

Однородность полученного множества для a по критерию Налимова в каждой области соблюдается: для низкотемпературной области $S(x) = 2,316$; $r_{\min} = 1,001 < r_{cr} = 1,483$, для высокотемпературной области $S(x) = 0,260$; $r_{\min} = 0,978 < r_{cr} = 1,483$.

Энергия активации для каждой из областей $E_a' = 162181$ Дж/моль и $E_a'' = 49670$ Дж/моль соответственно. Температура перехода из одной области в другую равна 1605 К. Коэффициенты корреляции для каждой из областей равны между собой и $R_1 = R_2 = 0,999$.

Вышеприведенные выкладки были проверены на 28 типичных металлах, для которых имеются справочные данные по вязкости. В большинстве случаев обобщенная модель (4) описывает температурную зависимость вязкости более адекватно в сравнении с выбранной из ранее трех предлагаемых моделей, тем самым позволяя использовать модель более общего вида.

По результатам вычислений были получены следующие результаты: максимальное среднее значение степени ассоциированности кластеров у бериллия, наименьшие – у галлия, индия, олова, ртути и свинца. Практическое отсутствие ассоциации кластеров из атомов последних металлов является следствием ионной структуры расплавов металлов и практическим отсутствием в них молекулярных ковалентных связей.

Литература:

1. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш. Вязкость расплавов металлов по концепции хаотизированных частиц // Тяжелое машиностроение. – 2009. – № 6. – С. 37-39.
2. Кажикенова А.Ш., Алибиев Д.Б. Вязкость жидкого натрия на основе концепции хаотизированных частиц // Цветная металлургия. – 2013. - № 2. – С.63 - 67.
3. Турдукожаева А.М. Применение распределения Больцмана и информационной энтропии Шеннона к анализу твердого, жидкого и газообразного состояний вещества (на примере металлов): автореф. дисс. ... докт. техн. наук: 05.16.08. – Караганда: ХМИ, 2008. – 32 с.
4. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сковородько С.Н., Сокол Т.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 244 с.
5. Милов И.В., Климов Ю.Ф., Скоров Д.М. О вязкости жидкого бериллия // Изв. АН СССР. Металлы, 1969. – № 4. – С. 82-83.
6. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 206 с.

КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ ЦЕЗИЯ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

Кажикенова А.Ш., к.т.н., доцент; Алибиев Д.Б., к.ф-м.н., доцент;
Кервенов К.Е., ст. преподаватель; Заикина Т.В., ст. преподаватель
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

В данной работе рассматриваются температурная зависимость вязкости согласно концепции хаотизированных частиц. Проанализированы модели зависимости вязкости от температуры с учетом различного содержания частиц: кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц. Предложена новая кластерная модель температурной зависимости вязкости, позволяющая выявить поведение вязкости на широком диапазоне температур. Рассчитана энергия активации, соответствующая энергии вандерваальсовского притяжения, которая позволяет связывать между собой кластеры.

Ключевые слова: вязкость, концепция хаотизированных частиц, кристаллоподвижные частицы, реперная точка, ассоциации кластеров, цезий

Жидкие металлы и композиции на их основе уже давно нашли широкое применение в качестве высокотемпературных теплоносителей. Особо велик к ним интерес в энергетике, ядерной и ракетной технике, связанной с дальнейшей интенсификацией тепловых процессов. Помимо практической важности изучение свойств расплавов, в частности вязкости, представляет и большой научный интерес. Известно, что температурная зависимость вязкости определяется структурой металлов, межчастичными связями и взаимодействиями между частицами. Одним из недостатков имеющихся теорий является применимость зависимостей вязкости в достаточно малом температурном диапазоне.

Ограниченность и неудовлетворенность существующих теоретических методов расчета вязкости, основанных на структурных модельных теориях, вызывает необходимость совершенствования существующих и разработки новых моделей, позволяющих адекватно описывать в широком диапазоне температур вязкость металлических и шлаковых расплавов и использовать результаты моделирования в решении практических задач металлургического производства.

Сотрудниками Химико-металлургического института (г. Караганда) была разработана концепция хаотизированных частиц [1], основанная на распределении Больцмана. Согласно этому подходу, все три агрегатных вещества рассматриваются с единой точки зрения по его бесструктурной составляющей, которая численно определяется долей сверхбарьерных и подбарьерных по теплосодержанию в точках плавления $RT_{пл}$ и кипения $RT_{кип}$ частиц.

Зависимость вязкости расплавов от температуры с точки зрения концепции хаотизированных частиц может быть выражена следующими уравнениями [2]:

- с учетом наличия только кристаллоподвижных частиц

$$\nu = \nu_{pen} T_{pen} / T, \quad (1)$$

где ν_{pen} и T_{pen} – соответственно кинематическая вязкость и абсолютная температура для некоторой реперной точки, выбираемой произвольно в качестве наиболее надежного экспериментального определения;

- с учетом наличия кристаллоподвижных и жидкоподвижных частиц

$$\nu = \frac{\nu_{pen} T_{pen} [\exp(-T_{пл} / T_{pen}) - \exp(-T_{кип} / T_{pen})]}{T [\exp(-T_{пл} / T) - \exp(-T_{кип} / T)]}, \quad (2)$$

где $T_{пл}$ и $T_{кип}$ – соответственно температуры плавления и кипения;

- с учетом всех трех видов частиц

$$\nu = \frac{\nu_{pen} T_{pen} \exp(-T_{пл} / T_{pen})}{T \exp(-T_{пл} / T)} = \frac{\nu_{pen} T_{pen}}{T} \exp\left(\frac{T_{пл}}{T} - \frac{T_{пл}}{T_{pen}}\right). \quad (3)$$

Эти модели были проверены на всем доступном справочном материале по вязкости расплавов металлов. В ходе проверки было установлено [3], что, во-первых, нет ни одного случая неподчинения справочных данных какой-либо из трех предложенных моделей; во-вторых, эта подчиненность оказалась в согласии с периодическим законом Д.И. Менделеева.

Однако необходимость проверки каждой из трех моделей вязкости и выбора наиболее адекватной усложняет процедуру обработки данных. Это заставило более детально рассмотреть природу жидкого состояния, оставаясь в рамках концепции хаотизированных частиц. В результате было установлено, что более сильная зависимость от температуры может быть объяснена образованием *ассоциированных или агрегированных элементарных кластеров*, разрушение которых с повышением температуры происходит параллельно с разрушением элементарных кластеров, что и создает эффект более сильного влияния температуры на вязкость в случае формирования подобных ассоциатов или агрегатов. Это позволяет учесть данный эффект в рамках базовой модели (1) путем усиления фрагмента (T_{pen}/T) так, как учитывается вероятность соударений одинаковых частиц (в данном случае кластеров), т.е. путем возведения вероятности элементарного события в степень, равную числу соударяющихся частиц:

$$\nu = \nu_{pen} (T_{pen}/T)^a. \quad (4)$$

Здесь показатель a имеет смысл степени ассоциации \bar{n} -частичных кластеров. Учет этого показателя позволит более детально отобразить структуру расплава с выходом на параметры, поддающиеся количественному выражению и физико-химическому контролю. Параметр a может быть определен из (4) путем логарифмирования как

$$a = \frac{\ln(v/v_{pen})}{\ln(T_{pen}/T)}. \quad (5)$$

Для определения a целесообразно использовать все экспериментальные значения вязкости при различных температурах за исключением значений v_{pen} , T_{pen} , приводящих к неопределенности $a = 0/0$. Для вычисленных значений параметра агрегации находим среднее значение:

$$\bar{a} = \frac{1}{m} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq r}}^m \frac{\ln(v_i/v_{pen})}{\ln(T_{pen}/T_i)}, \quad (6)$$

где i - переменная суммирования, m - количество вычисленных по формуле (5) значений параметра a .

Полученное среднее значение проверяем на представительность по критерию однородности множества по Налимову. Затем это значение используется в уравнении (4) для получения расчетных значений, которые затем сравниваем с экспериментальными с учетом коэффициента корреляции.

Предлагаемая обобщенная модель температурной зависимости вязкости может быть использована для расчета энергии активации вязкого течения расплава в комбинации с уравнением Френкеля, которое выведено для динамической вязкости

$$\eta = A \exp\left(\frac{U}{RT}\right). \quad (7)$$

Здесь A и U соответственно постоянные предэкспоненциальный множитель и энергия активации вязкого течения, смысл которых различными авторами трактуется в зависимости от предполагаемого характера межчастичного взаимодействия и квазикристаллической структуры жидкости [4].

Так как кинематическая вязкость связана с динамической вязкостью по формуле

$$v = \eta / \rho \quad (\rho - \text{плотность расплава}), \quad (8)$$

то ввиду весьма слабой зависимости плотности от температуры [4] можно напрямую заменить в уравнении (7) η на v , соответственно скорректировав параметры A и U на A' и E_a . При этом энергия активации E_a ввиду более сильной зависимости v от T будет включать и небольшую часть по энергии разуплотнения расплава, отличаясь от U в пределах точности эксперимента. Таким образом, получим уравнение:

$$v = A' \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (9)$$

Необходимо отметить, что хотя выбор реперной точки не имеет принципиального значения, но ее целесообразнее фиксировать вблизи точки кристаллизации, так как при пониженных температурах вязкость определяется более надежно и имеет высокие значения. В самой же точке кристаллизации из-за возможного присутствия неопределенного количества равновесной твердой фазы вязкость эмульсии будет завышенной против вязкости чисто жидкого состояния.

Покажем применимость предлагаемой модели на примере расплава цезия.

В монографии [4] для цезия приводятся аппроксимированные температурные зависимости динамической вязкости и плотности в диапазоне температур от $T_{кин} = 301,6$ К до $T_{пл} = 943,16$ К

$$\ln \eta = -4,0368 - 0,4154 \ln T + 427,546/T, \text{ г/(см}\cdot\text{с)},$$

$$\rho = 1,845945 - 0,5335(T - 273,2)/1000 -$$

$$- 0,04268[(T - 273,2)/1000]^2, \text{ г/см}^3.$$

Кинематическая вязкость из этих данных рассчитана по формуле (8) в единицах СИ [5]. В качестве реперной точки взята точка $T_{pen} = 350$ К и $\nu_{pen} = 2,913 \cdot 10^{-7}$ м²/с.

Ранее [3] было установлено преимущество модели (3) («второй» при $T_{pen} = 550$ К и $\nu_{pen} = 1,670 \cdot 10^{-7}$ м²/с) в данном случае при реперной точке $T_{pen} = 350$ К также установлено преимущество «второй» модели. Результаты расчетов вязкости по предложенным четырем моделям приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Для описания температурной зависимости вязкости цезия наиболее точными являются модели (3) и обобщенная (4). Коэффициенты корреляции равны соответственно 0,99 и 0,98, значения мало отличаются друг от друга, поэтому для описания температурной зависимости вязкости цезия достаточно применить модель общего вида (4).

Среднее значение $\bar{a} = 1,19$. Однородность множества для a по критерию Налимова соблюдается: $S(x) = 0,173$; $r_{\min} = 2,305 < r_{cr} = 2,322$.

Таким образом, с учетом степени ассоциированности кластеров в качестве обобщенной модели вязкости расплавов в полном диапазоне температур можно использовать модель (4) с реперной точкой вблизи температуры плавления $T_r = 350$ К по кинематической вязкости цезия с нахождением доверительного интервала и с округлением

$$\nu = \left(0,305 \cdot 10^{-3} / T^{1,19}\right) \pm 1,95 \cdot 10^{-9}, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (10)$$

Таблица 1 – Сопоставление экспериментальных данных [5] с рассчитанными по моделям (1)-(4) значениям кинематической вязкости цезия, $\nu \cdot 10^7$, м²/с

T	ν (эксп)	ν (1)	ν (2)	ν (3)	a	ν (4)
$T_m = 301,5$	3,680	3,381	3,702	3,883	1,569	3,476
350	2,913	2,913	2,913	2,913	-	2,913
400	2,416	2,549	2,407	2,289	1,401	2,486
450	2,083	2,266	2,070	1,871	1,334	2,162
500	1,846	2,039	1,831	1,575	1,279	1,908
550	1,670	1,854	1,654	1,355	1,231	1,704
600	1,535	1,699	1,519	1,187	1,189	1,537
650	1,429	1,569	1,413	1,054	1,151	1,397
700	1,344	1,457	1,327	0,947	1,116	1,280
750	1,275	1,359	1,256	0,859	1,084	1,179
800	1,217	1,274	1,197	0,785	1,056	1,092
850	1,17	1,199	1,147	0,723	1,028	1,016
900	1,125	1,133	1,104	0,669	1,007	0,950
$T_b = 943,16$	1,1	1,081	1,072	0,629	0,982	0,898
R	-	0,98	0,99	0,87	-	0,98

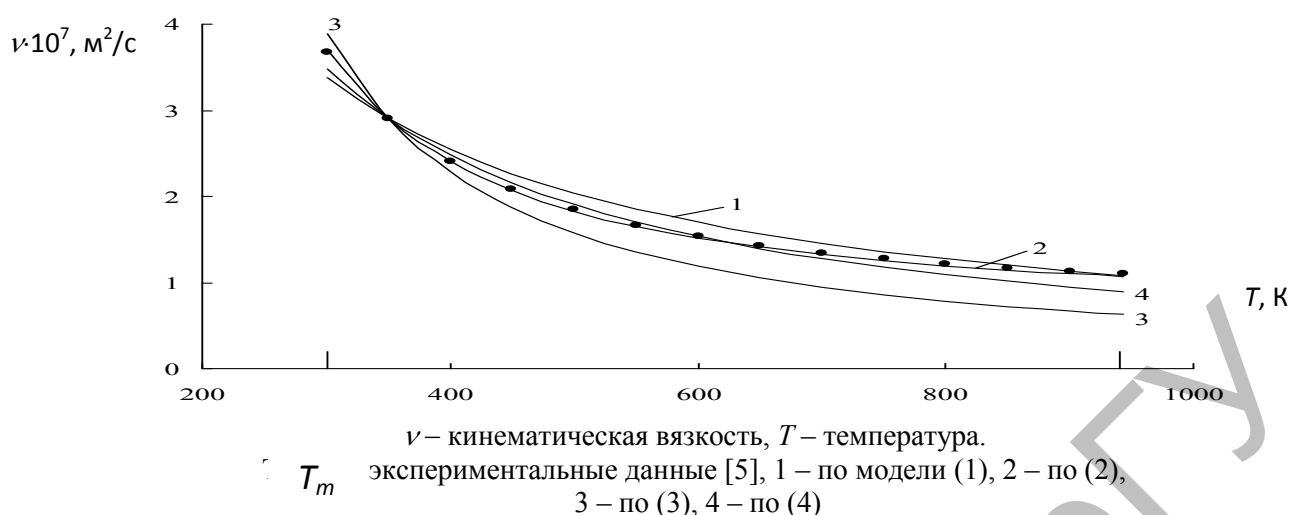


Рисунок 1 – Зависимость кинематической вязкости цезия от температуры T_b

В дополнение к приведенному анализу в рассматриваемом интервале температур вычислена энергия активации для экспериментальных данных $E_a = 4498$ Дж/моль, а для предлагаемой модели – $E_a' = 5072$ Дж/моль.

Выводы.

1. Если в расплаве существуют неустойчивые зародыши твердой фазы – кластеры, состоящие из комплекса кристаллоподвижных частиц, то именно они должны препятствовать жидкотекучести металлов. Тем самым кластеры могут определять вязкость жидкости и ее зависимость от температуры. На этом основании выведена новая полуэмпирическая обобщенная модель вязкости жидких металлов в зависимости от температуры с учетом не только образования кластеров, но и степени их ассоциированности, т.е. с усилением роли кристаллоподвижных частиц.

2. В комбинации с уравнением Френкеля полученная обобщенная форма температурной зависимости вязкости может быть использована для расчета энергии активации вязкого течения расплава, но возникает необходимость представления обобщенной зависимости в координатах $\ln \nu - 1/T$ для выделения псевдопрямолинейных участков с целью обработки их по модифицированному уравнению Френкеля и определением величины энергии активации разуплотнения и вязкого течения.

Литература

1. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш. Вязкость расплавов металлов по концепции хаотизированных частиц // Тяжелое машиностроение. – 2009. – № 6. – С. 37-39.
2. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Зависимость вязкости расплавов от температуры на основе концепции хаотизированных частиц // Тез. докл. XV межд. конф. по хим. термодинамике в России, Москва, 2005. С. 197.
3. Турдукожаева А.М. Применение распределения Больцмана и информационной энтропии Шеннона к анализу твердого, жидкого и газообразного состояний вещества (на примере металлов): автореф. дисс. ... докт. техн. наук: 05.16.08. – Караганда: ХМИ, 2008. – 32 с.
4. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Т.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 244 с.
5. Свойства элементов: Справ. изд. - В 2кн. Кн. 1 // Под ред. Дрица М.Е. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Изд. дом "Руда и металлы", 2003. - 448с.