

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Стародуб Константин Федорович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИКАТНЫХ
РАСПЛАВОВ**

Специальность 05.16.09

Материаловедение (металлургия)

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – PhD Кондратьев А.В.

Научный консультант – к.т.н. Хван А.В.

Москва – 2019

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Возможность точного предсказания вязкости силикатных расплавов — задача, стоящая перед учеными и инженерами уже несколько десятилетий и до сегодняшнего дня не потерявшая своей актуальности. В металлургии и энергетике вязкость силикатных расплавов в значительной мере определяет качество выплавляемого металла, расход энергоносителей, имеет непосредственное влияние на такие процессы, как выпуск шлака, отделение металла от шлака, налипание капель, разрушение огнеупора. Таким образом, возможность доопытного определения достоверных значений вязкости при заданных температуре и химическом составе позволит подбирать оптимальные условия для выплавки металла, продлить срок службы печей и газификаторов, снизить энергозатраты.

Поскольку экспериментальное определение вязкости многокомпонентных шлаков требует значительных ресурсов и зачастую связано с серьезными техническими трудностями, рациональным подходом является прогнозирование вязкости на основе физико-химического и математического моделирования. Несмотря на значительное количество доступных результатов экспериментальных измерений вязкости силикатных систем, до сих пор не существует модели, применимой как в широком диапазоне химических составов, так и в интервале температур, включающем не только жидкие, но и переохлажденные шлаки.

В настоящей работе представлено и проанализировано три метода моделирования вязкости силикатных расплавов, включающих традиционный физический подход, представленный модификацией модели Аврамова, и два метода машинного обучения — линейную регрессию и искусственную нейронную сеть. Предложена модель коллектива, объединяющая разработанные подходы. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, исследуемая в работе, определена в соответствии с результатами анализа шлаков медеплавильного производства. Оксиды системы не только входят в состав широкого спектра металлургических шлаков, но также являются основой для силикатных систем, применяемых в производстве промышленных стекол оконного, посудного, медицинского, строительного назначения и др.

Цели и задачи работы

Целью работы является разработка модели вязкости, применимой в широком интервале химических составов и диапазоне температур, включающем как жидкие, так и переохлажденные расплавы.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработка физико-химической модели вязкости для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ и ее подсистем.

2. Оценка возможности применения методов машинного обучения для моделирования вязкости силикатных расплавов.
3. Разработка и сравнение выбранных подходов машинного обучения для описания вязкости многокомпонентной системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Представлена модификация модели Аврамова для физико-химического моделирования вязкости силикатных расплавов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, позволяющая прогнозировать вязкость в полном диапазоне составов и в интервале температур от переохлажденных до полностью жидких расплавов. Модель обладает значением средней абсолютной ошибки на 60% меньшим по сравнению с предыдущей модификацией модели Аврамова, таким образом предлагая существенное увеличение точности моделирования вязкости.
2. Разработана модель на основе метода множественной линейной регрессии, описывающая вязкость шлаков в многокомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в полном интервале составов и диапазоне температур от переохлажденных до полностью жидких расплавов. Полученная модель немногим уступает в точности разработанной модификации модели Аврамова, однако при этом требует меньше времени на разработку и расширение и не использует структурной информации.
3. Разработана модель вязкости силикатных расплавов на основе искусственной нейронной сети, описывающая вязкость шлаков в многокомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$. Модель позволяет наиболее точно описать имеющиеся экспериментальные данные, обладая средней абсолютной ошибкой моделирования меньшей на 33 и 36 % по сравнению с предложенной модифицированной моделью Аврамова и моделью линейной регрессии, соответственно.
4. Представлена модель коллектива, объединяющая разработанные методы и сравнимая по точности с моделью нейронной сети, при этом обладающая большей интерпретируемостью за счет включения в состав модифицированной модели Аврамова и модели линейной регрессии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модификация модели вязкости силикатных расплавов Аврамова и полученные зависимости вязкости от состава и температуры для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$.
2. Модель вязкости силикатных расплавов, разработанная на основе метода множественной линейной регрессии, полученная моделью зависимости вязкости от состава и температуры для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$.

3. Архитектура модели искусственной нейронной сети, разработанной для моделирования вязкости силикатных расплавов, полученные моделью зависимости вязкости от состава и температуры для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$.

Практическая значимость работы

Разработанные модели позволяют оценивать вязкость не только полностью жидких, но и переохлажденных силикатных расплавов, тем самым расширяя температурный интервал применимости по сравнению с другими существующими методами.

В то время как разработанная модификация модели Аврамова может быть рекомендована для использования в составе термодинамического программного обеспечения, предложенные модели, построенные на основе методов машинного обучения, могут быть полностью реализованы на базе открытого программного обеспечения.

При дальнейшем расширении предложенные модели могут быть рекомендованы для применения на предприятиях металлургической, стекольной и энергетической отраслей с целью повышения эффективности технологических процессов, связанных с использованием силикатных расплавов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературы по теме диссертации; выполнении основного объема работ, связанных с подготовкой экспериментальных данных, определением эффективных методов моделирования, расчетов физическими и математическими методами, планировании и постановке конкретных задач диссертации на всех этапах ее выполнения; в обсуждении результатов; подготовке публикаций и докладов.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных конференциях:

1. Международная конференция по вычислительной термодинамике CALPHAD XLIV, 31 мая – 5 июня 2015, Лоано, Италия;
2. VANYUKOV INTERNATIONAL SYMPOSIUM — Международный Симпозиум Ванюкова 2015, 4 – 9 октября, Анталия, Турция;
3. Международная конференция по жидким шлакам, флюсам и солям MOLTEN 2016, 22 – 26 мая 2016, Сиэтл, США.

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, тезисы к докладам, представленным на международных конференциях, 1 публикация обзора силикатной системы в Materials Science International Services.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, двух приложений и библиографии из 152 наименований. Общий объем диссертации — 160 страниц, из них 120 страница текста, включая 76 рисунков и 15 таблиц.

Достоверность научных результатов

Достоверность полученных экспериментальных и расчетных результатов обеспечивается их внутренним согласием, использованием аттестованных измерительных установок и приборов, соответствием результатам проводившихся ранее исследований. Результаты работы опубликованы в международных рецензируемых журналах.

Содержание работы

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассматриваются основные представления о структуре силикатных расплавов, а также известные подходы к моделированию вязкости.

Структурная единица силикатного расплава представляет собой тетраэдр, состоящий из иона Si^{4+} , окруженного четырьмя ионами O^{2-} . Оксиды, входящие в состав силикатных расплавов, могут быть разделены на три химические группы: структурообразователи, модификаторы и амфотерные оксиды. Структурообразователи (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 и др.) отличаются склонностью к образованию сложных структур с большим количеством связей и высокой вязкостью. Модификаторы (Na_2O , K_2O , CaO и др.) разбивают связи и модифицируют структуру силикатов, снижая вязкость. Амфотерные оксиды — (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) могут вести себя и как структурообразователи, и как модификаторы, в зависимости от состава расплава.

Существующие модели вязкости силикатов делятся на модели, описывающие зависимость вязкости только от температуры и модели, помимо температуры учитывающие химический состав или структурную информацию.

Модели, учитывающие внутреннюю структуру силикатных расплавов, активно развиваются в последние десятилетия, но, несмотря на достигнутый прогресс, работают в ограниченных интервалах химических составов и температур. Так, большинство структурных моделей описывают вязкость только полностью жидких шлаков и не экстраполированы для описания вязкости в области переохлажденных расплавов. Модифицированная модель Аврамова [1], позволяющая описывать вязкость в области жидкого и переохлажденного шлака, позволяет точно описать эффект проскальзывания в двойных системах $\text{SiO}_2 - (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$ при низких концентрациях модификаторов, однако не описывает менее выраженный эффект проскальзывания в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, а также не дает точного описания зависимости вязкости от температуры.

Методы машинного обучения (МО), несмотря на свое относительно недавнее широкое распространение, успешно применяются при оценке физических и химических свойств веществ [2]. Использование подходов математического моделирования для прогнозирования вязкости целесообразно в применении к веществам, таким как биотопливо, растворы наночастиц, ионные растворы и др., обладающим сложной структурой и демонстрирующим комплексные закономерности процессов течения. В то время как тема использования методов МО для прогнозирования вязкости многокомпонентных шлаков поднималась в ряде работ, в большинстве из них используются сравнительно небольшие наборы экспериментальных данных, а также не приводятся зависимости вязкости от состава, что не позволяет сделать вывод о применимости метода.

Во второй главе приведено описание использовавшихся методик. Применяемые методы можно разделить на две группы — экспериментальные и вычислительные. Цель экспериментальной части работы — определение химического состава рассматриваемых шлаков медеплавильного производства. Результаты исследования в дальнейшем используются при выборе системы оксидов для моделирования вязкости, выполняемого в расчетной части работы.

Объекты экспериментального исследования — медеплавильные шлаки, образующиеся в печи КФП Алмалыкского ГМК, отобранные на разных этапах производства.

Исследования структуры образцов и количественный анализ химического состава проводились на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMN с катодом LaB₆ и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy.

Подготовка данных, разработка моделей, оптимизация параметров, визуализация и оценка результатов проводились в средах программирования Spyder и Jupyter Notebook на языке программирования Python v3.6 с применением следующих открытых программных библиотек: Pandas, Numpy, SciPy, Plotly, Matplotlib, ScikitLearn, Keras, Tensorflow и др. Для получения структурных данных применялось программное обеспечение FactSage 7.2 с термодинамической базой данных, разработанной Яженских [3].

В третьей главе рассмотрены результаты экспериментального анализа шлаков медеплавильного производства и экспериментальные данные измерений вязкости из литературных источников.

На основании проведенного экспериментального анализа шлаков медеплавильного производства, а также с учетом наличия термодинамических баз данных и экспериментальных измерений вязкости, были определены системы для дальнейшего изучения и моделирования — $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ и ее подсистемы.

Для моделирования вязкости в работе использовалось 9750 экспериментальных точек, взятых из баз данных Кондратьева А. В. [4] и SciGlass [5]. Из начального набора 9750 точек по результатам определения выбросов 7319 были приняты к дальнейшему моделированию.

В **четвертой главе** рассмотрена разработанная модификация модели Аврамова, приведены результаты моделирования.

В работе развивается предложенная Нентвигом и др. [1] модификация модели вязкости Аврамова, основанной на предположении, что движение структурных единиц — это термически активируемый скачкообразный процесс [6, 7]. В качестве структурных единиц расплава в модели используются ассоциаты — оксидные группировки, соответствующие стехиометрическим соединениям в системе либо выбранные для лучшего описания фазовой диаграммы рассматриваемой системы, распределение которых рассчитано на основе термодинамической базы данных Яженских [3]. Вязкость η в модели, предложенной Нентвигом, рассчитывается как:

$$\eta = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\eta_{0,i}} X_i \exp\left(-\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^{\alpha_i}\right)} \quad (1)$$

где X_i — мольная доля ассоциата; α_i — показатель хрупкости ассоциата, определяющий степень отклонения вклада ассоциата в вязкость от поведения, описываемого уравнением Аррениуса; θ_i — приведенная энергия активации; $\eta_0 = G_\infty / \nu'_0$, где G_∞ — бесконечный модуль сдвига, а ν'_0 — частота колебаний структурной единицы.

В настоящей работе предлагаются две модификации приведенного выше уравнения: первая учитывает более сильную структурную зависимость частоты перескока, чем предлагается уравнением (1), вторая — учитывает увеличение числа связей ассоциатов с ростом содержания структурообразователей в расплаве. Для изменения структурной зависимости вязкости предлагается ввести в выражение частоты перескока дополнительный множитель $\mu(X_i)$:

$$\mu = mX_i^{n_i} \quad (2)$$

где X_i — мольная доля ассоциата; параметр m_i условно включается в $\eta_{0,i}$; а параметр n_i , выражающий степень зависимости частоты перескока от структуры, принят равным 1 для всех ассоциатов в рамках исследуемых систем.

Для учета вклада увеличения числа связей ассоциатов в вязкость с ростом содержания структурообразователей в расплаве в предлагаемой модели введена зависимость числа степеней свободы Z в выражении параметра хрупкости структурной единицы $\alpha = (2C_p^{\text{conf}} / RZ)$ от состава.

Предполагается, что для ассоциата i в условиях частично полимеризованной среды среднее число степеней свободы будет обратным мольной доле структурообразующих оксидов. Предполагая линейную зависимость и подразумевая, что другие компоненты выражения хрупкости расплава постоянны, параметр α может быть выражен следующим образом:

$$\alpha_i = a_{i1} + a_{i2}\gamma_{Si} + a_{i3}\gamma_{Al} \quad (3)$$

где γ_{Si} и γ_{Al} — мольные доли структурообразующих оксидов в расплаве на основе Si^{4+} и Al^{3+} , соответственно; а a_{i1} , a_{i2} и a_{i3} — настраиваемые параметры.

Таким образом, модель вязкости, предлагаемая в настоящей работе, выражается уравнением:

$$\eta = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\eta_{0,i}} X_i^{1+n} \exp\left(-\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^{\alpha_i}\right)} \quad (4)$$

где X_i — мольная доля ассоциата; α_i — показатель хрупкости ассоциата, выраженный через уравнение (3); T — абсолютная температура в К; $n = 1$ для рассматриваемых систем; θ_i и $\eta_{0,i}$ — настраиваемые параметры.

Для оптимизации параметров модели использовался метод наименьших квадратов с глобальной минимизацией методом «basin-hopping» [8] и локальной минимизацией методом Нелдера-Мида [9]. Средняя абсолютная ошибка модели составляет $0,70 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$. Здесь и далее предлагаемая модификация модели Аврамова будет также условно обозначаться как « AV_{mod} ». Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для модели AV_{mod} для рассматриваемых систем представлено на рисунке 1.

Вязкость чистых оксидов SiO_2 и Al_2O_3 хорошо описана предлагаемой моделью (рисунки 1а, б). Для чистых оксидных систем расчетная вязкость соответствует порядку $\eta(SiO_2) > \eta(Al_2O_3) > \eta(Na_2O) > \eta(K_2O)$ (рисунок 2а), предполагаемому исходя из значений силы оксидной связи.

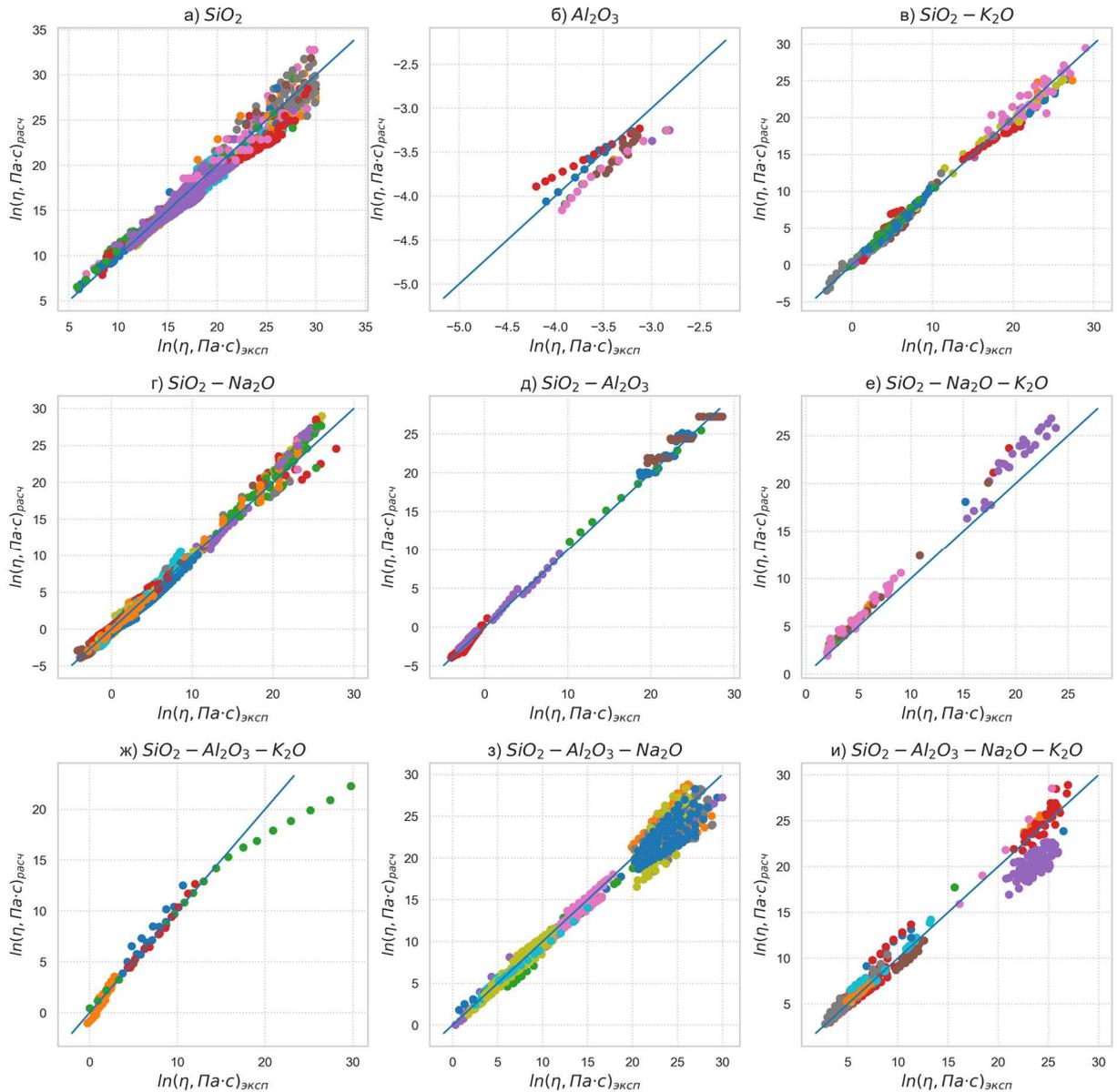


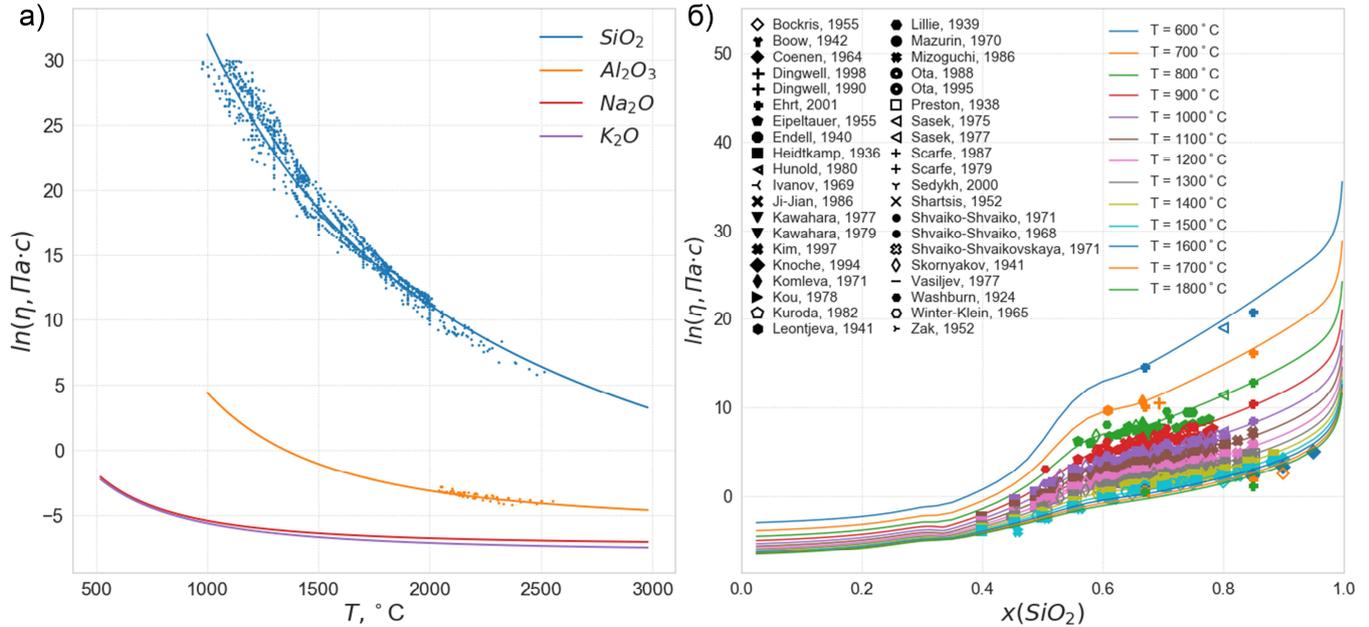
Рисунок 1 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для модифицированной модели Аврамова

Вязкость двойных систем также хорошо описана моделью AV_{mod} , включая ярко выраженный эффект проскальзывания в силикатно-щелочных системах (система $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, рисунок 2б), и менее выраженный эффект проскальзывания в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 3а), который не удавалось описать предыдущей версией модели [1].

Вязкость в тройной системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ несколько завышена моделью в области высоких значений (рисунок 1е), что не позволяет ей корректно описать эффект смешения щелочей — понижение вязкости при замещении одного щелочного оксида другим. Предполагается, что эффект смешения щелочей может быть лучше описан моделью при

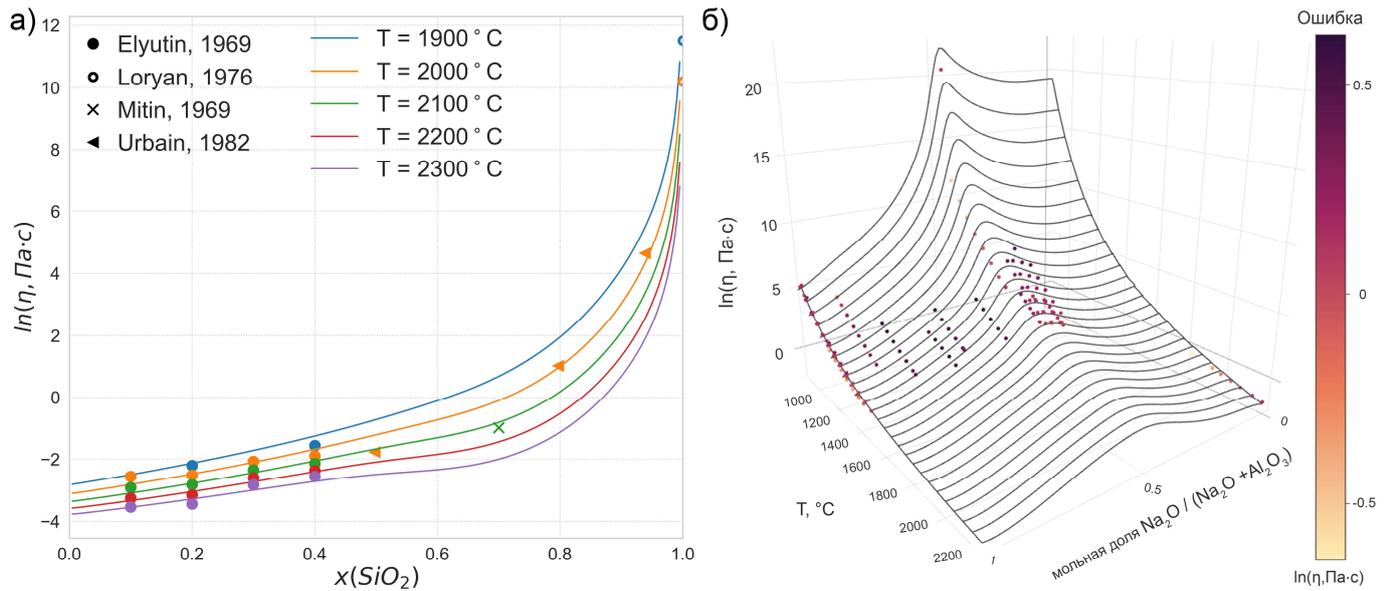
введении тройных ассоциатов, включающих катионы Na^+ и K^+ (например, KNaSi_2O_5), в используемую для моделирования структуры расплава термодинамическую модель.

Описание вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,6$ представлено на рисунке 3б. На рисунке виден выраженный максимум вязкости при эквимольярных концентрациях Al_2O_3 и Na_2O .



а) для чистых оксидов; б) в зависимости от состава в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

Рисунок 2 — Описание вязкости модифицированной моделью Аврамова



а) в зависимости от состава в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$; б) в зависимости от температуры и мольной доли $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,6$ в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

Рисунок 3 — Описание вязкости модифицированной моделью Аврамова

Вязкость в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ также в целом хорошо описана моделью (рисунки 1ж, и). Можно видеть, что в данных системах ошибка моделирования выше в областях со значениями вязкости более $18 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$. Такое поведение может быть объяснено нелинейным характером зависимости параметра хрупкости от мольной доли структурообразующих компонентов и исправлено при дальнейшей модификации предлагаемого уравнения введением более сложной полиномиальной зависимости параметра α .

В главе 5 описывается моделирование вязкости силикатных расплавов методами машинного обучения (МО) — множественной линейной регрессии и искусственной нейронной сети, показывается процесс разработки и выбора признаков для обучения моделей, подбора гиперпараметров, обсуждаются и сравниваются результаты моделирования.

В связи с тем, что зависимость вязкости от состава, температуры и структуры носит сложный нелинейный характер, для учета данных факторов в модели линейной регрессии, их вклад в вязкость должен быть представлен в виде суммы некоторых выражений, предполагающих линейное влияние на целевую переменную.

Эффект проскальзывания в силикатных расплавах не может быть описан линейным уравнением непосредственно из содержания оксида кремния в расплаве, однако, он может быть выражен введением полиномиальной зависимости от мольной доли SiO_2 , в связи с чем в модель введены две дополнительные переменные — мольные доли SiO_2 в степени 4 и 16, где форма полинома определена подбором.

Для описания двойственности поведения амфотерного оксида Al_2O_3 , состав расплава разбивается на модифицирующие и структурообразующие компоненты, основываясь на предположении, что в присутствии одного моля Al_2O_3 и одного моля оксида-модификатора в системе образуется два моля структурообразующего компонента. Для упрощения модели полагается, что модифицирующие оксиды участвуют в компенсации заряда Al_2O_3 в пропорциях согласно их наличию в расплаве. Структурообразующие компоненты NaAlO_2 , KAlO_2 и $\text{Ca}_{0,5}\text{AlO}_2$ условно обозначены как AlNa^{nwf} , AlK^{nwf} и AlCa^{nwf} , соответственно, в то время как модифицирующие компоненты обозначены индексом «^{mod}». Таким образом был получен следующий набор независимых переменных: SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}}$, $\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}}$, $\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}}$, CaO^{mod} , AlNa^{nwf} , AlK^{nwf} , AlCa^{nwf} , $(\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{SiO}_2)^{16}$, обозначаемый далее как «модифицированный состав»; в то время как исходные мольные доли SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , а также $(\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{SiO}_2)^{16}$ обозначены как «исходный состав».

Также в работе использовалась структурная информация — распределение ассоциатов, рассчитанное из термодинамической базы данных Яженских [3], далее обозначенная как «ассоциаты». Для структурной информации, аналогично информации, выражающей химический

состав расплава, были введены переменные $(\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{SiO}_2)^{16}$, где SiO_2 — мольная доля соответствующего ассоциата.

Помимо этого, в качестве признаков были введены взаимодействия второго порядка для переменных, выражающих химический состав расплава. Взаимодействия для структурной информации не вводились ввиду большого числа получаемых переменных.

Температурная зависимость вязкости вводится в модель двумя способами — аналогично моделям Аррениуса [10] и АМ [11] — в виде функции $\ln(\eta)$ от $\frac{1}{T}$ и $\left(\frac{1}{T}\right)^\alpha$, соответственно. Для этого принятые наборы переменных используются в модели дважды — первый раз независимо от температуры и второй раз умноженные на $\frac{1}{T}$ или $\left(\frac{1}{T}\right)^\alpha$. Таким образом, схематически уравнение вязкости может быть выражено как:

$$\ln \eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot CF_i + \beta'_i \cdot CF_i \cdot f(T) \quad (5)$$

где CF_i — i -ый признак набора независимых переменных CF , $f(T)$ — $\frac{1}{T}$ или $\left(\frac{1}{T}\right)^\alpha$, N — количество переменных в наборе CF , β_i и β'_i — коэффициенты модели линейной регрессии, β_0 — свободный коэффициент.

Параметры модели были оптимизированы методом наименьших квадратов с применением регуляризации Лассо с коэффициентом λ равным 0,001.

На этапе выбора входных данных разрабатываемой модели использовалась температурная зависимость вязкости $\ln(\eta)$ от $\frac{1}{T}$. Результаты оценки вязкости моделью линейной регрессии, построенной на разных наборах переменных приведены в таблице 1, где каждый набор $Set_#$ включает переменные в колонке 2, независимо от температуры и умноженные на $\frac{1}{T}$, колонка 4 соответствует количеству переменных с ненулевыми коэффициентами в оптимизированной модели, а в колонке 5 дана средняя абсолютная ошибка (MAE), получаемая указанной моделью. Из таблицы 1 видно, что разделение состава расплава на модифицирующие и структурообразующие компоненты и введение взаимодействий независимых переменных в линейную модель позволили значительно повысить точность описания экспериментальных данных. Также можно сделать вывод о превосходстве использования структурной информации над исходным и модифицированным составами. Поскольку набор признаков Set_4 позволил получить наименьшее значение средней ошибки моделирования по сравнению с другими, он используется для дальнейшей разработки модели.

На втором этапе разработки модели выбранный набор переменных использовался в модели с температурной зависимостью $\ln(\eta)$ от $\left(\frac{1}{T}\right)^\alpha$. Значения параметра α для переменных в

наборе Set_4 были оптимизированы с помощью алгоритма «basin-hopping» [13], в то время как для взаимодействий переменных значение α принималось равным среднему между значениями параметра для переменных, участвующих во взаимодействии. Использованные переменные с оптимизированными коэффициентами модели линейной регрессии и коэффициентами α приведены в тексте диссертации. Здесь и далее данная модель обозначается как «LR $^\alpha$ ». Средняя абсолютная ошибка модели LR $^\alpha$ на всех данных составляет 0,73 ln(Па·с).

Таблица 1 — Выбор входных данных модели линейной регрессии

| 1.Название набора переменных | 2.Переменные в наборе (CF в уравнении (5)) | 3.Исходное число переменных | 4.Число использованных переменных при $f(T) = \frac{1}{T}$ | 5. MAE при $f(T) = \frac{1}{T}$, ln(Па·с) |
|------------------------------|--|-----------------------------|--|--|
| Set_1 | Исходный состав | 14 | 13 | 1,65 |
| Set_2 | Модифицированный состав | 20 | 19 | 1,35 |
| Set_3 | Исходный состав + взаимодействия | 50 | 35 | 1,07 |
| Set_4 | Модифицированный состав + взаимодействия | 98 | 40 | 0,88 |
| Set_5 | Ассоциаты | 58 | 33 | 1,21 |
| Set_6 | Исходный состав и ассоциаты | 72 | 36 | 1,15 |
| Set_7 | Модифицированный состав и ассоциаты | 78 | 39 | 0,96 |

Для обучения модели искусственной нейронной сети в качестве признаков были испытаны приведенные в таблице 2 наборы переменных, при этом переменные вида $(\text{SiO}_2)^n$, $n = 4, 16$ и взаимодействия переменных были исключены из наборов.

Таблица 2 — Наборы переменных, используемые для обучения искусственной нейронной сети

| Название набора переменных | Переменные в наборе данных | Число переменных |
|----------------------------|-------------------------------------|------------------|
| Set_1' | Исходный состав | 10 |
| Set_2' | Модифицированный состав | 16 |
| Set_5' | Ассоциаты | 54 |
| Set_6' | Исходный состав и ассоциаты | 64 |
| Set_7' | Модифицированный состав и ассоциаты | 70 |

Основными критериями выбора как используемого набора переменных, так и архитектуры нейронной сети были приняты отсутствие необоснованных минимумов и максимумов на графиках зависимости вязкости от состава и температуры получаемой модели,

описание эффектов проскальзывания, компенсации заряда и смещения щелочей, величина ошибки моделирования.

В результате анализа полученных моделей для дальнейшей разработки был выбран набор переменных Set_2'. Как показано в тексте диссертации, использование наборов переменных, включающих исходные мольные доли оксидов или структурные данные, не позволяет описать эффект компенсации заряда либо может привести к появлению необоснованных минимумов и максимумов на графиках зависимости вязкости от состава и температуры получаемой модели, в первом случае — ввиду двойственности роли Al_2O_3 в расплаве, во втором — ввиду необходимости тонкой настройки подобных моделей, характерной для физического моделирования.

Оптимизированные гиперпараметры искусственной нейронной сети, разработанной на наборе признаков Set_2', приведены в таблице 3. Здесь и далее модель также обозначается как «ANN». Значение средней абсолютной ошибки модели ANN составляет 0,46 $\ln(\text{Па}\cdot\text{с})$ на тестовом наборе данных и 0,47 $\ln(\text{Па}\cdot\text{с})$ на полном наборе данных. Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для моделей LR^α и ANN представлено на рисунке 4.

Таблица 3 — Гиперпараметры разработанной модели на основе нейронной сети

| | |
|------------------------------------|----------|
| Количество нейронов входного слоя | 16 |
| Функция активации входного слоя | Линейная |
| Количество скрытых слоев | 1 |
| Количество нейронов скрытого слоя | 2 |
| Функция активации скрытого слоя | Elu |
| Коэффициент регуляризации L_1 | 1 |
| Коэффициент регуляризации L_2 | 1,5 |
| Функция активации выходного слоя | Линейная |
| Количество нейронов выходного слоя | 1 |
| Размер мини-выборки (batchsize) | 3 |

Вязкость чистых оксидов хорошо описана моделями LR^α и ANN. На примере системы $SiO_2 - Na_2O$ (рисунок 5), видно, что модели МО предлагают менее детализированное описание вязкости в двойных силикатно-щелочных системах по сравнению с моделью AV_{mod} , в частности, менее выражено второе падение вязкости в области 50 – 60 мол. % SiO_2 . Такое поведение можно объяснить низкой гибкостью модели линейной регрессии, а также отсутствием тонкой ручной настройки моделей на основе методов МО.

Вязкость двойной системы $Al_2O_3 - CaO$ с компенсацией заряда Al_2O_3 хорошо описана обеими моделями машинного обучения (рисунок 6). На рисунке видно, что модель нейронной

сети позволяет получить более плавное описание зависимости вязкости от состава с более выраженным максимумом при эквимольных концентрациях Al_2O_3 и CaO . Зависимость вязкости от температуры также лучше описана моделью ANN (например, в системе $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ — рисунок 7).

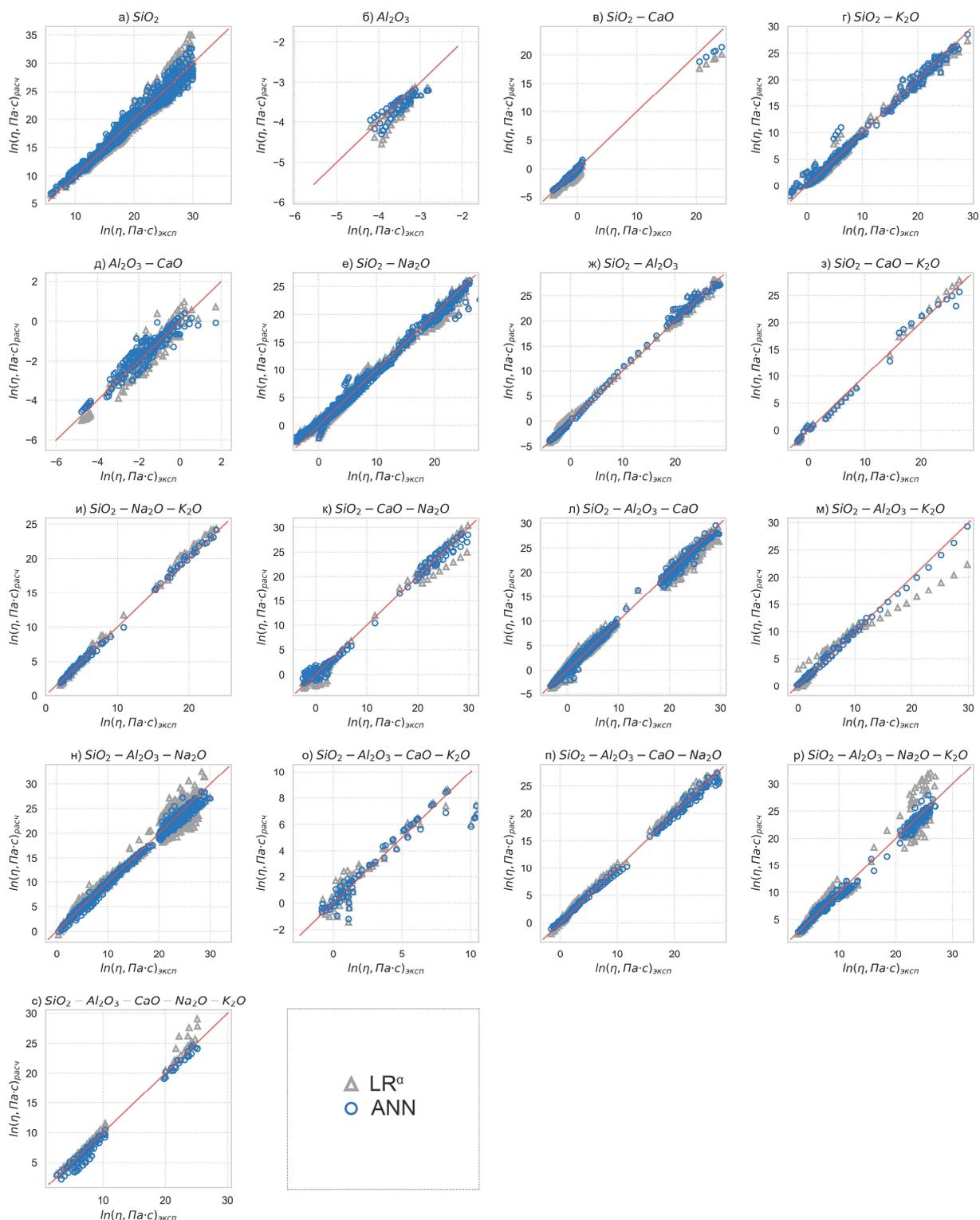


Рисунок 4 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для моделей LR^α и ANN

Вязкость тройной системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ описана методами МО (рисунок 4и) точнее по сравнению с модифицированной моделью Аврамова (рисунок 1е). В целом, тройные, четверные и пятёрная системы описаны моделью линейной регрессии со схожей с модифицированной моделью Аврамова точностью, в то время как модель ANN обладает наименьшей ошибкой из представленных подходов, что хорошо видно из графиков соотношения расчетных и экспериментальных данных исследуемых систем на рисунках 4 к, м н, р, с.

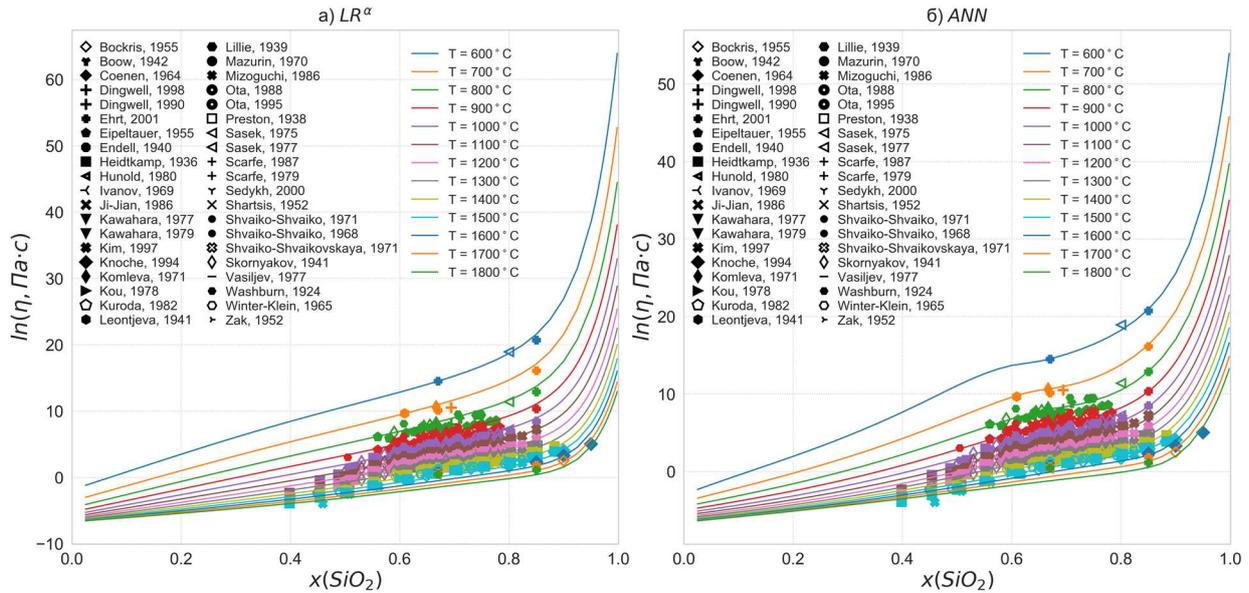


Рисунок 5 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от состава

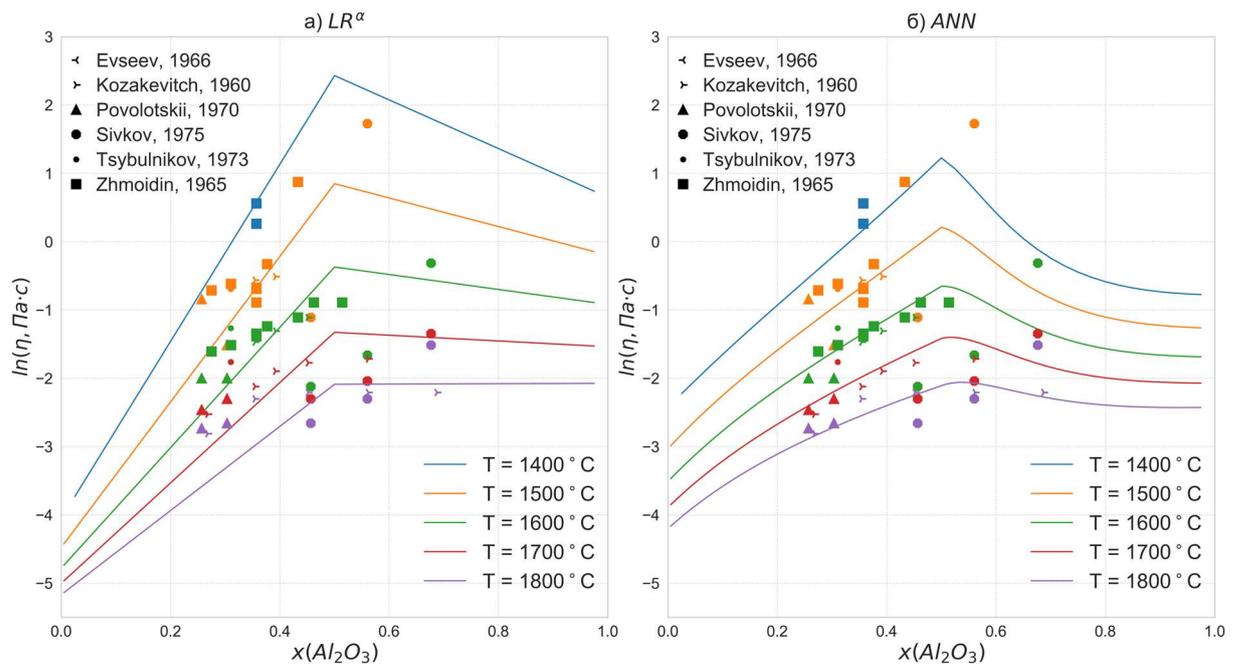


Рисунок 6 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в зависимости от состава

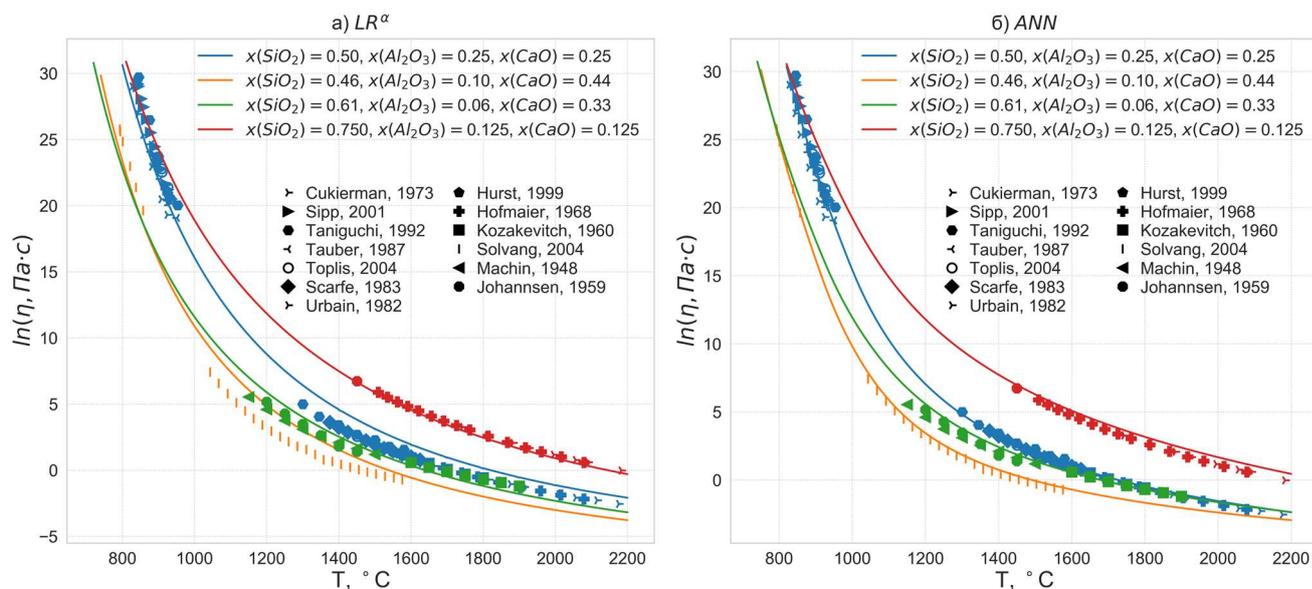


Рисунок 7 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в зависимости от температуры

В главе 6 предлагается использование коллективной модели на основе разработанных методов, а также приводится анализ и сравнение представленных моделей.

Разработанные модели могут применяться самостоятельно, либо в составе обобщающей модели-коллектива. В качестве функции верхнего уровня коллектива в работе используется усреднение прогнозов исходных моделей, позволяющее получить обобщающую модель, сравнимую по точности с моделью нейронной сети, при этом обладающую большей интерпретируемостью за счет включения в свой состав моделей AV_{mod} и LR.

На примере системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 8), видно, что модель коллектива может предлагать более плавное и точное описание вязкости по сравнению с другими моделями, что также подтверждается рисунком 9 и наглядно выражено на экспериментальных данных Урбана [12].

В случае, когда одна модель в составе коллектива обладает значительно меньшей ошибкой по сравнению с другими, что справедливо для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ (рисунок 10), использование коллектива может предполагать некоторое снижение точности за счет уменьшения возможности переобучения модели.

График на рисунке 11а показывает соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для модифицированной модели Аврамова. По сравнению с моделями МО, физико-химические модели требуют значительно большего времени на разработку, настройку, введение новой информации и расширение. Используя известную экспериментальную и теоретическую информацию, такие модели позволяют получать обоснованные прогнозы моделируемых свойств,

что наиболее важно для условий, при которых недоступна экспериментальная информация, либо ее количество недостаточно.

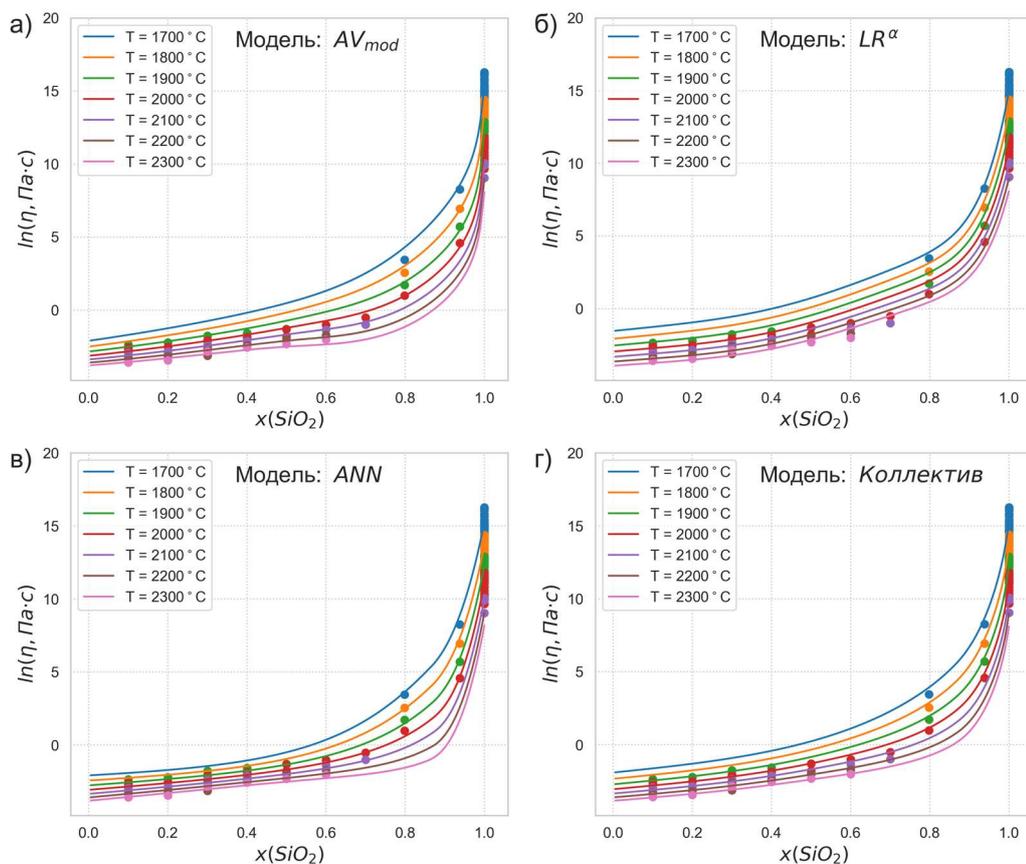


Рисунок 8 — Описание вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ разработанными моделями

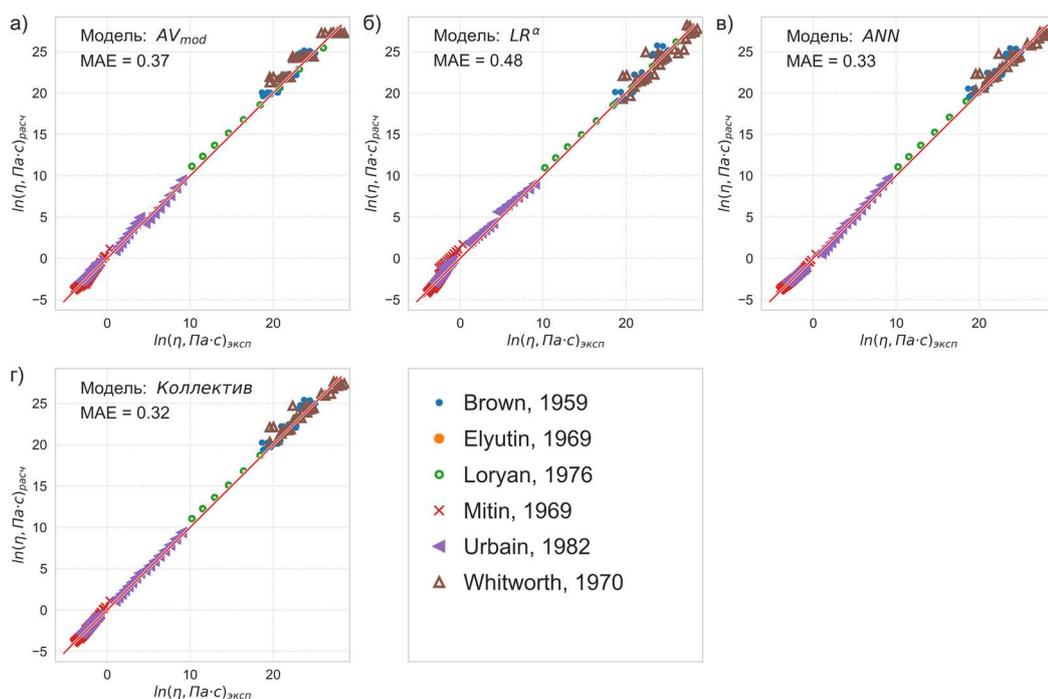


Рисунок 9 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ для разработанных моделей

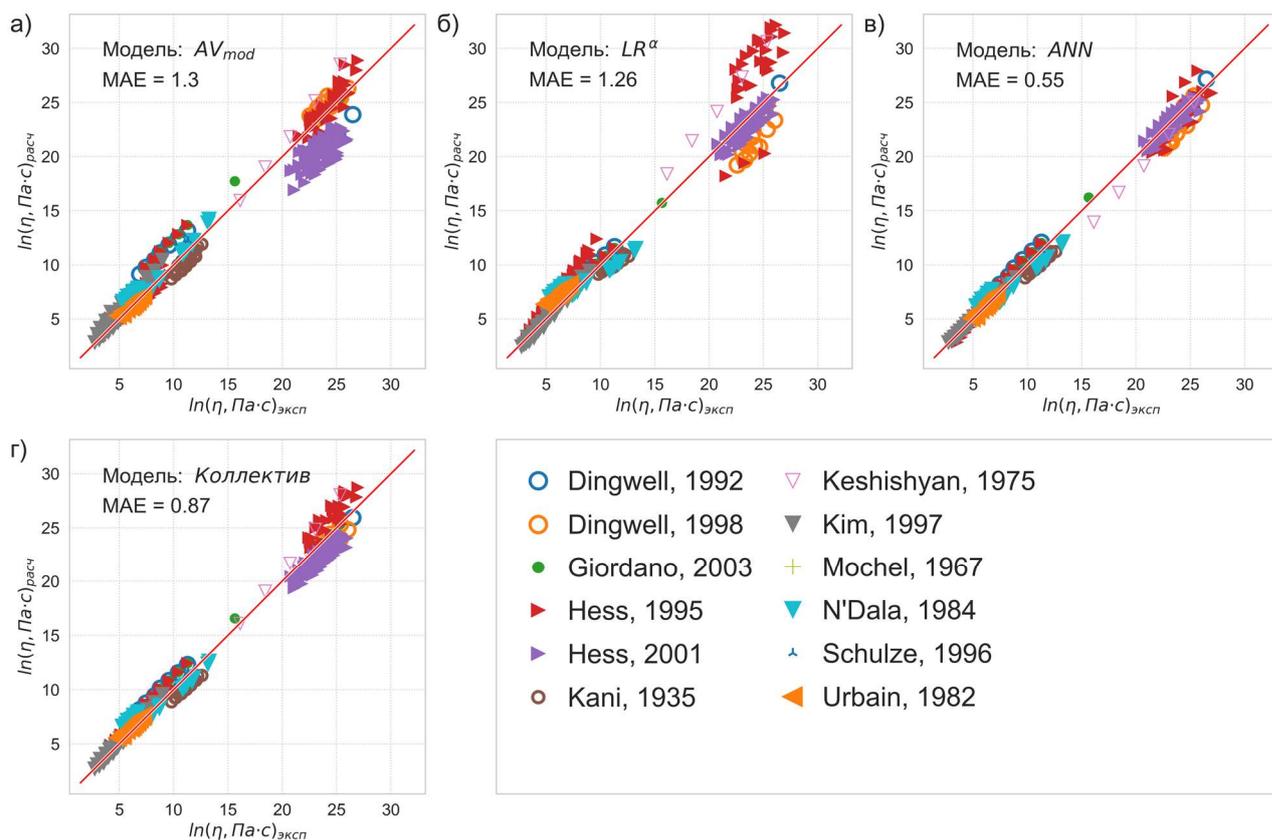


Рисунок 10 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ для разработанных моделей

Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для модели LR^α показано на рисунке 11б. Модель несколько уступает в точности предложенной модификации модели Аврамова, однако при этом использует меньше настраиваемых параметров и не применяет структурной информации, требующей наличия специализированного программного обеспечения. Одним из важных достоинств модели является относительно небольшое время, затрачиваемое на ее дальнейшее расширение и введение новой информации, — за исключением небольших правок, модель может использоваться непосредственно после алгоритмической оптимизации, а уже найденные коэффициенты не нуждаются в повторной настройке. С другой стороны, модель требует использования взаимодействий переменных.

Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для модели ANN показано на рисунке 11в. Ввиду высокой гибкости нейронные сети позволяют описывать сложные закономерности между имеющимися переменными, при этом такая модель менее требовательна к преобразованиям вводимых признаков и, в данном случае, не требует использования взаимодействий переменных. Обратной стороной высокой точности и гибкости модели является низкая интерпретируемость результатов вычислений, высокая вероятность переобучения и, как следствие, необходимость строгого контроля получаемых результатов.

Введение новых экспериментальных данных при работе с такой моделью может проводиться путем дообучения уже разработанной модели, однако расширение модели за счет введения новых компонентов требует повторного обучения модели с возможным внесением изменений в архитектуру сети.

Модель коллектива (рисунок 11г), в свою очередь, предлагает компромиссный вариант описания вязкости, при этом обладая сравнительно небольшой ошибкой моделирования.

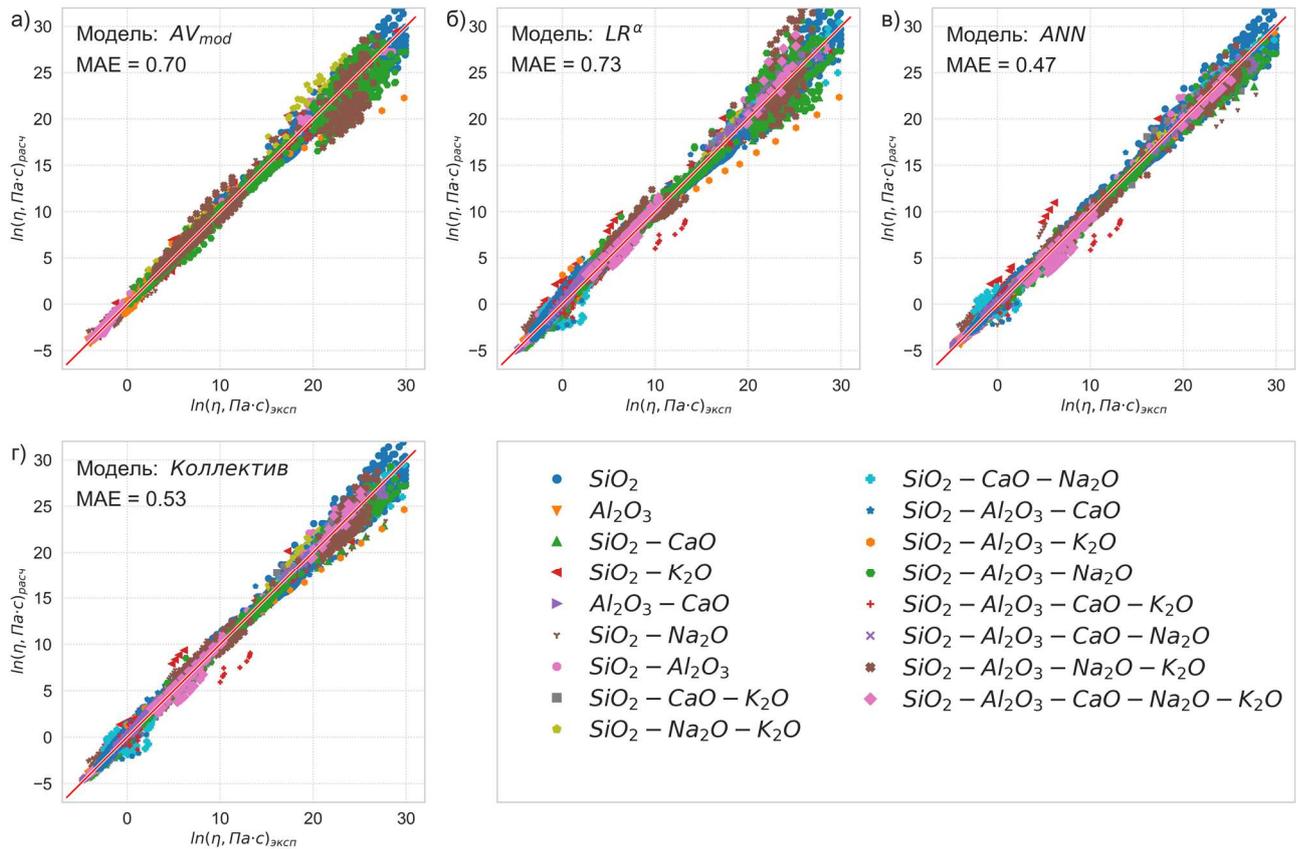


Рисунок 11 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для разработанных моделей

Выбор той или иной модели для разработки и использования прежде всего зависит от предъявляемых к ней требований. В то время, как физические модели развиваются эволюционным путем, модели машинного обучения могут быть использованы для получения прогнозов вязкости в системах, для которых не доступна структурная информация, в условиях ограниченного времени на разработку, в случаях, когда физические модели для необходимых материалов и условий не позволяют получить удовлетворительных результатов. Кроме того, данные подходы могут быть совмещены — разработкой коллективной модели либо использованием прогнозов физической модели наравне с экспериментальными данными для обучения моделей МО.

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая модификация модели Аврамова для прогнозирования вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в полном интервале составов и в диапазоне температур от полностью жидких до переохлажденных расплавов. Вводится более сильная, по сравнению с ранее предложенной версией модели [1], зависимость вклада структурной единицы в вязкость от ее концентрации, а также параметр хрупкости структурной единицы ставится в зависимость от состава расплава. В качестве структурных единиц модель использует ассоциаты, распределения которых рассчитаны из термодинамической базы данных Яженских [3]. Модель обладает средней абсолютной ошибкой моделирования $0,70 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$ на рассматриваемых экспериментальных данных, что на 60% меньше по сравнению с ранее предложенной модификацией модели Аврамова [1].

2. На основе двух методов машинного обучения — множественной линейной регрессии и искусственной нейронной сети разработаны модели для прогнозирования вязкости в пятикомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в полном интервале составов и в диапазоне температур от полностью жидких до переохлажденных расплавов. Для обучения моделей использовался набор из 7319 экспериментальных точек. Обозначены и сравнены наборы независимых переменных, которые могут быть использованы в качестве входных данных для рассматриваемых моделей.

3. Разработанная модель множественной линейной регрессии обладает средней абсолютной ошибкой моделирования $0,73 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$. Для получения обучающих признаков модели использовалось разделение состава расплава на модифицирующие и структурообразующие компоненты, температурная зависимость типа Аврамова-Милчева, взаимодействия переменных и полиномиальное описание эффекта проскальзывания. Модель немногим уступает в точности предложенной модификации модели Аврамова, однако использует меньше настраиваемых параметров и не требует наличия структурной информации. Также важным плюсом является относительная легкость введения новых данных и включения новых компонентов в подобную модель.

4. Модель на основе искусственной нейронной сети, благодаря высокой гибкости, позволяет получать наиболее точные прогнозы вязкости из трех предложенных методов, обладая средней абсолютной ошибкой моделирования $0,47 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$. Для получения обучающих признаков модели использовалось разделение состава расплава на модифицирующие и структурообразующие компоненты, температурная зависимость типа Аррениуса. Обратной стороной высокой точности подобных моделей является относительная сложность расширения и необходимость строгого контроля получаемых результатов.

5. Разработана модель-коллектив, объединяющая прогнозы вязкости представленных моделей для собственной оценки зависимой переменной. Модель обладает средней ошибкой моделирования равной $0,53 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$, и, таким образом, немногим уступает в точности модели нейронной сети, при этом имея бóльшую интерпретируемость за счет включения в состав модифицированной модели Аврамова и модели линейной регрессии. Основным недостатком такой модели является значительное время на ее разработку и расширение.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Starodub K., Kuminova Y., Dinsdale A. et al., Experimental investigation and modeling of copper smelting slags // Metall. Mater. Trans. B. -2016. -Vol. 47, no. 5. -Pp. 2904 – 2918.
2. Starodub K., Wu G., Yazhenskikh E. et al., An Avramov - based viscosity model for the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ system in a wide temperature range // Ceram. Int. -2019. -Vol. 45, issue 9. -Pp. 12169 – 12181.
3. Starodub K., Khvan A., Dzuban A., Belova E., K – O – Si (Potassium – Oxygen – Silicon) // MSIT Ternary Evaluation Program, MSI — Materials Science International Services GmbH. - 2016.
4. Starodub K., Khvan A., A.T. Dinsdale A., Kondratiev A., Structure - based modelling of thermodynamic and physicochemical properties, CALPHAD XLIV, Лоано, Италия, 31 мая – 5 июня 2015
5. Kondratiev A., Starodub K., Khvan A., Dinsdale A., Experimental Investigation and Modelling of Microstructure and Phase Composition of the Copper Smelting Slags, Международный Симпозиум Ванюкова 2015, Анталия, Турция, 4 – 9 октября
6. Starodub K., Kondratiev A., Khvan A., Dinsdale A.T., A Structure - based Viscosity Model for Silicate Melts Applicable in a Wide Range of Temperatures and Coupled with Thermodynamics, MOLTEN 2016, 10-я Международная Конференция по Расплавленным Шлакам, Флюсам и Солям, Сиэтл, США, 22 – 26 мая 2016

Список цитируемой литературы

1. Nentwig T., Kondratiev A., Yazhenskikh E., Hack K. et al., Viscosity model for oxide melts relevant to coal ash slags based on the associate species thermodynamic model // *Energy and Fuels*. -2013. - Vol. 27, no. 11. -Pp. 6469 – 6476.
2. Butler K. T., Davies D. W., Cartwright et al., Machine learning for molecular and materials science // *Nature*. -2018. -Vol. 559. -Pp. 547 – 555.
3. Yazhenskikh E., Development of a new database for thermodynamic modelling of the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, RWTH, Aachen, Germany. – 2005. -P. 125.
4. Kondratiev A., Oxide Melt Viscosity Database, SRC «Thermochemistry of Materials», NUST MISIS, 2004 – 2014.
5. SciGlass - Glass Property Information System, <http://www.akosgmbh.de/sciglass/> (accessed 2019-03-03).
6. Avramov I., Milchev A., Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems // *J. Non. Cryst. Solids*. -1988. -Vol. 104, no. 2 – 3. -Pp. 253 – 260.
7. Avramov I., Influence of disorder on viscosity of undercooled melts // *J. Chem. Phys.* -1991. -Vol. 95, no. 6. -Pp. 4439 – 4443.
8. Wales D.J., Doye J.P.K., Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms // *J. Phys. Chem. A*. -1997. -Vol. 101, no. 28. - Pp. 5111 – 5116.
9. Gao F., Han L., Implementing the Nelder-Mead simplex algorithm with adaptive parameters / F. Gao, L. Han // *Comput. Optim. Appl.* -2012. -Vol. 51, no. 1. -Pp. 259 – 277.
10. Arrhenius S., Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen // *Zeitschrift Für Phys. Chemie*. -1887. -Pp. 285 – 298.
11. Avramov I., Viscosity of glassforming melts // *J. Non. Cryst. Solids*. -1998. -Vol. 238. -Pp. 6 – 10.
12. Urbain G., Bottinga Y., Richet P., Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. -1982. -Vol. 46, no. 2. -Pp. 1061 – 1072.