

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР
ДОНЕЦКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ХРАПКО Сергей Александрович

УДК 669.187:541.123

**Термодинамическая модель системы металл-шлак
для АСУ и машинных экспериментов
по оптимизации технологии сталеплавильного процесса**

Специальность 05.16.02 – "Металлургия чёрных металлов"

Диссертация на соискание
учёной степени кандидата
технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор
А.Г. Пономаренко

Донецк – 1990

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	5
1.1. МАШИННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВКИ	5
1.2. МОДЕЛИ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ	9
1.2.1. Идеальный (совершенный) раствор.....	10
1.2.2. Бесконечно разбавленный раствор.....	10
1.2.3. Регулярные растворы (ТРР).....	10
1.2.4. Атермальные растворы	11
1.2.5. Субрегулярные растворы (ТСР).....	11
1.2.6. Теория квазирегулярных растворов (ТКР)	12
1.2.7. Квазихимическая теория растворов (КХТ)	12
1.2.8. Квазикристаллическая теория.....	13
1.2.9. Модель регулярных ионных растворов.....	14
1.2.10. Модель раствора как фазы, имеющей коллективную электронную систему (МКЭ).....	15
1.2.11. Полимерная модель	16
1.2.12. Квазихимическое приближение в модели строго регулярных растворов	17
1.2.13. Метод параметров взаимодействия Вагнера.....	17
1.3. ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ	19
2. АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ФАЗ (УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ) СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ШЛАК.....	20
2.1. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К МОДЕЛЯМ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ФАЗ.....	20
2.1.1. Общие термодинамические соотношения.....	22
2.1.2. Предельные законы.....	23
2.1.3. Термодинамическая устойчивость.....	27
2.1.4. Температурная зависимость	28
2.2. ВЫБОР УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ШЛАКОВОЙ ФАЗЫ	28
2.2.1. Модель металлической фазы.....	28
2.2.2. Модель шлаковой фазы	30
2.2.3. Выбор стандартного состояния.....	30
2.2.4. О условиях корректного использования закона действующих масс.....	31
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЛАВКИ	33
3.1. ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПЛАВКИ МОДЕЛЬЮ ДВУХФАЗНОЙ ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-ШЛАК	33
3.2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ФАЗ ИЗ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ.....	33
3.3. О ВЗАИМНОЙ СОГЛАСОВАННОСТИ КОНСТАНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ШЛАК	37
3.4. ОБЩАЯ СТРУКТУРА МОДЕЛИ	39
4. АЛГОРИТМ МОДЕЛИ ПЛАВКИ СТАЛИ	41
5. ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МОДЕЛИ	49
ЛИТЕРАТУРА	55
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	59

Введение

Характерной чертой развития современной техники и технологии, включая и металлургические, является широкое использование ВТ для управления, исследований, прогнозирования и т.д. Это один из основных резервов совершенствования качества продукции, повышения экономической эффективности и улучшения экологических показателей производства. Все новые производства оснащаются средствами ВТ, идёт разработка и совершенствование программного обеспечения, развиваются системы обеспечения работы ВТ – датчики, системы анализа, исполнительные устройства и др. В настоящее время уже существуют полностью автоматизированные системы управления плавкой на базе современных ЭВМ.

Изучение на ЭВМ сложных физико-химических моделей многокомпонентных систем представляет наибольший интерес в научных и практических приложениях химической термодинамики как новое, перспективное средство исследований. Только из-за отсутствия программных комплексов универсального назначения тратятся огромные средства на проведение дорогостоящих экспериментальных и опытно-технологических работ, которые сейчас могут быть успешно, гораздо быстрее, и с минимальными затратами выполнены физико-химическим моделированием на компьютерах. Машинные эксперименты, проводящиеся с целью отыскания оптимальных параметров, позволяют резко сократить число натуральных экспериментов, а также составить обоснованный план проведения опытных плавки в промышленном агрегате или на лабораторной установке. Машинные эксперименты в сочетании с натурными особенно эффективны при введении каких-либо изменений в технологию плавки, а также при создании совершенно новых процессов и агрегатов. Но было бы методологической ошибкой ограничивать значение физико-химического моделирования только возможностью замены непосредственного эксперимента экспериментом на ЭВМ. Существует множество задач, единственно приемлемым и доступным способом постановки и решения которых является физико-химическое моделирование на ЭВМ.

Всякое управление связано с необходимостью предсказания, предвидения результатов тех или иных возможных воздействий на технологический процесс. В случае таких сложных технологий, какой является металлургическая плавка, задача предвидения является узловой, сосредоточивающей в себе наиболее важные проблемы, лимитирующие развитие таких систем управления.

Математический аппарат (модель процесса), выполняющий функцию предвидения, независимо от его идеологии, является средством интерполяции (иногда экстраполяции) имеющихся данных прошлого опыта на условия предполагаемого.

Наиболее распространён в существующих системах так называемый метод чёрного ящика, "пищей" для работы которого служат массивы опытных данных, относящихся к тому или иному конкретному агрегату или процессу, а связь входных параметров с выходными определяется статистической обработкой (обычно методами регрессионного анализа) массивов опытных данных. Этому методу присущи громоздкость, чувствительность к случаям выхода отдельных параметров за пределы исходного массива, что приводит к снижению надёжности и часто невозможности работы в масштабе реального времени. Такие модели не могут быть использованы в машинных экспериментах по разработке новых технологий.

Существенно большей устойчивостью, быстродействием и универсальностью обладают так называемые теоретические (детерминированные) модели, использующие в качестве опорной информации фундаментальные физические и физико-химические законы и константы. При этом опытные данные, отражающие специфику конкретного процесса или агрегата используются лишь для необходимой коррекции, что резко сокращает количество необходимых экспериментов и время "обучения" модели.

Основным требованием к моделям является их общность (универсальность), т.е. пригодность для описания любых процессов, в которых имеются металл и шлак. Очевидно, что такие модели должны рассматривать многокомпонентные неидеальные системы. Вторым важным требованием является возможность развития моделей как за счёт замены элементов модели более совершенными, так и за счёт сочетания с другими технологическими расчётами (кинетическими, тепловыми, экономическими и т.д.). Третьим требованием является способность модели рассматривать различные частные случаи путем учета дополнительных требований (ограничений). Кроме того, необходима максимальная формализация модели (для сокращения объема алгоритма) и достаточная точность предсказания результатов.

Настоящая работа посвящена развитию моделей, основанных на термодинамическом описании равновесия в системе металл-шлак-газ для имитации процессов выплавки стали и использованию их с целью решения реальных технологических задач.

Для решения этой проблемы были поставлены следующие задачи:

1. Разработать полностью формализованную модель систем металл-шлак и металл-шлак-газ с участием элементов постоянной и переменной валентности, учитывающую неидеальность конденсированных фаз на базе модели [21];
2. Выбрать математически и термодинамически обоснованные выражения для расчета активностей элементов в металле и шлаке и сформулировать критерии такого отбора;

3. Провести анализ выбранных выражений на устойчивость (стабильность);
4. Разработать метод проверки единственности решения, получаемого при моделировании плавки на ЭВМ и оценить его точность;
5. Разработать метод определения взаимно согласованных эффективных констант распределения элементов между металлом и шлаком по неполным массивам опытных данных и определить их значения для типичных сталеплавильных процессов;
6. Реализовать перечисленные выше пункты программно для больших, малых и микро-ЭВМ.

Идея работы заключается в использовании строгого аппарата классической термодинамики и последних разработок в области уравнений состояния для построения формализованной модели системы металл-шлак и численного моделирования на ее основе реальных металлургических процессов.

Работа включает следующие новые научные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Создана и доведена до практической реализации строго формализованная термодинамическая модель распределения элементов в многокомпонентной системе металл-шлак-газ для машинного моделирования реальных процессов и оптимизации технологии на основе разработок, выполненных ранее на кафедре электрометаллургии стали и ферросплавов ДПИ.
2. Разработан метод определения взаимно согласованных констант распределения элементов между металлом и шлаком по неполным массивам опытных данных с целью повышения точности расчетов по указанной модели.
3. Уточнены значения констант распределения наиболее важных примесей в стали.
4. Сформулированы и обоснованы требования и критерии выбора выражений для расчета термодинамических функций высокотемпературных металлургических фаз (уравнений состояния).
5. Предложен метод проверки корректности решений, касающийся состава фаз в сложных многокомпонентных системах на основе критерия устойчивости Гиббса.
6. Установлено, что распространение метода параметров взаимодействия Вагнера на концентрированные растворы, а также его использование для расчета интегральных и других характеристических функций фаз термодинамически необоснованно, поскольку приводит к нарушению основных требований к уравнению состояния, в частности, соотношения Гиббса-Дюгема.
7. Предложен метод "утилизации" имеющейся экспериментальной информации, накопленной в виде параметров Вагнера в рамках модели суб- и квазирегулярных растворов.

Обоснованность и достоверность научных результатов и выводов, приведенных в диссертации, подтверждается их последовательным математическим обоснованием и сопоставлением с экспериментальными и технологическими данными. Адекватность уравнений, полученных в работе, подтверждается методами математической статистики. Машинные эксперименты, проведенные в работе, имеют удовлетворительную воспроизводимость, их результаты согласуются с имеющимися литературными и производственными данными.

Научное значение результатов, представленных в работе, по нашему мнению, заключается в том, что они расширяют возможности применения математического аппарата термодинамики для практических расчетов равновесий с участием элементов постоянной и переменной валентности и являются шагом в совершенствовании расчетов прогнозирующего характера.

Практическое значение работы подтверждается успешным применением созданной модели системы металл-шлак-газ в московском институте стали и сплавов, институте черной металлургии (г. Днепропетровск), научно-исследовательском институте металлургии (г. Челябинск), днепропетровском металлургическом институте, химико-металлургическом институте АН Каз. ССР (г. Караганда), челябинском металлургическом комбинате при проведении научно-исследовательских работ и в учебном процессе. Применение указанной разработки для машинных экспериментов и термодинамического анализа сталеплавильных и ферросплавных процессов позволяет сократить количество сложных заводских экспериментов при оптимизации технологических параметров процессов.

Достигнута договоренность и ведется подготовительная работа по использованию алгоритмов и программ в АСУ ТП мартеновского цеха производственного объединения "Новокраматорский машиностроительный завод".

Разработанный алгоритм принят к внедрению в качестве основного варианта АСУ верхнего уровня агрегата "печь-ковш" в проекте реконструкции ЭСПЦ-2 челябинского металлургического комбината.

1. Состояние вопроса

Во всех своих приложениях математика оперирует моделями рассматриваемых объектов. Модель – это уравнение или система уравнений, связывающих основные, с точки зрения решаемой задачи, свойства реального объекта. Термин "модель" в настоящей работе используется в следующих значениях:

- модель уравнения состояния отдельной фазы;
- модель системы металл-шлак-газ;
- модель плавки.

1.1. Машинное моделирование плавки

Сталеплавильное производство включает три основных звена: подготовка шихтовых материалов (сырья), собственно плавка стали и разливка готового металла. Известны АСУ как процессом передела стали в целом от шихтовки до разливки готового продукта [1-3], так и отдельными технологическими этапами, например, шихтовкой плавки [4] и обработкой стали в ковше [5]. Параметры известных зарубежных автоматизированных систем управления в электросталеплавильном производстве приведены в работе [6]. В настоящей работе рассматривается только плавка стали, которая является основным и наименее формализованным звеном.

Конечная цель плавки стали в общем случае сводится к получению заданной массы жидкой стали с требуемыми химическим составом и температурой. Наиболее трудной задачей является получение заданного химического состава готовой стали, поскольку оно связано с протеканием сложных физико-химических процессов, часть из которых трудно управляема или вовсе неуправляема.

При оптимизации металлургических процессов или разработке новых технологий и систем автоматизированного управления плавкой задача сводится к прогнозированию составов и количеств продуктов плавки при заданных начальных условиях (составы и количества поступающих в металлургический агрегат шихтовых материалов, полупродукта, синтетических шлаков, флюсов, легирующих, раскислителей и др.). При этом весь процесс выплавки стали представляется последовательностью однородных циклов, например расплавление, обезуглероживание, раскисление, доводка и др. В начале каждого цикла в агрегате находятся некоторые исходные материалы, в конце – продукты их взаимодействия, что позволяет в простейшем случае описать всю плавку повторением одного и того же программного блока.

Для упрощения часто рассматривается не вся металлургическая система в целом, а лишь часть, наиболее существенная с точки зрения поставленной задачи.

Из-за сложной взаимосвязи параметров и факторов, определяющих сталеплавильное производство, математическая модель плавки всегда представляет собой сложную систему уравнений (конечных или дифференциальных), решение которой применительно к условиям реальных процессов встречает определенные трудности. Поэтому известные в настоящее время модели плавки громоздки, неуниверсальны, используют большое число упрощающих предположений и многие из них не доведены до реальных технологических расчетов.

Математическая модель плавки служит основой для создания ее алгоритма, под которым понимают полное и точное описание вычислительного процесса, позволяющего из исходных данных получать искомый результат. Алгоритм плавки обычно несколько шире математической модели, поскольку он может включать кроме математического описания, еще логические условия, статистическую адаптацию и другие элементы. Алгоритм, записанный на одном из машинных языков, называется программой [7].

К настоящему времени разработано много математических моделей плавки стали, которые часто делят на термодинамические (обычно равновесные или квазиравновесные), кинетические (в том числе построенные с использованием термодинамики необратимых процессов), статистические и др., однако такое деление условно. В действительности, как уже отмечалось, можно выделить два крайних способа построения таких моделей: статистические ("чёрный ящик") и теоретические (детерминированные), не требующие подгоночных коэффициентов, определяемых из массива опытных данных.

Наиболее общий путь для сложных объектов – "чёрный ящик" (эмпирические модели) – используются в качестве первой ступени исследования, когда полностью отсутствует или игнорируется информация о внутренних взаимосвязях параметров объекта. Зависимости выходных величин от входных обычно представляют в виде степенных рядов (как сделано, например, в работе [8]) или других полиномов, причем вид и количество членов определяется условиями решаемой задачи. К преимуществам этого метода следует отнести простоту, применимость к любым процессам, возможность повышать точность за счет добавления новых членов ряда, независимость от уровня теоретических представлений о внутреннем строении объекта, однако такие модели громоздки и требуют большого объема статистической обработки, резко нарастающего при описании реальных многофакторных объектов.

В математическом отношении чисто статистические модели неустойчивы и избыточны. Неустойчивость проявляется в изменении коэффициентов при добавлении новых членов в используемые формулы, что нарушает преемственность в развитии таких моделей. Большинство коэффициентов, получаемых при статистической обработке, сильно коррелируют друг с другом, что говорит об их избыточности. Избыточность указывает на существование внутренних связей, не учитываемых моделью.

Применение статистических моделей оправдано при оптимизации характеристик конкретных технологических процессов в условиях, близких к существующим, а моделирование новых условий (экстраполяция) в большинстве случаев невозможно.

Обычно используемые модели имеют некоторую теоретическую основу со статистическим определением параметров, которые не могут быть вычислены теоретически, т.е. часть связей определяется теоретическими соотношениями. Теоретические модели короче и информативнее, производят более эффективную свёртку информации, применимы к широкому кругу технологий, рассматриваемых как частные случаи. Чем больше доля теоретических уравнений, тем более универсальна модель и выше ее прогностические возможности. Теоретические модели устойчивы по отношению к случайной информации, позволяют делать априорные оценки при полном отсутствии экспериментальных данных. В условиях плохой текущей информации (грубые ошибки, пропуски, выход за пределы типовых режимов и т.д.) они могут лишь несколько снижать качество выдаваемых данных, в то время как статистические модели часто утрачивают работоспособность.

Теоретические модели опираются на фундаментальные физико-химические законы и константы. При рассмотрении теоретических моделей часто противопоставляют, например, термодинамические и кинетические модели на том основании, что все реальные процессы неравновесны и не могут быть описаны в терминах термодинамики, основанной на рассмотрении равновесных состояний.

Кинетические модели [9,10] рассчитывают составы сосуществующих фаз на основе данных о константах скорости реакций и включают в качестве фактора время от начала реакции. На этой основе могут быть построены продуктивные с производственной точки зрения модели [9,10], однако из-за отсутствия необходимых справочных данных известные в настоящее время кинетические модели имеют очень узкую направленность и их применение ограничено конкретными стадиями определенных процессов.

Следует заметить, что в действительности кинетическая модель не может быть полноценной, если она не опирается на термодинамику. Термодинамика определяет необходимые для кинетических расчетов теоретические пределы и направление протекания процесса, движущие силы, а в ряде случаев и сопротивление (например, условия зарождения новых фаз в виде пузырьков, дисперсных включений), поэтому существующая свёртка модели, основанной на кинетических закономерностях, возможна лишь при использовании термодинамики. Термодинамика позволяет раскрыть смысл многих коэффициентов таких моделей, выразив их через фундаментальные теоретические зависимости и константы. Взаимодействие потоков, их предельное смещение наиболее обоснованно определяет термодинамика необратимых процессов. По существу, чисто кинетическая модель отличается от "черного ящика" лишь теоретически обоснованным видом уравнений связи, коэффициенты которых, как и в "черном ящике" определяются статистически из массива опытных (производственных) данных, относящихся к конкретному процессу и даже агрегату, и существенно зависят от специфики рассматриваемого агрегата, процесса, режима плавки, вида шихтовых материалов и т.д. Поэтому она не может быть использована для априорных количественных оценок. Принципиальный момент состоит в том, что термодинамика позволяет построить работоспособную общую модель и делать априорные количественные оценки без адаптации к конкретному процессу (т.е. без подбора констант по опытным данным).

Всякое теоретическое описание реальных объектов исходит из некоторой идеализированной модели (идеальный раствор, идеальный кристалл и др.), имеющей строгую математическую основу и отражающей главные черты объекта. Такой основой при описании процессов плавки является термодинамика. Даже наиболее форсированные процессы, такие как конвертерный, в главных своих чертах строго следуют термодинамическому приближению.

Хотя теоретически за конечное время строгое термодинамическое равновесие недостижимо, опыт показывает, что в большинстве реальных сталеплавильных процессов составы реагирующих фаз достаточно близки к равновесным [11,12], что во многих случаях позволяет с приемлемой точностью описывать их результаты чисто термодинамически.

Более того, в отдельных случаях можно получить удовлетворительную модель протекания процесса на чисто термодинамической основе, рассматривая его как непрерывную последовательность равновесных состояний. В частности, такая модель удовлетворительно описывает донную продувку металла кислородом.

Таким образом, любая теоретическая модель плавки должна иметь термодинамическую основу. На этой основе может производиться учет взаимодействия потоков методами неравновесной термодинамики, кинетических закономерностей и других теорий. Кроме того, при описании реальных производственных задач для достижения требуемой точности предсказания модель обязательно должна допускать возможность адаптации для замены заложенных в нее численных параметров их эффектив-

ными значениями. Ниже рассматриваются известные термодинамические модели многокомпонентных металлургических систем, предназначенные для описания реальных процессов.

Одной из первых работ, в которой расчеты сталеплавильных процессов доведены до логического завершения, является модель А.М. Бигеева [7,13]. Она построена на теоретической основе, однако содержит значительное количество неформализованных эмпирических уравнений, требует значительного экспериментального материала для определения входящих в эти уравнения коэффициентов и сохраняет работоспособность в условиях, соответствующих этим данным. В модели [13] основное внимание уделялось материальному и тепловому балансам плавки, коэффициентам извлечения элементов из шихтовых материалов и решению обратной задачи, т.е. определению необходимого количества шихтовых материалов для получения заданного состава и температуры стали. В модели [7] закономерности окисления примесей в стали представлены кинетическими уравнениями, причем наряду с функциональными зависимостями использованы эмпирические уравнения.

И.М. Рожков и др. [14] предложили несколько вариантов модели для расчета равновесного распределения примесей между металлом и шлаком в конвертере. Неидеальность шлака учитывалась на основе теории совершенных ионных растворов М.И. Темкина и теории регулярных ионных растворов В.А. Кожеурова. Так как области составов производственных шлаков, где могут быть использованы эти теории ограничена, авторы [14] ввели в расчетные формулы активностей компонентов шлака поправки, касающиеся как численных значений коэффициентов, так и выбора компонентов шлака. Эта модель также содержит большое количество эмпирических уравнений, коэффициенты которых определяются посредством статистической обработки массивов опытных данных, полученных на конкретном агрегате, поэтому применение модели [14] ограничено конкретными процессами.

В работе [15] Ю.Н. Яковлев и др. с помощью модели процесса плавки в двухванном сталеплавильном агрегате исследовали возможные варианты шихтовки и тепловой режим плавки. Модель включает уравнения материального и теплового балансов и использовалась для оптимизации на ЭВМ состава шихты, обеспечивающего требуемый тепловой режим в агрегате.

Сургучев и др. в работах [9,10] исследовали кислородно-конвертерный процесс и процесс выплавки стали в двухванной печи. Модель включает в себя уравнения материального баланса, кинетические и дифференциальные уравнения, описывающие окисление примесей и железа, растворение шлакообразующих и лома, процесс шлакообразования и тепловые эффекты, что позволило рассчитывать изменение во времени всех параметров процесса. Модель показала адекватность описания реального процесса и позволила оптимизировать некоторые параметры и режимы ведения процесса.

В ряду "статистические – теоретические" такие модели следует отнести к существенно статистическим, со всеми их недостатками. Многочисленные коэффициенты, используемые в таких моделях зависят от вида процесса, конкретной его стадии, вида агрегата, его емкости и т.д. Даже термодинамические константы для указанных условий оказываются различными. Все они определяются "из опыта", что при попытке формализовать процедуру их отыскания выливается в обычную статистическую обработку массивов данных, относящихся к конкретным условиям плавки.

Вместе с тем, использование термодинамических соотношений даже с заменой фундаментальных констант эффективными (кажущимися) показало существенные преимущества таких моделей, например перед чисто кинетическими.

Наиболее общие термодинамические модели, предназначенные для описания металлургических процессов, основаны на поиске экстремума характеристических термодинамических функций системы – энтропии S , энергии Гиббса G , энергии Гельмгольца F или приведенного изобарного потенциала Φ (в зависимости от условий протекания процесса и сложности модели) [16-18].

Принципиальное решение проблемы широкого, систематического и эффективного применения ЭВМ в физико-химическом моделировании сложных химических равновесий в гетерогенных мультисистемах с одновременным участием электролита, конденсированных фаз (однокомпонентных и растворов), газовой смеси и других фаз было получено в работе [17] путем приложения структур аппарата математического программирования к гиббсовской теории гетерогенного равновесия. При этом условия равновесия задавались в дифференциальной формулировке центральной теоремы выпуклого программирования – теоремы Куна-Таккера, что позволило компактно сформулировать содержание задачи. При решении проводился поиск экстремума приведенного изобарно-изотермического потенциала методом Ньютона.

Программный комплекс "Селектор" [17] показал свою пригодность для физико-химического моделирования сложных мультисистем. Авторами проводилась проверка адекватности модели при числе независимых компонентов от 40 до 220 и числе фаз от 20 до 60.

В работе [16] предлагается аналогичная модель для расчета параметров равновесного состояния многофазных многокомпонентных систем. В состав системы включались: газовая фаза, состоящая из нейтральных и электрически заряженных компонентов, которые имеют свойства идеального газа; компоненты, находящиеся в конденсированном (твердом или жидком) состоянии и образующие отдельные фазы и два конденсированных раствора, причем перечень веществ, входящих в каждый из

этих растворов, назначался заранее, исходя из логических соображений или результатов обработки экспериментальных данных.

Применительно к металлургической технологии последнее предположение означает, что все металлы, получающиеся при ведении данного процесса, образуют один раствор (сплав), а все оксиды – другой (шлак). В связи с недостаточным количеством информации и отсутствием универсальной теории растворов, для сохранения общности авторы [16] при расчете термодинамических характеристик расплавов металла и шлака ограничились моделью идеальных растворов.

Параметры равновесного состояния определялись минимизацией энтропии S системы с учетом ограничений, накладываемых уравнениями баланса (материального, электрического, теплового) и правилом фаз Гиббса. Кроме того, допускалось, что объем, занимаемый веществами в конденсированных фазах пренебрежимо мал.

Для отыскания условного экстремума минимизируемой функции использовался метод неопределенных множителей Лагранжа, а для решения получаемой при этом трансцендентной системы уравнений – итерационный метод Ньютона. Сходимость итераций достигалась преобразованием переменных и использованием демпфирующих ограничений, с помощью которых формировалось начальное приближение очередного шага из результатов двух предыдущих итераций.

Для обеспечения общности и достаточной сходимости итерационного процесса авторам [16] пришлось заменить точные соотношения приближенными аппроксимирующими уравнениями, которые используются для предварительного поиска решения. Авторами также отмечается, что вид используемых уравнений состояния конденсированных растворов играет исключительную роль в сходимости итераций.

Описанная модель позволяет с достаточной точностью рассчитывать параметры процессов, близких к равновесию, в частности в плазменной металлургии и плазмохимии. Приводятся подробные алгоритмы и программы, реализованные на языке FORTRAN-4 для ЕС ЭВМ, а также результаты расчетов, моделирующих термическое разложение ряда оксидов и соединений, восстановление веществ при температурах до 4000-5000 К.

Модели [16,17] относятся к числу наиболее "прозрачных" и позволяют рассчитывать составы газовой и конденсированных фаз в системах с преобладанием газовой фазы. В то же время в массовых процессах чёрной металлургии основой являются конденсированные фазы, а роль газовой и других фаз обычно незначительна, поэтому в некоторых случаях возникают трудности принципиального характера при отыскании экстремума указанных функций. Кроме того, в известных моделях [16,18] конденсированные фазы считаются идеальными, что является главным недостатком и резко сужает их область применения, а рассмотрение многофазного равновесия значительно увеличивает сложность и время расчета.

Для использования в составе АСУ ТП необходимы алгоритмы и программы, работающие в режиме реального времени, поэтому длительность расчета (время реакции системы) должна быть сведена к минимуму и является одним из важнейших параметров модели. Необходимо также учесть ограниченность машинных ресурсов по памяти и быстродействию в микро-ЭВМ, чаще всего устанавливаемых в АСУ, причем используемая ЭВМ должна одновременно обеспечивать управление металлургическим агрегатом, что дополнительно ограничивает ее ресурсы.

Таким образом, продолжительность и точность расчета являются важнейшими ключевыми параметрами используемой модели процесса, поэтому представляют интерес модели [19-21], в которых решается система уравнений, основанных на законе действующих масс (ЗДМ) с использованием констант равновесия предполагаемых реакций и уравнений материального баланса. Такие модели наиболее просты в реализации и требуют сравнительно небольших машинных ресурсов по памяти и быстродействию [21].

В некоторых моделях используются допущения, снижающие их универсальность и точность. Например, в модели [19] используется в качестве общего реагента оксид FeO ; считается постоянной масса оксидов щелочноземельных металлов, состав и количество газовой фазы. Модель [20] не использует материальный баланс компонентов и не рассматривает газовую фазу.

В [21] описана модель, в которой частично устранены указанные недостатки. При моделировании ковшевых и металлотермических процессов она даёт результаты, достаточно близкие к экспериментальным данным, однако неприменима к процессам с существенным газовыделением.

В настоящей работе на основе модели [21] разработан формализованный термодинамический метод расчёта замкнутой системы металл-шлак-газ, учитывающий неидеальность конденсированных фаз, основанный на условии равновесия Гиббса в терминах химических потенциалов. Для упрощения считается, что газовая фаза состоит только из оксидов углерода (CO и CO_2) при заданном общем давлении. При выплавке стали в открытых агрегатах наиболее важен учёт газовой фазы в процессах окисления углерода. Поскольку переход в газовую фазу ("угар") других компонентов стали по термодинамической оценке и прямым измерениям [22] несуществен, то такое допущение о составе газовой фазы не вносит большой погрешности в получаемые результаты.

1.2. Модели уравнений состояния многокомпонентных растворов

Все термодинамические модели реальных расплавов в общем случае являются моделями уравнений состояния отдельных фаз. Для создания оптимальных (с "точки зрения" ЭВМ) алгоритмов решения задач моделирования процессов, модели фаз должны отвечать ряду противоречивых требований, таким как точность, общность и простота. Под общностью понимается широкий круг задач, решаемых на единой основе. Простота подразумевает аналитический вид зависимостей и ограниченное количество эмпирических коэффициентов. При использовании мощных ЭВМ роль последнего фактора несколько снижается, однако, как отмечалось, остается существенной.

Возможность вычислять термодинамические свойства конденсированных фаз с необходимой точностью определяет наиболее важные результаты моделирования сталеплавильных процессов. Из большого числа моделей ("теорий") растворов, используемых в различных приложениях термодинамики растворов, мы рассмотрим важнейшие с точки зрения поставленной задачи.

Соотношения термодинамики связывают между собой различные свойства расплавов. Эти соотношения позволяют получить, по крайней мере, в принципе, полную информацию об их равновесных свойствах на основании ограниченного набора исходных данных. Так, например, в дальнейшем будут рассматриваться, в основном, формулы для активностей компонентов расплава, а все остальные термодинамические свойства металлического или шлакового расплава могут быть определены согласно известным формулам:

$$\left. \begin{aligned} S_i^m &= -R \left[T \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p + \ln a_i \right]; \\ H_i^m &= -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p; \\ G_i^m &= H_i^m - TS_i^m = RT \ln a_i; \\ S^m &= \sum_{i=1}^k S_i^m x_i; \quad H^m = \sum_{i=1}^k H_i^m x_i; \\ G^m &= H^m - TS^m. \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

Существует принципиальная возможность построения строгой теории жидкостей (и вообще конденсированных фаз) и получения равновесных характеристик жидких систем без каких-либо априорных физических предположений. В статистической термодинамике расплавов используются методы молекулярной динамики, Монте-Карло, а также метод молекулярных функций распределения, или так называемых коррелятивных функций, характеризующих вероятностную зависимость между взаимным расположением молекул в объеме расплава, например, модель жестких сфер (имеется в виду метод коррелятивных функций с использованием потенциала жестких сфер). Обстоятельное изложение этих методов дано в работах [23-25]. Эти же вопросы рассматриваются в ряде других работ отечественных и зарубежных авторов [26-30 и др.].

Эти и более сложные теоретические модели в настоящее время позволяют получить лишь качественное описание термодинамических свойств простых чистых металлов (в лучшем случае, некоторых бинарных растворов), поэтому представляют лишь теоретический интерес и здесь не рассматриваются.

Широкое распространение получили упрощенные методы, в которых заранее принимаются допущения о структуре расплава и характере взаимодействия его частиц, и учитывается только конфигурационная часть энтропии. Такой подход позволил получить ряд удобных математических моделей.

В некоторых работах, например [31], определение структуры относится к основным задачам моделирования шлаковых систем. Структурные модели используются при математическом описании широкого круга физико-химических свойств расплавов, таких как вязкость, тепло- и электропроводность и др. Вместе с тем, структура расплава играет вспомогательную роль и является промежуточным результатом моделирования. Очень часто структура расплава не может быть определена экспериментально, выбирается исследователем из условия наилучшего описания экспериментальных данных и имеет весьма косвенное отношение к действительному строению расплава. С точки зрения термодинамики они не имеют никаких преимуществ перед моделями, полученными формальным разложением соответствующих функций в полиномиальный ряд и последующим определением коэффициентов методами математической статистики по массивам экспериментальных данных.

1.2.1. Идеальный (совершенный) раствор

Идеальный раствор представляет собой гомогенную смесь компонентов, близких по физико-химическим свойствам, поэтому V^m и H^m равны нулю. При образовании жидкого совершенного раствора из чистых жидких компонентов энтропия возрастает благодаря увеличению термодинамической вероятности состояния системы, вследствие чего $S_i^m = -R \ln x_i$ и $S^m = -R \sum x_i \ln x_i$. Все остальные термодинамические свойства раствора легко определяются с помощью соотношений (1.1) с учетом того, что для любого компонента $a_i = x_i$.

В реальных условиях совершенный раствор, точнее раствор, весьма близкий к совершенному, можно получить при смешении изотопов одного и того же элемента. В металлургии не существует расплавов, строго следующих законам совершенного раствора, однако в ряде случаев, когда, например, компоненты металлического расплава являются близкими соседями по Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, свойства расплава в достаточно широком диапазоне концентраций можно приближенно описать с помощью формул совершенного раствора. Это относится, в частности, к растворам Mn , Co , Ni и некоторых других d-переходных металлов в Fe .

Со свойствами совершенного раствора часто сравнивают свойства реальных растворов. Так, использование избыточных, по отношению к совершенному раствору, интегральных и парциальных молярных экстенсивных свойств реального раствора (1.1) облегчает получение расчетных термодинамических соотношений.

1.2.2. Бесконечно разбавленный раствор

К идеальным (хотя, строго говоря, это неверно) часто относят и так называемый бесконечно разбавленный (или для краткости просто разбавленный) раствор, свойства которого, однако, в отличие от свойств совершенного раствора, уже не позволяют получить искомое математическое описание без привлечения экспериментальных данных. Разбавленный раствор характеризуется тем, что в нем концентрация растворенного вещества стремится к нулю, вследствие чего взаимодействием его частиц между собой можно пренебречь. Поэтому при изменении в некоторых пределах концентрации растворенного вещества характер взаимодействия его частиц с частицами растворителя изменяется незначительно. В результате коэффициенты активностей всех компонентов разбавленного раствора при соответствующем выборе стандарта равны единице, а активности равны концентрациям. Параметрами теории разбавленных растворов, подлежащими экспериментальному определению, являются ΔH_i^m . Все остальные свойства раствора могут быть рассчитаны по соотношениям (1.1).

При сравнительно небольших концентрациях (для многих металлических растворов до 1% по массе) компонентов в реальных металлургических расплавах последние можно рассматривать как разбавленные растворы, что позволяет производить приближенную оценку их термодинамических свойств по формулам теории разбавленных растворов.

Однако теория разбавленных растворов внутренне противоречива по термодинамическим соображениям – из-за принципиальной неприменимости ее во всем концентрационном интервале, не имеет самостоятельного значения и может рассматриваться лишь как частный случай более общих моделей при малых концентрациях растворенных компонентов (например, разложения Вагнера, к которому мы еще вернемся).

1.2.3. Регулярные растворы (ТРР)

Термин "регулярный раствор" введен Гильдебрандом [32] в 1929 году, хотя формулы данного варианта теории были получены еще раньше Ван-Лааром [33]. По Гильдебранду, регулярным является раствор, образование которого путем смешения чистых компонентов сопровождается, в отличие от совершенного раствора, выделением или поглощением теплоты при такой же, как у совершенного раствора, энтропии смешения.

К настоящему времени предложено много вариантов формул для описания термодинамических свойств бинарных регулярных растворов [35], однако формула, характеризующая концентрационную и температурную зависимость коэффициента активности l -го компонента многокомпонентного регулярного раствора с произвольным числом компонентов k , впервые была получена В.А. Кожеуровым [36] в процессе разработки им теории регулярных ионных шлаковых расплавов:

$$RT \ln \gamma_l = \sum_{i=1}^k Q_{li} x_i - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k Q_{ij} x_i x_j, \quad (1.2)$$

$i \neq l$

где Q_{ij} – коэффициенты, определяемые из массива опытных данных.

Если известны все необходимые энергии смешения, количество которых равно $k(k-1)/2$, то формулы (1.2) совместно с уравнением $S_i^m = -R \ln x_i$ и общими соотношениями (1.1) вполне достаточно для определения всех термодинамических свойств такого раствора.

Обычная теория регулярных растворов является нулевым приближением решеточной теории строго регулярных растворов, разработанной в 30-е годы Гуггенгеймом, Фаулером, Рашбруком [37,38]. Нулевому приближению соответствует случай, когда частицы различных компонентов представляют собой шарики одинаковых размеров, хаотично размещенные в узлах правильной квазикристаллической решетки, причем энергии взаимодействия одноименных и разноименных частиц не равны друг другу. Последнее обстоятельство, вопреки указанному допущению, должно приводить к нарушению статистически равномерного распределения частиц раствора по узлам квазирешетки и идеальной энтропии. В этом состоит одно из главных противоречий рассматриваемой теории. Несоответствие действительности ряда исходных положений ТРР приводят к тому, что ее формулам следуют лишь немногие реальные системы. Так, из 175 изученных в работе [39] бинарных металлических систем по заключению авторов только 8 можно удовлетворительно описать с помощью формул ТРР. Тем не менее, как показано в работах В.А. Кожеурова [40,36], Б.П. Бурылева [41-43] и других исследователей, при надлежащем подборе эффективных значений энергий смешения в довольно широком диапазоне составов ТРР может служить основой для построения адекватных математических моделей термодинамики металлических и шлаковых расплавов.

Формулы ТРР соответствуют простейшей однопараметрической модели (для бинарного расплава), которая удовлетворяет всем термодинамическим требованиям к модели во всем концентрационном интервале.

1.2.4. Атермальные растворы

Атермальные растворы [35,44]. Противоположностью регулярным растворам является большая группа моделей, в которых рассматриваются растворы с идеальной (т.е. равной нулю) теплотой смешения, неидеальность которых обусловлена только наличием избыточной энтропии смешения. С точки зрения строения вещества эта модель также внутренне противоречива, поскольку упорядочение в расплаве (неидеальная энтропия) может происходить только за счет взаимодействия частиц компонентов, что должно приводить к ненулевой энтальпии смешения.

1.2.5. Субрегулярные растворы (ТСР)

Из формул ТРР для бинарной системы следует симметрия интегральных молярных свойств относительно линии $x_1 = x_2 = 0.5$, тогда как для многих систем характерна асимметрия свойств, которую в определенной мере учитывает ТСР [45], основанная на предположении о линейной зависимости энергии смешения от состава раствора:

$$Q = ax_1 + bx_2, \tag{1.3}$$

где a и b – предельные энтальпии растворения компонентов 2 и 1, а энтропия смешения идеальная.

В работах И.Т. Срывалина и О.А. Есина [46] показано, что к формулам ТСР можно прийти, если допустить существование в структуре бинарного раствора $A-B$ не только сочетаний AB , но и сочетаний A_2B и AB_2 .

С помощью соотношений $H^m = Qx_1x_2$, $x_1 + x_2 = 1$ и $q = b - a$ выражение (1.3) приводят к виду

$$H^m = (a + qx_2)x_1x_2. \tag{1.4}$$

В работах [47,48] соотношение (1.4) распространено на трехкомпонентный шлаковый расплав, а в [49] – на расплав с произвольным числом компонентов:

$$g^e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, i \neq j}^k \{W_{ij} + (W_{ij} - W_{ji})x_j\} x_i x_j. \tag{1.5}$$

Выражение для коэффициента активности того или иного компонента получают умножением (1.5) на число молей произвольного количества расплава и дифференцированием результата по числу молей данного компонента:

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^k \{(W_{il} + W_{li})/2 + (W_{il} - W_{li})(x_l - x_i/2)\} x_i - \sum_{i=1}^k \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^k \{W_{ij}/2 + (W_{ij} - W_{ji})x_j\} x_i x_j, \tag{1.6}$$

Коэффициенты W_{ij} определяют по экспериментальным данным для бинарных систем.

ТСП позволяет описывать системы (например, $MeO - SiO_2$ со знакопеременными отклонениями G^m от значений этой величины для совершенного раствора. Однако в случае систем с сильным межчастичным взаимодействием (например $Fe - Si$, $Co - Si$, $Ni - Si$ и др.) формулы ТСП не обеспечивают адекватного отображения экспериментальных данных.

1.2.6. Теория квазирегулярных растворов (ТКР)

Согласно формулам ТРР $G^e = Q_{12}x_1x_2$, однако в ряде случаев экспериментальные значения G^e по модулю оказываются меньше вычисленных по этой формуле. Для достижения согласия с экспериментом величину G^e рассчитывают по формуле

$$G^e = (Q_{12} - aT)x_1x_2, \quad (1.7)$$

полагая тем самым линейную зависимость энергии смешения от температуры [50,51].

Поскольку $G^e = H^e - TS^e$ и $H^e = H^m = Q_{12}x_1x_2$, из уравнения (1.7) следует $S^e = ax_1x_2$. Этим квазирегулярный раствор принципиально отличается от регулярного (в регулярном растворе энтропия смешения идеальная).

Иногда вместо параметра a используют параметр τ , связанный с a соотношением $a = Q_{12}/\tau$. При этом получают выражения:

$$\left. \begin{aligned} G^e &= (1 - T/\tau)H^m; \\ S^e &= H^e/\tau; \\ RT \ln \gamma_i &= (1 - T/\tau)Q_{12}(1 - x_i)^2. \end{aligned} \right\} \quad (1.8)$$

По своему физическому смыслу параметр τ можно представить как некоторую температуру, по достижении которой, как это видно из соотношений (1.8), раствор становится совершенным. Очевидно, что такая интерпретация параметра τ условна, поскольку, например, из (1.8) при $T > \tau$ раствор снова становится неидеальным.

Согласно данным работы [52], параметр τ мало зависит от индивидуальных свойств компонентов раствора и может быть заранее определен для широкого круга систем по теплотам и энтропиям их образования. Для расплавов на основе Au , Cd , Zn , Ag , Bi , Cu , Hg и других металлов $\tau = 3000K$. Для сплавов на основе Fe и Ni авторы работы [52] рекомендуют принимать $\tau = 7150K$. Согласно данным работы [53], для расплавов с сильно взаимодействующими частицами $a = Q_{12}/\tau = -\frac{1}{2}zR \ln 2$, где z – среднее координационное число.

Как и ТРР, формулы ТСП и ТКР являются рядами по концентрациям компонентов (и температуре в ТКР), но более высокого порядка. Иногда для лучшего согласия теории с экспериментом учитывается одновременно и температурная, и концентрационная зависимости энергии смешения, что по данным работы [39], увеличивает число систем, удовлетворительно описываемых теорией, с 8 до 70 из 175.

Таким образом, даже одновременное использование исходных положений ТСП и ТКР далеко не всегда приводит к удовлетворительным результатам, что часто связывают с отсутствием учета упорядочения в распределении частиц, которое выражается в том, что относительное количество частиц разных компонентов в ближайшем окружении той или иной частицы соответствует не случайному их распределению, а зависит от соотношения сил межчастичного взаимодействия. Учет упорядочения в квазихимической теории и в других теориях, основанных на решеточной (структурной) модели раствора выражается во введении дополнительных коэффициентов, определяемых из опыта.

Формулы ТСП-ТКР позволяют описывать большинство металлургических расплавов, легко обобщаются на многокомпонентные растворы и имеют очень простой математический аппарат, что обуславливает их широкое применение в практических расчетах.

1.2.7. Квазихимическая теория растворов (КХТ)

Квазихимическая теория растворов (КХТ) представляет собой первое приближение упомянутой в п. 1.2.3 теории строго регулярных растворов, изложение которой содержится, например, в [54]. В этой теории упорядочение учитывается путем рассмотрения равновесия "реакции" образования разноименных связей $A - B$ из одноименных $A - A$ и $B - B$. Если данная "реакция" сопровождается, например,

выделением тепла, т.е. если образование связей $A-B$ энергетически более выгодно, чем образование одноименных связей, то равновесие будет смещено вправо, и количество разноименных связей будет больше, а одноименных – меньше, чем в случае хаотического распределения частиц. Это послужит причиной увеличения H^m по сравнению с данной величиной для регулярного раствора. Указанный учет упорядочения приводит [54] к выражению

$$H^m = 2Q_{12}x_1x_2/(1 + \beta), \quad (1.9)$$

где β – величина, зависящая от степени упорядочения и определяемая по формуле

$$\beta = \left[1 + 4x_1x_2 \left(\exp \frac{2Q_{12}}{zRT} - 1 \right) \right]^2. \quad (1.10)$$

Вместо уравнения (1.9) часто используют приближенное соотношение [55,40]:

$$H^m = Q_{12}x_1x_2 (1 - 2Q_{12}x_1x_2/zRT), \quad (1.11)$$

в котором величину $\alpha = 2Q_{12}x_1x_2/zRT$ называют параметром ближнего порядка [39]. Величина $-2Q_{12}x_1^2x_2^2/zRT$ правой части уравнения (1.11) представляет собой дополнительную энтальпию смешения H_{yn} , обусловленную упорядочением. Энтропия упорядочения, равная избыточной энтропии S^e , связана с H_{yn} соотношением [55]:

$$S^m = H_{yn}/2T, \quad (1.12)$$

и, следовательно,

$$H^m = Q_{12}x_1x_2 (1 - Q_{12}x_1x_2/zRT). \quad (1.13)$$

Формулы КХТ привлекательны тем, что в них фигурирует лишь один (в случае бинарного раствора) параметр – энергия смешения Q_{12} . Однако, как отмечается в работах [54,56], КХТ применима лишь для некоторых простых систем и на ее основе возможны, как правило, заключения только качественного характера.

В работе [57] для описания термодинамических свойств расплавов железа, марганца, кобальта и никеля с кремнием применена усложненная КХТ, в которой учитывается концентрационная и температурная зависимость энергий смешения (как в ТСП и ТКР), при этом формулы построены аналогично соотношениям (1.11) и (1.13). Все параметры (для некоторых систем и координационное число) определяются по экспериментальным данным.

Формулы (1.9)-(1.13) могут быть легко распространены на многокомпонентные системы.

При надлежащем подборе эмпирических коэффициентов математические модели, соответствующие данному варианту КХТ, могут быть адекватными, хотя используемые при этом численные значения параметров не всегда согласуются с физическим смыслом понятия "упорядочения" [57-59].

В работах М.С. Петрушевского и П.В. Гельда по термодинамике расплавов, которые обобщены в монографии [58], учет упорядочения в распределении частиц производится с помощью параметра ближнего порядка η [60], отличающегося по знаку от параметра α . Параметр η связан с величиной β соотношением:

$$\eta = (1 - \beta)/(1 + \beta). \quad (1.14)$$

В формулах симметричного варианта КХТ бинарных растворов [58] фигурируют два параметра – Q и η , несимметричного варианта – три ($H_1^{m,0}$, $H_2^{m,0}$ и η), а в усложненном варианте учтена также концентрационная зависимость энергий межатомного взаимодействия, что привело к значительному усложнению формул даже несмотря на отсутствие в них учета температурной зависимости энергий смешения. Распространение данных формул на многокомпонентные расплавы вряд ли практически осуществимо ввиду того, что соотношения даже для бинарных систем оказываются чрезмерно громоздкими.

1.2.8. Квазикристаллическая теория

Квазикристаллическая теория [41-43] представляет собой применение к сложным металлическим расплавам решеточных моделей типа модели строго регулярного раствора (см. п. 1.2.3). В этой теории предполагается, что многокомпонентный расплав имеет квазикристаллическую структуру, причем частицы железа и других металлов располагаются в узлах квазирешетки растворителя, образуя с ним раствор замещения, а частицы неметаллов размещаются в междоузлиях квазирешетки растворителя, как в твердых растворах внедрения.

В работе [41] рассмотрена задача о математическом описании зависимости коэффициентов активности компонентов тройного расплава от его состава и температуры. Исходя из геометрических соображений, принято, что количество междоузлий, в которых размещаются атомы неметаллов, равно числу узлов квазирешетки, то есть числу атомов растворителя. На основании предположения о том, что общая энергия раствора складывается из всех энергий парного взаимодействия, не зависящих от состава и температуры, а энтропия смешения включает только изменение ее конфигурационной части, были получены выражения для коэффициентов активности компонентов:

$$RT \ln f_i = \frac{2 \sum_{i=2}^k x_i \varphi_{ii}}{1 - \sum_{i=2}^k x_i} - RT \ln \left(1 - 2 \sum_{i=2}^k x_i \right). \quad (1.15)$$

Энергии взаимодействия φ_{ij} определяются путем соответствующей обработки опытных данных. Номером 1 обозначено железо, а номерами 2, 3 и т.д. – растворенные в жидком железе неметаллы.

Применение формулы (1.15) к растворам неметаллов в жидком железе показало, что в ряде случаев они вполне удовлетворительно воспроизводят результаты экспериментальных измерений. Однако при повышенных концентрациях примесей возможны существенные отклонения расчетных величин от опытных [58, 43].

В работе [42] аналогичные принципы были использованы для случая, когда частицы неметаллов растворяются в смешанном растворителе, включающем близкие по свойствам компоненты. Применение полученных формул показало [61] удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных [62,63] данных.

Учет концентрационной зависимости энергии взаимодействия произведен в работе [43], что позволило корректно отобразить экспериментальные данные [64]. В этой же работе [43] получены выражения для коэффициентов активностей компонентов тройного расплава с учетом зависимости энергии взаимодействия от температуры и влияния ближнего порядка на термодинамические свойства раствора. Одновременный учет всех перечисленных факторов приводит к весьма громоздким выражениям для коэффициентов активности.

1.2.9. Модель регулярных ионных растворов

Основным положением модели является то, что нарушение аддитивности энергии в ионных растворах вызывается взаимным влиянием катионов на энергии связей их с анионами, а неидеальная энтропия рассчитывается по Темкину (с выделением анионной и катионной подрешеток). Модель развита для растворов с общим ионом и имеет три уровня: без учета и с учетом ближнего порядка для ближайших соседей, а также с учетом ионов, не являющихся ближайшими соседями на термодинамические свойства растворов.

В металлургических расчетах применима модель растворов с общим анионом без учета ближнего порядка. В рамках этой модели выражение для коэффициента активности компонента раствора имеет вид [36]

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{i=1}^N Q_{ii} x_i - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N Q_{ij} x_i x_j, \quad (1.16)$$

где x_i – ионная доля катионов сорта i ; $Q_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}$ – параметр модели, энергия смешения; ε_{ij} – энергия связей катиона сорта i с ближайшими анионами, когда в следующем за ними катионном слое находятся только катионы сорта j . В общем случае $\varepsilon_{ij} \neq \varepsilon_{ji}$. К этому же результату приводит и учет взаимодействия соседей второго порядка в нулевом приближении, и поэтому уравнение (1.16) называют уравнением нулевого приближения.

Учет ближнего порядка приводит к следующему выражению

$$\ln \gamma_i = \frac{z}{2} \ln \frac{\bar{X}_{ii}}{x_i^2}, \quad (1.17)$$

где z – координационное число; \bar{X}_{ij} – среднее число пар частиц сорта $i-j$, определяемое из системы уравнений

$$\bar{X}_{ii}\bar{X}_{jj} = \bar{X}_{ij}^2 \exp \frac{2Q_{ij}}{zRT}, \quad \sum_{j=1}^N \bar{X}_{ij} = x_i, \quad \bar{X}_{ij} = \bar{X}_{ji}. \quad (1.18)$$

Учет влияния ионов, не являющихся ближайшими соседями в первом приближении (учет только парных взаимодействий), приводит к аналогичному виду зависимости:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^2 z(r) \ln \frac{\bar{X}_{ii}(r)}{x_i^2}, \quad (1.19)$$

где $z(1)$ и $z(2)$ – координационные числа 1-й и 2-й координационных сфер; величины $\bar{X}_{ij}(r)$ рассчитываются из (1.18) с конкретным значением энергии смещения Q_{ij} .

1.2.10. Модель раствора как фазы, имеющей коллективную электронную систему (МКЭ)

Особенность данной модели заключается в том, что термодинамические функции определяются через статистику состояний фазы, возникающих при взаимных перестановках атомов, а не путем подсчета парных связей, как обычно [65].

Специфика шлаковых систем состоит в значительном вкладе электронной составляющей в парциальные термодинамические функции фазы. Согласно адиабатическому приближению Борна-Оппенгеймера [66] энтропию фазы можно представить в виде суммы электронной и ядерной составляющих:

$$S = S_{яд} + S_{эл}. \quad (1.20)$$

Из-за значительного различия масс электронов и ядер движение электронов в поле атомных ядер носит ярко выраженный квантовый характер, при этом электронный вклад в интегральные функции оказывается небольшим даже у металлов, и при расчетах электронным членом часто пренебрегают. Большинство задач термодинамики связано с использованием не интегральных, а парциальных функций (активности, химические потенциалы), причем парциальные функции характеризуют не абсолютную величину того или иного вклада, а скорость его концентрационного изменения:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = \bar{H}_i - T\bar{S}_{i,яд} - T \left(\frac{\partial S_{i,эл}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}. \quad (1.21)$$

Последний член в выражении (1.21) может быть представлен в виде [67]:

$$-T \frac{\partial S_{i,эл}}{\partial n_i} = -T \left(\frac{\partial S_{i,эл}}{\partial n_e} \right)_{P,T,n_j} \left(\frac{\partial n_e}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu v_i, \quad (1.22)$$

где μ – парциальная свободная энергия электронов (уровень Ферми); v_i – валентность или, точнее, степень окисления элемента i в фазе (среднее число электронов, отдаваемое атомом i при введении его в фазу):

$$v_i = \frac{\partial n_e}{\partial n_i} = Z_i - \frac{1}{n_i} \int_0^\infty N_i(E) f(E) dE, \quad (1.23)$$

Z_i – полное число электронов в свободном атоме i ; $N_i(E)$ – плотность состояний, связанных с атомами сорта i в фазе; $f(E)$ – функция Ферми-Дирака.

Из физики твердого тела известно, что концентрация свободных электронов, а значит и электронный вклад в термодинамические функции, весьма чувствительны к малым изменениям состава фазы, причем эта чувствительность тем выше, чем меньше концентрация свободных электронов в фазе. Электронный вклад в парциальные функции полупроводниковых фаз и, особенно, изоляторов оказывается не только значительным, но и преобладающим.

Выражение для химического потенциала элемента в оксидной фазе $\mu_{(i)}$ имеет вид

$$\mu_{(i)} = \mu_{(i)}^\circ + RT \ln x_{(i)} \gamma_{(i)} + v_i \mu. \quad (1.24)$$

Величина $\gamma_{(i)}$ определяется выражением

$$\ln \gamma_{(i)} = -\frac{\kappa_i}{RT} - \frac{\Pi}{RT} \ln \frac{\Pi}{e\kappa_i} - \ln \sum_{j=1}^k x_{(j)} e_{ij} - \sum_{j=1}^k \frac{x_{(j)} e_{ij}}{\sum_{m=1}^k x_{(m)} e_{mj}} + 1, \quad (1.25)$$

где $x_{(i)}$ – мольная доля; k – число атомов разного сорта; $\Pi = \prod_{i=1}^k \kappa_i^{x_{(i)}}$; $e_{ij} = \exp(-\varepsilon_{ij}/RT)$ – фактор

Больцмана; $\varepsilon_{ij} = (\sqrt{\kappa_i} - \sqrt{\kappa_j})^2$ – энергия смешения; κ_i – параметр модели, атомный потенциал.

Для многих классов растворов энтальпийной частью свободной энергии (множитель Π) можно пренебречь [65], при этом формула (1.25) значительно упрощается, а точность расчетов остается достаточной для практических приложений.

Особенность шлаковых фаз состоит в том, что даже самым значительным изменениям химического потенциала (а также активности или парциального давления) одного из элементов в системе отвечает часто совершенно ничтожное изменение его общего содержания в конденсированной фазе (малые отклонения от стехиометрии), при этом ответственным за изменения активности оказывается лишь "электронный" член μV .

Традиционный выбор в качестве независимых компонентов солевых фаз не элементов, а химических соединений стехиометрического состава позволяет формально обойти вопрос об электронном вкладе, однако впоследствии его приходится учитывать косвенно – за счет дополнительных предположений о деталях внутреннего строения, механизма рассматриваемых явлений, формах существования компонентов и т.д.

В МКЭ в качестве компонентов принимаются элементы Периодической системы Менделеева, что соответствует первичной информации о составе фазы, резко упрощает и делает более строгим термодинамическое описание конденсированных фаз и равновесных систем; приводит к единому выбору компонентов металла и шлака; снимает необходимость записи предполагаемых реакций, протекающих между фазами; позволяет описывать активность элементов как с постоянной, так и переменной валентностью (нестехиометрия фаз); сводит условие существования термодинамического равновесия к виду:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots, \quad i = 1, \dots, k. \quad (1.26)$$

Известны также варианты МКЭ для описания металлической фазы [68], которые показали удовлетворительную адекватность экспериментальным данным.

1.2.11. Полимерная модель

В основе всех полимерных моделей лежит предположение о наличии элементарно-сеткообразователя в растворе, который рассматривается как совершенный ионный. Почти все модели пренебрегают взаимодействием катионной и анионной подрешеток и отличаются друг от друга построением анионной цепочки – от простой линейной цепи без разветвлений [69] до разветвленных сложных цепей и их изомерных форм [70]. Интересна модель нейтральных групп [71], в которой в отличие от всех полимерных моделей учитывается взаимодействие катионной и анионной подрешеток и зависимость константы полимеризации от длины цепи.

Рассмотрим модель В.К. Новикова [72], включающую в себя в качестве предельных и промежуточных случаев основные полимерные модели. Модель учитывает наличие кольцевых ионов, предполагая, что изомерные формы анионов отсутствуют. В основе модели лежит предположение о переменной средней функциональности мономера, которая изменяется от 2 в полностью деполимеризованном расплаве до 4 в чистом SiO_2 .

В рамках модели для бинарных систем выражение для активности оксидов MeO и SiO_2 имеет вид

$$a_{MeO} = N_1 = \frac{1 - N(3 - \alpha_{2,4})}{1 - N(2 - \alpha_{2,4})}, \quad a_{SiO_2} = K_n N_2 / N_1^2, \quad (1.27)$$

где N_1 , N_2 – ионные доли "свободных" ионов кислорода и мономера SiO_4^{4-} , соответственно; $\alpha_{2,4}$ – степень полимеризации, учитывающая наличие би- и тетрафункциональных групп в растворе; N – мольная доля SiO_2 .

Величина $\alpha_{2,4}$ связана с константой полимеризации K_n раствора уравнением

$$K_n = \frac{\alpha_{2,4} (1 - N(3 - 2\alpha_{2,4}))}{N(1 - \alpha_{2,4})^2}, \quad (1.28)$$

$$\frac{N_2}{(1-x)(1-y)} = 1 - N_1, \quad x = K_n \frac{N_2}{N_1}, \quad y = \frac{x^2}{N_2}. \quad (1.29)$$

Зная K_n , можно из уравнения (1.28) определить $\alpha_{2,4}$, а следовательно, и N_1 , а также N_2 из (1.29).

1.2.12. Квазихимическое приближение в модели строго регулярных растворов

В работе [31] рассматривается модель [73] применительно к системам с общим ионом. В основе модели лежит квазихимическое приближение (КХП). В отличие от модели РИР, в которой энергия связи катиона с анионами сильно зависит от следующего катионного слоя, в КХП – проводится усреднение связи всех катионов с анионами и поэтому $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ (ε_{ij} – энергия взаимодействия катионов сорта i с j). Кроме того, число пар на разных расстояниях подсчитывается независимо друг от друга, в то время как в модели РИР на заполнение мест во втором слое сильно влияет характер заполнения мест в первом.

Выражение для коэффициента активности:

$$RT \ln \gamma_i = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{N_r} z(r) \left[2 \ln \frac{X_i(r)}{x_i} + \frac{\varepsilon_{ii}(r)}{RT} \right]. \quad (1.30)$$

Здесь N_r – число рассматриваемых катионных сфер; $z(r)$ – число соседей на расстоянии r ; $X_i(r)$ определяются из условия

$$X_i(r) \sum_{j=1}^N X_j(r) \exp \frac{\varepsilon_{ij}(r)}{RT} = x_i, \quad i=1, N; \quad r=1, N_r, \quad (1.31)$$

а величины $\varepsilon_{ij}(r)$ удовлетворяют условию

$$\omega_{ij}(r) = \varepsilon_{ii}(r) + \varepsilon_{jj}(r) - 2\varepsilon_{ij}(r), \quad (1.32)$$

где $\omega_{ij}(r)$ – параметр модели, энергия взаимообмена катионов i и j на расстоянии r .

1.2.13. Метод параметров взаимодействия Вагнера

В принципе все соотношения для перечисленных выше моделей бинарных и тройных систем могут быть распространены и на многокомпонентные растворы, однако при этом получаются довольно громоздкие формулы, поэтому часто для представления концентрационной зависимости термодинамических функций в аналитическом виде предлагаются различные полиномы, так называемые "эмпирические" методы. Вид полинома, его степень, число и вид входящих в него коэффициентов, функциональный вид зависимостей могут быть любыми и выбираются исследователем произвольно. Объект исследования предполагается в виде "черного" ящика, что является первой и наиболее низшей ступенью исследования. Это Q-функция Редлиха-Кистера, разложение Маргулеса, Гуггенгейма, Джанза, Бонье, Крупковского, Вагнера, полиномы Лежандра и др.

Для построения статистических математических моделей в термодинамике многокомпонентных металлических растворов наиболее широкое распространение получил метод параметров взаимодействия, который был предложен К. Вагнером [74], а затем развит в работах [75-77]. Преимущества, которые выгодно отличают указанный метод (простота, математическая формализация и, главное, возможность накопления данных в виде ограниченного числа параметров взаимодействия) привели к тому, что подавляющее большинство экспериментальных исследований термодинамических свойств разбавленных растворов на основе Fe , Ni и некоторых других элементов представляются в терминах параметров взаимодействия Вагнера первого порядка, и этот метод фактически стал стандартом для накопления информации по разбавленным, а в ряде случаев и по концентрированным металлургическим расплавам. Параметры взаимодействия приводятся в многочисленных работах по разбавленным растворам, в том числе в обзорах [78-81].

В термодинамическом плане основу метода Вагнера составляет разложение соответствующей парциальной избыточной термодинамической функции смешения (ΔG_i^e , ΔH_i , ΔS_i^e) в степенной ряд Тейлора (Маклорена) по концентрациям компонентов и обратной температуре около точки, отвечающей чистому растворителю. Если за стандартное состояние принять чистый компонент i , то для избыточной свободной энергии, точнее для $\ln \gamma_i = \Delta G_i^e / RT$ при постоянных температуре и давлении получим:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=2}^n \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} x_j + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^n \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j^2} x_j^2 + \sum_{j=2}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j \partial x_k} x_j x_k + \dots \quad (1.33)$$

Входящие в уравнение частные производные называют параметрами взаимодействия и обозначают соответственно ε_i^j , ρ_i^j и $\rho_i^{j,k}$. С учётом этих обозначений выражение (1.33) преобразуется следующим образом:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^j x_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^j x_j^2 + \sum_{j=2}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \rho_i^{j,k} x_j x_k + \dots \quad (1.34)$$

Во многих случаях удобнее принять за стандартное состояние однопроцентный идеальный разбавленный раствор компонента i в растворителе 1. При этом разложение $\ln f_i = \Delta G_i^e / \ln 10 RT$ будет иметь вид:

$$\ln f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [j] + \sum_{j=2}^n r_i^j [j]^2 + \sum_{j=2}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n r_i^{j,k} [j][k] + \dots, \quad (1.35)$$

где e_i^j , r_i^j , $r_i^{j,k}$ – соответствующие частные производные десятичного логарифма коэффициента активности компонента i по массовым процентным концентрациям остальных растворённых веществ.

Между введёнными параметрами взаимодействия существуют определённые соотношения [79].

Для ΔH_i^e и ΔS_i^e можно записать формулы, аналогичные выражениям (1.34) и (1.35), однако вместо параметров ε , ρ , e , r они будут содержать η , λ , h , l и σ , π , s , p соответственно [79]. Между всеми параметрами имеются соотношения [79].

Не имеют теоретического обоснования и противоречат смыслу разложения функции в ряд попытки установления концентрационной зависимости параметров взаимодействия первого порядка в случаях, когда полином первой степени не может дать удовлетворительных результатов [82,83], равно как и попытки раздельного определения параметров взаимодействия первого порядка для разбавленных и насыщенных растворов [84,85].

Наиболее часто используют формулы Вагнера в виде ряда, в котором отброшены слагаемые выше первого порядка. В точке $x_r = 1$ (r – растворитель) параметры имеют строгий термодинамический смысл, а следовательно, единственное значение, к которому должны стремиться накапливаемые экспериментальные величины. Это и является основой для табулирования таких данных. Попытки сопоставления параметров взаимодействия, определённых в различных концентрационных интервалах или в различных сплавах термодинамически необоснованы и приводят, например, к неравенству параметров ε_i^j и ε_j^i и значительным (часто по порядку величины и знаку) расхождениям экспериментально найденных величин. Повышения точности расчета в интервале концентраций с использованием разложения Вагнера (как и любого другого ряда) можно добиться, если использовать параметры более высокого порядка, например второго, однако резкое увеличение необходимого количества параметров приводит к утрате основных достоинств метода. При определении параметров взаимодействия в том или ином достаточно широком концентрационном интервале параметры взаимодействия утрачивают свойства термодинамически обоснованных констант, становятся обычными коэффициентами полинома, характеризуют частный массив данных и должны приводиться с указанием интервала составов, при этом $\varepsilon_i^j \neq \varepsilon_j^i$. Табулирование таких данных утрачивает упомянутую выше строгую основу, на которой собственно базируется метод Вагнера.

В последнее время моделирование термодинамики шлаков поднялось на новый уровень, обусловленный общим развитием молекулярных и ионных моделей растворов и методов расчета фазовых равновесий, а также накоплением значительного экспериментального материала по термодинамическим свойствам шлаков. Ввиду специфических особенностей металлургических систем или из-за чрезмерно сложного и громоздкого математического аппарата не все модели из большого числа моделей теории растворов нашли себе практическое применение в термодинамических расчетах шлаковых систем и процессов межфазного распределения примесей. Сюда относятся прежде всего предназначен-

ные для расчета термодинамических свойств органических растворов групповые модели [86], модель ассоциированных молекулярных растворов, включающая в себя решеточные модели [87] и теорию ассоциативных равновесий [88]; для металлов – модель окруженного атома [89] и т.д. В металлургии же наибольшее распространение получили модели регулярных ионных растворов (РИР – модель В.А. Кожеурова, нулевое приближение), полимерных ионных растворов (ПМ), родственная модель ассоциированных растворов и модель коллективных электронов (МКЭ – модель А.Г.Пономаренко, упрощенный вариант).

Например, в работе [31] проведено сравнение моделей РИР [36], МКЭ [65], ПМ [72] между собой и с моделью, основанной на квазихимическом приближении строго регулярных растворов [73], с точки зрения точности описания экспериментальных характеристик в бинарных системах и оценки их пригодности для процессов рафинирования стали, однако его результаты недостаточно надежны из-за некорректного выбора экспериментальных данных для сравнения, в результате чего рассмотренные модели были поставлены в неравные условия.

Следует отметить необоснованность некоторых исходных положений теории ассоциированных растворов (метод кластерных компонентов, сиботаксическая теория) и полимерной модели. Принципиально в растворах возможны любые молекулярные формы, но на практике ограничиваются одним – двумя произвольными "соединениями", вид которых выбирается из условия наилучшего описания имеющихся экспериментальных данных. При этом каждому компоненту соответствуют свои формулы для расчета свойств, а добавление новых компонентов требует повторного определения всех параметров и вида ассоциатов. Поэтому последние модели могут лишь описывать уже изученные системы и непригодны для расчета свойств неизученных систем, тем более многокомпонентных. Фактически выбор "соединений", или любых других группировок атомов, как бы их не называли авторы, есть выбор составляющих единиц в тепловом движении, т.е. подбором таких соединений добиваются снижения конфигурационной энтропии смешения по сравнению с идеальной по наилучшему согласию с экспериментом. Кроме того, до сих пор нет прямого экспериментального доказательства существования в жидких фазах каких-либо соединений постоянного состава.

1.3. Цель исследования

Настоящая работа посвящена решению следующих задач:

1. Разработать формализованную модель систем металл-шлак и металл-шлак-газ с участием элементов постоянной и переменной валентности, учитывающую неидеальность конденсированных фаз;
2. Выбрать математически и термодинамически обоснованные выражения для расчета термодинамических характеристик компонентов (элементов) в металле и шлаке и сформулировать критерии такого отбора;
3. Разработать алгоритм анализа полученного решения для системы фаз сложного состава на устойчивость (стабильность);
4. Обосновать единственность решения, получаемого при моделировании плавки на ЭВМ и оценить его точность;
5. Разработать метод согласованного определения констант распределения элементов между металлом и шлаком по неполным массивам опытных данных;
6. Разработать способ статистической адаптации, т.е. определения поправок на неравновесность, кинетические и др. эффекты, прямо не учитываемые моделью;
7. Реализовать перечисленные выше пункты программно для больших, малых и микро-ЭВМ, используемых в промышленных АСУ.

Создание моделей фаз в задачи исследования не входило.

2. Анализ моделей фаз (уравнений состояния) системы металл-шлак

Модели конденсированных фаз являются наименее разработанным и наиболее уязвимым местом всех термодинамических расчетов реальных металлургических систем. Известные модели металлургических и шлаковых растворов не всегда обеспечены численными значениями параметров, не определены границы их применимости, что часто затрудняет их использование даже для грубых априорных оценок. При попытке построения наиболее общей непротиворечивой модели системы металл-шлак-газ кроме адекватности имеющимся экспериментальным данным необходимо, чтобы каждое из используемых уравнений удовлетворяло ряду общих требований термодинамики растворов (фундаментальное уравнение Гиббса, предельные законы и др.). Кроме того, модели фаз, независимо от способа их получения, являются аппроксимирующими функциями, что налагает на них ряд специфических требований с точки зрения возможности и корректности их математических преобразований. И, наконец, поскольку эти уравнения используются для описания системы фаз, на них должны распространяться дополнительные требования, налагаемые этой системой, такие как выбор компонентов, устойчивость во всей области изменения параметров и др.

2.1. Основные требования к моделям уравнений состояния фаз

Как отмечалось, основой физико-химического описания металлургических процессов являются выражения для термодинамических функций рассматриваемых фаз (уравнения состояния). Одним из таких выражений, которое часто используется в расчетах, является зависимость активности и коэффициента активности компонента фазы от ее состава.

Здесь необходимо провести четкое разграничение между строгим термодинамическим формализмом, рассматривающим абсолютное уравнение состояния – с одной стороны и его приложениями, основанными на использовании тех или иных приближенных зависимостей (моделей) – с другой стороны.

Классическая, или феноменологическая термодинамика является дедуктивной наукой и базируется на нескольких постулатах (началах), из которых чисто математически выводятся фундаментальные соотношения, такие, как правило фаз, уравнение Гиббса-Дюгема и др.

Кроме того, известен ряд эмпирических соотношений, с той или иной точностью выполняющихся для определенных классов растворов. Поэтому в термодинамике различают два типа зависимостей: точные (теоретические, фундаментальные, основные) и приближенные (экспериментальные, эмпирические). Первые получают строго теоретически как следствие исходных постулатов, и они выполняются абсолютно точно для любых фаз и систем при любых внешних условиях. Ко вторым относятся приближенные зависимости, полученные из экспериментальных данных, или из фундаментальных, но с привлечением каких-либо априорных (с точки зрения термодинамики) сведений о внутреннем строении вещества и т.д., и не имеющие строго теоретического обоснования.

Несмотря на то, что некоторые эмпирические зависимости могут достаточно точно описывать свойства реальных фаз, между ними и теоретическими соотношениями имеется качественное различие в отношении возможности и корректности математических преобразований. Если в результате дифференцирования, интегрирования и любых других математических преобразований точных зависимостей получаются также точные зависимости, то выводы из математических преобразований приближенных законов могут быть некорректными, и их соответствие действительности нуждается в дополнительном (теоретическом или экспериментальном) доказательстве.

Термодинамика постулирует сам факт существования уравнения состояния, например, в виде

$$G = G(P, V, T, N_1, N_2, \dots, N_k), \quad (2.1)$$

где G – интегральная функция. При описании химических равновесий используются производные функции (2.1). Каждая конкретная система имеет свое, особое уравнение состояния (в противном случае системы были бы термодинамически неразличимы). Простейшей термодинамической системой является фаза.

Не конкретизируя вида уравнения (2.1) можно сделать ряд общих выводов, относящихся ко всем системам, для которых справедливы законы термодинамики. Такой анализ является предметом собственно термодинамики (или формальной термодинамики) и заключается в отыскании строгих математических следствий из основных постулатов.

Более конкретный анализ требует введения вместо (2.1) тех или иных моделей реальных систем, достаточно точно (с точки зрения решаемой задачи) описывающих ее свойства и которые лишь приближенно характеризуют фазу.

Принципиальный момент состоит в том, что с введением моделей термодинамический анализ утрачивает математическую общность. Строгие математические преобразования модели могут приводить к резкому противоречию с опытом. Модели всегда являются приближенными математическими зависимостями и корректное их использование требует особого подхода.

Все уравнения состояния, используемые для описания термодинамических свойств реальных фаз, являются моделями и после подбора (статистического определения) численных значений коэффициентов становятся аппроксимирующими уравнениями. Такие модели и соответствующие им аппроксимирующие уравнения точно описывают некоторые гипотетические фазы, отвечающие определенным структурным или другим представлениям, которыми задаются при составлении модели. Иными словами, модель уравнения состояния является абсолютно точной, но для некоторой гипотетической фазы. Например, идеальный (совершенный) раствор строго описывается уравнением $G^m = RT \sum n_i \ln x_i$. Поведение реальных фаз более или менее точно согласуется с выбранной моделью (т.е. с соответствующей гипотетической фазой), что и обуславливает большую или меньшую погрешность аппроксимации свойств.

Учесть в модели все тонкие эффекты межатомных взаимодействий невозможно, поэтому принципиально невозможно и получить абсолютно точное уравнение состояния даже простейшей фазы. Любая более точная модель есть лишь новое приближение к истинному уравнению состояния реальной фазы, которое недостижимо.

Из проведенных рассуждений следует, что любая, даже самая приближенная модель фазы, должна удовлетворять всем термодинамическим требованиям к уравнению состояния. Второй, не менее важный вывод заключается в том, что коэффициенты аппроксимирующих уравнений обоснованно могут быть использованы для описания лишь тех свойств, по массиву которых они были получены.

Если одно из термодинамических свойств фазы достаточно точно описывается определенными формулами, то математические преобразования аппроксимирующих выражений для этого свойства с целью описания других термодинамических свойств (хотя они и корректны с термодинамической точки зрения), могут привести к качественному отличию расчетных (с использованием тех же параметров) и экспериментальных данных, поскольку новое свойство уже может не описываться данной моделью (например, из-за сильного влияния на новое свойство тонких эффектов в реальной фазе, несущественных для описания старого свойства). Корректность такого переноса параметров, полученных при аппроксимации одних свойств, на уравнения для аппроксимации других, требует индивидуального доказательства и проверки в каждом конкретном случае (так называемые некорректно поставленные задачи). По этой причине, например, не всегда корректны оценки активностей по параметрам моделей, определяемым из интегральной энтальпии.

Третьим выводом из сказанного является аппроксимирующий характер всех без исключения моделей. Обычно уравнения состояния разделяют на два больших класса: "теоретические" и "статистические" (формальные). Теоретические модели обычно связывают с определенными модельными представлениями о структуре и свойствах фазы, а статистические – с математической статистикой и формальным разложением в ряд (Тейлора, Маклорена, Лагранжа, Чебышева, Редлиха-Кистера, Маргулеса и др.).

Такое деление нельзя назвать удачным. Любая теоретическая модель (кроме таких, которые выводят свойства из "первых принципов" и фундаментальных констант и которые здесь не рассматриваются) в действительности включает в себя эмпирические подгоночные параметры, которым приписывается определенный физический смысл. Обычно эти параметры, в соответствии со своим смыслом, не могут быть непосредственно вычислены или измерены из независимых экспериментов, а рассчитываются при обработке массива экспериментальных данных по бинарным или, реже, по многокомпонентным фазам. В тех редких случаях, когда непосредственное измерение или вычисление параметров теории в соответствии с их "физическим" смыслом все же возможно, теория чаще всего неработоспособна и позволяет делать лишь качественные оценки и выводы и для достижения приемлемой точности требует уточнения коэффициентов (эффективных параметров) по соответствующим экспериментальным данным. При статистической обработке методом наименьших квадратов (МНК) экспериментального массива эти эмпирические параметры становятся обычными подгоночными коэффициентами в аппроксимирующих формулах, ничем не отличаясь от параметров разложения этой же искомой функции в ряд. Очень часто эти параметры теряют всякий "физический" смысл, например, отрицательные ионные радиусы, дробный заряд ионов.

При описании термодинамических функций смешения расплавов бесполезно говорить о физическом смысле параметров, поскольку "наглядное" представление каких-либо коэффициентов вряд ли может соответствовать действительности. Единственным критерием соответствия теории практике (и косвенным подтверждением этого физического смысла принятой модели) может быть только описание экспериментальных данных значительно меньшим числом коэффициентов, которые необходимо определять из этого же эмпирического материала. Исключением являются коэффициенты, вычисляемые из "первых принципов" и фундаментальных констант. Чаще же всего возможности формул по описанию экспериментальных данных при одинаковом количестве независимых подгоночных коэффициентов отличаются друг от друга незначительно, и на первый план выходит простота и удобство расчетов.

Следовательно, с этой стороны значительных различий в рассмотренных группах моделей нет. Представляется целесообразным при классификации моделей уравнений состояния учесть, что к каждому свойству фазы термодинамика предъявляет специфические требования, которые должны выпол-

няться во всей области определения (p, T , состав) фазы. Это, например, непрерывность, дифференцируемость (для всех термодинамических функций), равенство нулю в точках чистых компонентов (для избыточных функций), уравнение Гиббса-Дюгема, законы Рауля и Генри, условие совместности (для активностей) и т.д.

В "теоретических" формулах, полученных, например, методами молекулярной статистики, эти условия обычно выполняются "а priori" при любых значениях эмпирических коэффициентов (внутри их области определения) и все перечисленные выше требования выполняются "автоматически". В противоположность последним формулы для аппроксимации термодинамических свойств разложением в ряд в большинстве случаев не обеспечивают выполнение указанных выше требований, и для их соблюдения приходится вводить дополнительные уравнения связи между коэффициентами полинома, что снижает количество независимых параметров модели и усложняет ее математический аппарат.

Кроме того, обобщение полиномов на случай многокомпонентных систем приводит к существенному росту числа параметров, что часто не позволяет рассчитать их из имеющихся экспериментальных данных и получить удовлетворительную точность аппроксимации. Получаемые при статистической обработке эмпирические коэффициенты часто коррелируют друг с другом, что также говорит об их избыточности.

Использование ЭВМ позволяет обойти многие сложности определения коэффициентов и использования их в расчетах, но требует значительных машинных ресурсов и не дает возможности делать какие – либо выводы о других свойствах системы на основе полученных результатов или прогнозировать их в неизученной области. Несмотря на большое прикладное значение, в научном плане такие модели мало дают для развития теории, поэтому, видимо, их роль в обобщении имеющихся и получении новых данных будет неуклонно снижаться.

К "строго теоретическим" моделям фазы следует, по-видимому, относить лишь те, которые рассчитывают ее свойства из первых принципов, не прибегая к прямой подгонке параметров по экспериментальным данным (или пользуются вычислением параметров по экспериментальным данным в единичных случаях).

Таким образом, полученные на основе каких-либо модельных представлений или формально выбранные выражения для термодинамических функций расплава не являются полностью произвольными. Соотношения общей термодинамики накладывают на них определенные ограничения, которые должны выполняться при любых значениях параметров фазы. Рассмотрим эти основные требования.

2.1.1. Общие термодинамические соотношения

Поскольку выбранные функции для описания термодинамических свойств расплавов должны удовлетворять фундаментальному уравнению Гиббса (или уравнению Гиббса-Дюгема в частном случае постоянства температуры и давления), то модель уравнения состояния должна представлять собой одну из характеристических функций состояния, т.е. интегральное свойство фазы. Кроме того, уравнение должно быть аналитическим, непрерывным и дифференцируемым (для анализа устойчивости фазы как минимум дважды) во всей области существования фазы.

Некорректность введения аппроксимирующих формул на уровне парциальных характеристик (а не интегральных с последующим дифференцированием) для многокомпонентных фаз определяется следующим обстоятельством. Парциальные характеристики являются частными производными интегральных по количеству молей компонентов фазы. Поэтому при выборе вида зависимости "парциальная характеристика – состав" необходимо учитывать, что должна существовать возможность нахождения зависимости интегрального свойства фазы от ее состава, т.е. выбранные аппроксимирующие зависимости будут корректными при соблюдении условий совместности (условий интегрируемости) [90], которые гарантируют, что дифференцирование двух или более уравнений $\bar{\Phi}_i = \bar{f}_i(x)$ приводит к совпадению производных высшего порядка от функции Φ :

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \bar{\Phi}_j}{\partial n_i}, \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, k; \quad i \neq j. \quad (2.2)$$

Если условия совместности (2.2) не выполняются при любых значениях независимых параметров во всей области определения фазы, то это говорит о внутренней противоречивости модели и приводит, например, к нарушению уравнения Гиббса-Дюгема.

В частности, разложение Вагнера, являясь аппроксимирующей функцией для коэффициентов активности, с полным основанием может использоваться для оценки активностей отдельных компонентов, однако использование метода Вагнера для получения общего уравнения состояния фазы термодинамически необоснованно, поскольку приводит к нарушению (2.2) и уравнения Гиббса-Дюгема.

Следующее требование не относится к числу термодинамических, однако представляет интерес для построения формализованных моделей уравнений состояния.

Для расчета отклонений от идеальности компонентов раствора часто применяют ТРР или метод Вагнера, основанные на разложении искомой функции в ряд. Увеличивая число членов ряда, этими способами можно получить сколь угодно высокую точность, но из-за резкого увеличения количества эмпирических "подгоночных" коэффициентов обычно ограничиваются одним – двумя членами разложения. Даже при этом формулы моделей имеют большое количество эмпирических коэффициентов, многие из которых часто неизвестны. В ТРР, например, многие из них принимаются равными нулю, а оставшихся оказывается достаточно для описания экспериментальных данных с максимально возможной точностью (в пределах погрешности эксперимента), что говорит о явной избыточности подобных формул.

Таким образом, требуется минимизировать количество параметров модели при сохранении удовлетворительной точности аппроксимации свойств. Этого можно достичь выбором уравнений с использованием атомных параметров, при этом каждому компоненту раствора в простейшем случае соответствует один постоянный коэффициент, не зависящий от состава и типа раствора, что очень удобно для оценки неидеальности растворов. Для формализации модели требуется также идентичность расчетных формул для всех компонентов фазы. На этом пути имеются значительные трудности, однако уже появились первые работы с такой идеологией, например, модель А.Г. Пономаренко [91,65].

2.1.2. Предельные законы

Если модель уравнения состояния представляется в виде функций смешения или парциальных свойств, то они должны обеспечивать определенные значения в точках чистых компонентов (например, нулевые для интегральных функций смешения).

Особенно наглядно необходимость учета этого требования проявляется при описании полиномом зависимости активности или коэффициента активности от состава, когда используемые уравнения чаще всего являются экстраполирующими формулами, "привязанными" лишь к одной точке (например, разложение Вагнера – к точке чистого растворителя). Вследствие этого погрешность аппроксимации термодинамического свойства резко возрастает (а часто катастрофически) при значительном удалении от этой точки. Необходимость "привязки" к краевым точкам, например, к точкам чистых компонентов, отмечал еще в 1930 г. Л.Д. Ландау [92].

Если формулы не обеспечивают такую "привязку" автоматически, то это приводит к потере независимости параметров, усложнению расчетных формул и математического аппарата при подборе параметров, однако эти трудности можно обойти, если использовать, например, ортогональные полиномы.

В литературе также встречаются и другие требования к виду моделей [34, 93-95], явно или неявно основанные на законах Рауля и Генри. Здесь следует сделать важное дополнение. Указанные законы не могут быть доказаны в рамках основных постулатов феноменологической термодинамики, поэтому делать из них общие выводы, касающиеся всех растворов по меньшей мере некорректно.

Так, на основании "определяющих" законов Рауля и Генри автор [95] делает вывод, что для любого компонента i в растворе существует некоторая конечная (не равная нулю) окрестность точек $x_i = 1$ и $x_i = 0$, в которых коэффициент активности этого компонента f_i остается строго постоянным, а зависимость коэффициента активности от состава $f_i = F(x_i)$ описывается на графике отрезками прямых линий. Таким образом, по мнению автора, любая формула для коэффициента активности компонента в расплаве должна давать строго горизонтальные участки в областях разбавленных и концентрированных растворов.

Полученный автором результат, равно как и утверждение, что законы Рауля и Генри выполняются точно в некоторой области концентраций, вызывают возражения принципиального характера, тем более что требованиям [95], предъявляемым к зависимости коэффициента активности от состава, не соответствует ни одна из известных в настоящее время теорий растворов.

Изучение разбавленных растворов является важным направлением физической химии, т.к. большинство растворов являются разбавленными по отношению к ряду растворенных веществ. В 1803 г. был выявлен закон Генри [96], а в 1887 – закон Рауля [97]. Понятие активности в те годы не использовали, и эти законы были получены в форме, неадекватной нашим сегодняшним представлениям, поэтому в литературе [34,93,95] даже современные версии исторических формулировок этих законов часто являются неточными и искажают их значение. Но эти законы лежат в основе теоретических описаний растворов и отвечающих им моделей, поэтому они и обсуждаются в дальнейшем.

Известно, что для растворов неэлектролитов, компоненты которых имеют одинаковые молекулярные формы в равновесных жидкой и газовой фазах, в области достаточно высоких концентраций одного из компонентов раствора давление пара этого компонента P_i прямо пропорционально его мольной доле в растворе x_i с коэффициентом P_i° (закон Рауля), т.е.

$$P_i = P_i^\circ x_i, \quad (2.3)$$

где P_i° – давление пара чистого компонента i над чистым жидким компонентом i .

Аналогично формулируется закон Генри: в области достаточно малых концентраций одного из компонентов раствора давление пара этого компонента P_i прямо пропорционально его мольной доле в растворе x_i с коэффициентом K_Γ , т.е.

$$P_i = K_\Gamma x_i, \quad (2.4)$$

где K_Γ – константа Генри.

Очевидно, что эта пропорциональность приближённая; другими словами, кривая парциального давления может быть заменена касательной к ней в точке бесконечного разбавления только в пределах разброса экспериментальных данных. То, что законы Рауля и Генри относятся к предельным значениям производных, может показаться очевидным. Очевидность этого будет более понятна из дальнейшего.

Законы Рауля и Генри получены экспериментально и выполняются для реальных растворов приближенно. Точность, с которой растворы следуют этим законам, зависит от вида компонентов системы и концентрационного интервала. В любом случае точность эксперимента всегда ограничена, поэтому доказать экспериментально точное выполнение законов Рауля и Генри невозможно (даже в ограниченном диапазоне концентраций), и требовать от всех растворов строгого выполнения этих законов нет никаких оснований.

Ошибка автора [95] заключается в том, что он абсолютизирует приближенные законы Рауля и Генри и записывает их в виде строгого равенства. В действительности из того, что зависимость активности от концентрации в разбавленном растворе близка к прямолинейной, не следует постоянства коэффициента активности в этой области.

Законы Рауля и Генри в виде (2.3)-(2.4) утверждают лишь то, что экспериментальная зависимость активности компонента в растворе при его концентрации $x_i \rightarrow 0$ или $x_i \rightarrow 1$ может быть аппроксимирована отрезками прямых линий, а вовсе не о строгой прямолинейной зависимости "активность – состав" или постоянстве коэффициентов активности в этих областях, поэтому говорить о строгом выполнении этих законов в конечном диапазоне концентраций и записывать их в виде строгих термодинамических равенств нет никаких оснований.

Строго говоря, законы Рауля и Генри точно выполняются лишь в точках $x_i = 0$ или $x_i = 1$ и являются предельными, т.е. строгая математическая запись этих законов имеет дифференциальный вид [98]:

$$\left. \frac{dP_i}{dx_i} \right|_{x_i=1} = P_i^\circ, \quad 0 < P_i^\circ < \infty, \quad (2.5)$$

$$\left. \frac{dP_i}{dx_i} \right|_{x_i=0} = K_\Gamma, \quad 0 < K_\Gamma < \infty. \quad (2.6)$$

Очевидно, что для термодинамического анализа могут быть использованы законы Рауля и Генри только в предельном (2.5)-(2.6) виде, которые записаны (и выполняются на практике) в виде точного, а не приближенного равенства. Аналогично можно сформулировать эти законы в терминах активности, если ввести дополнительное предположение, касающееся разбавленных растворов, учитывая строение вещества и привлекая имеющиеся экспериментальные данные.

Рассмотрим двухкомпонентную жидкую фазу $A-B$. Т.к. речь идет о растворах, то можно исключить из рассмотрения нереальный, по крайней мере для высокотемпературных систем, случай абсолютной нерастворимости компонента B в жидком компоненте A или образование абсолютно недиссоциирующего соединения $A_m B_n$, тогда в точке $x_B = 0$

$$0 < \left. \frac{da_B}{dx_B} \right|_{x_B=0} < \infty. \quad (2.7)$$

Нулевая величина производной соответствует случаю недиссоциирующего соединения в системе, а бесконечно большая – абсолютной нерастворимости.

Из определения коэффициента активности и правила Лопиталья для раскрытия неопределённости следует, что

$$\left. \frac{da_B}{dx_B} \right|_{x_B=0} = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{a_B}{x_B} = \lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_B = \gamma_B^\circ, \quad (2.8)$$

где γ_B° – коэффициент активности компонента B при бесконечном разбавлении в компоненте A – конечная величина, не равная нулю.

Таким образом, в рамках использованного предположения о конечной растворимости закон Генри можно отнести к числу общих требований к термодинамическим моделям растворов.

Для доказательства закона Рауля запишем уравнение Гиббса-Дюгема [35] для системы $A - B$:

$$x_A \frac{d \ln a_A}{d \ln x_A} + x_B \frac{d \ln a_B}{d \ln x_A} = 0. \quad (2.9)$$

Учтём в правой части, что $d \ln y = dy/y$ и рассмотрим (2.9) при $x_B \rightarrow 0$ и $x_A \rightarrow 1$:

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} x_A \lim_{x_A \rightarrow 1} \frac{d \ln a_A}{dx_A} = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{x_B}{a_B} \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{da_B}{dx_B}, \quad (2.10)$$

тогда правая часть тождественно равна единице (например, из (2.8)), поэтому

$$\left. \frac{d \ln a_A}{dx_A} \right|_{x_A=1} = 1, \quad (2.11)$$

или, иначе,

$$\left. \frac{da_A}{dx_A} \right|_{x_A=1} = a_A \Big|_{x_A=1}. \quad (2.12)$$

Если за стандарт выбран чистый компонент A , то (2.12) приобретает вид:

$$\left. \frac{da_A}{dx_A} \right|_{x_A=1} = 1. \quad (2.13)$$

Полученные уравнения (2.11)-(2.13) представляют собой идентичные формулировки закона Рауля в дифференциальной (предельной) форме.

Аналогично можно получить закон Рауля для парциального давления в идеальном газе.

Из изложенного следует соблюдение закона Рауля для одного компонента (A), если для другого (B) выполняется закон Генри; но можно показать [98], что обратное утверждение неверно, т.е. из выполнимости закона Рауля для компонента A не следует соблюдение закона Генри для компонента B (2.7), поскольку уравнение (2.11) условие необходимое, но не достаточное.

Полученные таким образом формулировки законов Рауля и Генри в дифференциальном виде (2.7) и (2.11) являются корректными с термодинамической и математической точки зрения, тогда в рамках использованного при доказательстве предположения о конечной растворимости предельную идеальность можно отнести к числу общих требований к термодинамическим моделям растворов.

Обычно приводимая в литературе [93] формула:

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{P(x)}{x} = P^\circ, \quad (2.14)$$

отражает лишь условие нормировки (при записи в терминах активности) и является тождеством. Действительно, в (2.14) можно подставить $x = 1$, вычислить левую часть и не записывать его в виде предела, поскольку $P(x)/x$ не является неопределенностью:

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{P(x)}{x} = \frac{\lim_{x \rightarrow 1} P(x)}{\lim_{x \rightarrow 1} x} = P(1) = P^\circ, \quad (2.15)$$

что естественно выполняется как тождество.

Как приближенные, так и предельные законы Рауля и Генри выполняются лишь в тех системах, где компоненты расплава независимы и одинаково выбраны в растворе и в газовой фазе [44] (например, если в качестве компонентов выбраны элементы Периодической системы Менделеева). Эмпирический характер этих законов подтверждает и тот факт, что при выборе для различных фаз в качестве компонентов системы различных соединений одних и тех же элементов законы Рауля и Генри, строго говоря, не выполняются ни в приближенном, ни в предельном виде, например в системах $K - KCl$, $Ca - CaF_2$, $Ti - TiO_2$ и др. (см. рис. 2.1). В точке, соответствующей "чистому" соединению $A_m B_n$, ак-

тивность компонента A и его парциальное давление не могут быть равными нулю из-за конечной диссоциации соединения $A_m B_n$. Следовательно, в этой точке

$$\lim_{x_A \rightarrow 0} \gamma_A = \lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{a_A}{x_A} = +\infty, \quad (2.16)$$

т.е. закон Генри не выполняется (можно показать, что и закон Рауля тоже). Практически значение P_A при $x_A = 0$ достаточно мало для малодиссоциирующих соединений, что и вводит исследователей в заблуждение относительно выполнимости законов Рауля и Генри. Выбор элементов Периодической системы в качестве компонентов устраняет этот недостаток.

Аналогичная ситуация наблюдается в законе квадратного корня (Сивертса) при растворении двухатомных газов в металле, когда закон Генри не выполняется из-за выбора в качестве компонентов растворителя и двухатомного газа (при этом $\gamma_G^\circ = 0$) [98].

Что же касается наличия на зависимости "активность-состав" точек перегиба [93], то это необходимое, но не достаточное условие выполнения законов Рауля и Генри. Легко привести пример такой зависимости с точками перегиба, которая не удовлетворяет этим законам (см. рис.2.2). Таким образом, условие наличия точек перегиба лишь следует из законов Рауля и Генри (что показано в [93]), но не заменяет их самих.

Известен также "закон граничной регулярности", доказанный строго термодинамически в [34], который, по словам автора, "обобщает законы Рауля и Генри, но действует в более широком диапазоне". Уже из последнего выражения следует, что такого закона не существует, а, тем более, не существует его строго термодинамического доказательства. В действительности автором допущены грубые ошибки при математических преобразованиях, сводящие на нет полученный результат. Корректно выполненные преобразования автора приводят лишь к известному уравнению Гиббса-Дюгема.

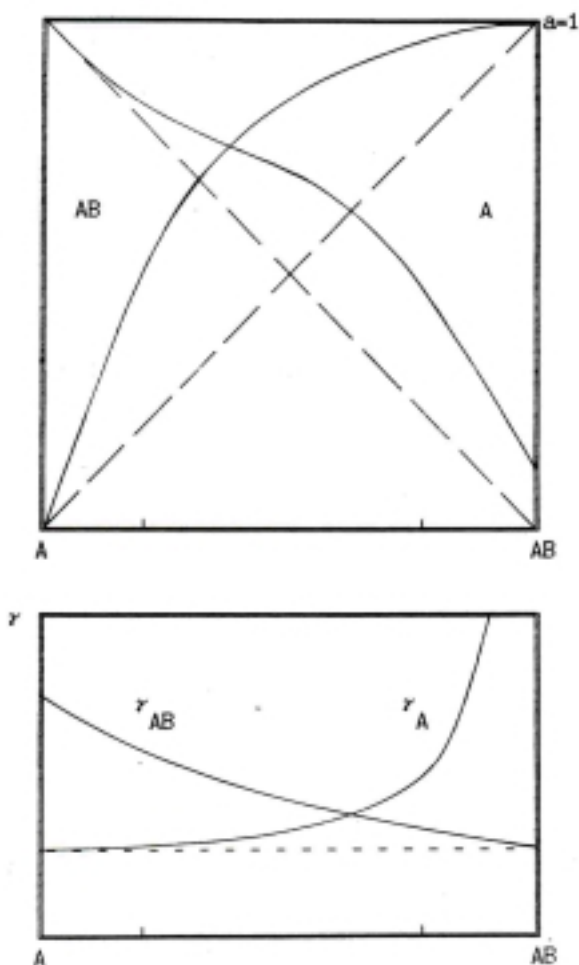


Рис.2.1. Выбор компонентов расплава.

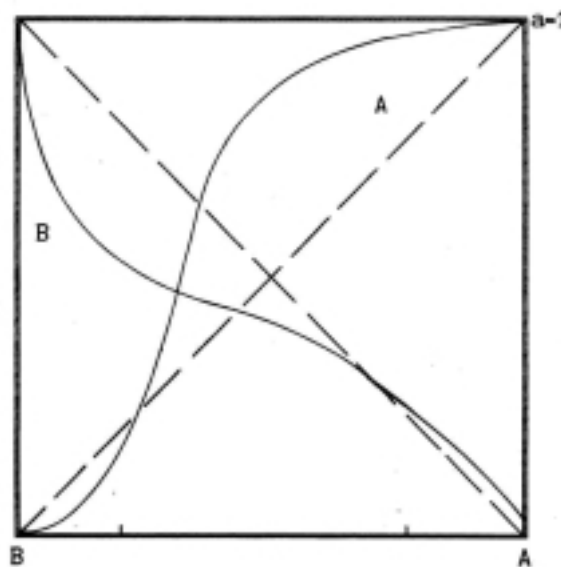


Рис.2.2. Условие наличия точек перегиба.

2.1.3. Термодинамическая устойчивость

Уравнения состояния при определенных значениях параметров должны описывать метастабильные (переохлажденные, пересыщенные и др.) фазы. Поэтому предлагаемый в [99] способ построения моделей, при котором автоматически соблюдается условие $a_i < 1$, т.е.

$$\ln \gamma_i < -\ln x_i, \quad (2.17)$$

не вытекает из общих положений термодинамики, поскольку требование (2.17) должно выполняться для стабильной фазы. В случае же нестабильной (метастабильной) фазы или расплава с расслаиванием, предсказываемая уравнением активность компонента может иметь немонотонную зависимость от состава и превышать единицу. После учета расслаивания в расплаве и нахождения составов сосуществующих растворов активность любого компонента приобретает неубывающую зависимость от его концентрации и ограниченность по величине $a_i < 1$ ($a_i = 1$ только при $x_i = 1$), как показано на рис.2.3.

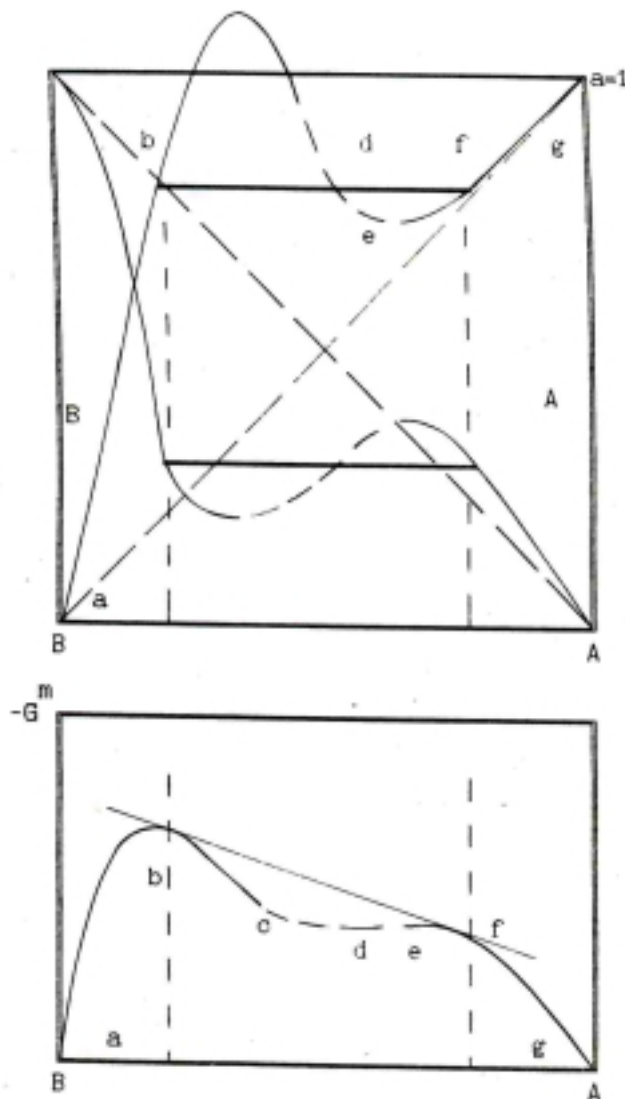


Рис.2.3. Анализ устойчивости расплава.

Таким образом, требованию (2.17) должны удовлетворять конечные результаты, т.е. активности в системе (линия $abdfg$) для модели стабильной фазы, а не уравнения для расчета термодинамических функций смешения (линия $abcdefg$). Если же учитывается условие (2.17), то заранее отбрасываются очень интересные и важные случаи расслаивающихся расплавов. Более того, на рис. 2.3 участки bc и ef не являются гипотетическими, они соответствуют метастабильному состоянию раствора и могут быть реализованы практически (аналогично перегретой жидкости, переохлажденному пару и пересыщенному раствору). Таким образом, устойчивость не относится к числу общих требований к уравнению состояния.

2.1.4. Температурная зависимость

Рассмотрим еще один аспект при выборе вида зависимости термодинамических свойств фазы от температуры. Если в модели имеются параметры, характеризующие отклонение системы от идеального поведения и необходимо учесть их температурную зависимость, то представляется целесообразным использовать выражения вида [100]:

$$A = \frac{A_1}{T} + \frac{A_2}{T^2}, \quad (2.18)$$

а не обычно используемые

$$A = A_0 + \frac{A_1}{T}, \quad (2.19)$$

$$A = A_0 + A_1 T. \quad (2.20)$$

Дело в том, что при увеличении температуры отклонения от идеальности уменьшаются, а в пределе система становится идеальной, чему соответствует $A = 0$. Такую температурную зависимость обеспечивает формула (2.18), в отличие от (2.19) и (2.20). Поэтому среди прочих двухчленных формул выражение (2.18) описывает температурный ход в наиболее широком диапазоне и более обоснована с термодинамической точки зрения.

Во многих случаях (например, при описании зависимости активности от температуры) нет необходимости определять физический смысл полученных параметров, как это делается в теориях регулярных и атермальных растворов.

В общем случае теории атермальных и регулярных растворов являются наглядными "качественными" моделями, в них заложена попытка разделить неидеальность на энтальпийную и энтропийную составляющие, что не имеет большого значения для практических расчетов, поскольку неважно, чем определяется зависимость избыточной энергии Гиббса от температуры: зависимостью теплоты смешения регулярного раствора от температуры, наличием избыточной энтропии смешения при постоянной энтальпии или тем и другим одновременно.

Так как неидеальность всегда зависит от температуры, то выбор регулярности или атермальности раствора есть лишь разные попытки интерпретировать эту зависимость не вводя дополнительных коэффициентов, что невозможно в общем случае.

Из третьего начала термодинамики известно, что энтропия любой фазы при температуре абсолютного нуля также равна нулю, поэтому имеются основания считать, что энтропия, предсказываемая моделью уравнения состояния фазы, должна снижаться при понижении температуры.

2.2. Выбор уравнений для описания металлической и шлаковой фазы

На основе рассмотренных требований были проанализированы известные модели фаз и сделан выбор уравнений для базовой модели плавки.

2.2.1. Модель металлической фазы

В настоящее время единственным широко доступным методом расчета активностей в металлической фазе, обеспеченным численными значениями параметров для большинства используемых в металлургии элементов является метод (разложение) Вагнера (п. 1.2.13), поэтому он был выбран в качестве базового метода для разрабатываемой модели системы металл-шлак.

Выше обсуждались преимущества и недостатки этого метода, однако главный недостаток разложения Вагнера, ограничивающий его использование в области концентрированных растворов состоит в том, что он дает принципиально неверный ход кривой активности в области высоких концентраций (не согласуется с уравнением Гиббса-Дюгема и не выходит на требуемый им закон Рауля в точке чистого растворенного вещества). Представление опытных данных в терминах разложения Вагнера в этой области теряет всякую основу и особо опасно для экстраполяции. Эта особенность разложения Вагнера связана с тем, что аппроксимирующая функция является точной лишь в одном конце концентрационного интервала.

Термодинамика позволяет обойти эту трудность, если точно определить второй конец концентрационной зависимости. Известно, что отношение коэффициентов активности вещества i в чистом веществе i и при его бесконечном разбавлении в растворителе j равно $\gamma_{i(j)}^{\circ}$. В случае выбора в качестве стандартных состояний чистых жидких компонентов это эквивалентно учету точки чистого вещества, в которой его активность равна единице.

Кроме того, в этой точке выполняется закон Рауля (2.11)-(2.13). Учет этих дополнительных термодинамических требований позволяет существенно повысить точность аппроксимации активностей степенным рядом. Однако в рамках разложения Вагнера сделать это не представляется возможным

из-за появления уравнений связи между параметрами взаимодействия, приводящих к чрезмерной сложности математического аппарата.

Недостаточность разложения Вагнера проявляется также в специальных приложениях термодинамики. Например, при моделировании металлических систем возникает необходимость проверки (анализа) раствора на термодинамическую устойчивость (отсутствие расслаивания). В таком анализе используется симметричная матрица вторых частных производных от энергии Гиббса по числам молей компонентов, причем из условия совместности (интегрируемости) [90] следует, что должны тождественно выполняться равенства:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}, \quad i, j = 1, 2, \dots, k. \quad (2.21)$$

При использовании разложения Вагнера первого порядка требование (2.21) не выполняется. Это означает, что не существует такого уравнения для энергии Гиббса фазы, частные производные которого совпадали бы с разложением Вагнера. Таким образом, изначально известна принципиальная невозможность точного описания экспериментальных данных указанной моделью. К такому же выводу приводит и нарушение уравнения Гиббса-Дюгема в этом методе. Эти несоответствия возникают из-за того, что разложение Вагнера вводится не на уровне интегральных характеристик с последующим дифференцированием (при этом требование (2.21) выполняется автоматически), а для парциальных свойств. В последнем случае соблюдение условия (2.21) требует дополнительной проверки.

Альтернативой методу Вагнера является теория субрегулярных растворов (ТСР) [49], позволяющая описывать экспериментальные данные с такой же точностью, поскольку разложение Вагнера 1-го порядка по количеству независимых коэффициентов $((k-1)(k+1)/2)$ сравнимо с ТСР $(k(k-1))$.

Выражение для избыточной мольной энергии Гиббса и коэффициентов активности в этом случае имеет вид (1.5)-(1.6), и его можно представить в виде ряда третьей степени. Более длинный ряд в ТСР (следовательно и более точный) по сравнению с разложением Вагнера объясняется тем, что метод Вагнера не включает термодинамических требований к уравнению состояния (см. п. 2.1.1-2.1.2). ТСР является одной из простейших моделей, удовлетворяющих указанным выше термодинамическим требованиям и обладает значительными преимуществами при описании многокомпонентных систем, однако не обеспечена численными значениями параметров.

Тем не менее, используя формулы ТСР можно "утилизировать" имеющиеся данные по параметрам взаимодействия для получения численных значений входящих в выражения (1.5)-(1.6) параметров ТСР. Рассматривая выражение (1.6) для бинарной системы $l-r$ и тройной $l-m-r$, где r – растворитель, можно перейти к параметрам взаимодействия Вагнера, продифференцировав (1.6) по мольной доле соответствующего компонента (с учетом $dx_r/dx_i = -1$):

$$RT \ln \gamma_{l(r)}^\circ = W_{lr}, \quad (2.22)$$

$$RT \varepsilon_{l(r)}^l = 2W_{rl} - 4W_{lr}, \quad (2.23)$$

$$RT \varepsilon_{l(r)}^m = [W_{ml} + W_{lm} - 3(W_{mr} + W_{lr}) + W_{rm} + W_{rl}] / 2. \quad (2.24)$$

Для систем $l-r$ возможно раздельное определение параметров W_{lr} и W_{rl} по уравнениям (2.22)-(2.23):

$$\left. \begin{aligned} W_{lr} &= RT \ln \gamma_{l(r)}^\circ, \\ W_{rl} &= \left(\varepsilon_{l(r)}^l + 4 \ln \gamma_{l(r)}^\circ \right) \frac{RT}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (2.25)$$

Если компонент l в чистом виде газ или неизвестно значение $\gamma_{l(r)}^\circ$ (раздельное определение параметров W_{lr} и W_{rl} невозможно), необходимо принять регулярное поведение компонентов в системе $l-r$, тогда $W_{lr} = W_{rl}$ и из (2.23) получаем

$$W_{lr} = W_{rl} = -\frac{RT}{2} \varepsilon_{l(r)}^l. \quad (2.26)$$

Для систем $l-m$ известен только один параметр – $\varepsilon_{l(r)}^m = \varepsilon_{m(r)}^l$, поэтому также необходимо принять регулярное поведение компонентов в системе $l-m$, тогда $W_{lm} = W_{ml}$ и из (2.24) получим

$$W_{lm} = W_{ml} = RT \varepsilon_{l(r)}^m + (3W_{mr} + 3W_{lr} - W_{rm} - W_{rl}) / 2. \quad (2.27)$$

Полученные таким образом параметры ТСР позволяют описывать металлические растворы во всем диапазоне составов, причем в области малых концентраций примесей уравнение (1.6) будет да-

вать результаты, совпадающие с формулой Вагнера, а при повышенных концентрациях примесей и в области чистых растворенных веществ формулу (1.6) можно более обоснованно использовать для оценочных расчетов коэффициентов активности даже при отсутствии экспериментальных данных. Существенно также подчеркнуть, что во всех приведенных формулах сохраняется возможность "утилизировать" численные значения параметров взаимодействия Вагнера.

В виде, представленном уравнениями (2.26)-(2.27), потенциальные возможности формулы ТСП (1.6) используются неполностью, однако имеется возможность при необходимости повысить точность, используя дополнительные параметры, при определении которых могут быть использованы предельные теплоты смешения $\Delta \bar{H}_i^\circ$, параметры Вагнера в растворах на основе других растворителей, константы распределения примесей в системе металл-газ и другие. При этом имеется возможность дополнительно уточнить экспериментальную информацию, накопленную в виде параметров Вагнера.

Использование ТСП с расчетом коэффициентов W по параметрам взаимодействия Вагнера [81] в термодинамической модели распределения элементов между металлом, шлаком и газовой фазой [21] позволяет получить более высокую корреляцию расчетных и экспериментальных данных во всей области составов. Предлагаемый метод используется в математической модели, входящей в автоматизированную систему управления выплавкой сложнелегированных сталей.

2.2.2. Модель шлаковой фазы

В соответствии с положениями, изложенными в п. 2.1.4, для расчёта активностей в шлаковой фазе предпочтительна модель, рассматривающая шлак как раствор, компонентами которого являются элементы Периодической системы и позволяющая вычислять их активности независимо. В некоторых частных случаях можно воспользоваться и любой другой моделью, рассчитывающей активности соединений в шлаке, учитывая следующее формальное уравнение:

$$a_{(A_mB_n)} = a_{(A)}^m a_{(B)}^n \quad (2.28)$$

В общем случае это уравнение может приводить к бессмысленным результатам. Например, если взять серу и кислород (валентности одного знака), то получим соединение SO_{-1} . Поэтому для построения модели системы металл-шлак был использован метод А.Г. Пономаренко (МКЭ, п. 1.2.10), который полностью обеспечен всеми необходимыми численными параметрами и позволяет рассчитывать активности компонентов шлаковой фазы, а также самым общим образом учитывает нестехиометричность всех фаз, причем в частных случаях незначительных отклонений от стехиометрии переходит в традиционные уравнения ЗДМ.

Важной характеристикой указанного метода является его общность и формальность, позволяющие получить результаты для всех элементов Периодической системы. Естественно, что такая общность приводит к некоторому снижению точности по сравнению с некоторыми другими моделями, требующими значительно больше подгоночных коэффициентов. Тем не менее, МКЭ наилучшим образом подходит для решения поставленной задачи.

2.2.3. Выбор стандартного состояния

Вопрос о стандартных состояниях не относится к области формальной термодинамики, однако играет в расчетах значительную роль.

Стандартное состояние компонента i – это его содержание в расплаве (в общем случае – состав фазы), при котором $\mu_i = \mu_i^\circ$, т. е. $a_i = 1$. Если рассматривать изолированную фазу, то единственное требование – одинаковое фазовое (например, агрегатное) состояние, т.к. если агрегатное состояние стандартной фазы отличается от рассматриваемого, то это уже другая фаза и прямое определение стандарта невозможно.

С точки зрения термодинамики, выбор стандартного состояния компонента i в фазе α преследует единственную цель: однозначно связать активность этого компонента и состав фазы хотя бы в одной точке или её окрестности при заданных T , P и единицах измерения концентраций компонентов, т.е. определить зависимость $\mu_i = f(T, P, \text{состав})$.

Основным способом является прямое указание стандартного состава этой фазы для компонента i (иначе, состава стандартной фазы, а в простейшем случае – содержания в растворителе данного компонента i), в которой активность компонента i принимается равной единице.

Второй, также широко применяемый, способ выбора стандартного состояния (косвенное указание стандарта) состоит в том, что активность компонента i принимается равной концентрации этого компонента в определённой точке или её окрестности, например, при бесконечном разбавлении в дру-

гом компоненте: $a_{[i]j} = [\%i]_j$ при $x_j \rightarrow 1$. Фактически, это выражение задаёт уравнение связи активности и концентрации компонента i в окрестности точки чистого растворителя j в виде $f_{[i]j}^\circ = 1$ или $da_{[i]}/d[\%i] = 1$ при $[\%i] = 0$. В этом случае стандартное состояние задается неявно, хотя состав стандартной фазы можно определить, зная зависимость $a_{[i]} = f([\%i])$. Для определения состава стандартной фазы иногда используют не реальную, а гипотетическую (идеальную или другую) фазу, тогда в рассмотренном выше примере стандартным составом является 1%-ный раствор компонента i в компоненте j при условии $f_i = f_i^\circ = const$ (идеальное поведение раствора).

Таким образом, в термодинамических расчетах используются два основных способа задания стандартного состояния: по стандартному составу фазы (обычно чистый компонент i или его насыщенный раствор), при котором $a_i = 1$, или по заданному коэффициенту активности в некоторой точке или её окрестности (обычно в бесконечно разбавленном растворе). Остальные способы на практике используются очень редко, например, $a_{[C]} = [\%C]$ в насыщенном растворе C в Fe . Кроме того, возможны различные единицы измерения концентрации, при этом величины коэффициентов активности будут различными. В дальнейшем будут использоваться атомные (мольные) доли элементов, а другие случаи будут оговариваться особо.

Вообще говоря, существование термодинамического равновесия в двух- и многофазных системах позволяет во многих случаях определять стандартное состояние элемента в одной фазе, задавая состав равновесной фазы. Так, например, для углерода в расплаве часто выбирается стандартное состояние углерода в форме графита. В этом случае для краткости опущена часть формулировки, не изменяющая количественных характеристик активности. Подразумевается в качестве стандартного состояния (т.е. когда $a_{[C]} = 1$) насыщенный раствор углерода в металле при равновесии с твердым графитом. Поэтому стандартное состояние углерода в форме твердого графита для углерода, растворённого в металле, также однозначно определяет связь активности с концентрацией (по равновесию) и может использоваться наравне с остальными.

В общем случае возможны любые варианты уравнений связи активности и концентрации. Описанные выше используются наиболее часто, хотя и не являются единственными. Кроме того, зная вид зависимости $a_i = f(x_i)$ для одного стандарта, всегда можно найти такую зависимость для любого другого стандарта.

Существование термодинамического равновесия позволяет значительно упростить и расширить возможности определения стандартного состояния. Рассмотрим равновесную с расплавом газовую фазу (для простоты примем её идеальной), тогда активность компонента i в расплаве можно выразить следующим образом:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{ст}}, \quad (2.29)$$

где $P_i, P_i^{ст}$ – парциальные давления компонента i над расплавом произвольного состава и над расплавом стандартного состава.

При такой интерпретации активности в качестве стандартного состояния может быть использована любая фаза, содержащая компонент i , при любой температуре и в произвольном агрегатном состоянии, даже если невозможно её непосредственное равновесное сосуществование с рассматриваемым расплавом.

Из формулы (2.29) следует, что активности, определённые при различных стандартных состояниях (для одного и того же элемента) прямо пропорциональны друг другу. В общем случае последнее утверждение неверно для коэффициентов активности, которые учитывают также "нефизичность" единиц измерения концентраций, поскольку из статистической термодинамики следуют только мольные доли, а остальные единицы получаются из них пересчетом, при этом они не пропорциональны мольным долям и коэффициенты активности должны это учитывать. Таким образом, коэффициенты активности имеют смысл только при указании единиц измерения концентраций.

2.2.4. О условиях корректного использования закона действующих масс

В термодинамике металлургических расплавов при расчёте равновесий с участием шлаковой фазы обычно исходят из уравнения предполагаемой реакции, или молекулярной схемы (МС), с последующей записью уравнения закона действующих масс (ЗДМ), например

$$m[A] + n[B] = (A_m B_n), \quad K = \frac{a_{(A_m B_n)}}{a_{[A]}^m a_{[B]}^n}. \quad (2.30)$$

Такое представление вызывает возражения принципиального характера.

Во-первых, записывая в шлаковой фазе соединение $A_m B_n$ мы тем самым постулируем форму существования элементов A и B в расплаве и определяем соответствующие структурные единицы в тепловом движении. Допущение о существовании соединений может быть оправдано при рассмотрении газовой фазы, однако сомнительно в случае твердых, а тем более высокотемпературных жидких растворов. До сих пор отсутствуют прямые экспериментальные доказательства наличия постоянных химических соединений в расплавах. Кроме того, все конденсированные фазы являются в общем случае нестехиометрическими, т.е. фазами переменного состава.

Во-вторых, зависимости, вытекающие из (2.30) не соответствуют действительности. Рассмотрим равновесные металл и шлак, в которых растворены малые количества элементов A и B . Поскольку в разбавленных растворах выполняется закон Генри, то из (2.30) получим:

$$\frac{x_{(A_m B_n)}}{x_{[A]}^m x_{[B]}^n} = const. \quad (2.31)$$

Если концентрацию компонента B поддерживать постоянной, то для разбавленного раствора из (2.31) следует, что

$$\frac{x_{(A)}}{x_{[A]}^m} = const, \quad (2.32)$$

т.е. степенная зависимость содержания компонента A в шлаке от концентрации этого компонента в металле.

Написав уравнение реакции в виде



получим совершенно иную, линейную зависимость:

$$\frac{x_{(A)}}{x_{[A]}} = const. \quad (2.34)$$

Опыт показывает, что всегда наблюдается именно линейная зависимость (2.34), т.е. справедливость уравнения (2.33). Однако, если проделать аналогичные рассуждения для второго компонента B , то уравнения (2.30)-(2.33) окажутся некорректными, а соответствовать действительному виду зависимости концентрации компонента B в шлаке от его содержания в металле будет формула соединения в шлаке $A_{m/n} B$.

Таким образом, в общем случае не существует такой формулы соединения A и B , и невозможно записать МС реакции равновесия с образованием соединения, которые бы соответствовали наблюдаемым в действительности результатам экспериментов и не нарушали законов разбавленных растворов.

Существует единственный способ корректно отобразить равновесие металл-шлак, если рассматривать шлак как расплав, состоящий из тех же компонентов, что и металл, т.е. в качестве структурных единиц шлака выбрать элементы Периодической системы. Тогда уравнение реакции будет иметь, например, следующий вид:

$$[A] = (A), \quad K_p = \frac{a_{(A)}}{a_{[A]}}. \quad (2.35)$$

Уравнение реакции (2.35) снимает многие противоречия, связанные с вопросом о существовании соединений в шлаке и, кроме того, значительно упрощает рассмотрение нестехиометрических фаз.

Вся экспериментальная информация, накопленная для традиционных уравнений (2.30) (константы равновесия, ΔG реакций и т.д.) легко может быть использована для уравнений вида (2.35).

Уравнения (2.30), (2.35) и выводы из них очень часто оказываются идентичными, поэтому в дальнейшем будут использоваться как (2.35), так и традиционные уравнения (2.30) с учётом положений, изложенных выше.

3. Термодинамическая модель плавки

Среди фундаментальных теоретических положений, которым должен следовать любой реальный процесс основными являются:

- закон сохранения материи;
- закон сохранения энергии;
- закономерности, касающиеся энтропии;
- кинетические закономерности.

Первый сводится к расчёту поэлементного материального баланса на каждом этапе процесса и является обязательным элементом всякой теоретической модели.

Законы, касающиеся энергии и энтропии, объединяет термодинамика, позволяющая использовать огромный арсенал фундаментальных констант и теоретических положений и на этой основе построить общее описание процесса в так называемом квазиравновесном приближении (как непрерывный ряд равновесных состояний).

При создании модели системы металл-шлак-газ были поставлены следующие задачи:

1. Разработать полностью формализованную и максимально общую модель, в предположении, что уравнения состояния фаз известны и полностью обеспечены численными параметрами.
2. Компромисс между точностью предсказаний и общностью модели решать за счет снижения точности и повышения общности.
3. Модель должна работать и с другими уравнениями состояния фаз.

3.1. Обоснование представления плавки моделью двухфазной закрытой системы металл-шлак

В процессе металлургического передела участвует множество фаз, такие как металл, шлак, газовая фаза, футеровка, неметаллические включения (НВ) и др. Все они взаимосвязаны и оказывают влияние друг на друга, однако в сталеплавильных процессах футеровка обычно не оказывает существенного влияния на химический состав металла, а количество НВ пренебрежимо мало, поэтому в разработанной модели, как и во многих других, рассматривается трёхфазная система металл-шлак-газ.

Основная масса реагирующих веществ сосредоточена в металлической и шлаковой фазах, поэтому термодинамической основой представленной модели является равновесие системы металл-шлак. Участие газовой фазы в сталеплавильном процессе происходит, в основном, во время продувки ванны газообразным кислородом (периоды расплавления и "кипения"), при этом по термодинамической оценке и прямым измерениям отходящие газы большей частью состоят из оксида и диоксида углерода, а переход в газовую фазу других компонентов стали несущественен [22], поэтому в предлагаемой модели состав газовой и других фаз определяется дополнительным расчетом с последующей коррекцией перераспределения масс между всеми фазами. В базовом варианте модели газовая фаза полагается состоящей только из CO и CO_2 . Указанная система считалась закрытой, влияние футеровки учитывалось введением в качестве исходного материала состава и количества расходуемых заправочных материалов.

3.2. Решение задачи расчета равновесных составов фаз из системы уравнений для химических потенциалов

Известно [101], что система находится в состоянии равновесия, если свободная энергия Гиббса системы при всех процессах, не нарушающих условия постоянства температуры, давления и числа молей компонентов, остается постоянной или возрастает, т.е.

$$\delta G|_{p,T,\bar{n}} \geq 0, \quad (3.1)$$

где G – энергия Гиббса системы; δ – бесконечно малая вариация системы; T, p – температура и давление в системе; \bar{n} – вектор чисел молей компонентов системы; k – число компонентов, причём знак равенства в (3.1) имеет место при протекании в системе обратимых процессов, а знак неравенства – при протекании в системе необратимых процессов.

Следовательно, состав равновесной системы \bar{x}^* находится минимизацией скалярной непрерывной функции $G(\bar{x})$ на многограннике ограничений M :

$$\bar{x}^* = \arg \min G(\bar{x}), \quad \bar{x} \in M. \quad (3.2)$$

где \bar{x} – обобщенный состав системы.

Для двухфазной системы металл-шлак выразим зависимость изобарно-изотермического потенциала системы G от её состава:

$$G(\bar{n}) = G_{\text{Шл}}(\bar{n}_{\text{Шл}}) + G_{\text{Ме}}(\bar{n}_{\text{Ме}}), \quad (3.3)$$

где $G_{\text{Шл}}$, $G_{\text{Ме}}$ – энергии Гиббса шлага и металла; $\bar{n}_{\text{Шл}}$, $\bar{n}_{\text{Ме}}$ – векторы составов шлага и металла в молях компонентов (компонентами металла и шлага считаются элементы Периодической системы).

Ограничения (уравнения материального баланса для закрытой двухфазной системы) запишем в виде:

$$\bar{n}_{\text{Шл}} + \bar{n}_{\text{Ме}} = \bar{n}. \quad (3.4)$$

Необходимым условием минимума функции (3.3) является равенство нулю всех её первых частных производных по независимым переменным [90]. Примем в качестве независимых переменных числа молей компонентов в металле $n_{[i]}$ и продифференцируем (3.3):

$$\frac{\partial G}{\partial n_{[i]}} = \frac{\partial G_{\text{Ме}}}{\partial n_{[i]}} + \frac{\partial G_{\text{Шл}}}{\partial n_{(i)}}. \quad (3.5)$$

По определению химический потенциал элемента μ_i в фазе есть частная производная энергии Гиббса фазы по количеству компонента i в данной фазе:

$$\mu_{[i]} = \frac{\partial G_{\text{Ме}}}{\partial n_{[i]}}, \quad \mu_{(i)} = \frac{\partial G_{\text{Шл}}}{\partial n_{(i)}}. \quad (3.6)$$

где $\mu_{[i]}$, $\mu_{(i)}$ – химические потенциалы элемента i в металле и в шлаке.

Приравняем частные производные (3.5) нулю:

$$\frac{\partial G_{\text{Ме}}}{\partial n_{[i]}} + \frac{\partial G_{\text{Шл}}}{\partial n_{[i]}} \frac{\partial n_{(i)}}{\partial n_{[i]}} = 0, \quad (3.7)$$

и подставим (3.6)

$$\mu_{[i]} + \mu_{(i)} \frac{\partial n_{(i)}}{\partial n_{[i]}} = 0. \quad (3.8)$$

Учтём, что из (3.4) $n_{[i]} + n_{(i)} = n_i$, т.е.

$$\frac{dn_{(i)}}{dn_{[i]}} = -1, \quad (3.9)$$

тогда условие минимума функции (3.3) получим подстановкой (3.9) в (3.8):

$$\mu_{[i]} = \mu_{(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) выражает известное условие равновесия Гиббса [101] в закрытой системе через химические потенциалы компонентов, а после соответствующих преобразований приводит к традиционным выражениям ЗДМ.

Если в некоторой точке \bar{x}^* выполняется необходимое условие (3.10) минимума функции (3.3), то достаточным условием минимума данной функции является положительная определённая квадратичная форма, матрица \mathbf{A} которой есть второй дифференциал функции G [90]:

$$\mathbf{A} = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{\bar{x}^*} > 0. \quad (3.11)$$

Подставив (3.3) и (3.9) в (3.11) можно показать [101], что указанное условие с необходимостью выполняется, если положительно определены матрицы вторых дифференциалов функций $G_{\text{Ме}}$ и $G_{\text{Шл}}$. Этого же требует и критерий устойчивости фазы к бесконечно малым изменениям состояния [101], который позволяет отличать реализуемые состояния фазы от нереализуемых (абсолютно неустойчивые фазы) и с необходимостью должен выполняться для любой стабильной или метастабильной фазы во всей области её существования (за исключением границ области существования фазы, где матрица вторых производных становится положительно полуопределённой):

$$\delta^2 G^{(f)} \Big|_{p,T} > 0, \quad (3.12)$$

где $G^{(f)}$ – изобарно-изотермический потенциал фазы f , или в виде матрицы:

$$\left[\frac{\partial^2 G^{(f)}}{\partial n_i \partial n_j} \right]_{p,T} > 0. \quad (3.13)$$

Таким образом, если выражения для изобарно-изотермических потенциалов рассматриваемых фаз в точке решения \bar{x}^* удовлетворяют критерию устойчивости (3.13), т.е. являются выпуклыми, то найденное из (3.10) решение есть координаты минимума энергии Гиббса системы и определяет равновесный состав системы (стабильный или метастабильный).

В общем случае все уравнения, описывающие экспериментальные данные по энергии Гиббса фазы, являются аппроксимирующими, и весьма вероятен случай, когда внутри области определения фазы могут наблюдаться не один, а несколько экстремумов энергии Гиббса системы, в том числе и несколько минимумов (экстремумы за пределами области определения должны быть сразу отброшены, как физически необоснованные). Такая ситуация говорит о том, что энергия Гиббса одной из фаз (или нескольких) имеет невыпуклые области с неопределённой или отрицательно определённой матрицей вторых производных (3.13) и нарушен критерий устойчивости данной фазы, т.е. исходные данные для вычислительного эксперимента некорректны. Такое уравнение состояния фазы формально описывает не одну, а две или несколько фаз (или расслаивающуюся фазу, что то же самое), области определения (т.е. области допустимых значений параметров – p, T , состав) которых не пересекаются. В этом случае необходимо уточнить уравнение состояния и (или) область определения данного уравнения, а если это невозможно, то экспертной оценкой определить наиболее достоверную (предпочтительную) фазу, т.е. однозначно связанные с ней границы допустимых изменений параметров фазы (p, T , состав), и таким образом отделить один единственный минимум функции G .

Наиболее корректен случай, когда выражения для энергии Гиббса фаз удовлетворяют критерию устойчивости (3.13) не только в точке решения \bar{x}^* , но и во всей области существования D рассматриваемых фаз (что обязательно для любой реальной фазы, стабильной или метастабильной) и $\bar{x}^* \in D$, тогда можно показать [101], что выражение (3.3) для энергии Гиббса системы также удовлетворяет критерию устойчивости системы (3.11), т.е. функция (3.3) является выпуклой во всей области определения, следовательно найденное решение является глобальным минимумом и единственно при заданном фазовом составе системы.

В любом из приведенных выше случаев вопрос о стабильности или метастабильности полученного решения может быть выяснен на основе сравнения экстремальных значений изобарно-изотермического потенциала системы при различных фазовых составах системы, и то не всегда однозначно. Это связано с тем, что каждое полученное состояние (решение), соответствующее минимуму энергии Гиббса, является физически возможным и может быть практически реализовано. С термодинамической точки зрения все решения равноправны и отличаются лишь большей или меньшей устойчивостью по отношению к конечным (прерывным) изменениям состояния, т.е. одно из них является наиболее устойчивым (стабильным), а остальные менее устойчивыми (метастабильными). Все метастабильные состояния при определённых внешних условиях (обычно кинетических) могут переходить в более устойчивые метастабильные состояния (с меньшим значением энергии Гиббса) вплоть до наиболее устойчивого стабильного состояния (с минимальным значением изобарно-изотермического потенциала). Ещё раз отметим, что вопрос о том, какое из этих возможных состояний будет реально соответствовать действительности, можно решить лишь комплексным анализом энергий Гиббса каждого состояния и кинетических условий образования фаз и перехода одних состояний в другие. Термодинамический анализ может сказать лишь о "предпочтительности" одних фазовых состояний перед другими.

Для решения вопроса об устойчивости фазы к бесконечно малым изменениям состояния (т.е. может ли вообще существовать данная фаза при указанном составе) в [101] критерий устойчивости (3.13) сформулирован в виде:

$$\left[\frac{\partial^2 g^{(f)}}{\partial x_i \partial x_j} \right] > 0, \tag{3.14}$$

где $i, j = 1, 2, \dots, k-1$ – индексы компонентов системы (за исключением растворителя k); $g^{(f)}$ – мольная энергия Гиббса фазы f ; x_i – мольная доля компонента i в фазе f .

Поскольку последовательность дифференцирования не влияет на величину второй частной производной, то матрицы (3.13) и (3.14) являются симметричными. Для того, чтобы действительная симметричная матрица $\mathbf{A} = [a_{ij}]$, элементами которой являются вторые производные функции, была положительно определена, необходимо и достаточно, чтобы каждый из определителей

$$a_{11}, \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \dots, \det [a_{ij}] \tag{3.15}$$

был положителен (т.е. должны быть положительны главные угловые миноры) [90]. Критерии (3.13)–(3.15) понадобятся нам в дальнейшем, при анализе на устойчивость уравнений состояния металла и шлака.

Рассмотрим критерий устойчивости (3.15) для матрицы (3.13). Прибавим к строке (k) матрицы (3.13) линейную комбинацию всех остальных ($k - 1$) строк с коэффициентами при каждой строке n_i/n_k ($i -$ номер строки). При этом положительная определённость матрицы (3.13) не изменится, поскольку определитель матрицы $\det [a_{ij}]$ при таком преобразовании остаётся постоянным [102], а все ведущие миноры это преобразование не затрагивает.

Тогда элементы последней строки a_{jk} матрицы $[a_{ij}]$ будут иметь вид:

$$a_{jk} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_k \partial n_j} + \sum_{i=1}^{k-1} \frac{n_i}{n_k} \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j}, \quad j = 1, 2, \dots, k. \quad (3.16)$$

Тогда

$$a_{jk} = \frac{n_k}{n_k} \frac{\partial^2 G}{\partial n_k \partial n_j} + \sum_{i=1}^{k-1} \frac{n_i}{n_k} \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{n_k} \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j}. \quad (3.17)$$

Учитывая (3.6) выразим частные производные следующим образом:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}, \quad (3.18)$$

тогда (3.17) представим в виде:

$$a_{jk} = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}. \quad (3.19)$$

Сумма в (3.19) по уравнению Гиббса-Дюгема равна нулю, поэтому

$$a_{jk} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, k. \quad (3.20)$$

Таким образом k -я строка (аналогично можно преобразовать и k -й столбец) состоит из нулевых элементов, поэтому

$$\det [a_{jk}] = 0. \quad (3.21)$$

Поскольку условие (3.21) выполняется при любом составе фазы и не накладывает ограничений на область её устойчивости, то при анализе критерия устойчивости (3.15) для матрицы (3.13) нет необходимости рассматривать величину определителя $\det [a_{ij}]$ и достаточно проверить положительную определённость матрицы порядка ($k - 1$) (без последней строки и последнего столбца):

$$[a_{ij}] > 0, \quad i, j = 1, 2, \dots, k. \quad (3.22)$$

Вообще говоря можно аналогичным путём показать, что при удалении из матрицы (3.13) одной любой строки и одноименного столбца (а не только последних) получается эквивалентная матрица с такой же областью положительной определённости.

В наиболее простом случае, для бинарной системы, критерий (3.14) сводится к условию

$$\left. \frac{\partial^2 g^{(f)}}{\partial x_1^2} \right|_{p,T} > 0, \quad (3.23)$$

или с учётом [101]:

$$\left. \frac{\partial \mu_1^{(f)}}{\partial x_1} \right|_{p,T} > 0. \quad (3.24)$$

Для многокомпонентных растворов проверка устойчивости значительно усложняется, например в случае идеального многокомпонентного раствора вторые частные производные имеют вид:

$$\frac{\partial^2 g^{\text{ид}}}{\partial x_i^2} = \frac{RT}{x_i} + \frac{RT}{x_k}, \quad \left. \frac{\partial^2 g^{\text{ид}}}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{i \neq j} = \frac{RT}{x_k}, \quad (3.25)$$

где $k -$ зависимый компонент (его концентрация находится из уравнения $\sum x_i = 1$). Тогда критерий устойчивости (3.14) запишем в виде:

$$\begin{bmatrix} \frac{RT}{x_1} + \frac{RT}{x_k} & \frac{RT}{x_k} & \dots & \frac{RT}{x_k} \\ \frac{RT}{x_k} & \frac{RT}{x_2} + \frac{RT}{x_k} & \dots & \frac{RT}{x_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{RT}{x_k} & \frac{RT}{x_k} & \dots & \frac{RT}{x_{k-1}} + \frac{RT}{x_k} \end{bmatrix} > 0. \quad (3.26)$$

Поскольку $R, T, x_i > 0$, то матрицу (3.26) можно представить в виде суммы диагональной матрицы с положительными элементами и матрицы с одинаковыми положительными элементами, поэтому неравенство (3.26) является истинным при любом составе идеальной фазы. Таким образом идеальная фаза всегда устойчива (стабильна или метастабильна).

Для большинства моделей, описывающих неидеальные многокомпонентные фазы аналитическая проверка невозможна, поэтому используются численные методы проверки положительной определённости матрицы вторых частных производных [102].

3.3. О взаимной согласованности констант распределения элементов в системе металл-шлак

Как было отмечено, в большинстве сталеплавильных процессов наблюдается стационарное состояние, которое хотя и не совпадает с равновесным, но находится достаточно близко к равновесию и следует термодинамическим соотношениям. При этом отклонения от равновесия могут быть учтены как кинетическими закономерностями, так и методами математической статистики. В рамках разрабатываемой термодинамической модели предпочтителен второй способ, как более простой и формализованный.

При необходимости учёт неравновесности производится обработкой ограниченного количества производственных данных с коррекцией заложенных в модель констант равновесия или определением поправок. Полученные таким образом константы или поправки характеризуют частный массив данных и включают в себя особенности агрегата, процесса, интенсивность перемешивания ванны и протекания реакций, неучтённое воздействие футеровки и другие факторы. Для повышения точности расчёта в модели плавки предусмотрена возможность постоянной корректировки этих констант по имеющимся экспериментальным данным, чем учитываются текущие изменения состояния агрегата и других условий.

В производственных условиях становится острым вопрос использования неполных данных и получения из них максимальной информации. При использовании констант МКЭ после обработки экспериментальных данных получается матрица констант $[\bar{K}_{i/lj}]$, которая несёт большую часть исходной информации, однако использовать её полностью не представляется возможным. Потеря информации связана с тем, что данные о распределении элементов $i - j$ содержатся не только в константе $\bar{K}_{i/lj}$, но и в константах $\bar{K}_{i/l}$ и $\bar{K}_{j/l}$, поскольку

$$K_{i/lj} = \frac{K_{i/l}}{K_{j/l}}, \quad i, j, l = 1, 2, \dots, n. \quad (3.27)$$

Уравнения (3.27) "автоматически" выполняются для любых констант, т.к.

$$\lg K_{i/lj} = \frac{1}{v_i} \lg l_i - \frac{1}{v_j} \lg l_j, \quad (3.28)$$

однако нарушаются при сравнении средних по массиву констант $\bar{K}_{i/lj}$ из-за некорректной статистической обработки.

Некорректность обычной статистической обработки состоит в том, что в матрице $[K_{i/lj}]$ отдельные константы являются зависимыми через соотношения (3.27). Достаточно выбрать $n - 1$ независимых констант, чтобы получить из них все остальные.

Соответствующим образом должна строиться статистическая обработка эксперимента при определении средних значений констант. Если данные полные, т.е. в каждом эксперименте известны значения всех переменных, то средние значения констант находятся традиционным способом. Ситуация усложняется при отсутствии некоторых переменных в отдельных точках. Так, например, если в ка-

честве независимых выбраны константы распределения по кислороду, то отсутствие анализа только кислорода делает невозможным использование этой точки для определения выбранных констант, хотя имеется полная информация о распределении всех остальных элементов. Эту информацию можно "утилизировать", воспользовавшись уравнениями (3.27) и (3.28), представив её в виде:

$$\lg K_{i/O} - \lg K_{j/O} = \frac{1}{v_i} \lg l_i - \frac{1}{v_j} \lg l_j, i, j \neq O. \quad (3.29)$$

Аналогичная ситуация наблюдается при любом выборе базовых констант. Константы распределения в этом случае находятся решением избыточной системы линейных уравнений вида (3.28) и (3.29):

$$K = (X^T X)^{-1} X^T F, \quad (3.30)$$

где K – вектор логарифмов искомых констант; X – матрица коэффициентов при константах в левых частях уравнений (3.28)-(3.29); F – вектор значений в правых частях этих уравнений.

Возможны любые варианты выбора базовых констант, однако в предлагаемой модели используются константы образования оксидов, имеющиеся данные о которых отличаются наибольшей надежностью, что и определило их выбор.

Аналогичным образом можно полностью утилизировать информацию в терминах традиционных констант равновесия ЗДМ, если в качестве искомых констант использовать следующие выражения:

$$\lg K_{Me}^* = \frac{1}{v_{Me}} \lg \frac{a_{(MeO_x)}}{a_{[Me]} a_{[O]}^x}, \quad (3.31)$$

тогда последние можно представить в виде

$$\lg K_{Me}^* = \frac{1}{v_{Me}} \lg l_{Me} - \frac{1}{v_O} \lg l_O - \frac{1}{v_{Me}} \lg a_{(MeO_x)}. \quad (3.32)$$

Введя переменную

$$Y_i = \frac{1}{v_i} (\lg l_i - \lg a_i^{ct}), \quad (3.33)$$

получаем уравнения, аналогичные (3.28)-(3.29):

$$\left. \begin{aligned} \lg K_i^* &= Y_i - Y_O, \\ \lg K_i^* - \lg K_j^* &= Y_i - Y_j. \end{aligned} \right\} \quad (3.34)$$

Имеется возможность и смешанного определения констант, в терминах ЗДМ для одних элементов и МКЭ для других.

Таким образом, при отсутствии некоторой части информации, оставшаяся не теряется, а полноценно используется для определения "эффективных" средних значений констант распределения элементов, что особенно актуально в условиях малых выборок, недостаточности и неполноты экспериментальных данных.

Адаптация констант не превращает модель в статистическую, поскольку в этой процедуре по заданному экспериментальному массиву данных вычисляется лишь минимально необходимое количество поправок (один параметр модели на элемент – меньше невозможно для независимой коррекции распределения). При этом качественная картина и взаимосвязи распределения элементов не изменяется, а уточняются лишь количественные значения этих величин, т.е. производится "нормировка", или "привязка" модели к конкретным технологическим условиям. За вид зависимости отвечают уравнения состояния, которые остаются термодинамическими и их параметры не корректируются.

Эффективность адаптации и предлагаемого метода расчета констант иллюстрирует табл.3.1. В ней приведены поправочные коэффициенты для равновесных констант распределения наиболее важных элементов в различные периоды плавки стали ШХ15 в ЭСПЦ-2 ЧМК. Во всех случаях адаптация проводилась по восьми плавкам, составы металла и шлака брались из заводского отчета, причем пробы отбирались на различных печах в произвольные периоды времени. Какого-либо подбора или коррекции экспериментальных данных не производилось.

Приведенные поправки характеризуют величину и знак отклонений от равновесия в ДСП в указанные периоды плавки, а также их доверительный интервал. Эти данные подтверждают систематический характер неравновесности, причем направление смещения равновесия соответствует процессам, протекающим в сталеплавильном агрегате.

Таблица 3.1. Адаптация констант распределения по экспериментальным данным при выплавке стали ШХ15 в ЭСПЦ-2 ЧМК.

Период	Элемент						К-во точек
	Fe	Si	Mn	P	S	Cr	
Окислительный	0.82	1.69	0.84	1.51	-1.66	1.14	8
	0.46	0.90	0.45	1.13	0.41	0.33	
Легирование	1.13	1.73	0.99	1.86	-2.19	1.24	8
	0.08	0.28	0.16	0.36	0.10	0.10	
Ковшевая проба	0.27	0.04	-0.06	0.11	-1.09	0.23	8
	0.06	0.13	0.11	0.18	0.18	0.07	

Примечание. Числитель – поправка к логарифму константы, знаменатель – доверительный интервал.

3.4. Общая структура модели

Таким образом, в общем виде модель системы металл-шлак-газ состоит из двух элементов. Первый исходит из условия равновесия Гиббса в терминах химических потенциалов

$$\mu_{[i]} = \mu_{(i)} = \mu_{\{i\}}, \quad (3.35)$$

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{p,T} \geq 0. \quad (3.36)$$

В выражения (3.35)-(3.36) входят рассмотренные ранее модели фаз (п. 1.2). В качестве базовых были использованы формулы ТСП (1.5)-(1.6) и МКЭ (1.24)-(1.25), однако описываемый алгоритм допускает их замену другими уравнениями состояния.

Вторым элементом являются законы сохранения (уравнения материального баланса и условие электронейтральности):

$$\sum_{\alpha} m_i^{\alpha} = m_i, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (3.37)$$

$$\sum_{i=1}^k \frac{m_i^{\alpha}}{M_i} \nu_i^{\alpha} = 0, \quad (3.38)$$

где α – индекс фазы; i – индекс компонента; m_i^{α} , M_i , ν_i^{α} – масса, молекулярная масса и валентность компонента i в фазе α .

На рис. 3.1 приведена общая иерархическая структура модели плавки, включающая рассмотренные выше пункты.

Проведенные выборочные расчёты по различным технологическим данным показали высокую эффективность такого подхода и достаточную для практического использования точность предсказания результатов процесса. В пользу выбранного метода говорит также низкое качество и немногочисленность кинетических характеристик, которые существенно зависят от условий протекания процесса и других особенностей технологии. Немаловажной характеристикой термодинамической модели является короткий и необязательный период "обучения", причём и без него модель работоспособна и позволяет получать, по крайней мере, оценочные результаты.

При анализе сталеплавильных процессов представляет интерес использование термодинамической модели для исследования кинетических закономерностей в условном времени. Если процесс лимитируется массопереносом, то такой подход позволяет разбить растворение добавляемых материалов на отдельные стадии и рассчитывать состояние системы в каждом из них.

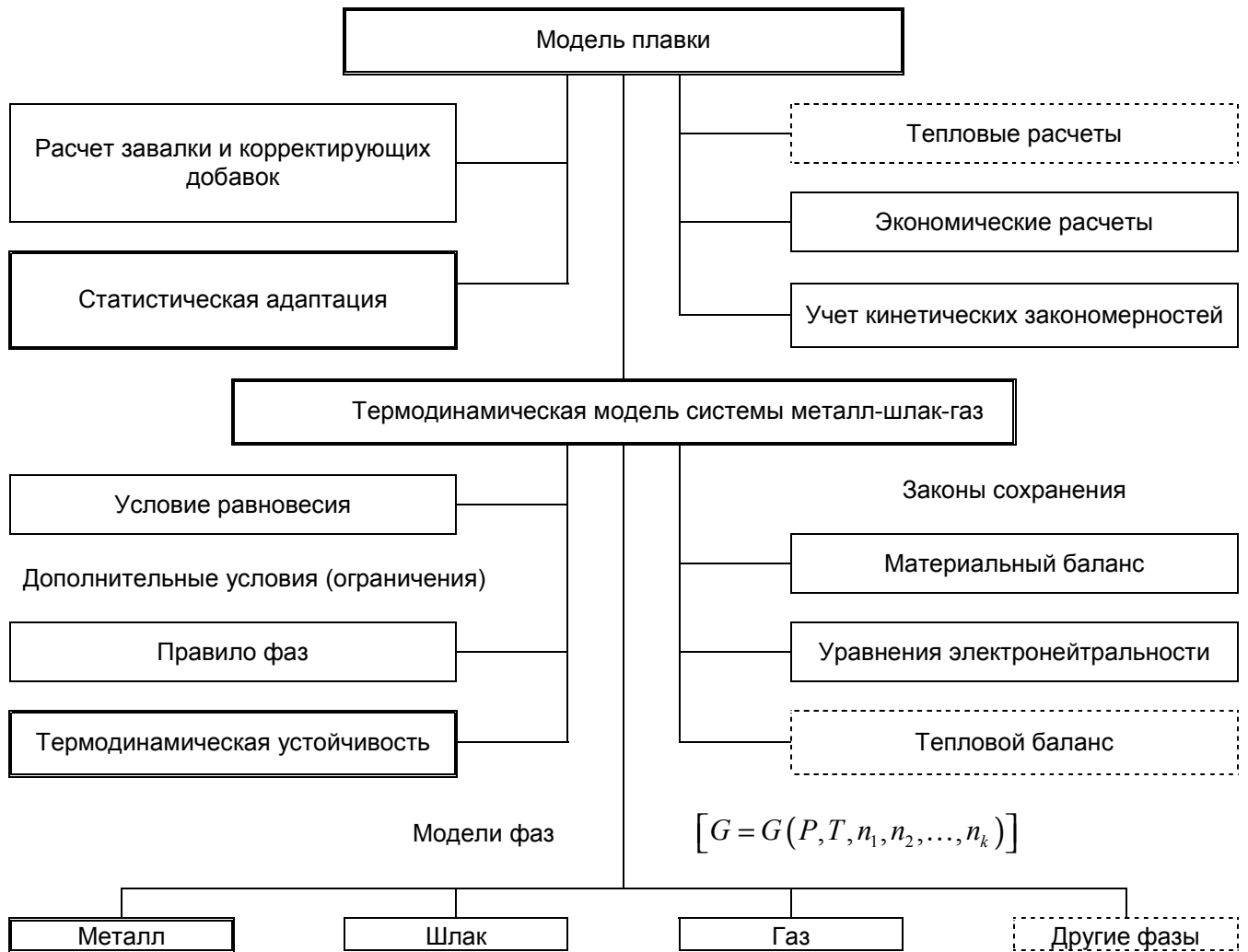


Рис. 3.1. Структура модели плавки.
 ===== – разработаны в настоящем исследовании;
 ----- – использованы известные разработки;
 - - - - - – отсутствует в существующей модели.

4. Алгоритм модели плавки стали

Если две или несколько фаз находятся в равновесии, то все элементы, образующие данную систему, содержатся в каждой из фаз. При этом для любого элемента должно выполняться условие равновесия Гиббса:

$$\mu_{[i]} = \mu_{(i)}. \quad (4.1)$$

Запишем выражения для химических потенциалов элемента i в металле и шлаке согласно [65]:

$$\mu_{[i]} = \mu_{[i]}^{\circ} + RT \ln a_{[i]}, \quad (4.2)$$

$$\mu_{(i)} = \mu_{(i)}^{\circ} + RT \ln a'_{(i)} + \mu v_i, \quad (4.3)$$

где $\mu_{[i]}^{\circ}$, $\mu_{(i)}^{\circ}$ – стандартные значения химического потенциала элемента i в металле и шлаке; $a'_{(i)}$, $a_{[i]}$ – номинальная (определяемая обычным химическим анализом, т.е. брутто-составом фазы) активность в шлаке и активность в металле элемента i ; v_i – валентность в шлаке; μ – химический потенциал электронов (уровень Ферми). Подставим (4.2) и (4.3) в (4.1) и, введя обозначение для коэффициента распределения элемента i между шлаком и металлом

$$l_i = \frac{a'_{(i)}}{a_{[i]}}, \quad (4.4)$$

получим выражение:

$$l_i = K_i \exp\left(-\frac{\mu v_i}{RT}\right), \quad (4.5)$$

где K_i – константа распределения элемента i между шлаком и металлом:

$$K_i = \exp\left(\frac{\mu_{[i]}^{\circ} - \mu_{(i)}^{\circ}}{RT}\right). \quad (4.6)$$

Чтобы исключить множитель, содержащий неконтролируемую обычным химическим анализом величину μ , возведём выражение (4.5) в степень $1/v_i$ и поделим на аналогичное выражение для любого другого компонента j :

$$K_{i/j} = l_i^{1/v_i} l_j^{-1/v_j}, \quad (4.7)$$

где $K_{i/j}$ – константа равновесия реакции

$$\frac{1}{v_i} [i] + \frac{1}{v_j} (j) = \frac{1}{v_i} (i) + \frac{1}{v_j} [j]. \quad (4.8)$$

Константа $K_{i/j}$ может быть также представлена выражением:

$$K_{i/j} = K_i^{1/v_i} K_j^{-1/v_j}. \quad (4.9)$$

Выразим константу равновесия реакции (4.8) на 1 моль элемента i , для чего возведём уравнение (4.7) в степень v_i :

$$K_{i/j}^* = l_i^{v_i} l_j^{-v_i/v_j}, \quad (4.10)$$

где $K_{i/j}^* = K_{i/j}^{v_i}$.

Для дальнейших расчётов нам понадобится коэффициент распределения элемента i , который можно получить из (4.10):

$$l_i = K_{i/j}^* l_j^{v_i/v_j}. \quad (4.11)$$

Обычно в металлургических процессах присутствует кислород, поэтому в качестве элемента j выберем кислород и учтём, что валентность кислорода $v_O = -2$:

$$l_i = K_{i/O}^* l_O^{-v_i/2}. \quad (4.12)$$

Константа распределения элемента i и кислорода между шлаком и металлом $K_{i/O}^*$ связана с часто используемой в термодинамическом анализе константой равновесия реакции образования оксида из растворённых в расплаве элементов, которая имеет вид:

$$K_{p_i} = \frac{a_{(Me_iO_{v_i/2})}}{a_{[Me]}a_{[O]}^{v_i/2}}. \quad (4.13)$$

где $a_{(Me_iO_{v_i/2})}$ – активность оксида i -го элемента $Me_iO_{v_i/2}$.

Значения констант K_{p_i} приводятся в справочной литературе.

Активность оксида может быть выражена через активности составляющих его элементов [103]:

$$a_{(Me_iO_{v_i/2})} = \frac{a_{(Me_i)}a_{(O)}^{v_i/2}}{a_i^{cr}}, \quad (4.14)$$

где a_i^{cr} – расчёт активности оксида $Me_iO_{v_i/2}$ по формулам [65] для состава шлака, соответствующего чистому жидкому оксиду $Me_iO_{v_i/2}$.

Подставим (4.14) в (4.13), и с учётом (4.4) получим:

$$K_{p_i} = \frac{l_i l_O^{v_i/2}}{a_i^{cr}}. \quad (4.15)$$

Из сравнения (4.15) и (4.10) получим:

$$K_{i/O}^* = K_{p_i} a_i^{cr}. \quad (4.16)$$

Подставим в (4.4) выражения для активностей [65]:

$$l_i = \frac{x_{(i)}\gamma_{(i)}}{x_{[i]}\gamma_{[i]}}, \quad (4.17)$$

где $x_{(i)}$, $x_{[i]}$ – концентрации элемента i в шлаке и металле (мольные доли); $\gamma_{(i)}$, $\gamma_{[i]}$ – коэффициенты активности элемента i в шлаке и металле соответственно.

Выразим концентрации элементов через их массы:

$$x_{[i]} = \frac{m_{[i]}}{A_i \sum_j n_{[j]}}, \quad x_{(i)} = \frac{m_{(i)}}{A_i \sum_j n_{(j)}}, \quad (4.18)$$

где $m_{[i]}$, $m_{(i)}$ – массы элемента i в металле и шлаке; A_i – атомная масса элемента i ; $n_{[j]} = m_{[j]}/A_j$, $n_{(j)} = m_{(j)}/A_j$ – числа молей элемента j в металле и шлаке.

Подставим (4.17) и (4.18) в (4.12) и преобразуем к виду:

$$\frac{m_{(i)}}{m_{[i]}} = \frac{\sum_j n_{(j)}\gamma_{[i]}}{\sum_j n_{[j]}\gamma_{(i)}} K_{i/O}^* l_O^{-v_i/2}. \quad (4.19)$$

Полученное уравнение (4.19) позволяет рассчитывать распределение всех элементов постоянной валентности (кроме кислорода) между шлаком и металлом по известному значению l_O . Для расчёта распределения кислорода между шлаком и металлом аналогичное выражение можно получить из (4.17) и (4.18):

$$\frac{m_{(O)}}{m_{[O]}} = \frac{\sum_j n_{(j)}\gamma_{[O]}}{\sum_j n_{[j]}\gamma_{(O)}} l_O. \quad (4.20)$$

Нетрудно убедиться, что (4.20) является частным случаем уравнения (4.19), записанного для кислорода при $K_{i/O}^* = 1$, поэтому для обеспечения общности и формализации вычислений распределение кислорода рассчитывается также по формуле (4.19). Вообще формулы (4.19) можно использовать и даже в том случае, когда в заданной системе нет кислорода, поскольку l_O является лишь характеристикой окисленности системы (окислительный потенциал) и уровня Ферми (химического потенциала электронов) по уравнению (4.5), и выбор кислорода в качестве второго элемента объясняется только соображениями практического удобства. Более того, в качестве окислительного потенциала может быть выбран и коэффициент распределения любого другого элемента или, как принято в [21], концен-

трация кислорода в металле $x_{[O]}$, однако этот способ обладает меньшей общностью и не может быть использован для моделирования систем, не содержащих кислород.

Введём обозначение итерационного множителя для i -го элемента:

$$W_i = \frac{\sum n_{(j)} \gamma_{[i]} K_{i/O}^*}{\sum n_{[j]} \gamma_{(i)}} \quad (4.21)$$

тогда (4.19) можно записать в виде:

$$\frac{m_{(i)}}{m_{[i]}} = W_i l_O^{-v_i/2} \quad (4.22)$$

Если в системе не происходит выделения газообразных оксидов углерода и известно значение отношения $m_{(i)}/m_{[i]}$, легко могут быть найдены массы i -го элемента в металле и шлаке из условия материального баланса:

$$m_{[i]} + m_{(i)} = m_i, \quad (4.23)$$

где m_i – общая масса i -го элемента в системе.

Решив совместно (4.22) и (4.23), получим массы элементов:

$$m_{[i]} = \frac{m_i}{1 + W_i l_O^{-v_i/2}}, \quad (4.24)$$

$$m_{(i)} = m_i - m_{[i]}. \quad (4.25)$$

Поскольку при выводе формул (4.24) и (4.25) были использованы уравнение (4.13) закона действующих масс (ЗДМ), то они позволяют рассчитывать распределение между фазами элементов с постоянной валентностью. Для расчёта распределения между фазами элементов с переменной валентностью в [103], исходя из статистики Ферми – Дирака, получены формулы "дифференциального ЗДМ", которые описывают зависимость валентности элементов от окисленности системы (коэффициента распределения кислорода l_O или уровня Ферми). В этом случае коэффициент распределения i -го элемента между шлаком и металлом вычисляется по формуле [103]:

$$\ln l_i = \ln K_{i/O}^* + \sum_{s=1}^{s_i} \ln (l_O^{-1/2} + l_{Osi}^{-1/2}), \quad (4.26)$$

где s_i – максимальная валентность i -го элемента; $K_{i/O}^*$ – константа равновесия реакции $[Me_i] + \frac{s_i}{2}[O] = (Me_i O_{s_i/2})$; l_{Osi} – параметры уравнения валентности.

Константы $K_{i/O}^*$ можно рассчитать из справочных термодинамических данных по формуле (4.16), а в случае недостаточной точности или отсутствия таких данных $K_{i/O}^*$ могут быть получены статистической обработкой экспериментальных данных совместно с определением параметров l_{Osi} .

Подставив уравнения (4.17) и (4.18) в (4.26) и введя итерационный множитель

$$W_i = \frac{\sum n_{(j)} \gamma_{[i]} K_{i/O}^*}{\sum n_{[j]} \gamma_{(i)}} \quad (4.27)$$

после преобразований получим

$$\frac{m_{(i)}}{m_{[i]}} = W_i \prod_{s=1}^{s_i} (l_O^{-1/2} + l_{Osi}^{-1/2}). \quad (4.28)$$

Решая совместно (4.23) и (4.28) получим массы элементов:

$$\left. \begin{aligned} m_{[i]} &= \frac{m_i}{1 + W_i \prod_{s=1}^{s_i} (l_O^{-1/2} + l_{Osi}^{-1/2})}, \\ m_{(i)} &= m_i - m_{[i]}. \end{aligned} \right\} \quad (4.29)$$

Последние уравнения включают в себя "классический ЗДМ" как частный случай, поэтому возможно их использование для всех без исключения элементов. В остальном весь расчёт остаётся без изменений.

В случае окисления углерода с удалением продуктов реакции в газовую фазу, формулы для расчёта масс углерода и кислорода в металле, шлаке и газовой фазе несколько видоизменяются и будут получены ниже.

Для реакций окисления углерода с образованием оксида и диоксида запишем константы равновесия:

$$[C] + [O] = \{CO\}, \quad K_{CO} = \frac{P_{CO}}{a_{[C]}a_{[O]}}, \quad (4.30)$$

$$[C] + 2[O] = \{CO_2\}, \quad K_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{a_{[C]}a_{[O]}^2}, \quad (4.31)$$

где P_{CO} , P_{CO_2} – парциальные давления CO и CO_2 .

Тогда

$$P_{CO} = K_{CO}a_{[C]}a_{[O]}, \quad (4.32)$$

$$CO. \quad (4.33)$$

Примем, что газовая фаза состоит только из оксида и диоксида углерода, тогда для общего давления можно записать уравнение:

$$P_{\text{общ}} = P_{CO} + P_{CO_2}. \quad (4.34)$$

Подставим (4.32) и (4.33) в (4.34) и преобразуем к виду:

$$P_{CO} = \frac{P_{\text{общ}}}{1 + a_{[O]} \frac{K_{CO_2}}{K_{CO}}}. \quad (4.35)$$

Выразим в (4.32) активность углерода через его концентрацию и подставим (4.18):

$$P_{CO} = \frac{K_{CO}a_{[O]}m_{[C]}\gamma_{[C]}}{A_C \sum n_{[j]}}. \quad (4.36)$$

Выразим из (4.36) массу углерода в металле:

$$m_{[C]} = \frac{P_{CO}A_C \sum n_{[j]}}{K_{CO}a_{[O]}\gamma_{[C]}}. \quad (4.37)$$

Учитывая, что P_{CO} определяется соотношением (4.35), получим:

$$m_{[C]} = \frac{P_{\text{общ}}A_C \sum n_{[j]}}{K_{CO}a_{[O]}\gamma_{[C]} \left(1 + a_{[O]} \frac{K_{CO_2}}{K_{CO}} \right)}. \quad (4.38)$$

Выразим в (4.38) активность кислорода в металле через его концентрацию и подставим (4.18):

$$m_{[C]} = \frac{P_{\text{общ}}A_OA_C \left(\sum n_{[j]} \right)^2}{K_{CO}\gamma_{[O]}\gamma_{[C]}m_{[O]} \left(1 + a_{[O]} \frac{K_{CO_2}}{K_{CO}} \right)}. \quad (4.39)$$

Введём следующие обозначения для итерационных множителей:

$$W_{CO} = \frac{P_{\text{общ}}A_OA_C \left(\sum n_{[j]} \right)^2}{K_{CO}\gamma_{[O]}\gamma_{[C]}}, \quad (4.40)$$

$$y = \frac{1}{1 + a_{[O]} \frac{K_{CO_2}}{K_{CO}}}, \quad (4.41)$$

тогда (4.39) можно переписать в виде:

$$m_{[C]} = \frac{W_{CO}y}{m_{[O]}}. \quad (4.42)$$

Величина y определяет долю CO в объёме отходящих газов, при этом $0 < y < 1$, а в сталеплавильных процессах обычно $0.8 < y < 1$.

Определив массу углерода в металле по уравнению (4.42), из выражения (4.22) можно вычислить массу углерода в шлаке:

$$m_{\{C\}} = m_{[C]} W_C I_O^{-v_C/2}. \quad (4.43)$$

Для углерода и кислорода условие материального баланса запишется в виде:

$$m_i = m_{[i]} + m_{(i)} + m_{\{i\}}, \quad i = C, O, \quad (4.44)$$

где $m_{\{i\}}$ – масса элемента i в газовой фазе.

Подставив (4.42) и (4.43) в (4.44), выразим массу углерода в газовой фазе через массу кислорода в металле:

$$m_{\{C\}} = m_C - \left(1 + W_C I_O^{-v_C/2}\right) \frac{W_{CO} y}{m_{[O]}}, \quad (4.45)$$

а из (4.20) и (4.44) – массу кислорода в газовой фазе:

$$m_{\{O\}} = m_O - m_{[O]} (1 + W_O I_O). \quad (4.46)$$

Поскольку углерод и кислород находятся в газовой фазе в виде оксида и диоксида углерода, то их количества взаимосвязаны следующим соотношением:

$$n_{\{O\}} = n_{\{C\}} \frac{P_{CO}}{P_{\text{общ}}} + 2n_{\{C\}} \frac{P_{CO_2}}{P_{\text{общ}}}, \quad (4.47)$$

где $n_{\{i\}} = m_{\{i\}} / A_i$ – число молей элемента i ($i = C, O$) в газовой фазе.

Из формулы (4.34) следует, что

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{\text{общ}}} = 1 - \frac{P_{CO}}{P_{\text{общ}}}. \quad (4.48)$$

Подставим (4.48) в (4.47):

$$n_{\{O\}} = n_{\{C\}} \left(2 - \frac{P_{CO}}{P_{\text{общ}}} \right). \quad (4.49)$$

Отношение $P_{CO} / P_{\text{общ}}$ найдём из (4.35) и выразим массу кислорода в газовой фазе через массу углерода в газовой фазе:

$$m_{\{O\}} = m_{\{C\}} \left(2 - \frac{1}{1 + a_{[O]} \frac{K_{CO_2}}{K_{CO}}} \right) \frac{A_O}{A_C}, \quad (4.50)$$

или с учётом обозначения (4.41)

$$\frac{m_{\{O\}}}{m_{\{C\}}} = (2 - y) \frac{A_O}{A_C}. \quad (4.51)$$

Тогда из (4.45), (4.46) и (4.51) получим уравнение 2-й степени относительно массы кислорода в металле:

$$(1 + W_O I_O) m_{[O]}^2 + \left[m_C (2 - y) \frac{A_O}{A_C} - m_O \right] m_{[O]} - (1 + W_C I_O^{-v_C/2}) (2 - y) y W_{CO} \frac{A_O}{A_C} = 0, \quad (4.52)$$

с коэффициентами

$$\left. \begin{aligned} A &= 1 + W_O I_O, \\ B &= m_C (2 - y) \frac{A_O}{A_C} - m_O, \\ C &= - (1 + W_C I_O^{-v_C/2}) (2 - y) y W_{CO} \frac{A_O}{A_C}. \end{aligned} \right\} \quad (4.53)$$

Поскольку в (4.53) всегда $A > 0$ и $C < 0$, то в выражении для корней квадратного уравнения

$$m_{[O]} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \quad (4.54)$$

числитель положителен только при знаке "+", то окончательно получим:

$$m_{[O]} = b + \sqrt{b^2 + d}, \quad (4.55)$$

где

$$b = -\frac{B}{2A}, \quad d = -\frac{C}{A}. \quad (4.56)$$

В упрощённом варианте можно рассчитывать выделение газообразного оксида углерода в виде только CO , тогда $y = 1$, а также учесть нулевую валентность углерода в шлаке.

Остальные неизвестные рассчитываются по формулам (4.20) и (4.42)-(4.44):

$$\left. \begin{aligned} m_{(O)} &= m_{[O]} W_O l_O, \\ m_{\{O\}} &= m_O - m_{[O]} - m_{(O)}, \\ m_{[C]} &= \frac{W_{CO} y}{m_{[O]}}, \\ m_{(C)} &= m_{[C]} W_C l_O^{-v_c/2}, \\ m_{\{C\}} &= m_C - m_{[C]} - m_{(C)}. \end{aligned} \right\} \quad (4.57)$$

Таким образом, полученные выше формулы при заданной окисленности полностью определяют составы всех фаз системы. Задача состоит в том, чтобы подобрать такое значение коэффициента распределения кислорода l_O , при котором будет выполнено условие электронейтральности шлака:

$$\sum n_{(i)} \nu_{(i)} = 0. \quad (4.58)$$

Задача решается методом рекуррентных итераций следующим образом:

1. Задаются начальные значения итерационных множителей, поскольку они вычисляются по составам фаз в предыдущей итерации и неизвестны на первой итерации.

Для оптимального выбора начального приближения, обеспечивающего быструю и устойчивую сходимость итераций, необходимо учесть приблизительные данные о распределении элементов в системе металл-шлак-газ, которые можно получить из значений констант K_{p_i} . В этом случае можно либо выделить K_{p_i} из итерационного множителя в формуле (4.21), либо выбрать начальные значения W_i пропорционально K_{p_i} , тогда уже на первой итерации элементы будут распределены между металлом и шлаком в соответствии со своей реакционной способностью. Используем второй способ, при этом перед первой итерацией вычислим W_i :

$$W_i = K_{p_i} A, \quad (4.59)$$

где A – некоторая константа.

Сравнивая выражения (4.59) и (4.21), получим:

$$A = \frac{\sum n_{(j)} \gamma_{[j]} a_i^{ct}}{\sum n_{[j]} \gamma_{(j)}}. \quad (4.60)$$

Примем, что на первой итерации $a_i^{ct} \gamma_{[i]} / \gamma_{(i)} = 1$, тогда A определяется отношением чисел молей элементов в шлаке и металле.

Поскольку модель предназначена, в основном, для описания металлургических процессов, в которых масса шлака соизмерима или на 1-2 порядка меньше массы металла, значение константы A можно принять равным единице:

$$A = 1. \quad (4.61)$$

2. Производится поиск значения окисленности системы l_O методом дихотомии (деления отрезка пополам) при постоянных значениях итерационных множителей W . В качестве переменной поиска используется логарифм коэффициента распределения кислорода $X = \ln l_O$, а в качестве функции отклика – невязка уравнения электронейтральности (4.58):

$$Z = \sum_i n_{(i)} \nu_{(i)}, \quad (4.62)$$

вычисляемая по найденному из уравнений (4.24)-(4.25) составу шлака при заданном значении $l_O = \exp(X_k)$. Предварительно пробными расчётами было установлено, что решение находится в ин-

тервале $0 < \ln l_0 < 100$, т.е. нижняя граница поиска корня $X_H = 0$, а верхняя – $X_B = 100$. При этом вид функции отклика (знаки на границах интервала поиска корня) определяется уравнениями (4.24)-(4.25): при малом значении l_0 элементы с положительной валентностью переходят преимущественно в шлак, а с отрицательной – в металл, поэтому $Z_H > 0$; при большом значении l_0 , наоборот, элементы с положительной валентностью переходят в металл, а с отрицательной в шлак, поэтому $Z_B < 0$ (см. рис. 4.1).

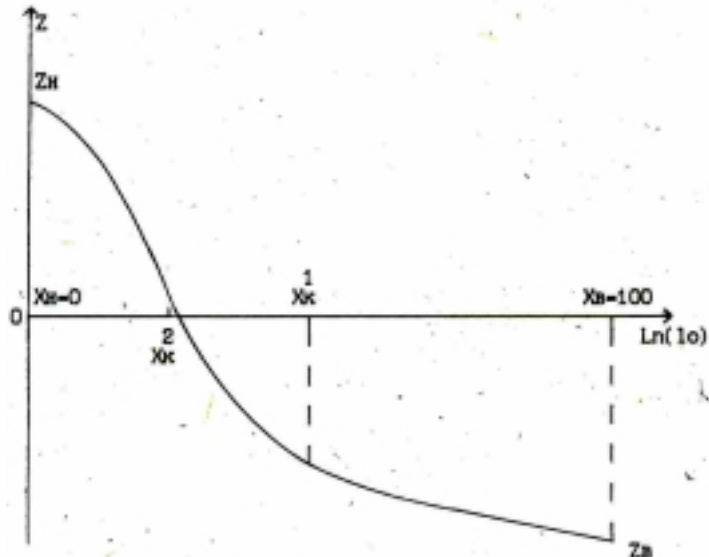


Рис.4.1. Метод деления отрезка пополам (дихотомия).

Таким образом, процедура поиска корня состоит в вычислении $X_k = (X_H + X_B)/2$ и функции отклика Z_k при $l_0 = \exp X_k$. Если полученная величина Z_k положительна ($Z_k > 0$), то заменяется нижняя граница: $X_H = X_k$; если $Z_k < 0$, то верхняя: $X_B = X_k$ (см. рис. 4.1). После этого снова вычисляется X_k и итерации продолжаются до достижения заданной точности. В качестве критерия окончания внутренних итераций используется условие:

$$\left| \frac{\sum n_{(i)} v_i}{\sum n_{(i)}} \right| < \varepsilon, \quad (4.63)$$

где ε – заранее заданная достаточно малая величина.

3. По полученным составам фаз вычисляются коэффициенты активности элементов в металле (идеальный, разбавленный, по методу Вагнера или ТСП) и в шлаке (идеальный или варианты МКЭ) и новые значения итерационных множителей W по формулам (4.21), (4.40) и (4.41), после чего поиск l_0 повторяется (см. п. 2).

Итерации продолжаются до установления постоянных значений составов металла и шлака.

Для улучшения сходимости итераций используется "сглаживающее" преобразование при вычислении итерационных множителей на всех итерациях, за исключением первой:

$$W^{n+1} = \frac{W^{n+1} + \lambda W^n}{1 + \lambda}, \quad (4.64)$$

где λ – некоторая константа.

Если в системе присутствуют углерод и кислород, то по уравнениям (4.32)-(4.34) рассчитывается общее давление CO и CO_2 и сравнивается с атмосферным. Если $P_{общ} > P_{атм}$, то вся процедура решения повторяется с п. 2, но при расчёте функции отклика Z для вычисления масс углерода и кислорода используются уравнения (4.55)-(4.57), а для остальных элементов, как и прежде, (4.24)-(4.25). В этом случае кроме составов и количеств металла и шлака определяются состав и количество равновесной газовой фазы при заданном постоянном внешнем давлении, а также парциальные давления окиси и двуокиси углерода.

Укрупненная блок-схема решения приведена на рис. 4.2.

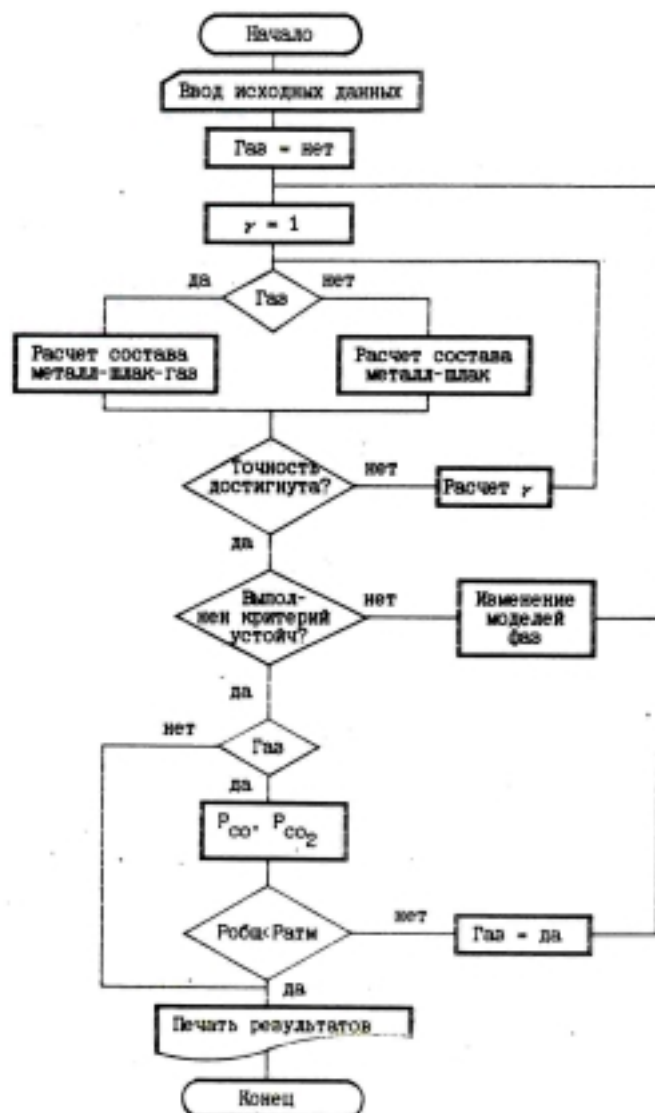


Рис. 4.2. Алгоритм расчета состава системы металл-шлак-газ.

Описанный выше алгоритм реализован в программе "ОРАКУЛ" на языке FORTRAN для ЭВМ типов СМ, ЕС, "Электроника ДЗ-28", а также на языке PASCAL для персональных компьютеров, совместимых с IBM PC XT/AT. В приложении 1 приведены исходные тексты основной программы и расчетного модуля, а также заголовки всех остальных модулей программы.

В диссертационной работе не исследовались точность получаемого решения и условия сходимости алгоритма и итерационного процесса, поскольку из-за значительной сложности и неоднозначности этот вопрос выходит за рамки данного исследования. Тем не менее в программной реализации алгоритма предусмотрено задание точности решения системы нелинейных уравнений, что может служить косвенной характеристикой точности решения. В перспективе предполагается использовать более совершенные методы решения систем уравнений, например, метода Ньютона второго порядка, которые позволят повысить быстродействие и более достоверно оценить точность результатов и сходимость итераций.

Вопрос о сходимости итераций тесно связан с существованием и единственностью решения, т.е. с корректностью выбранных уравнений состояния (п. 3.2). В работе [104] доказана выпуклость приведенного изобарно-изотермического потенциала многофазной системы, состоящей из идеальных фаз. В предлагаемом алгоритме расчет коэффициентов активности производится с запаздыванием на одну итерацию, т.е. на каждой итерации решается система уравнений с коэффициентами, вычисленными по результатам расчета предыдущей итерации. Сходимость итеративного процесса такого рода доказана [105], если на каждой итерации выполняются условия существования решения (3.11)-(3.15). Таким образом, если при заданном фазовом составе термодинамической системы решение существует, то сходимость итерационного процесса однозначно достигается тождественными преобразованиями итерационных формул. В противном случае, при отсутствии решения, итерационный процесс приводит к постоянному снижению расчётных количеств одной или двух фаз. При достижении некоторого заранее заданного предельно малого значения эти фазы исключаются из рассмотрения и итерационный процесс завершается нормально.

5. Проверка адекватности модели

Для выяснения работоспособности модели и точности получаемого решения были проведены многочисленные машинные эксперименты, имитирующие выплавку стали и ферросплавов в различных агрегатах.

В табл. 5.1 приведены составы металла, рассчитанного по составу шлака и характеристики адекватности (табл. 5.2) по массиву лабораторных плавов Винклера и Чипмана с широким диапазоном изменения окисленности и основности. В расчете не использовались какие-либо константы, определенные из данного массива, расчет был априорным, т.е. целиком базировался на табличных (справочных) константах. По некоторым элементам (S , P) в ряде случаев наблюдается значительное отличие расчетного состава от фактического, однако из таблицы видно, что даже априорный расчет дает в общем правильные оценки, несмотря на широкий диапазон состава шлаков.

В табл. 5.3 приведены расчетные и фактические составы металла на плавках стали ШХ15 в ЭСПЦ-2 ЧМК. Так же как и в предыдущем случае, расчет проводился по заданному составу шлака, но с адаптацией констант по восьми плавкам, относящихся к другому периоду времени. Согласие расчетных и фактических составов металла значительно выше (табл. 5.4), что характеризует эффективность статистической адаптации с определением поправочных коэффициентов.

В табл. 5.5-5.7 приведены результаты расчета состава металла и характеристики точности (табл. 5.8) при выплавке стали ШХ15 в ЭСПЦ-2 ЧМК по заводским картам плавов (табл. 5.5). Задавались количества шихтовых материалов (лом, чугун, шлакообразующие, окислители, легирующие и восстановители) и рассчитывались составы и количества металла и шлака. В табл. 5.6-5.7 приведены расчетные и фактические составы металла по ходу плавки. Наибольшая ошибка при расчете состава наблюдается в периоде расплавления и окисления. Это связано с неизвестным составом завалки, отсутствием расходомеров кислорода при продувке а также хозяйственной деятельностью предприятия. По остальным пробам согласие удовлетворительное.

Таким образом, предложенная термодинамическая модель системы металл-шлак с достаточной точностью описывает реальные металлургические процессы и может быть использована для проведения машинных экспериментов по оптимизации действующих технологических процессов и созданию новых.

В табл. 5.9-5.10 приведены иллюстрации прогнозных возможностей модели по описанию ферросплавных процессов. В табл.5.9 приведены составы исходных материалов и их расходы при металлургическом производстве ферросплавов [106], а также фактические и рассчитанные на ЭВМ химические составы образующихся шлаков (табл.5.10). В большинстве случаев приведенные расчетные и экспериментальные составы шлаков близки по значению несмотря на то, что в расчете использовались равновесные константы и не учитывались кинетические факторы. Расчетные составы получаемого при этом металла не приведены, поскольку они полностью совпадают с фактическими [106] (в пределах точности химического анализа).

На рис. 5.1 сравниваются расчетные и фактические составы металла в кислородном конвертере при верхней и нижней продувке. Модель безо всякой адаптации достаточно адекватно описывает донную продувку, которая ближе к равновесию и лучше усреднена по хим. составу, при верхней продувке явно просматривается аккумуляция ванной кислорода и запаздывание окисления примесей.

Модель легко может быть совмещена с другими расчетами, что повысит точность и практическую ценность результатов машинных экспериментов.

На основе рассмотренного алгоритма реализована модель углетермического процесса, позволяющая рассчитывать распределение элементов между металлом, шлаком и газовой фазой при углетермическом производстве ферросплавов.

Алгоритм модели незначительно отличается от рассмотренного в п. 4, что связано с наличием фазы постоянного состава. В углетермическом процессе имеется избыток углерода, присутствующего в виде твердого графита, что определяет насыщение металла углеродом до предела растворимости. При этом окисленность системы рассчитывается по уравнениям (4.32)-(4.34) исходя из известного содержания углерода в металле, и определяется только температурой системы.

Реализация алгоритма модели углетермического процесса на ЭВМ "Электроника ДЗ-28" позволила удовлетворительно описать распределение элементов в системе металл-шлак-газ при углетермическом восстановлении хромоникелевых руд.

Выводы.

1. Разработана и опробована термодинамическая модель распределения элементов в системе металл-шлак-газ для машинного моделирования процессов и оптимизации технологии. Термодинамический расчет системы металл-шлак-газ, опирающийся на фундаментальные константы и зависимости позволяет, по крайней мере, в принципе, получить априорные количественные оценки равновесного состава фаз. Поэтому термодинамический расчет равновесия принят в качестве основы модели, а кинетические и другие факторы учитываются дополнительно как необходимые поправки. В модели предусмотрена система адаптации, позволяющая в случае необходимости уточ-

- нять расчет, при этом коэффициенты, не определяемые через фундаментальные константы находятся статистически.
2. Разработан метод определения взаимно согласованных констант распределения элементов между металлом и шлаком по неполным массивам опытных данных с целью повышения точности расчетов по указанной модели.
 3. Уточнены значения констант распределения наиболее важных примесей в стали.
 4. Сформулированы и обоснованы требования и критерии выбора выражений для расчета термодинамических функций высокотемпературных металлургических фаз (уравнений состояния).
 5. Установлено, что метод параметров взаимодействия Вагнера термодинамически необоснован и приводит к нарушению основных требований к уравнению состояния, в частности, уравнения Гиббса-Дюгема.
 6. Предложен метод "утилизации" имеющейся экспериментальной информации в виде параметров Вагнера в рамках модели суб- и квазирегулярных растворов.

Таблица 5.1. Расчет равновесного состава металла лабораторных плавов (Винклер, Чипман) по составу шлака.

Температура, °C	Состав металла, масс. %				Состав шлака, масс. %			
	[Mn]	[S]	[P]	[O]	$\frac{CaO}{SiO_2}$	$\frac{FeO}{Fe_2O_3}$	$\frac{MgO}{MnO}$	$\frac{S}{P_2O_5}$
1576	0.0	0.034	0.031	0.157	25.02	35.81	8.94	0.036
	0.0	0.127	0.008	0.22	21.78	3.88	0.0	3.41
1647	0.142	0.029	0.051	0.057	41.90	8.79	9.67	0.040
	0.154	0.015	0.073	0.068	27.96	1.58	5.93	2.30
1610	0.180	0.027	0.130	0.032	24.95	5.22	23.74	0.017
	0.166	0.006	0.050	0.032	36.90	0.22	6.87	0.16
1605	0.023	0.022	0.077	0.084	22.48	16.80	19.53	0.01
	0.024	0.015	0.076	0.101	35.13	1.11	3.77	0.52
1612	0.015	0.023	0.032	0.138	25.95	28.7	11.59	0.026
	0.014	0.055	0.012	0.195	24.34	3.54	2.8	2.23
1611	0.006	0.021	0.009	0.093	41.01	11.89	10.19	0.016
	0.017	0.013	0.008	0.083	29.98	2.32	1.18	0.85
1608	0.005	0.018	0.008	0.087	37.19	15.79	11.03	0.023
	0.007	0.011	0.004	0.098	31.7	2.32	1.15	0.61

Числитель – расчетные данные, знаменатель – фактические.

Таблица 5.2. Характеристики адекватности расчета равновесного состава металла лабораторных плавов (Винклер, Чипман) по составу шлака экспериментальным данным.

Максимальная погрешность предсказания состава по элементам, % отн.				К-во точек	Температура, °C
[O]	[Mn]	[P]	[S]		
17.5	109	157	100	98	1550 – 1715

Таблица 5.3. Расчет состава металла по составу шлака при выплавке стали ШХ15 в ЭСПЦ-2 ЧМК (Заводские данные).

Состав металла, масс.%						Состав шлака, масс.%			
[S]	[Mn]	[Si]	[Cr]	[P]	[O]	$\frac{CaO}{SiO_2}$	$\frac{FeO}{MnO}$	$\frac{MgO}{Cr_2O_3}$	$\frac{S}{P_2O_5}$
Окислительный период									
0.032	0.30	0.02	0.23	0.020	0.007	32.4	13.76	18.1	0.070
0.031	0.25	0.01	0.23	0.013	0.010	20.9	7.4	1.49	0.265
0.029	0.24	0.05	0.21	0.018	0.009	35.6	10.86	18.0	0.071
0.023	0.30	0.02	0.17	0.020	0.008	22.4	7.1	0.80	0.263
Легирование									
0.033	0.22	0.08	1.46	0.022	.0049	21.9	9.54	22.6	0.045
0.032	0.29	0.15	1.24	0.020	.0048	20.56	3.86	3.70	0.073
0.028	0.27	0.04	1.30	0.010	.0055	24.7	12.32	24.3	0.039
0.031	0.28	0.03	1.38	0.014	.0053	18.3	5.05	5.21	0.070
Ковшечая проба									
0.009	0.28	0.32	1.55	0.022	.0026	47.82	1.82	18.37	0.71
0.007	0.31	0.28	1.44	0.022	.0032	17.1	0.60	0.49	0.029
0.014	0.26	0.30	1.61	0.022	.0034	47.00	2.10	13.50	0.80
0.007	0.30	0.34	1.42	0.019	.0033	16.3	0.79	0.52	0.025
0.012	0.30	0.22	1.30	0.014	.0030	47.59	2.36	18.6	0.78
0.015	0.27	0.27	1.44	0.023	.0027	16.6	0.79	0.51	0.026

Числитель – расчетные данные, знаменатель – фактические.

Таблица 5.4. Характеристики адекватности расчета состава металла по составу шлака при выплавке стали ШХ15 в ЭСПЦ-2 ЧМК экспериментальным данным.

Период	Максимальная погрешность предсказания состава по элементам, % отн.							К-во точек
	[O]	[Al]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cr]	
Окислительный	150	-	440	150	860	130	90	8
Легирование	20	-	60	40	20	20	20	8
Ковшечая проба	15	90	30	30	40	40	10	8

Таблица 5.5. Проверка адекватности модели на реальных плавках стали ШХ15 ЭСПЦ-2 ЧМК.

Период	Технологические операции и количества материалов
Завалка	Лом 2А 103-109 т Известь 2-4 т Кокс 2-2.5 т Руда 1-2 т Шамот 0.5-1.5 т
Расплавление	Известь 1-2 т Руда 0.5-1 т Проба N 1
Окислительный период	Известь 1-2 т Руда 1-3 т Продувка кислородом Проба N 2
Легирование	Феррохром ФХ800 1.2-1.9 т Ферросилиций ФС65 0.2-0.25 т Известь 1 т Шамот 0.5 т Проба N 3
Корректировка	Феррохром ФХ800 0-0.25 т Ферромарганец 0-0.05 т Проба N 4
Ковшечная обработка	Скачивание шлака Выпуск металла в ковш Известь 1 т Плавиковый шпат 0.4 т Ферросилиций ФС65 0.15-0.25 т Алюминий 0.1 -0.15 т Продувка аргоном Проба N 5

Таблица 5.6. Состав металла промышленных плавков стали ШХ15

N	[C]	[Mn]	[P]	[Cr]	[Ni]	[Cu]	[Si]	[S]
Плавка N 100443								
1	1.51	0.39	0.021	0.37	0.15	0.15	0.03	0.03
	1.53	0.34	0.024	0.49	0.16	0.10	0.18	0.044
2	1.06	0.30	0.022	0.43	0.16	0.10	0.03	0.041
	1.04	0.20	0.021	0.37	0.19	н.д.	0.08	н.д.
2	0.98	0.28	0.019	0.39	0.16	0.10	0.02	0.039
	0.99	0.22	0.018	0.40	0.18	н.д.	0.03	н.д.
3	0.97	0.24	0.019	1.27	0.18	0.10	0.15	0.037
	0.98	0.20	н.д.	1.25	н.д.	н.д.	0.12	0.035
5	0.99	0.28	0.020	1.53	0.18	0.10	0.36	0.012
	1.02	0.28	0.022	1.58	0.20	0.11	0.29	0.008
Плавка N 100446								
1	1.84	0.69	0.024	0.39	0.15	0.15	0.09	0.022
	1.83	0.52	0.019	0.39	0.27	0.09	0.13	0.036
2	1.23	0.36	0.014	0.33	0.27	0.09	0.02	0.039
	1.24	0.25	0.012	0.36	0.27	н.д.	н.д.	н.д.
2	0.94	0.21	0.007	0.27	0.26	0.09	0.01	0.040
	0.94	0.21	0.014	0.30	0.24	н.д.	н.д.	н.д.
3	0.95	0.22	0.015	1.21	0.24	0.09	0.15	0.039
	0.96	0.22	н.д.	1.24	н.д.	н.д.	0.19	0.030
5	0.97	0.23	0.016	1.53	0.23	0.09	0.33	0.015
	1.01	0.22	0.016	1.53	0.23	0.09	0.30	0.016

N пробы : 1 – расплавление, 2 – окислительный период, 3 – легирование, 4 – корректировка, 5 – ковше-
вая проба. Числитель – расчетные данные, знаменатель – фактические.

Таблица 5.7. Состав металла промышленных плавков стали ШХ15

N	[C]	[Mn]	[P]	[Cr]	[Ni]	[Cu]	[Si]	[S]
Плавка N 60134								
1	1.52	0.40	0.021	0.36	0.15	0.15	0.025	0.03
	1.54	0.20	0.015	0.09	0.08	0.09	0.07	0.047
2	0.96	0.21	0.009	0.09	0.08	0.09	0.008	0.046
	0.96	0.14	0.008	0.07	0.08	н.д.	н.д.	н.д.
3	0.97	0.22	0.009	1.40	0.08	0.09	0.18	0.035
	0.97	0.22	н.д.	1.40	н.д.	н.д.	0.19	0.039
4	0.98	0.26	0.009	1.43	0.08	0.09	0.18	0.035
	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
5	0.99	0.26	0.010	1.43	0.08	0.09	0.30	0.010
	1.04	0.22	0.014	1.41	0.09	0.09	0.29	0.006
Плавка N 60164								
1	1.66	0.48	0.023	0.37	0.15	0.15	0.04	0.027
	1.67	0.51	0.039	0.23	0.17	0.16	0.21	0.036
2	1.25	0.35	0.029	0.21	0.17	0.16	0.02	0.035
	1.23	0.24	0.029	0.15	0.16	н.д.	0.05	н.д.
2	0.96	0.27	0.008	0.16	0.16	0.16	0.004	0.035
	0.96	0.23	0.016	0.13	0.15	н.д.	0.02	н.д.
3	0.96	0.25	0.018	1.39	0.15	0.16	0.18	0.024
	0.96	0.25	0.017	1.33	н.д.	н.д.	0.16	0.031
5	0.97	0.24	0.018	1.50	0.15	0.15	0.29	0.011
	0.98	0.28	0.021	1.44	0.21	0.14	0.24	0.024

N пробы : 1-расплавление, 2-окислительный период, 3-легирование, 4-корректировка, 5-ковшевая проба. Числитель – расчетные данные, знаменатель – фактические.

Таблица 5.8. Характеристики адекватности расчета состава металла промышленных плавков стали ШХ15 экспериментальным данным ЭСПЦ-2 ЧМК.

Период	Максимальная погрешность предсказания состава по элементам, % абс.							К-во точек
	[O]	[Al]	[Si]	[Mn]	[P]	[S]	[Cr]	
Окислительный	0.005		0.03	0.2	0.01	0.01	0.1	8
Легирование	0.001		0.04	0.1	0.01	0.01	0.08	8
Ковшевая проба	0.0005	0.02	0.05	0.06	0.005	0.005	0.05	8
Состав металла по ГОСТу	-	-	0.17-0.37	0.2-0.4	н.б.0.027	н.б.0.020	1.3-1.65	-

Таблица 5.9. Моделирование процессов металлотермического производства ферросплавов (исходные данные).

N	Технологический процесс	Исходный материал	Расход материала, кг
1	Выплавка металлического марганца (Мр2)	шлак бесфосфористый марганцевый (ШМП-45В) известь передельный силикомарганец (СМнП-В)	2087 1631 650
2	Алюминотермическое получение феррохрома (ФХ003А)	хромовый концентрат известь магнезитовый кирпич алюминий первичный (А85)	1640 335 113 420
3	Выплавка феррохрома (ФХ004Б) смешением расплавов	руда хромовая известь ферросиликохром (ФСХ48В)	1620 115 510
4	Алюминотермическое получение металлического хрома (Х98)	окись хрома (ОХМ-0) известь алюминий первичный (А85)	3360 220 1150

Таблица 5.10. Моделирование процессов металлотермического производства ферросплавов (результаты расчета химического состава шлаков, мас.%).

N	MnO	CrO	SiO ₂	FeO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
1	15.5	-	28.7	0.001	1.9	51.7	2.0
	19.3		28.8	0.17	3.3	44.2	2.0
2	-	8.9	1.6	0.99	21.6	19.9	46.9
		3.0	1.2	0.9	23.0	11.5	60.0
3	-	5.4	27.3	0.8	14.1	47.2	4.9
		4.0	26.0	0.4	9.0	43.5	7.0
4	-	7.4	-	-	-	8.5	84.1
		10.0				7.5	82.5

Примечания. 1. Числитель – расчетные данные, знаменатель – фактические.
2. В расчетах хром в шлаках считался двухвалентным.

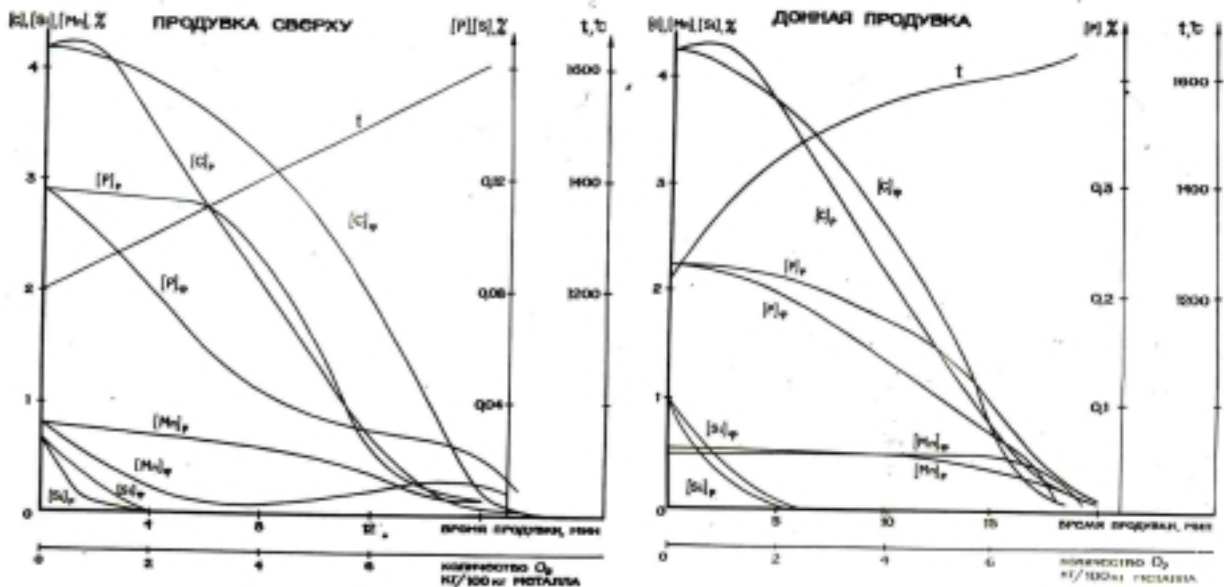


Рис.5.1. Моделирование кислородно-конвертерного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясников В.А., Белевцев А.Т., Халецкий Б.Е. ЭВМ в автоматизированных системах управления технологическими процессами и агрегатами черной металлургии // Применение ЭВМ в металлургии: Научные труды МИСиС.-М.:Металлургия,1975.-№ 82.-С.16 -27.
2. Явойский В.И., Виноградов В.М., Сургучев Г.Д. Применение ЭВМ в сталеплавильном производстве. Состояние и перспективы // Применение ЭВМ в металлургии: Научные труды МИСиС.- М.: Металлургия, 1975.- № 82.- С.67-73.
3. Reed D.P. A distributed computer control system for a steelmaking facility // Iron and Steel Engineering.- 1984.- V.61. -№ 3.- P.21-25.
4. Бакърджиев П., Груев И., Димитрова А., Генева Т., Лесидренски П. Програма за съставяне на шихта с помощта на ЕИМ // Металлургия.- 1984.- N4.- С.17-19.
5. Шефер К., Абрайтис Х., Гюнтер Г., Леппер Д., Обенаус Р. Применение ковшевой металлургии при производстве специальных конструкционных сталей // Черные металлы (Stahl und Eisen).- 1984.- № 24.- С.3-8.
6. Пирожков В.Е., Куталов М.А., Дрожилов А.А., Лещинский Л.Я. Автоматизация электросталеплавильного производства за рубежом // Черн. металлургия. Бюл. ин-та "Черметинформация".-1987. - № 8.- С.2-17.
7. Бигеев А.М. Математическое описание и расчеты сталеплавильных процессов.- М.: Металлургия, 1982.- 160 с.
8. Рожков И.М., Травин О.В. Туркенич Д.И. Математические модели конвертерного процесса.- М.: Металлургия, 1978.
9. Сургучев Г.Д., Мосалов Г.И., Трейстер Ю.А. и др. Исследование кислородно-конвертерного процесса на ЭВМ // Применение ЭВМ в металлургии: Научные труды МИСиС.- М.: Металлургия, 1975.- № 82.- С.90-95.
10. Сургучев Г.Д., Ильенко А.В., Трубецков К.М. Моделирование процесса в двухванной печи на ЭВМ // Применение ЭВМ в металлургии: Научные труды МИСиС.- М.: Металлургия, 1975.- № 82.- С. 112-117.
11. Тюркдоган Е.Т. Раскисление и десульфурация в ковше и неметаллические включения в стали – теоретические основы и практические наблюдения/ Чистая сталь. Сборник научн. трудов. Пер. с англ. Под ред. Шалимова А.Г. – М.: Металлургия, 1987.- С. 68-99.
12. Ицкович Г.М. Введение легирующих и модифицирующих добавок и неметаллические включения в стали // Теория металлургических процессов: Итоги науки и техники.- М.: ВИНТИ АН СССР, 1987.- Т.6.- С.68-168.
13. Бигеев А.М., Колесников Ю.А. Основы математического описания и расчеты кислородно-конвертерных процессов.-М.: Металлургия, 1970.- 232 с.
14. Рожков И.М., Травин О.В., Туркенич Д.И. Математические модели конвертерного процесса.- М.: Металлургия, 1978.- 184 с.
15. Яковлев Ю.Н., Олексеенко В.В., Щастный П.М. и др. Моделирование процесса плавки в двухванном сталеплавильном агрегате с использованием ЭВМ // Металлургия и коксохимия.- Киев:Техника, 1981.- С.39-41.
16. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов.- М.:Наука, 1982.
17. Карпов И.К., Детковская В.А. Некоторые теоретические вопросы физико-химического моделирования на ЭВМ методами математического программирования/ Математические вопросы химической термодинамики.- Новосибирск: Наука, 1984.- С.7-16.
18. Суриц А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: Справочник.- М.: Металлургия, 1985.
19. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов.- М.: Металлургия, 1986.- 463 с.
20. Пономаренко А.Г., Зац Е.Л., Совпель С.В., Храпко С.А. Расчёт состава оксидных включений в стали. Деп. в Черметинформации 20.08.86, № 3547, ДПИ, Донецк, 1986.
21. Пономаренко А.Г., Иноземцева Е.Н., Храпко С.А. Термодинамическая модель для машинных экспериментов при оптимизации сталеплавильных и ферросплавных процессов/ Всес. межотр. сов. "Базы физ.-хим. и технол. данных для оптимизации металлургич. технологий" (сборник тезисов).- Днепропетровск, 1988.- С.147-153.
22. Нейгебауэр Г.О., Дмитриенко В.И., Борщевская Г.Л. и др. Потери легирующих элементов испарением при выплавке коррозионностойкой стали // Сталь.- 1990.- № 1.- С.31-34.
23. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Физика жидких металлов.- Киев: Вища школа, 1979.- 247 с.: ил.
24. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Термодинамика металлов.- Киев: Вища школа, 1982.- 248 с.: ил.

25. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф. Свойства металлических расплавов.- М.: Металлургия, 1988.- 304 с.
26. Евсеев А.М., Воронин Г.Ф. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов.- М.: Изд. МГУ, 1966.- 131 с.: ил.
27. Жуховицкий А.А., Белашенко Д.К., Вокштейн Б.С., Григорян В.А. и др. Физико-химические основы металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1973.- 392 с.: ил.
28. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства.- М.: Металлургия, 1976.- 376 с.: ил.
29. Крокстон К. Физика жидкого состояния.- М.:Мир, 1978.- 400 с.: ил.
30. Ваталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия.- М.: Металлургия, 1983.- 160 с.: ил.
31. Пак В.М., Серов Г.В., Товбин Ю.К. Сравнение моделей шлаковых расплавов на примере расчёта активностей компонентов в системах FeO-SiO₂ и CaO-SiO₂ // Расплавы.- 1989.- N2.-С.40-46.
32. Гильдебранд Дж. Растворимость неэлектролитов / Пер. с англ. под ред. М.И.Темкина.- М.: ГОНТИ, 1938.- 166 с.: ил.
33. Мелвин-Хьюз О.А. Физическая химия. Кн.2./ Пер. с англ. под ред. Я.И.Герасимова.- М.: ИЛ, 1962.- 623 с.: ил.
34. Серебренников А.А. О граничной регулярности бинарных растворов // ЖФХ.- 1976.- т.50.- № 11.- С.2769-2772.
35. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Металлургия, 1988.- 560 с.
36. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Гос. н.-т. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1955.-163с.
37. Гуггенгейм Э.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса./ Пер. с англ. под ред. С.А.Щукарева.- М.: Госхимиздат, 1941.- 188 с.: ил.
38. Фаулер Р., Гуггенгейм Э.А. Статистическая термодинамика.- М.: ИЛ, 1949.
39. Срывалин И.Т., Есин О.А., Ватолин Н.А. и др. Применение различных моделей раствора к жидким металлическим сплавам // ЖФХ.- 1968.- Т.42.- № 3.- С.717-722.
40. Кожеуров В.А. Статистическая термодинамика. М.: Металлургия, 1975.- 175 с.: ил.
41. Бурылев Б.П. К теории растворов неметаллов в жидком железе // ЖФХ.- 1963.- Т.37.- № 9.- С. 2068-2076.
42. Бурылев Б.П. К теории растворов неметаллов в смешанных растворителях // ЖФХ.- 1965.- Т.39.- № 5.- С. 1157-1163.
43. Бурылев Б.П. О концентрационной зависимости энергии взаимодействия в ближнем порядке в бинарных и тройных сплавах на основе железа // ЖФХ.- 1968.- Т.42.- № 3.- С.628-636.
44. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов.- М.: Гос. изд-во технико-теоретич. л-ры, 1956.- 507 с.
45. Hardy H.K. // Acta Met.-1953.-V.1.-P.202-209.
46. Срывалин И.Т., Есин О.А. // Металлургия.- 1959.- № 1.- С. 5; Изв. вузов. Черн. металлургия.- 1961.- № 9.- С.13; 1962.- № 9.- С.10; 1963.- № 5.- С.5; 1967.- № 10.- С.7.
47. Срывалин И.Т., Есин О.А. Термодинамические свойства силикатных расплавов системы FeO-CaO-SiO₂ // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1961.- № 5.- С.825-831.
48. Срывалин И.Т., Есин О.А. О применении простейших поправок к формулам регулярных растворов для расчета металлургических шлаков/ Физико-хим. основы производства стали.- М.: АН СССР, 1961.- С.225-231.
49. Kellog H.H. Phys. Chem. in Metallurgy/Ed. R.M.Fischer, R. A.Oriani, E.T.Turkdogan.- Monroeville: U.S. Steel Research Lab.- 1976.- P.49-55.
50. Срывалин И.Т., Есин О.А., Ватолин Н.А. и др. К термодинамике жидких металлических сплавов // Тр. ин-та металлургии Уральского филиала АН СССР.- 1969.- Вып. 18.- С. 3-44.
51. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 2. Взаимодействия с участием расплавов. 2-е изд., испр. и доп.- М.: Металлургия, 1966.- 703 с.: ил.
52. Островский О.И., Стомахин А.Я., Григорян В.А. // Изв. АН СССР. Металлы.- 1977.- № 1.- С.81-85.
53. Петрушевский М.С., Гельд П.В. К расчету термодинамических характеристик железокремнистых расплавов // Изв. вузов. Черн. металлургия.- 1969.- № 6.- С. 31-35.
54. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии.- 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш. школа, 1982.- 455 с.: ил.
55. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия.- 3-е изд., перераб. и доп.- М.: Металлургия, 1976.- 543 с.: ил.
56. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов/ Пер. с англ. Л.А.Коледова под ред. В.М.Глазова.-М.:Металлургия, 1972.- 247 с.: ил.
57. Срывалин И.Т., Есин О.А., Корпечев В.Г. и др. К термодинамике жидких сплавов с сильным взаимодействием компонентов // Изв. вузов. Чёрн. металлургия.- 1969.- № 12.- С. 5-8.

58. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства.- М.: Металлургия, 1973.- 288 с.
59. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа.- М.: Наука, 1969.- 280 с.: ил.
60. Лесник А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов.- М.: Физматгиз, 1962.
61. Раев Ю.О., Бурылев Б.П., Мишин И.П. Термодинамическая активность серы в жидких многокомпонентных сплавах // Сб. науч. трудов. Кемерово: Сиб. металлургич. ин-т.- 1968.- Вып. 5.- С.112-118.
62. Sherman C.W., Chipman J. // Trans. AIME.- 1952.- V.194.- P. 597-602.
63. Morris J.P. // J. of Metals.-1952.-V.4.-№ 9.-P.939-940.
64. Сой Цзен-ци, Поляков А.Ю., Самарин А.М. Исследование термодинамических свойств растворов углерода в жидком железе // Изв. вузов. Черн. металлургия.- 1959.- N. 11.- С. 3-12.
65. Пономаренко А.Г. Термодинамика металлургических шлаков с учетом их электронного строения.: Дисс...докт. техн. наук.- М.: МИСиС, 1976.
66. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.-Л.: Гос. изд-во физико-математич. л-ры, 1962.- 250 с.
67. Пономаренко А.Г. Об электронном вкладе в термодинамические функции металлических и оксидных фаз // Тезисы науч.сообщ. Ш Всесоюзн. конф. по строению и свойствам металлч. и шлаковых расплавов.- Свердловск: УНЦ АН СССР, 1978.- Ч.3. Исследования шлаковых расплавов.- С.167-170.
68. Храпко С.А., Пономаренко А.Г. Описание термодинамических свойств металлических растворов // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Тезисы докладов VI Всесоюзной школы-семинара.- Новосибирск, 1989.- Часть 1.- С.73-74.
69. Masson C.R. Thermodynamics and constitution of silicate slags. // J. Iron and Steel Inst.- 1972.- v.210.- № 2.- P.89-96.
70. Есин О.А. Константа образования и строение силикатных полимеров. // ЖФХ.-1978.- т.52.- № 4.- С.1073-1074.
71. Емельяненко А.М. Развитие и проверка теории шлаков как совершенных ионных растворов с учетом внутренних равновесий и полимеризации анионов.: Автореф. дис... канд. техн. наук.- М.: МИСиС, 1986.- 42с.
72. Новиков В.К., Топорищев Г.А. Полимерная модель бинарных силикатных расплавов, учитывающая переменную функциональность мономера.- В кн.: I Всесоюзн. конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 17- 19 сентября 1986 г.: Тезисы науч. сообщений, ч. 3.- Свердловск: ИМЕТ УНЦ АН СССР, 1986, с.17-19.
73. Пак В.М., Серов Г.В., Товбин Ю.К. Вклады вторых соседей в строго регулярной модели оксидных расплавов. // Расплавы.- 1988.- т.2.- вып. 5.- С.21-28.
74. Вагнер К. Термодинамика сплавов.- М.: Металлургиздат, 1957.- 179 с.: ил.
75. Lupis C.H.P., Elliott J.F. // Acta Met.- 1967.- V.15.- № 2.- P.265-276.
76. Chipman J. // J. Iron Steel Inst.- 1955.-№ 180.-P.97.
77. Lupis C.H.P., Elliott J.F. // Acta Met.- 1966.- V. 14.- P. 529; 1019.
78. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов.- М.: Металлургия, 1969.- 252 с.: ил.
79. Sigworth G.K., Elliott J.F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys // Met. Sci.- 1974.- V.8.- P.298-310.
80. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов.- М.: Металлургия, 1987.- 272 с.: ил.
81. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ.- М.: Ин-т "Черметинформация", 1987.- 42 с.
82. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975.- 504 с.: ил.
83. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали.- М.: Металлургия, 1973.- 311 с.: ил.
84. Shenk H. // Rev. Metallurgia.-1960.-V.57.-№ 1.-P.3-11.
85. Shenk H., Kaiser H. // Arch. Eisenhuttenw.- 1960.- Bd. 31.- № 4.- S.227-235.
86. Смирнова Н.А. Групповые модели раствора.- В кн.: Химия и термодинамика растворов.- Л.:ЛГУ,1982,вып.5,с.87-127.
87. Barker J.A., Smith F. Statistical thermodynamic of associated solutions. // J. Chem. Phys.-1954.- v.22.- № 3.- P.375-380.
88. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ./ Под ред. В.М.Михайлова.- Новосибирск: Наука, 1966.- 510с.
89. Чесноков А.П., Дергачева Н.Б. и др. Применение модели окруженного атома для определения термодинамических функций трехкомпонентных металлических растворов. // ЖФХ.- 1983.- т.57.- № 1.- С.177-180.
90. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1984.- 832 с.

91. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему // ЖФХ.- 1974. - Т.48.- № 7.- С.1668-1674; № 8.- С.1950-1958.
92. Ландау Л.Д. К теории концентрированных растворов электролитов/ Тр. пятой физико-химической конференции "Свойства растворов электролитов". Сообщения о научно-технических работах в республике.- Ленинград.- 1930.- Вып. 27.- С.47.
93. Рошин А.А., Могильницкий М.М., Комаров Е.В. О существовании точек перегиба на зависимости активность-состав в бинарных растворах неэлектролитов // ЖФХ.- 1979.- Т.53.- № 10.- С. 2624-2626.
94. Bale C.W., Pelton A.D. Mathematical representation of thermodynamic properties in binary systems and solution of Gibbs – Duhem equation. // Met. Trans.- 1974.- V.5.- P.2323-2337.
95. Лаптев Д.М. Некоторые вопросы термодинамической теории разбавленных растворов // Изв.вузов. Черн. металлургия.-1987.-№ 10.-С. 9-13; Анализ неточностей в литературе по термодинамике растворов.-1987.-№ 12.-С. 5-11; 1988.- № 2.- С. 5-14.
96. Henry W. Phil. Trans. R. Soc. London. Part I.- 1803.- P.29-43; P.274-277.
97. Raoult F.M. C. R. Acad. Sci. Ser.C.- 1887.- V.104.- P. 1430; Z. Phys. Chem.- 1888.- V.2.- P.353.
98. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. Пер. с англ.- М.: Металлургия, 1989.- 503 с.: ил.
99. Колосов Б.В. Зависимость активности компонентов от состава сплава // ЖФХ.- 1983.- Т.57.- № 8.- С. 1881-1886.
100. Мень А.Н., Курушин Ю.Н., Журавлева М.Г., Чуфаров Г.И. Расчёт концентрационной и температурной зависимости термодинамических функций смешения для бинарных сплавов // ЖФХ.- 1968.- Т.42.- № 3.- С.738-740.
101. Глазов В.М. Основы физической химии.- М.:Высш. школа, 1981.- 456 с.: ил.
102. Воеводин В.В., Кузнецов Ю.А. Матрицы и вычисления.- М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. л-ры, 1984.- 320 с.
103. Иноземцева Е.Н. Термодинамическая модель распределения элементов переменной валентности между металлом и шлаком и оптимизация процесса прямого легирования на ее основе. Дисс ... канд. техн. наук.- Донецк, 1987.
104. Лашкевич Г.И. О выпуклости изобарно-изотермического потенциала в многофазных системах // ЖФХ.- 1980.- № 12.- С.3051-3053.
105. Folkman J., Shapiro N. Approximation one Convex Function by another // SIAM J. Appl. Math.- 1968.- V.16.-№ 5.- P. 993-997.
106. Гасик М.И., Емлин Б.И. Электрметаллургия ферросплавов.- Киев;Донецк: Вища школа, 1983.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1.

Программа расчета распределения элементов в системе металл-шлак-газ.

```

{ Copyright (c) by ORACUL
  Produced by Sergei Khrapko.
}

PROGRAM ORACUL ;

Uses Crt, Dos, KeybVars, TxDisply, TXDraw, TXWindow, TxInput, TxUtil,
  MSGVars, MSGProc, MSGCalc, MSGIO, MSGMenu ;

{
*****
*   ПРОГРАММА РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ШЛАК-ГАЗ (СО-CO2) *
*   ХРАПКО С.А., Иноземцева Е.Н., Пономаренко А.Г. (ДОНЕЦК, ДПИ), *
*****
}
var
  AskFirst : Boolean ;
  I, Num   : Integer ;

Function NameInParamLine ( I : Word ) : String ;
begin
  If (ParamCount>=I) then
    NameInParamLine := UpperCase(DelChars(ParamStr(I),NoLegalName))
  else NameInParamLine := ProgramName ;
end ;

Begin
  If not CreateWindow(1,1,80,25,SAVEUNDER,'',15,15,15) Then Exit;
  If not KeyPressed and CreateWindow(1,1,80,25,SAVEUNDER,'',15,15,15)
  then begin
    Exec('speech.com','') ;
    Exec('msg.exe','#star#') ;
    Exec('say.com','oh-r-ae-k-u-1') ;
    If not DeleteWindow then Exit;
  end ;
  SetCursor(NoCursor);
  ProgramName := UpperCase(DelChars(ParamStr(0),NoLegalName)) ;
  I := Pos('.',ProgramName) ;
  If I>0 then ProgramName[0] := Chr(I-1) ;
  MatFileName := NameInParamLine (1) ;
  ConFileName := NameInParamLine (2) ;
  EpsFileName := NameInParamLine (3) ;
  AdaptFileName := NameInParamLine (4) ;
  If not CreateWindow(15,10,65,15,SaveUnder,'Имена файлов данных',15,15,15)
  then Exit ;
  WriteXY(3,2,'Будут использованы следующие файлы данных:') ;
  WriteXY(5,3,'Константы: '+ConFileName) ;
  WriteXY(5,4,'Эпсилон : '+EpsFileName) ;
  WriteXY(5,5,'Материалы: '+MatFileName) ;
  AskFirst := not Repeating('Правильно') ;
  If not DeleteWindow then Exit ;
  If not ConstantReading(AskFirst) then Exit ;
  If not EpsilonReading(AskFirst) then
    WriteErrMsg('Установлены нулевые значения эпсилон.') ;
  KEL:=MaxEL; For I:=1 to MaxEL do NUMBER[I]:=I;
  SetElementFlag ;
  MatDataReading(AskFirst) ;
  MassSysCalculation;
  If B_C and B_Ox Then GasPhase:=Second
    Else GasPhase:=NO;
  If KEL>14 Then HALF:=KEL div 2 + KEL mod 2
    Else HALF:=KEL;
  ClrScr;
  If CreateWindow(2,3,79,23,drawonly,'Реклама',15,112,112) Then ;
  WriteXY(1,2,' ПРОГРАММА СОЗДАНА НА КАФЕДРЕ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ');
  WriteXY(1,3,' СТАЛИ И ФЕРРОСПЛАВОВ ');
  WriteXY(1,4,' ДОНЕЦКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ');
  WriteXY(1,6,' ЗДРАВСТВУЙТЕ, УВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ !');
  WriteXY(1,7,' РАБОТАЯ С ПРОГРАММОЙ ORACUL, МОЖНО РАССЧИТАТЬ ');
  WriteXY(1,8,' РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ МЕТАЛЛА И ШЛАКА (с учетом ');
  WriteXY(1,9,' неидеального поведения металла и шлака) , ');

```

```

WriteXY(1,10,'      А ТАКЖЕ КОЛИЧЕСТВО И СОСТАВ РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ. ');
WriteXY(1,11,'      Вы можете выбрать один из двух способов ');
WriteXY(1,12,'      ввода исходного состава системы : ');
WriteXY(1,13,'      - через массы отдельных элементов ; ');
WriteXY(1,14,'      - через массы шихтовых материалов . ');
WriteXY(1,15,'      ');
WriteXY(1,16,'      Массы вводятся в любых единицах . ');
WriteXY(1,17,'      ');
WriteXY(1,18,'      ');
WriteXY(1,19,'      ');
WriteXY(1,20,'      Наличие кислорода в системе не обязательно. ');
WriteXY(1,21,'      ');

OpenWindow(1,1,80,1,White,Black);
ClrScr;
PrintMenu(LightRed,MainMenuLine) ;
Repeat

  MMNum := CorrectS(MMNum, 1, 9) ;
  NumCol:=8*MMNum-7;
  InverseWindowColor(NumCol,1,NumCol+6,1);
  Window(1,25,80,25) ;
  ClrScr ;
  PrintMenu(LightRed,'F1-Справка F2-Чтение констант') ;
  If NoAsking then MMKey:=EnterKey
    else MMKey:=InputKey ;
  Case MMKey of
    EnterKey,UpKey,DownKey,PgUpKey,PgDnKey:Begin
      Case MMNum of
        1:ElementMenu ;
        2:If CreateWindow(1,1,80,25,SAVEUNDER,'',15,15,15) then begin
            Exec('msglist.com',MatFileName) ;
            If not DeleteWindow then Exit;
          end ;
        3:MassMatMenu ;
        4:begin
            MassElemMenu('',MassSys,9999,3,23) ;
            ElementChoosing ;
          end ;
        5:AdaptationMenu;
        6:CalculationMenu;
        7:If YesNoScreen then PutScreen ;
        8:If CreateWindow(1,1,80,25,SAVEUNDER,'',15,15,15) then begin
            SetCursor(InsCursor) ;
            Writeln('      Type EXIT to return to ORACUL . . .') ;
            Sound(1000) ;
            Delay(200) ;
            NoSound ;
            Exec('c:\command.com','') ;
            Sound(3000) ;
            Delay(200) ;
            NoSound ;
            If not DeleteWindow then Exit;
          end ;
        9:If Repeating('Вы уверены') Then FlagExit:=True;
      End; {case}
      NoAsking:=False;
      End;
      F1Key:If CreateWindow(1,1,80,25,SAVEUNDER,'',15,15,15) then begin

          Exec('msglist.com', ProgramName+'.hlp') ;
          If not DeleteWindow then Exit;
        end ;
      F2Key:If not ConstantReading(True) then ;
      End; {case}
  Window(1,1,80,1);
  InverseWindowColor(NumCol,1,NumCol+6,1);
  Case MMKey of
    LeftKey :Dec(MMNum);
    RightKey:Inc(MMNum);
    HomeKey :MMNum:=1;
    EndKey :MMNum:=9;
  End; {case}
  If MMKey<256 Then Begin
    Num:=Pos(LatToRusUp(Chr(MMKey)),RusUpOnly(MainMenuLine));
    NoAsking:=Num>0;
    If NoAsking Then MMNum := Num ;
  End;
  Until FlagExit;
{ If Repeating('Сохранить данные') Then DataSave;

```

```
    If Repeating('Сохр.Парам.') Then SaveParameter;
  }
  If DeleteWindow Then;

End. {_____Конец программы METSLGAS_____}
{ Copyright (c) by ORACUL

    Produced by Sergei Khrapko.

unit MSGCALC;

interface

}

uses Crt, KeybVars, TxDisply, TXDraw, TxWindow, TxUtil,
    MSGVars, MSGProc, TxInput;

Const
  MaxN4 = 15 ;      {Max к-во переменных}
  MaxN5 = 500 ;     {Max к-во точек}
  MaxN  = 28 ;     {Max количество искомых коэффициентов = (MaxN4-1)*2 }
  MaxM  = MaxInt ; {Max размер матрицы регрессии = (MaxN4-1)*MaxN4*MaxN5/2 }

type
  RealAData = array [1..MaxN4] of Real ;
  AData      = record
    Dis, Act : RealAData ;
    Tmp      : Integer ;
  end ; {AData}
  ADataPtr  = ^AData ;

Var
  N4,N5 : Integer ;
  X1    : array [1..MaxN5] of ADataPtr ;

Procedure MassSysCalculation;
{Расчет состава системы из шихтовых материалов}

Procedure StabilityOfMetal(MethodMe:MethodMeName );
{проверка критерия устойчивости металлической фазы}

procedure ACTIVITY_OF_METAL(T:Real;MethodMe:MethodMeName);
{Вычисление натур. лог-фмов к-тов активности в металле}

Procedure ACTIVITY_OF_SLAG(T:Real;MethodSl:MethodSlName);
{Вычисл. натур. лог-фмов к-тов активн. в шлаке и станд. оксидах}

Procedure MeSlDistribution(MethodMe:MethodMeName;MethodSl:MethodSlName);
{Расчет распределения элементов в системе металл-шлак-газ}

Function ConEqu : Boolean ;
{ Copyright (c) by ORACUL

    Produced by Sergei Khrapko.

}

unit MSGCALC;

interface

{$I MSGCALC.INC }

implementation

{_____Расчет состава системы из шихтовых материалов_____}

Procedure MassSysCalculation;
Var
  I,NumMat : Word ;
  S1, S2, Sum : Real;
Begin
  For I := 1 to MaxEL do Begin
    If YesNoResult then Sum := SostMetal[I]*MassMetal+SostSlag[I]*MassSlag
    else Sum:=0.0;
    For NumMat := 1 to KolMat do begin
```

```

S1 := MassMat[NumMat] ;
S2 := SostMat[NumMat]^[I] ;
If (S1>0) and (S2>0) then Sum := Sum + S1*S2 ;
end ;
MassSys[I] := Sum/100.0;
End;
End;

{_____}

{_____ проверка критерия устойчивости металлической фазы _____}

Procedure StabilityOfMetal ;
Label 1;
Var
  I, I1, I2, J, K, L, M, Num, Num1: Integer; {_____ Индексы _____}
  Sum1, Sum2: AR1; {_____ Суммы S1j и S2j _____}
  DblSum1, DblSum2, DblSum: Real; {_____ Двойные суммы DS1, DS2, DS1+3*DS2 _____}
  d2G: AR2; {_____ Матрица вторых производных _____}
  NewKEL: Integer; {_____ К-во элементов с Xme>0 _____}
  NewNumber: A11; {_____ и их номера по массивам _____}
  S, E, C: Real; {_____ Перем.в блоке проверки d2G>0 _____}

Begin
  Window(41, 2, 80, 2); Clrscr;
  FlagStability:=True;
  Case MethodMe of
    IdealMe, DiluteMe: WriteXY(1, 1, 'Устойчивость не нарушена. ');
    WagnerMe, SubregularMe: Begin
      J := Number[1] ; {_____ Выбор эл-та с max концентрацией _____}
      For Num := 2 to KEL do
        If Xme[Number[Num]]>Xme[J] then
          J := Number[Num] ;
      NewKEL:=0;
      For Num:=1 to KEL do Begin {_____ выбор элементов с Xme>0 _____}
        I:=Number[Num];
        If (Xme[I]>1E-8) and (I<>J) Then Begin
          NewKEL:=NewKEL+1;
          NewNumber[NewKEL]:=I;
        End;
      End;
      If NewKEL=0 Then WriteXY(26, 1, 'Чистый '+DelSpaces(Sim[J])+' устойчив. ')
      Else Begin
        If MethodMe=SubregularMe Then Begin
          DblSum1:=0;
          DblSum2:=0;
          For Num:=1 to KEL do Begin
            J:=Number[Num];
            Sum1[J]:=0; {_____ Расчет вспом. сумм для TCP _____}
            Sum2[J]:=0;
            For Num1:=1 to KEL do
              If Num1<>Num Then Begin
                I:=Number[Num1];
                Sum1[J]:=Sum1[J]+(WRT[I, J]+WRT[J, I])*Xme[I];
                Sum2[J]:=Sum2[J]+(WRT[I, J]-WRT[J, I])*(2*Xme[J]-Xme[I])*Xme[I];
                DblSum1:=DblSum1+WRT[I, J]*Xme[I]*Xme[J];
                DblSum2:=DblSum2+(WRT[I, J]-WRT[J, I])*Xme[I]*sqr(Xme[J]);
              End;
            End;
          DblSum:=DblSum1+3*DblSum2;
          For Num:=1 to NewKEL do Begin {_____ Вычисление матрицы вторых _____}
            L:=NewNumber[Num]; {_____ частных производных в TCP _____}
            For Num1:=Num to NewKEL do Begin
              M:=NewNumber[Num1];
              d2G[Num, Num1]:=DblSum-(Sum1[L]+Sum1[M])/2-Sum2[L]-Sum2[M]+
                (WRT[M, L]+WRT[L, M])/2+(WRT[M, L]-WRT[L, M])*(Xme[L]-Xme[M])-1;
              d2G[Num1, Num]:=-d2G[Num, Num1];
            End;
          d2G[Num, Num]:=d2G[Num, Num]+1/Xme[L];
          End;
        End
      Else Begin
        For Num:=1 to KEL do Begin
          I:=Number[Num]; {_____ Расчёт вспом. сумм для _____}
          Sum1[I]:=0; {_____ разложения Вагнера _____}
          For Num1:=1 to KEL do Begin
            J:=Number[Num1];
            Sum1[I]:=Sum1[I]+Epsilon[I, J]*Xme[J];
          End;
        End;
      End;
    End;
  End;
End;

```

```

End;
For Num:=1 to NewKEL do Begin      {__Вычисление матрицы вторых__}
  L:=NewNumber[Num];              {__частных производных в__}
  For Num1:=Num to NewKEL do Begin {__разложении Вагнера__}
    M:=NewNumber[Num1];
    d2G[Num,Num1]:=(Epsilon[L,M]+Epsilon[M,L]-Sum1[L]-Sum1[M])/2-1;
    d2G[Num1,Num]:=d2G[Num,Num1];
    End;
    d2G[Num,Num]:=d2G[Num,Num]+1/Xme[L];
  End;
End;
End;
For J:=1 to NewKEL do Begin
  I1:=J-1; I2:=J+1;                {__Проверка d2G>0__}
  S:=0; For K:=1 to I1 do S:=S+sqr(d2G[K,J]);
  E:=d2G[J,J]-S;
  If E<=0 Then Begin
    Write('Нарушена устойчивость по элементу ',Sim[NewNumber[J]]);
    FlagStability:=False;
    Goto 1;
  End;
  C:=sqrt(E);
  For I:=I2 to NewKEL do Begin
    S:=0; For K:=1 to I1 do S:=S+d2G[K,I]*d2G[K,J];
    d2G[J,I]:=(d2G[I,J]-S)/C;
  End;
End;
End;
1:If FlagStability Then WriteXY(1,1,'Устойчивость не нарушена. ');
End; {SubRegular}
End; {Case}
End; {Procedure StabilityOfMetal}

{_____}

{__Вычисление_натур._лог-фмов_к-тов_активности_в_металле__}

procedure ACTIVITY_OF_METAL ;
var
  I, J, L, M, NUM, NUM1:COMPONENTS; {_____Индексы_____}
  SUM, DBLSUM:Real;                 {_____Сумматоры_____}
Begin
  If MethodMe=IdealMe Then          {_____Идеальный раствор_____}
    For NUM:=1 to KEL do Begin
      I:=NUMBER[NUM];
      LnGammaME[I]:=0.0;
    End
  Else Begin                          {_____Неидеальный раствор_____}
    If T<>T_ME_OLD Then Begin        {_____Вычисление параметров для T_____}
      For NUM:=1 to KEL do Begin
        I:=NUMBER[NUM];
        If StandOfME[I] and (I<>NumFe) Then
          LnGamma0[I]:=(LnGamma0A[I]/T+LnGamma0B[I])*Ln10
        Else LnGamma0[I]:=0.0;
        For NUM1:=NUM to KEL do Begin
          J:=NUMBER[NUM1];
          If (J=NumFe) or (I=NumFe) Then Epsilon[I,J]:=0.0
          Else Epsilon[I,J]:=EpsilonA[I,J]/T+EpsilonB[I,J];
          Epsilon[J,I]:=Epsilon[I,J];
        End;
      End;
    For NUM:=1 to KEL do Begin
      L:=NUMBER[NUM];
      If L<>NumFe Then
        If StandOfME[L] Then Begin
          WRT[L,NumFe]:=LnGamma0[L];
          WRT[NumFe,L]:=Epsilon[L,L]/2+2*LnGamma0[L];
        End
        Else Begin
          WRT[L,NumFe]:=-Epsilon[L,L]/2;
          WRT[NumFe,L]:=WRT[L,NumFe];
        End
      Else WRT[NumFe,NumFe]:=0.0;
    End;
    For NUM:=1 to KEL do Begin
      L:=NUMBER[NUM];
      WRT[L,L]:=0.0;
      If L<>NumFe Then
        For NUM1:=NUM+1 to KEL do Begin
          M:=NUMBER[NUM1];

```



```

      If M<>NumFe Then Begin
        WRT[L,M]:=Epsilon[L,M]+(3*WRT[L,NumFe]+3*WRT[M,NumFe]-
          WRT[NumFe,L]-WRT[NumFe,M])/2;
        WRT[M,L]:=WRT[L,M];
      End;
    End;
  End;
  T_ME_OLD:=T;      {_____Параметры вычислены для этой температуры____}
  End;
  Case MethodMe of
  DiluteMe:      {_____Разбавленный раствор_____}
    For NUM:=1 to KEL do Begin
      L:=NUMBER[NUM];
      If StandOfME[L] Then LnGammaME[L]:=LnGamma0[L]
        Else LnGammaME[L]:=0.0;
    End;
  WagnerMe:      {_____Метод Вагнера_____}
    For NUM:=1 to KEL do Begin
      L:=NUMBER[NUM];
      If StandOfME[L] Then SUM:=LnGamma0[L]
        Else SUM:=0.0;
      For NUM1:=1 to KEL do Begin
        J:=NUMBER[NUM1];
        SUM:=SUM+Epsilon[L,J]*Xme[J];
      End;
      LnGammaME[L]:=SUM;
    End;
  SubRegularMe: Begin {_____Субрегулярный раствор_____}
    DBLSUM:=0.0;
    For NUM:=1 to KEL do Begin
      I:=NUMBER[NUM];
      For NUM1:=1 to KEL do Begin
        J:=NUMBER[NUM1];
        If I<>J Then DBLSUM:=DBLSUM+(WRT[I,J]/2+(WRT[I,J]-WRT[J,I])*Xme[J])
          *Xme[I]*Xme[J];
      End;
    End;
    For NUM:=1 to KEL do Begin
      L:=NUMBER[NUM];
      SUM:=-DBLSUM;
      For NUM1:=1 to KEL do Begin
        I:=NUMBER[NUM1];
        If I<>L Then SUM:=SUM+((WRT[L,I]+WRT[I,L])/2+(WRT[I,L]-WRT[L,I])*
          (Xme[L]-Xme[I]/2))*Xme[I];
      End;
      If StandOfME[L] Then LnGammaME[L]:=SUM
        Else LnGammaME[L]:=SUM-WRT[L,NumFe];
    End;
  End;
  End;
  End;
  End;
  End;
  {_____}

  {_____Вычисл._натур._лог-фмов_к-тов_активн._в_шлаке_и_станд._оксидах_____}

  Procedure ACTIVITY_OF_SLAG ;
  Var
    SUM:Real;      {_____Сумматор_____}
    P, LN_P:Real;  {_____Множитель П и Ln(П) в МКЭ_____}
    Xi, Xo:Real;   {_____М.д. эл-та и кислорода и их_____}
    Ai, Ao:Real;   {_____активности в стандартном оксиде_____}
    I, J, NUM, NUM1:COMPONENTS;  {_____Индексы_____}
  Begin
    Case MethodSl of
    IdealSl: If ActStandOLD<>IdealSl Then Begin {_____Идеальный раствор_____}
      For NUM:=1 to KEL do Begin
        I:=NUMBER[NUM];
        If VALENT[I]>0 Then Begin
          Xo:=VALENT[I]/(VALENT[I]-VALENT[NumOx]);
          Xi:=1.0-Xo;

          LnActStand[I]:=Ln(Xi)+Ln(Xo)*(-VALENT[I]/VALENT[NumOx]);
        End
        Else LnActStand[I]:=0.0;
        LnPsi[I]:=0.0;
      End;
    LnActStCaF2 := Ln(4/27) ;
  End;

```

```

ActStandOLD := Ideals1 ;
End;
MKE, ShortMKE, NewMKE: Begin {__Метод коллективизированных электронов__}
If T<>T_SL_OLD Then
For NUM:=1 to KEL do Begin
I:=NUMBER[NUM];
For NUM1:=1 to KEL do Begin
J:=NUMBER[NUM1];
EPS[I,J]:=Exp(-Sqr(Sqrt(KAPPA[I])-Sqrt(KAPPA[J]))/R/T);
End;
If not B_Ox Then Begin
EPS[I,NumOx]:=Exp(-Sqr(Sqrt(KAPPA[I])-Sqrt(KAPPA[NumOx]))/R/T);
EPS[NumOx,I]:=EPS[I,NumOx];
End;
End;
If (ActStandOLD<>MethodSl) or (T<>T_SL_OLD) Then Begin
{__Вычисление натур.лог-фма активности стандартного оксида__}
For NUM:=1 to KEL do Begin
I:=NUMBER[NUM];
If Valent[I]>0 Then Begin
Xo:=VALENT[I]/(VALENT[I]-VALENT[NumOx]);
Xi:=1.0-Xo;
If MethodSl = ShortMKE then begin
Ai := Ln(Xi/(Xi+Xo*EPS[NumOx,I]));
Ao := Ln(Xo/(Xo+Xi*EPS[NumOx,I]));
End
else begin
LN_P:=Xi*LnKAPPA[I]+Xo*LnKAPPA[NumOx];
P:=Exp(LN_P);
If MethodSl=MKE Then Begin
Ai:=Ln(Xi)+P/R/T*(1-LN_P+LnKAPPA[I])-
Ln(Xi+Xo*EPS[NumOx,I]);
Ao:=Ln(Xo)+P/R/T*(1-LN_P+LnKAPPA[NumOx])-
Ln(Xo+Xi*EPS[NumOx,I]);
End
Else Begin
Ai:=Ln(Xi)+Valent[I]*P/R/T*(1-LN_P+LnKAPPA[I])-
Ln(Xi+Xo*EPS[NumOx,I]);
Ao:=Ln(Xo)+Valent[NumOx]*P/R/T*(1-LN_P+LnKAPPA[NumOx])-
Ln(Xo+Xi*EPS[NumOx,I]);
End;
end;
LnActStand[I]:=Ai+Ao*(-VALENT[I]/VALENT[NumOx]);
End
Else
If Valent[I]=0 then LnActStand[I]:=KAPPA[I]/R/T
Else LnActStand[I]:=0.0;
End;
If B_Ca and B_F then
Case MethodSl of
ShortMKE : LnActStCaF2 := 0 ;
MKE : LnActStCaF2 := 3*(exp((LnKappa[NumCa]+2*LnKappa[NumF])/3)/R/T-
Eps[NumCa,NumF]) ;
NewMKE : LnActStCaF2 := 0 ;
end ; {case}
ActStandOLD:=MethodSl; {__Все параметры вычислены для данного метода__}
T_SL_OLD:=T; {__(МКЭ или NewМКЭ) при температуре T__}
End;
{__Вычисление натур.логарифмов коэф-тов активности в шлаке__}

If MethodSl <> ShortMKE then begin
LN_P:=0.0;
For NUM:=1 to KEL do Begin
I:=NUMBER[NUM];
LN_P:=LN_P+Xsl[I]*LnKAPPA[I];
End;
P:=Exp(LN_P);
end;
For NUM:=1 to KEL do Begin
I:=NUMBER[NUM];
SUM:=0.0;
For NUM1:=1 to KEL do Begin
J:=NUMBER[NUM1];
SUM:=SUM+Xsl[J]*EPS[I,J];
End;
Case MethodSl of
MKE : LnPsi[I]:=P/R/T*(1-LN_P+LnKAPPA[I])-Ln(SUM);
NewMKE : LnPsi[I]:=Valent[I]*P/R/T*(1-LN_P+LnKAPPA[I])-Ln(SUM);
ShortMKE : LnPsi[I]:=-Ln(Sum);
end ; {case}

```

```

End;
End;
End; {__Case__}
End; {__конец процедуры ACTIVITY_OF_SLAG__}

{_____}

{_____Расчет распред. эл-ов в системе металл-шлак-газ_____}

Procedure MeSlDistribution ;

const
  LmbdGas=1; {_____К-т лямбда при расчете с газ.фазой_____}
  LmbdNoGas=0; {_____---"---"---"--- без газ.фазы_____}
  MinMassLim=1E-10; {_____Min отношение Mme/Mшл_____}
  MaxMassLim=1E+10; {_____Max ---"---"---"--- _____}

Label 2;
var
  UP,LOW:Real; {_____Верхн. и нижн.пределы поиска LnLo_____}
  J:Integer; {_____Счетчик внутренних итераций_____}
  I,NUM:0..MaxComp; {_____Индексы_____}
  Z,ZZ,SUM:Real; {_____Вспомогательные переменные_____}
  FL:Boolean; {_____Признак окончания итераций_____}
  b,d:Real; {_____Кoeffициенты в квадратном уравнении_____}
  Lmbd:Real; {_____Текущий к-т лямбда_____}
  Prec:Real; {_____Точность расчета в абс. единицах_____}

Begin
  Prec:=Delta/100;
  Window(1,2,80,2);ClrScr;PrintMethodName(MethodMe);
  Repeat
    Window(41,25,60,25);ClrScr;
    IterNum:=IterNum+1;

{_____Расчет масс методом дихотомии_____}

    LOW:=-20.0; UP:=120.0;
    For J:=1 to 40 do Begin
      LnLo:=(UP+LOW)/2;
      For NUM:=1 to KEL do Begin
        I:=NUMBER[NUM];
        Z:=LnKonst[I]+IterMno[I]+LnLo*VALENT[I]/VALENT[NumOx];
        If Z>88 Then Z:=88
          Else If Z<-88 Then Z:=-88;
        RASPRED[I]:=Exp(Z);
        MassME[I]:=MassSys[I]/(1+RASPRED[I]);
        MassSL[I]:=MassSys[I]-MassME[I];
        End;
        If GAS Then Begin
          Z:=AtMass[NumOx]/AtMass[NumC]*(2-IterMnoCO2);
          b:=(MassSys[NumOx]-Z*MassSys[NumC])/2/(1+Raspred[NumOx]);
          d:=Z*(1+Raspred[NumC])*IterMnoCO*IterMnoCO2/(1+Raspred[NumOx]);
          MassME[NumOx]:=b+sqrt(sqr(b)+d);
          MassSL[NumOx]:=MassME[NumOx]*Raspred[NumOx];
          MassME[NumC]:=IterMnoCO*IterMnoCO2/MassMe[NumOx];
          MassSL[NumC]:=MassME[NumC]*RASPRED[NumC];
          End;
        SUM:=0.0; {_____Расчет электронейтральности шлака_____}
        For NUM:=1 to KEL do Begin
          I:=NUMBER[NUM];
          SUM:=SUM+MassSL[I]*VALENT[I]/AtMass[I];
          End;
        If SUM<0 Then UP:=LnLo {_____Выбор интервала в дихотомии_____}
        Else If SUM>0 Then LOW:=LnLo
          Else WriteXY(1,1,'Ошибка');
        End;
        If Gas Then Begin
          MassOx:=MassSys[NumOx]-MassME[NumOx]-MassSL[NumOx];
          MassC:=MassSys[NumC]-MassME[NumC]-MassSL[NumC];
          Vgas:=MassC*298*6.8315; {_____Если кг, то литры, если т, то куб.м._____}
          End;
        MassToX(MassMe,MassSl);
        SumMassME:=0.0; SumMassSL:=0.0;
        For NUM:=1 to KEL do Begin {_____Расчёт масс фаз_____}
          I:=NUMBER[NUM];
          SumMassME:=SumMassME+MassME[I];
          SumMassSL:=SumMassSL+MassSL[I];

```

```

End;
PrnResMain;
WindowL;PrnResMass(1,HALF);
If KEL>14 Then Begin WindowR;PrnResMass(HALF+1,KEL);End;
Z:=SumMassSL/SumMassMe;
FlagNoSlag:=False;
Window(41,25,60,25);ClrScr;
If Z<MinMassLim Then Begin
  Write('Мало шлака');
  FlagNoSlag:=True;
  FlagEndIter:=True;
  Goto 2;
End;
If Z>MaxMassLim Then Begin
  Write('Мало металла');
  FlagEndIter:=True;
  Goto 2;
End;
If DISPLAY=EVER Then If not Repeating('См.Следующую') Then DISPLAY:=SOME;
FlagEndIter:=True; {______Проверка достижения заданной точности______}
NUM:=0;
Repeat
  NUM:=NUM+1;
  I:=NUMBER[NUM];
  If (MassME[I]>1E-20) and (MassSL[I]>1E-20) Then
    If (Abs(1-MassMeOLD[I]/MassME[I])>Prec) or
      (Abs(1-MassSlOLD[I]/MassSL[I])>Prec) Then
      FlagEndIter:=False;
Until (NUM=KEL) or not FlagEndIter;

If not FlagEndIter Then Begin {______Если не достигнута точность______}
  If (IterNum=1) and (MethodMe in [WagnerMe,SubRegularMe])
    and (CurrentIterMno=NewIterMno) Then
    ACTIVITY_OF_METAL(T,DiluteMe)
  Else
    ACTIVITY_OF_METAL(T,MethodMe);
ACTIVITY_OF_SLAG(T,MethodSl);
If IterNum<=1 Then Lmbd:=0 {______Выбор величины лямбда______}
  Else If Gas Then Lmbd:=LmbdGas
  Else Lmbd:=LmbdNoGas;
For NUM:=1 to KEL do Begin {______Вычисление итерац. множителей______}
  I:=NUMBER[NUM];
  If StandOfSl[I] then Z := LnActStand[I]
  else Z := 0 ;
  IterMno[I]:=(Ln(SumMolSL/SumMolME)+LnGammaME[I]-LnPsi[I]+Z
    +IterMno[I]*Lmbd)/(1+Lmbd);
End;
If B_C and B_Ox Then Begin
  IterMnoCO:=(AtMass[NumC]*AtMass[NumOx]*sqr(SumMolME)*Patm/Exp(LnKonstCO
    +LnGammaME[NumC]+LnGammaME[NumOx])+IterMnoCO*Lmbd)/(1+Lmbd);
  IterMnoCO2:=(1/(1+Exp(LnKonstCO2-LnKonstCO+LnGammaME[NumOx])
    *Xme[NumOx])+IterMnoCO2*Lmbd)/(1+Lmbd);
End;
For NUM:=1 to KEL do Begin
  I:=NUMBER[NUM];
  MassMeOLD[I]:=MassME[I];
  MassSlOLD[I]:=MassSL[I];
End;
End;
2: FL:=(IterNum>=IterMax) or FlagEndIter or
  (KeyPressed and (InputKey=EscKey));
If FL Then Begin
  SumMassME:=0.0; SumMassSL:=0.0;
  For NUM:=1 to KEL do Begin
    I:=NUMBER[NUM];
    SumMassME:=SumMassME+MassME[I];
    SumMassSL:=SumMassSL+MassSL[I];
  End;
  For NUM:=1 to KEL do Begin
    I:=NUMBER[NUM];
    ProcME[I]:=MassME[I]/SumMassME*100.0;
    ProcSL[I]:=MassSL[I]/SumMassSL*100.0;
    If (NumMendel[I] in NonOxideEl) or (not B_Ox) Then Z := 0
    Else Z := VALENT[I]/VALENT[NumOx] ;
    ZZ:=Z*AtMass[NumOx]/AtMass[I];
    XoxSL[I]:=Xsl[I]*(1-Z);
    ProcOxSL[I]:=ProcSL[I]*(1-ZZ);
  End;
  If B_Ox Then Begin
    XoxSL[NumOx]:=0;

```

```

ProcOxSL[NumOx]:=0;
End;
      {__Пересчёт F на CaF2, остальной Ca на CaO__}
If B_Ca and B_F and B_Ox Then Begin
  Z:=AtMass[NumCa]*Valent[NumF]/AtMass[NumF]/Valent[NumCa];
  ProcOxSL[NumF]:=ProcOxSL[NumF]*(1-Z);
  ProcOxSL[NumCa]:=(MassSL[NumCa]+MassSL[NumF]*Z)*100/SumMassSL
    *(1-AtMass[NumOx]*Valent[NumCa]/AtMass[NumCa]/Valent[NumOx]);
  End;
If KEL>14 Then Begin
  Window(1,6,40,22);ClrScr;
  WindowL;PrnResTblProc(1,HALF);PrnResProc(1,HALF);
  Window(41,6,80,22);ClrScr;
  WindowR;PrnResTblProc(1+HALF,KEL);PrnResProc(1+HALF,KEL);
  End
Else Begin WindowR;PrnResProc(1,KEL);End;
If FlagNoSlag Then Begin
  J:=28; Window(J+40,8,J+51,22); PrintNoSlag;
  If KEL>14 Then Begin Window(J,8,J+11,22); PrintNoSlag; End;
  End;
If B_C and B_Ox Then Begin
  ActOx:=Xme[NumOx]*Exp(LnGammaME[NumOx]);
  Pco:=Exp(LnKonstCO+LnGammaME[NumC])*Xme[NumC]*ActOx;
  Pco2:=Pco*ActOx*Exp(LnKonstCO2-LnKonstCO);
  PrnResVal;
  End;
StabilityOfMetal(MethodMe);
If FlagEndIter Then PrnResEnd
Else Begin
  Window(41,25,60,25);ClrScr;WriteXY(1,1,'Внимание');
  FL:=not Repeating('Продолжить ');
  ClrScr;
  If not FL Then Begin
    IterMax:=IterMax+25;
    PrnResNoEnd;
    Window(41,2,80,2);ClrScr;
    End;
  End;
If not FlagStability and FL Then Begin
  FL:=not ((ChangeMethod=Change) or
    ((ChangeMethod=AskChange) and Repeating('Изм. метод')));
  If not FL Then Begin
    MethodMe:=DiluteMe;
    Window(1,2,80,2);ClrScr;
    PrintMethodName(MethodMe);
    IterNum:=0;
    PrnResNoEnd;
    For NUM:=1 to KEL do Begin
      I:=NUMBER[NUM];
      MassMeOld[I]:=0;
      MassSlOld[I]:=0;
      IterMno[I]:=0.0;
      End;
      IterMnoCO:=1.0;
      IterMnoCO2:=1.0;
      End;
    End;
  End;
  Until FL;
  {Сирена}
  For J:=50 to 200 do Begin Delay(3); Sound(10*J); End;
  For J:=200 downto 50 do Begin Delay(3); Sound(10*J); End;
  NoSound;
  End; {_____Конец процедуры MeSlDistribution_____}

{_____}

Function ConEqu ;

Label 1 ;

Const
  Z1 = 2000 ;

type
  Ind = Integer ;
  IndMas = array [1..MaxM] of Ind ;
  IndMasPtr = ^IndMas ;

```

```

Var
BaseNum : Integer ;
I,J,J1,K,K1,K2,L,H,M,N,N2 : Integer ;
C,F5,G,G2,G3,G9,E,S,S1,S2,T,T1 : Real ;
IndMasLength : Word ;

B,B1,D : array [1..MaxN] of Real ;
A : array [1..MaxN,1..MaxN] of Real ;
X : array [1..3] of IndMasPtr ;
Disp : array [1..MaxN4] of Real ;
NumDisp: array [1..MaxN4] of Integer ;

Begin

WriteXY(5,1,'Исходный набор :') ;
For I := 1 to KEL do
  Write(' ',Sim[Number[I]]:2) ;

H := 1 ; {_____ "сжатие" массива X1 по горизонтали _____}
For I := 1 to KEL do begin
  J := 0 ;
  K := 0 ;
  While (J<N5) and (K<2) do begin
    Inc(J) ;
    If X1[J]^Dis[I]<>NoData then Inc(K) ;
  end ; {while}
  If K>1 then begin
    If (H<I) then begin
      Number[H] := Number[I] ;
      For J := 1 to N5 do begin
        X1[J]^Dis[H] := X1[J]^Dis[I] ;
        X1[J]^Act[H] := X1[J]^Act[I] ;
      end ;
    end ;
    Inc(H) ;
  end ;
end ;
KEL := H-1 ;
N4 := KEL ;
N2 := N4-1 ; { K-во ИСКОМЫХ КОНСТАНТ }
If ConstTemp=ConstYesT then N:=N2*2 else N:=N2 ; { K-во ИСКОМЫХ КОЭФ-ТОВ }

For I := 1 to MaxMendel do NL[I] := 0 ;
For I := 1 to KEL do NL[NumMendel[Number[I]]] := I ;

WriteXY(5,2,'"Сжатый" набор :') ;
For I := 1 to N4 do
  Write(' ',Sim[Number[I]]:2) ;

If NL[8]>0 then BaseNum := NL[8] {_____ выбор базового элемента _____}
else If NL[26]>0 then BaseNum := NL[26]
else begin
  K := 0 ;
  For I := 1 to N4 do
    If Valent[Number[I]]<>0 then begin
      K1 := 0 ;
      For J := 1 to N5 do
        If X1[J]^Dis[I]<>NoData then Inc(K1) ;
      If K1>K then begin
        BaseNum := I ;
        K := K1 ;
      end ;
    end ;
  end ;

  If K<2 then begin
    ConEqu := False ;
    WriteErrMsg('Нет данных.') ;
    Exit ;
  end ;
end ;

If (BaseNum<>NL[8]) and (ConstType<>MKEconst) then begin
  NewConstType := MKEconst ;
  WriteErrMsg('Отсутствуют данные по распределению кислорода.'+'
  'Расчет для выбранного типа константы невозможен.'+'
  'Будут вычислены константы МКЭ.') ;
end
else NewConstType := ConstType ;

```



```

If BaseNum<N4 then begin {__перестановка столбца BaseNum в последний__}

  J := Number[BaseNum] ;
  For I := BaseNum to N4-1 do
    Number[I] := Number[I+1] ;
    Number[N4] := J ;
  For J := 1 to N5 do begin
    S := X1[J]^Dis[BaseNum] ;
    C := X1[J]^Act[BaseNum] ;
    For I := BaseNum to N4-1 do begin
      X1[J]^Dis[I] := X1[J]^Dis[I+1] ;
      X1[J]^Act[I] := X1[J]^Act[I+1] ;
    end ;
    X1[J]^Dis[N4] := S ;
    X1[J]^Act[N4] := C ;
  end ;
  For I := 1 to MaxMendel do NL[I] := 0 ;
  For I := 1 to KEL do NL[NumMendel[Number[I]]] := I ;
  end ;
  WriteXY(5,3,'Преобразованный набор:') ;
  For I := 1 to N4 do
    Write(' ',Sim[Number[I]]:2) ;

{_____формирование массива данных в соответствии с типом константы_____}

  For I := 1 to N5 do
    For J := 1 to N4 do begin
      S := X1[I]^Dis[J] ;
      If S<>NoData then begin
        L := Number[J] ;
        C := Valent[L] ;
        Case NewConstType of
          ZDMconst : If C>=0 then S := S - X1[I]^Act[J] ;
          CorrConst : begin
            S := S - LnKonstA[L]/X1[I]^Tmp - LnKonstB[L] ;
            If StandOfSl[L] then S := S - X1[I]^Act[J] ;
          end ;
        end ; {case}
        If C=0 then X1[I]^Dis[J] := S
          else X1[I]^Dis[J] := S/C ;
      end ;

    end ;

write(' 1');

{_____определение размера индексного массива для матрицы регрессии_____}

  K := 0 ;
  For I:= 1 to N5 do
    For J:= N4 downto 2 do
      If (X1[I]^Dis[J]<>NoData) and (Valent[Number[J]]<>0) then
        For L:= 1 to N4-1 do
          If (X1[I]^Dis[L]<>NoData) and ((L<J) or (Valent[Number[L]]=0))
            then begin
              Inc(K) ;
              If K = MaxM then begin
                WriteErrMsg('Слишком много данных.|Измените константу MaxM.'+
                  '|Будут обработаны не все данные.') ;
                Goto 1 ;
              end ;
            end ;
          end ;
        end ;
  1: M := K ;
  H := M - N ;
  If H<1 then begin
    ConEqu := False ;
    WriteErrMsg('Данных недостаточно .');
    Exit ;
  end ;

{_____резервирование памяти для индексного массива _____}

  IndMasLength := M * SizeOf(Ind) ;
  For I := 1 to 3 do begin
    GetMem( X[I], IndMasLength) ;
    If (X[I] = nil) then begin

      ConEqu := False ;
      For J := 1 to I-1 do
        FreeMem( X[J], IndMasLength) ;
    end ;
  end ;

```

```

        WriteErrMsg('Исчерпана оперативная память.') ;
        Exit ;
    end ;
end ;

{ ___2A___ формирование индексного массива для матрицы регрессии ___ }

K := 0 ;
For I:= 1 to N5 do
    For J:= N4 downto 2 do
        If (X1[I]^Dis[J]<>NoData) and (Valent[Number[J]]<>0) then
            For L:= 1 to N4-1 do
                If (X1[I]^Dis[L]<>NoData) and ((L<J) or (Valent[Number[L]]=0))
                    then begin
                        Inc(K) ;
                        X[1]^K := I ;
                        X[2]^K := L ;
                        If Valent[Number[L]]=0 then X[3]^K := N4+1 else X[3]^K := J ;
                    end;
            end;
end;

write('2');

{ ___5A___ Расчет правой части и вспомогательного массива D=XтF ___ }

For I := 1 to N do D[I] := 0 ;
G9 := 0 ;
For I:= 1 to M do begin
    L := X[1]^I ;
    J := X[2]^I ;
    K := X[3]^I ;
    If K>N4 then S := X1[L]^Dis[J] else S := X1[L]^Dis[J]-X1[L]^Dis[K] ;
    G9 := G9 + Abs(S) ;      { Abs ? }
    D[J] := D[J]+S ;
    If ConstTemp=ConstYesT then begin
        C := Z1/X1[L]^Tmp * S ;
        D[J+N2] := D[J+N2] + C ;
    end ;
    If K<N4 then begin
        D[K] := D[K]-S ;
        If ConstTemp=ConstYesT then D[K+N2] := D[K+N2]-C ;
    end;
end;
G9 := G9/M ;      { ? }
write('3');
{ ___3A___ Умножение матриц XтX=A - представление индексным массивом ___ }

For I:= 1 to N do
    For J:= 1 to N do
        A[I,J] := 0 ;
    For I:= 1 to M do begin
        J := X[2]^I ;
        K := X[3]^I ;
        A[J,J] := A[J,J] + 1 ;
        If ConstTemp=ConstYesT then begin
            J1 := J + N2 ;
            C := Z1/X1[X[1]^I]^Tmp ;
            S := Sqr(C) ;
            A[J1,J] := A[J1,J] + C ;
            A[J1,J1] := A[J1,J1] + S ;
        end ;
        If K<N4 then begin
            A[K,K] := A[K,K] + 1 ;
            A[K,J] := A[K,J] - 1 ;
            If ConstTemp=ConstYesT then begin
                K1 := K + N2 ;
                A[J1,K] := A[J1,K] - C ;
                A[K1,J] := A[K1,J] - C ;
                A[K1,K] := A[K1,K] + C ;
                A[K1,K1] := A[K1,K1] + S ;
                A[K1,J1] := A[K1,J1] - S ;
            end ;
        end ;
    end ;
end;
write('4');
{ _____ Решение системы A*B=D _____ }

For J:= 1 to N do begin
    S := 0 ;
    For K:= 1 to J-1 do S := S+Sqr(A[K,J]) ;
    E := A[J,J]-S ;
end ;

```

```

If E<=0 then begin
  ConEqu := False ;
  For J := 1 to 3 do
    FreeMem( X[J], IndMasLength) ;
    WriteErrMsg('Данных недостаточно .') ;
    Exit ;
  end ;
C := Sqrt(E) ;
For I:= J+1 to N do begin

  S := 0 ;
  For K:= 1 to J-1 do S := S+A[K,I] * A[K,J] ;
  A[J,I] := (A[I,J]-S)/C ;
  end ;
  B1[J] := C ;
end ;
For I := 1 to N do begin
  S := 0 ;
  For J:= 1 to (I-1) do S := S+A[J,I] * B[J] ;
  B[I] := (D[I]-S)/B1[I] ;
  end ;
For I := N downto 1 do begin
  S := 0 ;
  For J:= (I+1) to N do S := S+A[I,J] * B[J] ;
  B[I] := (B[I]-S)/B1[I] ;
  end ;
For J:= 1 to N-1 do
  For I:= J+1 to N do begin
    S := 0 ;
    For K:= J+1 to (I-1) do S := S+A[K,I] * A[J,K] ;
    A[J,I] := -(S+A[J,I]/B1[J])/B1[I] ;
  end ;
For I:= 1 to N do begin
  S := 0 ;
  For J:= (I+1) to N do S := S + Sqr(A[I,J]) ;
  B1[I] := S + 1/Sqr(B1[I]) ;
  end ;
write('5');
{_____7A_____Умножение матриц X*B=>дF=>G,G2_____}

G := 0 ;
G2 := 0 ;
For I := 1 to N2 do begin
  Disp[I] := 0 ;
  NumDisp[I] := 0 ;
  end ;
For I := 1 to M do begin
  L := X[1]^I ;
  J := X[2]^I ;
  K := X[3]^I ;
  If ConstTemp=ConstYesT then C := Z1/X1[L]^Tmp else C := 0 ;
  S := B[J] + C * B[J+N2] ;
  If K<N4 then S := S - B[K] - C*B[K+N2] ; {write(i:3,l:3,j:3,k:3,s:5:1);}
  C := S-X1[L]^Dis[J] ;
  If K<=N4 then C := C + X1[L]^Dis[K] ;
  C := Sqr(C) ;
  G := G + C ;
  If K>=N4 then begin
    NumDisp[J] := NumDisp[J] + 1 ;
    Disp[J] := Disp[J] + C ;
  end ;
  G2 := G2 + Sqr (Abs(S)-G9) ; { Abs ? } {writeln(g:5:1,g2:5:1);}
  end ;
For I := 1 to N2 do
  Disp[I] := Sqrt(Disp[I]/(NumDisp[I]-1))*Abs(Valent[Number[I]]) ;
G3 := G2/(G+G2) ;
F5 := G/H ;
T1 := (((4.6513/H+0.43917)/H+3.322)/H+2.3327)/H+1.9607 ;
For I:= 1 to N do begin
  B1[I] := Sqrt(B1[I] * F5) ;
  If I>N2 then begin
    B[I] := B[I] * Z1 ;
    B1[I] := B1[I] * Z1 ;
  end ;
  J := Number[(I-1) mod N2 + 1] ;
  If Valent[J]<>0 then begin
    B[I] := B[I] * Valent[J] ;
    B1[I] := Abs(B1[I] * Valent[J]) ;
  end ;
end ;
end ;

```

```

Writeln ;
If NewConstType=CorrConst then Write(' Поправка ')
                                else Write(' Константа') ;
Write('      A / T      +      B      Дисперс.') ;
If ConstTemp=ConstYesT then Writeln(' K(1873K)')
                                else begin
    Writeln ;
    S := 0 ;
    For I := 1 to M do S := S + X1[X[1]^I]^Tmp ;
    end ;
Writeln ;
For J:= 1 to N2 do begin
    If ((NewConstType=ZDMconst) and (Valent[Number[J]]>=0)) or
        ((NewConstType=CorrConst) and StandOfSl[Number[J]]) then Write('ЗДМ')
        else Write('МКЭ') ;
    Write('(',Sim[Number[J]],',',Sim[Number[N4]],',)') ;
    For K := 1 downto 0 do
        If ((K=0) or (ConstTemp=ConstYesT)) then begin
            I := K * N2 + J ;
            T := B[I]/B1[I] ;
            Write(' ',RealToString(B[I],10,3),'+-',RealToString(B1[I]*T1,6,3)) ;
            end
        else
            If J=1 then Write(' T cp. = ',S/M:6:1,' ')
                else Write(Spaces(19)) ;
            Write(' ',RealToString(Disp[J]*T1,6,3)) ;
            If ConstTemp=ConstYesT then
                Writeln(' '+RealToString(B[J]+B[J+N2]/1873,8,3))
            else
                Writeln ;
        end ;
    Writeln ;
    Writeln('Остаточная сумма квадр.=',RealToString(G,8,3),
            '. Стандартное отклонение =',RealToString(Sqrt(F5),8,3),'.') ;
If N>1 then
    Write('Расч.знач.F-кр.=',RealToString(G2*H/G/(N-1),6,2),
        '((',N-1):3,',',H:3,'). Rmn.= ',RealToString(Sqrt(G3),6,4),
        ', P= ',RealToString(G3*100,5,2),'%.' ) ;
    For J := 1 to 3 do
        FreeMem( X[J], IndMasLength) ;
    ConEqu := True ;
End ; { _____ ConEqu _____ }
begin
end.

```

{ Copyright (c) 1989 by ORACUL .

Produced by Sergei Khrapko.

unit KeybVars;

```

interface
}

```

const

```

BkSpKey  =8;
TabKey   =9;
FmFdKey  =12;
EnterKey =13;
EscKey   =27;
HomeKey  =327;
EndKey   =335;
UpKey    =328;
DownKey  =336;
PgUpKey  =329;
PgDnKey  =337;
LeftKey  =331;
RightKey =333;
InsKey   =338;
DelKey   =339;
F1Key    =315;
F2Key    =316;
F3Key    =317;
F4Key    =318;
F5Key    =319;
F6Key    =320;
F7Key    =321;
F8Key    =322;
F9Key    =323;
F10Key   =324;

```

```

Space      =32;

AllCHARS   = [Chr(0)..Chr(255)] ;
DIGIT      = ['0'..'9'] ;
NUMERIC    = ['+', '-', '.', 'E'] ;
LatinUp    = ['A'..'Z'] ;
LatinDown  = ['a'..'z'] ;
Latin      = LatinUp + LatinDown ;
PUNCTUATION = ['!'..'/' ] + ['+', '-', '.', ','] ;
Razdel     = [ ' ', ',', ';'] ;
NonRazdel  = AllChars - Razdel ;
LegalName  = Latin+Digit+['\',':', '_', '.'] ;
NoLegalName = AllChars-LegalName ;

CR         = '|';      {разделитель строк}

type
  SetOfChar = Set of char ;

var
  RusUp, RusDown, RusInLatUp, RusInLatDown, RusAsSameLatUp, RusAsSameLatDown :
    String[33] ;
  Rus, RusInLat, RusAsSameLat : String[66] ;
  Russian, RussianUp, RussianDown, Letters, NonLetters : SetOfChar ;

{ Copyright (c) 1989 by ORACUL .

  Produced by Sergei Khrapko.

unit TxUtil;

interface

}

uses Crt, KeybVars ;

Function Lg( X : Real ) : Real ;

Function InputKey : Word ;

Function CopySubString( var S : String ; Ends : String ) : String ;
{ Возвращает подстроку перед указанным разделителем и удаляет их
из обрабатываемой строки }

Function DelFirstChars( S : String ; DelCh :SetOfChar ) : String ;
{ Удаляет из строки все первые символы, принадлежащие указанному множеству }

Function DelChars( S : String ; DelCh :SetOfChar ) : String ;
{ Удаляет из строки все символы, принадлежащие указанному множеству }

Function Remove( var S : String ; I,J : Word ) : String ;
{ "Вырезает" из строки S J символов, начиная с I-го символа,
и возвращает их как результат }

Function FirstPos( S1 : SetOfChar ; S : String ) : Integer ;
{Возвращает позицию первого символа в строке из указанного множества
или 0 при его отсутствии}

Function UpFirst( S : String ) : Char ;
{возвращает первый символ в верхнем регистре или пробел при пустой строке}

Function DelSpaces( S : String) : String ;
{ Удаляет из строки все пробелы }

Function ReplaceSpaces( S : String) : String ;
{ Удаляет из строки все пробелы и размещает их в конце строки }

function Pad(S : String; Len : Word) : String;
{ Pads a string on the right with spaces to a specified length }

function Spaces(Num : Word) : String;
{ Returns a string of the specified number of spaces }

function UpperCase(S : String) : String;
{ Returns a string of all upper case letters }

```

```
function LatToRus(S : String) : String;
{ Преобразует лат. буквы в соответствующие им на клавиатуре русские
  с учётом регистра }

function LatToRusUp(S : String) : String;
{ Преобразует лат. буквы в соответствующие им на клавиатуре русские
  в верхнем регистре }

Function RusToSameLat (S : String) : String ;
{ Преобразует русские буквы в сходные по начертанию латинские }

function RusUpOnly(S : String) : String;
{ Выбирает русские заглавные буквы }

function WordToString(Num, Len : Word) : String;
{ Changes a word to a string }

function RealToString(Val : Real; Len, Dec : Word) : String;
{ Changes a real to a string }

procedure Switch(var Vall, Val2 : Word);
{ Swaps the first and second values }

function Min(Vall, Val2 : Integer) : Integer;
{ Returns minimal of two values }

function Max(Vall, Val2 : Integer) : Integer;
{ Returns maximal of two values }

function Correct(Val, ValMin, ValMax : Integer) : Integer;
{ Returns correct values without scrolling }

function CorrectS(Val, ValMin, ValMax : Integer) : Integer;
{ Returns correct values with scrolling }

function Exists(FileName : String) : Boolean;
{ Returns True if the file FileName exists, False otherwise }

Function NumberName ( Num : Integer ; List : String ) : String ;

Function CheckFileName ( Name, Ext : String ) : String ;
{ Проверяет имя на допустимость символов и устанавливает стандартное
  расширение при отсутствии в имени }

{           Copyright (c) 1989 by ORACUL
           Produced by Sergei Khrapko

unit TXDISPLAY;

interface

}

uses Crt, Dos, TxUtil;

const
  ScreenCols = 80 ;
  MaxScrRows = 43 ;

  ScreenSize = 6880; {2*43*80 = MaxScrRows*MaxCols*2Bytes}

var
  InsCursor, ULCursor, NoCursor, OldCursor : Word;
  ColorCard: Boolean;
  ColorTable: array [0..255] of Byte;
  ScreenSegment: Word;
  ScreenRows: Integer;

Procedure TAB(I: Integer);

Procedure OpenWindow(C1, R1, C2, R2, FG, BG: Word);
{ Устанавливает размер окна и цвета в нем (координаты абсолютные) }

Function InverseColor( Color : Word ) : Word ;
{ возвращает инвертированный цвет }

Procedure SetInverseColor ;
```



```
{ Инвертирует текущий цвет }

Procedure InverseWindowColor(C1,R1,C2,R2 : Word) ;
{ Инвертирует цвета в указанном прямоугольнике (координаты относительно
текущего окна) }

Procedure SetWindowColor(C1,R1,C2,R2,FG,BG:Word);
{ Устанавливает цвета в указанном прямоугольнике (координаты относительно
текущего окна) }

Procedure MoveText( C1,R1,C2,R2,NewC1,NewR1 : Word ) ;

Procedure ScrollUp ;

Procedure ScrollDown ;

procedure WriteXY(Col, Row : Word; S : String);
{ Writes text in a particular location }

procedure PutXY(Col, Row : Word; S : String);
{ Writes text in a particular location without scrolling }

function GetCursor : Word;
{ Returns the current cursor }

procedure SetCursor(NewCursor : Word);
{ Sets a new cursor }

function GetSetCursor(NewCursor : Word) : Word;
{ Sets a new cursor and returns the current one }

procedure ChangeCursor(InsMode : Boolean);
{ Changes the cursor shape based on the current insert mode }

function SingleColor(FG,BG : Word) : Word ;
{ Returns the foreground and background color based on a single color }

procedure SetSingleColor(Color : Word);
{ Sets the foreground and background color based on a single color }

procedure SetColor(FG,BG : Word);
{ Sets the foreground and background color }

function EGAInstalled : Boolean;
{ Tests for the presence of an EGA }
```

```
{ Copyright (c) 1989 by ORACUL .
```

```
Produced by Sergei Khrapko.
```

```
unit TxInput;
```

```
interface
```

```
}
```

```
uses Crt, KeybVars, TxUtil , TxDisply, TXWindow;
```

```
Function REPEATING(Line:string):Boolean;
```

```
Function EditString(var S:String; Legal:SetOfChar ; Len,Loc:Integer )
:Integer ;
```

```
Function ReadReal(Value:Real; Len,Dec:Integer; Min,Max:Real; var Key:Integer)
: Real;
```

```
Function ReadInteger(Value:Integer; Len,Min,Max:Integer; var Key:Integer)
: Integer;
```

```
Function ReadNumber( OldNum:Integer; List:String ) : Integer ;
```

```
{ Copyright (c) by ORACUL
```

```
Small Package for Drawing in the Text Mode
```

Produced by Dmitry Zaitsev & Sergei Khrapko.

```
unit TXDRAW;
interface
}

uses Crt, TxDisply, TxUtil ;
const
  NoLine    =0;
  OneLine   =1;
  TwoLine   =2;
  TxRectNoLine  =0;
  TxRectOneLine =85;
  TxRectTwoLine =170;

type
  LineType = NoLine..TwoLine;

var
  TxLine:LineType; { ,BoundLeft,BoundRight,BoundTop,BoundBottom}
  TxRectBdLine:Byte;

{ _____ }

Function GetCh ( X,Y : Byte; Flag : Boolean ) : Byte ;
{ Reads and returns CHAR direct from video memory or SPACE if not FLAG }

Procedure PutCh ( Ch,X,Y : Byte );
{ Draw char with text attributes direct to video memory }

Function TxRectBounds ( L,T,R,B : LineType ) : Byte ;
Function TxRectLeft ( C : Byte ) : LineType ;
Function TxRectTop ( C : Byte ) : LineType ;
Function TxRectRight ( C : Byte ) : LineType ;
Function TxRectBottom ( C : Byte ) : LineType ;

Function TxSize( left, top, right, bottom :Byte ) : Integer ;
{ Returns text size with accounting attributes }

Function CenterPoint( left, top, right, bottom : Byte ) : Byte ;
{ Returns character in dependence of its four neighbours for cross lines }

Procedure TxHorizLine( Length : Integer ) ;
{ Draws the horizontal line from the current cursor place }

Procedure TxVertLine( Length : Integer ) ;
{ Draws the vertical line from the current cursor place }

Procedure TxRectangle ;
{ Draws the rectangle as the current window's bounds }

Procedure TxRectangleC( left,top,right,bottom : Byte );
{ Draws the rectangle }

{ Copyright (c) by ORACUL

  Simple Text Windows Package ( with stack order )

  Produced by Dmitry Zaitsev & Sergei Khrapko .

unit TXWINDOW;

interface

}

uses Crt, TxUtil, TxDisply, TxDraw;

const

{ window bounds ( you can use also "txdraw.pas" definitions ) }

  WinNoLine    =0;
  WinOneLine   =85;
  WinTwoLine   =170;

{ window types ( you can write combinations of types using "or" ) }
```

```

DRAWONLY =0;
SIMPLE =1;
SAVEUNDER =2;
TRANSPARENT=4;

var

    WinBdLine:Byte;

{_____}

Function CreateWindow (Left, Top, Right, Bottom, WinType:Byte; Title:String;
    BdAttr, TitleAttr, WinAttr : Byte ) : Boolean ;
{ Creates new window and pushes it in the window's stack
  ( not pushes for DRAWONLY type )
}

Function DeleteWindow : Boolean ;
{ Pops the window from the stack and deletes it }

Procedure TitleWindow(Title:String);
{ Titles the current window }

Procedure PutScreen ;

Procedure GetScreen ;

{ Copyright (c) 1989 by ORACUL

  Produced by Sergei Khrapko

unit MSGVARS;

interface

}

const

    MaxMendel=100;      (*---Количество элементов в таблице Менделеева ---*)
    MaxMat =220;       (*--- Мах количество шихтовых материалов ---*)
    MaxComp =35;      (*--- Мах количество элементов ---*)
    R =0.001987;      (*--- Газовая постоянная ---*)
    CMFLine =4;
    MainMenuLine =
    'Элемент Шихта  Мас.мат мас.эл. Адаптац Счет  Печать  Дос  Выход' ;

    GasPhaseList = ' Никогда | После | Сразу | Всегда ' ;
    DisplayList = ' Каждый | Промежуточный | конечный ' ;
    MethodMeList = ' Идеальный | Разбавленный | по Вагнеру | Субрегулярный ' ;
    MethodSlList = ' Идеальный | МКЭ (ЖФХ 1974) | Укороченный МКЭ ' ;
    ResultList = ' Продолжить | повторить | Запрос | Цикл ' ;
    ChangeList = ' Изменять | Не изменять | Запрос ' ;
    CurrentIterMnoList = ' Начальные | Текущие ' ;
    ChargeCheckList = ' Нет | Пересчет ' ;
    ConstTempList = ' К = A/T + B | Нет ' ;
    ConstTypeList = ' Стандарт ЗДМ | Стандарт МКЭ | Поправка ' ;
    ChangeElemList = ' Старый | Добавить | Новый ' ;

    NoData = 9999 ;

    NonOxideEL = [1,6,7,8,9,16,17];

type

    Mendel =1..MaxMendel;
    COMPONENTS=1..MaxComp;
    MATERIALS =1..MaxMat;
    MethodMeName=(IdealMe,DiluteMe,WagnerMe,SubRegularMe,NoneMe);
    MethodSlName=(IdealSl,MKE,ShortMKE,NewMKE,NoneSl);
    AR1=array [COMPONENTS] of Real;
    AR2=array [COMPONENTS,COMPONENTS] of Real;
    AI1=array [COMPONENTS] of Integer;
    AI2=array [COMPONENTS,COMPONENTS] of Integer;
    AB1=array [COMPONENTS] of Boolean;
    AB2=array [COMPONENTS,COMPONENTS] of Boolean;
    TSH=array [MATERIALS] of ^AR1 ;

```

var

```

LocEL, NL:array [Mendel] of 0..MaxComp; { ___ Расположение эл-ов в массивах ___ }
MaxEL:COMPONENTS; { ___ Количество имеющихся в массивах эл-ов ___ }
FlagEndIter:Boolean; { ___ Признак достижения заданной точности ___ }
SumMolME, SumMolSL:Real; { ___ Суммы молей элементов в металле и шлаке ___ }
IterNum:Integer; { ___ Номер текущей итерации ___ }
MassC, MassOx:Real; { ___ Массы углерода и кислорода в газ. фазе ___ }
ActStandOLD:MethodSlName; { ___ Метод расчета стандарт. активн. оксида ___ }
MethodMe:MethodMeName; { ___ Метод расчета активности в металле ___ }
MethodSl:MethodSlName; { ___ Метод расчета активности в шлаке ___ }
T_ME_OLD, T_SL_OLD:Real; { ___ Температуры расчета параметров ___ }
IterMax:Integer; { ___ Мах количество итераций ___ }
KEL:Integer; { ___ Количество рассчитываемых элементов ___ }
KolMat:Integer; { ___ Количество шихтовых материалов ___ }
NumC, NumOx, NumFe, NumF, NumCa:Integer; { ___ Номера C, O, Fe, F, Ca по массивам ___ }
B_C, B_Ox, B_Fe, B_Ca, B_F:Boolean; { ___ Признаки наличия C, O, Fe, F, Ca в системе ___ }
NumMat:Integer; { ___ Номер шихтового материала ___ }
NUMBER, NewNumber:array [COMPONENTS] of COMPONENTS;
{ ___ Порядковые номера элементов по массивам ___ }
NumMendel:AlI; { ___ Номер по таблице Менделеева ___ }
SIM:array [COMPONENTS] of String[2]; { ___ Символьное обозначение ___ }
OXIDE:array [COMPONENTS] of String[5]; { ___ элемента и оксида ___ }
YourName:String; { ___ Имя пользователя ___ }
e:Real;
Ln10:Real;
LnLo:Real; { ___ Нат.лог-фм к-та распр. кислорода ___ }
ActOx:Real; { ___ Активность кислорода в металле ___ }
SumMassME, SumMassSL:Real; { ___ Массы металла и шлака ___ }
T:Real;
DELTA:Real; { ___ Точность расчета Me и Шл ___ }
Patm:Real;
Pco, Pco2:Real; { ___ Парциальные давления CO и CO2 ___ }
AtMass:AR1; { ___ Атомная масса ___ }
VALENT:AR1; { ___ Валентность ___ }
LnKonst, LnKonstA, LnKonstB:AR1; { ___ Константы равновесия ___ }
LnKonstCO, LnKonstCO2:Real; { ___ Константы образования CO и CO2 ___ }
RASPRE:AR1; { ___ Коэфф. распр. эл-та Me-Шл ___ }
KAPPA:AR1; { ___ Энергетич. параметр МКЭ каппа ___ }
LnKAPPA:AR1; { ___ и его натуральный логарифм ___ }
StandOfME:AB1; { ___ Стандарт элементов в металле ___ }
StandOfSL:AB1; { ___ Стандарт элементов в шлаке ___ }
LnGamma0, LnGamma0A, LnGamma0B:AR1; { ___ К-т активности в разб. р-ре ___ }
Epsilon, EpsilonA, EpsilonB:AR2; { ___ Параметры взаимодействия ___ }
MassSys, MassME, MassSL:AR1; { ___ Массы эл-ов в с-ме, Me и Шл ___ }
MassMeOLD, MassSlOLD:AR1; { ___ Массы эл-ов для сравнения ___ }
Xme, Xsl, XoxSL:AR1; { ___ М.д. эл-ов в Me, Шл, оксидов в Шл ___ }
ProcME, ProcSL, ProcOxSL:AR1; { ___ Масс.% эл-ов в Me, оксидов в Шл ___ }
SostMetal, SostSlag:AR1;
MassMetal, MassSlag : Real ;
LnGammaME, GammaSL:AR1; { ___ К-ты активности в Me и Шл ___ }
IterMno:AR1; { ___ Натур.логарифмы итерац.множителей ___ }
IterMnoCO, IterMnoCO2:Real; { ___ то же для CO и CO2 ___ }
LnActStand:AR1; { ___ Лог-фм активности станд. оксида ___ }
LnActStCaF2 : Real ;
LnPsi:AR1; { ___ К-т активности в МКЭ ___ }
NameOfMat:array [MATERIALS] of String[7]; { ___ Наименования шихт. материалов ___ }
MassMat:array [MATERIALS] of Real; { ___ Массы шихтовых материалов ___ }
SostMat : TSH; { ___ Состав металлич. части шихт. мат. ___ }
EPS:AR2; { ___ Энергетические параметры МКЭ ___ }
WRT:AR2; { ___ Энергетические параметры ТСП ___ }
HALF:Integer; { ___ Размер первой половины таблицы ___ }
DISPLAY: (EVER, SOME, NEVER); { ___ Режимы индикации результатов ___ }
GasPhase: (NO, SECOND, FIRST, ALWAYS); { ___ Очередность расчета газ. фазы ___ }
GAS:Boolean; { ___ Признак расчета газ. фазы ___ }
CALC:Boolean; { ___ Признак выполнен. режима "Счет" ___ }
Vgas:Real; { ___ Объем выделившегося CO+CO2 ___ }
FlagStability:Boolean; { ___ Признак стабильности металла ___ }
FlagNoSlag:Boolean; { ___ Признак отсутствия шлака ___ }
FlagBegCalc:Boolean; { ___ Признак начала счёта ___ }
NumLine:Integer; { ___ Номер строки на экране ___ }
NoAsking, FlagExit:Boolean;
MMNum, NumCol, MMKey, CMNum, CMKey:Integer;
MassMatNumLine, MassMatFirstLine, MassElNumLine, MassElFirstLine : Integer ;
NR, NC, MaxR, MaxC, NewKEL, ElNum, ElKey:Integer;
CalcLocate:array [COMPONENTS] of 0..MaxComp;
Plus, Minus:Boolean;
ChangeMethod: (Change, NoChange, AskChange);
Result: (ContinueCalc, RepeatCalc, AskCalc, LoopCalc);

```

```
YesNoResult:Boolean;
CurrentIterMno:(NewIterMno,OldIterMno);

AdaptMethodMe : MethodMeName ;
AdaptMethodSl : MethodSlName ;
ProgramName,ConFileName,MatFileName, EpsFileName, AdaptFileName : String ;
AMNum, AMKey : Word ;
FlagBegAdapt : Boolean ;

YesNoScreen : Boolean ;

ChargeCheck:(NoCheck,YesCheck) ;
ChangeElem : (OldElem, AddElem, NewElem) ;
ConstTemp : (ConstYesT, ConstNoT) ;
ConstType, NewConstType : (ZDMconst,MKEconst,CorrConst) ;

ADataCalc : Boolean ;
{ _____ }

Procedure InitVars;

{ Copyright (c) by ORACUL

      Produced by Sergei Khrapko.

unit MSGPROC;
interface
}

uses Crt, KeybVars, TxDisply, TXDraw, TXWindow, MSGVars,TxUtil,TxInput ;

Function ElRow(N:Integer):Integer;
Function ElCol(N:Integer):Integer;
Procedure Location;
Procedure UnSelect(N:Integer);
Procedure Select(N,P:Integer);
function FileNameINPUT (Name : String; var FileName : Text) : Boolean ;
function FileNameOutput(Name : String; var FileName : Text) : Boolean ;
Procedure PrnResTblMain;
Procedure PrnResMain;
Procedure PrnResGas;
Procedure PrnResTblMass(MIN:Integer; MAX:Integer);
Procedure PrnResMass(MIN:Integer; MAX:Integer);
Procedure PrnResTblProc(MIN:Integer; MAX:Integer);
Procedure PrnResProc(MIN:Integer; MAX:Integer);
Procedure PrnResDel;
Procedure PrnResVal;
Procedure PrnResEnd;
Procedure PrnResNoEnd;
Procedure PrnResRes;
Procedure PrnResProm;
Procedure WindowL;
Procedure WindowR;
Procedure PrintMethodName(MethodMe:MethodMeName);
Procedure PrintNoSlag;
Procedure WriteErrMsg (List : String) ;
Procedure InitTableScrolling(FN,LN,FL,NL : Integer ;
      var FirstNum,LastNum,Height,FirstLine,NumLine,Num : Integer ;
      var PrintLine,PrintTable : Boolean ) ;
Procedure TableScrolling( var Key,
      FirstNum,LastNum,Height,FirstLine,NumLine,Num : Integer ;
      var PrintLine,PrintTable : Boolean ) ;
Function MassMatLine (Num : Integer) : String ;
Function MassElLine (var Mass : AR1 ; Num : Integer) : String ;
Procedure PrintTableBounds( FirstNum,LastNum,Height,FirstLine : Integer ) ;
Procedure PrintMenu (Color : Word ; S : String) ;
{ Печатает текст (или таблицу) от текущей позиции курсора с указанным цветом
  заглавных букв }

Procedure MassToX(var Me,Sl : AR1) ;

Procedure ElementChoosing ;

Procedure SetElementFlag ;

Function OpenFile( var Name:String; Ext:String; var LogFile:Text;
      AskFirst:Boolean):Boolean ;
{ Возвращает TRUE, если файл открыт, или FALSE, если нет и пользователь
```

отказался от ввода имени нового файла }

{ Copyright (c) by ORACUL

Produced by Sergei Khrapko.

unit MSGIO;

interface

}

uses Crt, KeybVars, TxDisply, TXDraw, TxWindow, TxInput, MSGVars, TxUtil,
MSGProc, MSGCalc ;

Function ConstantReading (FL : Boolean) : Boolean ;

Function EpsilonReading (FL : Boolean) : Boolean ;
{Чтение параметров взаимодействия Вагнера}

Procedure MatDataReading (FL : Boolean) ;
{Чтение составов ШМ с диска}

Procedure SaveParameter;
{Запись промежуточных данных на диск}

Procedure ReadParameter;

Function AdaptDataReading (var File1 : Text) : Boolean ;
{ Чтение составов Ме и Шл из файла }

{ Copyright (c) by ORACUL

Produced by Sergei Khrapko.

Unit MSGMenu;

interface

}

Uses Crt, KeybVars, TxDisply, TXDraw, TXWindow, TxInput, TxUtil,
MSGVars, MSGProc, MSGCalc, MSGIO ;

Procedure ElementMenu ;

Procedure MassElemMenu(Name:String; var Mass:AR1; MaxVal:Real;
Top,Bottom:Integer) ;

Procedure MassMatMenu ;

Procedure AdaptationMenu ;

Procedure CalculationMenu ;