

$\text{LogPo}_2\text{--LogPs}_2$ 、 $\text{LogPo}_2\text{--LogPso}_2$

优势区相图的计算机算法

朱日彰 王才荣 张文奇

(表面科学与腐蚀工程系)

摘 要: 本文采用作者提出获得优势区相图的方法,对在高温腐蚀中常用的 $\text{logPo}_2\text{--logPs}_2$, $\text{logPo}_2\text{--logPso}_2$ 优势区相图进行了热力学平衡关系的数学处理,使热力学问题完全转化成数学中的线性规划问题,并采用线性规划问题的计算机解法—Revised Simple Method 编制了 FORTRAN 语言通用程序。此程序由于采用了合理的数学模型及新的数学解法,使其具有通用性强、准确性高、运算速度较快,尤其适合于处理更为复杂的体系等优点。作为示例,还讨论了这类优势区相图在高温腐蚀中的应用,旨在找到解决金属材料硫化的方法。

关键词: 相图, 优势相图, 线性规划, 高温腐蚀

The Computer Algorithm for the Calculation of $\text{Log Po}_2\text{--LogPs}_2$, $\text{LogPo}_2\text{--LogPso}_2$ Diagrams

Zhu Rizhang Wang Cairong Zhang Weiqi

ABSTRACT: A computer program has been developed for calculating the phase diagrams of predominance areas ($\text{LOGPo}_2\text{--LOGPs}_2$, $\text{LOGPo}_2\text{--LOGPso}_2$ diagrams) by the use of the method of linear programming. The concrete equilibrium relationships of thermodynamics between substances in the $\text{LOGPo}_2\text{--LOGPs}_2$, $\text{LOGPo}_2\text{--LOGPso}_2$ diagrams has been described mathematically and all the problems of thermodynamics have been changed to the problems of linear programming completely. The general computer program of the calculation for the $\text{LOGPo}_2\text{--LOGPs}_2$, $\text{LOGPo}_2\text{--LOGPso}_2$ diagrams has been written by the use of the Revised Simplex Method which is employed for the computer

to solve the problems of linear programming. This method is considerably simpler, more clear and reliable in mathematical model than previously reported methods and make use of the method of linear programming to determine the predominance areas of substances.

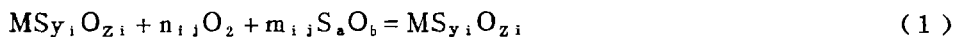
KEY WORDS: phase diagrams of predominance area, linear programming, high temperature corrosion, phase diagram

优势区相图因其能直观表达热力学数据及其相互关系,可以用来寻求解决腐蚀问题的途径。60年代末,有人开始研究这类稳定区图的计算机算法。1979年 Linkson 等^[3]曾对所有算法作过系统总结,并将其归纳为3类:逐点扫描法、线消去法和凸多边形法。

本文采用作者提出的利用解线性规划问题来确定优势区的方法^[1],对 $\log P_{O_2} - \log P_{S_2}$, $\log P_{O_2} - \log P_{SO_2}$ 优势区相图进行了具体的热力学平衡关系的数学处理,再由数学解获得优势区相图,并讨论了这类优势相图在高温腐蚀研究中的应用。

1 数学模型及数学解法

对 $M-S_aO_b-O_2$ (a, b 为常数, $a=2, b=0$ 时为 $M-S_2-O_2$, 其余类推)体系的优势区相图, 设存在 $MS_{x_1}O_{y_1}, \dots, MS_{x_N}O_{y_N}$ 等 N 个相物质, 则有 $N(N-1)$ 个反应:



其中 $i=1, \dots, N; j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, N$

$$n_{ij} = \frac{Z_j - Z_i}{2} - \frac{b}{2a}(y_j - y_i) \quad (2)$$

$$m_{ij} = (y_j - y_i)/a \quad (3)$$

由反应(1)可得 $N(N-1)$ 个平衡方程式:

$$\Delta G_{ij} = \Delta G_{ij}^\circ + RT \ln K_{p_{ij}} = 0$$

设纯物质活度为1, 又令:

$$B_{ij} = \Delta G_{ij}^\circ / 2.303RT; x_1 = -\log P_{O_2}; x_2 = -\log P_{S_2}$$

$$\text{则有: } B_{ij} + n_{ij}x_1 + m_{ij}x_2 = 0 \quad (4)$$

方程(4)即为反应物 $MS_{y_i}O_{z_i}, O_2, S_aO_b$ 与生成物 $MS_{y_j}O_{z_j}$ 的所有 $N(N-1)$ 个生成反应的平衡关系通式。

由热力学性质及反应方程式(1)可知, 特定物质 $MS_{y_i}O_{z_i}$ (i 一定)的优势区应满足:

$$\Delta G_{ij} = \Delta G_{ij}^\circ + RT \ln K_{p_{ij}} \geq 0 \quad (5)$$

其中 i 一定, $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, N$

(5)式也可写为:

$$B_{ij} + n_{ij}x_1 + m_{ij}x_2 \geq 0 \quad (6)$$

再令: $B'_{i,j} = B_{i,j}$, $B_{i,j-1} = B_{i,j}$

$n_{i,j} = n_{i,j}$ 当 $i > j$ 时; $n'_{i,j-1} = n_{i,j}$ 当 $i < j$ 时

$m_{i,j} = m_{i,j}$ $m'_{i,j-1} = m_{i,j}$

则不等式组(6)变为:

$$B'_{i,j} + n'_{i,j}x_1 + m'_{i,j}x_2 \geq 0 \quad (7)$$

其中 $j = 1, \dots, N-1$ 。

根据线性规划理论, 不等式组(7)的解区域为凸多边形, 也是物质 $MS_{x_1}O_{y_1}$ 的优势区。若物质有优势区, 则线性不等式组有解, 反之亦然。

为了解该不等式组, 作者引入一组目标函数 $f = D(IL)x_1 + E(IM)x_2$, ($IL = 1, \dots, L; IM = 1, \dots, M$), 与不等式组(7)组成线性规划问题, 再利用求 f 的极小值的方法来确定凸多边形的全部顶点。

选用Dantzig^[7]提出的Revised Simplex Method来解线性规划问题。

引入松弛变量 x_{j+2} , 使约束条件(7)的不等式约束变为等式约束:

$$n_{i,j}x_1 + m'_{i,j}x_2 - x_{j+2} = -B'_{i,j} \quad (8)$$

令: $a_{j,1} = n'_{i,j}$ $a_{j,1} = -n'_{i,j}$

$a_{j,2} = m'_{i,j}$ 当 $-B'_{i,j} > 0$ 时; $a_{j,2} = -m'_{i,j}$ 当 $-B'_{i,j} < 0$ 时

$a_{j,N+2} = -B'_{i,j}$ $a_{j,N+2} = B'_{i,j}$

则线性方程组(8)变为:

$$a_{j,1}x_1 + a_{j,2}x_2 \pm x_{j+2} = a_{j,N+2} \quad (9)$$

其中, $j = 1, \dots, N-1$ 。

再引入人工变量 $x_{N+1}, \dots, x_{2N+1}$, 并按Revised Simplex Method 步骤把目标函数也变成等式约束, 则可组成新的线性规划问题。

$$\text{求目标函数 1} \quad x_{2N+1} = - \sum_{i=1}^{N-1} x_{N+1+i} \quad (10)$$

使式(10)达到极大值;

$$\text{求目标函数 2} \quad x_{2N+1} = -f = -D(IL)x_1 - E(IM)x_2 \quad (11)$$

使式(11)达到极大值, 并满足约束条件:

$$\begin{array}{llll} a_{1,1}x_1 + a_{1,2}x_2 \pm x_3 & & + x_{N+2} = a_{1,N+2} \\ a_{2,1}x_1 + a_{2,2}x_2 & \pm x_4 & + x_{N+3} = a_{2,N+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{N-1,1}x_1 + a_{N-1,2}x_2 & \pm x_{N+1} & + x_{2N} = a_{N-1,N+2} \\ a_{N,1}x_1 + a_{N,2}x_2 \mp x_3 \mp x_4 \mp \dots \mp x_{N-1} & + x_{2N+1} = a_{N,N+2} \\ D(IL)x_1 + E(IM)x_2 & + x_{2N+2} = 0 \end{array} \quad (12)$$

$$\text{其中, } a_{N1} = -\sum_{j=1}^{N-1} a_{j1} \quad ; \quad a_{N2} = -\sum_{j=1}^{N-1} a_{j2}$$

$$a_{N, N+2} = -\sum_{j=1}^{N-1} a_{j, N+2}; \quad x_j \geq 0 \quad (j=1, \dots, 2N)$$

$$a_{j, N+2} \geq 0 \quad (j=1, \dots, N-1)$$

用改进单纯形法解此线性规划问题, 并分 2 个步骤。第 1 步求 x_{2N+1} 的极大值。若 x_{2N+1} 的极大值为零, 则所有的人工变量为零, 得到基本可行解, 可转向步骤 2。若 x_{2N+1} 的极大值不为零, 则至少有一个人工变量不为零, 故此线性规划问题无可行解, 即不等式组 (6) 无解, 物质 $\text{MS}_{Y1}\text{O}_{Z1}$ 无优势区。步骤 2 在已得的可行解基础上, 求 x_{2N+2} 的极大值。此时, 只可能有 2 种情况: 有解和有无穷多解。在有解的情况下, 求出 x_{2N+2} 达到极大值时的 x_1, x_2 , 点 (x_1, x_2) 即为物质 $\text{MS}_{Y1}\text{O}_{Z1}$ 优势区的顶点。

根据方程组 (12) 可得 $(N+1) \times (N+2)$ 系数矩阵 A :

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \pm 1 & 0 & \dots & 0 & a_{1, N+2} \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \pm 1 & \dots & 0 & a_{2, N+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ a_{N+1} & a_{N+2} & 0 & 0 & \dots & \pm 1 & a_{N-1, N+2} \\ a_{N1} & a_{N2} & \mp 1 & \mp 1 & \dots & \mp 1 & a_{N, N+2} \\ D(IL) & E(IM) & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

以人工变量为基变量的初始基底矩阵 U 为 $(N+1) \times (N+1)$ 单位矩阵。

经过矩阵 A 与矩阵 U 相乘及矩阵 U 的行列变换, 可求出线性规划问题 (10)、(11)、(12) 的解, 从而确定顶点。

作者按 Revised Simplex Method 思想, 编制了线性规划问题 (10)、(11)、(12) 解法的通用程序, 并求解了大量的如 (7) 式所给的线性不等式组, 结果完全正确。同时, 作者还发现在非人工变量进基调出人工变量及求解过程中, 这类线性规划问题只须大约 $N+2$ 次可行基调换即可解出一个线性规划问题。若进一步考虑到 $a_{K, K+2} = 1 (K=1, \dots, N-1)$ 时, x_{K+2} 可作为基变量, 故在第 K 个方程中无须引入人工变量, 这样可行基调换就可大大减少, 使得运算速度加快。又考虑到在可行基调换过程中, 因 A 矩阵存在大量的零, 故只须考虑不为零的数, 为零时不予计算, 这又可加快计算。总之, 采用线性规划方法解二元一次线性不等式组时, 初看起来可能存在计算量较大, 运算速度较慢, 但经过深入研究以后就不然了。尤其是优势区相图的计算机计算问题, 引入的目标函数不多 (6~10 个), 计算过程中还可采用以上讨论那样的处理, 运算速度实际上是较快的。

2 计算结果与讨论

根据上述数学模型及数学解法, 采用 FORTRAN 语言编制了计算机程序 (图 1 和图 2)。由此画出了 Fe、Co、Ni、Cr 在 900K 时的 $\log P_{O_2}$ - $\log P_{S_2}$ 、 $\log P_{O_2}$ - $\log P_{SO_2}$ 图, 列于图 3、4、5、6。这些图与文献比较, 两者吻合较好。同时, 采用计算机结果将 A 矩阵打印出来, 而后再用图解法及手工计算来确定凸多边形顶点, 所得结果与计算机采用的 Revised Simplex Method 解出的结果完全一致, 更进一步证实它的可靠性。

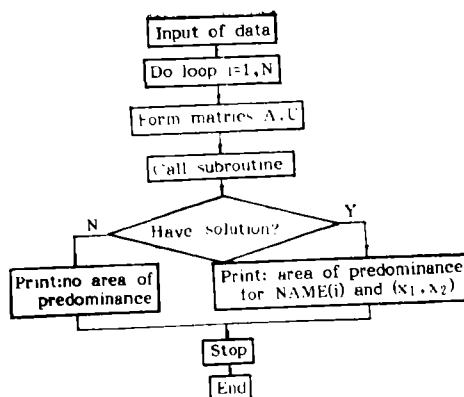


图1 计算机计算主程序框图

Fig. 1 Block diagram of mainprogram of computer calculation

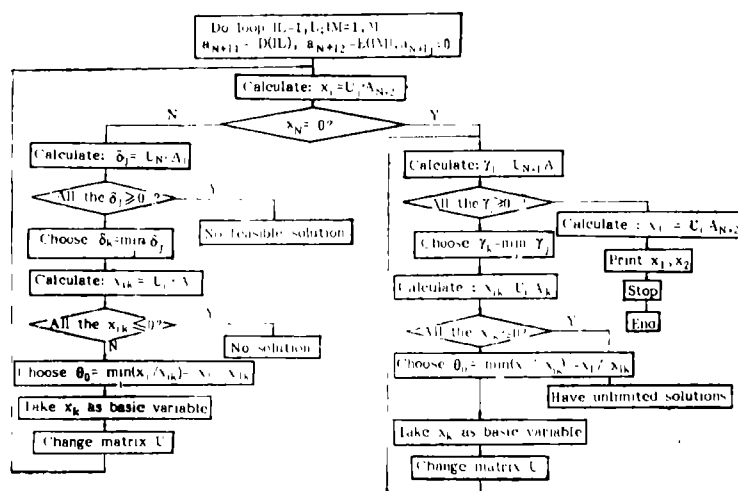


图2 辅程序框图

Fig. 2 Block diagram of subroutine program

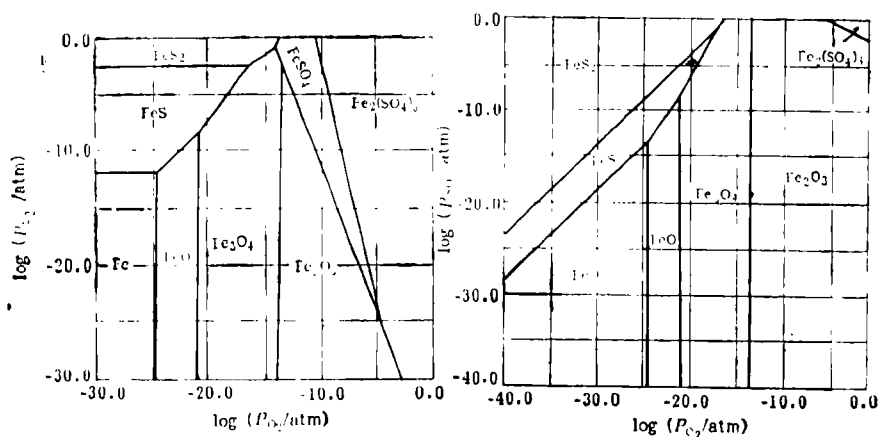


图3 铁在900K时的 $\log P_{O_2}$ - $\log P_{S_2}$, $\log P_{O_2}$ - $\log P_{SO_2}$ 图

Fig. 3 The diagrams of $\log P_{O_2}$ - $\log P_{S_2}$ and $\log P_{O_2}$ - $\log P_{SO_2}$ for Fe at 900K

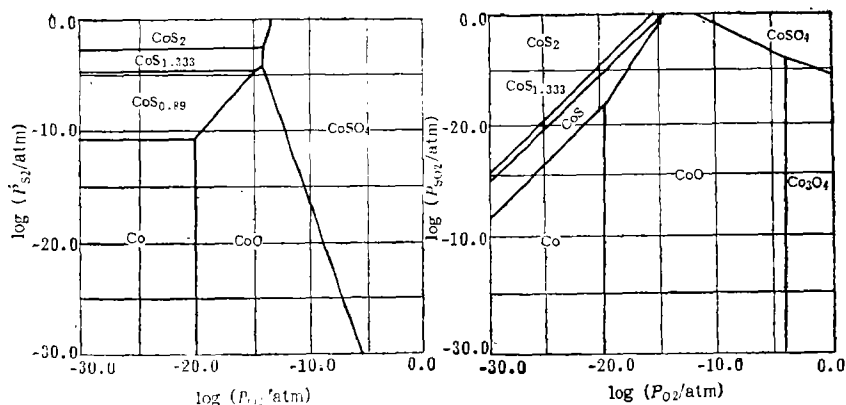


图4 钴在900K时的 $\log p_{O_2}$ - $\log p_{S_2}$, $\log p_{O_2}$ - $\log p_{SO_2}$ 图

Fig. 4 The diagram of $\log p_{O_2}$ - $\log p_{S_2}$ and $\log p_{O_2}$ - $\log p_{SO_2}$ for Co at 900K

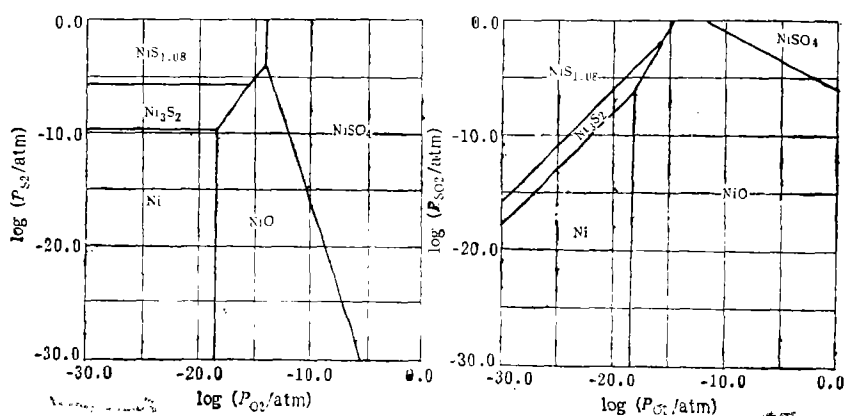


图5 镍在900K时 $\log p_{O_2}$ - $\log p_{S_2}$ 和 $\log p_{O_2}$ - $\log p_{SO_2}$ 图

Fig. 5 The diagram of $\log p_{O_2}$ - $\log p_{S_2}$ and $\log p_{O_2}$ - $\log p_{SO_2}$ for Ni at 900K

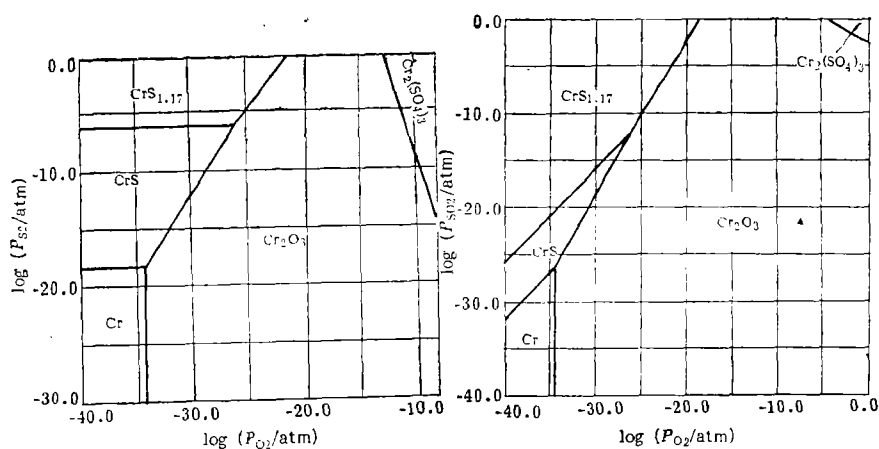


图6 铬在900K时 $\log p_{O_2}$ - $\log p_{S_2}$ 和 $\log p_{O_2}$ - $\log p_{SO_2}$ 图

Fig. 6 The diagram of $\log p_{O_2}$ - $\log p_{S_2}$ and $\log p_{O_2}$ - $\log p_{SO_2}$ for Cr at 900K

在高温腐蚀研究中,氧-硫体系分压图是十分有用的。例如,在硫化 和氧化同时存在的混合气氛中,金属腐蚀的主要原因是硫化。硫化速度不仅较氧化速度快得多,而且生成的金属硫化物均无好的防护性能^[11]。因而,在这种条件下可以利用某些金属氧化物代替相应硫化物,则有较好的防护性能而抑制硫化。预氧化可以阻止硫化即是实例之一。氧-硫体系优势图可以提供某些物质在硫化-氧化气氛下稳定存在的区域,以利于使用者选择抗腐蚀性能较好的物质。

3 结 论

利用解线性规划问题来确定物质优势区的凸多边形法能将物理化学问题完全转化为数学问题,这样易于计算机处理,且不易出错。

本文所提供的方法数学处理恰当,通用性强,运算速度快且准确性高。因而可以推广到处理任何复杂的优势区相图的计算问题,有较大的实用价值。

参 考 文 献

- 1 王才荣,朱日彰,张文奇.北京钢铁学院学报,1988;10(4):492
- 2 Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, 1966
- 3 Linkson P B, et al. *Minerals Sci. Eng.*, 1979; 65:2
- 4 Proning M H, et al. *Corrosion Sci.*, 1976; 16:371
- 5 Rosol B H. *Proceedings of Workshop Held at NBS*, Gaithersburg, Md., 1977
- 6 骆如铁.中南矿冶学院学报,1982;(2):1
- 7 Dantzig G B. *Pacific Journal of Mathe.*, 1955; (5):2
- 8 Wagner H M. *Operation Research*, 1957; (5):3
- 9 Mrowec S, et al. *Oxid. Met.*, 1985; 23:23