

КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. П. Малышев, А. М. Макашева, Я. А. Бугаева,
Ю. С. Зубрина, А. Ш. Кажикенова

Химико-металлургический институт.

Республика Казахстан, 100009, г. Караганда, ул. Ермакова, 63. E-mail: eia_hmi@mail.ru

Для оксида алюминия выведена температурная зависимость динамической вязкости на основе разработанной кластерно-ассоциатной модели вязкого течения жидкости. На примере этого вещества показана возможность получения корректного уравнения для случаев, когда расчетный минимум вязкости оказывается при температуре меньше критической. Новая модель вязкости не содержит каких-либо ограничений по составу расплавов, открывая перспективу ее применения для любых веществ. Библиогр. 14, табл. 1, ил. 1.

Ключевые слова: расплав; динамическая вязкость; оксид алюминия; кластер; ассоциат; концепция хаотизированных частиц; температура

Введение. Оксид алюминия является одним из основных компонентов шлаковых расплавов, огнеупоров, высокотемпературных конструкционных материалов (керамик) и высокоабразивного технического продукта (электрокорунда) [1, 2]. Авторами монографии [3] разработаны новые зависимости вязкости от температуры в полном диапазоне жидкого состояния для простых веществ, основанные на концепции хаотизированных частиц. Согласно этой концепции, в соответствии с фундаментальным распределением Больцмана, вязкое течение рассматривается как разрушение ассоциатов путем преодоления сил ван-дер-ваальсового притяжения между кластерами, что в принципе не противоречит существующим понятиям о вязком течении. По современным представлениям в жидкости всегда в той или иной мере присутствуют по крайней мере четыре разновидности виртуальных (обратимых, постоянно превращающихся) частиц: свободные; первичные квазикристаллические образования (кластеры); вторичные, состоящие из кластеров (ассоциаты ассоциатов); третичные, образованные из ассоциатов (суперассоциаты). В этом же порядке убывает их устойчивость, относительная доля и энергия, приходящиеся на частицу. Все это является следствием подчинения каждого вида частиц распределению (энергетическому спектру) Больцмана по влиянию кинетической энергии хаотического (теплового) движения частиц в зависимости от температуры. В качестве барьера, отделяющего ассоциированные частицы от свободных, принят тепловой барьер плавления. Все эти подбарьерные частицы названы

кристаллоподвижными, имея в виду их квазикристаллическую виртуальную природу [3]. Образование первичных кластеров из свободных частиц является вероятностным событием и пропорционально произведению вероятностей элементарных событий обнаружения свободной частицы в данном их множестве, что равно вероятности элементарного события в степени, равной числу свободных частиц в кластере. Точно также вероятность образования ассоциата из кластеров равна вероятности образования кластера в степени, равной числу кластеров в ассоциате. Это же относится к любым более сложным квазикристаллическим образованиям.

Таким образом, физическая модель жидкости имеет иерархическую вероятностную природу и она в первом приближении отображена предложенной математической моделью вязкости [4, 5]:

$$\eta = \eta_1 (T_1 / T)^a = a_2 (T_2 / T)^b, \quad (1)$$

где η_1 — реперная точка динамической вязкости при соответствующей температуре T_1 (К); a — степень ассоциации кластеров; b — мера понижения степени ассоциации кластеров (она же степень ассоциации ассоциатов). Для идентификации показателей a и b необходимо иметь вторую и третью реперные точки — η_2, T_2 и η_3, T_3 :

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2 / \eta_1)}{\ln(T_1 / T_2)}, \quad (2)$$

$$a_3 = \frac{\ln(\eta_3 / \eta_1)}{\ln(T_1 / T_3)}, \quad (3)$$

$$b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)} \quad (4)$$

Реперные точки целесообразно выбирать соответственно в начале, середине и в конце экспериментального массива η_i, T_i для обеспечения условий: $T_1 < T_2 < T_3$ и $\eta_1 > \eta_2 > \eta_3$. В этом случае можно, не обрабатывая весь экспериментальный массив, ограничиться расчетом a_2, a_3 и b с дальнейшим введением необходимых величин в модель (1) и вычислением η для сопоставления со всеми экспериментальными значениями по коэффициенту корреляции. Однако для охвата моделью (1) всей области существования вещества в жидком состоянии вплоть до критической точки $T_{кр}$ необходимо обеспечить условие $\eta_T \geq \eta_{T_{кр}}$, поскольку за этой точкой вещество переходит в неразличимое состояние между жидкостью и газом и его вязкость с дальнейшим повышением температуры увеличивается.

Согласно кластерно-ассоциатной модели вязкости показатель b в уравнении (4) принимается в качестве постоянной величины как находящийся в уточняющем гиперболическом фрагменте модели (1). В целом же она оказывается более сложной и связывается с физическим смыслом постоянно убывающей зависимости вязкости от температуры с соблюдением условия $T_{\eta_{\min}} \geq T_{кр}$, где $T_{\eta_{\min}}$ — температура, при которой по модели (1) аналитически достигается минимальное значение вязкости η_{\min}

$$T_{\eta_{\min}} = T_1 e^{1/b} \quad (5)$$

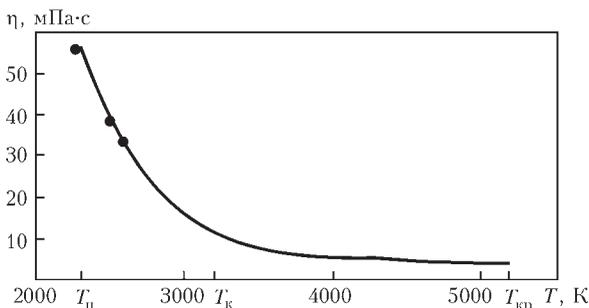
и $T_{кр}$ — критическая температура [3]. При нарушении этого условия проводится корректировка показателя b по условию $T_{\eta_{\min}} \geq T_{кр}$

$$b = -1/\ln(T_1/T_{кр}) = 1/\ln(T_{кр}/T_1) \quad (6)$$

Критическая температура в источниках [4–8] не найдена и вычислена из уравнения, приведенного в книге [3]:

$$T_{кр} \approx 1,603T_b \quad (7)$$

В качестве примера отображения динамической вязкости кластерно-ассоциатной моделью



Зависимость динамической вязкости жидкого оксида алюминия от температуры: точки — справочные данные [6]; линия — рассчитанные (8)

не только для простых, но и сложных веществ во всем диапазоне жидкого состояния приведем анализ данных по оксиду алюминия, являющегося компонентом многих шлаковых систем.

Исходные данные. Оксид алюминия представлен следующими сведениями в работах [6, 7]: температура плавления — $T_{п} = 2323$ К, температура кипения в разных источниках имеет различные значения, но в большинстве случаев составляет $T_{к} = 3250$ К [6, 7].

Справочный массив данных η_i, T_i состоит всего из трех точек: $T_1 = 2325$ К, $\eta_1 = 58,4$ мПа·с; $T_2 = 2425$ К, $\eta_2 = 38,8$ мПа·с; $T_3 = 2525$ К, $\eta_3 = 29,5$ мПа·с. Оценка критической температуры по уравнению (7) дает значение $T_{кр} = 5210$ К.

Результаты исследований и их обсуждение. Достаточно использовать две реперные точки при $T_1 = 2325$ и $T_2 = 2525$ К, тогда $b = 1/\ln(5210/2325) = 1,23945$ и более корректное в физическом смысле расчетное уравнение примет вид:

$$\eta = 58,4(2325/T)^{8,276(2525/T)^{1,23945}} \quad (8)$$

Результаты расчета по уравнению (8) вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации приведены в таблице и на рисунке в сопоставлении со справочными данными по вязкости [6].

Коэффициент нелинейной множественной корреляции в сопоставлении со справочными высокими: $R = 0,9994$ при $t_R = 77 > 2$ [11, 12]. При этом степень детерминации [13, 14] равная $D = R^2 = 0,987$ свидетельствует о функциональном характере зависимости (8), а вместе с ней и базовой кла-

Справочные и рассчитанные данные по динамической вязкости жидкого оксида алюминия в полном диапазоне жидкого состояния

| T, K | $\eta [6],$ мПа·с | $\eta (8),$ мПа·с | a | T, K | $\eta [8],$ мПа·с | a |
|----------------|----------------------|----------------------|------|-----------------|----------------------|------|
| $T_{п} = 2323$ | — | 58,86 | 9,18 | 3400 | 6,63 | 5,72 |
| 2325 | 58,4 | 58,40 | 9,17 | 3600 | 5,68 | 5,33 |
| 2425 | 38,8 | 40,48 | 8,70 | 3800 | 5,04 | 4,99 |
| 2525 | 29,5 | 29,50 | 8,28 | 4000 | 4,61 | 4,68 |
| 2600 | — | 23,93 | 7,98 | 4200 | 4,32 | 4,40 |
| 2700 | — | 18,70 | 7,62 | 4400 | 4,12 | 4,16 |
| 2800 | — | 15,09 | 7,28 | 4600 | 3,98 | 3,94 |
| 2900 | — | 12,51 | 6,97 | 4800 | 3,90 | 3,73 |
| 3000 | — | 10,63 | 6,68 | 5000 | 3,86 | 3,55 |
| $T_{к} = 3250$ | — | 7,69 | 6,05 | $T_{кр} = 5210$ | 3,84 | 3,37 |

стерно-ассоциатной модели вязкости (1). Это позволяет рекомендовать зависимость (8) для полного описания жидкого состояния оксида алюминия, как это характерно для кластерно-ассоциатной модели температурной зависимости вязкости [3].

Относительно изменения степени ассоциации кластеров a при повышении температуры можно отметить, что она закономерно понижается, варьируя от 9,18 до 3,84 при критической температуре. Это указывает на преимущественную компоновку кластеров в ассоциате в виде неправильных октаэдров и тетраэдров (ввиду виртуальности их существования) характерных и наиболее устойчивых простейших структур для неорганических молекул, их кластеров и ассоциатов. Подобная информативность показателя a может оказаться к тому же и проверяемой при рентгеноструктурном анализе расплавов, в чем состоит преимущество кластерно-ассоциатной модели вязкости в сравнении с чисто аппроксимирующими температурными зависимостями этой важнейшей структурочувствительной характеристики вещества.

В свою очередь показатель b , несколько превышающий единицу, указывает на закономерно меньшую ассоциированность собственно ассоциатов.

Выводы

Ассоциатно-кластерная модель температурной зависимости динамической вязкости позволяет рассчитывать эту зависимость в полном диапазоне жидкого состояния вещества, обеспечивая понижение вязкости до минимального значения при достижении критической температуры.

Для этого необходимо знание не менее двух значений вязкости при различных температурах и оценка величины критической температуры.

При достаточном массиве экспериментальных данных возможна полная идентификация ассоциатно-кластерной модели с определением критической температуры вещества в качестве температуры расчетного минимума вязкости.

Построение подобной зависимости показано на примере обработки крайне ограниченных данных по вязкости оксида алюминия — одного из основных компонентов шлаковых расплавов в металлургии.

1. Елютин В. П. Высокотемпературные материалы / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов. — М.: Металлургия, 1972. — 264 с.
2. Лякишев Н. П. Металлургия ферросплавов. Часть 3. Металлургия железоуглеродистых сплавов, сплавов никеля, кобальта, фосфора, селена и теллура, электрокорунда и флюсов. Ферросплавные печи и самообжигающиеся электроды: [Учебное пособие] / Н. П. Лякишев, М. И. Гасик, В. Я. Дашевский. — М.: МИСиС, 2009. — 100 с.
3. Малышев В. П. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации / В. П. Малышев, Н. С. Бектурганов, А. М. Турдукожаева. — М.: Научный мир, 2012. — 288 с.
4. Течение расплавов — разрушение ассоциатов кластеров / В. П. Малышев, М. Ж. Толымбеков, А. М. Турдукожаева [и др.]. // Расплавы. — 2010. — № 6. — С. 43–49.
5. Малышев В. П. Уточнение кластерно-ассоциатной модели вязкости расплавов на основе учета влияния температуры на степень ассоциации кластеров / В. П. Малышев, А. М. Турдукожаева // Расплавы. — 2011. — № 6. — С. 72–79.
6. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л.: Химия, 1977. — 376 с.
7. Некрасов Б.В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. — Т. 2. — М.: Химия, 1973. — 688 с.
8. Свойства неорганических соединений: [справочник] / А. Н. Ефимов, И. П. Белорукова, И. В. Василькова и др. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.
9. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М.: Химия, 1981. — 636 с.
10. Волков А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский // Минск: Современная школа, 2005. — 608 с.
11. Налимов В. В. Теория эксперимента / В. В. Налимов. — М.: Наука, 1977. — 207 с.
12. Рузинов Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов / Л. П. Рузинов. — М.: Химия, 1972. — 486 с.
13. Малышев В. П. Плавкость и пластичность металлов / В. П. Малышев, Б. Т. Абдрахманов, А. М. Нурмагамбетова. — М.: Научный мир, 2004. — 148 с.
14. Шеннон Р. Имитационное моделирование систем — искусство и наука / Р. Шеннон. — М.: Мир, 1978. — 418 с.

The temperature dependence of dynamic viscosity for the aluminium oxide was obtained on the base of the developed cluster-associate model of viscous flowing of fluid. On the example of this substance the possibility of producing the correct equation for cases, when the calculated minimum of viscosity is obtained at the temperature being less than the critical one, is shown. The new model of viscosity does not contain any limitations as to the composition of melts, opening up the prospects of its application for any substances. Ref. 14. Table 1, Figure 1.

Keywords: melt, dynamic viscosity, aluminium oxide, cluster, associate, conception of chaotic particles, temperature

Поступила 26.08.2016