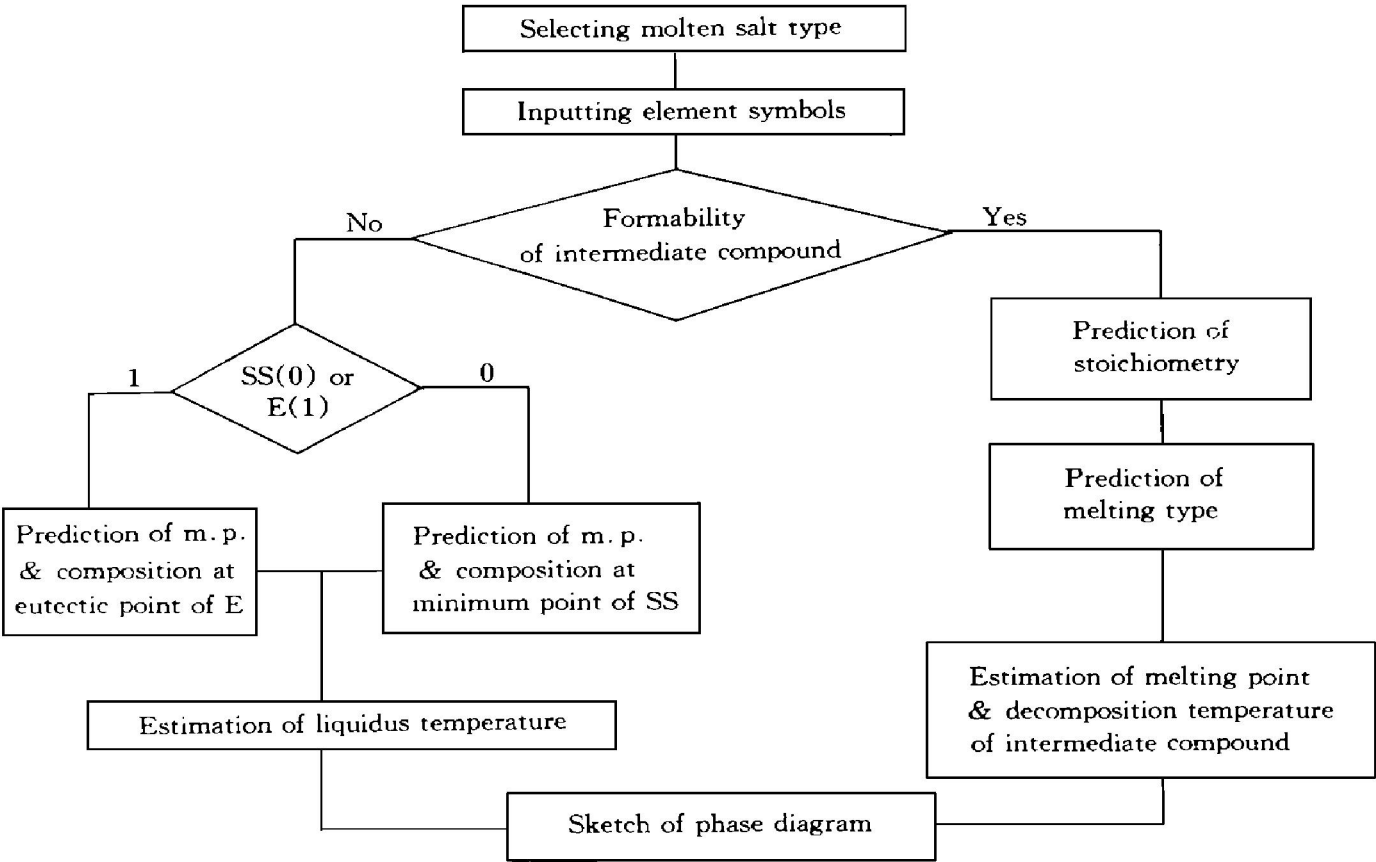


图 2 系统工作流程

Fig. 2 Flowsheet of expert system

表 1 $\text{MeX}-\text{Me}'\text{X}_3$ 熔盐系相图特征的预报与实验结果^[11, 12] 的对比

Table 1 Prediction results and experimental results^[11, 12] of phase diagrams for $\text{MeX}-\text{Me}'\text{X}_3$ molten salt systems

Systems	Formability		Stoichiometry		Melting type*		Melting point/ $^\circ\text{C}$	
	Prediction	Experiment	Prediction	Experiment	Prediction	Experiment	Prediction	Experiment
$\text{CsBr}-\text{HoBr}_3$	Formation	Formation	3: 1	3: 1	C	C	758	765
$\text{NaBr}-\text{HoBr}_3$	Formation	Formation	3: 1	3: 1	I	I	481	480
$\text{CsI}-\text{LuI}_3$	Formation	Formation	3: 1	3: 1	C	C	750	720

* Note: C, I denote the congruent melting and incongruent melting.

REFERENCES

1 Tang Bo(唐波) *et al.* Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1994, 30(1): B22.

2 Kang Deshan(康德山), Wang Xueye(王学业) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(1): 32.

- 3 Wang Xueye(王学业) *et al.* Chinese Science Bulletin (科学通报), 1996, 41(7): 605.
- 4 Wang Xueye(王学业) *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1996, 12(1): 67.
- 5 Wang Xueye(王学业), Kang Deshan(康德山) *et al.* Computer and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 1995, 12(4): 260.
- 6 Chen Nianyi(陈念贻), Xu Zhihong(许志宏) and Liu Honglin(刘洪霖). Computation Chemistry and its Applications(计算化学及其应用). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 168.
- 7 Коршунов Б Г, Сафонов В В, Дробот Д В. Фазовые Равновесия в Галогенидных Системах. Москва: Издательство Металлургия, 1979: 5.
- 8 Воскресенская Н К, Евсеева Н Н, Беруль С И. Справочник по Плавкости Систем из Безводных Неорганических Солей, Том I, Том II. Москва: Издательство АН СССР, 1961: 3.
- 9 Chen Nianyi(陈念贻). Chemical Parameters and Their Applications(键参数函数及其应用). Beijing: Science Press, 1976: 15.
- 10 Wang Xueye, Li Chonghe, Chen Nianyi *et al.* Chin Chem Lett, 1996; 7(8): 781.
- 11 Дударева А Г, Полянская О В, Тенянко Н В. Журнал Неорганической Химии, 1984, 29(10): 2648.
- 12 Дударева А Г, Неуштайлов С В, Бабушкин Т А. Журнал Неорганической Химии, 1989, 34(12): 3165.

EXPERT SYSTEM FOR RETRIEVAL AND PREDICTION OF PROPERTIES IN SOME PHASE DIAGRAMS OF MOLTEN SALT SYSTEMS

Wang Xueye, Qiu Guanzhou and Wang Dianzuo

Department of Mineral Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Li Chonghe and Chen Nianyi

Shanghai Institute of Metallurgy,

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

ABSTRACT An expert system for retrieval and prediction of the properties in some binary and ternary phase diagrams of molten salt systems has been built. The models obtained by chemical bond parameters-artificial neural network method has been used for computerized prediction. The data base consisting of the known properties of phase diagrams and chemical bond parameters and the knowledge base produced by the trained artificial neural network were included in this expert system. By man-machine interfacing, the formability, chemical stoichiometry, melting type and melting point of the intermediate compound of phase diagram can be retrieved or predicted.

Key words expert system artificial neural network phase diagram of molten salt chemical bond parameter

(编辑 袁赛前)