

УДК 51.73, 532.5

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ

© 2012 г. Л.В. Шабарова¹, С.В. Сметанин², Г.Е. Снопатин², В.А. Шапошников¹

¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского
² Институт химии высокочистых веществ РАН, Н. Новгород

lubov_shabarova@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2012

Вязкость стеклообразующих расплавов является одним из основных реологических параметров при их технологической переработке. Приведена методика определения вязкости расплавов, базирующаяся на комбинированном применении методов физического и вычислительного эксперимента, и результаты апробации этой методики для расплава сульфидно-мышьякового стекла.

Ключевые слова: вязкость, граница раздела сред, режим течения, вычислительный эксперимент, физический эксперимент.

Введение

При организации процессов получения материалов, обладающих заданными функциональными свойствами, важное значение имеют точность подбора условий протекания этих процессов и оптимизация технологических режимов. Поскольку большое количество веществ подвергается технологической переработке (формование, литьё под давлением, экструзия, изготовление волокон и т.п.) преимущественно в расплавленном или размягчённом состоянии, необходимо знание их реологических свойств, в частности, вязкости. В свою очередь, вязкость, как и другие физико-механические характеристики, находится в тесной связи со структурно-химическими особенностями и термическими свойствами материалов. Для стеклообразующих расплавов ход температурной зависимости вязкости служит одним из критериев, определяющих параметры стеклообразования.

К основным методикам определения вязкости жидкостей относятся [1]:

- основанный на законе Пуазейля метод истечения из капилляра;
- метод определения скорости движения шарика (или силы, действующей на движущийся в жидкости шарик);
- ротационный метод определения вязкости по вращающему моменту для соосных цилиндров.

Для измерения вязкости высоковязких сред применяют методы пенетрации и пластометрии [1]. В первом случае в среду вдавливают твёрдое тело (индентор): конус, цилиндр, сферу – и по скорости его движения или величине прило-

женного усилия судят о вязкости. В методах второй группы исследуют сдвиговое течение жидкости между двумя плоскопараллельными пластинками, смещающимися одна параллельно другой, растекание жидкости при сдавливании двух плоскопараллельных пластинок («сжимающие пластометры») или т.н. телескопический сдвиг, состоящий в том, что исследуемую жидкость помещают между соосными цилиндрами, один из которых движется вдоль их общей оси.

При всех достоинствах классических методик их применение для определения вязкости расплавов в широком диапазоне температур связано с необходимостью изменения элементов экспериментальной установки (диаметров трубки, радиусов вдавливаемого шарика) в ходе измерительного цикла и её повторной настройки. Эти факторы создают проблему в обеспечении равной точности измерения вязкости при различных температурах и ведут к значительным временным затратам.

Целью исследования является разработка расчётно-экспериментальной методики определения вязкости, ориентированной на проведение относительно простого физического эксперимента в сочетании с реализацией вычислительных экспериментов, в которых с максимальной полнотой моделируются условия и ход физического эксперимента. Далее задача заключается в определении вязкости расплава путём подбора (идентификации) в вычислительном эксперименте такого её значения, которое позволит получить при моделировании результат, зарегистрированный в физическом эксперименте.

Физический эксперимент

В рамках физического эксперимента используется метод определения вязкости расплава, основанный на измерении скорости течения через трубчатый канал круглого сечения известного диаметра при заданной температуре [2].

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В кварцевый тигель 1 с внутренним диаметром ~30 мм, один из концов которого сужался в трубку длиной 250–270 мм и радиусом 4–6 мм, помещается предварительно взвешенный монокристаллический образец 2, после чего тигель фиксируется в печи 3 в вертикальном положении. Тигель нагревается до размягчения образца и затем выдерживается в печи до выравнивания в расплаве температурного поля. Далее на вход тигля через отверстие в уплотнительной головке подаётся избыточное давление Δp инертного газа (аргон ОСЧ). Под действием приложенного давления расплав проходит вниз по узкой трубке 4. Положение уровня нижнего края расплава измеряется катетометром КМ–8 через фиксированные промежутки времени (~10–30 с). После прохождения расплавом некоего характерного расстояния (приблизительно 30–50 мм) входное давление повышается. Повторение описанной процедуры для нескольких значений избыточного давления Δp способствует повышению точности измерения вязкости при данной температуре расплава T^* .

Температура внутри печи определяется с помощью хромель-алюмелевой термопары, размещённой с внешней стороны кварцевого тигля (точность поддержания заданной температуры ± 1 К); кроме того, в ходе предварительных измерений устанавливается соответствие между температурой снаружи тигля и внутри его, непосредственно в месте течения расплава. Точность измерения избыточного давле-

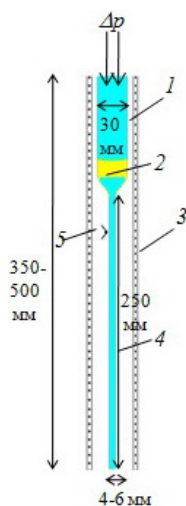


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

ния аргона над расплавом стекла составляет 0.6 кПа. Внутренний диаметр трубки 4 измеряется с точностью до 0.1 мм. Абсолютная погрешность показаний катетометра – 0.01 мм, точность измерения времени – 1 с. Для контроля радиального температурного градиента внутри печи вблизи тигля установлена термопара 5, показания которой меньше задаваемой температуры T_n на 1.5–3.5 градуса.

По результатам измерения положения нижнего края расплава строится зависимость расстояния Δl , пройденного нижней точкой расплава вдоль вертикальной оси трубки, от времени t . Полученная зависимость $\Delta l(t)$ является главным параметром, по которому в дальнейшем определяется вязкость расплава.

Вычислительный эксперимент

На следующем этапе проводится математический эксперимент, условия которого в точности повторяют условия физического эксперимента.

С математической точки зрения процесс представляет собой задачу о течении двух вязких сред (расплава и инертного газа) с границей раздела в однородном поле температур. Режим течения ламинарный. Движение расплава и газа описывается следующей системой уравнений [3]:

$$\begin{aligned} \rho_i \left(\frac{\partial \vec{V}_i}{\partial t} + V_{ix} \frac{\partial \vec{V}_i}{\partial x} + V_{iy} \frac{\partial \vec{V}_i}{\partial y} + V_{iz} \frac{\partial \vec{V}_i}{\partial z} \right) = \\ = -\text{grad } p + \frac{\partial}{\partial x} \left(\eta_i \frac{\partial \vec{V}_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta_i \frac{\partial \vec{V}_i}{\partial y} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta_i \frac{\partial \vec{V}_i}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial x} (\eta_i \text{grad } V_x) + \\ + \frac{\partial}{\partial y} (\eta_i \text{grad } V_y) + \frac{\partial}{\partial z} (\eta_i \text{grad } V_z) + \vec{F}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} (\rho_i \vec{V}_i) = 0. \quad (2)$$

В уравнениях количества движения (1) и неразрывности (2) индекс $i = 1$ соответствует расплаву, $i = 2$ – аргону, \vec{V}_i – скорость, ρ_i – плотность, p – давление, η_i – динамическая вязкость, \vec{F} – напряжения массовых сил ($F_x = F_z = 0$, $F_y = -g$).

Идентифицируемой величиной в системе (1), (2) является вязкость расплава η_1 , которую следует подобрать таким образом, чтобы решение системы (1), (2) максимально совпадало с измеренной в физическом эксперименте зависимостью $\Delta l(t)$ движения расплава вниз по трубке.

Задача решается в осесимметричной постановке. Окружная угловая протяжённость рас-



Рис. 2. Расчетная область задачи

четной области принята равной $\pi/2$. Осевое сечение расчетной области показано на рис. 2.

Граничными условиями задачи являются:

- условие прилипания на твердой стенке BH ;
- условие входа на границе AB , куда подается, как и в физическом эксперименте, газ под фиксированным избыточным давлением Δp , значение которого соответствует экспериментальному;

- условие выхода на границе GH , где задается нулевое избыточное давление.

Так же, как и в физическом эксперименте, в начальный момент времени в области $CDFE$ находится покоящийся расплав, во всех остальных частях расчетной области – газ.

Полученная в ходе решения задачи зависимость перемещения расплава от времени $\Delta l_{mat}(t)$ сравнивается с соответствующей экспериментальной зависимостью $\Delta l(t)$. Если различие между указанными зависимостями составляет менее 3%, то вязкость расплава при температуре T^* полагается равной η_1 , в противном случае величина вязкости в модели корректируется, и задача решается повторно. Эта процедура проводится до тех пор, пока результат вычислительного эксперимента не совпадет с результатом, зарегистрированным в физическом эксперименте.

Проверка методики на расплаве сульфидно-мышьякового стекла

Изложенная методика прошла проверку на расплавах сульфидно-мышьякового стекла состава $As_{0.377}S_{0.623}$. Стёкла системы $As-S$ являются подробно изученным объектом, для которого определены значения вязкости и их температурная зависимость. Наиболее полными можно считать данные работы [4], полученные методом вдавливания индентора.

Образцы высокочистого сульфидно-мышьякового стекла были получены ранее по стандартной методике [5, 6]. Они представляли собой полированные цилиндры высотой 16–30 мм и диаметром 25 мм, масса составляла от 25 до 56 г. Содержание в стекле макрокомпонентов было определено ИК-спектрометрическим методом. Физический эксперимент проводился при трёх различных температурах: 582, 593 и 619 К (температура стеклования ~ 440 К [7]), в соответствии с вышеописанными процедурами.

На рис. 3а–в представлены зависимости положения нижней точки расплава от времени $\Delta l(t)$, полученные в физическом и вычислительном экспериментах при «подобранных» значениях вязкости для исследованных температур. Отметим, что для указанных на рис. 3 значений вязкости расплава относительные отклонения расчётной и экспериментальной зависимостей составляют менее 3% и являются минимальными среди всех изученных в вычислительных экспериментах.

В качестве иллюстративного примера на рис. 4 приведены расчётная и экспериментальная зависимости положения нижней точки расплава от времени $\Delta l(t)$ при температуре 593 К для значения вязкости 5000 Па·с, при котором отклонение расчётной и экспериментальной зависимостей превышает установленные 3% и составляет 5.9%, т.е. представленный на рис. 4 результат является неудовлетворительным, и вязкость для данной температуры требует дальнейшего уточнения.

Результаты определения вязкости расплава сульфидно-мышьякового стекла $As_{0.377}S_{0.623}$ в сравнении с результатами, определёнными в [4] методом вдавливания индентора, представлены на рис. 5.

В таблице 1 приведены численные значения вязкости стекла состава $As_{0.377}S_{0.623}$ для исследованных температур, полученные тремя способами: методом вдавливания индентора (I), предлагаемым расчётно-экспериментальным методом (II), а также рассчитанные методом истечения из капилляра с помощью закона Пуазейля при движении расплава по узкой трубке 4 (III).

Относительная погрешность результатов, полученных предлагаемым методом и методом вдавливания индентора, составляет 2–7%, в то время как значения вязкости, найденные интерпретацией результатов эксперимента по истечению из капилляра для исследуемой трубки отклоняются от результатов первых двух методик на порядок. Применение метода истечения из капилляра для данного эксперимента даёт удовлетворительные результаты только в случае, если высота столба превышает 0.15 м.

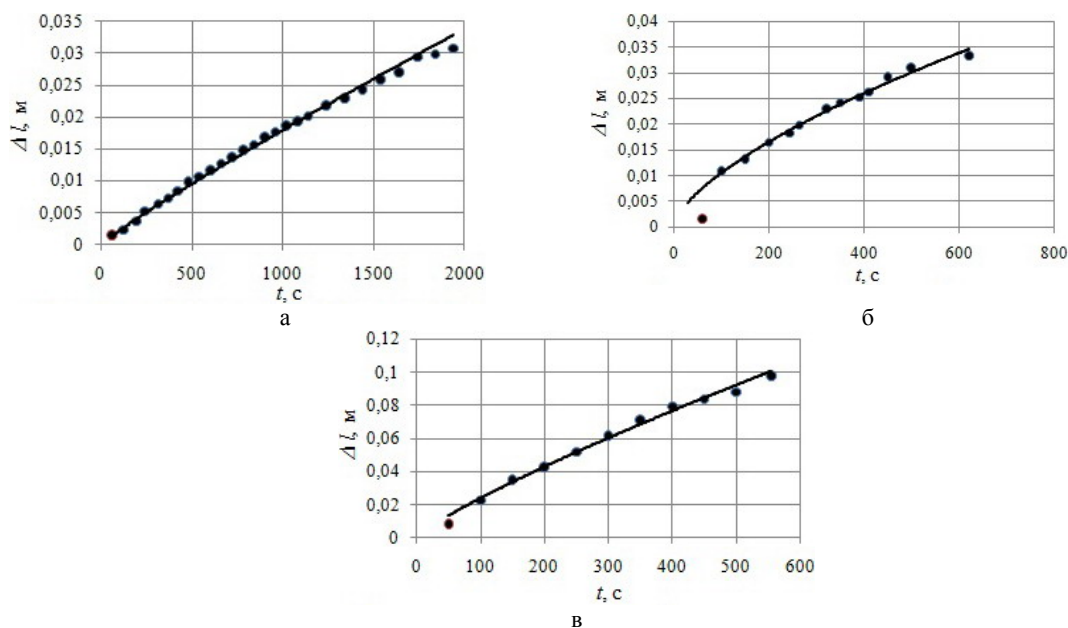


Рис. 3. Зависимость положения нижней точки расплава от времени при температуре и вязкости расплава: а) $T = 582$ К, $\eta_1 = 13900$ Па·с; б) $T = 593$ К, $\eta_1 = 5500$ Па·с; в) $T = 619$ К, $\eta_1 = 700$ Па·с

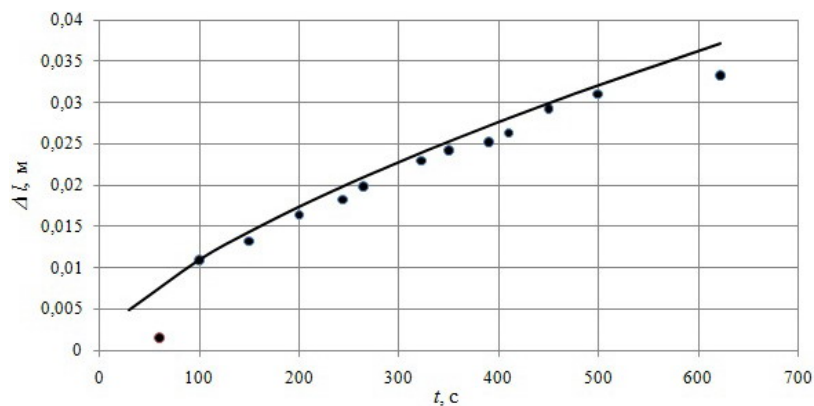


Рис. 4. Зависимость положения нижней точки расплава от времени при температуре $T = 593$ К, вязкость расплава $\eta_1 = 5000$ Па·с

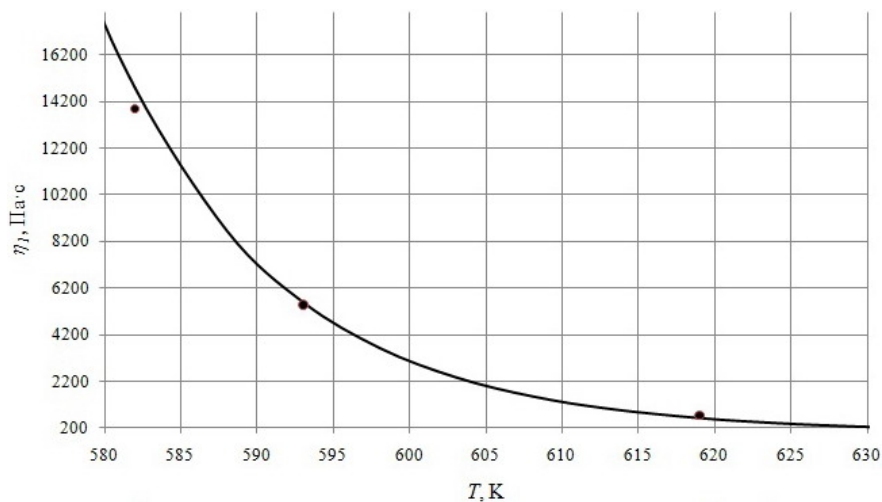


Рис. 5. Результаты определения вязкости стекла для расплава стекла $As_{0,377}S_{0,623}$ в сравнении с результатами [4]

Таблица

Температура (К)	Вязкость I, Па·с	Вязкость II, Па·с	Вязкость III, Па·с
582	14 753	13 900	29 500
593	5 612	5 500	8 000
619	655	700	1 600

Обеспечение высоты столба жидкости, значительно превышающей диаметр трубки, для расплавов, обладающих большой вязкостью, приводит к ощутимому усложнению эксперимента из-за резкого увеличения времени прохождения расплавом требуемого расстояния, а также сложности обеспечения однородного температурного поля по всей протяженности столба жидкости.

Выводы

1. Разработана расчётно-экспериментальная методика, позволяющая определять вязкость расплава в интервале значений 10^2 – 10^7 Па·с без внесения изменений в экспериментальную установку.

2. Проведена проверка методики на расплаве сульфидно-мышьякового стекла $As_{0,377}S_{0,623}$. Относительная погрешность результатов, полученных предлагаемым методом и методом вдавливания индентора [4], составляет 2–7%.

3. Применение разработанной методики целесообразно для определения вязкости расплавов стёкол различного состава в интервале температур, являющемся рабочим при их технологической переработке.

Список литературы

1. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
2. Чурбанов М.Ф., Шапошников Р.М., Скрипачёв И.В., Снопатин Г.Е. Особенности течения расплава селенида мышьяка в цилиндрическом канале // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 88–93.
3. Андерсон Д., Таннехил Дж., Плетчер Р. Вычислительная гидромеханика и теплообмен: В 2-х т.: Пер. с англ. М.: Мир, 1990.
4. Немилов С.В. Вязкость и упругие свойства расплавов и стёкол системы As–S и их валентная структура // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 4. С. 398–409.
5. Снопатин Г.Е., Матвеева М.Ю., Чурбанов М.Ф. и др. Изменение состава стеклообразующих расплавов системы As–S при вакуумной перегонке // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 2. С. 246–249.
6. Снопатин Г.Е., Матвеева М.Ю., Буцын Г.Г. и др. Влияние примеси диоксида серы на оптическую прозрачность стекла As_2S_3 // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 12. С. 1516–1520.
7. Виноградова Г.З., Дембовский С.А., Кузьмина Т.Н., Чернов А.П. Вязкость и структура стёкол системы сера–мышьяк // Журнал неорганической химии. 1967. Т. XII. Вып. 12. С. 3240–3247.

AN EXPERIMENTAL-COMPUTATIONAL TECHNIQUE FOR DETERMINING MELT VISCOSITY

L.V. Shabarova, S.V. Smetanin, G.E. Snopatin, V.A. Shaposhnikov

The viscosity of glass-forming melts is one of the main rheological parameters of glass-melting technology. An experimental-computational technique for determining melt viscosity is presented, which is based on the combined use of physical and numerical experiments, together with the results of testing this technique for the arsenic sulfide glass melt.

Keywords: viscosity, media interface, flow pattern, computer experiment, physical experiment.