

При применении тензорной алгебры к обсуждаемой проблеме между тензорами напряжений  $T$  и скоростей деформации  $S_v$  принимают прямо пропорциональную зависимость [1, 2]

$$T = \eta_1 S_v, \quad (22)$$

которая по сути является обобщением гипотезы Ньютона в виде уравнения (14); при  $\eta_1 = 2\eta$ ; здесь  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости.

В развернутом виде формула (22) выглядит так:

$$T = 2\eta S_v = \begin{pmatrix} 2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x} & \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \eta \left( \frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) & 2\eta \frac{\partial v_y}{\partial y} & \eta \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \eta \left( \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) & \eta \left( \frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) & 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (23)$$

В результате последовательных преобразований выражения (23) к скалярному виду в декартовой системе координат получают систему уравнений Навье-Стокса (1).

**Выводы.** Уравнение Навье-Стокса можно получить исходя из анализа сил, действующих на грани элементарного кубического объема жидкости или газа, что дает наглядную физико-механическую трактовку отдельных членов этого уравнения. В результате его можно успешно использовать при решении различных металлургических и литейных задач.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павленко В.Г. Основы механики жидкости. – Л.: Судостроение, 1988. – 240 с.
2. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – М.: Наука, 1987. – 840 с.

© 2013 г. И.Ф. Селянин, В.Б. Деев,  
О.Г. Приходько, А.А. Куценко, В.А. Дегтярь  
Поступила 3 июня 2013 г.

УДК 669.04:536

**В.И. Бердников<sup>1</sup>, Ю.А. Гудим<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ООО «Технология металлов» (г. Челябинск)

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск)

## АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ В РЕГУЛЯРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

**Аннотация.** Аппроксимацию экспериментальных данных по определению активности компонентов концентрированного (неразбавленного) жидкого металлического сплава следует проводить, используя в качестве основной парциальной характеристики термодинамических свойств сплава функцию  $\lg \gamma / (1-x)^2$  вместо  $\lg \gamma$ ; здесь  $\gamma$  и  $x$  – соответственно коэффициент активности и мольная доля компонента в сплаве. В этом случае интегральные термодинамические характеристики (энергия смешения, «регулярная функция») сплава будут определены с меньшей расчетной погрешностью.

**Ключевые слова:** регулярная функция, термодинамическая активность, погрешность аппроксимации.

## THERMODYNAMIC PROPERTIES ANALYSIS OF METAL ALLOYS IN REGULAR APPROXIMATION

**Abstract.** Approximation of experimental information to determine activity of components of concentrated (undiluted) liquid metal alloy should be carried out by using function  $\lg \gamma / (1-x)^2$  instead of  $\lg \gamma$  ( $\gamma$ ,  $x$  – activity coefficient and mole fraction correspondingly) as the main partial characteristic of thermodynamic properties of alloy. In this case, integral thermodynamic characteristics of alloy (mixing energy, “regular function”) will be determined with less estimated error.

**Keywords:** regular function, thermodynamic activity, approximation error.

Количество известных жидких металлических концентрированных бинарных сплавов, которые соответствуют определению «регулярный раствор», невелико (около 5 %). Для остальных же сплавов термодинамические свойства оказываются гораздо ближе к свойствам регулярных растворов, чем к свойствам идеальных [1]. Поэтому вполне оправданным является намерение про-

водить оценку термодинамических свойств бинарных, а также многокомпонентных систем, именно в приближении регулярных растворов, используя относительно простой математический аппарат этой теории.

В работе [1] для оценки свойств концентрированного бинарного сплава 1 – 2 применялась, так называемая, «регулярная» функция

$$q = \frac{\Delta G^E}{mRTx_1x_2} = \frac{x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2}{x_1x_2}, \quad (1)$$

где  $\Delta G^E$  – избыточная энергия Гиббса;  $m = \ln 10 = 2,3026$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $x_i$  и  $\gamma_i$  – соответственно мольные доли и коэффициенты активности компонентов сплава.

Регулярная функция подобна другой известной характеристике – энергии смешения (энергии взаимобмена)  $Q$ :

$$q = \frac{Q}{mRT}, \quad (2)$$

но в отличие от нее является безразмерной величиной.

Нормирование по температуре позволяет уменьшить вариацию ее численных значений до узких (от +1 до -4) пределов для большинства сплавов. Но главное отличие касается способа применения этих характеристик – энергия смешения считается константой, равной средней величине энергии взаимобмена в определенном концентрационном диапазоне, а величина  $q$  интерпретируется как непрерывная функция состава сплава в этом диапазоне. Частные случаи:  $q = \text{const}$  для регулярного раствора и  $q$  – линейное уравнение для субрегулярного раствора.

Регулярная функция может быть разложена на следующие составляющие:

$$q = x_1\alpha_2 + x_2\alpha_1 = \beta_1 + \beta_2; \quad (3)$$

здесь  $\alpha_i = \frac{\lg \gamma_i}{(1-x_i)^2}$  – парциальные регулярные функции,

известные также как функции Даркена [2];  $\beta_i = \frac{\lg \gamma_i}{1-x_i}$  – слагаемые регулярной функции;  $i = 1, 2$ .

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведен график термодинамических функций сплава Fe – Al при температуре 1873 К по данным работы [3].

В области высоких ( $x_i > 0,9$ ) концентраций компонентов, т.е. в области действия закона Рауля, свойства раствора становятся близки к идеальным, и использование здесь парциальных регулярных функций  $\alpha_i$  становится некорректным. Следовательно, область применения функции  $q$  ограничивается диапазоном концентраций  $x_i = 0,1 - 0,9$ . Графики и численные характеристики регулярных функций для пятнадцати бинарных железных и алюминиевых сплавов приведены в работе [1].

Экспериментальное определение термодинамических свойств бинарного сплава обычно начинается на уровне парциальных характеристик, например, с определения значений  $\lg \gamma_i(x_i)$  одного из компонентов сплава, далее именуемого «ведущим» (в наименованиях системы он указывается справа). Однако описательный аппарат целесообразно выстраивать, начиная с интегрального уровня, – так проще переходить к анализу

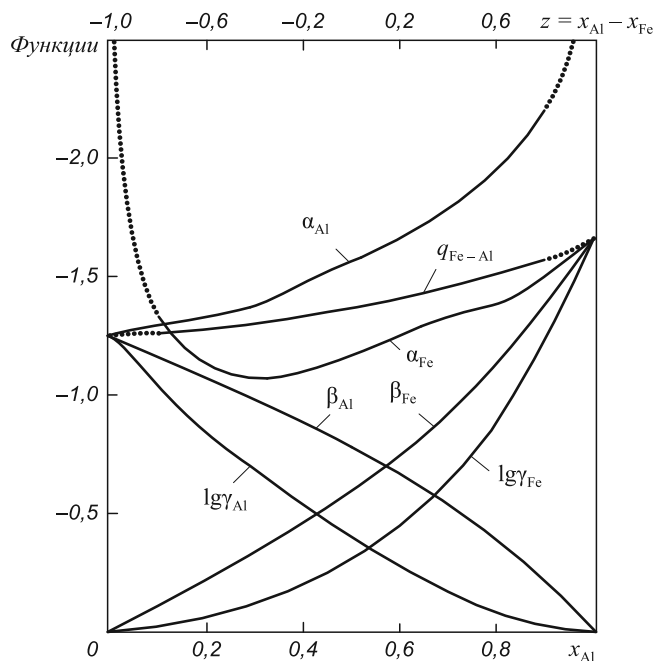


Рис. 1. Концентрационные зависимости термодинамических функций системы Fe – Al при температуре 1873 К

многокомпонентных систем. В этом случае концентрационную зависимость регулярной функции  $q$  можно задать в форме «правильного» степенного полинома, а парциальные характеристики определяются в соответствии с формулой [1]

$$\alpha_i = \frac{d(x_i q)}{dx_i} = q + x_i \frac{dq}{dx_i}. \quad (4)$$

В зависимости от выражения аргумента исходного полинома (в форме  $x_1, x_2$  или же их комбинации  $z = x_1 - x_2$ ), получим три варианта расчетных уравнений:

– вариант 1

$$q(x_1) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + \dots + a_nx_1^n; \quad (5.1)$$

$$\alpha_1(x_1) = a_0 + 2a_1x_1 + 3a_2x_1^2 + \dots + (n+1)a_nx_1^n; \quad (5.2)$$

$$\alpha_2(x_1) = (a_0 - a_1) + 2(a_1 - a_2)x_1 + 3(a_2 - a_3)x_1^2 + \dots + (n+1)a_nx_1^n, \quad (5.3)$$

– вариант 2

$$q(x_2) = b_0 + b_1x_2 + b_2x_2^2 + \dots + b_nx_2^n; \quad (6.1)$$

$$\alpha_1(x_2) = (b_0 - b_1) + 2(b_1 - b_2)x_2 + 3(b_2 - b_3)x_2^2 + \dots + (n+1)b_nx_2^n; \quad (6.2)$$

$$\alpha_2(x_2) = b_0 + 2b_1x_2 + 3b_2x_2^2 + \dots + (n+1)b_nx_2^n, \quad (6.3)$$

– вариант 3

$$q(z) = c_0 + c_1z + c_2z^2 + \dots + c_nz^n; \quad (7.1)$$

$$\alpha_1(z) = (c_0 + c_1) + 2(c_1 + c_2)z + 3(c_2 + c_3)z^2 + \dots + (n + 1)c_n z^n; \quad (7.2)$$

$$\alpha_2(z) = (c_0 - c_1) + 2(c_1 - c_2)z + 3(c_2 - c_3)z^2 + \dots + (n + 1)c_n z^n. \quad (7.3)$$

Как видно, при такой постановке задачи термодинамические свойства бинарного раствора могут быть полностью определены, если будут установлены значения коэффициентов  $a_i$ ,  $b_i$  или  $c_i$ .

При выборе варианта 1 исходные опытные данные обрабатываются методом наименьших квадратов (МНК) по стандартной программе с помощью «вспомогательного» степенного полинома:

$$\alpha_1(x_1) = l_0 + l_1 x_1 + l_2 x_1^2 + \dots + l_n x_1^n. \quad (8)$$

Количество расчетных точек чаще всего выбирается равным девяти (при  $x_1 = 0,1; 0,2; \dots; 0,9$ ), поэтому максимально возможный порядок полинома будет равен семи. Но учитывая невысокую точность высокотемпературных испытаний, целесообразно ограничиваться порядком  $n = 3 \div 5$ . При более высоких порядках ухудшается сглаживающая способность полинома и возрастает вычислительная нестабильность его на краях концентрационного интервала.

Сравнение коэффициентов при одинаковых степенях аргумента  $x_1$  в уравнениях (5.2) и (8) позволит определить численные значения коэффициентов  $a_i$ :

$$\alpha_i = \frac{l_i}{i+1}; \quad i = 0, 1, \dots, n \quad (9)$$

и таким образом полностью определить свойства раствора по выражению (5). Очевидно, что для определения характеристики активности второго компонента раствора не требуется специально проводить интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема.

При выборе варианта 2 обработка исходных данных методом МНК проводится по аналогичному вспомогательному полиному:

$$\alpha_1(x_2) = r_0 + r_1 x_2 + r_2 x_2^2 + \dots + r_n x_2^n. \quad (10)$$

Сравнение коэффициентов при одинаковых степенях аргумента  $x_2$  по уравнениям (6.2) и (10) позволяет определить численные значения коэффициентов  $b_i$  по рекуррентной формуле

$$b_n = \frac{r_n}{n+1}; \quad b_i = \frac{r_i}{i+1} + b_{i+1}, \quad i = n-1, n-2, \dots, 0. \quad (11)$$

Погрешность аппроксимации по уравнению (10) та же, что по выражению (8), поскольку аргументы  $x_1$  и  $x_2$  связаны между собой линейным уравнением нормировки  $x_1 + x_2 = 1$ .

Представляет интерес рассмотреть еще частные случаи варианта 2. Из графика на рис. 1 видно, что концентрационные зависимости величин  $\beta_i$  и  $\lg \gamma_i$  более «гладкие» чем  $\alpha_i$ , поэтому следует ожидать, что погрешность аппроксимации их снизится при обработке исходных данных полиномами

$$\beta_i(x_2) = r_1 x_2 + r_2 x_2^2 + r_3 x_2^3 + \dots + r_n x_2^n; \quad (12)$$

$$\lg \gamma_i(x_2) = r_2 x_2^2 + r_3 x_2^3 + r_4 x_2^4 + \dots + r_n x_2^n. \quad (13)$$

Полином (13), характеризующийся разложением по степеням второго компонента с отбрасыванием двух членов с нижними степенями, известен также как полином Маргулеса или Бонье [4] и часто применяется в расчетной практике.

После аппроксимации оба полинома (12) и (13) очевидным способом преобразуются в уравнение (10), что создает возможность определять коэффициенты  $b_i$  по выражению (11). Но в том случае, если задача ограничивается только нахождением регулярной функции без определения коэффициентов  $b_i$ , то можно непосредственно воспользоваться уравнением [1]

$$q(x_2) = \frac{r_2(1-x_2) + \frac{r_3(1-x_2^2)}{2} + \frac{r_4(1-x_2^3)}{3} + \dots + \frac{r_n(1-x_2^{n-1})}{n-1}}{1-x_2}. \quad (14)$$

В табл. 1 приводятся результаты аппроксимации величины  $\lg \gamma_{Al}$  для системы Fe – Al по трем рассмотренным разновидностям варианта 2. Очевидно, что ожидаемого снижения погрешности аппроксимации при использовании полиномов (12) и (13) все-таки не происходит. Таким образом можно считать, что вариант 2 обработки данных не имеет особых преимуществ в сравнении с вариантом 1.

При выборе варианта 3 исходные данные обрабатываются МНК полиномом

$$\alpha_1(z) = s_0 + s_1 z + s_2 z^2 + \dots + s_n z^n, \quad (15)$$

известного также как полином Гуггенгейма или Редлиха-Кистера [4], а определение коэффициентов  $c_i$  осуществляется посредством рекурсии:

$$c_n = \frac{s_n}{n+1}; \quad c_i = \frac{s_i}{i+1} - c_{i+1}; \quad i = n-1, n-2, \dots, 0. \quad (16)$$

Аргумент  $z$  связан с аргументами  $x_1$  и  $x_2$  зависимостями линейного типа:  $z = 2x_1 - 1$  и  $z = 1 - 2x_2$ . Поэтому погрешность аппроксимации здесь такая же, как по вариантам 1 и 2, но использование аргумента  $z$  вместо  $x_1$  или  $x_2$  имеет другие преимущества.

Стандартные отклонения величины  $\lg \gamma_{Al}$  при аппроксимации исходных данных системы Fe – Al (1873 К)

Полином	Порядок полинома $n$					
	1	2	3	4	5	6
(10)	0,02140	0,00633	0,00571	0,00224	0,00081	0,00004
(12)	–	0,01546	0,00658	0,00618	0,00250	0,00170
(13)	–	–	0,00646	0,00311	0,00267	0,00043

Прежде всего такой полином является «квазиортогональным» [1], поскольку его аргумент определен на отрезке  $[-1, 1]$ , обладает центральной симметрией (при  $z = 0$ ), а первые два члена его полностью «ортогональные». Для сравнения, регулярная функция в форме пятичленного ортогонального полинома Чебышева будет иметь следующий вид:

$$q(t) = d_0 t_0 + d_1 t_1 + d_2 t_2 + d_3 t_3 + d_4 t_4 = d_0 + d_1 z + d_2 (z^2 - 0,5) + d_3 (z^3 - 0,75z) + d_4 (z^4 - z^2 + 0,125), \quad (17)$$

где  $t_i$  – функциональные параметры Чебышева [5].

Коэффициенты  $d_i$  этого полинома связаны с коэффициентами  $c_i$  также уравнениями линейного типа:

$$d_0 = c_0 + 0,5c_2 + 0,375c_4; \quad d_1 = c_1 + 0,75c_3; \quad d_2 = c_2 + c_4; \quad d_3 = c_3; \quad d_4 = c_4. \quad (18)$$

Отсюда следует, что расчетная погрешность коэффициентов  $d_i$  будет такая, как коэффициентов  $c_i$ , а значит такая же, как коэффициентов  $a_i$  и  $b_i$ . Поэтому использование ортогональных полиномов Чебышева, а также рекомендованных в работе [4] ортогональных полиномов Лежандра, также не может повысить точность проводимых вычислений. Однако использование в расчете частично или полностью ортогонального полинома по-прежнему остается привлекательным по следующим причинам:

- коэффициенты такого полинома невелики, по порядку величины не превышают значений самой регулярной функции, и имеют тенденцию к уменьшению в каждом последующем члене;

- численные значения первого коэффициента полинома близки к значению регулярной функции при  $x_1 = x_2 = 0,5$  (или  $z = 0$ );

- численные значения последнего члена полинома характеризуют остаточную погрешность аппроксимации, величина которой может свидетельствовать о необходимости увеличения или уменьшения порядка полинома;

- уменьшение порядка полинома не требует, как правило, повторного пересчета всех его коэффициентов, а реализуется путем простого отбрасывания последних членов полинома;

- при изменении ведущего компонента системы, т.е. при замене аргумента  $z = x_1 - x_2$  на  $z = x_2 - x_1$ , пересчитывать коэффициенты тоже не требуется, а достаточно в членах с нечетными степенями аргумента  $z$  поменять знаки коэффициентов на обратные;

- формальные выражения парциальных характеристик регулярной функции имеют симметричный вид (кроме знаков) – уравнения (7.2) и (7.3).

Если же большинство из указанных свойств такого полинома не подтверждаются, то это чаще всего свидетельствует о неудовлетворительном качестве исходной экспериментальной информации. В целом, коэффициенты «квазиортогональных» полиномов  $c_i$  являются наиболее подходящей формой информации о термодинамических свойствах жидких металлических бинарных сплавов и могут быть рекомендованы для использования в базах данных.

Температурную зависимость регулярной функции можно также принять по типу регулярных растворов:

$$q = q_0 \frac{T_0}{T}, \quad (19)$$

где  $q_0$  – известное значение регулярной функции при температуре  $T_0$ .

Для растворов, известных как «квазирегулярные», зависимость будет иной:

$$q = q_0 \frac{\tau - T_0}{\tau - T}, \quad (20)$$

где  $\tau$  – константа, обычно принимаемая равной 3000.

Термодинамические свойства многокомпонентного регулярного раствора описываются формулой [6]

$$\ln \gamma_l = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^k Q_{li} x_i - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{k-1} \sum_{\substack{j=i+1 \\ j \neq l}}^k Q_{ij} x_i x_j; \quad l = 1, 2, \dots, k, \quad (21)$$

где  $k$  – порядок системы.

Заменяя в соответствии с уравнением (2) константы  $Q_{ij}$  непрерывными функциями  $q_{ij}$ , получим для трехкомпонентного раствора расчетные уравнения:

$$\lg \gamma_1 = x_2 q_{12} + x_3 q_{31} - A; \quad (22.1)$$

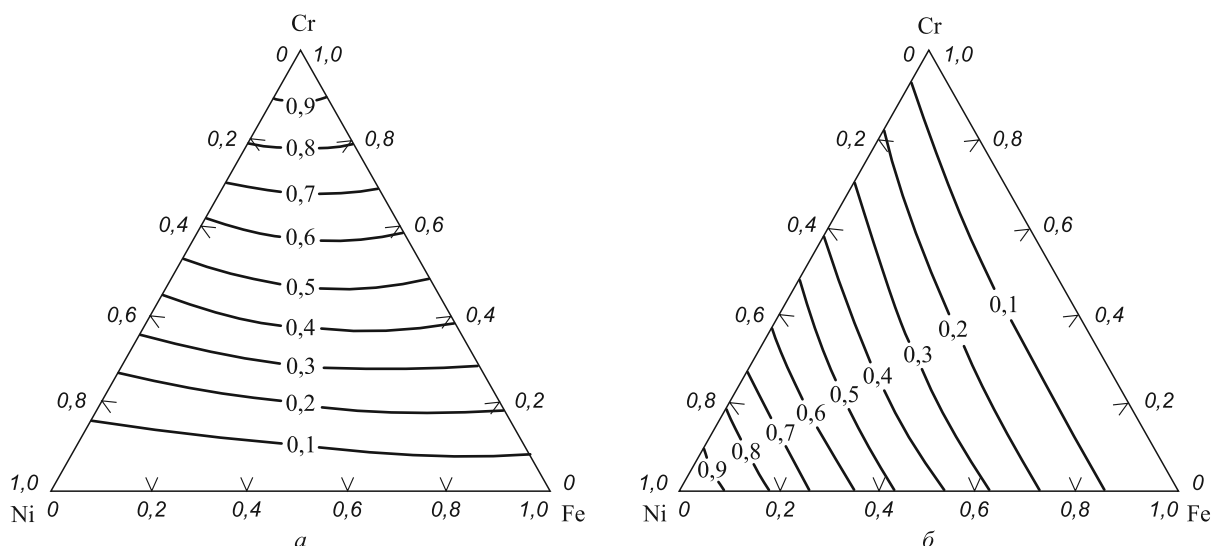


Рис. 2. Графики изоактивностей хрома (а) и никеля (б) в системе Cr – Ni – Fe при температуре 1873 К

$$\lg \gamma_2 = x_1 q_{12} + x_3 q_{23} - A; \quad (22.2)$$

$$\lg \gamma_3 = x_1 q_{31} + x_2 q_{23} - A; \quad (22.3)$$

где  $A = x_1 x_2 q_{12} + x_2 x_3 q_{23} + x_3 x_1 q_{31}$ .

В качестве примера приведем результаты расчета по уравнениям (22) термодинамических свойств системы Cr – Ni – Fe при температуре 1873 К с использованием экспериментальных данных работы [7]. На рис. 2 отображены графики изоактивностей хрома и никеля в тройном сплаве, а в табл. 2 – расчетные значения активностей этих элементов в некоторых марках стали (сплавов) без учета влияния прочих (С, Mn, Si и т.д.) химических элементов. При этом концентрационные зависимости активностей хрома, никеля и железа несложно выражаются и в явном виде. Например, зависимость коэффициента активности хрома от концентраций остальных компонентов системы определяется уравнением

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{Cr} = f(x_{Ni}, x_{Fe}) = & [0,0614x_{Fe} + \\ & + (0,1648 - 0,5359x_{Ni})x_{Ni}] (x_{Fe} + x_{Ni}) + \\ & + (0,4462 - 0,2370x_{Fe})x_{Fe}x_{Ni}. \end{aligned} \quad (23)$$

**Выводы.** Показано, что аппроксимацию экспериментальных данных по определению активности компонентов концентрированного (неразбавленного) жидкого металлического сплава следует проводить, используя в качестве основной парциальной характеристики термодинамических свойств сплава функцию  $\lg \gamma / (1 - x)^2$  вместо  $\lg \gamma$ . В этом случае интегральные термодинамические характеристики (энергия смешения, «регулярная функция») сплава будут определены с меньшей расчетной погрешностью.

Таблица 2

**Расчет активностей хрома и никеля на некоторых марках стали (сплавов)**

Марка стали (сплава)	Значение параметра для химического элемента Cr/Ni			
	<i>m</i> , %	<i>x</i>	$\gamma$	<i>a</i>
14X17H2	17/2	0,180/0,019	1,11/0,63	0,199/0,012
08X18H10	18/10	0,192/0,094	1,11/0,65	0,214/0,061
10X23H18	23/18	0,250/0,182	1,11/0,70	0,277/0,127
X15H60	15/60	0,164/0,601	0,88/0,89	0,145/0,534

Примечание. *m* и *a* – соответственно массовое содержание и активность элемента.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

- Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2006. № 8. С. 21 – 25.
- Даркен Л.С., Гурри Р.В. Физическая химия металлов. / Пер. с англ. – М: Металлургиздат, 1960. – 582 с.
- Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. – М.: Металлургия, 1983. – 159 с.
- Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. – М.: Металлургия, 1993. – 304 с.
- Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. – М: Наука, 1967. – 368 с.
- Кожуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Государственное науч.-техн. изд-во литературы по черной и цветной литературе, 1955. – 163 с.
- Алпатов А.В., Падерин С.Н. Расчет параметров взаимодействия через энергию смешения. 2011. Электронный ресурс: [http://steelcast.ru/interaction\\_coefficients\\_calculation\\_02](http://steelcast.ru/interaction_coefficients_calculation_02).

© 2013 г. В.И. Бердников, Ю.А. Гудим  
Поступила 12 марта 2013 г.