

УДК 532.13+669.052

КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ ВИСМУТА

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.4.71.597

Макашева А.М.

д.т.н., профессор

Распушин Р.С.

магистрант кафедры НТМ

Карагандинский государственный технический университет

АННОТАЦИЯ

В данной статье разработана кластерно-ассоциатная модель вязкости висмута в полном диапазоне жидкого состояния. Сравнение разработанной кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости жидкого висмута, основанной на концепции хаотизированных частиц, со справочными данными по вязкости показало высокую адекватность предлагаемой модели.

Ключевые слова: концепция хаотизированных частиц, распределение Больцмана, динамическая вязкость, висмут, кластер, ассоциат

Введение

Содержание висмута в земной коре – $2 \cdot 10^{-5}$ % по массе, в морской воде – $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л [1].

В рудах находится как в форме собственных минералов, так и в виде примеси в некоторых сульфидах и сульфосолях других металлов. В мировой практике около 90 % всего добываемого висмута извлекается попутно при металлургической переработке свинцово-цинковых, медных, оловянных руд и концентратов, содержащих сотые и иногда десятые доли процента висмута.

Висмутовые руды, содержащие 1 % и выше висмута, встречаются редко. Минералами висмута, входящими в состав таких руд, а также руд других металлов, являются висмут самородный (содержит 98,5-99 % Bi), висмутин Bi_2S_3 (81,30 % Bi), тетрадимит Bi_2Te_2S (56,3-59,3 % Bi), козалиит $Pb_2Bi_2S_5$ (42 % Bi), бисмит Bi_2O_3 (89,7 % Bi), бисмутит $Bi_2CO_3(OH)_4$ (88,5-91,5 % Bi), виттихенит Cu_3BiS_3 , галеновисмутит $PbBi_2S_4$, айкинит $CuPbBiS_3$.

Авторами монографии [2] разработана модель выявления закономерности вязкости по температуре на основе концепции хаотизированных частиц (кластерно-ассоциатная модель вязкости). Данная концепция не противоречит классической теории вязкости, наоборот, является ее дополнением. Авторы данной концепции предполагают виртуальное присутствие жидкой и газообразной фаз в твердом состоянии вещества; твердой и газообразной – в жидком; твердой и жидкой – в газообразном в виде постоянно обменивающихся энергией частиц, различающихся только по преодолению или непреодолению ими тепловых барьеров плавления и кипения, которым соответствуют три класса хаотизированных частиц: кристаллоподвижные, жидкоподвижные и пароподвижные.

Жидкое состояние вещества является наиболее сложным из всех агрегатных состояний. Кластерно-ассоциатная модель вязкости жидкости позволяет по данным температурной зависимости вязкости оценить степень ассоциации кластеров или их

число. Математическая модель вязкости, предлагаемая разработчиками вышеупомянутой концепции, имеет вид:

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

где η_1 – реперная точка динамической вязкости при температуре T_1 (К); a – степень ассоциации кластеров; b – мера понижения степени ассоциации кластеров. Показатели a и b находятся по следующим формулам (2), (3), (4):

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

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

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

Проверка адекватности кластерно-ассоциатной модели вязкости висмута в сопоставлении с экспериментальными данными

Данные по динамической вязкости висмута из разных источников оказались гораздо более сопоставимыми, что может быть свидетельством их большей надежности.

Авторы [3] (1966 г.) обработали свои данные в виде уравнения

$$\lg(\eta \cdot 10^2) = 0,333170(1/T)10^3 - 0,3361, \quad (5)$$

где η – в г/(см·с).

В 1973-1977 гг. авторами [4, 5] проведено измерение вязкости в интервале температур 532-1311 К и предложено аппроксимирующее уравнение вида

$$\eta = 0,399 \exp(648,9/T + 6,129 \cdot 10^4/T^2), \quad (6)$$

где η – в 10^2 г/(см·с).

В справочнике [6] (2003 г.) приведена сводка значений динамической вязкости при нескольких

температурах, из которой выбраны реперные точки: $T_1 = 548,8$ К, $\eta_1 = 1,662$ мПа·с; $T_2 = 636$ К, $\eta_2 = 1,384$ мПа·с; $T_3 = 844$ К, $\eta_3 = 1,020$ мПа·с и получена расчетная зависимость

$$\eta = 1,662(548,8/T)^{1,24127(636/T)^{0,31854}}, \text{ мПа·с. (7)}$$

Температуры плавления и кипения висмута: по [7] – 544,2 и 1833 К, по [6] – 544,2 и 1830 К, по [8] – 544,55 и 1837 К. Оценка по [2] – $T_{cr} \approx 2945$ К.

Сопоставление обсуждаемых данных представлено в таблице 1.

Таблица 1

Динамическая вязкость жидкого висмута по (5), (6), [6] и (7)

T , К	η (5), мПа·с	η (6), мПа·с	η [6], мПа·с	η (7), мПа·с	a
$T_m = 544,45$	1,763	1,616	–	1,679	1,304
548,8	1,744	1,595	1,662	1,662	1,301
552,1	1,730	1,580	1,651	1,649	1,298
576	1,638	1,481	1,546	1,562	1,281
596	1,570	1,408	1,499	1,497	1,267
605	1,541	1,379	1,462	1,470	1,261
636	1,453	1,288	1,384	1,384	1,241
667	1,378	1,211	1,299	1,309	1,223
678	1,353	1,187	1,278	1,285	1,216
715	1,280	1,115	1,221	1,211	1,196
754	1,214	1,051	1,143	1,144	1,176
844	1,095	0,938	1,02	1,020	1,134
970	0,979	0,831	0,925	0,896	1,085
$T_b = 1837$	0,686	0,578	–	0,570	0,885
$T_{cr} \approx 2945$	0,591	0,501	–	0,462	0,762

Прежде всего отметим, что помимо относительной близости значений по (5), (6) и [6] последние из них (справочные) находятся между завышенными по (5) и заниженными по (6), и это позволяет рассматривать данные [6] как наиболее надежные. Коэффициент корреляции с ними предлагаемой зависимости (6) составляет $R = 0,99872$ при $t_R = 1238 \gg 2$, что свидетельствует о высокой адекватности этой зависимости, согласно которой точка минимум вязкости относится к температуре $T_{\eta, \min} = 12570$ К $\gg T_{cr} = 2945$ К, тем самым позволяя надежно использовать уравнение (6) во всем диапазоне жидкого состояния висмута.

Выводы

Кластерно-ассоциатная модель вязкости позволила построить модель для расплава висмута. При этом установлена высокая адекватность предложенной кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости висмута имеющимся справочным данным.

Одна из важнейших характеристик кластерно-ассоциатной модели – степень ассоциации кластеров – закономерно понижается по мере повышения температуры, соответствуя динамике разрушения ассоциатов.

Предложенная модель вязкости способна описывать весь диапазон жидкого состояния вещества, что подтверждается проведенными исследованиями. Это позволяет надежно экстраполировать предлагаемую зависимость как в сторону высоких, так и низких температур, соответственно в область критической точки и кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Кнунянц И.Л. (гл. ред.). – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 379-380.
2. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S. Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization. – Lambert: Academic Publishing (Germany), 2013. – 340 p.
3. Menz W., Saurwald F., Fisher K. Viskositätsmessungen. XVII. Das Neue Dopp Kapillarviskosimeter und kritische Durchsicht mit neuen Messungen der η -Werte reiner Metalle // Acta Met. – 1966. – Vol. 14, № 14. – P. 1617-1623.
4. Авелиани М. И., Каплун А. Б. Вязкость жидких висмута, кадмия и меди // Изв. СО АН СССР. Техн. науки, 1973. – Вып. 1. – С. 139-142.
5. Соловьев А. Н., Каплун А. Б. Исследование вязкости расплавленных металлов вибрационным методом. В кн.: Физико-механические и теплотехнические свойства металлов. – М.: Наука, 1976. – 214 с.
6. Свойства элементов: Справ. изд. – В 2-х кн. Кн. 1 // Под ред. Дрица М.Е. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2003. – 448 с.
7. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сковородко С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 243 с.
8. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.