

УДК 621.78.066; 669-154; 536-33

Н.П. Углев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ БАРОМЕТРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ
ЛАНДАУ ДЛЯ СМЕСИ ДВУХ КОМПОНЕНТОВ
МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАНИЯ**

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал, подтверждающий факт частичного расслоения бинарных металлических расплавов, образующих диаграммы состояния эвтектического типа, при выдержке их некоторое время в вертикальных или наклонных капиллярах. В зависимости от параметров процесса величина перепада концентрации по высоте капилляра может достигать 12 % мас. Зависимость концентрации по высоте достаточно хорошо аппроксимируется барометрическим уравнением, описывающим распределение кластеров тяжелого компонента (металла) определенного размера в жидкости, соответствующей по плотности второму компоненту. Эти результаты являются одним из обоснований гипотезы кластерно-коллоидного строения жидких металлических расплавов эвтектического типа. Распределение концентрации компонентов по высоте связано с фундаментальными соотношениями статистической физики и не может иметь вид, отличающийся от барометрического уравнения. Однако вывод этого уравнения, предложенный Л.Д. Ландау, не является математически строгим, в связи с чем использование его при высоких концентрациях тяжелого компонента является некорректным. Тем не менее, воспользовавшись этим уравнением в качестве начальной точки итерационной процедуры, можно получить точное решение барометрического уравнения для любых концентраций смесей. Процесс уточнения решения проходит через циклическую замену зависимости плотности от высоты капилляра, вычисляемой на основании распределения концентрации по высоте. Расчетный эксперимент показывает, что различия в распределении концентрации и зависимости плотности от высоты уже между второй и третьей итерациями становятся незначительными, что позволяет реко-

мендовать процедуру для вычисления точного теоретического распределения концентрации металлов по высоте капилляров.

Ключевые слова: металлический расплав, расслоение, капилляр, барометрическое распределение, барометрическая формула Ландау, итерционная процедура, метод самосогласования, сила Архимеда, гравитационный потенциал, распределение Максвелла–Больцмана, распределение концентрации.

N.P. Uglev

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

THE PRECISE SOLUTION OF LANDAU'S BAROMETRIC EQUATION FOR BINARY COMPONENT MIXTURES BY SELF-CONCORDANCE METHOD

Nowadays there are many experimental data confirming the fact of partial stratification of binary metal melts, which form an eutectic type phase diagram, by exposing them for a while in the vertical, or inclined capillaries. The difference between the concentrations of along capillaries could achieve about of 12 % Mass., depending on experiment conditions. The dependence of an altitude concentration is described by barometric equation for clusters of hard metal in liquid, formed by light component. These results are the basis of cluster-colloidal hypothesis for structure of a liquid metal eutectic alloys. The distribution of components concentration on height of capillaries is the consequence of fundamental Physics laws, and cannot be another as barometric type. However the using of Landau 's equation for barometric distribution for binary mixtures is incorrect due to limits on concentration of hard component. Nevertheless using of this equation as an initial stage of iterative calculation, allows to obtain the exact solution of barometric equation for all concentrations of liquid metal mixtures. The process of specify solution consist 's of cyclic substitution the dependence of density as a function of concentration due to height of sample. The experimental calculation shows the differential between second and third iteration very small, so this proceeding can be recommended to exact calculating of concentration distribution of metal melt components according to height of capillaries.

Keywords: metal melt, stratification, capillaries, barometric distribution, Landau's barometric equation, iterative procedure, self-concordance method, Archimedes' forces, potential of gravity, Maxwell–Boltzmann distribution, distribution of a concentration.

Введение. Известно, что бинарные и более сложные металлические расплавы склонны к частичному расслоению при выдержке их в вертикальных капиллярах или тиглях [1–6]. Особенностью этого эффекта является вид функциональной зависимости концентрации компонентов по высоте: в ряде работ показано, что она близка к кривой барометрического распределения достаточно крупных кластеров тяжелого компонента в жидкой среде, соответствующей по плотности легкому компоненту [2, 3]. Эти результаты являются одним из обоснований гипотезы кластерно-коллоидного строения жидких металлических расплавов. Важно отметить, что уравнение, описывающее распределение кластеров по высоте [2], выводится на основании феноменологических теорий физики, типа статистической термодинамики, и являются фундаментальными, основанными на распределении Максвелла–Больцмана. При этом составляющими свободной энергии отдельных частиц является их гравитационный потенциал и энергия, связанная с выталкивающими силами Архимеда, приводящими к изменению их гравитационного потенциала [7].

Процедура вычисления. Условием равновесия в системе является равенство химического потенциала частиц во всех точках образца, а не равенство их химического состава. Не совсем строгий вывод барометрического уравнения, выполненный Л.Д. Ландау на этом основании, приводит к дифференциальному уравнению, описывающему распределение тяжелых атомов в среде, соответствующей по плотности жидкости из легких атомов [7, 8]:

$$\frac{dc}{dh} \left[\frac{T}{c} + T \cdot \frac{v_1}{v_2} \right] + g \cdot \left(\mu_1 - \mu_2 \cdot \frac{v_1}{v_2} \right) = 0, \quad (1)$$

где c – концентрация тяжелого компонента (мольная доля) на высоте h в образце; v_2 и μ_2 – молекулярный объем и масса молекулы растворителя; v_1 и μ_1 – молекулярный объем и масса молекулы растворенного вещества (тяжелого компонента).

При малых концентрациях c вторым членом в квадратных скобках можно пренебречь, что приводит к простому решению дифференциального уравнения:

$$c = c_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{g \cdot h}{R \cdot T} \left(\mu_1 - \frac{\mu_2 \cdot v_1}{v_2} \right) \right\}. \quad (2)$$

Численное значение постоянной c_0 определяется из материального баланса компонента при интегрировании его концентрации по высоте.

Основным недостатком этого уравнения является неявное предположение о постоянстве величины выталкивающей силы, т.е. плотности жидкой фазы, а также связанное с этим требование малости концентрации тяжелых атомов c , в связи с чем использование предложенного уравнения во всем диапазоне концентраций металлов является некорректным. Тем не менее уравнение имеет характерный вид, соответствующий обычному барометрическому распределению с учетом сил Архимеда. Из термодинамических соображений, описанных выше, можно предположить, что и при высоких концентрациях тяжелого компонента вид уравнения не должен измениться, в связи с чем решение следует искать таким образом, чтобы экспоненциальное распределение концентрации не вступало в противоречие с энергетическим вкладом, равным интегралу «выталкивающей силы», зависящей от распределения плотности по высоте. Понятно, что последнее также связано с распределением концентрации.

При образовании группировок одноименных атомов в объеме металла с кратностями ассоциаций α_1 и α_2 , молекулярные массы этих «кластеров» могут быть найдены по выражениям:

$$M_1 = \alpha_1 \cdot \mu_1; \quad M_2 = \alpha_2 \cdot \mu_2. \quad (3)$$

В первом приближении можно принять $\alpha_1 = \alpha_2$. В этом случае значение c_0 из (2) является концентрацией тяжелых кластеров (c_{0kl}) при высоте $h = 0$, а уравнение, описывающее их распределение по высоте, будет аналогичным (2):

$$c_{kl}(h) = c_{0kl} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_1 \cdot g \cdot h}{R \cdot T} \cdot \left(\mu_1 - \frac{\mu_2 \cdot v_1}{v_2}\right)\right). \quad (4)$$

Учитывая, что соотношение $\rho_0(h) = \frac{M_2}{v_2}$ соответствует плотности исходной жидкой фазы легкого компонента, в которой распределены кластеры тяжелого компонента (v_1, μ_1), можно записать ряд уравнений для первого цикла вычислений:

$$E_1(h) = \frac{\alpha_1 \cdot v_1 \cdot h \cdot g}{1000} \cdot \left(\frac{M_1}{v_1} - \rho_0(h)\right), \quad (5)$$

$$c_1 = \frac{c_{\text{moll}} \cdot H}{\int_0^H \exp \left[- \left(\frac{E_1(h)}{R \cdot T} \right) \right] dh}, \quad (6)$$

$$c_1(h) = c_1 \cdot \exp \left[- \left(\frac{E_1(h)}{R \cdot T} \right) \right], \quad (7)$$

где c_{moll} – исходная мольная концентрация тяжелого компонента (№ 1) в расплаве; H – полная высота распределения (расплава в капилляре). Полученное распределение концентрации (7) позволяет вычислить более точную зависимость плотности смеси от высоты $\rho_1(h)$, в отличие от исходной $\rho_0(h)$, которая постоянна по определению:

$$\rho_1(h) = \frac{c_1(h) \cdot M_1 + (1 - c_1(h)) \cdot M_2}{c_1(h) \cdot \nu_1 + (1 - c_1(h)) \cdot \nu_2}. \quad (8)$$

Полученная при первой итерации зависимость может быть использована для вычисления распределения концентрации и плотности по высоте при второй итерации:

$$E_2(h) = \frac{\alpha_1 \cdot \nu_1 \cdot h \cdot g}{1000} \cdot \left(\frac{M_1}{\nu_1} - \rho_1(h) \right), \quad (9)$$

$$c_2 = \frac{c_{\text{moll}} \cdot H}{\int_0^H \exp \left[- \left(\frac{E_2(h)}{R \cdot T} \right) \right] dh}, \quad (10)$$

$$c_2(h) = c_2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{E_2(h)}{R \cdot T} \right) \right], \quad (11)$$

$$\rho_2(h) = \frac{c_2(h) \cdot M_1 + (1 - c_2(h)) \cdot M_2}{c_2(h) \cdot \nu_1 + (1 - c_2(h)) \cdot \nu_2}. \quad (12)$$

Очевидно, что аналогично может быть проведена третья и последующие итерации, которые выполняются до тех пор, пока разница между вычислениями превышает заданную погрешность.

Результаты вычислений. Как показывает расчет, различие между результатами становится технически незначимым уже между второй и третьей итерациями:

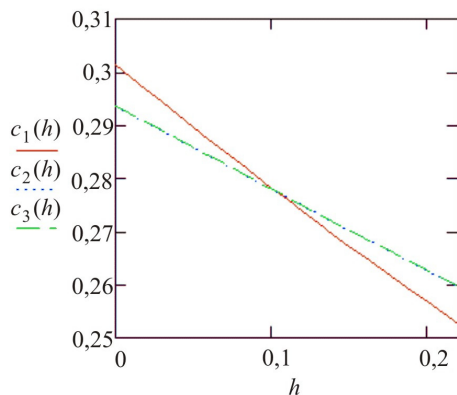


Рис. Сравнение расчетного распределения концентрации по высоте вертикального капилляра длиной 0,22 м для сплава олово–свинец (27,6 % мол. свинца) в трех итерациях

Выводы. Таким образом, можно утверждать, что предложенная процедура итерационного приближения решения к точному распределению компонентов при расслоении металлов в капиллярах характеризуется быстрой сходимостью и высокой эффективностью расчета. Следует отметить также существенное численное различие исходного нулевого и последующих циклов расчета распределения компонентов по высоте капилляра.

Список литературы

1. Бунин К.П. К вопросу о строении металлических эвтектических расплавов // Изв. АН СССР. Metallургия и топливо. – 1946. – № 2. – С. 305–307.
2. Гаврилин И.В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 66–73.
3. Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П. О ликвации в жидких эвтектических сплавах // Изв. АН СССР. Металлы. – 1984. – № 3. – С. 191–193.
4. Корсунский В.И., Наберухин Ю.И. О влиянии центрифугирования на микрогетерогенное строение металлических расплавов эвтектического типа // Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. – № 5. – С. 182–187.
5. Концентрационная неоднородность при литье многокомпонентных высокотемпературных сплавов / Н.П. Углев, В.З. Пойлов, И.А. Колыхматов, А.В. Шилов, В.Л. Звездин // Metallургия машиностроения. – 2015. – № 1. – (В печати.)

6. Углев Н.П., Углев С.Н. Сверхтекучесть на межфазной границе жидкого металла и твердого тела // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 4. – С. 508–512.

7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учеб. пособие: в 10 т. – Т. V. Статистическая физика. – 2-е изд., перераб. – М.: Наука, 1964. – 568 с.

8. Углев Н.П. Механизм расслоения бинарных металлических расплавов в капиллярах // Синтез знаний в естественных науках: материалы междунар. науч. конф. – Пермь: Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2011. – Т. 2. – С. 564–569.

References

1. Bunin K.P. K voprosu o stroenii metallicheskih evtekticheskikh rasplavov [For the problem about metallic eutectic melts structure]. *Izvestiya AN SSSR, Metallurgiya i toplivo*, 1946, no. 2, pp. 305–307.

2. Gavrilin I.V. Sedimentatsionnyj eksperiment pri izuchenii zhidkikh splavov [The research of liquid alloys by sedimentation experiment]. *Izvestiya AN SSSR. Metally*, 1985, no. 2, pp. 66–73.

3. Gavrilin I.V. O likvatsii v zhidkikh evtekticheskikh splavakh [About liquation at liquid eutectic alloys]. *Izvestiya AN SSSR. Metally*, 1984, no. 3, pp. 191–193.

4. Korsunskij V.I., Naberukhin Ju.I. O vliyanii tsentrifugirovaniya na mikrogeterogennoe stroenie metallicheskih rasplavov evtekticheskogo tipa [About influence of centrifuging to structure of eutectic melts]. *Izvestiya AN SSSR. Metally*, 1973, no. 5, pp. 182–187.

5. Uglev N.P., Pojlov V.Z., Kolykhmatov I.A., Shilov A.V., Zvezdin V.L. Kонтсentratsionnyя neodnorodnost pri litie mnogokomponentnykh vysokotemperaturnykh splavov [Concentration discontinuity during multi-component high-temperature alloys casting]. *Metallygia mashinostroenya*, 2015, no. 1.

6. Uglev N.P., Uglev S.N. Sverkhtekuchest na mezhfaznoj granitse zhidkogo metalla i tverdogo tela [Superfluidity at interface of liquid metal and solid body]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 508–512.

7. Landau L.D., Lifshits E.M. Teoreticheskaya fizika. Vol. 5. Statisticheskaya fizika [Theoretic Physic. Statistical Physic]. Moscow: Nauka, 1964. 568 p.

8. Uglev N.P. Mekhanizm rassloeniya binarnykh metallicheskih rasplavov v kapillyarakh [Foliating mechanism of binary metallic melts in capillaries]. *Materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferentsii "Sintez znanij v estestvennykh naukakh"*. Permskij gosudarstvennyj natsionalnyj issledovatel'skij universitet, 2011, vol. 2, pp. 564–569.

Получено 01.09.2015

Об авторе

Углев Николай Павлович (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ouglev@mail.ru).

About the author

Nikolaj P. Uglev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate professor, Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ouglev@mail.ru).

**ТЕХНОЛОГИЯ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
И ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА**

