

номер 8
60

ОДЕСЬКИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ТЕХНІКИ ТА ЕНЕРГЕТИКИ

На правах рукопису

БІКОВ ОЛЕКСАНДР КРІВОВИЧ

НАПІВЕМПІРИЧЕСЬКИЙ МЕТОД РОЗРАХУНКІВ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ
ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

Спеціальність: 05.14.05 - Теоретичні основи теплотехніки

Автореферат

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

xv 927
ІНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
БІБЛІОТЕКА

Одеса - 1994

AGZ

Роботу виконано в Одеському інституті низькотемпературної техніки та енергетики.

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор
Кессельман П.М.

Офіційні опоненти - доктор фізико-математичних наук,
професор Коваленко М.П.
доктор технічних наук, професор
Вассерман О.А.

Провідна організація - Фізико-хімічний інститут
ім. А.В.Богатського АН України, м. Одеса

Захист дисертації відбудеться "25" *листопада* 1994 р.
од *11* год. на засіданні спеціалізованої Ради К.068.27.01
Одеського інституту низькотемпературної техніки та енергетики за
адресою: 270100, м.Одеса, вул. Петра Великого, 1/3, ОІТЕ.

Екземпляр розіслано "18" *березня* 1994 р.

Р.К.Нікульшин

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. Розвиток економіки багато в чому визначається науково-технічним прогресом в її базових галузях - енергетиці, металургії. Знання теплофізичних властивостей рідких металів (РМ) та конструкційних матеріалів необхідне при створенні компактного і потужного обладнання для різних галузей промисловості, при удосконаленні металургійних процесів та інш. Експериментальним шляхом розв'язати цю задачу надзвичайно важко.

В зв'язку з цим, мета цього дослідження полягає в розробці і реалізації методів розрахунку термодинамічних властивостей (ТДВ) рідиннометалевих систем різного ступеню складності міжчасткової взаємодії (прості, благородні, перехідні метали та їх сплави), причому основною рисою запропонованих методів розрахунку мусить бути єдиний підхід до опису властивостей будь-яких металевих рідин.

Дисертаційна робота виконана в межах держбюджетної НДР "Ефективний міжмолекулярний потенціал в комірковій теорії і фізичні властивості низько- і високомолекулярних рідин" (Н Держ. реєстрації 01910028545), яка виконувалась на підставі наказу Мінвузу УРСР N 78 від 21.03.1991 р.

Наукова новизна. По-перше, показано, що коміркова теорія, модифікована ефективною потенціальною функцією із залежними від температури параметрами, може служити основою єдиного підходу до розрахунку ТДВ різних рідких металів; по-друге, межі застосування єдиного підходу розширені на тверду фазу (ТФ) речовин; по-третє, показано, що якісний і кількісний опис ТДВ твердої фази при високих значеннях тиску може бути виконано на базі інформації про термічні та пружні властивості речовин на лінії сублімації (або $p \approx 0,1$ МПа).

Практична цінність роботи. Розроблений єдиний для всіх рідких металів підхід до розрахунку їх властивостей дозволяє організувати широке дослідження будь-яких металевих рідин і опрацювати оптимізацію вибору перспективних рідиннометалевих теплоносіїв. Методика розрахунку термодинамічних властивостей речовин під високим тиском на основі даних про лінію сублімації має практичне застосування в матеріалознавстві. Розроблений пакет прикладних програм дозволяє швидко одержати інформацію про ТДВ конденсованих систем в широкому діапазоні температур і тиску на підставі досить

обмежених експериментальних даних.

Наукові результати роботи. Розроблені і реалізовані:

- 1) напівемпіричний метод прогнозу властивостей різноманітних РМ під високим тиском на підставі даних при $p \approx 0,1$ МПа;
- 2) єдиний метод розрахунку властивостей сплавів РМ під високим тиском за даними тільки для чистих компонентів;
- 3) оригінальна методика прогнозу термічних і пружних властивостей твердої фази речовин під високим тиском на основі даних на лінії сублімації.

Складені таблиці термодинамічних властивостей рідких Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Al і технічно важливих сплавів C13 (Pb-Bi) і C5 (Sn-Bi-Pb-Cd) в широкому діапазоні зміни параметрів стану приведені в дисертації.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків загальним об'ємом 149 сторінок, включаючи 31 малюнок, 30 таблиць та додатків на 30 сторінках. Список літератури включає 177 найменувань, з яких 69 іноземні.

Наукові положення, які захищаються в роботі:

- можливий єдиний підхід до опису термодинамічних властивостей рідкої і твердої фаз металів, які належать до різних груп періодичної системи елементів;
- рівняння стану (РС), одержане Кессельманом і Онуфрієвим, в поєднанні з теорією конформальних розчинів дозволяє надійно прогнозувати властивості рідиннометалевих сплавів в широкому діапазоні температур і тиску;
- на нульовій ізотермі при $p=0$ МПа модуль об'ємної пружності кристала K_0 пропорційний потенціалній енергії кристалічної решітки E_0 і густині ρ_0 . Опрацьована теоретична формула, яка зв'язує ці величини, підтверджена експериментально.

Апробація роботи. Основні результати, одержані під час виконання роботи, диспутивались на науково-практичних конференціях професорсько-викладацького складу і наукових співробітників ОІНТЕ.

Публікації. По матеріалах роботи опубліковано чотири статті.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані головна мета роботи, наукова новизна, висунуті автором наукові положення, наводяться відомості про структуру та об'єм роботи.

У першому розділі зроблено короткий огляд існуючих методів

розрахунку термодинамічних властивостей рідких металів, проведено класифікацію та порівняльний аналіз відносно можливості їх використання для досягнення мети роботи. Зроблено висновок, що одним з головних питань розвитку кількісної теорії РМ є знання міжйонної взаємодії $U(R)$. Наведено короткий огляд методів дослідження $U(R)$ в рідких металах. Вибрано метод псевдопотенціалу (ІІІ) як засіб здобуття відомостей про міжйонну взаємодію.

Парний ефективний міжйонний потенціал можна надати у вигляді ряду за степенями псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії:

$$U_2(R) = V(R) + \sum_{n=2}^{\infty} U_2^{(n)}(R), \quad (1)$$

де R - відстань між іонами, $V(R) = Z^2 e^2 / R$ - потенціальна енергія прямої кулонівської міжйонної взаємодії, $U_2^{(n)}(R)$ - внесок n -го порядку за псевдопотенціалом у парну непряму міжйонну взаємодію. При цьому

$$U_2^{(2)}(R) = -\frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} dq q^2 \frac{\sin qR}{qR} \frac{\omega_0^2(q) \kappa(q)}{\epsilon(q)},$$

де $\epsilon(q)$ і $\kappa(q)$ - діелектрична проникність і поляризаційний оператор електронів провідності, $\omega_0(q)$ - формфактор ІІІ.

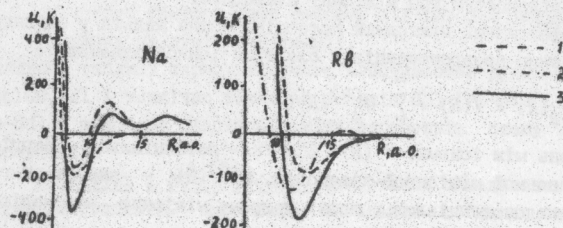
Аналіз розрахованих нами у другому порядку теорії збурень за ІІІ потенціалів $U(R)$ для 19 простих металів, наведених у дисертації, дозволяє зробити висновок, що для усіх досліджених РМ потенціальна енергія має досить глибокий мінімум, який збільшується із ростом валентності металів; міжйонна відстань, яка відповідає мінімуму $U(R)$, з ростом атомного номера металу має тенденцію до збільшення.

Актуальною задачею теорії металів є врахування внесків більш високих порядків за ІІІ при розгляді властивостей металів. При розгляді ефективного міжйонного потенціалу у формі (1) внесок третього порядку за псевдопотенціалом у парну міжйонну взаємодію має вигляд:

$$U_2^{(3)}(R) = \frac{3}{4\pi^4} \int_0^{\infty} dq_1 q_1^2 \frac{\sin q_1 R}{q_1 R} \int_0^{\infty} dq_2 q_2^2 \int_{-1}^1 d\cos(\hat{q}_1 \hat{q}_2) \cdot \frac{\omega_0(q_1) \omega_0(q_2) \omega_0(|\vec{q}_1 + \vec{q}_2|)}{\epsilon(q_1) \epsilon(q_2) \epsilon(|\vec{q}_1 + \vec{q}_2|)} \Lambda_0^{(3)}(q_1, q_2, |\vec{q}_1 + \vec{q}_2|).$$

де $\Lambda_0^{(3)}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3)$ - електронний триполюсник.

У дисертації вперше для всіх лужних металів (ЛМ) розраховані потенціали $U(R)$ з урахуванням внеску $U_2^{(3)}(R)$. Одержані результати показують, що для всіх ЛМ (за винятком Li) урахування $U_2^{(3)}$ призвело до зростання потенціальної ями та деякого зменшення рівноважної відстані між іонами (мал. 1).



Мал.1 Парний ефективний міжіонний потенціал рідких натрія і рубідія

1 - $V(R) + U_2^{(2)}(R)$; 2 - $U_2^{(3)}(R)$; 3 - $V(R) + U_2^{(2)}(R) + U_2^{(3)}(R)$

Слід відзначити, що розрахунок $U_2^{(3)}$ досить громіздкий, трудомісткий і вимагає великих затрат машинного часу ЕОМ.

Аналіз показав, що застосування методу псевдопотенціалу в поєднанні з термодинамічною теорією збурень для вивчення ТДВ РМ здержується рядом причин. Одержані таким шляхом значення термодинамічних функцій металевих рідин характеризуються великими похибками (від декількох відсотків до десятків відсотків). Розрахунок властивостей перехідних металів за допомогою методу ІІІ досить утруднений.

Враховуючи сказане, можна зробити висновок, що метод псевдопотенціалу малопридатний для розробки єдиного підходу до розрахунку термодинамічних властивостей рідких металів, які належать до різних груп періодичної системи Менделєєва.

Альтернативне рішення поставленої задачі полягає у застосуванні модифікованої коміркової теорії рідини з використанням ефективного потенціалу (12,6) із змінними параметрами, що залежать від температури, яка приводить до рівняння Кессельмана-Онуфрієва:

$$z = \frac{P}{N_A K T \rho} = 1 - 1.744 \frac{\epsilon_{\text{ж}}}{K T} \left[(b_{0\text{ж}} \rho)^2 - 0.4654 (b_{0\text{ж}} \rho)^4 \right]. \quad (2)$$

В цьому рівнянні $\epsilon_{\text{ж}}/K$ і $b_{0\text{ж}}$ - параметри, які є функціями температури

$$\epsilon_{\text{ж}}/K = 0.795 T_K \exp \left\{ c \left(1 - T/T_K \right) \right\}; \quad (3)$$

$$b_{0\text{ж}} = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma_{\text{ж}}^3; \quad \sigma_{\text{ж}}^{-3} = a - b T. \quad (4)$$

Формули (3) і (4) містять у собі всього три константи (a , b і c), які математично зв'язані з координатами характерних точок рвТ-поверхні. Зокрема, константа a з точністю до постійного множника характеризує густину ρ_0 конденсованої фази речовини при $T = 0 \text{ K}$ і $p = 0 \text{ МПа}$.

РС (2) описує всі закономірності і особливості поведінки властивостей рідкої фази речовин, має добрі екстраполяційні та прогностичні якості. Принцип універсальності ефективного потенціалу дозволив застосувати згадане рівняння для опису властивостей рідин, які належать до різних класів речовин. Тому воно прийнято за основу для створення методів розрахунку і прогнозу властивостей рідких металів, розробці та реалізації яких присвячено другий розділ дисертації.

Дані про ТДВ в широких межах зміни параметрів стану відомі лише для невеликої групи РМ (переважно лужних). Для інших металів у рідкому стані термічні, калоричні та акустичні властивості відомі, як правило, лише під тиском, близьким до атмосферного. Точність таких даних здебільшого невелика.

Якщо вихідна інформація, яка потрібна для побудови рівняння стану, обмежена малим набором рвТ-даних при різних значеннях температури, то в межах гершого із запропонованих методів є можливість надійно прогнозувати значення основних термодинамічних властивостей (P , C_p , H , S) рідких металів під тиском, що не перевищує 50 - 100 МПа. Дослідження показали, що в цьому разі константа c рівняння (2) може бути прийнята рівною нулю, тобто $\epsilon_{\text{ж}}/K = 0.795 T_K$. Тоді рівняння стану містить у собі лише дві константи a і b , які можуть бути визначені з рвТ-даних на зудь-якій неізотермічній лінії, розташованій в області дії РС (2). Найзручніше приймати для цього або пограничну криву рідини (ПКР), або зобразу $p \approx 0.1 \text{ МПа}$, тому що така форма надання інформації про властивості металевих рідин найбільш розповсюджена. Стримані з таких вихідних даних значення a і b для 17 металів (табл. 1) забезпечують надійний опис основних ТДВ РМ.

Таблиця 1

Результати досліджень рідких металів

Ме- тал	T _к , К	T _{пл} , К	Межі розрахунку		ρ _{опор.} , %		ΔW _{опор.} , %		Δβ _Т , % (β _Т -β _{пл})	
			ΔT, К	ρ _{макс} , МПа	c=0	c≠0	c=0	c≠0	c=0	c≠0
Be	7500	1560	T _{пл} -2200	50	0,02	0,02	15,7	0,0	-	-
Mg	3650	923	T _{пл} -2000	50	0,22	0,32	39,4	0,9	127,0	-3,4
Cu	4280	1114	T _{пл} -2000	50	0,03	0,03	28,1	1,0	71,3	1,8
Sr	4000	1041	T _{пл} -2000	50	0,07	0,07	37,8	0,3	97,5	0,8
Ba	4400	1000	T _{пл} -2000	50	0,06	0,06	21,6	0,2	38,2	-13,0
Cd	8390	1357	T _{пл} -2500	100	0,01	0,90*	23,9	1,8	56,4	-8,1
Cz	2790	594	T _{пл} -1500	50	0,03	0,02	55,6	0,0	303,0	-3,9
Hg	1763	234	203-1100	50	0,21	0,15	59,6	3,2	420,0	-11,0
Al	8000	933	T _{пл} -2000	100	0,02	0,65*	12,8	2,1	34,8	-5,8
Tl	4470	577	T _{пл} -1500	50	0,01	0,02	39,3	1,3	145,7	-0,4
Sn	8200	505	T _{пл} -1500	50	0,01	0,41	23,5	1,1	68,4	-1,3
Pb	4980	601	T _{пл} -1500	50	0,01	0,03	41,4	1,5	156,4	-1,0
Bi	4200	544,5	510-1000	100	0,08	0,04	36,3	1,0	167,1	1,3
Ti	11790	1944	T _{пл} -3000	50	0,01	0,51	3,8	1,0	-	-
Fe	9600	1808	T _{пл} -2500	50	0,01	0,40	26,4	0,2	98,7	5,4
Co	10460	1768	T _{пл} -2500	50	0,02	0,79*	17,5	0,4	82,9	-1,0
Ni	10330	1726	T _{пл} -2500	50	0,01	0,79*	18,5	0,5	79,0	-1,2

* Розбіжність вихідних термічних, калоричних і акустичних даних.

Іще одним підтвердженням можливості припущення, що $c=0$ для РМ, є збіг в межах експериментальної похибки (1-2 %) дослідних і розрахункових значень густини ρ_0 ряду металів при $T = 0$ К і $p = 0$ МПа, які отримані з рівняння стану (2). Таким шляхом були розраховані таблиці значень властивостей лужноземельних металів в широкому інтервалі температур під тиском до 50 МПа.

Відзначимо, що розрахунок будь-якої властивості, зв'язаний з обчисленням похідної $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$ (наприклад, β_T, W) в припущенні, що $c=0$, приводить до великих розходжень з літературними даними (див. табл. 1). На жаль, малий обсяг і характер інформації про термічні властивості більшості металевих рідин, яка міститься в літературних джерелах, не дозволяє визначити три константи (a, b і c) у рівнянні стану (2).

У зв'язку з викладеним, у дисертації опрацьований другий метод побудови рівняння стану РМ, який використовує як вихідні не тільки дані про густину, але і про швидкість звуку (якщо такі є) на ПКР чи ізобарі $p \approx 0,1$ МПа.

Рівняння (2) можна записати у вигляді:

$$\varphi = A(T) + B(T)\rho^2, \quad (5)$$

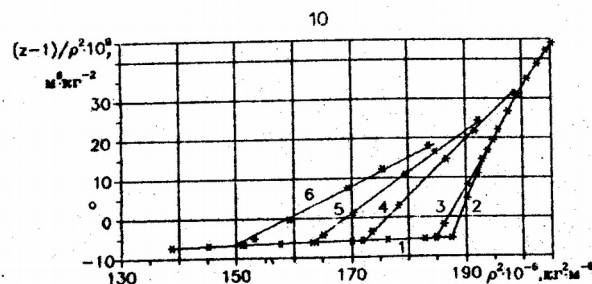
де $\varphi = \frac{z-1}{\rho^2}$; $A(T) = -1,744 b_{0,ж}^2 \frac{\epsilon_{ж}}{kT}$; $B(T) = -0,4654 A(T) b_{0,ж}^2$. Оскільки на ізотермах функція φ є лінійною відносно параметра $x=\rho^2$ (табл. 2), то задання значень φ і $\frac{\partial \varphi}{\partial T}$ у точці на опорній лінії (наприклад, ПКР) однозначно визначає хід ізотерми при великих значеннях густини, що еквівалентно заданню значень густини ρ_s і коефіцієнта ізотермічної стисливості β_{Ts} на опорній лінії. Через ці величини можна виразити $A(T)$ і $B(T)$ у рівнянні (5) і, отже, температурні функції $\epsilon_{ж}/k(T)$ і $\sigma_{ж}^{-3}(T)$ в РС (2). Відповідні формули мають вигляд:

$$A(T) = \frac{2(z_s-1)}{\rho_s^2} - \frac{1}{2RT\rho_s^3} \left(\frac{1}{\beta_{Ts}} - p_s \right), \quad B(T) = \frac{(1-z_s)}{\rho_s^4} + \frac{1}{2RT\rho_s^5} \left(\frac{1}{\beta_{Ts}} - p_s \right).$$

Тут і далі R - універсальна газова стала.

Задання β_{Ts} еквівалентно заданню W_s на опорній лінії, що видно з наступної формули:

$$W_s^2 = (C_{ps} / C_{vs}) \cdot (1 / \beta_{Ts} \rho_s).$$



Мал.2 Характер зміни $\phi = (z-1)/\rho^2$ відносно $x = \rho^2$ вздовж ізотерм рідкої ртуті. — розрахунок по РС (2); * — дослідні дані; 1-ПКР; 2-лінія кристалізації; 3 - $T = 273,15$ K; 4 - $473,15$ K; 5 - $613,15$ K; 6 - $813,15$ K.

Запропонований єдиний метод побудови рівняння стану рідин (в тому числі металевих) був апробований на речовинах, які мають суттєво відмінний один від одного характер міжчасткової взаємодії. На основі літературних даних за його допомогою були одержані константи РС (2) різноманітних рідких металів (див. табл. 1). Використання в розрахунках трьох констант дозволяє значно розширити як діапазон по тиску, в якому розраховувались ТДВ, так і, що більш суттєво, спектр самих властивостей (табл. 2).

Таблиця 2

Похибки прогнозу (при $c=0$) термодинамічних властивостей рідкого Ві при 600 K (параметри РС одержані за даними при атмосферному тиску).

p, МПа	$\delta\rho$, %	δW , %	$\delta\alpha_p$, %	$\delta\beta_m$, %	δC_p , %	δC_v , %	$\frac{\Delta H}{RT}$, К	$\frac{\Delta S}{RT}$, К
0,1	0,01	-0,28	-1,8	0,0	-0,63	-0,08	0,00	0,000
50,0	0,01	-0,15	-1,9	-0,2	-0,78	-0,32	0,00	0,000
100,0	0,01	-0,02	-2,0	-0,4	-0,93	-0,48	0,01	0,000
200,0	0,01	0,22	-2,2	-0,8	-1,22	-0,78	0,02	0,000
300,0	0,01	0,45	-2,3	-1,2	-1,51	-1,17	0,04	0,000
400,0	0,00	0,67	-2,4	-1,6	-1,72	-1,47	0,05	0,000
600,0	-0,01	1,10	-2,6	-2,2	-2,25	-2,15	0,09	0,000
800,0	-0,03	1,40	-2,8	-2,7	-2,70	-2,73	0,13	0,000
1000,0	-0,05	1,71	-2,9	-3,2	-3,19	-3,31	0,17	0,000

Таким чином, модифікована коміркова модель рідини може слугувати основою єдиного підходу до розрахунку властивостей різних РМ у широких межах зміни параметрів стану. Як вихідні, досить мати дані при атмосферному тиску.

Приведений в третьому розділі дисертації стислий огляд методів розрахунку термодинамічних властивостей рідких сплавів показує обмеженість існуючих підходів до вирішення поставленої задачі (особливо під високим тиском). Запропонований метод ґрунтується на використанні РС (2) в поєднанні з теорією конформальних розчинів. Однорідне наближення цієї теорії розглядає розчин як чисту речовину, для якої параметри потенціалу обчислюються за формулами

$$\epsilon\sigma^3 = \sum_{i,j} x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3; \quad \sigma^3 = \sum_{i,j} x_i x_j \sigma_{ij}^3. \quad (6)$$

Параметри σ_{ij} і ϵ_{ij} визначались за правилами комбінування Лорентца-Бертло:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2, \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj})^{1/2}$$

Для параметрів рівняння стану ϵ_{ij}/k і σ_{ij} використані правила (6).

Термодинамічні функції сплавів обчислювались без залучення даних про їх властивості, що є важливою перевагою запропонованого в цій роботі методу розрахунку ТДВ рідиннометалевих сплавів.

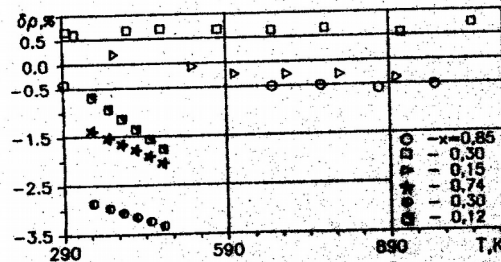
Для оцінки можливої похибки були розраховані властивості 101-го бінарного, 3-х трикомпонентних і 1-го чотирикомпонентного сплавів, про які в літературі є дослідні дані. Вибірково, результати розрахунку показані в табл. 3. Аналіз цієї таблиці свідчить, що похибка розрахунку густини в багатьох випадках сумірна з експериментальною. Враховуючи, що властивості сплаву С13 (0,45Pb-0,55Bi) описуються цілком задовільно, і ту обставину, що в сплаві С5 (0,088Sn-0,503Bi-0,312Pb-0,057Cd) вагові частки Sn і Cd незначні, можна зробити висновок, що дослідні дані про С5 вимагають уточнення.

На мал.3 видно розходження між дослідними даними двох робіт при опису густини сплаву К-Св. Оскільки в наших розрахунках використовувались одні й ті самі набори констант K і C_s , то це говорить про розбіжність експериментальних результатів у згаданих роботах.

Таблиця 3

Якість опису термічних властивостей сплавів ($p = 0,1$ МПа)
 x - мольна частка другого компонента

Сплави	Заявлена похибка, %	Кількість сумішей	Δx	ΔT , К	$\delta \rho$, %
Li-Na	2,0 - 4,0	3	0,09 - 0,48	473 - 623	4,25
Na-Rb	0,5	7	0,05 - 0,82	343 - 473	0,66
Na-K	-	9	0,10 - 0,90	350 - 1300	0,17
Na-K	0,5 - 1,0	7	0,0 - 0,98	585 - 970	1,00
Na-K	0,2 - 0,3	3	0,37 - 0,63	263 - 588	0,34
Na-K	0,2	5	,33 - 0,80	297 - 1100	0,22
Na-Cs	0,2	2	0,75 - 0,85	294 - 1073	0,50
K-Rb	0,15 - 0,2	5	0,15 - 0,80	348 - 473	0,65
Rb-Cs	0,2	5	0,07 - 0,85	293 - 400	0,36
Hg-Tl	-	7	0,03 - 0,79	300 - 600	0,65 ($c=0$) 0,27 ($c \neq 0$)
Pb-Bi (C13)	-	1	-	403 - 973	0,49 ($c=0$) 0,53 ($c \neq 0$)
Na-K-Cs	-	3	-	300 - 1300	0,47
Sn-Bi	-	1	-	346 - 973	4,40 ($c=0$) 4,20 ($c \neq 0$)
Pb-Cd (C5)	-	1	-	-	-



Мал.3 Якість опису дослідних даних густини рідкого сплаву K-Cs.
 x - мольна частка Cs; $\circ, \square, \triangleright$ - дані Мозгового та інш.;
 \star, \bullet - дані Хантадзе та інш.

Неузгодженість даних про ТДВ сумішей безпосередньо виявити складно, тому що майже завжди відсутня інформація різних авторів про властивості сплавів при однакових концентраціях компонентів. Для перевірки узгодженості даних про рідкі багатоконпонентні системи можна рекомендувати РС (2) як фізично обґрунтоване рів-

няння.

Запропонований в нашій роботі підхід дозволяє розраховувати властивості сплавів, компонентами яких можуть бути різні метали.

За допомогою РС (2) отримана нова інформація про властивості (ρ, α_p, β_T) промислово важливих сплавів C13 і C5 під високим тиском. Відзначимо, що в літературі для області високого тиску відсутні як експериментальні, так і одержані теоретичним шляхом дані про термодинамічні властивості багатоконпонентних рідких сплавів. Запропонований підхід вирішує цю проблему.

Можно зробити висновок, що рівняння Кессельмана-Онуфрієва в поєднанні з теорією конформальних розчинів дозволяє надійно прогнозувати властивості рідиннометалевих сплавів в широкому діапазоні параметрів стану.

У четвертому розділі дисертації приведено короткий огляд існуючих нині методів розрахунку термодинамічних властивостей твердих тіл під високим тиском. Висунуто припущення, що залучення комп'ютерної моделі, покладене в основу рівняння (2), тим більш виправдане для твердої фази речовини. Для його перевірки РС (2) було використано для опису ТДВ ряду затверділих газів і металів, термодинамічні властивості яких експериментально досліджені в низькотемпературній області і під високим тиском (до 2000 МПа). Як температурні залежності параметрів ϵ_h/K і σ_h були прийняті функції виду:

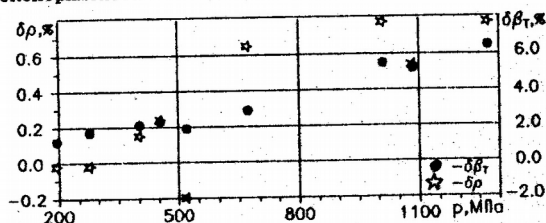
$$\epsilon_h/K = \epsilon(0)/K \exp(-qT); \quad \sigma_h^{-3} = a - \Delta T. \quad (7)$$

Залежність від температури параметра ϵ_h/K в ТФ зберігає свій експоненціальний хід, але множник перед експонентою набуває значення додаткової характеристичної константи.

Перевірка рівняння стану (2) на твердих Ne, Ar, Kr, Xe , а також α - і β -фазах N_2, Hg і CO показала добре узгодження розрахункових і дослідних величин. Похибки розрахунку складають по густині $\delta \rho = 0,3 - 0,4$ %.

На жаль, тільки для невеликої кількості речовин є експериментальні дані про тверду фазу під високим тиском. Найбільш розповсюдженою формою надання інформації про властивості ТФ речовин є дані про теплові та пружні характеристики на лінії сублімації. Даних про густину і модуль об'ємної пружності $K = 1/\beta_T$ на лінії сублімації достатньо для одержання констант рівняння (2), що вже було показано раніше.

За таким методом були розраховані термічні властивості твердих молекулярних кристалів і металів. Одержано задовільну узгодженість з експериментальними даними (мал. 4).



Мал. 4 Порівняння розрахункових і дослідних значень густини і коефіцієнта ізотермічної стисливості твердої ртуті вздовж лінії α-β переходу

Таким чином, якісний і кількісний опис властивостей твердої фази під високим тиском може бути досягнений на базі інформації про термічні та пружні властивості речовин на лінії сублімації або при атмосферному тиску.

Параметр $\epsilon(0)/k$ температурної функції (7) за своєю суттю характеризує енергію комірки при $T=0$ K і для одного моля конденсованої фази виконується співвідношення

$$R \epsilon(0)/k = E_0,$$

де E_0 - потенціальна енергія кристалічної решітки. З іншого боку, повна енергія решітки U_0 при $T=0$ K, $p=0$ МПа дорівнює

$$U_0 = E_0 + E_{\text{нк}} = \Delta H_{\text{ubl}}^0,$$

де $E_{\text{нк}}$ - енергія нульових коливань, ΔH_{ubl}^0 - теплота сублімації кристала при $T=0$ K.

Для ізотерми $T=0$ K рівняння для тиску $p = p(\rho)$, яке витікає із РС (2), має вигляд

$$p = 15/4 R \epsilon(0)/k \rho_0 (\rho^*{}^5 - \rho^*{}^3), \quad (8)$$

де $\rho^* = \rho/\rho_0$. Із (8) випливає, що в точці $T=0$ K, $p=0$ МПа, $\rho = \rho_0$ модуль об'ємної пружності

$$K_0 = 7.495 E_0 \rho_0. \quad (9)$$

Отримана формула (9), яка зв'язує три характерних для кристала величини, має загальний характер і не залежить від припущень прийнятої моделі конденсованої фази речовини. Її справедливості

була перевірена для молекулярних кристалів, для яких K_0 , E_0 і ρ_0 відомі (див. табл. 4). Теоретично передбачений зв'язок (9), підтверджений експериментально, переконливо свідчить про внутрішню узгодженість і фізичну обґрунтованість положень і припущень модифікованої коміркової теорії, розвитком якої є рівняння стану (2).

Таблиця 4

Перевірка справедливості формули (9)

Речовина	$\beta_T \cdot 10^4, \frac{1}{\text{МПа}} (T=0 \text{ K})$		$\delta\beta_T, \%$	Речовина	$\beta_T \cdot 10^4, \frac{1}{\text{МПа}} (T=0 \text{ K})$		$\delta\beta_T, \%$
	Формула (9)	Досл. дані			Формула (9)	Досл. дані	
Ar	3,51	3,75	-6,4	α-CO	4,12	3,97	3,7
Kr	3,07	2,95	4,1	CO ₂	1,25	1,32	-5,3
Xe	2,82	2,88	-2,0	N ₂ O	1,42	1,48	-4,4
α-N ₂	4,78	4,57*	4,6	α-Hg	0,288	0,281	2,5

* При $T=8$ K

Слід відзначити, що в довідкових виданнях у багатьох випадках приводяться дані про пружні і теплові властивості твердих металів в широкому температурному інтервалі під атмосферним тиском, які дають можливість окласти рівняння стану для області високого тиску.

Використана в цій роботі концепція ефективного потенціалу в поєднанні з теорією конформальних розчинів відкриває можливість вирішення задачі розрахунку властивостей твердих сплавів по даним тільки для чистих компонентів.

ВИСНОВКИ

1. Вручні розрахункові співвідношення для обчислення ТДВ різноманітних рідких металів (простих, благородних, перехідних) можна одержати на основі РС Кессельмана-Онуфрієва, яке, завдяки використанню в ньому концепції ефективного потенціалу, з єдиних позицій описує властивості широкого кола РМ та їх сплавів.

2. Теоретична обґрунтованість і добрі екстраполяційні якості рівняння (2) дозволяють отримати інформацію про термодинамічні властивості рідких мет в широкій області зміни параметрів стану на підставі обмежених даних про густину, ізобарну теплоємність та швидкість звуку на будь-якій неізотермічній лінії (наприклад, ПКР або $p \approx 0,1$ МПа).

3. Зміна з температурою параметра ϵ/k порівняно мало впли-

ває на похибки розрахунку густини, ентальпії та ентропії РМ, але для якісного опису всього комплексу ТДВ потрібно врахування цієї зміни згаданого параметра.

4. Поєднання рівняння Кессельмана-Онуфрієва з теорією конформальних розчинів дозволяє отримати вірогідну інформацію про властивості металевих сплавів за даними тільки для чистих компонентів.

5. Згадані якості РС дали змогу зробити прогноз властивостей лужноземельних металів, міді, алюмінію та промислово важливих сплавів С13 і С5 в широкій області існування рідкого стану.

6. Для опису термодинамічних властивостей твердих тіл достатньо модифікувати рівняння (2) шляхом впровадження четвертої константи, яка характеризує енергію кристалічної комірки при $T = 0 \text{ К}$.

7. Для визначення констант рівняння стану, яке задовільно описує ТДВ твердої фази молекулярних кристалів і металів, достатньо відомостей про густину та модуль об'ємної пружності кристала на лінії сублімації (або $p \approx 0,1 \text{ МПа}$).

8. Потенціальна енергія кристалічної решітки E_0 , модуль об'ємної пружності K_0 і густина ρ_0 кристала при $T=0 \text{ К}$ і $p=0 \text{ МПа}$, зв'язані між собою простою залежністю, вперше отриманою в цій роботі.

Основний зміст дисертації опубліковано в наступних роботах:

1. Швець В.Т., Быков А.Ю. К теории электронных явлений переноса в простых жидких металлах // ФЖС. - 1990. - N 18. - С. 11-18.
2. Кессельман П.М., Быков А.Ю., Иншаков С.А. Термодинамические свойства жидких металлов и расплавов // ИЖ. - 1990. - Т.59, N 5. - С. 832-840.
3. Кессельман П.М., Быков А.Ю., Иншаков С.А. Термодинамические свойства жидких щелочных и щелочноземельных металлов. - Одесса, 1990. - 53 с. - Рукопись представлена ОИИТЭ. Деп. в УкрНИИТИ 24.02.90, 1179 - Укр90.
4. Быков А.Ю., Швець В.Т. Эффективная парная межзонная взаимодействия в лужных металлах // УЖ. - 1991. - Т. 36, N 3. - С. 469-471.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

K - константа Больцмана; K - модуль об'ємної пружності; N_A - число Авогадро; W - швидкість звуку; α_p - коефіцієнт термічного розширення; β_T - коефіцієнт ізотермічної стисливості; $\epsilon_{ж}$, $\sigma_{ж}$, $\epsilon_{т}$, $\sigma_{т}$ - параметри рівняння стану (відповідно) для рідкої та твердої фаз речовини. Індекси: к, 0 - величини належать (відповідно) до критичної точки та кристала при 0 К і $p = 0 \text{ МПа}$.

Подп.к печати 14.03.94г. Формат 60x84 1/16.
Об'єм 0,7уч.изд.л. 1,оп.л. Заказ № 288. Тираж 100экз.
Гортипография Одесского управления по печати, цех №3.
Ленина 49.