

КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ ХЛОРИДА СВИНЦА

Бекбаева Л. А., Макашева А. М.

Карагандинский технический университет, Караганда, Казахстан

Аннотация. Целью исследований является разработать и согласовать температурные зависимости динамической вязкости для хлорида свинца с учетом степени ассоциации кластеров.

Расчет данных проводился на основе кластерно-ассоциатного уравнения, которое было выведено в рамках концепции хаотизированных частиц. Была проведена проверка предложенной модели на примере хлорида свинца с рекомендацией новой кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости в полном диапазоне жидкого состояния. В работе приведены расчетные величины в температурном диапазоне от температуры плавления до 960 К.

Предлагаемая модель полностью согласуется со справочными данными в рассматриваемых диапазонах, что подтверждается коэффициентом корреляции.

Соответствуя динамике разрушения ассоциатов, степень ассоциации кластеров закономерно понижается по мере повышения температуры, что является одной из важнейших и главных характеристик кластерно-ассоциатной модели.

Рекомендуется использование кластерно-ассоциатной модели температурной зависимости динамической вязкости хлорида свинца во всем диапазоне жидкого состояния.

Ключевые слова: распределение Больцмана, динамическая вязкость, хаотизированные частицы, ассоциат, кластер, хлорид свинца.

Авторы монографии [1] внедрили модель определения закономерности вязкости по температуре на основе концепции хаотизированных частиц, которая не противоречит, а даже является дополнением классической теории вязкости. По данной концепции разработчики полагаются на виртуальное присутствие жидкой и газообразной фаз в твердом состоянии вещества.

Кластерно-ассоциатная модель вязкости жидкости дает возможность по данным температурной зависимости вязкости оценить степень ассоциации кластеров или их число. Принятая концепция выражается формулой:

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

где η_1 – реперная точка динамической вязкости при температуре T_1 (К); a – степень ассоциации кластеров; b – мера понижения степени ассоциации кластеров. Значения a_2 и b находятся по следующим выражениям:

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

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

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

Проведем проверку адекватности кластерно-ассоциатной модели вязкости на таком неорганическом веществе, как хлорид свинца.

Дихлорид свинца $PbCl_2$ [2] бывает двух видов: бесцветные кристаллы; маслянистая жидкость желтого цвета, которая дымит на воздухе.

Хлорирующий обжиг [3] предполагает обработку твердых материалов в присутствии хлоринаторов (хлор, хлорсодержащие газы, хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов). Цветные металлы образуют хлоридные соединения, которые селективно возгоняются (хлоридовозгонка) или выщелачиваются при последующей гидрометаллургической переработке огарков.

Данные по вязкости хлорида свинца были взяты из справочника [4–5], температуры плавления и кипения составляют соответственно $T_m = 771$ К и $T_b = 1224$ К, из представленного массива значений температурной зависимости вязкости были выбраны в качестве реперных следующие: $T_1 = 780$ К, $\eta_1 = 4,41$ мПа · с, $T_2 = 870$ К, $\eta_2 = 2,81$ мПа · с, $T_3 = 960$ К, $\eta_3 = 1,95$ мПа · с.

По формулам (2)–(4) были рассчитаны необходимые значения: $a_2 = 4,1272$; $a_3 = 3,9301$; $b = 0,4971$. Далее a_2 и b были подставлены в выражение (1):

$$\eta = 4,41 \left(\frac{780}{T} \right)^{4,1272(870/T)^{0,4971}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (5)$$

В дополнение к этому в справочнике [3] приведено экспоненциальное уравнение

$$\eta = 5,619 \cdot 10^{-2} \exp(6762/RT), \text{ спз}, \quad (6)$$

выведенное на основании данных [6] (шесть точек в интервале температур 773,2–973,2 К; вертикальный капиллярный вискозиметр). Эти данные описываются экспоненциальным уравнением с точностью отвечающей стандартному отклонению $s = 0,0091$ (0,33%). Неопределенность оценивается в $\sim 1,5$ %. Значения вязкости, полученные в работе [7] (горизонтальный капиллярный вискозиметр), заметно превышают данные [6]. Максимальное расхождение между ними составляет 15% при 781 К.

Результаты расчета по всем значениям вязкости, справочным [4] и рассчитанным по (5) и (6), вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (1) отражены в табл. 1.

Необходимо отметить, что значения, полученные по уравнению (6) сильно отличаются от справочных [4] и рассчитанных по уравнению (5).

Видимо, имеется опечатка в первом коэффициенте уравнения (6), поэтому они не были взяты для сравнения с экспериментальными данными.

Коэффициент корреляции при сравнении справочных данных [4] с предложенной кластерно-ассоциатной моделью (5) вязкости достаточно высокий $R = 1$ при его значимости $t_R = 193457,684 \gg 2$, что указывает на адекватность новой зависимости.

Степень ассоциации кластеров с ростом температуры понижается, составляя в точке плавления величину $a_m = 4,38$, что соответствует 4-х кластерному ассоциату сложного неорганического вещества.

Т а б л и ц а 1

Справочные [4] и рассчитанные по формулам (5) и (6) данные по динамической вязкости для хлорида свинца

T, K	$\eta [4], \text{мПа} \cdot \text{с}$	$\eta (5), \text{мПа} \cdot \text{с}$	$\eta (6), \text{мПа} \cdot \text{с}$	a
$T_m = 771$	–	4,64	0,16	4,38
780	4,41	4,41	0,16	4,36
790	4,17	4,17	0,16	4,33
800	3,95	3,95	0,16	4,3
810	3,75	3,75	0,15	4,28
820	3,56	3,57	0,15	4,25
830	3,39	3,39	0,15	4,23
840	3,23	3,23	0,15	4,2
850	3,08	3,08	0,15	4,18
860	2,94	2,94	0,14	4,15
870	2,81	2,81	0,14	4,13
880	2,69	2,69	0,14	4,1
890	2,57	2,57	0,14	4,08
900	2,47	2,47	0,14	4,06
910	2,36	2,37	0,14	4,04
920	2,27	2,27	0,14	4,01
930	2,18	2,18	0,13	3,99
940	2,1	2,1	0,13	3,97
950	2,02	2,02	0,13	3,95
960	1,95	1,95	0,13	3,93

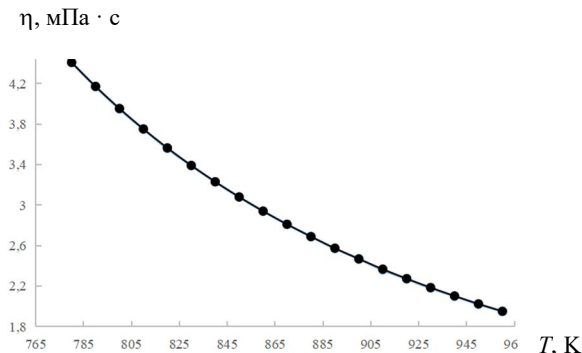


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости жидкого хлорида свинца от температуры
Точки – справочные данные [4], линия – по (5)

Выводы

Кластерно-ассоциатная модель вязкости дала возможность построить модель для хлорида свинца. По имеющимся справочным данным установлена высокая адекватность представленной кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости хлорида свинца.

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

Высокий коэффициент корреляции свидетельствует о том, что предложенная модель вязкости может описывать весь диапазон жидкого состояния вещества.

Проведенные исследования показывают возможное использование разработанных моделей вязкости в дальнейшем.

Библиографический список

1. *Мальшев В. П.* Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации / В. П. Мальшев, Н. С. Бектурганов, А. М. Турдукожаева (Макашева). – Москва : Научный мир, 2012. – 288 с. – ISBN 978-5-91522-290-7.
2. *Tasidou K. A.* Reference Correlations for the Viscosity of 13 Inorganic Molten Salts / K. A. Tasidou, Ch. D. Chliatzou, M. J. Assael, K. D. Antoniadis, [et al.] // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2019. – V. 48 (1).
3. *Набойченко С. С.* Процессы и аппараты цветной металлургии / С. С. Набойченко, Н. Г. Агеев, С. В. Карелов, С. В. Мамяченков, В. А. Сергеев. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 564 с. – ISBN 978-5-7996-0811-8.
4. *Морачевский А. Г.* Электропроводность, плотность и вязкость индивидуальных расплавленных солей: справочник по расплавленным солям // Пер. с англ. под ред. и с доп. А. Г. Морачевского – Ленинград : Изд-во Химия, 1971. – 168 с. – Т. 1.

5. Волков А. И. Большой химический справочник. / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск : Современная школа, 2005. – 608 с. – ISBN 985-6751-04-7

6. The constitution of ionic liquids. Part 1. – The electric conductivity and viscosity of the molten salt systems, $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, $\text{PbCl}_2 + \text{PbBr}_2$, $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$, $\text{AgCl} + \text{KCl}$, $\text{AgBr} + \text{KBr}$ / В. S. Harrap, E. Heymann // Transactions of the Faraday Society. – 1955. – V. 51. – P. 259.

7. Die Bestimmung der innern Reibung einiger geschmolzener Salze / R. Lorenz, H. T. Kalmus // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1907. – 59. – P. 244.

УДК 669.721

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИЯ В МЕДИЦИНСКОЙ ТЕХНИКЕ И НЕКОТОРЫЕ ПРИЕМЫ ЕГО ОБРАБОТКИ

Замараева Ю. В.^{1,2}, Логинов Ю. Н.^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия

Аннотация. Описано применение магния и его сплавов в области медицины, в частности в качестве материала для биосовместимых и биоразлагаемых стентов. Изучены способы производства микротрубок – заготовок для стентов. Рассмотрены их достоинства и недостатки. В качестве объекта исследования выбран метод холодного обратного выдавливания. Посредством моделирования процесса холодного обратного выдавливания магниевое стекло изучены факторы, влияющие на величину силы деформирования. Расчетами установлено, что применение пуансонов со сферической рабочей поверхностью, увеличение угла конусности при применении пуансонов с конической рабочей поверхностью, уменьшение величины показателя трения, а также применение калибрующих поясков, выполненных на торце пуансона, позволит достичь ее минимальной величины.

Ключевые слова: магний, пластичность, обратное выдавливание, метод конических элементов.

Магний и его сплавы привлекают большое внимание как перспективные материалы в области медицины из-за их хорошей биосовместимости и биоразлагаемости [1; 2] для создания ортопедических имплантатов и элементов крепежных конструкций, сердечно-сосудистых стентов и элементов скрепления тканей. Биоразлагаемые металлы имеют преимущества перед существующими биоразлагаемыми материалами, такими как полимеры, керамика или биоактивные стекла – в несущих конструкциях обладают более высокой прочностью на растяжение и значением модуля Юнга ближе к человеческой кости [3].