

References

- 1 Kazhikenova S.Sh., Gladkova M. *Bull. Karaganda University, Ser. Mathematics*, 2011, 2 (62), p. 58–65.
- 2 Zharimbetova N. *Egemen Kazakhstan*, 22, 2012, 2 p.
- 3 Dyisembekova L. *Kazakh language: Is kazazdaryn zhyrgizu*, Almaty: «Memleketik tilde damyту institutions» ZSHS 2010, 400 p.
- 4 Мұратбеков С. *Zhabaiy Alma*, Almaty: Atamura, 2002, 400 p.
- 5 Ospanova B., Kazhikenova S.Sh. *Information-Entropic Analysis of the Text Structure*, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013, 236 p.
- 6 Ospanova B., Kazhikenova S.Sh., Sadykov M., Hasan M. *4th International Conference on Graphic and Image Processing (ICGIP 2012)*, Singapore October 6–7, 2012, 8, p. 768.

УДК 656.22

А.Ш.Кажикенова, К.М.Турдыбекова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: aigul-kazhikenova@mail.ru)

Анализ вязкости цезия в зависимости от температуры с учетом ассоциации кластеров из кристаллоподвижных частиц

В статье рассмотрена температурная зависимость вязкости согласно концепции хаотизированных частиц. Проанализированы модели зависимости вязкости от температуры с учетом различного содержания частиц: кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных. 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.

Эффективность многих металлургических процессов зависит от правильно и качественно выбранных условий течения процесса, а также от строгого учета физико-химических характеристик вещества, среди которых вязкость имеет существенное значение. Вязкость является наиболее структурночувствительной характеристикой расплава, дающей общее представление о внутренних силах взаимодействия частиц, и ее изучение представляет значительный научный и практический интерес. 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 согласно распределению Больцмана.

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

– с учетом тормозящего влияния на текучесть 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 ослабления этого влияния жидкоподвижными частицами:

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

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

– с учетом суммарного ослабления вязкости жидкоподвижными и пароподвижными частицами:

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

Эти модели, учитывающие различное содержание кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц, были проверены на всем доступном справочном материале по вязкости расплавов металлов. В результате было установлено [3], что 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. 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 n -частичных кластеров. При $a = 1$ модель (4) сводится к модели (1), а зависимость с $a < 1$ лишена физического смысла. Поэтому следует ожидать, что любая более сильная зависимость от температуры может быть выражена по (4) с $a > 1$.

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

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

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

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

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

Полученное по формуле (6) среднее значение проверяется на представительность по критерию однородности множества по Налимову. Затем это значение используется в уравнении (4) для получения расчетных значений и сравнения с экспериментальными по коэффициенту 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

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

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

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

Ранее было отмечено, что уравнение (7) справедливо для узкого диапазона температур и непригодно для полного описания жидкого состояния. Поэтому появляется необходимость представления обобщенной зависимости (4) в координатах $\ln \nu - 1/T$ для выделения псевдопрямолинейных участков с целью обработки их по модифицированному уравнению Френкеля (9) и определением величины энергии активации разуплотнения и вязкого течения. Возможно, здесь потребуется пересчет исходных данных (при достаточности их объема) на этих участках с уточнением степени ассоциации кластеров на каждом из участков.

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 $T_m = 301,6$ К до $T_b = 943,16$ К:

$$\begin{aligned} \ln \eta &= -4,0368 - 0,4154 \ln T + 427,546/T, \text{ г/(см}\cdot\text{с)}, \\ \rho &= 1,845945 - 0,5335(T - 273,2)/1000 - 0,04268[(T - 273,2)/1000]^2, \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

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

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

$$S(x) = 0,173; \quad r_{\min} = 2,305 < r_{cr} = 2,322.$$

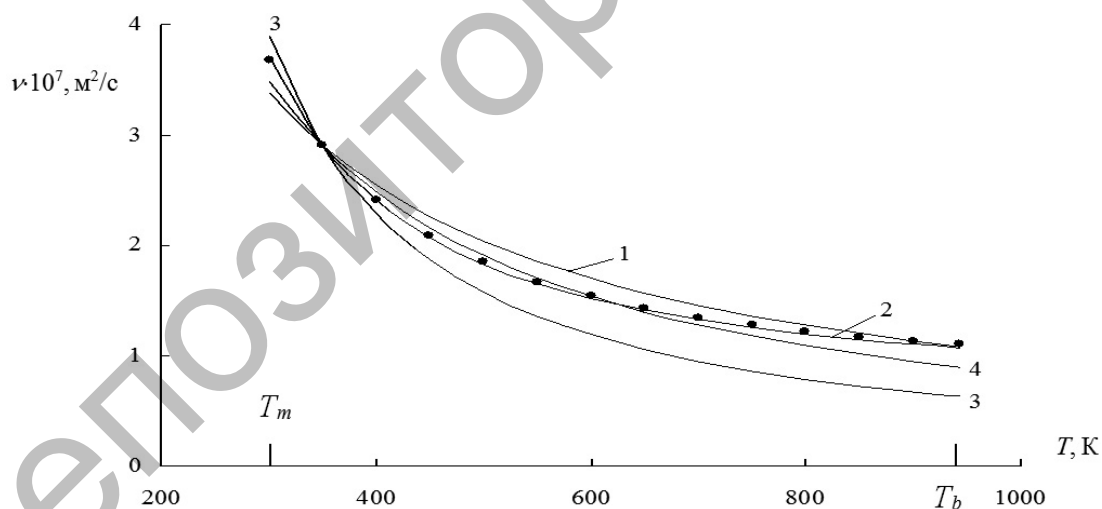
Таким образом, с учетом степени ассоциированности кластеров в качестве обобщенной модели вязкости расплавов в полном диапазоне температур можно использовать модель (4) с реперной точкой вблизи температуры плавления $T_r = 350$ К по кинематической вязкости цезия с нахождением доверительного интервала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

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

Т а б л и ц а

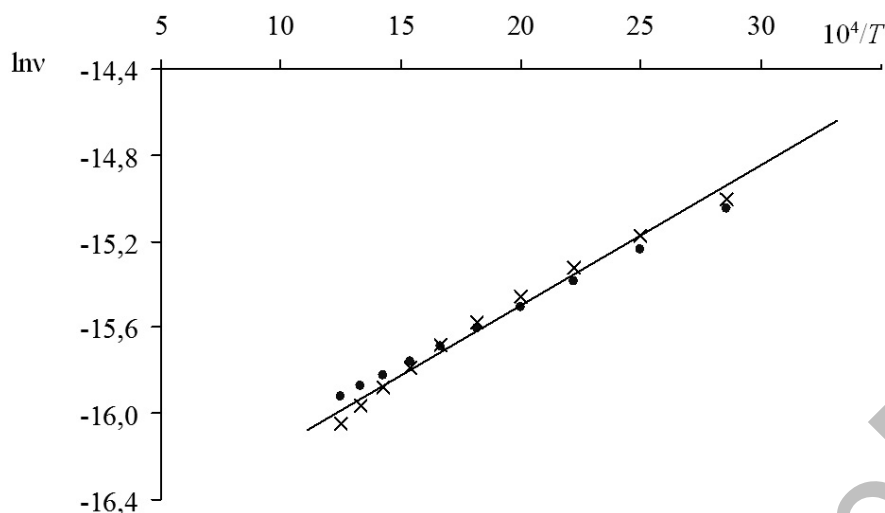
Сопоставление экспериментальных данных [5] с рассчитанными по моделям (1)–(4) значениям кинематической вязкости цезия, $\nu \cdot 10^7$, м²/с

T	$\nu(\text{эксп})$	$\nu(1)$	$\nu(2)$	$\nu(3)$	a	$\nu(4)$
$T_m = 301,5$	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



Точки — экспериментальные данные [5], 1 — по модели (1), 2 — по (2), 3 — по (3), 4 — по (4)

Рисунок 1. Зависимость кинематической вязкости цезия от температуры:
 ν — кинематическая вязкость; T — температура



Точки — экспериментальные данные, крестики — для модели (10), прямая — по уравнению $\ln v = \ln A' + E_a' / (RT)$

Рисунок 2. Зависимость логарифма кинематической вязкости цезия от обратной температуры:
 v — кинематическая вязкость, T — температура

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.

На рисунке 2 показана зависимость логарифма кинематической вязкости цезия от обратной температуры.

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 $\ln v - 1/T$ для выделения псевдопрямолинейных участков с целью обработки их по модифицированному уравнению Френкеля и определениям величины энергии активации разуплотнения и вязкого течения.

Список литературы

- 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 Междунар. конф. по хим. термодинамике в России. — М., 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. дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.08. — Караганда: ХМИ, 2008. — 32 с.
- 4 Шильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Т.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. — М.: Наука, 1983. — 244 с.
- 5 Свойства элементов: Справоч. изд. — В 2кн. — Кн. 1 // Под ред. Дрица М.Е. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. — 448 с.

А.Ш.Қажыкенова, К.М.Тұрдыбекова

Цезийдің тұтқырлығын кристалды жылжымалы бөлшектердің кластерлік ассоциациясын ескеріп температуралық тәуелділігін талдау

Мақалада ретсізделген бөлшектер концепциясына байланысты тұтқырлықтың температуралық тәуелділігі қарастырылған. Кристалды жылжымалы, сұйықты жылжымалы және булы жылжымалы бөлшектердің әр түрлі мөлшерін ескере отырып, тұтқырлықтың температураға тәуелділігінің моделі талқыланды. Тұтқырлық температураның кең диапазондағы тәртібін көрсету үшін тұтқырлықтың температураға тәуелділігінің жаңа кластерлік моделі ұсынылған. Кластерлерді өзара байланыстыруға мүмкіндік беретін, вандерваальс тартылыс энергиясына сәйкес, активация энергиясы есептелген.

A.Sh.Kazhikenova, K.M.Turdybekova

The analysis of viscosity of caesium depending on temperature taking into account association of clusters from crystal moving particles

In this work are considered temperature dependence of viscosity according to the concept the haotizirovannykh of particles. Models of dependence of viscosity from temperature taking into account various maintenance of particles are analysed: kristallopodvizhnykh, жидкоподвижных пароподвижных of particles. The new cluster model of temperature dependence of the viscosity is offered, allowing will reveal behavior of viscosity on the wide range of temperatures. The energy of activation corresponding to energy of a vandervaalsovsky attraction which allows to connect among themselves clusters is calculated.

References

- 1 Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M., Kazhikenova A.Sh. *Heavy engineering*, 2009, 6, p. 37–39.
- 2 Malyshev V.P., Nurmagambetova A.M. *Tez. doklady XV mezhd. konf. po him. termodinamike v Rossii*, Moscow, 2005, p. 197.
- 3 Turdukozhaeva A.M. *Application of the Boltzmann distribution and information Shannon entropy to the analysis of solid, liquid and gaseous states of matter (for example metals)*: Avtoref. dis... d-ra tehn. nauk: 05.16.08, Karaganda: HMI, 2008, 32 p.
- 4 Shpilrain E.E., Fomin V.A., Skovorodko S.N., Sokol T.F. *Study of viscosity of liquid metals*, Moscow: Nauka, 1983, 244 p.
- 5 Properties of elements: Ref. ed. — In 2 b. Book. 1 // Edited by Dritsa M.E., 3-e izd. pererab. i dop., Moscow: Izd. dom «Ruda i metally», 2003, 448 p.