

НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова»

УДК 669.01:53.03

На правах рукописи

БЕКБАЕВА ЛӘЗЗӘТ АҚЫЛБАЙҚЫЗЫ

**Развитие кластерно-ассоциатной теории жидкости применительно
к вязкости расплавов сложных неорганических веществ
и металлических сплавов**

8D072 – Производственные и обрабатывающие отрасли
8D07203 – Metallurgy

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
доктор технических наук,
профессор
А.М. Макашева

доктор технических наук,
профессор
С.В. Мамяченков
(Россия, УрФ им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина)

Республика Казахстан
Караганда, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ СЛОЖНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ.....	11
1.1 Поиск литературных источников и анализ существующих моделей вязкости расплавов сложных неорганических соединений и металлических сплавов и ее зависимости от температуры.....	11
1.2 Концепция хаотизированных частиц как основа кластерно-ассоциатной теории вязкости и текучести.....	31
1.3 Выводы и постановка задач исследований.....	40
2. РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ И ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ УЧЕТА ВКЛАДОВ КРИСТАЛЛОПОДВИЖНЫХ, ЖИДКОПОДВИЖНЫХ И ПАРПОДВИЖНЫХ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ВИРТУАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ПРИМЕНительно К РАСПЛАВАМ СЛОЖНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ.....	42
2.1 Обоснование вероятностного определения виртуальности образования и существования кластеров твердой фазы в жидкости как материального субстрата ее вязкости.....	42
2.1.1 Основной метод для разработки концепции хаотизированных частиц.....	42
2.1.2 Концепция хаотизированных частиц как основа кластерно-ассоциатной теории вязкости и текучести.....	43
2.1.3 Обоснование существования кластеров твердой фазы в жидкости как материального субстрата ее вязкости.....	48
2.2 Обоснование количественного выражения виртуальности образования и существования кластеров твердой фазы в жидкости как материального субстрата ее вязкости.....	55
2.2.1 Расчет количественного выражения кластеров в жидкости, формирующихся из кристаллоподвижных частиц.....	55
2.2.2 Связь динамической вязкости металлов с содержанием в них кластеров.....	57
2.3 Разработка температурных зависимостей вязкости применительно к расплавам сложных неорганических веществ в рамках кластерно-ассоциатной теории.....	64
2.4 Разработка температурных зависимостей вязкости применительно к расплавам металлических сплавов.....	65
2.5 Выводы.....	67
3. ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ В КОМБИНАЦИИ С УРАВНЕНИЕМ ФРЕНКЕЛЯ	

ДЛЯ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ СЛОЖНЫХ (ТРЕХ- И БОЛЕЕ АТОМНЫХ) НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	69
3.1 Поиск экспериментальных и справочных данных по вязкости расплавов сложных (трех- и более атомных) неорганических соединений.....	69
3.2 Проверка адекватности найденных данных для разработки температурных зависимостей вязкости для сложных (трех- и более атомных) неорганических соединений.....	72
3.2.1 Хлориды металлов.....	72
3.2.2 Бромиды металлов.....	78
3.2.3 Иодиды металлов.....	83
3.2.4 Карбонаты металлов.....	86
3.2.5 Нитриты металлов.....	90
3.2.6 Нитраты металлов.....	92
3.2.7 Оксиды металлов.....	95
3.2.8 Сплавы металлов.....	98
3.3 Данные по кластерно-ассоциатной и френкелевской моделям.....	109
3.4 Выводы.....	116
4 ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ.....	117
4.1 Взаимосвязь температурной зависимости вязкости сплава Cu-Sn с их фазовой диаграммой состояния.....	117
4.2 Проверка адекватности найденных данных для разработки температурных зависимостей вязкости для расплавов металлических сплавов на основе их фазовых диаграмм состояния.....	118
4.2.1 Анализ отклонений изотерм вязкости сплава Cu-Sn.....	125
4.3 Выводы.....	134
5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ ВЯЗКОСТИ НА ШЛАКОВОЙ СИСТЕМЕ $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$.....	135
5.1 Выбор шлаковой системы.....	135
5.2 Экспериментальная часть исследования вязкости.....	137
5.3 Анализ результатов расчетов.....	138
5.4 Выводы.....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	144
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Согласованные зависимости динамической вязкости неорганических соединений в жидком состоянии.....	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Согласованные зависимости динамической вязкости металлических сплавов.....	172

ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс.....	176
ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Свидетельство об авторском праве	179

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ХМИ им. Ж. Абишева	– Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
НАО «КарТУ имени Абылкаса Сагинова	– НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова
УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина	– Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
crystal-mobile (<i>crm</i>)	– кристаллоподвижные частицы
liquid-mobile (<i>lgm</i>)	– жидкоподвижные частицы
vapor-mobile (<i>vm</i>)	– пароподвижные частицы
T_m	– температура плавления
T_b	– температура кипения
$T_{кр}$	– температура кристаллизации шлаков
0,618:0,382	– пропорция золотого сечения
N_A	– число Авогадро
η_n	– реперная точка динамической вязкости при температуре T_n (К)
a	– степень ассоциации кластеров
b	– мера понижения степени ассоциации кластеров

Размерности физических величин, приведенных в настоящей диссертации, взяты в соответствии с ГОСТ 8.417-81 «Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин».

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Необходимость исследования свойств веществ определяется как растущими потребностями техники, так и научным значением получаемых результатов. В этом смысле изучение свойств расплавов неорганических соединений, находящих все большее применение в современной технике, представляет значительный интерес. От физической природы различных неорганических соединений зависят особенности их исследования, как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. За последние годы было проведено много исследований физико-химических и тепловых свойств расплавов неорганических соединений. Наряду с такими свойствами, как плотность, теплопроводность, теплоемкость, упругость насыщенного пара и т.д., первостепенное значение имеет и вязкость как параметр, определяющий гидродинамику и теплопередающие характеристики системы. Подробное и тщательное исследование вязкости расплавов сложных неорганических соединений и металлических сплавов представляет научный и практический интерес, так как именно вязкость является структурно-чувствительной характеристикой жидкости, которая позволяет оценить силы взаимодействия между частицами.

В настоящее время многие исследователи, изучая жидкое состояние, расплавы и сплавы, предпочитают использовать модели, основанные на концепции квазикристаллического описания. Это означает, что структура жидкости моделируется на основе реальных взаимодействий между частицами, которые проявляются в кристаллическом теле. Данный способ основан на единстве конденсированного состояния вещества и сил притяжения между частицами, которые действуют до и после точки плавления.

Методы расчета вязкости расплавов являются важным инструментом для понимания и изучения свойств этих веществ. Они основаны на различных модельных теориях, таких как дифракционные исследования, псевдопотенциальная теория, статистическая геометрия многогранников Вороного и т.п. Благодаря этим методам удалось собрать огромное количество экспериментальных данных о свойствах и структуре жидких металлов. Но, несмотря на значительный прогресс в этой области, все эти модели имеют свои ограничения и приближения, а также работают только в узком диапазоне температур. Это приводит к тому, что данные о вязкости, полученные различными методами, могут значительно отличаться друг от друга (иногда более чем на порядок).

В связи с этим возникает необходимость в разработке альтернативных подходов к пониманию вязкости расплавов и более точно определять эту характеристику при различных условиях, применяя новые данные в различных металлургических процессах.

Данная диссертационная работа является продолжением развития концепции хаотизированных частиц, предложенной и обоснованной сотрудниками Химико-металлургического института им. Ж. Абишева и

предназначена для его существенного дополнения и развития, поскольку относится к проблеме фундаментального обоснования теории строения и свойств расплавов и жидкого состояния в целом.

Цель работы – модификация кластерно-ассоциатной теории жидкого состояния вещества применительно к расплавам неорганических веществ и металлических сплавов для описания и прогноза температурных зависимостей их вязкости.

Объект исследования: Справочные экспериментальные и сглаженные данные по вязкости расплавов неорганических соединений и металлических сплавов.

Предмет исследования: Температурная зависимость динамической вязкости расплавов сложных неорганических соединений и металлических сплавов.

Задачи исследования. В соответствии с указанной целью в диссертации решены следующие задачи:

1. Анализ современного состояния направления по строению и свойствам расплавов и жидкого состояния в целом. Анализ основных существующих расчетных зависимостей вязкости от температуры, выявление характера их приближения и источников ошибок.

2. Обосновать вероятностное определение и количественное выражение виртуальности образования и существования кластеров твердой фазы в жидкости как материального субстрата ее вязкости.

3. Применить кластерно-ассоциатную модель жидкости в комбинации с уравнением Френкеля для выражения температурной зависимости вязкости расплавов сложных (трех- и более атомных) неорганических веществ.

4. Применить кластерно-ассоциатную модель жидкости для выражения температурной зависимости вязкости металлических сплавов на основе их фазовых диаграмм состояния.

Научная новизна:

– использование единого показателя (степени агрегации и ассоциации кластеров) для создания обобщенной полуэмпирической модели вязкости применительно к расплавам неорганических соединений и металлическим сплавам;

– определение энергии активации вязкого течения для сложных неорганических соединений и металлических сплавов на основе модификации уравнения Френкеля;

– обоснование существования кластеров твердой фазы в жидкости и количественного выражения виртуальности образования кластеров из кристаллоподвижных частиц как материальной консистенции вязкости;

– впервые выявлена закономерная связь степени ассоциации кластеров с изменением периода системы элементов Д.И. Менделеева для сложных неорганических соединений, что в первом приближении подтверждает функциональный характер новой кластерно-ассоциатной модели.

Планируемые исследования характеризуются принципиальной новизной ввиду того, что жидкое состояние ранее рассматривалось только в рамках структурного подхода. Диссертационная работа целиком основана на раскрытии природы жидкого состояния через бесструктурную, хаотизированную составляющую вещества, которая раньше рассматривалась только как помеха структурной определенности жидкости. Новый подход позволил впервые разработать полностью согласованные характеристики вязкого состояния жидкости сложных веществ в полном диапазоне этого состояния.

Практическая ценность работы.

Изучение вязкости в металлургии имеет важную практическую значимость, поскольку позволяет более точно управлять процессами плавки, литья и рафинирования металлов. Знание вязкости расплавов позволяет прогнозировать их текучесть, обеспечить равномерное заполнение форм, повысить качество отливок и снизить количество брака. Кроме того, контроль вязкости шлаков и расплавов способствует более эффективному удалению примесей и улучшению теплообмена в плавильных агрегатах. Всё это напрямую отражается на стабильности производства, экономичности процессов и свойствах конечной продукции.

С практической точки зрения данные о вязкости имеют принципиальное значение при проектировании и оптимизации металлургических процессов. В процессах литья вязкость расплава определяет его жидкотекучесть, способность заполнять форму сложной конфигурации, формирование поверхностного слоя и вероятность образования дефектов, таких как усадочные раковины и газовая пористость. Недостаточный учет вязкостных характеристик может привести к неравномерному заполнению литейной формы и ухудшению качества отливок. В металлургических агрегатах (доменных, мартеновских, электрических печах) вязкость расплава влияет на процессы тепло- и массообмена, интенсивность перемешивания, скорость растворения легирующих элементов и эффективность рафинирования. Например, изменение вязкости шлака или металлического расплава существенно сказывается на кинетике химических реакций и разделения фаз «металл-шлак».

Практическая ценность работы заключается в разработке обобщенной полуэмпирической модели вязкости расплавов сложных неорганических веществ, металлических сплавов и шлаковых систем, основанной на концепции хаотизированных частиц. В новой кластерно-ассоциатной модели используются новые параметры – степень ассоциации кластеров и степень агрегации ассоциатов. Полученные результаты позволяют проводить расчет вязкости расплавов в широком температурном интервале, включая область, близкую к температуре кипения, что существенно расширяет возможности прогнозирования их технологических свойств. Предложенный подход может быть использован при оптимизации процессов плавки, литья и рафинирования,

а также при выборе рациональных технологических режимов металлургических агрегатов.

Установлена возможность использования ограниченного числа экспериментальных реперных точек для прогнозирования поведения расплавов во всем температурном диапазоне. На примере сплавов (в том числе системы Cu-Sn и Cu-Al) установлена количественная взаимосвязь между положением линии ликвидуса и долей кластеров в расплаве, что позволяет использовать фазовые диаграммы для расчета вязкостных характеристик и прогнозирования технологических свойств сплавов. Разработанная кластерно-ассоциатная модель уточнена с учетом термодинамических параметров (теплоты смешения и плавления компонентов), что позволило получить адекватное математическое описание вязкости на основе минимального набора исходных данных. Экспериментальная проверка новой модели на шлаковых системах (в том числе CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-MnO) показала высокую степень согласования расчетных и экспериментальных данных, что подтверждает возможность ее применения при моделировании реальных металлургических процессов. Полученные значения энергии активации вязкого течения позволяют использовать разработанный подход для количественной оценки кинетических параметров жидкофазных процессов.

Авторами концепции хаотизированных частиц в работе [1] были даны новые трактовки плавкости и пластичности металлов с обоснованием оптимальной зоны пластичности и температуры Бочвара-Таммана. Это позволило определить энергетический КПД прокатных станов и на основе кластерно-ассоциатной модели вязкости меди обеспечить получение медной катанки высшего качества в Жезказганском горно-металлургическом комбинате.

Результаты работы внедрены в учебный процесс и используются при преподавании дисциплины «Новые подходы к оценке прочности материалов», что способствует повышению качества подготовки специалистов в области металлургии.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование количественного выражения виртуальности образования и существования кластеров твердой фазы в жидкости как составляющих консистенцию вязкости;
- разработка теории вязкости и текучести расплавов на основе учета вкладов кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных хаотизированных виртуальных частиц применительно к расплавам сложных неорганических веществ и металлических сплавов;
- кластерно-ассоциатные модели жидкости в комбинации с уравнением Френкеля для выражения температурной зависимости вязкости расплавов сложных (трех- и более атомных) неорганических веществ;
- обоснование взаимосвязи температурной зависимости вязкости сплава с их фазовой диаграммой состояния (на примере Cu-Sn);

– данные по энергии активации вязкого течения для сложных неорганических соединений и металлических сплавов на основе модификации уравнения Френкеля применительно к динамической вязкости.

Место выполнения научно-исследовательской работы: Карагандинский технический университет им. Абылкаса Сагинова (кафедра МНМ), Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева.

Выполнение диссертационной работы связано с реализацией грантового проекта ИРН АР05130844 (2018-2020 гг.) «Разработать теорию вязкости и текучести расплавов на основе учета вкладов кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных хаотизированных виртуальных частиц применительно к расплавам неорганических веществ и металлическим сплавам». Диссертационное исследование является логическим продолжением данного проекта, в рамках которого были получены научные результаты, послужившие основой для дальнейшего развития исследований и разработки кластерно-ассоциатной модели вязкости расплавов сложных неорганических веществ и металлических сплавов.

Апробация и внедрение результатов исследования.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова» при изучении дисциплины «Новые подходы к оценке прочности материалов» образовательной программы 7М07102 «Материаловедение и технология новых материалов», что подтверждается актом внедрения в учебный процесс (Приложение В).

Основные научные результаты диссертационной работы представлены в 17 публикациях в отечественных и зарубежных научных изданиях, в том числе:

- две статьи в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science: Non-Ferrous Metals (Российская Федерация, процентиль 41 в базе Scopus) и Heat Transfer (США, процентиль 82 в базе Scopus, Q2 по JCR Category базы данных Web of Science);
- шесть статей в научных изданиях, входящих в перечень изданий, рекомендованных КОКШВО МНВО РК – «Engineering Journal of Satbayev University» №2, «Bulletin of the Karaganda University» №4 (104), «Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syra» №2, «Bulletin of the Karaganda University» №4 (108), «Труды Университета» №3 (88) и «Наука и техника Казахстана» №4;
- 1 охранный документ на объект интеллектуальной собственности: свидетельство об авторском праве № 59694 (Приложение Г);
- также результаты исследований были представлены автором в восьми докладах на отечественных и международных научно-практических конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, основной части, состоящей из 5 разделов, заключения и приложений. Объем диссертации составляет 166 страниц машинописного текста, работа содержит 29 рисунка, 39 таблицы, список использованных источников, включающий 292 наименований.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ СЛОЖНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

1.1 Поиск литературных источников и анализ существующих моделей вязкости расплавов сложных неорганических соединений и металлических сплавов и ее зависимости от температуры

Жидкое состояние является наиболее сложным для теоретического описания физико-химических свойств трех состояний вещества. В структуре жидкости пространственное расположение атомов формируется не в свободном состоянии, как в газе, но и не как в кристалле. Как следствие, свойства жидкости могут приближаться к газу, близкому к его точке кипения, или твердому веществу, близкому к его температуре плавления.

Вязкость, одна из основных характеристик жидкости, не может быть скрупулезно выражена теоретически на основе различных факторов, которые учитывают прочность связывания частиц, то есть структурных факторов.

Ньютон является автором простого опыта, который позволяет определить силу вязкого трения F_{mp} , а также исследовать ее зависимость от свойств среды и условий движения тела в ней. Ньютон установил, что сила вязкого трения в слое среды, пропорциональна его площади S , скорости движения верхней границы слоя относительно его нижней границы U и обратно пропорциональна толщине слоя d (расстоянию между верхней и нижней границами слоя) [2]:

$$F_{mp} = -\eta \frac{US}{d}, \quad (1.1)$$

где η - коэффициент динамической вязкости.

Жидкое состояние является промежуточным между твердым кристаллическим и газообразным и сочетает в себе некоторые черты обоих состояний [3].

Твердые тела обладают определенной, хотя и очень низкой текучестью, которая выражается способностью к пластической деформации под действием высокого напряжения сдвига, а жидкости - склонностью к сдвигу. Свойства жидких тел в значительной степени сохраняются после кристаллизации. Поэтому жидкое состояние тел требует особого внимания, которое в данной работе уделяется при рассмотрении и испытании расплавов неорганических соединений и металлических сплавов.

Жидкость может считаться реальным газом только в том случае, если (жидкость) достигает высоких температур, близких к критическим и относительно низких давлений, то есть имеет относительно низкую плотность по сравнению с таковой твердого тела при низких температурах.

Если жидкость находится в диапазоне высоких температур, при приложении высокого давления частицы жидкости принимают кристаллическое состояние. Это очень любопытное явление, поскольку изменение только одного фактора может привести к изменению всей системы.

Жидкости занимают промежуточное положение, если учитывать природу расположения частиц. Долгое время в физике преобладало мнение, что жидкости ближе к газам, а не к твердым телам. Частично это можно объяснить успехом теории Ван-дер-Ваальса, которая позволила объяснить некоторые свойства жидкостей на основе концепции фундаментальной непрерывности между газообразным и жидким состояниями.

Следует отметить, что промежуточное положение жидкостей обусловлено особой сложностью их свойств. Поэтому теория жидкого состояния менее развита, чем теория кристаллического или газообразного состояний.

Согласно двухструктурной теории плавления для жидких металлов можно представить, что каждый атом остается в состоянии 1, которое характеризуется меньшей энергией и меньшим объемом, и пусть будет состояние 2, которое характеризуется более высокой температурой и большим объемом.

Меньший объем соответствует структуре твердого состояния, а больший V – структуре с равным числом атомов и дефектов, тогда объем структуры в состоянии 2 можно записать как

$$V_2 = V_1 + N_{vV}, \quad (1.2)$$

где vV – объем одного дефекта, а N – общее число молекул на сторонах кристаллической решетки [4].

Анализ экспериментальных данных и соответствующих теоретических представлений о поведении вязкости для веществ в твердом и жидком состояниях показывает, что расчеты вязкости из первых принципов достаточно сложны и могут быть выполнены только для простых систем, таких как газ, в предположении состоящий из сфер низкой твердости и плотности. Поэтому для описания реальных веществ, как правило, используют несколько эмпирических моделей. Ниже приводится краткое описание наиболее популярных моделей поведения вязкости.

Следует отметить, что вязкость η и коэффициент диффузии D , определяющие атомные свойства веществ, в частности тепло- и массоперенос, кинетику процесса кристаллизации и рекристаллизации, связаны между собой соотношениями Стокса-Эйнштейна:

$$D_{\eta} = \frac{kT}{L}, \quad (1.3)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; L – слабо меняющийся коэффициент порядка диффузионной длины ($L = 2\pi a$); a – эффективный диаметр атома [5].

По Максвеллу [6], коэффициент вязкости η представляет собой произведение модуля упругости ε и времени τ , которое названо временем релаксации упругих сил:

$$\eta = \varepsilon \cdot \tau. \quad (1.4)$$

Он является величиной, пропорциональной динамической вязкости Ньютона.

А.И. Бачинский считает, что вязкость любой жидкости зависит от ее объема, она представляет собой функцию только объема и поэтому не зависит ни от давления, ни от температуры, если они не влияют на объем. Его формула для значения вязкости жидкостей, выраженная через удельный объем:

$$\eta = \frac{C}{v - w}, \quad (1.5)$$

содержит, кроме объема v , только константы: C – значение вязкости при свободном объеме $(v - w)$, равном 1 см^3 , и w – предельное значение удельного объема жидкости или ее предельный объем. Под свободным объемом понимается разность между объемом, который они занимали бы при самой плотной упаковке.

Теории вязкости жидкости Френкеля [7] и Андраде основаны на представлениях о близости жидкого состояния к твердому.

Я.И. Френкель полагает, что элементарный процесс вязкого течения состоит из самопроизвольного перемещения частиц из одного временного положения равновесия в другое. Исходя из этих представлений, он впервые в 1926 г. [7] теоретически вывел экспоненциальную формулу вязкости:

$$\eta = B e^{\frac{E_\eta}{RT}}, \quad (1.6)$$

где B и E_η – постоянные (B иногда рассматривают как функцию температуры); e – основание натуральных логарифмов; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Я.И. Френкель устранил кажущееся противоречие между жидким и твердым состояниями при температурах, не слишком далеких от точки плавления или кристаллизации. Он открыл элементы твердости и порядка в жидкостях, с одной стороны, и элементы текучести и беспорядка в твердых телах, с другой стороны.

В работе [8] проведены экспериментальные исследования влияния на температурную зависимость вязкости многокомпонентных жидкостей. При этом была проведена ультразвуковая обработка. Полученные экспериментальные результаты позволили определить температурные зависимости вязкостей исследованных образцов, которые соответствуют уравнению Френкеля-Андраде.

Исследователи [9] изучили влияние внешних воздействий на изменение структуры и свойств, расширив диапазон проверяемых свойств химических элементов, диапазоны температур и давлений, в которых анализируются их свойства, а также свойства сплавов и соединений для увеличения областей их применения.

В [10] температура кристаллизации и вязкость системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{OCaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ были исследованы с помощью ДТА и ротационного вискозиметра соответственно. Было изучено влияние $w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$, $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, $w(\text{CaF}_2)$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $w(\text{MgO})$ на температуру кристаллизации и вязкость, а также составлены уравнения регрессии зависимостей. С помощью этих уравнений регрессии можно прогнозировать температуру кристаллизации и вязкостные характеристики системы формовочного порошка. Показано, что химический состав определяет скорость зарождения и роста кристаллов в расплавленном шлаке, изменяя его вязкость. Температура кристаллизации расплавленного шлака повышается с уменьшением его вязкости. Добавление только большего количества MgO может одновременно снизить температуру кристаллизации и вязкость шлаковой системы.

Авторами [11] проведены крупномасштабные численные эксперименты по определению вязкости жидкого железа, для которых нет зависимости от числа частиц. Ими показано, что в литературе практически нет информации о влиянии внутренних параметров моделирования: термостата, шага интегрирования. Исследователи считают важным рассмотреть эти вопросы и необходимые зависимости в дальнейшем.

Авторы [12] исследовали влияние углерода на кинематическую вязкость и переохлаждение расплавов $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_{15}\text{C}_x$ $x=10\text{-}17\text{ ат.}\%$. Показано, что зависимость вязкости расплава от концентрации при эвтектической концентрации (14 ат. % C) имеет максимум из-за изменения характера межатомных взаимодействий в расплаве в этом диапазоне концентраций. Переохлаждение исследуемых расплавов в условиях охлаждения от $1600\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ изменяется в диапазоне от $8\text{ }^\circ\text{C}$ до $80\text{ }^\circ\text{C}$. При этом на концентрационной зависимости переохлаждения наблюдается минимум эвтектический состав. Точного объяснения такому поведению вязкости расплава при эвтектической концентрации углерода не дано.

В статье [13] исследованы температурные зависимости кинематической вязкости расплавов $(\text{Fe}_{0,75}\text{V}_{0,14}\text{Si}_{0,11})_{100-x}\text{Ta}_x$ ($x=0\text{-}4$). Установлено, что при измерении температурных зависимостей вязкости необходимо учитывать процессы до растворения тугоплавкого химического соединения FeTaV ,

которые происходят при температурах выше температуры плавления в сплавах с концентрацией Ta от 1 до 4 ат.%. Равновесные политермы вязкости расплавов $(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,14}\text{Si}_{0,11})_{100-x}\text{Ta}_x$ с концентрацией Ta до 2 ат. % характеризуются монотонными зависимостями аррениусовского типа. Энергия активации вязкого течения в зависимости от состава сплава изменяется от 45 до 50 кДж/моль.

Методом крутильных колебаний [14] изучены температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов системы Co-B с содержанием бора до 50 ат. %. Исследования проводились на автоматизированной установке в защитной атмосфере гелия в тиглях из Al_2O_3 . Температурные зависимости вязкости измеряли в режиме нагрева от точки плавления до 1700 °С и последующего охлаждения. Ранее на примере расплавов этой системы [15-16] было показано существенное влияние поверхности расплава на результаты измерения вязкости. На поверхности расплава может образовываться вязкая пленка, которая действует как вторая торцевая поверхность трения. Наблюдать наличие такой пленки в процессе эксперимента практически невозможно, поэтому при обработке экспериментальных данных выбор граничных условий на поверхности расплава неоднозначен. Несоблюдение возможности образования пленки и ее изменения во время эксперимента при расчете вязкости может привести к неправильным абсолютным значениям вязкости и аномалиям как функции температуры. Поэтому измерения проводились с крышкой на поверхности расплава. Конструкция крышки [16] позволяет ему плотно прилегать к поверхности плавления и перемещаться вместе с тиглем при возникновении крутильных колебаний.

Проведено исследование [17] влияния условий эксперимента на результаты измерения вязкости жидких сплавов системы Co-B методом крутильных колебаний. Возможность появления в зависимости от температуры декремента затухания свободных крутильных колебаний плавильного тигля, характеристик, связанных с пленочными эффектами и явлениями смачивания. Определены условия эксперимента, исключаяющие влияние этих эффектов. Получены температурные зависимости вязкости жидких сплавов Co-B и Co-Si с содержанием второго элемента 11, 19 и 25 ат. %.

Так как вязкость является структурно-чувствительным свойством жидких сплавов, то изучение концентрационных зависимостей температуры и вязкости [18] часто используется как косвенный метод изучения характеристик структурного состояния расплава. По [18] система Co-Si является основой для производства магнитомягких аморфных сплавов, поэтому данных о ее физико-химических свойствах в жидком состоянии мало. В данной работе авторы исследовали температурную зависимость вязкости расплавов системы Co-Si с содержанием кремния от 33,3 до 54 ат. %.

Важным физико-химическим свойством по [19] является вязкость, необходимая для развития большинства металлургических свойств,

связанных с прохождением через жидкую фазу. В работе исследована вязкость расплавов системы Co-B, которая лежит в основе производства магнитомягких аморфных сплавов.

Интересны экспериментальные исследования теплофизических свойств хладагентов [20], содержащих жидкие тяжелые металлы, включая Bi, Pb и их эвтектические сплавы, а также разработка на их основе рекомендуемых справочных данных представляет большое внимание для разработчиков быстрых реакторов роста. Одним из наиболее важных и информативных свойств является кинематическая вязкость. Значения вязкости определяют характер течения жидкости по трубкам теплообменника. Кроме того, испытание на вязкость в широком диапазоне температур полезно для расчета коэффициента запаса прочности токопроводящих систем в критических и аварийных ситуациях.

Проведен анализ результатов исследований температурных зависимостей кинематической вязкости, электросопротивления, поверхностного натяжения и плотности жидких сталей и сплавов при нагреве и последующем охлаждении [21]. Авторами выявлены характерные особенности, которые послужили основой для систематизации политерм физических свойств сталей и сплавов. Обнаружено, что при нагревании до определенных критических температур происходят изменения в структуре расплава. В результате охлаждающие политермы принимают иную форму, более близкую к классическим законам равновесия и не совпадают с нагревом. Ветвление температурных зависимостей физических свойств или политермального гистерезиса необратимо только при нагревании до температур не ниже критической. В противном случае, возможно частичное или полное возвращение к исходной структуре сплава, что влияет на величину политермального гистерезиса. Величина гистерезиса, наряду с данными о свойствах, является качественной характеристикой отклонений структуры расплава от равновесного и микрогомогенного состояния. При этом равномерность распределения атомов легирующих элементов по микрогруппам или кластерам свидетельствует о равновесии структуры, а равномерность распределения различающихся по структуре кластеров по объему расплава отражает его структурную микрогомогенность.

В процессе изучения свойств многокомпонентных металлических материалов [21] было обнаружено, что после плавления изменение свойств расплава при изотермической выдержке является типичным изображением затухающих колебаний. При повышении температуры режим затухания приближается к апериодическому, и время релаксации уменьшается. Процессы, отвечающие за кинетику изотермических изменений свойств расплава, происходят на микроуровне. Неравновесный промышленный металл обычно содержит включения, унаследованные от исходных материалов в виде нерастворенных частиц графита в чугунах, ассоциаций и агрегатов, таких как карбиды, нитриды и т. д. Приведение такого расплава в

равновесие требует длительного времени, обычно превышающего время диффузионного движения атомов в областях неравновесия.

Авторы [21] считают, что сложный химически и структурно твердый металл, далее от равновесия получают образующийся расплав. В такой системе новые корреляции образуются и затухают более интенсивно. В этом случае происходят кооперативные процессы взаимодействия новых пространственных и временных структур с унаследованными от исходных материалов, что отражается в колебательных зависимостях свойств металлических отливок. Информация о состоянии расплава до затвердевания позволяет научно обосновать температурный и временной режимы литья стали и сплавов. Такая подготовка расплава влияет на его способность к переохлаждению, скорость кристаллизации, образование армирующих и эвтектических фаз, сегрегацию элементов, структуру дендритов и зональную структуру отливок и в целом, о качестве металлопродукции и эффективности производства.

Приведенные результаты в [22] измерения температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов системы Bi-Pb, проводились в диапазоне температур от ликвидуса до 1400 К. Характерной особенностью экспериментов было проведение в режиме нагрева после плавления и последующего охлаждения образца. Полученные экспериментально зависимости кинематической вязкости от температуры были использованы для расчета значений вязкости при фиксированных температурах, а также энергий активации вязкого течения. Особое внимание уделено расхождению кривых, полученных в режимах нагрева и охлаждения. Данная аномалия объясняется с точки зрения концепции метастабильной микрогетерогенности исследуемых отливок.

Авторами показано, что свойства [23] политерм многокомпонентных расплавов значительно отличаются от политерм чистых металлов. Они почти никогда не бывают монотонными, а тем более линейными. Для каждой марки сплава (стали) температурные зависимости имеют собственный характерный вид, который определяется составом, исходными материалами, применяемыми при их производстве, а также спецификой производства. Впервые в условиях АО «Выксунский металлургический завод» проведена экспериментальная работа по исследованию физических свойств и структуры трубных сталей вблизи фазового перехода. Исследованы температурные зависимости структурно-чувствительных свойств жидких сплавов на основе железа. На политерме нагрева выявлены особые точки и участки. Все построенные политермы характеризуются несовпадением ветвей нагрева и охлаждения (гистерезисом), что свидетельствует о неравновесности строения образцов после их расплавления. Нагрев системы до температур $t_{ан}$ обеспечивает наличие стабильного гистерезиса и свидетельствует о многоэтапном переходе ее в состояние равновесия. Получены новые экспериментальные данные о физических свойствах углеродистых расплавов на основе промышленных трубных марок стали (сталь марки 22ГЮ),

произведенных в электродуговых печах. Изучено влияние шихтовых материалов на физические свойства расплавов. Измерены кинематическая вязкость и поверхностное натяжение промышленных расплавов трубных марок на основе железа в диапазоне температур от ликвидуса с превышением на 100-200 °С. Построены и приведены для наглядного сравнения политермы, полученные при измерении кинематической вязкости и поверхностного натяжения на образцах двух плавов, с применением различных видов шихтовых материалов.

Для проверки полученных результатов [23] дополнительно проанализировано еще 20 образцов от реальных плавов, выплавленных в соответствии с текущими заказами в литейно-прокатном комплексе. На основании полученных экспериментальных данных выработаны следующие рекомендации: максимальный нагрев в печи ДСП до температуры 1670 °С, выдержка 5-10 мин для гомогенизации расплава, выпуск плавки из печи. Даны рекомендации по дальнейшей температурной подготовке расплавов трубных марок на основе железа. При этом особую важность приобретает вопрос стойкости огнеупорной футеровки сталеразливочных ковшей в связи с более высокими значениями температуры выпуска плавки из дуговой печи.

После многочисленных исследований авторами [24] показано, что единственным источником достаточно надежной информации о вязкости жидких металлов при различных температурах является эксперимент, аналитическое описание которого возможно с помощью приближенных статистических моделей или полуэмпирических моделей с двумя и более параметрами. Свойства жидких металлов получены в основном из экспериментальных исследований [24]. Однако с развитием науки возникла необходимость в новых альтернативных методах исследования свойств металлических расплавов.

В работе [25] проведено экспериментальное исследование влияния добавки Ga к сплавам Bi-Ga на плотность, поверхностное натяжение и вязкость. Теплофизические свойства системы Bi-Ga в жидком состоянии определялись методом разрядного тигля в диапазоне температур 573-823 К. Результаты эксперимента были сопоставлены с литературными данными и показали хорошую корреляцию изменений изучаемых свойств при добавлении Ga. Разделение в жидкости оказывает огромное влияние на изменения изучаемых свойств. Наблюдалось очень большое снижение величины поверхностного натяжения с добавлением содержания Bi.

Авторами [26] показана попытка построить точные модели плотности и вязкости для многокомпонентных жидких сплавов на основе метода машинного обучения (случайный лес и нейронная сеть) и обычных методов регрессии (линейные, Аррениуса и MYEGA). Модели были оптимизированы на основе очень большой и всеобъемлющей экспериментальной базы данных, которая состояла из 34 232 данных о плотности и 19 211 данных о вязкости в 50 элементах. В результате при моделировании плотности метод регрессии приводит к очень низкой ошибке тестирования, в то время как методы

случайного леса и нейронной сети страдают от переобучения. При моделировании вязкости модель случайного леса значительно страдает от переобучения; модель нейронной сети имеет относительно низкие общие ошибки обучения и тестирования, чем регрессионный метод, но область высокой вязкости совсем не приспособлена к изучению. Увеличение данных о высокой вязкости значительно улучшает недостаточное соответствие модели вязкости нейронной сети. Однако эта модель не имеет и не может иметь общего математического выражения и для каждого объекта она уникальна.

Согласно [27], жидкие металлы относятся к группе функциональных материалов, значение которых в последние годы возрастает. В этой работе [27] плотность, вязкость и поверхностное натяжение жидких сплавов Ga-Sn-Zn для композиций с соотношением Sn/Zn 3/1, 1/1 и 1/3 с добавками Ga были определены методом выгрузки из тигля. Была предпринята попытка описать вышеупомянутые свойства в зависимости от температуры и состава. Для вязкости были применены модели Мелвина-Хьюза, Козлова-Романова-Петрова, Сато, Шика и Гасиора, а для плотности - модели Брилло и Эгри и идеального раствора. Поверхностное натяжение бинарных жидких сплавов анализировалось в рамках Батлера и квазихимического приближения для регулярного раствора (QCA), в то время как для описания поверхностного натяжения тройных расплавов использовались модели Батлера, Тупа, Колера и Муджиану.

В работе [28] авторы обсуждают проблему образования кластерной дисперсии с высокой концентрацией ядер. Экспериментально было подтверждено, что при высокой начальной плотности зародышеобразования могут создаваться условия для получения дисперсии с высокими характеристиками однородности распределения кластеров по размерам. Результаты экспериментальных исследований и теоретические модели могут лечь в основу инженерных методов для расчета рабочих параметров процесса множественной агрегации и оптимизации процесса для получения высокооднородной нанодисперсии. В наших исследованиях на основе теории вероятности рассмотрено в самом общем виде распределение кластеров по размерам, которое оказалось неотъемлемой частью всей предложенной концепции хаотизированных частиц, выкладки которой приведены во второй главе.

Исследовано [29] осаждение из состояния покоя тяжелой твердой сферической частицы в несжимаемой вязкой жидкости в резервуаре с вибрирующим днищем. Учитывая силы Бассе, авторы находят решение задачи Коши для интегро-дифференциального линейного уравнения. Получено точное решение этой задачи и простые асимптотические формулы, а также проведен всесторонний анализ влияния силы Бассе на колебательные процессы и процессы осаждения частицы.

В работе [30] представлены результаты измерения зависимости динамической вязкости от температуры боратных сплавов, содержащих 0,5 и

1 мас.% оксидов Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , HO_2O_3 , Lu_2O_3 . Смеси готовились из химически чистых материалов и плавилась в печи Таммана в окислительной атмосфере. Кроме того, оксиды Gd_2O_3 и Dy_2O_3 были механически активированы в течение 1 и 3 минут в АГО-2С. Готовые смеси перемешивали в лабораторной центробежной мельнице FRITSCH в течение 5 мин. Вязкость этих сплавов измеряли с помощью вибровискозиметра.

Для суспензии покрытия на основе мела, талька и поливинилацетатного латекса авторами [31] определены эффективные энергии активации начального ньютоновского потока, а также энергии активации неньютоновского потока при постоянных значениях градиента скорости и напряжения сдвига. Авторы показывают, что скорость активационных процессов имеет решающее влияние на температурную зависимость вязкости, при ньютоновском течении в диапазоне температур, отличных от температуры стеклования полимерного компонента суспензии покрытия.

В статье [32] исследованы плотность, поверхностное натяжение, кинематическая и динамическая вязкость и магнитная восприимчивость сплавов железа и его сплавов с углеродом и никелем. В опыте использовалось железо с 39 удельными примесями 0,04794%. Сплавы железо-углерод и железо-никель получали плавкой в лабораторной вакуумной печи. На политерме плотности жидкого железа при температуре около 1690 °С и выше расположение экспериментальных точек меняется. Это связано с переходом структуры ближнего порядка веретена от о.ц.к.-подобной структуры к статистической структуре ближнего порядка. Концентрационная зависимость исследуемых структурно-чувствительных свойств бинарных сплавов описывается немонотонными кривыми [32]. Максимумы и минимумы на кривых четко коррелируют с фазовыми диаграммами Fe-C и Fe-Ni. По результатам собственных исследований и литературных данных построены возможные фазовые диаграммы сплавов Fe-C и Fe-Ni в области расплавленного состояния с идентификацией структур ближнего порядка. Показана связь технологических параметров выплавки стали со структурой ближнего порядка металлического расплава.

Большой вклад [32] в исследование строения и свойств жидкого состояния вещества, расплавов на основе железа внесли школы В.И. Данилова и А.В. Романовой, А.М. Самарина, Н.А. Ватолина, Б.А. Баума и Г.В. Тягунова, С.А. Иодковского и В.С. Дуба, П.П. Арсентьева, В.А. Григоряна, В.И. Явойского, И.А. Новохатского, С.И. Попеля и др.

В исследованиях коллективов Н.А. Ватолина и Э.А. Пастухова [33-34], П.В. Гельда и Б.А. Баума [35], проведённых дифракционными методами, установлено, что повышение температуры расплавленного железа до 1630-1680 °С приводит к почти скачкообразному увеличению кратчайших межатомных расстояний и изменению структуры ближнего порядка в жидком металле от о.ц.к.- к г.ц.к.-подобной. Результаты исследования А.В. Романовой [36] также свидетельствуют об изменении типа структуры ближнего порядка расплавленного железа: по их мнению, от о.ц.к.- к о.ц.т.-

подобной (объёмноцентрированной тетрагональной) при 1600 °С и искажённой гексагональной при 1650 °С.

В расплавах железа с углеродом существуют межатомные связи Fe-Fe и Fe-C, причём последние сильнее первых. Между атомами разнородных элементов с сильным межчастичным взаимодействием могут образовываться микрогруппировки (химические кластеры). По мнению Б.А. Баума, Г.В. Тягунова [37-38], атом углерода образует группировку с железом («примесный» кластер) типа Fe_xC . Размер кластера не превышает нескольких координационных сфер: радиус кластеров Fe_xC составляет 0,7 нм, в него входит ~ 500 атомов железа на один атом углерода.

С увеличением концентрации углерода возрастает и концентрация кластеров Fe_xC , которые начиная с некоторой концентрации углерода в расплаве (0,14-0,17 %), взаимодействуют не только с окружающими их атомами железа, но и друг с другом. Иначе говоря, происходит «перекрывание» группировок. Это предопределяет перестройку структуры ближнего порядка из о.ц.к.(δ)- в г.ц.к.(γ)-подобную, которая заканчивается, по-видимому, при концентрации углерода 0,3-0,4 %.

Накопление кластеров типа Fe_xC в расплаве не происходит бесследно. При высоких (> 2 %) концентрациях углерода в металле и умеренных температурах (не более 1450-1500 °С) не исключена возможность их разрушения и образования в расплавах пакетов (чешуек) графита. Об этом свидетельствует внешний вид капель чугуна (выплавленного в индукционной печи из стального лома с науглероживанием коксом), которые сформировались на подложке при измерении плотности и поверхностного натяжения методом большой капли [39]. После расплавления чугун представляет собой неравновесную систему: часть углерода находится в истинном растворе, а часть в виде включений графита, выходящих на поверхность капли.

Структура ближнего порядка расплавленной стали влияет на скорость протекания металлургических процессов, в частности, на скорость окисления углерода.

В [40] технологии производства марганцевых ферросплавов, как и в других металлургических процессах, на условия плавки оказывают влияние вязкость, электропроводность, плотность, поверхностное натяжение, температура плавления шлаков. Физические свойства шлаков зависят от их химического состава и, в первую очередь, от основности, показателем которой чаще всего служит отношение CaO/SiO_2 . Величина основности шихты и конечного шлака связана с активностью MnO в шлаке и влияет на степень восстановления марганца. Снижение основности отрицательно сказывается на восстановлении марганца и положительно на восстановлении кремния, а повышение основности – наоборот. По данным термодинамически-диаграммного анализа, наиболее благоприятные термодинамические условия восстановления марганца создаются в расплавах с основностью более 1,7, поскольку только в этом случае происходит полное

вытеснение оксида марганца из силикатов. Однако, при высокой основности шлаки становятся не технологичными из-за повышения температуры плавления и вязкости.

В этой связи решение поставленных в настоящей работе задач по исследованию физико-химических свойств оксидных расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$ и разработка на этой основе эффективных технологических процессов производства высокоуглеродистого ферромарганца являются актуальными.

В [40] изучено влияние оксида бора на физические свойства (вязкость, температура кристаллизации и электропроводность) марганцевых шлаков. Установлено, что натуральные высокоосновные шлаки производства углеродистого ферромарганца являются короткими, высокотемпературными, достигающими оптимальной (0,3-0,5 Па·с) вязкости (для выпуска из печи) при температурах выше 1500°C. Быстрая кристаллизация этих шлаков на выпуске является причиной запутывания в них корольков металла и повышенных его потерь. Найдено, что B_2O_3 эффективно снижает вязкость и температуру кристаллизации шлаков. Его присутствие позволяет расширить диапазон основности. Установлено, что с повышением основности электропроводность растет, так как основное влияние на проводимость изученных шлаков оказывает катион Ca^{2+} . Ввод B_2O_3 в шлаки ферромарганца сопровождается падением электропроводности. Связано это с обогащением расплава анионами BO_3^{3-} . Электропроводность борсодержащих шлаков при высоких основностях существенно не отличается от обычных шлаков и поэтому не прогнозируется изменение электрического режима плавки.

Авторами [41] методом симплексных решеток планирования эксперимента изучено влияние химического состава оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, содержащей 15 % Al_2O_3 и 8 % MgO на вязкость и температуру кристаллизации (здесь и далее указаны % (по массе)). Показано, что добавки оксида бора в шлаки изучаемой оксидной системы расширяют диапазон состава шлаков с низкой температурой кристаллизации и вязкостью. Шлаки основностью 2,0-3,0, содержащие 1-3 % B_2O_3 , характеризуются низкой (1400-1450 °C) температурой кристаллизации и обладают высокой текучестью. Вязкость таких шлаков при их нагреве до 1550 и 1600 °C не превышает 0,20 и 0,15 Па·с соответственно. Увеличение содержания B_2O_3 до 4-6 % в шлаках основностью 2,0-3,0 сопровождается снижением температуры кристаллизации до 1350-1425 °C с сохранением низкой (не более 0,15 Па·с) вязкости при температуре нагрева системы 1550 и 1600 °C. Смещение формируемых шлаков, содержащих 1-6 % B_2O_3 , в область повышенной до 3,0-5,0 основности сохраняет достаточно высокую их текучесть. При этом с ростом концентрации оксида бора явно прослеживается тенденция смещения изучаемой оксидной системы в область низких температур кристаллизации. Температура кристаллизации шлаков основностью 3,0-4,0, содержащих 6 % B_2O_3 , достигает 1400 °C и практически не превышает 1475 °C для шлаков основностью 4,0-5,0, содержащих 1-2 % B_2O_3 . При температуре 1600 °C

вязкость шлаков изменяется от 0,15 Па·с при основности 3,0 и содержании оксида B_2O_3 5-6 % до 0,25 Па·с при основности 4,0-5,0 и содержании оксида B_2O_3 1-3 %. Снижение температуры исследуемой оксидной системы на 50 °С сопровождается незначительным (не более 0,05 Па·с) повышением вязкости.

Приведенные диаграммы состав – свойство могут быть использованы в ковшевой металлургии для разработки оптимального химического состава рафинированных шлаков с высокими физико-химическими свойствами.

В статье [42] численно исследована задача динамики твердого тела с жидким наполнителем: трехмерное движение кубической полости, заполненной вязкой жидкостью, вблизи твердой точки с начальным гироскопическим моментом, отличным от нуля.

Автором [42] отмечено, что одно и то же аморфное тело может обладать как свойствами текучести, характерными для жидкости, так и упругими свойствами при сдвиге, характерными для твердого тела. В рассматриваемых условиях исследовали [42] как движение тела, так и возникающее при этом движение жидкости. Математическая постановка задачи включает в себя уравнение неразрывности, уравнения Навье-Стокса, записанные в неинерциальной системе отсчета, движущейся вместе с телом и уравнения Эйлера динамики твердого тела. Положение тела задавалось тремя углами Эйлера: θ – нутации, ψ – прецессии, ϕ – собственного вращения, которые определяются из следующих соотношений:

$$\gamma'' = \cos \theta; \gamma' = tg \theta; \frac{d}{dt} = \frac{\gamma \omega_x + \gamma' \omega_y}{\gamma^2 + \gamma'^2} \quad (1.7)$$

где u, u', u'' – проекции единичного вектора в направлении вектора ускорения свободного падения на подвижные главные оси, которые определяются из кинематических уравнений Эйлера.

Диссертационное исследование, выполненное автором [43] усовершенствовало метрологическое обеспечение измерения вязкости жидких сред в диапазоне температур от минус 40°С до 150°С, разработаны и исследованы закономерности состояния функционирования динамических и кинематических единиц вязкости жидкости, а также стандартные образцы.

Указанные авторами в работе [44] исследования представляют методический подход, при котором данные о вязкости и размерах структурных элементов растворов в различных фазовых состояниях обсуждаются вместе, позволяя более корректно идентифицировать фундаментальные характеристики внутренних структурно-фазовых превращений в анизотропных магниточувствительных средах и анализировать влияние этих превращений на их макроскопические свойства. Авторы работы проводят комплексное систематическое исследование влияния магнитного поля на фазовые переходы жидкого кристалла, структуру и реологические свойства растворов эфира целлюлозы с последующим сравнением результатов. Указанные исследования представляются весьма актуальными, поскольку именно такой

методологический подход, при котором совместно обсуждаются данные о вязкости, размерах структурных элементов растворов в различных фазовых состояниях, позволяет более корректно выявить фундаментальные особенности внутренних структурно-фазовых превращений в анизотропных магниточувствительных средах и проанализировать влияние этих превращений на их макроскопические свойства.

Автором [45] разработана и применена модель делокализованных атомов для вязкого течения и перехода стекло-жидкость, разработке конфигурационно-активационной модели текучести стеклообразующих расплавов и стекол.

Автором [46] с использованием современных экспериментальных и теоретических методов физико-химического анализа особенностей межчастичного взаимодействия в расплавах веществ на основе алюминия, а также с учетом результатов исследования их вязкости и электросопротивления получены новые перспективные материалы с участием амфотерного алюминия для различных практических целей. Для этого применен метод оценки свободного объема жидких металлов по результатам вискозиметрических экспериментов и показано согласие полученных результатов с наиболее строгими теоретическими оценками. Результаты были использованы для оценки размеров кластеров, образующихся в расплаве вокруг примесных ионов для систем Al-1Л. Был использован метод для расчета термодинамических свойств металлов и бинарных сплавов на основе известных значений вязкости и плотности. Предлагаемый метод был апробирован на системах разных классов и с разной степенью прохождения смешанного тепла. Получено удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных значений интегральной теплоты смешения в системе Al-1Л.

При введении примеси в жидкий алюминий вокруг примесных атомов обычно образуются кластеры [46], состоящие из атома примеси и окружающих его атомов матрицы с возмущенным примесью электронным строением. В результате перераспределения электронов может измениться скорость окисления и полнота сгорания алюминиевого порошка. Об изменении состояния электронной системы под действием примеси можно судить по ее влиянию на удельное электросопротивление жидкого алюминия. Дополнительную информацию о размерах и объемной доле примесных кластеров в расплаве можно извлечь из концентрационных зависимостей вязкости разбавленных растворов примеси в жидком алюминии.

Авторами [47] представлены современные структура и свойства металлов и сплавов в жидком состоянии; систематизированы и обобщены новейшие сведения о структуре жидких металлов, коэффициентах диффузии, вязкости, электропроводности и плотности чистых расплавов металлов и жидких сплавов. Приведены основы теории этих свойств в расплавленных металлах. Учитывалась зависимость между свойствами жидких сплавов и

характером их фазовых диаграмм, зависимость физических свойств от структуры жидкости.

В 1988 году эталонные корреляции для вязкости выбора расплавленных неорганических солей были предложены Янцем и широко использовались. В статье [48] были рассмотрены новые эталонные корреляции для экспериментальных данных по теплопроводности для вязкости 13 неорганических расплавленных солей с целью установления улучшенных или новых эталонных корреляций вязкости.

Поверхностное натяжение некоторых жидких простых металлов было исследовано в работе [49] с использованием теорий твердых сфер, которые были получены из приближений первого и второго порядка изотермической сжимаемости. Свойства атомного транспорта, такие как диффузия и вязкость сдвига, также изучаются для тех же систем.

В статье [50] проанализированы данные по физико-химическим свойствам вязкости, плотности и поверхностному натяжению, полученные различными экспериментальными методами для жидких Al-Zn, Ag-Sn, Bi-Sn, Cu-Sn и Sn-Zn эвтектических сплавов.

Авторами [51] исследовано влияние незначительных добавок наночастиц Ni на динамическую вязкость жидкого сплава Sn-3.0 Ag-0.5 Cu (SAC305; мас.%).

Методом численного моделирования молекулярной динамики в работе [52] исследовано влияние химического порядка на вязкость жидких сплавов. Температурная и композиционная зависимость обсуждается в случае двух контрастных сплавов. Впервые даны оценки температурной зависимости вязкости трех репрезентативных Li-Bi сплавов.

В статье [53] утверждают, что в настоящее время в литературе отсутствует надежная модель оценки вязкости жидких сплавов, связанная с ассоциатами. Авторами разработана новая модель для оценки вязкости жидких сплавов. Эта модель является продолжением предыдущей, предложенной этими же авторами, которая хорошо работает для не связанных жидких сплавов. Авторы считают, что она может быть реализована для любого бинарного или многокомпонентного жидкого сплава с ассоциатами.

Исследование М. Аугусто [54] было направлено на изучение динамической вязкости сплава свинец-олово с помощью модели Френкеля. В ходе исследования было выявлено, что при разных молярных долях свинца (от 0,1 до 1) наблюдаются расхождения между расчетными и справочными данными при температурах 470 К и 505 К. Однако, при молярной доле свинца, равной 1, расчетные данные показывают высокие значения вязкости при низких температурах. Несмотря на обнаруженные расхождения при некоторых условиях, исследование подтвердило функциональность кластерно-ассоциатной модели Френкеля для описания динамической вязкости сплава свинец-олово. Это было подтверждено коэффициентами корреляции между расчетными и экспериментальными данными, что говорит

о том, что модель может быть использована для прогнозирования вязкости сплава при различных условиях.

Из исследования П. Мали [55] можно сделать вывод, что анализ был направлен на изучение изменений поверхностной энтропии и объемной энтропии расплавов Fe-Mn при охлаждении. Для проведения изучения были использованы экспериментальные данные по вязкости и поверхностному натяжению. Результаты исследования показали, что изменения поверхностной энтропии и объемной энтропии расплавов Fe-Mn при охлаждении соответствуют предыдущим исследованиям, проведенным по поверхностному натяжению и плотности. Это подтверждает, что модели, используемые для изучения свойств расплавов, функциональны и могут использоваться для предсказания их свойств.

Также в [55] было отмечено, что при проведении экспериментов в режиме охлаждения всех образцов расплавов Fe-Mn наблюдается увеличение поверхностного натяжения при снижении температуры. Это может объясняться изменением структуры расплавов при охлаждении, что в свою очередь может повлиять на их свойства.

Г. Чен [56] разработал установку для измерения вязкости растворов при положительных температурах. Для этого они использовали стеклянный вискозиметр, помещенный в цилиндрический сосуд. Этот сосуд был расположен внутри ультратермостата для достижения более точного термостатирования.

Однако, в [56] для еще более точной терморегуляции, термостатирующая жидкость подавалась по трубке внутрь цилиндрического сосуда, что позволяло избежать разности температур между термостатом и камерой вискозиметра при любых температурах. Это было сделано для того, чтобы исключить возможность ошибок из-за разницы в температуре внутри установки, что могло бы снизить точность измерений. Такая установка позволяет измерять вязкость растворов с высокой точностью при различных положительных температурах и имеет большую значимость в химической промышленности и научных исследованиях.

М. Петтерс провел [57] исследование, чтобы выяснить, как концентрация гликоля влияет на динамическую вязкость растворов. Обнаружил, что при увеличении концентрации гликоля динамическая вязкость раствора также увеличивается. Так же отметил, что изменение динамической вязкости не соответствует линейному поведению в зависимости от концентрации гликоля, что указывает на не идеальность растворов. Он предположил, что между молекулами воды и гликоля могут образовываться комплексы, которые существуют в динамическом равновесии с свободными молекулами воды и гликоля.

Для того чтобы более точно описать зависимость динамической вязкости от концентрации гликоля, была предложена [57] новая шкала зависимости, которая нормализует вязкость раствора к вязкости соответствующего чистого гликоля. Таким образом, можно получить более

точную информацию о влиянии концентрации гликоля на динамическую вязкость растворов. Результаты исследования помогли понять механизм образования комплексов между молекулами воды и гликоля и их влияние на свойства растворов.

В исследовании А. Мохаммеда [58] использовался реометр, который является устройством для измерения реологических свойств материалов, в том числе растворов. Реологические свойства, это свойства материалов, которые определяют их поведение при деформации и потоке. Эти свойства включают вязкость, упругость, вязкоупругие свойства и другие. Исследователь разработал структурную реологическую модель, которая позволяет описать реологические свойства растворов гликоля. Модель включает в себя уравнения, которые описывают вязкость, первую разность нормальных напряжений, вязкоупругие модули накопления и потерь. Уравнения модели были различны для низких и высоких скоростей сдвига, так как при различных условиях текучая среда имеет различную структуру. Таким образом, модель учитывает зависимость реологических свойств от концентрации, температуры и скорости сдвига. В рамках исследования была получена температурная зависимость коэффициентов реологических уравнений, которая позволила установить связь между взаимодействием между молекулами гликоля и воды при различных температурах. Изучение этой зависимости помогло исследователям лучше понять, как изменения температуры влияют на вязкость растворов гликоля. Кроме того, исследователь проанализировал связь между структурной частью вязкости и структурной частью упругости растворов гликоля. Эта связь определяется тем, что механизмы, лежащие в основе реологических свойств растворов гликоля, основаны на сложном взаимодействии между молекулами гликоля и воды. Таким образом, полученные результаты позволили исследователям более глубоко понять природу вязкости растворов гликоля и определить, как различные факторы влияют на эту вязкость.

Как отмечает С. Джао, [59] кластерно-ассоциатная модель вязкости хлорида олова представляет собой интересный подход к описанию вязкости данного соединения. Однако для общей применимости модели необходимо проводить дополнительные исследования на других веществах и в различных условиях.

В работе [60] дополнительный переход вязкого течения в жидкостях происходит при температуре T_{vm} , превышающей известную температуру перехода от неаррениусовского к аррениусовому течению (T_A). T_{vm} – это температура, при которой достигается минимально возможное значение вязкости η_{min} , а при дальнейшем повышении температуры течение становится неактивным. Предложены явные уравнения для оценки как T_{vm} , так и η_{min} , которые, как показано, дают результаты, близкие к экспериментально измеренным. Численные оценки показывают, что новая температура перехода очень высока и едва ли может быть достигнута в практических

целях, хотя при температурах, близких к ней, можно учитывать влияние неактивированного режима течения.

В работе [61] для некоторых халькогенидных стёкол температурная зависимость энергии активации $E(T)$ вязкого течения в области стеклования была рассчитана с использованием уравнения Уильямса – Ланделя – Ферри (WLF). Предложен метод определения энергии активации вязкого течения в зависимости от температуры с использованием разложения функции $E(T)$ в ряд Тейлора на примере халькогенидных стёкол As-Se, Ge-Se, Sb-Ge-Se, P-Se и AsSe-TlSe. Результаты расчётов показали, что температурная зависимость энергии активации для систем Ge-Se, As-Se, P-Se, AsSe-TlSe и AsSe-Ge-Se удовлетворительно описывается полиномом второй степени, а для стекла Sb-Ge-Se – полиномом третьей степени. Цель этой работы – сравнить значения коэффициентов, полученных при разложении $E(T)$ в ряд Тейлора, с характеристиками кривых $E(T)$ в зависимости от $(T-T_g)$, полученными непосредственно из экспериментальной температурной зависимости вязкости. Кратко рассматривается природа зависимости $E(T)$.

В работе [62] анализируется уравнение Траченко – Бражкина для минимально возможной вязкости. Подчёркивается его достоверность с учётом многочастичных взаимодействий между текучими средами через некоторые эффективные массы, заменяющие их истинные (собственные) массы. Давление влияет на эффективные массы, уменьшая их и смещая минимальную вязкость и температуру, при которой она достигается, в сторону более высоких значений. Анализ показывает, что эффективные массы в уравнении Траченко – Бражкина обычно меньше номинальных масс. Например, для олова (Sn) эффективная масса составляет $m = 0,21m_{Sn}$, а для сверхкритического аргона (Ar) она меняется от $m = 0,165m_{Ar}$ до $m = 0,129m_{Ar}$ при давлении 20 и 100 МПа соответственно.

В работе [63] фазовый переход «жидкость–пар» исследуется с использованием трехмерной решеточно-больцмановской модели. После выражения масштабов длины и времени в безразмерных физических единицах мы объединили данные нескольких крупных симуляций (на 5123 узлах) с разными значениями вязкости, поверхностного натяжения и температуры, чтобы получить единую кривую зависимости безразмерной длины l от безразмерного времени t . Мы находим доказательства существования кинетического и инерционного режимов с показателями роста $\alpha d = 1/2$ и $\alpha i = 2/3$ в течение нескольких десятилетий, с переходом от αd к αi при $t \approx 1$. Это позволяет нам исключить существование вязкого режима с $\alpha v = 1$ при трёхмерном изотермическом разделении фаз жидкость–пар, в отличие от того, что происходит в бинарных жидкостных смесях. Далее представлен подробный анализ кинетики процесса разделения фаз, а также описание морфологии и свойств текучести, которые помогут понять динамику процесса разделения фаз.

В работе [64] кремнезём известен как типичная твёрдая жидкость, для которой характерна кривая вязкости Аррениуса с высокой температурой

стеклования и постоянной энергией активации. Однако, учитывая идеально изостатическую природу кремнезёмной сетки, наличие даже небольшой концентрации дефектов может привести к значительному снижению как температуры стеклования, так и энергии активации вязкого течения. Чтобы понять, как примеси на уровне следов влияют на вязкость кремнезёма, мы измерили температурно-вязкостные кривые для семи образцов кварцевого стекла с различными примесями, в том числе для четырёх природных и трёх синтетических образцов. В зависимости от типа легирующей примеси температура стеклования может варьироваться почти на 300 К. На всех кривых вязкости наблюдается общий переломный момент в районе ~2200-2500 К, который мы связываем с изменением механизма переноса в расплаве: при высоких температурах преобладают собственные дефекты, а при низких – дефекты, вызванные легирующей примесью.

В работе [65] вязкое течение материалов при температуре выше температуры стеклования – это диссипативный процесс, который происходит с внутренним трением и, следовательно, включает в себя многочастичные взаимодействия между составляющими элементами. Чтобы понять структурную релаксацию переохлаждённых жидкостей, мы предложили модель флуктуаций прочности связей и координационного числа (BSCNF), которая описывает температурную зависимость вязкости через средние значения прочности связей E_0 и координационного числа Z_0 , а также их флуктуации ΔE и ΔZ структурных единиц, образующих расплав. В этой работе мы сначала рассматриваем концепцию и формулировки модели BSCNF, а затем приводим примеры её применения к полимерам и ионным жидкостям. Мы также обсуждаем теоретическую основу закона Ван – Флека в терминах модели BSCNF и представляем её связь с уравнением Вант-Гоффа. На основе статистического аспекта модели BSCNF мы указываем на перспективность изучения структурной релаксации. Наконец, в связи с механизмом разделения, который имеет решающее значение для понимания свойств суперионных полимерных проводников, мы упомянем о явлении аррениусовского перехода в ионной проводимости.

В работе [66] мы представляем теорию переноса квазичастиц в малых неоднородных магнитных полях в диапазоне перехода от баллистического к гидродинамическому режиму. В гидродинамическом пределе удельное сопротивление ρ обычно растёт пропорционально частоте электрон-электронных столкновений с сохранением импульса при достаточно высоких температурах T . В частности, возникающий поток электронов представляет собой простой сценарий, при котором вязкие эффекты снижают проводимость ниже баллистического значения. Этот новый механизм удельного сопротивления $\rho \propto T^{-2}$ в ферми-жидкости может описывать низкотемпературный транспорт в однозонном SrTiO_3 .

В работе [67] непрерывный переход из жидкого состояния в стеклообразное характеризуется резкими изменениями структуры жидкости, её термодинамики и динамики в сравнительно узком диапазоне

температур. В этом диапазоне температур также меняются режимы вязкого течения вещества. Взаимосвязь структурных, термодинамических, механических и динамических параметров при вязком течении по-прежнему остаётся сложной задачей. Вблизи температуры стеклования кооперативная диффузия и скольжение определяют сдвиговую вязкость жидкости и стекла, а также хрупкость и чувствительность течения к скорости деформации. В этой главе рассматриваются теоретические аспекты физики вязкого течения стеклообразующих жидкостей и стёкол в рамках модели гетерофазных флуктуаций (ГФФМ), обеспечивающей мезоскопическое описание гетерофазных жидких состояний. Рассматриваются ньютоновские и неньютоновские, аррениусовы и неаррениусовы режимы течения, а также переход от течения к неоднородной деформации стекла. Описываются хрупкость, чувствительность к скорости деформации и переход от хрупкого состояния к прочному.

В работе [68] мы рассматриваем процесс укрупнения частиц в бинарной вязкой жидкости после резкого изменения температуры. В первом режиме укрупнения частиц, в котором преобладает диффузия («процесс испарения и повторной конденсации»), характерный масштаб длины ℓ увеличивается по степенному закону $\ell \sim t^{1/3}$, где t – время. Сиггия [69] утверждал, что во втором режиме укрупнение должно происходить за счёт вязкого течения смеси. Это приводит к переходу в степенной закон укрупнения $\ell \sim t$. Мы рассматриваем простую модель с резкой границей раздела, которая допускает только укрупнение за счёт течения. Для этой модели мы строго доказываем, что укрупнение не может происходить быстрее, чем $\ell \sim t$. Анализ проводится с использованием метода, предложенного в [70], который основан на структуре градиентного потока в процессе эволюции. В анализе используется транспортное расстояние Монжа – Канторовича – Рубинштейна с логарифмической функцией стоимости в качестве косвенного показателя внутреннего расстояния, которое не известно в явном виде.

В работе [71] в этом исследовании рассматриваются нестационарные колебания проводящей ньютоновской вязкой жидкости во вращающейся системе отсчёта под воздействием нестационарного гидромагнитного потока в свободном пространстве, а также с учётом химических реакций и поглощения тепла. Режим течения моделируется с помощью дифференциальных уравнений в частных производных. В отличие от предыдущих исследований, в этой работе используется дробная безразмерная система уравнений, основанная на недавно разработанной производной Капуто – Фабрицио. Безразмерные профили скорости, температуры и концентрации точно рассчитываются с помощью преобразования Лапласа. Влияние различных параметров проиллюстрировано графически и подробно описано. Кроме того, их влияние представлено в виде таблицы. Основные наблюдения показывают, что при увеличении тока Холла первичная скорость вблизи пластины уменьшается, но затем увеличивается по мере удаления жидкости от пластины. Кроме того, при вращении заметно

увеличивается трение о поверхность. Силы плавучести не только усиливают трение о поверхность, но и увеличиваются со временем, а поглощение тепла приводит к снижению температуры жидкости.

В работе [72] процесс фазового перехода из жидкого состояния в газообразное, как сложное двухфазное явление, включающее в себя взаимосвязанный теплообмен и массообмен, широко применяется в различных инженерных и научных областях. В этом исследовании разработана эффективная решеточная модель Больцмана на основе фазового поля, способная моделировать двунаправленные фазовые переходы в естественных условиях, включая испарение жидкости и конденсацию пара. Это первая подобная модель в сообществе разработчиков решеточных моделей Больцмана. В модели консервативное уравнение Аллена-Кана и несжимаемые уравнения Навье-Стокса с учётом эффекта фазового перехода решаются с помощью решёточной схемы Больцмана с несколькими временами релаксации, а уравнение температуры с учётом фазового перехода решается методом конечных разностей. Чтобы оценить точность предложенной модели, было смоделировано испарение и рост капель в открытом пространстве и на нагретой/охлаждённой пластине соответственно, а результаты были сопоставлены с законом D^2 и законом Лапласа. Кроме того, процесс роста, отрыва и подъёма пузырьков в вязкой жидкости рассматривается в трёх измерениях, а корреляции C_D -Re сравниваются с экспериментальной формулой. Подтверждено, что предложенная модель демонстрирует эффективную и уникальную способность моделировать процесс двунаправленного фазового перехода из жидкого состояния в газообразное.

1.2 Концепция хаотизированных частиц как основа кластерно-ассоциатной теории вязкости и текучести

В работах [1, 73-88] на основе современного состояния статистической физики и теории вероятности, одним из создателей которого был Людвиг Больцман [89], излагается концепция хаотизированных частиц, уже в более развитой форме, которая позволяет объединить понятия твердого, жидкого и газообразного состояния вещества по общности выражения ее хаотизированной и неструктурированной составляющей. Такое объединение можно сделать только косвенно и что прямые тесты требуют статистического воображения, которые уже давно приняты при рассмотрении особенно сложных физических, химических и физико-химических объектов.

Наиболее ярким примером статистических свойств вещества является его энтропия. Хотя она измеряется так же, как и теплоемкость в Дж/(моль · К), ее прямое экспериментальное определение принципиально невозможно и может быть только рассчитано. Эта мера представляет собой состояние неопределенности материи: по аналогии с теплоемкостью, измеренной экспериментально, энтропию можно понимать как емкость хаоса.

Так как она выражается в единицах энергии, означает то, что изменение в беспорядке это сопровождается изменением энергии.

Статистическое понимание энтропии [89] ввел Людвиг Больцман.

В статье [90] авторы рассматривают температурную зависимость вязкости согласно концепции хаотизированных частиц. Проанализировав модели зависимости вязкости от температуры с учетом различного содержания частиц: кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных. Предложена новая кластерная модель температурной зависимости вязкости, которая позволяет детектировать поведение вязкости в широком диапазоне температур. Расчет энергии активации соответствует энергии притяжения Ван-дер-Ваальса, которое свидетельствует о взаимном согласовании двух разных подходов к изучению строения жидкого состояния.

Авторы монографии [91] разработали новые зависимости вязкости от температуры во всем диапазоне жидкого состояния для простых веществ, основываясь на концепции хаотизированных частиц. Согласно этой концепции, основанной на фундаментальном распределении Больцмана, вязкое течение рассматривается как разрушение ассоциатов путем преодоления сил ван-дер-ваальсового притяжения между кластерами, что не противоречит существующим представлениям о вязком течении, а является ее дополнением. Согласно современным представлениям, в жидкости всегда в той или иной степени присутствуют как минимум четыре типа виртуальных (обратимых, постоянно преобразующихся) частиц: свободные; первичные квазикристаллические образования (кластеры); вторичные, состоящие из кластеров (ассоциатов); третичный, состоящий из партнеров (суперассоциаты). Их стабильность уменьшается в том же порядке, что и относительная доля и энергия, приходящаяся на частицу. Все это является следствием подчинения каждого типа частиц распределению Больцмана (энергетическому спектру) согласно влиянию кинетической энергии хаотического (теплового) движения частиц как функции температуры. В качестве барьеров были использованы температуры фазового перехода вещества из одного состояния в другое.

В данной работе [92] была разработана кластерно-ассоциатная модель вязкости висмута во всем диапазоне жидкого состояния. Сравнение разработанной кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости жидкого висмута, основанной на концепции хаотизированных частиц, с эталонными данными вязкости показало высокую степень соответствия предложенной модели.

Природа баланса вязкости и текучести раскрывается на основе распределения Больцмана в рамках концепции хаотизированных частиц как результат виртуального присутствия кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц. Это позволяет рассматривать вязкость и текучесть расплавов с точки зрения парциальных вкладов частичного равновесия каждого компонента в общую вязкость и текучесть. Линеинно-аддитивное частичное выражение вязкости возможно только для

идеальных растворов, в данном случае для сплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Сплавы с эвтектиками, химическими соединениями и другими характеристиками фазовой диаграммы характеризуются зависимостями вязкости, которые повторяют форму кривой ликвидуса во всем диапазоне составов сплава при различных температурах, а гладкость и сходимость этих кривых увеличиваются при повышении температуры.

Установлено [93-94], что характеристики зависимости вязкости от температуры полностью раскрываются в рамках концепции хаотизированных частиц и кластерно-ассоциатной модели вязкости. В формуле в качестве энергетического барьера используется тепловая энергия RT_{lqs} при температуре ликвидуса, аналогично температуре плавления RT_m , которая при расчете вязкости чистых веществ служит тепловым барьером. На основании этого предлагается метод расчета вязкости сплавов по фазовым диаграммам с использованием температурных зависимостей вязкости чистых компонентов. При этом для перехода к вязкости сплава используется соотношение кластерных долей при любой температуре выше линии ликвидуса и для общего сплава с учетом мольной доли каждого компонента. В результате получена трехфакторная модель вязкости жидкого сплава, в которой впервые в качестве переменной величины используется температура ликвидуса RT_{lqs} , определяющая долю кластеров как для чистых веществ (при $RT_{lqs} = RT_m$), так и для сплавов. В целом он отображает сущность парцально-кластерной теории жидкости и адекватность концепции хаотизированных частиц.

Показана [95] детальная разработка иерархической кластерно-ассоциатной математической модели вязкости. Модель основана на равновесном распределении Больцмана и поэтому рассматривается как хаосочувствительное свойство жидкости, которое присуще не только движению, но и покою. В этой модели ключевыми особенностями являются температурные барьеры хаотизации в точках плавления и кипения, в связи с чем поведение жидкости определяется действием трех энергетических классов частиц – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных. Важный единый показатель в новой модели зависит от температуры и имеет смысл степени ассоциации кластеров из кристаллоподвижных частиц. Отнесение значения степени ассоциации кластеров к энергии активации вязкого течения расплава, определяемой уравнением Френкеля, приводит к постоянному значению, которое соответствует энергии связи ван-дер-ваальсовых сил притяжения частиц. Исходя из этого, авторы предположили, что вязкое течение возникает из-за разрушения кластерных ассоциаций с сохранением самих кластеров. Чтобы адаптировать ассоциатно-кластерную модель вязкости к экспериментальным данным, были разработаны некоторые методы обработки данных для определения неизвестных параметров модели. Все расчёты приведены для жидкого лития и показали их высокую адекватность.

Для оксида алюминия [96] получена зависимость динамической вязкости от температуры на основе разработанной кластерно-ассоциатной модели вязкости жидкости. На примере этого вещества показано, что можно получить правильное уравнение для случаев, когда расчётная минимальная вязкость ниже критической температуры. Новая модель вязкости не содержит ограничений по составу расплавов, что открывает возможность ее использования для любых веществ.

В статье [97] представлен литературный обзор исследований, посвящённых вязкости жидких металлов и металлических сплавов, в том числе железоуглеродистых и легированных сталей. Рассмотрены экспериментальные и теоретические подходы к изучению температурной и концентрационной зависимости вязкости расплавов, а также влияние легирующих элементов на структуру и реологические свойства металлических систем. Проанализированы классические и современные работы, в которых представлены методы измерения вязкости жидких металлов, включая капиллярные, осцилляционные и электромагнитные методы, а также полуэмпирические и структурно-термодинамические модели описания вязкости. Особое внимание уделено исследованиям, рассматривающим связь вязкости с микроструктурой расплава, химическим составом и условиями термического воздействия. Показано, что добавки легирующих элементов и изменение температуры существенно влияют на динамику атомного взаимодействия в расплаве, что отражается на его вязкостных характеристиках. Проведённый анализ литературных источников позволяет сделать вывод о необходимости комплексного подхода, сочетающего экспериментальные данные и моделирование, для корректного описания вязкости жидких металлов и сплавов при высоких температурах.

В литературе [98] представлен широкий объём данных о вязкости жидких сплавов, соответствующих различным элементам, интерметаллическим соединениям и эвтектикам. Для большинства жидкостей, за исключением систем с сильной ассоциацией и хорошо стеклообразующих, вязкость при температуре плавления хорошо описывается формулой Андраде, а её температурная зависимость выше температуры плавления подчиняется закону Аррениуса с примерно постоянной предэкспоненциальной константой и энергией активации, пропорциональной температуре плавления. В системах стеклообразующих элементов температурная зависимость вязкости точнее аппроксимируется уравнением Фогеля – Фулчера – Таммана (VFT), для которого в литературе описаны процедуры оценки соответствующих параметров. Также отмечены качественные корреляции между изотермической вязкостью и составом в бинарных сплавах, что позволяет предсказывать реологические свойства жидких металлов на основе их химического состава.

В последние годы молекулярно-динамическое моделирование стало эффективным инструментом для исследования термофизических свойств жидких сплавов на атомном уровне. В работе [99] дано подробное

исследование влияния содержания углерода и температуры на вязкость жидких Fe-C расплавов. Авторы провели численные эксперименты, показав, что с увеличением углерода в расплаве структура жидкого металла изменяется – возрастает свободный объём и изменяется локальная атомная координация, что ведёт к уменьшению вязкости. Также проанализировано влияние температуры на межатомные расстояния и кластерные структуры, на основе чего построена количественная зависимость вязкости от температуры и состава. Эти результаты подчеркивают важность взаимосвязи структуры и динамических свойств жидких сплавов, дополняя экспериментальные данные о вязкости Fe-C систем и предлагая теоретическую основу для прогнозирования вязкости металлов в условиях высоких температур.

В статье [100] проанализировано влияние атомных кластеров и свободного объема на вязкость Fe-C расплавов. Показано, что вязкость уменьшается при росте свободного объема и уменьшении ассоциации кластеров. Работа подтверждает, что структурные характеристики расплава являются ключевыми факторами в моделировании его реологических свойств.

Ранние экспериментальные исследования вязкости жидких сталей выявили важную зависимость вязкости от температуры и структуры расплава. В классической работе Белова [101] и соавторов методом крутильных колебаний тигля изучалась кинематическая вязкость расплавленных сталей марок 20 и 1Х13 в диапазоне от температуры плавления до примерно 2023 К. Было обнаружено, что как вязкость, так и энергия активации вязкого течения изменяются скачкообразно при определённых температурах, что авторы объясняют представлениями о полиморфизме кластеров в жидком состоянии железо-углеродных расплавов. Эти результаты подчёркивают сложность температурной зависимости вязкости металлических расплавов и важность структурно-динамических изменений в жидкой фазе при повышении температуры.

Экспериментальные исследования вязкости жидкой стали имеют важное значение не только для фундаментального понимания термофизических свойств расплавов, но и для прикладных задач моделирования течения жидкого металла в сталеплавильных процессах. В работе [102] проведены высокотемпературные реологические измерения динамической вязкости выбранных железистых расплавов с использованием высокотемпературного реометра с воздушной опорой. Полученные экспериментальные значения динамической вязкости оказались примерно вдвое ниже часто используемых значений в численных моделях течения жидкой стали. Авторы также проанализировали влияние введённых экспериментальных значений вязкости на результаты численного моделирования течения стали через ковш и распределение скоростей, показав, что корректное задание параметра вязкости может незначительно влиять на прогнозы структуры течения в рабочих зонах, что важно для оптимизации процессов разлива и контроля дефектов в стали.

Для прогноза вязкости жидких металлических расплавов широко используются эмпирические и полэмпирические зависимости, связывающие вязкость с термофизическими параметрами жидкого состояния. В классической работе [103] предложена методика оценки вязкости жидких сплавов на основе систематического анализа экспериментальных данных по бинарным расплавам. В этой работе показано, что вязкость жидких сплавов можно описать в форме экспоненциальной зависимости $\eta = A \exp(B/RT)$, где предэкспоненциальный множитель A и энергия активации B выражаются через плотность расплава, температуру ликвидуса и атомную массу. Полученные зависимости хорошо согласуются с эмпирическими данными по различным бинарным системам и позволяют оценивать вязкость для составов и температур, где экспериментальные измерения затруднены или отсутствуют. Такой подход расширяет возможности моделирования реологических свойств жидких металлов и сплавов при высоких температурах, предлагая универсальный инструмент для прогнозирования поведения расплавов различного состава.

В литературе [104] отмечено, что стали с высоким содержанием углерода ($>0,8\%$) обладают повышенной прочностью и износостойкостью за счёт обильного цементитного армирования матрицы, при этом демонстрируют повышенную хрупкость без корректирующих легирующих элементов. Марганец и никель используются для улучшения пластичности и прокаливаемости, тогда как хром формирует устойчивые карбидные фазы, улучшая механическую стабильность при тепловой обработке. Небольшие добавки меди положительно влияют на коррозионную стойкость, однако требуют тщательной оптимизации термообработки для предотвращения внутренних дефектов.

В работе [104] описывают, что рост доли цементита в структуре сопровождается существенным упрочнением за счёт препятствия движению дислокаций, но снижением вязкости разрушения.

Марганец является одним из основных легирующих элементов в сталях и, как правило, способствует повышению прочности и пластичности, улучшению прокаливаемости и снижению склонности к хрупкому разрушению. Для высокоуглеродистых сталей содержание марганца на уровне $1,5-2,0\%$ считается оптимальным для частичной компенсации хрупкости, обусловленной высоким содержанием углерода. По данным [105], марганец стабилизирует аустенитную фазу и улучшает пластичность аустенитной матрицы перед закалкой, что положительно сказывается на ударной вязкости стали после термической обработки [105].

Медь может повышать коррозионную стойкость и предел текучести стали, однако в больших концентрациях снижает пластичность. Данная работа [105] указывает, что содержание меди в пределах $0,3-0,5\%$ повышает устойчивость к атмосферной коррозии, но требует контроля микроструктуры для предотвращения внутренних дефектов [105].

Кремний является активным легирующим элементом, который способствует повышению прочности и твёрдости стали, а также оказывает влияние на её деформационную стойкость при холодной обработке. По данным [106], кремний снижает растворимость углерода в феррите, способствует перераспределению углерода и ускоряет образование цементита, а также оказывает благоприятное влияние на процессы термической обработки за счёт снижения уровня внутренних напряжений в материале [106].

Хром формирует прочные карбиды (M_7C_3 , $M_{23}C_6$), повышает прокаливаемость, твёрдость и износостойкость стали. Даже небольшие добавки (0,5-1,5 %) изменяют распределение карбидов и улучшают коррозионную устойчивость. По данным [107] и соавт., хром оказывает существенное влияние на микроструктуру, стимулируя образование устойчивых сложных карбидных фаз [107].

Никель улучшает вязкость и ударную вязкость стали, стабилизирует аустенит и повышает сопротивление хрупкости при низких температурах. Исследователи [108] отмечают, что присутствие никеля повышает энергетический барьер пластической деформации, улучшая механические свойства даже в высокоуглеродистых сталях [108].

Медь, помимо влияния на механические свойства, оказывает значительное влияние на устойчивость сталей к коррозии. Современные исследования показывают, что небольшие добавки меди могут улучшать сопротивление стали коррозионным воздействиям и снижать скорость коррозии в различных средах. Так, [109] и соавт. продемонстрировали, что Cu-легирование улучшает устойчивость трубопроводной стали против микробиологически индуцированной коррозии, снижая скорость потери массы и изменяя морфологию продуктов коррозии [109].

Исследователи [110] показали, что добавление меди (~0,4-1,1 % Cu) повышает защитные свойства пассивной плёнки на поверхности горячекатаной аустенитной стали, что приводит к улучшению коррозионной стойкости.

Также в исследованиях [111] показано, что даже очень малые количества меди в высокопрочных сталях способствуют повышению коррозионной стойкости в нейтральных растворах, уменьшая механическое разрушение вследствие коррозии.

Важной областью современных исследований являются высокотемпературные термофизические свойства расплавленных материалов, образующихся в условиях тяжёлых аварий на атомных электростанциях, поскольку они определяют динамику течения расплавов и их взаимодействие со структурными элементами реактора. В работе [112] экспериментально измерена вязкость расплавленных смесей боркарбида бора (B_4C) и нержавеющей стали типа 316L с содержанием B_4C 0-7 % по массе методом вибрирующего тигля в диапазоне температур 1613-1793 К. Отмечено, что вязкость увеличивается с увеличением концентрации B_4C , и на основе

полученных данных предложено уравнение для расчёта вязкости таких расплавов, при этом погрешность измерений не превышает $\pm 8\%$. Эти данные являются важными для моделирования динамики расплава и анализа аварийных ситуаций в реакторах с быстрыми нейтронами и кипящими водяными реакторами, включая сценарии, аналогичные аварии на АЭС «Фукусима-1».

Изучение термофизических свойств сложных многокомпонентных сплавов в жидком состоянии важно для понимания механизмов вязкого течения и структурных изменений при высоких температурах. В работе [113] исследованы физические свойства $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ сплава, включая кинематическую вязкость, плотность и электрическое сопротивление, в широком температурном диапазоне до ~ 1973 К. Полученные результаты показывают, что вязкость данного многокомпонентного расплава в некотором диапазоне температур демонстрирует аномальный рост, который может быть связан с переходом между жидким и частично микроструктурированным состоянием, тогда как плотность и электрическое сопротивление уменьшаются с повышением температуры. Авторы подчёркивают, что такие изменения термофизических параметров отражают сложную взаимосвязь между микроструктурой и динамикой жидкого состояния в многоэлементных сплавах, что расширяет представления о поведении жидких металлических систем сложного состава.

Литературные модели вязкости жидких металлических расплавов играют важную роль для описания зависимости реологических свойств от состава и температуры. В обзоре [114] моделей для бинарного жидкого сплава Cu-Ag проанализированы различные эмпирические и полуэмпирические зависимости, проверенные на экспериментальных данных по системе Cu-Ag при 1373 К. Результаты показывают, что адекватное описание концентрационной зависимости вязкости требует учёта тепла смешения и микроструктурных взаимодействий элементов расплава, что подчёркивает необходимость комплексного подхода к моделированию вязкости многокомпонентных жидких сплавов.

Для корректного определения вязкости жидких металлов критично выбрать подходящий метод измерения. В обзоре [115], посвящённом методам, данным и моделям измерения вязкости сплавов, описаны различные экспериментальные подходы, включая капиллярные методы, колебательные сосуды, ротационные вискозиметры и современные модели на основе теории свободного объёма и термодинамических подходов. Анализ также включает обсуждение зависимости вязкости от температуры и состава, а также межмолекулярные модели, что делает его важным источником для сравнения экспериментальных данных и теоретических прогнозов.

Автор [116] устанавливает корреляцию между вязкостью расплавов металлов и термодинамическими величинами (энергия активации, энтропия). Предложена методика прогнозирования вязкости на основе

термодинамических данных, что облегчает оценку потоковых свойств сплавов без прямых экспериментов.

В статье [117] исследована взаимосвязь структуры и вязкости Fe-Cr-C расплавов с помощью молекулярной динамики. Показано, что образование атомных кластеров и изменение свободного объема напрямую определяют реологические свойства. Работа подтверждает, что структурные корреляции позволяют предсказывать вязкость при различных составах.

Авторы [118] проводят исследование высокотемпературной вязкости и структуры расплавов Fe-Si методом молекулярной динамики. Обнаружено, что Si изменяет атомную структуру расплава, увеличивая свободный объем и уменьшая вязкость. Предложены механизмы корреляции между локальной структурой и макроскопической текучестью.

Классические учебные пособия по физико-химическим свойствам жидких металлов остаются важным источником данных для исследований термодинамических свойств расплавов. В учебном пособии [119] представлены систематизированные сведения о плотности, вязкости, теплоёмкости и электрических свойствах жидких металлов и их сплавов, а также описаны зависимости этих свойств от температуры и состава. Особое внимание уделено влиянию легирующих элементов на вязкость и структурные характеристики жидких расплавов, что делает это пособие полезным справочным материалом при анализе как экспериментальных, так и численных данных. Учебное пособие Морачевского и Фирсовой [120] представляет систематизированное изложение основных термодинамических и физико-химических закономерностей, характерных для жидких металлов и их сплавов. Авторы подробно рассматривают зависимости вязкости, плотности, теплоёмкости и поверхностного натяжения от температуры и состава расплава, а также влияние легирующих элементов на термодинамическое состояние жидких систем. В пособии приведены как экспериментальные данные, так и аналитические модели, позволяющие прогнозировать свойства расплавов в условиях высоких температур. Особое внимание уделено взаимосвязи микроструктуры расплава и его макроскопических свойств, что делает этот источник ценным при анализе и интерпретации как экспериментальных, так и численных исследований жидких металлов.

Существует значительный объём экспериментальных данных по вязкости Fe-C сплавов, а также эмпирические и теоретические модели, включая классическую френкелевскую или аррениусовскую модель [98-100]. Однако экспериментальные исследования часто затруднены высокой температурой плавления и агрессивной средой расплава [98-100]. В связи является актуальным разработка новых подходов, позволяющих получать точные значения вязкости с высокой степенью корреляции с экспериментальными данными.

1.3 Выводы и постановка задач исследований

Вязкость является фундаментальным свойством для жидких металлов и сплавов, однако точное предсказание его значений для простых веществ и многокомпонентных систем по-прежнему является очень сложной задачей.

Из проведенного анализа литературных источников и патентного поиска можно сделать следующие выводы:

– Проведён аналитический анализ литературных источников по теориям вязкого состояния жидкости, обзор современного состояния вязкости расплавов сложных неорганических соединений и металлических сплавов, поиск литературных источников и анализ существующих моделей вязкости расплавов сложных неорганических соединений и металлических сплавов и ее зависимости от температуры, проведен анализ современного состояния направления по строению и свойствам расплавов и жидкого состояния в целом.

– Все исследуемые работы по определению строения, поведения и прогнозирования вязкости жидкости направлены на экспериментальное определение этой характеристики; улучшение работы оборудования и различных аппаратов по определению вязкости; построение математических моделей с параметрами, не имеющих какой-либо физический смысл;

– Теории вязкости жидкости Френкеля и Андраде основаны на представлениях о близости жидкого состояния к твердому.

– Рассмотрена концепция хаотизированных частиц как основа кластерно-ассоциатной теории вязкости и текучести.

Целью докторской диссертации является развитие кластерно-ассоциатную теорию жидкого состояния вещества применительно к расплавам неорганических веществ и металлических сплавов для описания и прогноза температурных зависимостей их вязкости. Для достижения цели работы необходимо решение следующих основных задач:

1. Анализ современного состояния направления по строению и свойствам расплавов и жидкого состояния в целом.

2. Обосновать вероятностное определение и количественное выражение виртуальности образования и существования кластеров твердой фазы в жидкости как материального субстрата ее вязкости.

3. Применить кластерно-ассоциатную модель жидкости в комбинации с уравнением Френкеля для выражения температурной зависимости вязкости расплавов сложных (трех- и более атомных) неорганических веществ.

4. Применить кластерно-ассоциатную модель жидкости для выражения температурной зависимости вязкости металлических сплавов на основе их фазовых диаграмм состояния.

Для развития технологии подобная теория необходима с целью более строгого обоснования надежного расчета вязкости и текучести расплавов в полном диапазоне жидкого состояния. Полученные данные по динамической вязкости сложных веществ будут гарантировать практическое осуществление

процессов, рассчитанных с использованием этих значений при очень высоких температурах, в надёжных оптимальных условиях и будет обеспечивать более обоснованные требования к технологии их производства.

Тематика диссертационной работы в целом относится к приоритетному направлению науки по разработке теории жидкого состояния применительно к расплавам. Будут получены результаты, позволяющие теорию жидкости связать с теорией кристаллического и газообразного состояний как единое целое.

Данная диссертационная работа является продолжением работ по развитию концепции хаотизированных частиц, предложенной и обоснованной сотрудниками Химико-металлургического института им. Ж. Абишева и предназначена для его существенного дополнения и развития, поскольку относится к проблеме фундаментального обоснования теории строения и свойств расплавов и жидкого состояния в целом.

Планируемые исследования характеризуются принципиальной новизной ввиду того, что жидкое состояние ранее рассматривалось только в рамках структурного подхода. Диссертационная работа целиком основана на раскрытии природы жидкого состояния через бесструктурную, хаотизированную составляющую вещества, которая раньше рассматривалась только как помеха структурной определенности жидкости. Новый подход позволил впервые разработать полностью согласованные характеристики вязкого состояния жидкости сложных веществ в полном диапазоне этого состояния.

2. РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ И ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ УЧЕТА ВКЛАДОВ КРИСТАЛЛОПОДВИЖНЫХ, ЖИДКОПОДВИЖНЫХ И ПАРПОДВИЖНЫХ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ВИРТУАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РАСПЛАВАМ СЛОЖНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

2.1 Обоснование вероятностного определения виртуальности образования и существования кластеров твердой фазы в жидкости как материального субстрата ее вязкости

2.1.1 Основной метод для разработки концепции хаотизированных частиц

Жидкость как макросистема даже в состоянии покоя пребывает в интенсивном внутреннем движении постоянно хаотизирующихся, перемещающихся частиц [91-93]. Вследствии различной вероятности однонаправленных соударений получается вполне закономерное распределение частиц по кинетической энергии, известное как распределение, или энергетический спектр Больцмана. Это распределение позволяет рассчитывать доли частиц, способных и не способных преодолеть любой заданный энергетический барьер. Поэтому данное распределение можно использовать для классификации частиц по их вероятности преодолеть или не преодолеть барьеры плавления или кипения, находясь в любом состоянии вещества – твердом, жидком или газообразном, поскольку распределение Больцмана одинаково применимо к каждому состоянию, если оно учитывает только кинематическую энергию теплового движения частиц. Зная доли частиц различных энергетических классов и их соотношение, можно непосредственно сопоставить каждый из них, а также их совокупность с тем или иным свойством вещества, например, с вязкостью, и с его общим состоянием.

Распределение Больцмана для кинетической энергии равновесного теплового (хаотизированного) движения частиц в зависимости от температуры выражается формулой [91-93]

$$P_i = N_i / N = \exp[-\varepsilon_i / (kT)] / \sum_{i=1}^m \exp[-\varepsilon_i / (kT)] \quad (2.1)$$

где P_i и N_i – соответственно доля и число частиц со средней энергией ε_i ; N – общее число частиц; k – постоянная Больцмана (введенная М. Планком [89]); m – число учитываемых уровней энергии. Величину P_i можно трактовать и как вероятность обнаружения частиц с энергией ε_i .

В целом получается искомое выражение

$$P_a = \exp[-\varepsilon_a/(kT)], \quad (2.2)$$

из которого следует увеличение доли надбарьерных частиц с повышением температуры.

Данное выражение использовалось как эмпирически найденное в качестве составной части константы скорости еще в приближении уравнения Аррениуса, а затем и в более строгих выражениях формальной кинетики [121-125]. Между тем, оно непосредственно следует из распределения Больцмана и в пересчете на моль (после умножения числителя и знаменателя на число Авогадро) принимает общеизвестную форму

$$P_a = \exp[-E_a/(RT)], \quad (2.3)$$

где E_a – энергия барьера; RT приобретает смысл среднеинтегральной кинетической энергии моля вещества при температуре T . Поскольку общая доля частиц с любыми энергетическими уровнями равна единице, тем самым зависимость (2.3) позволяет наиболее строго определять как доли сверхбарьерных, так и надбарьерных (по разности с единицей) частиц, а также любые межбарьерные доли. Это и использовано при разработке концепции хаотизированных частиц [73, 76, 78, 91-93, 123-124].

2.1.2 Концепция хаотизированных частиц как основа кластерно-ассоциатной теории вязкости и текучести

Концепция хаотизированных частиц была разработана авторами ХМИ им. Ж. Абишева. Основные моменты концепции состоят в следующем.

Прежде всего, авторы [91-93] рассмотрели, как реализуется виртуальность фазовых переходов и агрегатных состояний вещества. Таким образом, твердое, жидкое и газообразное состояния при повышении температуры переходят одно в другое в процессах плавления и кипения, для которых требуется определенное количество тепла соответственно ΔRT_m и ΔRT_b . Это своего рода энергетические барьеры, которые должна преодолеть система в целом, чтобы перейти из одного состояния в другое. А что насчет частиц этой системы, ведь согласно распределению Больцмана они имеют разные энергии. Более того, это распределение относится к кинетической (тепловой) энергии хаотического движения частиц к любому состоянию вещества при любой температуре.

При температурах ниже точки плавления [91-93] общая картина сохраняется с увеличением доли подбарьерных частиц и уменьшением надбарьерных. Лишь при абсолютном нуле доли подбарьерных частиц становится равной единице при полном отсутствии надбарьерных, и вещество представляет собой идеальный кристалл. Имея в виду ответственность подбарьерных частиц за сохранение кристаллического

состояния и их виртуальность, они были названы авторами [91-93] *кристаллоподвижными* (crystal-mobile), а их обозначение с индексом *crm*:

$$P_{crm} = 1 - \exp[-\Delta RT_m/(RT)]. \quad (2.4)$$

Важной особенностью распределения Больцмана [91-93], которую можно учесть при расчете доли хаотизированных частиц, является строгость выражения запаса тепловой энергии при любой температуре как интегральной величины ε для всех уровней энергии. Эта величина соответствует значению kT , или в пересчете на моль – RT . Но тогда по ней можно найти предельный запас кинетической энергии в точке плавления как RT_m . Это количество тепла присуще твердому веществу и жидкости при равновесном процессе плавление-кристаллизация, что выражается в равенстве их температур. Поэтому RT_m можно рассматривать как барьерную для виртуального перехода из одного состояния в другое. Подставим ее вместо ΔRT_m в (2.1.4), получим

$$P_{crm} = 1 - \exp(-T_m/T), \quad (2.5)$$

а для точки плавления

$$P_{crm,m} = 1 - \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) = 1 - e^{-1} \cong 0,63. \quad (2.6)$$

Возможно, эта самая [91-93] идеализированная модель плавления, но с ее помощью можно наиболее просто понять термодинамическую сущность процесса и роль кристаллоподвижных частиц при любой температуре в твердом, а затем в жидком и газообразном состояниях.

Аналогично барьеру RT_m , его можно определить как RT_b , где T_b – температура кипения, а по смыслу – запас тепловой энергии в точке кипения.

Так, доля надбарьерных по величине RT_b частиц составит

$$P_{>} = \exp[-RT_b/(RT)] = \exp(-T_b/T) = P_{vm}, \quad (2.7)$$

характеризует их содержание при любой температуре в любом состоянии вещества, так как, согласно распределению Больцмана, высокоэнергетические частицы способны образовываться при любой температуре, за исключением абсолютного нуля. Эти частицы не участвуют ни в дальнем, ни в ближнем порядках связи, виртуально выходя из узлов кристаллической решетки в междоузлия и создавая над твердым и жидким веществом равновесный с ними пар, чем подтверждается реальность их существования. Такие частицы названы авторами [91-93] *паропожвижными* (vapor-mobile), а их доля обозначена как P_{vm} .

Наряду с кристаллоподвижными и пароподвижными частицами должны существовать и такие, энергия которых больше барьера плавления, но меньше – кипения, и которые по своему энергетическому положению должны отвечать за ближний бесструктурный (не дальний) порядок связи, присущий жидкостям. Поэтому они названы авторами [91-93] *жидкоподвижными* (liquid-mobile), а их доля определения по разности между единицей и долями P_{crm} и P_{vm} :

$$P_{>} = 1 - P_{crm} - P_{vm} = \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) = \exp(-T_b/T). \quad (2.8)$$

В сумме доли всех трех классов хаотизированных частиц – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных – равны единице

$$P_{crm} + P_{lqm} + P_{vm} = 1, \quad (2.9)$$

соблюдая условие распределения Больцмана. Различное соотношение долей таких частиц позволяет описывать разнообразные свойства материалов. В наших исследованиях рассматриваемое свойство материалов – вязкость.

В модели обнаруживаются инварианты соотношений P_{crm} , P_{lqm} , P_{vm} при пограничных температурных условиях.

Так, при $T = 0$ доля кристаллоподвижных частиц равна единице и соответственно доли жидкоподвижных и пароподвижных частиц равны нулю. Это характеризует твёрдое состояние вещества в виде идеального кристалла.

При $T = \infty$ существуют только пароподвижные частицы и состояние вещества соответствует представлению об идеальном газе. В точке плавления $P_{crm} = 0,632$, а сумма $P_{lqm} + P_{vm} = 0,368$. Если полагать, что кристаллоподвижные частицы обеспечивают устойчивость твёрдого состояния вещества, а жидкоподвижные и пароподвижные эту устойчивость нарушают, то соотношение 0,632:0,368 следует понимать как предельный инвариант сохранности твёрдого состояния, относящийся общесистемным характеристикам устойчивости. Наиболее близкой к данному соотношению оказывается пропорция золотого сечения 0,618:0,382, служащая универсальной мерой структурной гармонии системы, их структурных и хаотизированных сторон в широчайшем классе объектов [126-127].

То же самое относится к температуре кипения, с тем отличием, что здесь происходит переход от конденсированного состояния к парообразному, и при этом связующими компонентом является сумма кристаллоподвижных и жидкоподвижных частиц, а хаотизирующим – содержание пароподвижных частиц. Это следует из того, что при $T = T_b$ $P_{vm} = 0,368$, а $P_{crm} + P_{lqm} = 0,632$.

Для более детального анализа соотношения $P_{crm}:P_{lqm}:P_{vm}$ при любой температуре требуется знание конкретных значений T_m и T_b , хотя в самом общем виде для каждого состояния возможно установление собственных инвариантов.

Математическая модель для жидкоподвижных частиц (2.8) определяется влиянием как температуры плавления, так и кипения, и поэтому с учетом противоположного характера соответствующих температурных зависимостей для кристаллоподвижных и пароподвижных частиц должна содержать максимум. Он может быть найден аналитически путём дифференцирования функции (2.3) и приравнивания производной нулю:

$$\frac{dP_{lqm}}{dT} = \frac{1}{T^2} [T_m \exp(-T_m/T) - T_b \exp(-T_b/T)] = 0, \quad (2.10)$$

откуда находим помимо горизонтальных асимптот при $T = 0$ и $T = \infty$ также и точку максимума P_{lqm}

$$T_{max,lqm} = \frac{T_b - T_m}{\ln(T_b/T_m)}, \quad (2.11)$$

Подстановкой (2.11) в (2.3) определяем максимальную долю жидкоподвижных частиц

$$P_{lqm,max} = \exp \left[-\frac{T_m \ln \left(\frac{T_b}{T_m} \right)}{T_b - T_m} \right] - \exp \left[\frac{T_b \ln \left(\frac{T_b}{T_m} \right)}{T_b - T_m} \right].$$

Этот инвариант жидкоподвижных частиц при любых соотношениях T_m и T_b целиком находится в жидком состоянии, и это можно доказать, ограничиваясь естественными условиями $T_b > T_m$ и соответственно $\frac{T_b}{T_m} > 1$.

Для этого вначале докажем неравенство $T_{max,lqm} > T_m$:

$$\frac{T_b - T_m}{\ln(T_b/T_m)} > T_m. \quad (2.12)$$

Путём тождественных преобразований (2.12) приходим к выражению

$$\frac{T_b}{T_m} > 1 + \ln \frac{T_b}{T_m}, \quad (2.13)$$

из которого следует, что поскольку $\ln \frac{T_b}{T_m} > 0$, то $\left(1 + \ln \frac{T_b}{T_m}\right) > 1$ и тогда $T_b > T_m$ в соответствии с исходными условиями.

Для доказательства того, что $T_{max,lqm} < T_b$,

$$\frac{T_b - T_m}{\ln(T_b/T_m)} < T_b, \quad (2.14)$$

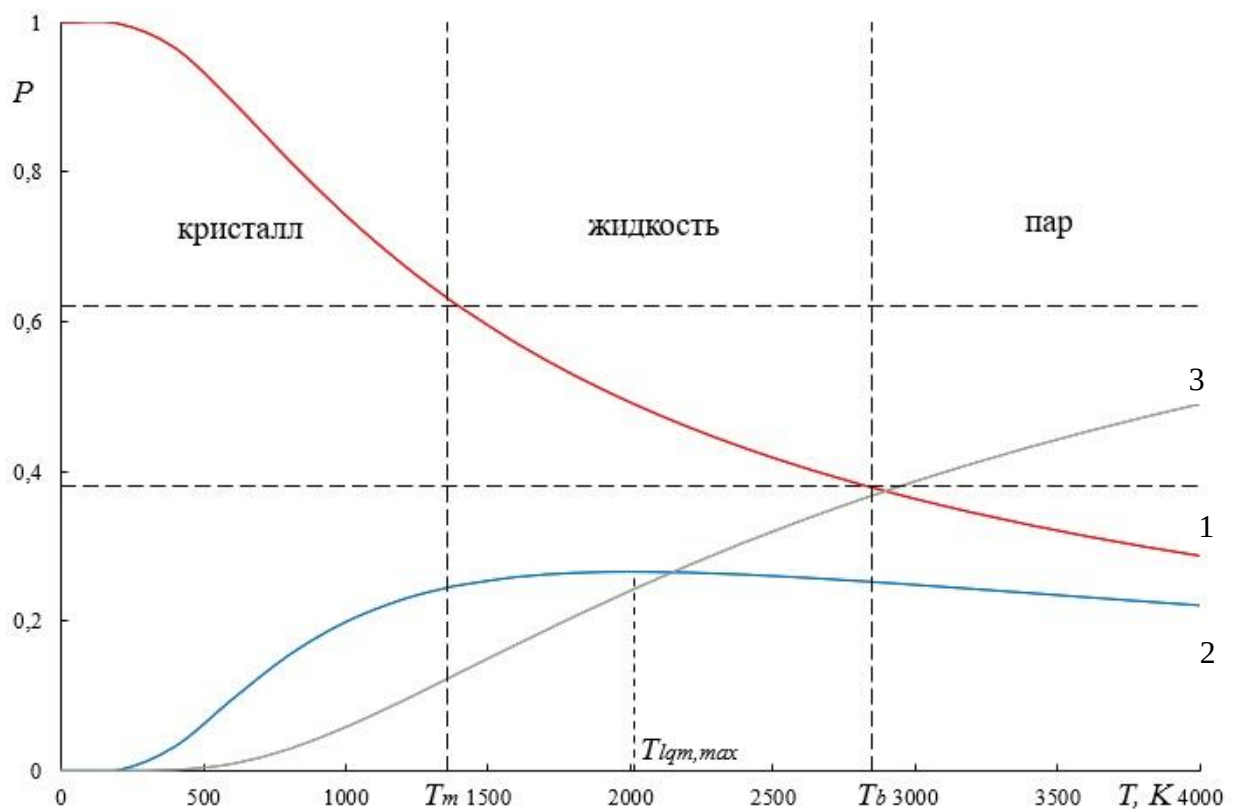
подобными же тождественными преобразованиями (2.14) сводится к неравенству

$$\frac{T_m}{T_b} - \ln \frac{T_m}{T_b} > 1. \quad (2.15)$$

С учётом того, что для области $0 < \frac{T_m}{T_b} < 1$ справедливы неравенства $\frac{T_m}{T_b} > \ln \frac{T_m}{T_b}$ и $\frac{T_m}{T_b} < \left| \ln \frac{T_m}{T_b} \right|$, следует обоснованность неравенства (2.15), подтверждаемая его численным анализом.

Принадлежность экстремального содержания жидкоподвижных частиц к области жидкого состояния указывает на его особую сложность, что вместе с заметным присутствием кристаллоподвижных и пароподвижных частиц в этой же области порождает распространённые представления о ее трактовке как своеобразной механической смеси твёрдого и газообразного состояний [128]. Однако обсуждаемая экстремальность (2.11) относится отнюдь не к равенству долей кристаллоподвижных и пароподвижных частиц, а к алгебраическому равенству их приращений.

Более наглядно все отмеченные особенности можно проиллюстрировать на примере взаимосвязи агрегатных состояний для меди – переходного металла первой группы Периодической системы химических элементов (рисунок 2.1).



Вертикальные линии – по температурам плавления T_m и кипения T_b , горизонтальные линии – по пропорции золотого сечения ($\sim 0,62$ и $\sim 0,38$).

Выделена температура максимума доли жидкоподвижных частиц

Рисунок 2.1 – Зависимость долей кристаллоподвижных (2.4), жидкоподвижных (2.8) и пароподвижных (2.7) частиц от температуры

2.1.3 Обоснование существования кластеров твердой фазы в жидкости как материального субстрата ее вязкости

При описании структуры расплавов общепринятой является квазикристаллическая модель, согласно которой в жидкости существуют микрогруппировки атомов, названных кластерами (от англ. Cluster - рой, гроздь). При нагревании твердых тел возрастает количество атомов, переходящих в междоузлия кристаллической решетки, соответственно увеличивается число свободных мест - вакансий. В твердом теле количество вакансий невелико (0,001 мол. доли), в расплавленных средах их количество увеличивается в сотни раз и появляются условия для движения атомов в жидкости. Поэтому при плавлении вещества возрастает его молярный объем, растут коэффициенты диффузии частиц, увеличивается текучесть и т.д.

Кластер, в физике, это коррелированная группа элементарных частиц. Пока не существует способов экспериментального определения формы и размеров очень малых кластеров [129]. Методы структурного анализа (рентгено-, электроно- и нейтронография), а также прямое наблюдение в электронном микроскопе непригодны.

Больцман, Клаузиус, Ван-дер-Ваальс, Нернст [129] и другие ученые связывали отклонения реальных газов от законов идеального газа с образованием в них ассоциированных комплексов. Многочисленные масс-спектрометрические исследования подтвердили наличие димеров, тримеров и более крупных кластеров даже в ненасыщенном газе, причем, как оказалось энергия связи димеров значительно превышает среднюю энергию теплового движения. Сведения об энергии связи многоатомных кластеров практически отсутствуют.

Многочисленные теоретические расчеты выявили, что наряду с ГЦК-структурой (куб, тетраэдр, октаэдр, кубооктаэдр и др.) массивного кристалла кластеры могут обладать упорядоченным расположением атомов с иной кристаллографической симметрией, например, в форме декаэдра, икосаэдра, додекаэдра и др. [129].

Устойчивые конфигурации (изомеры) кластера определяются [129] теми координатами составляющих его n атомов, которые соответствуют минимумам поверхности потенциальной энергии в $(3n - 6)$ -мерном пространстве. И хотя некоторые из изомеров оказываются стабильнее других, переход системы в состояние с наименьшей потенциальной энергией может быть затруднен высокими энергетическими барьерами. Кластеры с $n > 10$ имеют десятки и даже сотни изомеров.

Не меньшей интерес представляют и кластеры щелочных галогенидов [129], потенциальная энергия которых может быть аппроксимирована суммой парных потенциалов центральных сил. Возникает вопрос: в какой

мере применимы к кластерам потенциалы, подогнанные под данные для массивных кристаллов? Известно, что использование димеров приводит как к завышенным, так и к заниженным значениям сравнительно с экспериментальными результатами.

Поведение электронов в малых частицах существенно отличается от их поведения в изолированных атомах или в массивном теле [129]. Изучение электронной структуры таких частиц представляет интерес не только потому, что уже в небольших кластерах происходит зарождение и формирование многих сугубо коллективных свойств, например, электропроводимости, сверхпроводимости, ферромагнетизма, но также и потому, что оно важно для понимания различных тонких явлений, подобных хемосорбции, катализу, росту кристаллов и др.

При описании определенных свойств массивного тела и его поверхности все большую популярность приобретает кластерный подход [129], который заменяет традиционную квантовомеханическую трактовку безграничной периодической решетки более гибким, учитывающим локальное окружение квантовохимическим рассмотрением конечной, искусственно удаленной из массивного тела группы атомов. Одним из интересных примеров применения подобного подхода является кластерный метод исследования металлоорганических химических соединений, который как бы перебрасывает мост между молекулярной и твердотельной химией.

При изложении фактического материала [129] целесообразно разбить всю область размеров атомных агрегаций на две части:

- 1) от атомов до примерно 10-20 Å (кластеры);
- 2) от 20 до 1000 Å и более (малые частицы).

Гипотеза о микронеоднородном строении жидкостей возникла ещё в 20-е годы XX в связи с исследованиями Стюарта жидкостей с помощью рентгеновских лучей [130-131]. С тех пор эта гипотеза завоевала много приверженцев среди исследователей. Созданы методики оценки размеров микронеоднородностей, их объёмной доли [132-138], расчета координационных чисел [138]. При этом особого различия между расплавами металлов и полупроводников не делалось. Микронеоднородность распространялась на любые расплавы от щелочных металлов до полупроводников. Однако, не имея однозначно интерпретированного экспериментального доказательства, гипотеза оставалась гипотезой и имела не только приверженцев, но и противников. Среди работ, отрицающих поликристаллическую модель жидкостей, можно назвать работы И.З. Фишера и В.К. Прохоренко [139-141]. Они более склонны усматривать в отдельных явлениях флуктуационную основу.

Исследованиям электронных расплавов посвящено большое количество работ. Среди них наиболее масштабными являются обширные исследования А.Р. Регеля и В.М. Глазова с сотрудниками электрофизических, волюметрических, вискозиметрических и акустических исследований [142-144] и Ю.Г. Полтавцева – прямых структурных исследований [145]. На

основе экспериментальных исследований электропроводности и плотности А.Р. Регель делает заключение о сохранении микрогруппировок атомов после плавления со структурой исходного кристалла. Плавление полупроводников классифицируется им двумя типами: полупроводник – металл и полупроводник – полупроводник. На основании обширных исследований расплавов полупроводников В.М. Глазов установил и промежуточный тип перехода: полупроводник – полупроводник – металл. Широкий класс явлений вблизи температур кристаллизации расплавов полуметаллов и полупроводников А.Р. Регель и В.М. Глазов определяют как явления «послеплавления» и связывают их с микрогетерогенностью расплавов в интервале температур «послеплавления». Несмотря на эти обширные экспериментальные исследования, охватившие по существу все важнейшие металлы, полуметаллы и полупроводники, гипотеза кластеров продолжает оставаться гипотезой [146-148].

В работе [143] ничего определенного в смысле структуры, размеров и времени жизни кластеров не говорится и они считают, что для такой определенности нет пока экспериментальных доказательств.

Кластеры – это относительно устойчивая конфигурация группы молекул или атомов, время жизни которой на порядок больше чем период молекулярных или атомных колебаний. Такое определение кластера позволяет трактовать его как определенный молекулярный комплекс в растворе, который можно описать соответствующей функцией распределения [149].

Кластер образуется за счет водородных связей, время жизни которых колеблется в пределах 10^{-11} – 10^{-5} с, при этом нижний предел времени соответствует обычно небольшим по размерам кластерам приблизительно сферической формы (типа H_2O), а верхний – циклическим кластерам (типа карбоновых кислот). Как показывают данные работ [150-151], в которых исследовалось скорость ядерной квадрупольной релаксации в жидких металлических бинарных сплавах, оценка времени жизни предполагаемых в них кластеров составляет $1,2 \cdot 10^{-11}$ – $2,4 \cdot 10^{-5}$ с. В случаях, когда время жизни кластера отвечает указанному пределу, необходимо пользоваться представлениями о разорванных и вновь образовавшихся связях [151].

В кластерном растворе силы взаимодействия между мономерами и кластерами предполагаются чисто ван-дер-ваальсовыми, поэтому энергия этих взаимодействий значительно меньше энергии образования самих кластеров. поэтому в кластерном растворе основная часть отклонений от идеального поведения растворов объясняется взаимодействиями, которые приводят к образованию кластеров, из-за этого сильные взаимодействия исключаются из рассмотрения. Как указано в работе [149] энергетические и энтропийные характеристики кластеров учитывают через константы реакций их образования, а существующие различия в его размерах и в интенсивности межмолекулярных сил притяжения – с помощью коэффициентов активности

молекулярных форм. В этом случае обычно пользуются главным образом формулами для решеточных моделей [150-153].

Нужно сказать, что теория идеальных кластерных растворов представляет собой первое наиболее грубое приближение к описанию свойств неидеальных растворов через термодинамические характеристики так называемых ассоциативных равновесий. В этом случае идеальный кластерный раствор представляет собой смесь мономеров и кластеров, по характеру поведения которых идеальную при всех концентрациях; в них пренебрежимо малы различия в энергиях ван-дер-ваальсовых взаимодействий между частицами разного сорта и различия в размерах этих частиц. Однако термодинамически нельзя оценить значения предельных концентраций компонентов системы, допускающих применимость выше указанного приближения. Статистическое рассмотрение на базе метода Гиббса, предпринятое в работе [154], позволяет заключить, что модель идеального кластерного раствора пригодна для описания в основном разбавленных растворов. Обоснованным критерием применимости идеального кластерного раствора к реальным системам может служить постоянство констант химических равновесий при изменении состава раствора, если число констант, необходимое для адекватного описания эксперимента, не превышает разумных пределов [149].

Можно сказать, что описание кластерных растворов с заданным составом кластеров прежде всего связано с определением содержания в них различных молекулярных форм. Формулы, которые необходимы для расчета равновесного состава кластерного раствора, записываются в явном виде через константы химических реакций только для идеальных кластерных растворов.

Как указано в работах [154-160], наиболее удобным представляется матричная форма записи расчетных уравнений. При цепочечной кластеризации в растворе наиболее часто принимается допущение, согласно которому константы образования цепочечных кластеров не зависят от формы, и также числа молекул в соответствующем кластере [161]. Указанное приближение вполне разумно при описании процессов кластеризации молекул в органических растворах одноатомных спиртов, к примеру амидов и т.д., где основными фрагментами структуры являются цепочечные кластеры. Примером таких растворов, где обнаружена указанная тенденция, могут служить системы типа $A - B^{VI}$, где элементом шестой группы является сера, селен или теллур.

Нужно сказать, что методика расчета функций распределения состава смеси по кластерам типа A_i ; B_j , и $A_i B_j$, в бинарном растворе на конкретных примерах рассмотрена в работах [162-163].

Полученные расчётные данные по вязкости согласуются с результатами квантово-химических исследований структуры неупорядоченных систем, в частности с положениями о природе ближнего порядка, изложенными в работе Квантовохимическая природа ближнего порядка в неупорядоченных

системах [164]. Это подтверждает физическую обоснованность предложенной кластерно-ассоциатной модели и подтверждает связь макроскопических вязкостных характеристик с особенностями ближнего порядка в жидких системах.

Так, в работе [165] рассмотрен в квантово-химический подход к определению структуры кластеров. Особенностью этого подхода является то, что для построения кластеров используются нечеткие по структуре многогранники Вороного. Это соответствует вероятностно-детерминированному подходу к пониманию того, как образуются и существуют кластеры в расплавах. Можно считать, что этот подход является переходным от чисто структурного к хаотизированному отображению природы расплавов. При этом удалось получить результаты по среднему числу частиц в кластере, которые оказались близки к предсказанным на основе концепции хаотизированных частиц через их кристаллоподвижную разновидность.

Вопросы равновесного испарения, согласования термодинамических свойств неметаллов и моделирования вязкости жидких металлов на основе концепции хаотизированных частиц подробно рассмотрены в работах [166–168].

Для точного моделирования переноса жидкости в ограниченном пространстве необходимо учитывать взаимодействия «жидкость-жидкость» и «жидкость-поверхность» на различных масштабах, особенно в условиях, когда размеры молекул сопоставимы со средней длиной свободного пробега и характерным размером области ограничения. Развитие нанотехнологий вызвало значительный интерес к изучению совокупного влияния неравновесных свойств реальных жидкостей и геометрического ограничения на многомасштабные течения, в которых число Кнудсена и характерные размеры системы могут изменяться в широких пределах.

В работе [169] рассматриваются подходы молекулярно-кинетического моделирования для: (1) жидкостей с различной плотностью – от разреженных, где доминируют неравновесные эффекты, до плотных, где существенны эффекты реальной жидкости; (2) областей течения от макро- до наноуровня, требующих учёта ограниченного пространства; (3) взаимодействий «жидкость-поверхность» при различных условиях. Показано, что выраженные неравновесные и размерные эффекты приводят к возникновению негидродинамических явлений, которые необходимо учитывать при разработке молекулярно-кинетических моделей.

На основе имеющихся экспериментальных данных, представленных в литературе, в работе [170] проведена термодинамическая переоценка систем $Y-Nd$, $Y-Tb$ и $Tb-Nd$ с использованием метода CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram). Рассчитанные фазовые диаграммы трёх бинарных систем хорошо согласуются с экспериментальными результатами. На основе рассчитанных фазовых диаграмм были подготовлены и отождествлены при

температурах 900, 1000 и 1100 °С девять диффузионных пар в области гексагональной плотноупакованной фазы.

Распределение концентраций измерено методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА), а коэффициенты взаимной диффузии при различных температурах определены с использованием метода Зауэра-Фрайзе. С применением программного комплекса CALTPP (CALculation of Thermo-Physical Properties) проведена оптимизация подвижности атомов как функции температуры и состава на основе объединения термодинамических и диффузионных данных. Полученные результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает надёжность оптимизированных параметров подвижности.

Вязкость – важное свойство, определяющее характеристики текучести жидкого металла и отражающее структуру расплава. Для калибровки экспериментальных значений вязкости необходима точная модель. В настоящее время предложено множество моделей для оценки вязкости чистых жидких металлов, её температурной зависимости и вязкости многокомпонентных сплавов. В работе [171] приведены несколько известных моделей и подробно рассмотрены их фундаментальная теория, характеристики и применимость. Общие полуэмпирические модели, успешно применяемые для прогнозирования вязкости чистых жидких металлов, делятся на две ветви: Андраде и Эйринга. Распространённые многопараметрические модели прогнозирования вязкости расплавов в основном основаны на положениях молекулярной теории, учитывающей термодинамические параметры и обеспечивающей высокую точность. Ожидается, что в будущем модели прогнозирования вязкости, основанные на фазовых диаграммах, смогут заменить независимые универсальные уравнения.

В работе [172] расширена теория прогнозирования вязкости жидкостей с учётом термодинамического параметра (DT) и его связи с эффективным межмолекулярным потенциалом $U_{eff}(r, T)$. Параметр DT характеризует степень свободы взаимодействия частиц и изменяется в пределах от 0 до 3 в зависимости от температуры и давления. В рамках данного подхода жидкость рассматривается как смесь свободных частиц и временных кластеров, а вязкость представляется как сумма вклада разреженного газа и вклада межмолекулярных взаимодействий.

Показано, что использование термодинамических соотношений, связывающих $U_{eff}(r, T)$ с уравнением состояния, позволяет объединить описание вязкости и уравнения состояния жидкости. На примере жидкого аргона продемонстрирована высокая точность модели (средние отклонения менее 2%) в широком диапазоне температур и давлений. Отмечается возможность применения данного подхода к другим жидкостям с соблюдением принципа соответствующих состояний, а также его использование в гидромеханике и теплофизическом моделировании.

Показано, что данный подход позволяет объединить представления квантовой и классической термодинамики при описании жидкого состояния.

Прогрессивное увеличенное увлечение к наноматериалам активизирует потребность разработки не только определенных технологий, но и теоретических баз образования наночастиц. Этому посвящен ряд обобщающих работ, среди которых преимущественно многоплановой представляется монография И.В. Мелихова [173]. В нем рассматривается зарождение, прогресс и разложение кристаллов в микро-, мезо- и макромасштабах в условиях пересыщения растворов или расплавов, т.е. вдали от равновесия. Несомненно, это прямой ответ на теоретические базы нанотехнологии, но все же не полностью покрывает проблему образования микрочастиц твердой фазы в жидкости, которое безостановочно встречается в уравнениях равновесия, причем как угодно далеко от точки кристаллизации. Если мы уже говорим о физико-химической эволюции твердого вещества, как это сделано в работе [173], то необходимо начинать ее надо с предельно хаотизированного состояния, в котором и прибывает твердая фаза в жидкости в виде динамически неустойчивых зародышей. Созвучно с общей схемой общего характера, имеющейся по данному вопросу [174-175], возможно добавить больше доскональную интерпретацию распределения твердой фазы – кластеров – в зависимости от их размера при любой температуре с учетом природы вещества. Таковое распределение разрешает не только унаследовать общие результаты, но и сконструировать и рассчитать изначальные и предельные условия кристаллизации наночастиц, которые могут быть предусмотрены в технических разработках, а также помогут восполнить трактовку вязкости и текучести жидкости.

В качестве теоретической основы подобного рассмотрения жидкости, использовано распределение Больцмана, которое до сих пор служит источником новых приложений [176]. Дополнительно способности использования распределения Больцмана к конденсированному состоянию вещества [177] необходимо подчеркнуть, что она реализуется и по квантовым условиям применимости этой статистики при обычных (не сверхнизких) температурах, тем более для кластеров твердой фазы в жидкости.

Существуют достаточно много методов приготовления и исследования кластеров [129]: островковые пленки, «газовое испарение» веществ, сверхзвуковое истечение газов из сопла (ударная труба), матричный метод, ионная эмиссия, химические реакции, структурные и спектроскопические технологии исследования. Посредством вышеперечисленных способов выявляют число кластеров.

Кластеры, согласно авторам концепции хаотизированных частиц [77, 88, 178-181], образуются из кристаллоподвижных частиц как не способных преодолеть энергетический барьер плавления даже в жидком состоянии вещества. Здесь они сами образуют беспорядок из виртуальных зародышей твердой фазы и создают вязкую консистенцию присутствием не расплавленных фрагментов кристаллической решетки. Последние

представления о структуре кластеров относятся с учетом их принадлежности к самой нижней, «холодной» части энергетического спектра Больцмана.

Авторами [91-93] двумя независимыми методами, образование n -частичного кластера из мономеров и вероятности соударений для большого числа вариантов, было найдено распределение кластеров по числу входящих в них кристаллоподвижных частиц.

2.2 Обоснование количественного выражения виртуальности образования и существования кластеров твердой фазы в жидкости как материального субстрата ее вязкости

2.2.1 Расчет количественного выражения кластеров в жидкости, формирующихся из кристаллоподвижных частиц

В случае знания общей доли кристаллоподвижных частиц на основе формулы (2.4) значительно упрощает решение задачи о распределении кластеров в зависимости от количества частиц в них, а, следовательно, и от их размера. По одной из версий, это решение возможно найти последующим образом (Таблица 2.1, левая часть).

Учитывая важность полученной формулы для последующего разбора и применения, причем независимо от метода определения общего числа кластеров (а не только по предлагаемой модели (2.4), или, например, через энергию кристаллической решетки и т.п.), был проанализирован еще один альтернативный вариант разновидностей ее вывода (Таблица 2.1, правая часть).

Поскольку вероятность образования (а значит, и обнаружения) n -частичного кластера для предоставленной температуры постоянна и может быть реализована многообразным образом, авторы [91-93] рассмотрели один из возможных путей данного процесса, а собственно – за счет взаимных превращений n -частичных и $(n - 1)$ -частичных кластеров.

Таблица 2.1 – Математический и физический способы расчета количественного выражения кластеров в жидкости, формирующихся из кристаллоподвижных частиц

Математический способ	Физический способ
$P_{crm,n} = P_{crm}^n$	$P_{crm,n} = P_{crm,n-1}P_{crm,1} =$ $P_{crm,n-2}P_{crm,2} = P_{crm,n-3}P_{crm,3} = \dots =$ $= P_{crm,n-m}P_{crm,m}$
$P_{crm} + P_{crm}^2 + P_{crm}^3 + P_{crm}^4 + \dots +$ $P_{crm}^n + \dots$	

Продолжение таблицы 2.1.

Математический способ	Физический способ
$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots + x^n + \dots$	$P_{crm,n} = P_{crm}^n = P_{crm}^{n-1} P_{crm} =$ $P_{crm}^{n-2} P_{crm}^2 = P_{crm}^{n-3} P_{crm}^3 = \dots =$ $P_{crm}^{n-m} P_{crm}^m$
$\frac{x}{1-x} = x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots + x^n + \dots$	
$x = (1-x)(x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots + x^n + \dots)$	$nK_{n-1} = (n-1)K_n$
$P_{crm} = (1 - P_{crm})(P_{crm} + P_{crm}^2 + P_{crm}^3 + P_{crm}^4 + \dots + P_{crm}^n + \dots)$	$P_{K_{n-1}}^n = P_{K_n}^{n-1}$
$P_{crm,n} = P_{crm}^n (1 - P_{crm})$	

Итогом хода решений двух способов оказалась одна формула

$$P_{crm,n} = P_{crm}^n (1 - P_{crm}) \quad (2.16).$$

Так как формула для расчета доли кластера по количеству частиц была найдена двумя независимыми способами, то её можно считать обоснованной [91-93].

Переходя от долевого содержания к абсолютному можно рассчитать сколько кластеров в моли вещества (N_A - число Авогадро):

$$N_{crm,n} = P_{crm,n} N_A \quad (2.17)$$

или в общей массе m :

$$m_{crm,n} = P_{crm,n} m \quad (2.18)$$

Например, такие расчеты будут важны при оценки минимальных толщины нанопокровтий при заключающей кристаллизации жидкости на какой-либо поверхности. При всем при этом воздействие температуры перед началом

процесса возможно введением выражения (2.4) в формулы (2.16)-(2.18), в частности для $P_{crm,n}$ (2.16):

$$P_{crm,n} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \right]^n \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right). \quad (2.19)$$

Разумеется, не каждая прямолинейная зависимость является функциональной. Но в данном случае аргумент (доля кластеров P_{crm}^2) и функция (вязкость) связаны как причина и следствие. Доля кластеров определяется через фундаментальное распределение Больцмана с выделением в нем доли низкоэнергетических (кристаллоподвижных) частиц, служащих резервуаром для формирования (виртуальной кристаллизации) кластеров. Они создают более связанное множество хаотизированных частиц и тем самым более густую консистенцию жидкого состояния. Эта консистенция может быть отождествлена с вязкостью жидкости. Вполне возможно, что подобная прямолинейная связь доли кластеров может быть обнаружена и с другими свойствами жидкости, например, с плотностью и электропроводностью [91-93].

2.2.2 Связь динамической вязкости металлов с содержанием в них кластеров

Покажем связь динамической вязкости с содержанием в них кластеров на примере жидких щелочных металлов.

В рамках концепции хаотизированных частиц и квазиполикристаллической (кластерной) модели жидкости ее вязкость должна определяться не всей долей кристаллоподвижных частиц P_{crm} , а только ее частью, относящейся к неодионым виртуальным образованиям и численно равной P_{crm}^2 . Это можно проиллюстрировать на основе наиболее полных справочных данных по температурным зависимостям динамической вязкости щелочных металлов [182-183].

Результаты сопоставления данных по η , мПа·с, с $P_{crm} = 1 - \exp(-T_m/T)$ и $P_{crm}^2 = [1 - \exp(-T_m/T)]^2$ в диапазоне от T_m до T_b представлены в таблицах 2.2-2.6 и на рисунках 2.2-2.6.

Таблица 2.2 – Зависимость динамической вязкости лития от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2

T , К	η , мПа·с	P_{crm}	P_{crm}^2	T , К	η , мПа·с	P_{crm}	P_{crm}^2
$T_m = 453,7$	–	0,632	0,400	1073	0,238	0,345	0,119
473	0,566	0,617	0,380	1173	0,219	0,321	0,103
573	0,453	0,547	0,299	1273	0,204	0,300	0,089
673	0,379	0,490	0,240	1373	0,191	0,281	0,079

Продолжение таблицы 2.1.

T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	P_{crm}	P_{crm}^2	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	P_{crm}	P_{crm}^2
773	0,328	0,444	0,197	1473	0,180	0,265	0,070
873	0,290	0,405	0,164	1573	0,170	0,251	0,063
973	0,261	0,373	0,139	$T_b=1615$	—	0,245	0,060

Таблица 2.3 – Зависимость динамической вязкости натрия от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2

T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	P_{crm}	P_{crm}^2	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	P_{crm}	P_{crm}^2
$T_m=371$	—	0,632	0,400	773	0,237	0,381	0,145
373	0,687	0,630	0,397	873	0,208	0,346	0,120
473	0,451	0,544	0,296	973	0,186	0,317	0,100
573	0,341	0,477	0,227	1073	0,170	0,282	0,085
673	0,278	0,424	0,180	$T_b=1156$	—	0,274	0,075

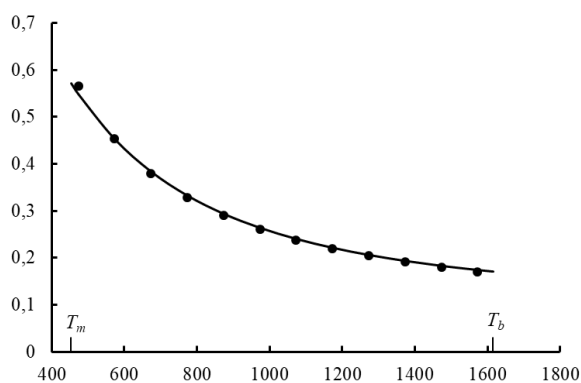
Таблица 2.4 – Зависимость динамической вязкости калия от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2

T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	P_{crm}	P_{crm}^2	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	P_{crm}	P_{crm}^2
$T_m=337$	—	0,632	0,400	773	0,166	0,353	0,125
373	0,441	0,585	0,354	873	0,146	0,320	0,103
473	0,303	0,510	0,260	973	0,132	0,293	0,086
573	0,234	0,444	0,198	$T_b=1032$	—	0,279	0,078
673	0,193	0,394	0,155				

Таблица 2.5 – Зависимость динамической вязкости рубидия от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2

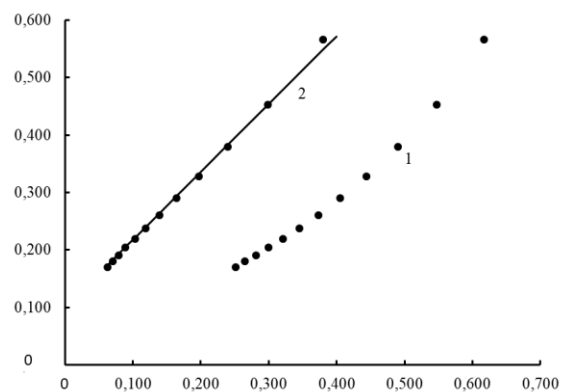
T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	P_{crm}	P_{crm}^2	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	P_{crm}	P_{crm}^2
$T_m=312,5$	—	0,632	0,400	673	0,212	0,371	0,138
373	0,435	0,567	0,322	773	0,185	0,332	0,111
473	0,316	0,484	0,234	873	0,165	0,301	0,090
573	0,252	0,420	0,177	$T_b=961$	—	0,278	0,077

η , мПа·с



T , К

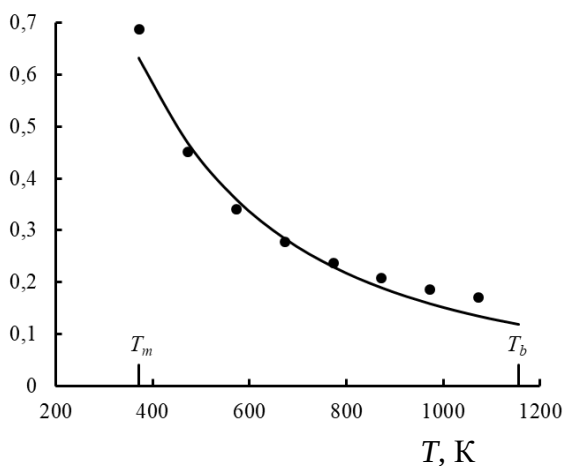
η , мПа·с



P_{crm} (1), P_{crm}^2 (2)

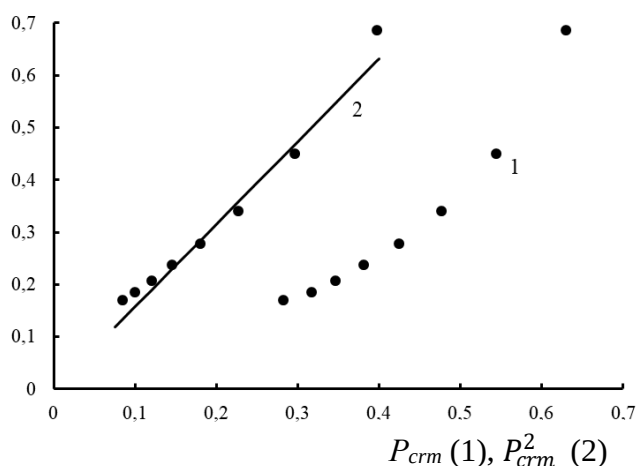
Рисунок 2.2 – Зависимость динамической вязкости лития от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2 (линии по (2.20))

η , мПа·с



T , К

η , мПа·с



P_{crm} (1), P_{crm}^2 (2)

Рисунок 2.3 – Зависимость динамической вязкости натрия от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2 (линии по (2.20))

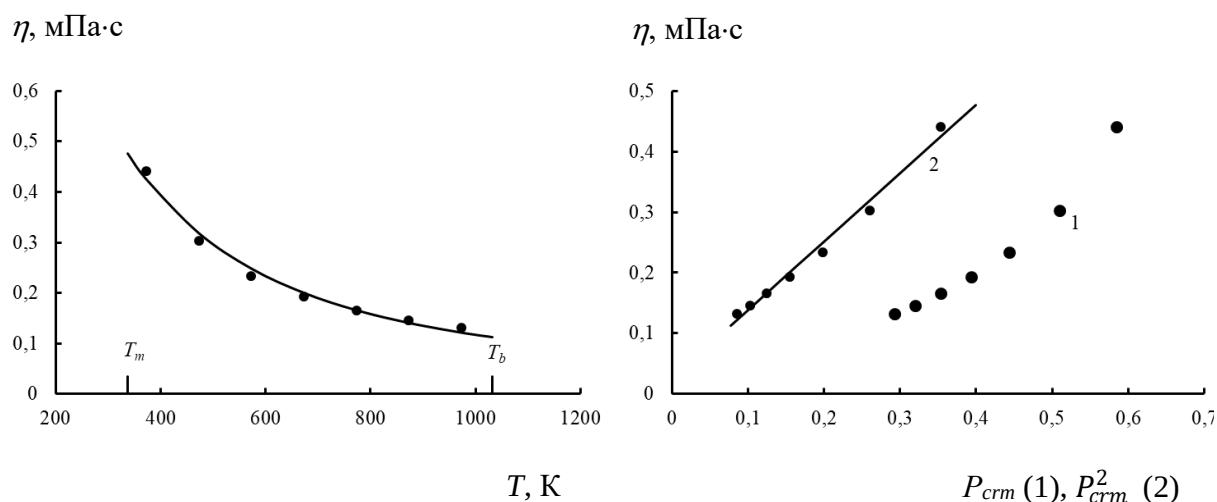


Рисунок 2.4 – Зависимость динамической вязкости калия от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2 (линии по (2.20))

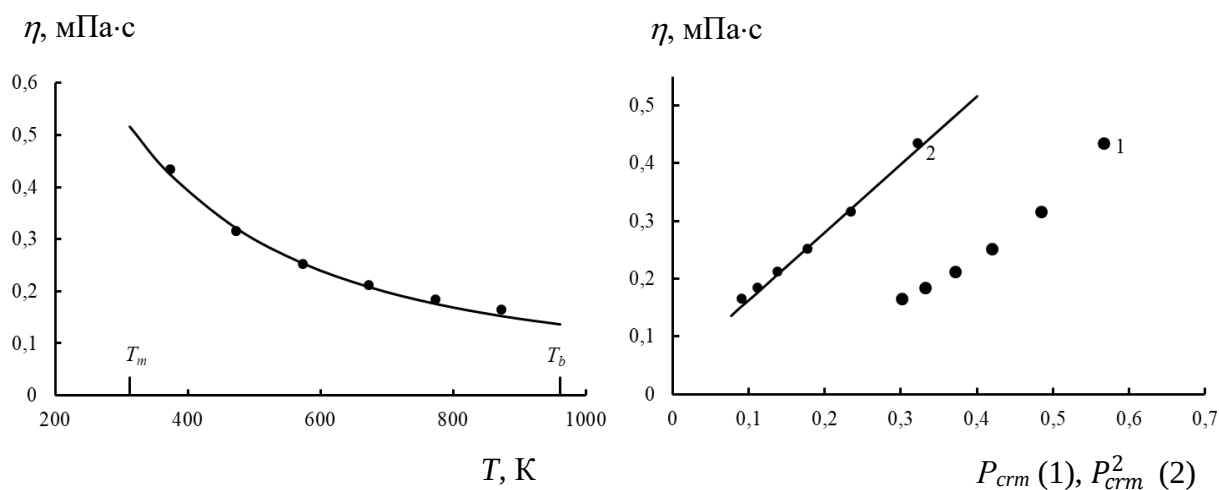


Рисунок 2.5 – Зависимость динамической вязкости рубидия от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2 (линии по (2.20))

Таблица 2.6 – Зависимость динамической вязкости цезия от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2

T , К	η , мПа·с	P_{crm}	P_{crm}^2	T , К	η , мПа·с	P_{crm}	P_{crm}^2
$T_m=301,7$	—	0,632	0,400	673	0,221	0,365	0,130
373	0,469	0,555	0,308	773	0,192	0,323	0,104
473	0,334	0,472	0,222	873	0,171	0,292	0,085
573	0,264	0,409	0,168	$T_b=944$	—	0,274	0,075

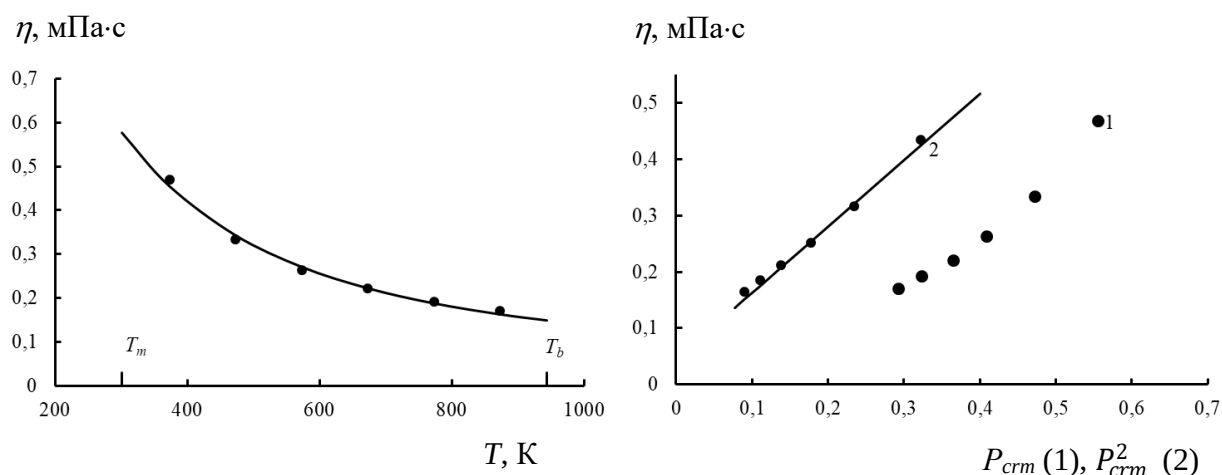


Рисунок 2.6 – Зависимость динамической вязкости цезия от температуры [184, 185] и от доли кристаллоподвижных частиц P_{crm} и кластеров P_{crm}^2 (линии по (2.20))

На всех рисунках выявляется единообразная вариация форм зависимостей динамической вязкости: от явно нелинейной по температуре, до несколько сглаженной по доле кристаллоподвижных частиц и достаточно четкой прямолинейной по доле кластеров. Тем самым подтверждается прямо пропорциональная связь вязкости непосредственно с содержанием кластеров в жидкости. Это открывает возможность количественного выражения квазиполикристаллической (кластерной) модели жидкого состояния вещества через ее свойства на основе концепции хаотизированных частиц в прямой связи с распределением Больцмана.

В первом приближении подобная связь может быть представлена в виде уравнения прямой, которое после раскрытия переменной P_{crm}^2 получает для вязкости вид

$$\eta = a + bP_{crm}^2 = a + b[1 - \exp(-T_m/T)]^2, \quad (2.20)$$

где a и b – соответственно свободный член и коэффициент пропорциональности. Их можно найти методом наименьших квадратов и далее использовать для определения физического смысла. Например, в точке плавления для всех веществ уравнение (2.20) принимает единое выражение

$$\eta = a + 0,400b. \quad (2.21)$$

По этому значению вязкости можно сравнивать различные вещества, поскольку оно относится только к жидкой фазе в точке плавления, в которой жидкое и твердое состояния находятся в равновесии, и прямое экспериментальное определение вязкости затруднительно из-за одновременного присутствия и неопределенного соотношения твердой и жидкой фаз.

Важно удостовериться в адекватности прямолинейной связи обсуждаемых данных для щелочных металлов. С этой целью они были обработаны методом наименьших квадратов с получением численных значений параметров a и b , коэффициента корреляции R и его значимости для 95 %-го уровня достоверности ($t_R > 2$), а также степени детерминации полученных зависимостей ($D = R^2$) [186] и вязкости при плавлении η_m . Результаты приведены в таблице 2.7 и отображены на рисунках 2.2-2.6.

Таблица 2.7 – Параметры уравнения (2.21) для щелочных металлов

Элемент	T_m , К	a	b	R	t_R	D	η_m , мПа·с
Литий	453,7	0,100	1,18	0,9986	$813 > 2$	0,9971	0,572
Натрий	371	0,000	1,58	0,9815	$60 > 2$	0,9634	0,632
Калий	337	0,025	1,13	0,9907	$118 > 2$	0,9815	0,478
Рубидий	312,5	0,045	1,18	0,9948	$189 > 2$	0,9896	0,517
Цезий	301,7	0,050	1,32	0,9960	$249 > 2$	0,9920	0,578

По данным таблицы 2.7 для всех щелочных металлов установлена высокая адекватность прямолинейной связи вязкости с долей кластеров, а также непосредственно с температурой, поскольку они отображаются единым уравнением (2.21). Столь же высокая степень детерминации этих зависимостей свидетельствует о близости их к фундаментальной закономерности, лежащей в основе физической природы жидкого состояния.

Несколько худшая корреляция данных для натрия тоже имеет физическое объяснение. Так, заметное завышение экспериментальных значений вязкости против расчетных при температуре 373 К, всего на два градуса выше точки плавления, может быть связано с возможностью частичного присутствия твердой фазы в пределах точности поддержания температуры расплава.

Для всех других щелочных металлов первая экспериментальная точка определяется при температуре, не менее чем на двадцать градусов выше точки плавления.

При этом аномально высокой оказывается вязкость при плавлении η_m для натрия, что затрудняет сравнительный анализ данных по этой величине, являющейся характеристикой вклада хаотизированной (виртуальной) составляющей вязкости при плавлении.

Вместе с тем в графических данных по натрию прослеживается некоторая остаточная кривизна зависимости от доли кластеров, которая менее заметна на подобных зависимостях для других металлов. Это указывает на более сложный характер влияния кластеров на вязкость расплава, который может быть вызван образованием более сложных надкластерных виртуальных структур типа менее прочных ассоциатов кластеров. Этот аспект рассмотрен в монографии [187] и завершился

построением более точной полуэмпирической кластерно-ассоциатной модели вязкости, учитывающей степень ассоциации кластеров и раскрывающей взаимосвязь с энергией активации текучести в рамках модели вязкости Френкеля-Андрате [182-183].

На рисунке 2.7 показана возможная связь динамической вязкости исследуемых металлов от доли кластеров. Обозначим ее как $P_{cl} = P_{crm}^2$.

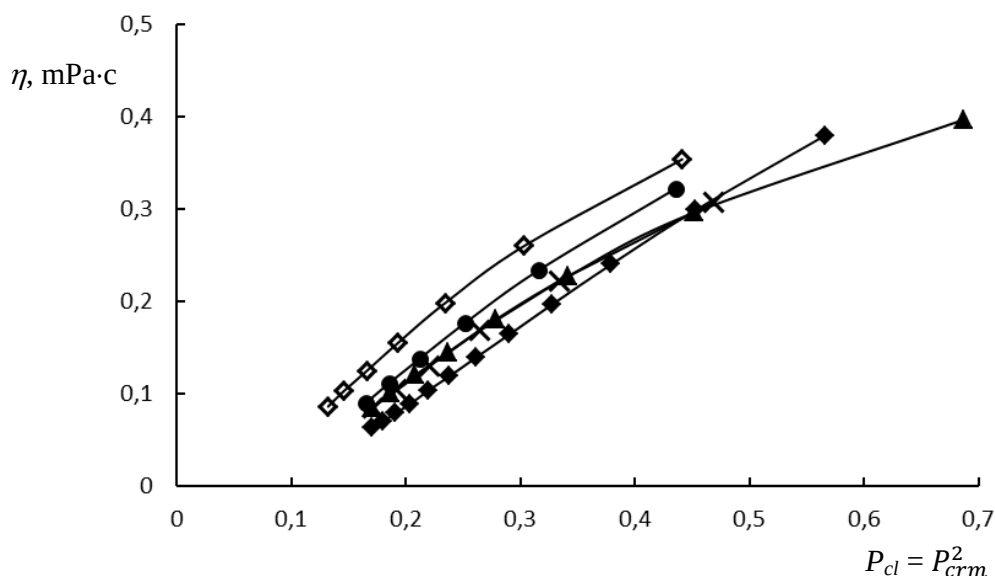


Рисунок 2.7 – Зависимость динамической вязкости исследуемых металлов (■ - литий, Δ - натрий, ◇ - калий, ● - рубидий, × - цезий) от доли кластеров $P_{cl} = P_{crm}^2$

При этом важно отметить, что определение энергии активации оказалось возможным только благодаря линеаризации этой модели, и это является широко распространенным приемом анализа и обработки данных для сложных физико-химических закономерностей с целью установления их адекватности и использования их применимости к реальным процессам.

Соотношение долей *crm*-, *lqm*- и *vm*-частиц определяет своеобразие каждого состояния вещества и их взаимосвязь в целом, что может рассматриваться как обобщение ранее известных разрозненных «нулевых приближений». При этом имеется возможность осуществлять не только качественный, но и количественный анализ состояний с приоритетным базовым влиянием хаотизированной составляющей вещества.

Подобным анализом обнаружены определенные инварианты состояний, независимые от конкретного вида вещества и согласующиеся с физико-химическими свойствами. Так, при $T = 0$ вещество предоставлено только кристаллоподвижными частицами, что соответствует представлениям об идеальном кристалле, а при $T \rightarrow \infty$ остаются только пароподвижные частицы, и это согласуется с понятием идеального газа. При температурах плавления T_m и кипения T_b доли частиц, отвечающих за структурную устойчивость состояний, соответственно твердого и конденсированного, близки к

пропорции золотого сечения. Дифференциальным анализом температурной зависимости доли кристаллоподвижных частиц установлена точка перегиба, равная $0,5T_m$, и соответствующая оптимальной температуре пластической деформации Бочвара-Таммана, а также диапазон проявления эффектов пластичности $(0,3-0,8)T_m$, аналитически определенной на основе той же зависимости. Температурная зависимость доли жидкоподвижных частиц аналитически обнаруживает максимум в диапазоне жидкого состояния, что указывает на сложность этого состояния под влиянием противоположного воздействия зависимости для кристаллоподвижных и пароподвижных частиц.

2.3 Разработка температурных зависимостей вязкости применительно к расплавам сложных неорганических веществ в рамках кластерно-ассоциатной теории

Кластерно-ассоциатная модель [91] вязкости жидкости дает возможность по данным температурной зависимости вязкости оценить степень ассоциации кластеров или их число.

Уравнение вязкости по концепции хаотизированных частиц выражается формулой:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^a, \quad (2.22)$$

где η_1 – реперная точка динамической вязкости при температуре T_1 (К); a – степень ассоциации кластеров. Значение a находится по:

$$a = a_2 \left(\frac{T_2}{T} \right)^b, \quad (2.23)$$

где b – мера понижения степени ассоциации кластеров. Величины a_2 и b :

$$a_2 = \frac{\ln (\eta_2/\eta_1)}{\ln (T_1/T_2)}, \quad (2.24)$$

$$a_3 = \frac{\ln (\eta_3/\eta_1)}{\ln (T_1/T_3)}, \quad (2.25)$$

$$b = \frac{\ln (a_3/a_2)}{\ln (T_2/T_3)}, \quad (2.26).$$

Тем самым, общая форма двухуровневой иерархической модели будет представлена следующим образом:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2(T_2/T)^b}, \quad (2.27).$$

Уравнение (2.27) имеет такую иерархическую структуру, в которой учитывается самостоятельное значение каждой ступени подобной структуры, а именно в соподчинении свободных частиц, кластеров, ассоциатов (a) и агрегатов из ассоциатов (b) в жидкости. Авторы нашли форму такой математической модели, которая отображает реальную структуру жидкости и реальную кривизну зависимости от температуры как убывающую с замедлением как на уровне кластеров, так и ассоциатов.

Реперные точки η_1 , T_1 , η_2 , T_2 , η_3 , и T_3 целесообразно выбирать соответственно в начале, середине и в конце всего имеющегося экспериментального массива [91-93]. В этом случае можно ограничиться расчетом a_2 , a_3 и b , не обрабатывая весь экспериментальный массив, с дальнейшим введением необходимых величин в модель (2.27) и вычислением η для сопоставления со всеми экспериментальными значениями по коэффициенту корреляции.

2.4 Разработка температурных зависимостей вязкости применительно к расплавам металлических сплавов

Равновесная природа вязкости и текучести как следствие виртуального, обратимого присутствия кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц позволяет рассматривать вязкость и текучесть растворов, в частности, расплавов металлических сплавов с точки зрения равновесных парциальных вкладов каждого компонента в общую для сплавов вязкость и текучесть.

По подобию с законом Рауля вязкость идеального жидкого сплава определяется суммой парциальных вязкостей компонентов сплава [188]. Для двухкомпонентных жидкостей соблюдается прямолинейная зависимость вязкости от мольной доли каждого компонента.

Для многокомпонентных жидкостей подобная прямолинейность должна сохраняться при вариации содержания для любой пары компонентов А и В при сохранении постоянства содержания остальных компонентов:

$$\eta = \eta_B (1 - \sum_{i=3}^n X_i) + \sum_{i=3}^n X_i \eta_i + (\eta_A - \eta_B) X_A. \quad (2.28)$$

Для температурной зависимости вязкости сплавов в идеальном состоянии обоснована возможность парциального учета температурных зависимостей вязкости для каждого компонента $\eta_T = \sum_{i=1}^n X_i \eta_{T,i}$, в том числе и в форме кластерно-ассоциатных моделей.

Сравнение предложенных идеальных моделей вязкости сплавов с экспериментальными зависимостями этого свойства позволит, как обычно при использовании идеальных моделей, определить характер возможных отклонений – положительных или отрицательных – и выявить их природу, в чем и состоит практическая ценность парциальных моделей вязкости. Они же применимы по противоположности к отображению текучести расплавов.

Линейно-аддитивное парциальное выражение вязкости возможно только для совершенных растворов, в данном случае для сплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Сплавы с эвтектиками, химическими соединениями и иными особенностями диаграммы состояния характеризуются зависимостями вязкости, повторяющими форму кривой ликвидуса во всем диапазоне состава сплава при разных температурах с усилением сглаженности и сближения кривых по мере повышения температуры.

Эти особенности температурной зависимости вязкости полностью выявляются в рамках концепции хаотизированных частиц и кластерно-ассоциатной теории вязкости при расчете доли кластеров с учетом теплового барьера хаотизации в виде запаса тепловой энергии при температуре ликвидуса, характеризующей, как и температура плавления чистых веществ, температуру начала кристаллизации расплава, RT_{cr} :

$$P_{cl} = \left[1 - \exp \left(-\frac{T_{cr}}{T} \right) \right]^2. \quad (2.29)$$

Эта формула отображает долю виртуально связанных кристаллоподвижных (неодиночных) частиц согласно их равновесному распределению по числу частиц в кластерах, чем и определяется вязкость как чистых компонентов, так и их сплавов.

На этом основании предложен метод расчета вязкости сплавов по диаграмме состояния с использованием температурных зависимостей вязкости чистых веществ для перехода к вязкости сплава пропорционально отношению долей кластеров при любой температуре над ликвидусом и для чистого компонента при той же температуре с учетом доли каждого компонента:

$$\eta_T = X_A \dot{\eta}_{T,A} \left[\frac{1 - \exp(-T_{cr}/T)}{1 - \exp(-T_{m,A}/T)} \right]^2 + X_B \dot{\eta}_{T,B} \left[\frac{1 - \exp(-T_{cr}/T)}{1 - \exp(-T_{m,B}/T)} \right]^2. \quad (2.30)$$

В результате получена кластерно-ассоциатная модель вязкости жидкого сплава [188], в которой впервые в качестве переменной величины используется тепловой барьер хаотизации RT_{cr} , определяющий долю кластеров как для чистых веществ, так и для сплавов и в целом отображающий сущность кластерно-ассоциатной теории жидкости и адекватность концепции хаотизированных частиц. Данная модель более ярко оттеняет все особенности температурной зависимости вязкости сплавов по их сглаживанию и сближению по мере повышения температуры и рекомендуется для прямой адаптации к экспериментальным данным. Важно также, что модель сохранит парциальный характер по учету вкладов компонентов сплава, несмотря на то что этот вклад имеет существенно нелинейную форму, адекватную линии ликвидуса и сложной природе сплава.

Эта линия может быть восстановлена путем обращения кластерно-ассоциатной модели относительно температуры ликвидуса

$$T_{cr} = -T \ln \left(1 - \eta^{1/2} \left\{ \frac{X_A \dot{\eta}_{T,A}}{[1 - \exp(-T_{m,A}/T)]^2} + \frac{X_B \dot{\eta}_{T,B}}{[1 - \exp(-T_{m,B}/T)]^2} \right\}^{-1/2} \right), \quad (2.31)$$

что позволяет определять ее из любой изотермы вязкости какого-либо двойного сплава [188].

2.5 Выводы

1. Жидкое состояние является сложным из всех известных. Наиболее структурно-чувствительными свойствами жидкости являются плотность и вязкость.

2. Рассмотрена концепция хаотизированных частиц, основанная на распределении Больцмана. Показано виртуальное существование трех классов хаотизированных частиц, кристалло-, жидко- и пароподвижных во всех агрегатных состояниях вещества: кристаллоподвижных с тепловой энергией не выше RT_m ; жидкоподвижных с энергией выше RT_m , но ниже RT_b ; пароподвижных с энергией не менее RT_b . Сумма долей этих частиц во всех сочетаниях при любой температуре равна единице.

3. Согласно концепции хаотизированных частиц вязкое состояние определено существованием кластеров, формирующихся из кристаллоподвижных частиц. На основе новых представлений учтена вероятностная природа образования и виртуального существования кластеров твердой фазы в жидкости. Форма этого распределения обусловлена равной вероятностью взаимных превращений кластеров и выражает сущность виртуальности жидкого состояния.

4. Приведены математический и физический варианты расчета вероятностного образования и существования кластеров в жидкости, формирующихся из кристаллоподвижных частиц.

5. Получено уравнение образования кластеров. Важно, что прямолинейность связи доли кластеров с вязкостью относится не ко всем кристаллоподвижными частицам (P_{crm}), а только к тем, которые представляют двух- и более частичные образования (P_{crm}^2). Причем, не имеет значения, в виде какой структуры формируются кластеры, поскольку учитывается только хаотизированная составляющая вещества и рассматривается только ее вклад в жидкое состояние.

6. На примере анализа наиболее полных справочных данных по температурным зависимостям динамической вязкости щелочных металлов установлена прямо пропорциональная связь вязкости непосредственно с содержанием кластеров в жидкости. Этим обеспечивается возможность количественного выражения квазиполикристаллической (кластерной) модели

жидкого состояния вещества через ее свойства на основе концепции хаотизированных частиц в прямой связи с распределением Больцмана.

7. Разработана температурная зависимость динамической вязкости применительно к расплавам сложных неорганических веществ в рамках кластерно-ассоциатной модели, проверка приведена в III главе.

8. Разработана кластерно-ассоциатная модель вязкости применительно к расплавам металлических сплавов, проверка приведена в III главе.

3. ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ В КОМБИНАЦИИ С УРАВНЕНИЕМ ФРЕНКЕЛЯ ДЛЯ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ СЛОЖНЫХ (ТРЕХ- И БОЛЕЕ АТОМНЫХ) НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

3.1 Поиск экспериментальных и справочных данных по вязкости расплавов сложных (трех- и более атомных) неорганических соединений

Патентно-литературный поиск был проведен глубиной 15 лет и представлен в первой главе. Анализ источников показал, что экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости находятся в справочной литературе [184, 189-193], монографиях обзорного характера [194-198] и некоторые данные для отдельных металлов и их сплавов в научных публикациях [199-201].

Для наших исследований были выбраны экспериментальные и справочные данные по вязкости расплавов сложных неорганических соединений из следующих источников [189-191].

В работе [190] приводится ряд известных моделей, адекватно обсуждаются их фундаментальная теория моделирования, характеристики моделей и применимость. Общие полуэмпирические модели, которые были очень успешны в прогнозировании вязкости чистого жидкого металла, делятся на две ветви Андраде и Эйринга. Распространенные многомерные модели прогнозирования вязкости расплава в основном основаны на методе фундаментальной молекулярной теории, который объединяет термодинамические параметры и достигает хорошей валидности. В финале ожидается, что соответствующая модель прогнозирования вязкости фазовой диаграммы может с большей вероятностью заменить независимое общее уравнение прогнозирования в будущем.

В 1988 году эталонные корреляции для вязкости выбора расплавленных неорганических солей были предложены Янцем и широко использовались. В статье [191] были рассмотрены новые эталонные корреляции для экспериментальных данных по теплопроводности для вязкости 13 неорганических расплавленных солей с целью установления улучшенных или новых эталонных корреляций вязкости.

Поверхностное натяжение некоторых жидких простых металлов было исследовано в работе [184] с использованием теорий твердых сфер, которые были получены из приближений первого и второго порядка изотермической сжимаемости. Свойства атомного транспорта, такие как диффузия и вязкость сдвига, также изучаются для тех же систем.

В статье [192] проанализированы данные по физико-химическим свойствам вязкости, плотности и поверхностному натяжению, полученные

различными экспериментальными методами для жидких Al-Zn, Ag-Sn, Bi-Sn, Cu-Sn и Sn-Zn эвтектических сплавов.

Авторами [193] исследовано влияние незначительных добавок наночастиц Ni на динамическую вязкость жидкого сплава Sn-3.0 Ag-0.5 Cu (SAC305; мас.%).

Методом численного моделирования молекулярной динамики в работе [91] исследовано влияние химического порядка на вязкость жидких сплавов. Температурная и композиционная зависимость обсуждается в случае двух контрастных сплавов. Впервые даны оценки температурной зависимости вязкости трех репрезентативных Li-Bi сплавов.

В статье [194] утверждают, что в настоящее время в литературе отсутствует надежная модель оценки вязкости жидких сплавов с ассоциатами. Здесь разработана новая модель для оценки вязкости связанных жидких сплавов. Эта модель является продолжением предыдущей, предложенной одним из настоящих авторов, которая хорошо работает для не связанных жидких сплавов. Авторы предлагают ее реализацию для любого бинарного или многокомпонентного жидкого сплава с ассоциатами.

В справочнике [189] даются физико-химические характеристики расплавленных солей. Все данные авторами представлены в виде таблиц и уравнений, выражающих температурную зависимость электропроводности, плотности и вязкости индивидуальных солей.

Книга представляет собой дополненный перевод I тома справочника, изданного в 1968 г. Национальным бюро стандартов США.

Справочник предназначен для научных и инженерно-технических работников, применяющих или исследующих расплавленные соли.

На основании критической оценки данных по электропроводности, вязкости и плотности индивидуальных неорганических соединений в расплавленном состоянии получены уравнения, выражающие температурную зависимость этих свойств.

Все вещества, за исключением солей четырехзамещенного аммония, сгруппированы по анионам. Вначале помещены данные по фторидам, затем по хлоридам, бромидам, иодидам, карбонатам, нитритам, нитратам, окислам, сульфидам, сульфатам; в конце помещена смешанная группа, в которую входят остальные соли.

В справочнике [189] имеется широкая сводка значений динамической вязкости, были взяты данные для сложных неорганических веществ.

Сводка данных по динамической вязкости сплава свинец-олово приведена в справочнике [190], где приведены основные характеристики веществ, наиболее часто используемых в практике научных исследований и технике. Представлены следующие разделы: механика, термодинамика, кинетические явления, электричество и магнетизм, оптика и лазеры, ядерная физика, астрономия и геофизика. Все величины приведены в СИ. Таблицы и графики

сопровождаются краткими пояснениями и определениями соответствующих величин. Для научных работников и инженеров.

Из справочника [190] нами были выбраны данные для вязкости сплава свинец-олово Pb-Sn.

По бромиду серебра AgBr в справочниках [189] и [190] приводятся сводки значений динамической вязкости.

Динамическая вязкость железо-углеродного сплава Fe-C с различной молярной долей железа приведена в справочнике [190].

Рассмотрению подверглись три источника [189-191], значения вязкости которых разнились для такого соединения, как бихромат калия $K_2Cr_2O_7$.

Справочник [191] содержит необходимые сведения по основным свойствам неорганических и органических соединений, а именно, экспериментальные и справочные данные по вязкости расплавов сложных неорганических соединений.

Справочник [184] включает современные данные по неорганической (свыше 3500 веществ), физической, аналитической, органической, биологической химии. Многочисленные таблицы содержат краткий пояснительный текст и ссылки на наиболее достоверные источники информации.

Данное справочное издание [192] содержит обобщенные сведения о свойствах более 6500 неорганических веществ. Отдельно представлены физико-химические характеристики соединений редкоземельных элементов, бор- и углеродсодержащих сверхпроводников, фуллеренов, пероксидов и надпероксидов, актиноидов, галогенидов урана и тория, ниобатов, нитридов и некоторых новых соединений, синтезированных в последние годы. Всего почти 7300 неорганических соединений.

Настоящее пособие [193] по химическим свойствам неорганических соединений 105 элементов Периодической системы. Носит информационно-справочный характер, содержит сведения о 3500 веществах, имеет четко разработанную структуру, снабжено указателями, позволяющими легко найти нужное соединение или уравнение реакции.

В книге представлены физические и химические свойства (уравнения реакций) важнейших соединений элементов от водорода до нильсбория. Детально описаны около 1000 неорганических веществ. Отбор веществ проводился по их промышленной важности (исходные вещества для химических процессов, минеральное сырье), широте распространенности в инженерно-технической и учебно-лабораторной практике (модельные растворители и реактивы, реагенты качественного анализа) и применению в новейших отраслях химической технологии.

Таким образом, нами были найдены экспериментальные и справочные данные по вязкости расплавов таких сложных неорганических соединений: хлориды, иодиды, бромиды, карбонаты, нитраты и нитриты металлов I-V групп Периодической системы Д.И. Менделеева. В разделе 3.2 приведена проверка

новой модели на примере некоторых из них. Разработанные формулы, их коэффициент корреляции и температурный интервал применения для всех найденных соединений приведены в табличной форме в Приложении А [195-206].

3.2 Проверка адекватности найденных данных для разработки температурных зависимостей вязкости для сложных (трех- и более атомных) неорганических соединений

3.2.1 Хлориды металлов

Были найдены данные для следующих соединений: хлорид лития $LiCl$; хлорид натрия $NaCl$; хлорид калия KCl ; хлорид рубидия $RbCl$; хлорид цезия $CsCl$; хлорид кальция $CaCl_2$; хлорид стронция $SrCl_2$; хлорид бария $BaCl_2$; хлорид лантана (III) $LaCl_3$; хлорид меди (I) $CuCl$; хлорид серебра $AgCl$; хлорид цинка $ZnCl_2$; хлорид кадмия $CdCl_2$; хлорид ртути (II) $HgCl_2$; хлорид алюминия (III) $AlCl_3$; хлорид галлия (III) $GaCl_3$; хлорид олова (IV) $SnCl_4$; хлорид свинца (II) $PbCl_2$; хлорид висмута (III) $BiCl_3$.

Как известно, хлориды металлов в цветной металлургии используются в большей части при получении металлов в методах хлорирования (обжиг, возгонка, и т.д.).

Широкое распространение в промышленности получил так называемый хлорирующий обжиг с помощью хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов [207; 208, с. 77-83; с. 194-200].

Впервые хлорирующий обжиг был применен для извлечения серебра из серебрянных руд, меди из пиритных огарков, цинка из цинкосодержащих огарков. В настоящее время хлорирующий обжиг является одним из эффективных методов вскрытия минерального сырья, он позволяет также выделить из сульфидных полиметаллических руд в виде хлоридов свинец, медь, серебро, олово, сурьму и др. [187-209]

Хлориды используются для обжига [210], который предполагает обработку твердых материалов в присутствии хлоридов. Цветные металлы образуют хлоридные соединения, которые селективно возгоняются при высоких температурах или выщелачиваются при последующей гидрометаллургической переработке огарков. Хлорирующий обжиг используют при переработке сульфидных и окисленных материалов.

Хлорирование оксидных соединений и возгонку хлоридов широко используют при получении магния, бериллия, титана, циркония, гафния, а также для извлечения олова из бедных концентратов или труднообогатимых руд.

Оксид меди хлорируется полнее, чем оксиды никеля, кобальта и железа, в то же время хлориды меди при температурах обжига (970-1020 К) более устойчивы к действию кислорода, чем хлориды железа, никеля, кобальта.

Поэтому медь сохраняется в форме легкорастворимых хлоридов и оксихлорида, а железо, никель и кобальт связываются в нерастворимые оксиды.

При обжиге обеспечивают избыток воздуха и хороший контакт его с материалом. Хлориды щелочных металлов способствуют уменьшению летучести хлоридов металлов и образованию растворимых комплексных солей меди (I), что обеспечивает более полный ее переход в раствор при выщелачивании. В то же время при избытке хлоридов щелочных металлов в шихте возможно образование ряда легкоплавких эвтектик и спекание материала, что осложняет процесс обжига и последующее выщелачивание.

Покажем [195] применение кластерно-ассоциатной модели на примере хлорида олова (IV) $SnCl_4$.

Остальные данные [199, 202-203] по кластерно-ассоциатным моделям вязкости, температурному интервалу применения и коэффициентам корреляции приведены в виде таблицы в Приложении А.

Хлорид олова, это сложное вещество, широко используемое в различных промышленных процессах, [211], таких как плавка и пайка алюминия и магния, а также как твердый электролит в химических источниках тока.

С помощью новой модели можем получить точное отображение динамической вязкости этого вещества.

Значения температуры плавления (T_m), равное 239,9 К, и температуры кипения (T_b), равное 387,15 К, взяты из источника [184, 189, с. 209]. Также использовали три реперные точки для вязкости: $T_1 = 280$ К, $\eta_1 = 1,02$ мПа·с; $T_2 = 350$ К, $\eta_2 = 0,51$ мПа·с; $T_3 = 420$ К, $\eta_3 = 0,32$ мПа·с. Используя значения, указанные выше, были определены (2.22-2.27) уравнения вязкости

$$\eta = 1,02 \left(\frac{280}{T} \right)^{3,1063 (350/T)^{0,4549}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}, \quad (3.1)$$

$$a = 3,1063 (350/T)^{0,4549}. \quad (3.2)$$

В таблице 3.1 и на рисунке 3.1 приведены результаты расчетов по этим формулам с экстраполяцией на T_m .

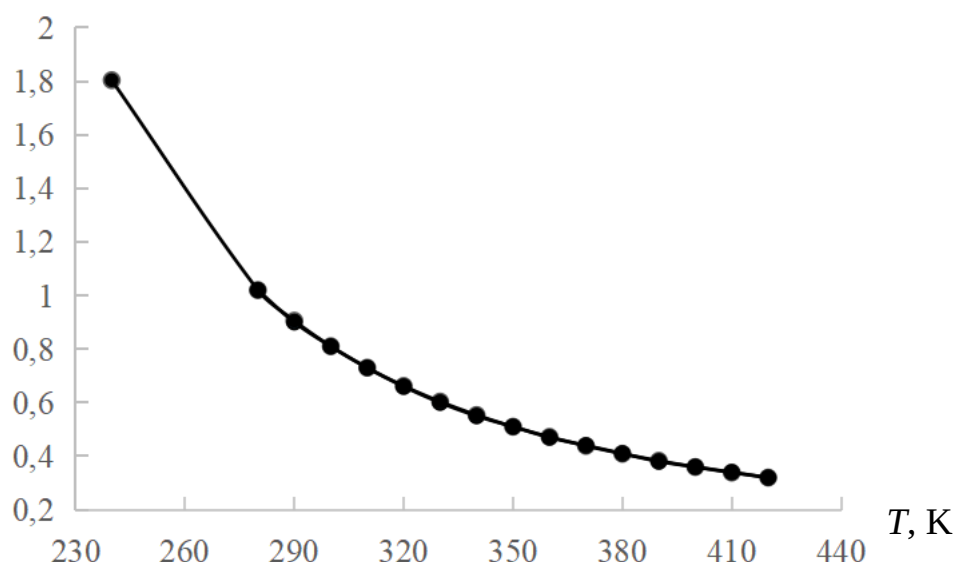
Таблица 3.1 – Данные о динамической вязкости и степени ассоциации жидкого хлорида олова были получены из справочника [189] и рассчитаны с помощью уравнений (3.1) и (3.2).

T , К	η [189], мПа·с	η (3.1), мПа·с	a (3.2)	T , К	η [189], мПа·с	η (3.1), мПа·с	a (3.2)
$T_m = 239,9$	–	1,80	3,69	350	0,51	0,51	3,11
280	1,02	1,02	3,44	360	0,47	0,47	3,07
290	0,9	0,91	3,38	370	0,44	0,44	3,03
300	0,81	0,81	3,33	380	0,41	0,41	2,99

Продолжение таблицы 3.1.

310	0,73	0,73	3,28	390	0,38	0,38	2,96
320	0,66	0,66	3,24	400	0,36	0,36	2,92
330	0,6	0,60	3,19	410	0,34	0,34	2,89
340	0,55	0,55	3,15	420	0,32	0,32	2,86

η , мПа·с



Точки – справочные данные [189], линия – по (3.1)

Рисунок 3.1 – Зависимость динамической вязкости жидкого хлорида олова от температуры

Из табличных и графических данных можно заключить, что модель (3.1), предложенная в работе, согласуется со справочными значениями в рассматриваемых диапазонах. Как видно из таблицы 3.1, степень ассоциации кластеров уменьшается по мере увеличения температуры, причем в точке плавления она составляет $a_m = 3,69$, что соответствует 3-4 кластерному ассоциату.

С целью сравнения кластерно-ассоциатной модели вязкости с моделью Френкеля, а также взаимного согласования этих моделей данные таблицы 3.1 представили в логарифмических координатах (таблица 3.2 и рисунок 3.2).

С этой целью использовали метод двух точек, принадлежащих графической прямой, для чего выбрали в левой и правой частях линии точки с координатами $x_1 = 2,44$, $y_1 = -1,08$; $x_2 = 3,57$, $y_2 = 0,02$ и нашли параметры уравнения Френкеля.

Согласно равенствам

$$\ln \eta_0 = y_1 - \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot x_1, \quad (3.3)$$

$$\frac{E}{R} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

$$E = R \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (3.4)$$

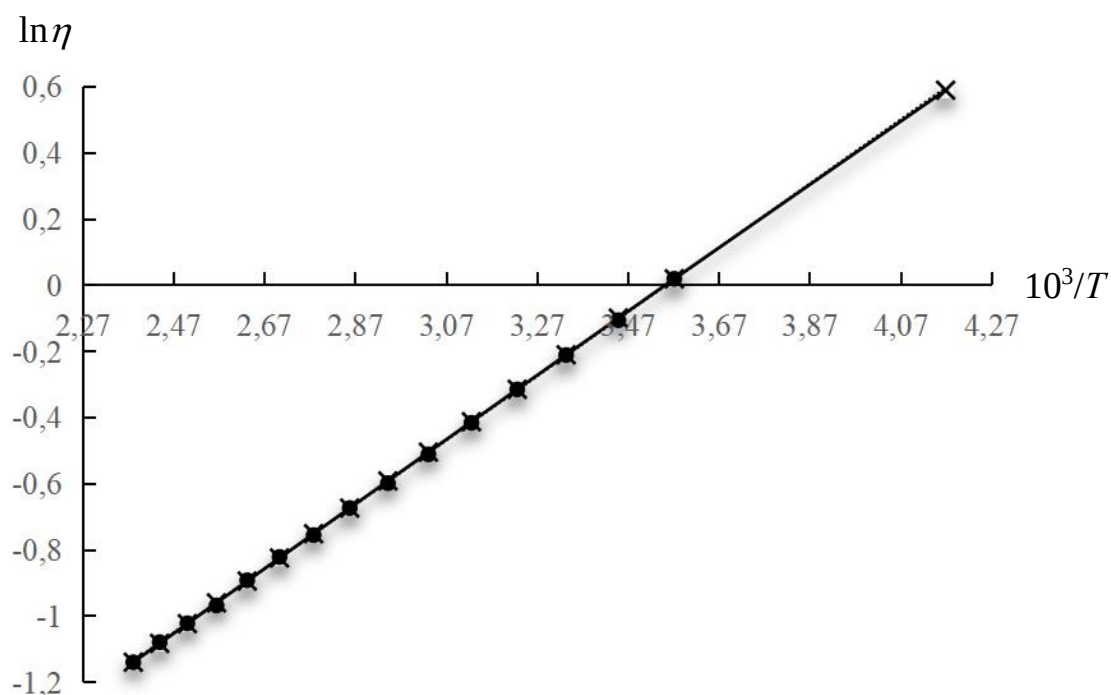
находим:

$$\eta_0 = 0,0319, \text{ мПа}\cdot\text{с}.$$

$$E = 8,31441 \frac{0,02 - (-1,08)}{(3,57 - 2,44)} = 8066 \text{ Дж/моль} = 8,066 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 3.2 – Данные по вязкости хлорида олова в логарифмических координатах

$T, \text{ К}$	$10^3/T$	$\eta[189],$ мПа·с	$\ln \eta[189]$	$\eta(3.1),$ мПа·с	$\ln \eta(3.1)$
$T_m = 239,9$	4,17	—	—	1,80	0,59
280	3,57	1,02	0,02	1,02	0,02
290	3,45	0,9	-0,11	0,91	-0,1
300	3,33	0,81	-0,21	0,81	-0,21
310	3,23	0,73	-0,31	0,73	-0,31
320	3,13	0,66	-0,42	0,66	-0,41
330	3,03	0,6	-0,51	0,60	-0,5
340	2,94	0,55	-0,60	0,55	-0,59
350	2,86	0,51	-0,67	0,51	-0,67
360	2,78	0,47	-0,76	0,47	-0,75
370	2,70	0,44	-0,82	0,44	-0,82
380	2,63	0,41	-0,89	0,41	-0,89
390	2,56	0,38	-0,97	0,38	-0,96
400	2,5	0,36	-1,02	0,36	-1,02
410	2,44	0,34	-1,08	0,34	-1,08
420	2,38	0,32	-1,14	0,32	-1,14



Крестики – по справочным данным [189],
 точки – по данным таблицы 3.2, прямая линия – по уравнению Френкеля (3.6)

Рисунок 3.2 – Логарифмическая зависимость вязкости SnCl_4 от обратной температуры

Определим энергию активации вязкого течения по уравнению Френкеля:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E/RT}, \quad (3.5)$$

В результате получили уравнение Френкеля:

$$\eta = 0,0319 \cdot 10^{-2} e^{\frac{8066}{RT}}, \text{ мПа}\cdot\text{с} \quad (3.6)$$

где e – основание натуральных логарифмов; T – абсолютная температура.

Коэффициент корреляции по справочным данным составил $R = 0,990$ при значимости $t_R = 171,936 \gg 2$ и степени детерминации $D = R^2 = 0,980$.

Результаты, полученные по кластерно-ассоциатной модели и по уравнению Френкеля для хлорида олова в полном диапазоне жидкого состояния приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сопоставление данных по вязкости хлорида олова по (3.1) и (3.6)

$T, \text{ К}$	$\eta(3.1),$ мПа·с	$\eta(3.6),$ мПа·с	$T, \text{ К}$	$\eta(3.1),$ мПа·с	$\eta(3.6),$ мПа·с
$T_m = 239,9$	1,80	1,82	350	0,51	0,51

Продолжение таблицы 3.3.

280	1,02	1,02	360	0,47	0,47
290	0,91	0,9	370	0,44	0,44
300	0,81	0,81	380	0,41	0,41
310	0,73	0,73	390	0,38	0,38
320	0,66	0,66	400	0,36	0,36
330	0,60	0,60	410	0,34	0,34
340	0,55	0,55	420	0,32	0,32

Проведенные исследования свидетельствуют о применимости кластерно-ассоциативной модели вязкости для описания физических свойств растворов хлорида олова. Две сравниваемые модели являются дополняемыми друг другу: кластерно-ассоциатная модель описывает температурную зависимость вязкости в полном диапазоне жидкого состояния вещества, учитывая закономерное уменьшение степени ассоциации кластеров, тогда как модель Френкеля используется для определения энергии активации вязкого течения на основе экспериментальных или экстраполированных данных, используя псевдопрямолинейные участки. Коэффициент корреляции составил $R = 0,996$ при его значимости $t_R = 482,756 \gg 2$ и степени детерминации $D = R^2 = 0,992$, что свидетельствует о близости результатов расчета вязкости по обоим моделям, рассматривающим эту характеристику с различных точек зрения – молекулярно-кинетической и вероятностной.

Связь между средней степенью ассоциации кластеров в кластерно-ассоциатной модели и энергией активации Френкеля указывает на инвариантный характер отношения между этими двумя параметрами, который составляет около 8 кДж/моль в диапазоне от 2 до 20 кДж/моль. Это соответствует известным представлениям о том, что ван-дер-ваальсовское притяжение является доминирующей силой в межчастичном взаимодействии в жидком состоянии вещества [212]. Следовательно, вязкое течение должно сопровождаться преодолением самых слабых сил, и в рамках кластерно-ассоциатной модели вязкости это означает разрушение ассоциатов без разрушения самих кластеров, в которых действуют насыщенные связи ближнего порядка в период виртуальной реализации этого порядка [213].

Степень ассоциации кластеров, которая является характерным свойством кластерно-ассоциатной модели вязкости, также является информативной, поскольку она коррелирует с взаимосвязью структурного и теплового барьеров хаотизации. Первый барьер характеризуется теплотой плавления, которая затрачивается на разрушение структуры твердой фазы или виртуальных образований твердой фазы в жидкости, то есть кластеров. Второй барьер отражает уровень тепловой энергии, необходимый для преодоления теплового барьера при данной температуре.

3.2.2 Бромиды металлов

Были найдены данные для следующих соединений: бромид лития $LiBr$; бромид натрия $NaBr$; бромид калия KBr ; бромид рубидия $RbBr$; бромид серебра $AgBr$; бромид кадмия $CdBr$; бромид ртути (II) $HgBr_2$; бромид алюминия (III) Al_2Br_6 .

В качестве образца рассмотрим бромид серебра $AgBr$. Расчетные данные по остальным соединениям находятся в Приложении А.

Возможность гидрометаллургической переработки бромида серебра исследовалась авторами [214], в работе, которой, показана высокая степень выщелачивания с использованием тиосульфата натрия и бинарной смеси: тиосульфат натрия – раствор аммиака. В работе авторы также отображают данные о двухстадийном выщелачивании серебра и трансфера бромида серебра в металлическую фазу, результатом которого является реализация процесса цементирования цинком и железом.

Бромид серебра служит исходным материалом получения металлического серебра металлургическими способами (например, гидрометаллургическим). Изучение вязкости необходимо для того, чтобы осуществлять дальнейшие процессы выщелачивания бромида серебра и перевода в металлическое состояние.

Известны способы получения металлического серебра из его хлоридов, бромидов, сульфидов [214-221].

В целом, все полученные данные по вязкости неорганических веществ (не только по бромиду серебра) необходимы для создания базы справочных данных, способствующих осуществлению химических и металлургических процессов.

По бромиду серебра в [189-190] приведены точечные зависимости динамической вязкости от температуры. Из справочника [189] были взяты три реперные точки: $T_1 = 720$ К, $\eta_1 = 3,30$ мПа·с, $T_2 = 800$ К, $\eta_2 = 2,65$ мПа·с, $T_3 = 860$ К, $\eta_3 = 2,33$ мПа·с. Температура плавления по [189] – 703 К. Данные из [190] представляются следующими значениями: $T_1 = 882$ К, $\eta_1 = 1,86$ мПа·с, $T_2 = 922$ К, $\eta_2 = 1,66$ мПа·с, $T_3 = 1076$ К, $\eta_3 = 1,19$ мПа·с.

По формулам (2.22-2.27) произведены расчеты и получены данные: $a_2 = 2,0820$; $a_3 = 1,9589$; $b = 0,8431$ [189]; $a_2 = 2,5648$; $a_3 = 2,2464$; $b = 0,8581$ [190]. Подставляя найденные значения в формулу (1), расчетные зависимости примут следующий вид:

$$\eta = 3,30 \left(\frac{720}{T} \right)^{2,0820 (800/T)^{0,8431}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}, \quad (3.7)$$

$$\eta = 1,86 \left(\frac{882}{T} \right)^{2,5648 (922/T)^{0,8581}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}, \quad (3.8)$$

где для (3.7) данные из [189], (3.8) – [190].

В таблице 3.4 произведено сравнение справочных данных с расчетными, а на рисунке 3.3 изображен общий характер обсуждаемых величин в виде графика.

Коэффициент нелинейной множественной корреляции высокий: $R = 0,999875$ и $t_R = 14440 \gg 2$ по справочным данным [189] и по уравнению (3.7), $R = 0,995841$ и $t_R = 207,8168 \gg 2$ по справочным данным [190] и по (3.8).

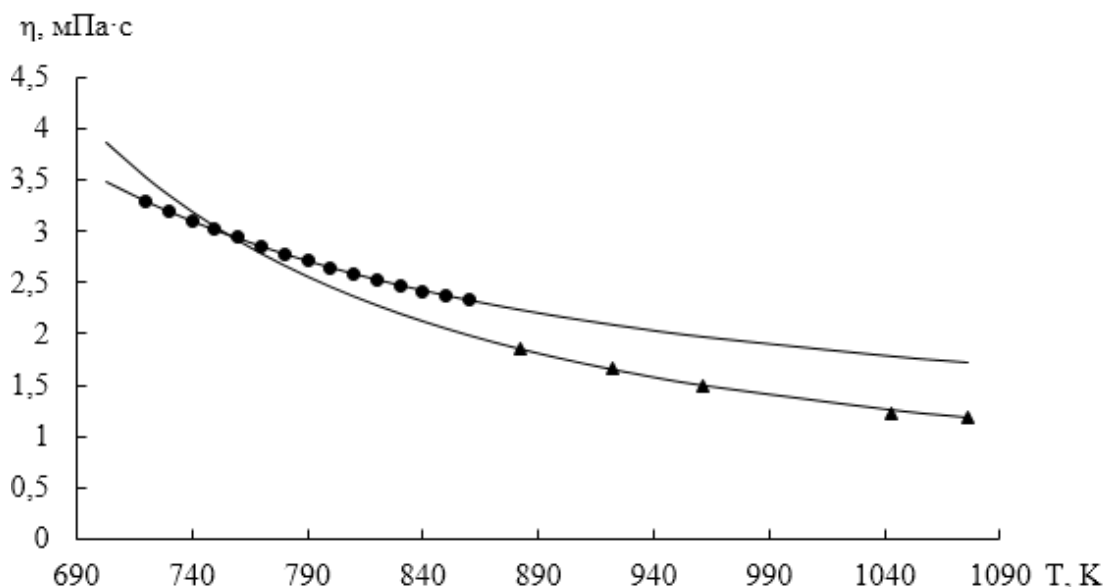
Полученные результаты подтверждают смысл показателя b как степени агрегации из ассоциатов и сложной природе вязкого течения.

Таблица 3.4 – Справочные [189-190] и рассчитанные по (3.7) и (3.8) данные по динамической вязкости расплавленного бромида серебра

T, K	η [189], мПа·с	η (3.7), мПа·с	a	η [190], мПа·с	η (3.8), мПа·с	a
$T_m = 703$	–	3,488	2,322	–	3,876	3,237
720	3,3	3,300	2,275	–	3,540	3,171
730	3,2	3,199	2,249	–	3,365	3,134
740	3,11	3,105	2,223	–	3,204	3,098
750	3,02	3,017	2,198	–	3,056	3,062
760	2,94	2,934	2,174	–	2,919	3,027
770	2,86	2,856	2,150	–	2,793	2,994
780	2,78	2,783	2,127	–	2,676	2,961
790	2,71	2,715	2,104	–	2,568	2,929
800	2,65	2,650	2,082	–	2,468	2,897
810	2,58	2,589	2,060	–	2,374	2,866
820	2,53	2,531	2,039	–	2,287	2,836
830	2,47	2,477	2,018	–	2,206	2,807
840	2,42	2,425	1,998	–	2,130	2,778
850	2,37	2,376	1,978	–	2,059	2,750
860	2,33	2,330	1,959	–	1,992	2,723
870	–	2,286	1,940	–	1,930	2,696
880	–	2,244	1,921	–	1,871	2,670
882	–	2,236	1,918	1,86	1,860	2,664
890	–	2,205	1,903	–	1,816	2,644
900	–	2,167	1,885	–	1,764	2,619
910	–	2,131	1,868	–	1,715	2,594
920	–	2,097	1,851	–	1,669	2,570
922	–	2,090	1,847	1,66	1,660	2,565
930	–	2,064	1,834	–	1,625	2,546
961	–	1,972	1,784	1,49	1,504	2,475
1043	–	1,781	1,665	1,22	1,263	2,307
1076	–	1,720	1,622	1,19	1,190	2,246

Определим энергию активации вязкого течения по уравнению Френкеля для этого выберем реперные точки для каждого справочного источника и дополнительные расчетные по моделям (3.7), (3.8): $T_1=720$ К, $\eta_1 = 3,3$ мПа·с, $T_2=860$ К, $\eta_2 = 2,33$ мПа·с [189], $T_1=882$ К, $\eta_1 = 1,86$ мПа·с, $T_2= 1076$ К, $\eta_2 = 1,19$ мПа·с [190].

Температуре 720 К соответствуют координаты $x_1 = 0,0014$ и $y_1 = 1,1939$, а температуре 860 К – $x_2= 0,0012$ и $y_2 = 0,8459$ для [189].



По справочным данным [189] (по точкам) и по уравнению (3.7), по справочным данным [190] (по треугольникам) и по уравнению (3.8)

Рисунок 3.3 – Зависимость динамической вязкости расплавленного бромида серебра от температуры

Согласно равенствам (3.3) и (3.4) находим нужные параметры:

$$\eta_0 = 0,38902, \text{ мПа} \cdot \text{с}.$$

$$E = 1539,394 \cdot 8,31441 = 12799,15 \text{ Дж/моль}.$$

Температуре 882 К соответствуют координаты $x_1 = 0,0011$ и $y_1 = 0,6206$, а температуре 1076 К – $x_2= 0,0009$ и $y_2 = 0,1740$ для [189].

Согласно равенствам (3.3) и (3.4) находим нужные параметры:

$$\eta_0 = e^{-1,856571} = 0,156207, \text{ мПа} \cdot \text{с}.$$

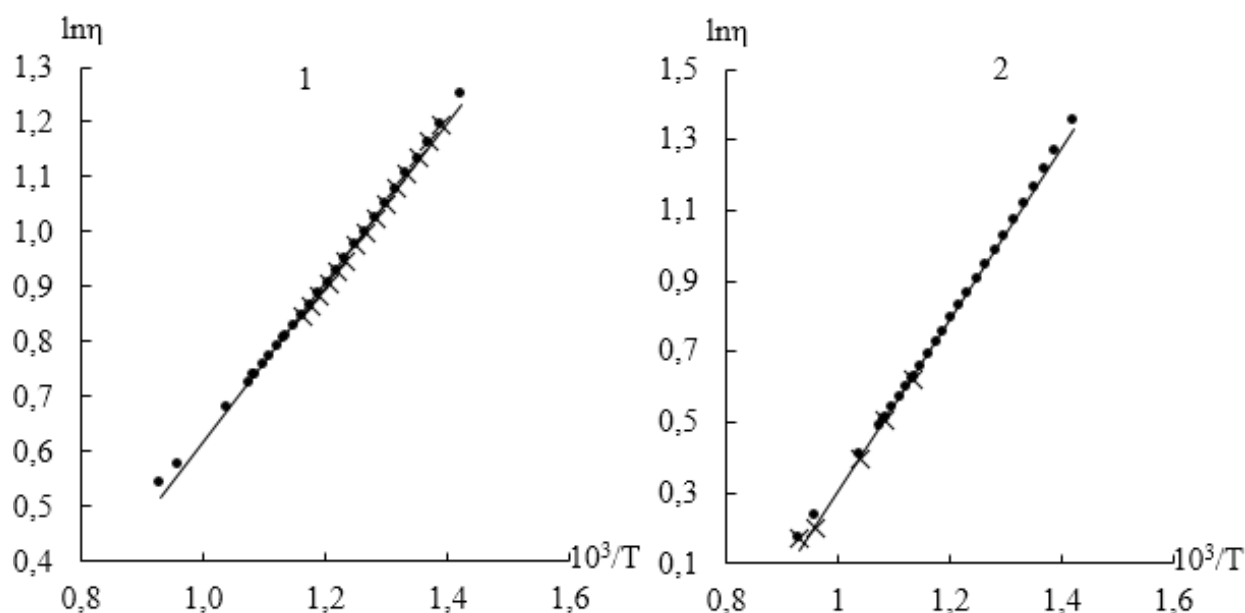
$$E = 2184,844 \cdot 8,31441 = 18165,69 \text{ Дж/моль}.$$

Данные по вязкости расплава бромида серебра в логарифмических координатах размещены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Данные по вязкости бромида серебра в логарифмических координатах

T, K	$10^3/T$	η [189], мПа·с	$\ln \eta$ [189]	η (3.7), мПа·с	$\ln \eta$	η [190], мПа·с	$\ln \eta$ [190]	η (3.8), мПа·с	$\ln \eta$
$T_m = 703$	1,422	–	–	3,488	1,249	–	–	3,876	1,355
720	1,389	3,3	1,194	3,300	1,194	–	–	3,540	1,264
730	1,370	3,2	1,163	3,199	1,163	–	–	3,365	1,213
740	1,351	3,11	1,135	3,105	1,133	–	–	3,204	1,164
750	1,333	3,02	1,105	3,017	1,104	–	–	3,056	1,117
760	1,316	2,94	1,078	2,934	1,076	–	–	2,919	1,071
770	1,299	2,86	1,051	2,856	1,050	–	–	2,793	1,027
780	1,282	2,78	1,022	2,783	1,024	–	–	2,676	0,984
790	1,266	2,71	0,997	2,715	0,999	–	–	2,568	0,943
800	1,250	2,65	0,975	2,650	0,975	–	–	2,468	0,903
810	1,235	2,58	0,948	2,589	0,951	–	–	2,374	0,865
820	1,220	2,53	0,928	2,531	0,929	–	–	2,287	0,827
830	1,205	2,47	0,904	2,477	0,907	–	–	2,206	0,791
840	1,190	2,42	0,884	2,425	0,886	–	–	2,130	0,756
850	1,176	2,37	0,863	2,376	0,866	–	–	2,059	0,722
860	1,163	2,33	0,846	2,330	0,846	–	–	1,992	0,689
870	1,149	–	–	2,286	0,827	–	–	1,930	0,658
880	1,136	–	–	2,244	0,808	–	–	1,871	0,627
882	1,134	–	–	2,236	0,805	1,86	0,621	1,860	0,621
890	1,124	–	–	2,205	0,791	–	–	1,816	0,597
900	1,111	–	–	2,167	0,773	–	–	1,764	0,568
910	1,099	–	–	2,131	0,757	–	–	1,715	0,540
920	1,087	–	–	2,097	0,740	–	–	1,669	0,512
922	1,085	–	–	2,090	0,737	1,66	0,507	1,660	0,507
930	1,075	–	–	2,064	0,725	–	–	1,625	0,486
961	1,041	–	–	1,972	0,679	1,49	0,399	1,504	0,408
1043	0,959	–	–	1,781	0,577	1,22	0,199	1,263	0,234
1076	0,929	–	–	1,720	0,542	1,19	0,174	1,190	0,174

На рисунке 3.4 изображены графики логарифмической зависимости от обратной температуры.



Крестики – по данным из справочников [189] и [190], точки – по логарифмированным расчетным значениям (3.7), (3.8), линии – аппроксимирующие прямые (1 – для [189] и (3.7), 2 – для [190] и (3.8))

Рисунок 3.4 – Логарифмическая зависимость вязкости AgBr от обратной температуры

Уравнение Френкеля для расплава бромида серебра выразится так:

$$\eta = 0,38902 \cdot e^{\frac{12799,15}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с.} \quad (3.9)$$

$$\eta = 0,156207 \cdot e^{\frac{18165,69}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с.} \quad (3.10)$$

Сопоставление расчетных данных по кластерно-ассоциатным уравнениям (3.7), (3.8) и по уравнениям Френкеля (3.9), (3.10) приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Динамическая вязкость бромида серебра по кластерно-ассоциатным уравнениям (3.7), (3.8) и уравнениям Френкеля (3.9), (3.10)

T, К	η [189], мПа·с	η (3.7), мПа·с	η (3.8), мПа·с	η [190], мПа·с	η (3.9), мПа·с	η (3.10), мПа·с
$T_m = 703$	–	3,488	3,475	–	3,876	3,495
720	3,3	3,300	3,300	–	3,540	3,248
730	3,2	3,199	3,205	–	3,365	3,115
740	3,11	3,105	3,115	–	3,204	2,992
750	3,02	3,017	3,030	–	3,056	2,876
760	2,94	2,934	2,949	–	2,919	2,768
770	2,86	2,856	2,872	–	2,793	2,667

Продолжение таблицы 3.6.

780	2,78	2,783	2,800	—	2,676	2,572
790	2,71	2,715	2,730	—	2,568	2,482
800	2,65	2,650	2,665	—	2,468	2,398
810	2,58	2,589	2,602	—	2,374	2,318
820	2,53	2,531	2,543	—	2,287	2,243
830	2,47	2,477	2,486	—	2,206	2,172
840	2,42	2,425	2,431	—	2,130	2,105
850	2,37	2,376	2,380	—	2,059	2,042
860	2,33	2,330	2,330	—	1,992	1,982
870	—	2,286	2,283	—	1,930	1,925
880	—	2,244	2,237	—	1,871	1,871
882	—	2,236	2,228	1,86	1,860	1,860
890	—	2,205	2,194	—	1,816	1,819
900	—	2,167	2,152	—	1,764	1,770
910	—	2,131	2,112	—	1,715	1,723
920	—	2,097	2,073	—	1,669	1,679
922	—	2,090	2,066	1,66	1,660	1,670
930	—	2,064	2,036	—	1,625	1,637
961	—	1,972	1,930	1,49	1,504	1,517
1043	—	1,781	1,702	1,22	1,263	1,269
1076	—	1,720	1,627	1,19	1,190	1,190

Сравнение приведенных данных указывает на близость результатов, что подтверждается высоким коэффициентом нелинейной множественной корреляции высокий: $R = 0,9980471$ и $t_R = 1304,2077 \gg 2$ по уравнениям (3.7) и (3.8), $R = 0,982483$ и $t_R = 144,2589 \gg 2$ по уравнениям (3.9) и (3.10), и адекватность кластерно-ассоциатных моделей вязкости.

3.2.3 Иодиды металлов

Были найдены данные для следующих соединений: иодид лития LiI ; иодид натрия NaI ; иодид калия KI ; иодид рубидия PbI ; иодид цезия CsI ; иодид серебра AgI ; иодид ртути (II) HgI_2 .

В качестве образца рассмотрим иодид рубидия PbI . Расчетные данные по остальным соединениям находятся в Приложении А.

Для иодида рубидия представленный массив данных и температура плавления $T_m = 913$ К были взяты из справочника [189]. В данном справочнике нет температуры кипения, в справочнике [184, с. 192] указано, что при температуре выше температуры ~ 1160 К иодид рубидия разлагается.

Из представленных значений [189] были выбраны в качестве реперных следующие: $T_1 = 930$ К, $\eta_1 = 1,39$ мПа·с, $T_2 = 1020$ К, $\eta_2 = 1,09$ мПа·с, $T_3 = 1120$ К, $\eta_3 = 0,86$ мПа·с.

По формулам (2.24)-(2.26) были рассчитаны необходимые значения: $a_2 = 2,6320$; $a_3 = 2,5827$; $b = 0,2021$. Далее a_2 и b были подставлены в выражение (2.27)

$$\eta = 1,39 \left(\frac{930}{T} \right)^{2,6320 (1020/T)^{0,2021}}, \quad (3.11)$$

В дополнение к этому в справочнике [189] приведено экспоненциальное уравнение

$$\eta = 35,1934 - 8,857691 \cdot 10^{-2}T + 7,79282 \cdot 10^{-5}T^2 - 2,34005 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (3.12)$$

Значения вязкости вычислены по данным [222] по 16 точкам в интервале температур 922,2-1126,4 К; метод крутильных колебаний шарика. Эти данные описываются кубическим уравнением с точностью, отвечающей стандартному отклонению $s = 0,0037$ (0,34%). Неопределенность оценивается в (1,0 %).

Результаты расчета по всем значениям вязкости, справочным [189] и рассчитанным по (3.11) и (3.12), вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2.23) отражены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Справочные [189] и рассчитанные по формулам (3.11) и (3.12) данные по динамической вязкости для иодида рубидия

T , К	η [189], мПа·с	η (3.11), мПа·с	η (3.12), мПа·с	a
$T_m = 913$	—	1,46	1,47	2,69
930	1,39	1,39	1,39	2,68
940	1,35	1,35	1,35	2,68
950	1,31	1,31	1,31	2,67
960	1,27	1,28	1,27	2,66
970	1,24	1,24	1,24	2,66
980	1,21	1,21	1,21	2,65
990	1,17	1,18	1,17	2,65
1000	1,14	1,15	1,14	2,64
1010	1,12	1,12	1,12	2,64
1020	1,09	1,09	1,09	2,63
1030	1,06	1,06	1,06	2,63
1040	1,04	1,04	1,04	2,62
1050	1,01	1,01	1,01	2,62
1060	0,99	0,99	0,99	2,61

Продолжение таблицы 3.7.

1070	0,97	0,96	0,97	2,61
1080	0,95	0,94	0,95	2,60
1090	0,93	0,92	0,93	2,60
1100	0,91	0,90	0,91	2,59
1110	0,89	0,88	0,89	2,59
1120	0,86	0,86	0,86	2,58
1130	-	0,84	0,84	2,58
1140	-	0,82	0,82	2,57
1150	-	0,81	0,80	2,57
1160	-	0,79	0,78	2,56

Коэффициент корреляции при сравнении справочных данных [189] с предложенной кластерно-ассоциатной моделью (3.11) вязкости достаточно высокий $R = 0,999$ при его значимости $t_R = 3127,238 \gg 2$, что указывает на адекватность новой зависимости.

Степень ассоциации кластеров с ростом температуры понижается, составляя в точке плавления величину $a_m = 2,69$, соответствуя общей динамике разрушения ассоциатов и поведению вязкости в целом.

В связи с высокой корреляцией справочных данных с кластерно-ассоциатной моделью вязкости иодида рубидия, есть возможность рассмотреть зависимость вязкости по уравнению Френкеля (3.5).

Определим энергию активации вязкого течения по уравнению Френкеля для этого выберем реперные точки: $T_1 = 930$ К, $\eta_1 = 1,39$ мПа·с, $T_2 = 1020$ К, $\eta_2 = 1,09$ мПа·с, $T_3 = 1120$ К, $\eta_3 = 0,86$ мПа·с.

По методу двух точек выбрали точки с координатами $x_1 = 0,0009$, $y_1 = -0,513$; $x_2 = 0,0011$, $y_2 = 0,3293$ и нашли параметры уравнения Френкеля.

Согласно равенствам (3.3) и (3.4) находим нужные параметры:

$$\eta_0 = 0,08972, \text{ мПа}\cdot\text{с}.$$

$$E_a = 2548,478 \cdot 8,31441 = 21189,09 \text{ Дж/моль}.$$

По методу двух точек нашли параметры уравнения Френкеля: $\eta_0 = 0,08972$ мПа·с и энергия активации $E_a = 21189,09$ Дж/моль.

Данные по вязкости расплава хлорида бария переведены в логарифмические координаты.

Уравнение Френкеля для расплава иодида рубидия выразится так:

$$\eta = 0,001497 \cdot e^{\frac{21189,09}{RT}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (3.13)$$

Сопоставление расчетных данных по вязкости по кластерно-ассоциатному уравнению (3.11) и по формуле Френкеля (3.13) приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Динамическая вязкость иодида рубидия по кластерно-ассоциатному уравнению (3.11) и уравнению Френкеля (3.13)

T, K	$\eta(3.11),$ мПа·с	$\eta(3.13),$ мПа·с	T, K	$\eta(3.11),$ мПа·с	$\eta(3.13),$ мПа·с
$T_m = 913$	1,46	1,46	1050	1,01	1,02
930	1,39	1,39	1060	0,99	0,99
940	1,35	1,35	1070	0,96	0,97
950	1,31	1,31	1080	0,94	0,95
960	1,28	1,28	1090	0,92	0,93
970	1,24	1,24	1100	0,90	0,91
980	1,21	1,21	1110	0,88	0,89
990	1,18	1,18	1120	0,86	0,87
1000	1,15	1,15	1130	0,84	0,86
1010	1,12	1,12	1140	0,82	0,84
1020	1,09	1,09	1150	0,81	0,82
1030	1,06	1,07	1160	0,79	0,81
1040	1,04	1,04			

Сравнение приведенных данных указывает на близость результатов, что подтверждается высоким коэффициентом нелинейной множественной корреляции высокий по справочным данным: $R = 0,971$ и $t_R = 66,973 \gg 2$, $R = 1$ и $t_R = 8902,302 \gg 2$ по уравнениям (3.11) и (3.13), и адекватность кластерно-ассоциатной модели вязкости.

3.2.4 Карбонаты металлов

Были найдены данные для следующих соединений: карбонат лития Li_2CO_3 ; карбонат натрия Na_2CO_3 ; карбонат калия K_2CO_3 .

В качестве образца рассмотрим карбонат калия K_2CO_3 . Расчетные данные по остальным соединениям находятся в Приложении А.

Карбонат калия производят карбонизацией растворов КОН, полученных электролитическим путем, или же суспензия $MgCO_3$ в растворе KCl, а также как побочный продукт при переработке нефелина на глинозем [223, с. 239-240].

Калий углекислый активно применяется в различных отраслях в кальцинированном и 1,5-водном виде, 1-го, 2-го и 3-го сортов. Без него не обходятся химическая отрасль, стеклопроизводство, аграрный комплекс,

пожаротушение, легкая промышленность, фотодело и другие промышленные направления.

Представленный массив данных и температура плавления $T_m = 1169$ К карбоната калия были взяты из справочника [189]. В данном справочнике нет температуры кипения. В источнике [184, с.160] указано, что при температуре выше температуры плавления карбонат калия разлагается.

Из представленных значений [189] были выбраны в качестве реперных следующие: $T_1 = 1190$ К, $\eta_1 = 3,03$ мПа·с, $T_2 = 1220$ К, $\eta_2 = 2,23$ мПа·с, $T_3 = 1250$ К, $\eta_3 = 1,66$ мПа·с. Данные даны только до 1250 К.

По формулам (2.24)-(2.26) были рассчитаны необходимые значения: $a_2 = 12,3129$; $a_3 = 12,2330$; $b = 0,2679$. Далее a_2 и b были подставлены в выражение (2.27)

$$\eta = 3,03 \left(\frac{1190}{T} \right)^{12,3129 (1220/T)^{0,2679}}, \quad (3.14)$$

В дополнение к этому в справочнике [189] приведено экспоненциальное уравнение

$$\eta = 1,161 \cdot 10^{-5} \exp(29487/RT), \quad (3.15)$$

выведенное на основании данных [224] (5 точек в интервале температур 1186,2-1257,2 К; метод крутильных колебаний полого цилиндра). Точность отвечает стандартному отклонению $s = 0,0272$ (1,23%). Неопределенность оценивается в $\sim 3,0$ %. Авторами [224] дополнительно приведено значение вязкости при одной температуре (1173,2 К), полученное Карпачевым С.В. с сотрудниками [225] по методу крутильных колебаний шарика. Это значение ниже соответствующей величины в работе [224], поэтому не использовалось при сравнении справочных и рассчитанных данных.

Результаты расчета по всем значениям вязкости, справочным [189] и рассчитанным по (3.14) и (3.15), вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2.23) отражены в таблице 3.9 и на рисунке 3.5.

Таблица 3.9 – Справочные [189] и рассчитанные по формулам (3.14) и (3.15) данные по динамической вязкости для карбоната калия

T , К	η [189], мПа·с	η (3.14), мПа·с	η (3.15), мПа·с	a
$T_m = 1169$	–	3,78	0,000241	12,45
1190	3,03	3,03	0,000229	12,40
1200	2,73	2,73	0,000223	12,37
1210	2,46	2,47	0,000218	12,34
1220	2,23	2,23	0,000213	12,31
1230	2,02	2,02	0,000208	12,29

Продолжение таблицы 3.9.

1240	1,83	1,83	0,000203	12,26
1250	1,66	1,66	0,000198	12,23

Необходимо отметить, что значения, полученные по уравнению (3.15) сильно отличаются от справочных [189] и рассчитанных по уравнению (3.14). Видимо, имеется опечатка в первом коэффициенте уравнения (3.15), поэтому эти значения не были взяты для сравнения с экспериментальными данными.

Коэффициент корреляции при сравнении справочных данных [189] с предложенной кластерно-ассоциатной моделью (3.14) вязкости достаточно высокий $R = 0,999979$ при его значимости $t_R = 52091 \gg 2$, что указывает на адекватность новой зависимости.

Степень ассоциации кластеров с ростом температуры понижается, составляя в точке плавления величину $a_m = 12,45$, соответствуя общей динамике разрушения ассоциатов и поведению вязкости в целом.

В связи с высокой корреляцией справочных данных с кластерно-ассоциатной моделью карбоната калия, есть возможность рассмотреть зависимость вязкости по уравнению Френкеля (3.5).

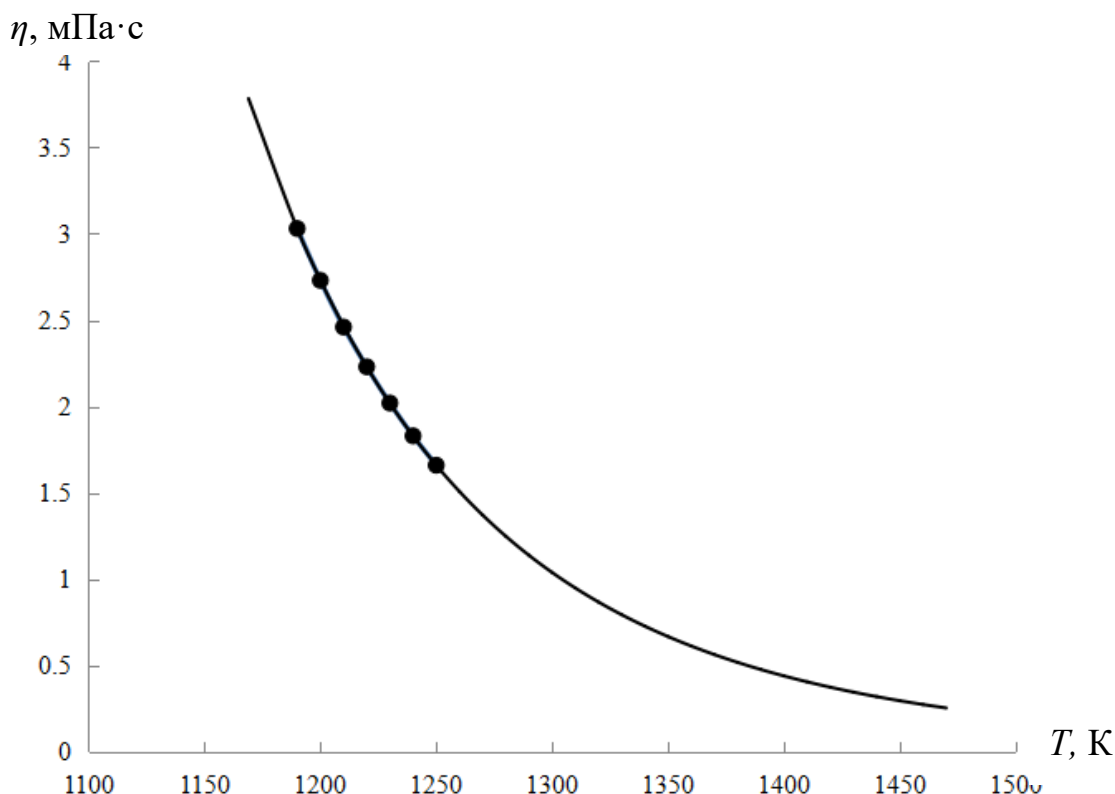


Рисунок 3.5 - Зависимость динамической вязкости карбоната калия от температуры

Определим энергию активации вязкого течения по уравнению Френкеля для этого выберем реперные точки: $T_1 = 1190$ К, $\eta_1 = 3,03$ мПа·с, $T_2 = 1220$ К, $\eta_2 = 2,23$ мПа·с, $T_3 = 1250$ К, $\eta_3 = 1,66$ мПа·с.

По методу двух точек выбрали точки с координатами $x_1 = 0,0008$, $y_1 = 0,507$; $x_2 = 0,0008$, $y_2 = 1,1086$ и нашли параметры уравнения Френкеля.

Согласно равенствам (3.3) и (3.4) находим нужные параметры:

$$\eta_0 = 1,089, \text{ мПа}\cdot\text{с}.$$

$$E_a = 14918,262 \cdot 8,31441 = 124036,55 \text{ Дж/моль}.$$

Данные по вязкости расплава карбоната калия переведены в логарифмические координаты.

Уравнение Френкеля для расплава карбоната калия выразится так:

$$\eta = 1,089 \cdot e^{\frac{124037}{RT}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (3.16)$$

Сопоставление расчетных данных по кластерно-ассоциатному уравнению (3.14) и по уравнению Френкеля (3.16) приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Динамическая вязкость карбоната калия по кластерно-ассоциатному уравнению (3.14) и уравнению Френкеля (3.16)

$T, \text{ К}$	$\eta(3.14),$ мПа·с	$\eta(3.16),$ мПа·с	$T, \text{ К}$	$\eta(3.14),$ мПа·с	$\eta(3.16),$ мПа·с
$T_m =$ 1169	3,78	3,80	1340	0,728	0,74
1190	3,03	3,03	1350	0,668	0,69
1200	2,73	2,73	1360	0,614	0,63
1210	2,47	2,46	1370	0,564	0,58
1220	2,23	2,23	1380	0,519	0,54
1230	2,02	2,02	1390	0,478	0,50
1240	1,83	1,83	1400	0,440	0,46
1250	1,66	1,66	1410	0,406	0,43
1260	1,508	1,51	1420	0,375	0,40
1270	1,372	1,38	1430	0,347	0,37
1280	1,249	1,25	1440	0,321	0,34
1290	1,139	1,15	1450	0,297	0,32
1300	1,039	1,05	1460	0,275	0,30
1310	0,949	0,96	1470	0,255	0,28

Продолжение таблицы 3.10.

1320	0,868	0,88	1473	0,249	0,27
1330	0,795	0,81			

Сравнение приведенных данных указывает на близость результатов, что подтверждается высоким коэффициентом нелинейной множественной корреляции высокий по справочным данным: $R = 0,998$ и $t_R = 471,168 \gg 2$, $R = 0,998$ и $t_R = 479,854 \gg 2$ по уравнениям (3.14) и (3.16), и адекватность кластерно-ассоциатной модели вязкости.

3.2.5 Нитриты металлов

Были найдены данные для следующих соединений: нитрит натрия NaNO_2 ; нитрит калия KNO_2 ; нитрит рубидия RbNO_2 ; нитрит цезия CsNO_2 .

В качестве образца рассмотрим нитрит рубидия RbNO_2 . Расчетные данные по остальным соединениям находятся в Приложении А.

Для нитрита рубидия представленный массив данных и температура плавления $T_m = 691$ К были взяты из справочника [189]. В данном справочнике нет температуры кипения, в справочнике [184, с.198] не указана T_b . Из представленных значений [189] были выбраны в качестве реперных следующие: $T_1 = 720$ К, $\eta_1 = 2,93$ мПа·с, $T_2 = 730$ К, $\eta_2 = 1,94$ мПа·с, $T_3 = 750$ К, $\eta_3 = 1,79$ мПа·с. Данные даны только до 750-760 К.

По формулам (2.24)-(2.26) были рассчитаны необходимые значения: $a_2 = 29,8923$; $a_3 = 12,0716$; $b = 33,5476$. Далее a_2 и b были подставлены в выражение (2.27)

$$\eta = 2,93 \left(\frac{720}{T} \right)^{29,8923} (730/T)^{33,5476}, \quad (3.17)$$

В дополнение к этому в справочнике [189] приведено экспоненциальное уравнение

$$\eta = 8,754 \cdot 10^{-2} \exp(4495/RT), \quad (3.18)$$

Значения *вязкости* вычислены по данным [226] (7 точек в интервале температур 712-758 К; капиллярный вискозиметр). Эти данные описываются экспоненциальным уравнением с точностью, отвечающей стандартному отклонению $s = 0,0054$ (0,28%). Неопределенность оценивается в (1,0 %).

Результаты расчета по всем значениям вязкости, справочным [189] и рассчитанным по (3.17) и (3.18), вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2.22) отражены в таблице 3.11.

Необходимо отметить, что значения, полученные по уравнению (3.18) сильно отличаются от справочных [189] и рассчитанных по уравнению (3.17). Видимо, имеется опечатка в первом коэффициенте уравнения (3.18).

Таблица 3.11 – Справочные [189] и рассчитанные по формулам (3.17) и (3.18) данные по динамической вязкости для нитрита рубидия

T, K	η [189], мПа·с	η (3.17), мПа·с	η (3.18), мПа·с	a
$T_m = 691$	-	6821,11	0,19	188,58
720	2,93	2,93	0,19	47,48
730	1,94	1,94	0,18	29,89
740	1,86	1,74	0,18	18,94
750	1,79	1,79	0,18	12,07
760	-	1,93	0,18	7,74

Коэффициент корреляции при сравнении справочных данных [189] с предложенной кластерно-ассоциатной моделью (3.17) вязкости достаточно высокий $R = 0,988$ при его значимости $t_R = 59,762 \gg 2$, что указывает на адекватность новой зависимости.

Степень ассоциации кластеров с ростом температуры понижается, составляя в точке плавления величину $a_m = 188,58$, соответствуя общей динамике разрушения ассоциатов и поведению вязкости в целом.

В связи с высокой корреляцией справочных данных с кластерно-ассоциатной моделью вязкости нитрита рубидия, есть возможность рассмотреть зависимость вязкости по уравнению Френкеля (3.5).

Определим энергию активации вязкого течения по уравнению Френкеля для этого выберем реперные точки: $T_1 = 720 K$, $\eta_1 = 2,93$ мПа·с, $T_2 = 730 K$, $\eta_2 = 1,94$ мПа·с, $T_3 = 750 K$, $\eta_3 = 1,79$ мПа·с.

По методу двух точек выбрали точки с координатами $x_1 = 0,0013$, $y_1 = 0,5822$; $x_2 = 0,0014$, $y_2 = 1,075$ и нашли параметры уравнения Френкеля.

Согласно равенствам (3.3) и (3.4) находим нужные параметры:

$$\eta_0 = 1,30768, \text{ мПа·с.}$$

$$E_a = 8870,1625 \cdot 8,31441 = 73750,17 \text{ Дж/моль.}$$

Данные по вязкости расплава нитрита рубидия в логарифмических координатах размещены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Данные по вязкости нитрита рубидия в логарифмических координатах

T, K	$10^3/T$	$\eta[189], \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\ln \eta[189]$	$\eta(3.17), \text{мПа}\cdot\text{с}$
$T_m = 691$	1,45	-	-	6821,11
720	1,39	2,93	1,08	2,93
730	1,37	1,94	0,66	1,94
740	1,35	1,86	0,62	1,74
750	1,33	1,79	0,58	1,79
760	1,32	-	-	1,93

Уравнение Френкеля для расплава нитрита рубидия выразится так:

$$\eta = 1,30768 \cdot e^{\frac{73750}{RT}}, \text{мПа}\cdot\text{с}. \quad (3.19)$$

Сопоставление расчетных данных по кластерно-ассоциатному уравнению (22) и по уравнению Френкеля (24) приведены в таблице 13.

Таблица 3.13 – Динамическая вязкость нитрита рубидия по кластерно-ассоциатному уравнению (3.17) и уравнению Френкеля (3.19)

T, K	$\eta(3.17), \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\eta(3.19), \text{мПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\eta(3.17), \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\eta(3.19), \text{мПа}\cdot\text{с}$
$T_m = 691$	6821,11	4,91	740	1,74	2,10
720	2,93	2,93	750	1,79	1,79
730	1,94	2,47	760	1,93	1,53

Сравнение приведенных данных указывает на близость результатов, что подтверждается высоким коэффициентом нелинейной множественной корреляции высокий по справочным данным: $R = 0,310$ и $t_R = 0,486 \gg 2$, $R = 1$ и $t_R = 2041,184 \gg 2$ по уравнениям (3.17) и (3.19), и адекватность кластерно-ассоциатной модели вязкости.

3.2.6 Нитраты металлов

Были найдены данные для следующих соединений: нитрат лития LiNO_3 ; нитрат натрия NaNO_3 ; нитрат калия KNO_3 ; нитрат рубидия RbNO_3 ; нитрат цезия CsNO_3 ; нитрат серебра AgNO_3 ; нитрат таллия $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$.

В качестве образца рассмотрим нитрат натрия NaNO_3 . Расчетные данные по остальным соединениям находятся в Приложении А.

Для нитрата натрия представленный массив данных и температура плавления $T_m = 583 \text{ K}$ были взяты из справочника [189]. В данном справочнике нет температуры кипения, в справочнике [184, с. 179] указано, что при температуре выше температуры плавления $T_m = 653 \text{ K}$ нитрат натрия

разлагается. Из представленных значений [189] были выбраны в качестве реперных следующие: $T_1 = 590$ К, $\eta_1 = 2,86$ мПа·с, $T_2 = 660$ К, $\eta_2 = 2,01$ мПа·с, $T_3 = 730$ К, $\eta_3 = 1,52$ мПа·с. Данные даны только до 730 К.

По формулам (2.24)-(2.26) были рассчитаны необходимые значения: $a_2 = 3,1457$; $a_3 = 2,9687$; $b = 0,5743$. Далее a_2 и b были подставлены в выражение (2.27)

$$\eta = 2,86 \left(\frac{590}{T} \right)^{3,1457} (660/T)^{0,5743}, \quad (3.20)$$

В дополнение к этому в справочнике [189] приведено экспоненциальное уравнение

$$\eta = 10,41 \cdot 10^{-2} \exp(3886/RT), \quad (3.21)$$

Значения *вязкости* вычислены по данным [227] (33 точки в интервале температур 589,2-731,2 К; метод крутильных колебаний шарика). Эти данные описываются экспоненциальным уравнением с точностью, отвечающее стандартному отклонению $s = 0,0284$ (1,41%). Неопределенность оценивается в $\sim 1,5$ %. По сравнению с данными [227] результаты других работ показывают максимальное расхождение: - 4,3% [228] (вертикальный капиллярный вискозиметр), 3,9% [229] (горизонтальный капиллярный вискозиметр), 3,6% [230] (крутильные колебания диска), - 2,1% [231] (крутильные колебания шарика), - 0,4% [226] (вертикальный капиллярный вискозиметр).

При высоких температурах неопределенность значений вязкости может превысить 3%, так как расплав частично разлагается. Все работы с NaNO_3 проводились в обычной атмосфере; при этом величины, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой. Это позволяет рекомендовать NaNO_3 в качестве стандартного вещества при высокотемпературных измерениях вязкости.

Результаты расчета по всем значениям вязкости, справочным [189] и рассчитанным по (3.20) и (3.21), вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2.22) отражены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Справочные [189] и рассчитанные по формулам (3.20) и (3.21) данные по динамической вязкости для нитрата натрия

T , К	η [189], мПа·с	η (3.20), мПа·с	η (3.21), мПа·с	a
$T_m = 583$	-	2,98	0,23	3,38
590	2,86	2,86	0,23	3,35
600	2,71	2,70	0,23	3,32
610	2,57	2,56	0,22	3,29
620	2,44	2,43	0,22	3,26

Продолжение таблицы 3.14.

630	2,32	2,31	0,22	3,23
640	2,21	2,20	0,22	3,20
650	2,11	2,10	0,21	3,17

Необходимо отметить, что значения, полученные по уравнению (3.21) сильно отличаются от справочных [189] и рассчитанных по уравнению (3.20). Видимо, имеется опечатка в первом коэффициенте уравнения (3.21), поэтому эти значения не были взяты для сравнения с экспериментальными данными.

Коэффициент корреляции при сравнении справочных данных [189] с предложенной кластерно-ассоциатной моделью (3.20) вязкости достаточно высокий $R = 1$ при его значимости $t_R = 21250,452 \gg 2$, что указывает на адекватность новой зависимости.

Степень ассоциации кластеров с ростом температуры понижается, составляя в точке плавления величину $a_m = 3,38$, соответствуя общей динамике разрушения ассоциатов и поведению вязкости в целом.

В связи с высокой корреляцией справочных данных с кластерно-ассоциатной моделью вязкости нитрата натрия, есть возможность рассмотреть зависимость вязкости по уравнению Френкеля (3.5).

Определим энергию активации вязкого течения по уравнению Френкеля для этого выберем реперные точки: $T_1 = 590$ К, $\eta_1 = 2,86$ мПа·с, $T_2 = 660$ К, $\eta_2 = 2,01$ мПа·с, $T_3 = 730$ К, $\eta_3 = 1,52$ мПа·с.

По методу двух точек выбрали точки с координатами $x_1 = 0,0013$, $y_1 = 0,4187$; $x_2 = 0,0017$, $y_2 = 1,0508$ и нашли параметры уравнения Френкеля.

Согласно равенствам (3.3) и (3.4) находим нужные параметры:

$$\eta_0 = 0,1059, \text{ мПа} \cdot \text{с}.$$

$$E_a = 1944,6452 \cdot 8,31441 = 16168,58 \text{ Дж/моль}.$$

Данные по вязкости расплава нитрата натрия переведены в логарифмические координаты.

Уравнение Френкеля для расплава нитрата натрия выразится так:

$$\eta = 0,1059 \cdot e^{\frac{16169}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (3.22)$$

Сопоставление расчетных данных по кластерно-ассоциатному уравнению (3.20) и по уравнению Френкеля (3.22) приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Динамическая вязкость нитрата натрия по кластерно-ассоциатному уравнению (3.20) и уравнению Френкеля (3.22)

T, K	$\eta(3.20),$ мПа·с	$\eta(3.22),$ мПа·с	T, K	$\eta(3.20),$ мПа·с	$\eta(3.22),$ мПа·с
$T_m = 583$	2,98	2,98	660	2,01	2,02
590	2,86	2,86	670	1,92	1,93
600	2,70	2,71	680	1,84	1,85
610	2,56	2,57	690	1,77	1,77
620	2,43	2,44	700	1,70	1,70
630	2,31	2,32	710	1,64	1,64
640	2,20	2,21	720	1,58	1,58
650	2,10	2,11	730	1,52	1,52

Сравнение приведенных данных указывает на близость результатов, что подтверждается высоким коэффициентом нелинейной множественной корреляции высокий по справочным данным: $R = 0,991$ и $t_R = 189,039 \gg 2$, $R = 0,989$ и $t_R = 156,615 \gg 2$ по уравнениям (3.20) и (3.22), и адекватность кластерно-ассоциатной модели вязкости.

3.2.7 Оксиды металлов

Нами были найдены данные для следующих соединений: окись бора B_2O_3 ; окись кремния SiO_2 (IV); окись германия GeO_2 ; окись мышьяка As_2O_3 .

В качестве образца рассмотрим окись кремния SiO_2 (IV). Расчетные данные по остальным соединениям находятся в Приложении А.

Для окиси кремния представленный массив данных и температура плавления $T_m = 1996$ К были взяты из справочника [189]. В данном справочнике нет температуры кипения, в справочнике [184, с. 207] $T_b = 3223$ К.

Из представленных значений [189] были выбраны в качестве реперных следующие: $T_m = 1996$ К, $T_1 = 2210$ К, $\eta_1 = 717000$ мПа·с, $T_2 = 1220$ К, $\eta_2 = 141000$ мПа·с, $T_3 = 1250$ К, $\eta_3 = 46400$ мПа·с. Данные даны только до 2550 К.

По формулам (2.24)-(2.26) были рассчитаны необходимые значения: $a_2 = 21,9452$; $a_3 = 19,1318$; $b = 1,9886$. Далее a_2 и b были подставлены в выражение (2.27)

$$\eta = 717000 \left(\frac{2210}{T} \right)^{21,9452 (1220/T)^{1,9886}}. \quad (3.23)$$

В дополнение к этому в справочнике [189] приведено экспоненциальное уравнение

$$\eta = 2,52255 \cdot 10^8 - 29489T + 114,935T^2 - 1,49316 \cdot 10^{-2}T^3, \quad (3.24)$$

Значения *вязкости* вычислены по данным [232] (12 точек в интервале температур 2208-2595 К; вискозиметр с несвободно падающим шариком). Эти данные описываются кубическим уравнением с точностью, отвечающей стандартному отклонению $s = 55,9$ (49,3%). Неопределенность оценивается в ~ 60 %. Значения вязкости, полученные в работе [233] (торзионный вискозиметр), заметно ниже данных [232] (например, на 84% при 2210 К и на 90% при 2330 К).

Результаты расчета по всем значениям вязкости, справочным [189] и рассчитанным по (3.23) и (3.24), вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2.22) отражены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Справочные [189] и рассчитанные по формулам (3.23) и (3.24) данные по динамической вязкости для оксида кремния.

T, K	η [189], мПа·с	η (3.23), мПа·с	η (3.24), мПа·с	a
$T_m = 1996$				31,14
2210	717000	717000,00	717048,59	25,43
2220	663000	639889,07	661961,68	25,20
2230	610000	572518,72	609972,88	24,98
2240	561000	513509,85	560992,60	24,76
2250	515000	461697,22	514931,25	24,54
2260	472000	416093,65	471699,24	24,32
2270	432000	375860,63	431206,98	24,11
2280	394000	340284,12	393364,88	23,90
2290	359000	308754,56	358083,35	23,69
2300	325000	280750,34	325272,80	23,49
2310	295000	255824,00	294843,64	23,29
2320	267000	233590,84	266706,29	23,09
2330	241000	213719,33	240771,15	22,89
2340	217000	195923,15	216948,63	22,70
2350	195000	179954,45	195149,15	22,51
2360	176000	165598,25	175283,11	22,32
2370	158000	152667,69	157260,93	22,13
2380	141000	141000,00	140993,00	21,95
2390	127000	130453,11	126389,76	21,76
2400	114000	120902,80	113361,60	21,58
2410	102000	112240,22	101818,94	21,41
2420	91900	104369,81	91672,18	21,23
2430	83400	97207,54	82831,74	21,06
2440	75400	90679,37	75208,03	20,89
2450	69000	84719,95	68711,45	20,72

Продолжение таблицы 3.16.

2460	63700	79271,50	63252,42	20,55
2470	59100	74282,85	58741,35	20,38
2480	55100	69708,60	55088,65	20,22
2490	52300	65508,40	52204,73	20,06
2500	50200	61646,36	50000,00	19,90
2510	48900	58090,45	48384,87	19,74
2520	47700	54812,11	47269,75	19,59
2530	46900	51785,79	46565,05	19,43
2540	46500	48988,59	46181,18	19,28
2550	46400	46400,00	46028,55	19,13

Коэффициент корреляции при сравнении справочных данных [189] с предложенной кластерно-ассоциатной моделью (3.23) вязкости достаточно высокий $R = 0,990$ при его значимости $t_R = 282,488 \gg 2$, что указывает на адекватность новой зависимости.

Степень ассоциации кластеров с ростом температуры понижается, составляя в точке плавления величину $a_m = 31,14$, соответствуя общей динамике разрушения ассоциатов и поведению вязкости в целом.

В связи с высокой корреляцией справочных данных с кластерно-ассоциатной моделью вязкости оксида кремния, есть возможность рассмотреть зависимость вязкости по уравнению Френкеля (3.5).

Определим энергию активации вязкого течения по уравнению Френкеля для этого выберем реперные точки: $T_m = 1996$ К, $T_1 = 2210$ К, $\eta_1 = 717000$ мПа·с, $T_2 = 1220$ К, $\eta_2 = 141000$ мПа·с, $T_3 = 1250$ К, $\eta_3 = 46400$ мПа·с.

По методу двух точек выбрали точки с координатами $x_1 = 0,0004$, $y_1 = 10,745$; $x_2 = 0,0005$, $y_2 = 13,4828$ и нашли параметры уравнения Френкеля.

Согласно равенствам (3.3) и (3.4) находим нужные параметры:

$$\eta_0 = 0,00087, \text{ мПа}\cdot\text{с}.$$

$$E_a = 45378,644 \cdot 8,31441 = 377296,6475 \text{ Дж/моль}.$$

Данные по вязкости расплава оксида кремния переведены в логарифмические координаты.

Уравнение Френкеля для расплава оксида кремния выразится так:

$$\eta = 0,00087 \cdot e^{\frac{377297}{RT}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (3.25)$$

Сопоставление расчетных данных по кластерно-ассоциатному уравнению (28) и по уравнению Френкеля (30) приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Динамическая вязкость оксида кремния по кластерно-ассоциатному уравнению (3.23) и уравнению Френкеля (3.25)

T, K	$\eta(3.23),$ мПа·с	$\eta(3.25),$ мПа·с	T, K	$\eta(3.23),$ мПа·с	$\eta(3.25),$ мПа·с
$T_m =$ 1996	17093716,0 9	6480444,12	2380	141000,00	165407,14
2210	717000,00	717000,00	2390	130453,11	152724,11
2220	639889,07	653657,42	2400	120902,80	141107,37
2230	572518,72	596405,31	2410	112240,22	130459,87
2240	513509,85	544613,29	2420	104369,81	120694,02
2250	461697,22	497720,66	2430	97207,54	111730,74
2260	416093,65	455228,18	2440	90679,37	103498,56
2270	375860,63	416690,96	2450	84719,95	95932,83
2280	340284,12	381712,16	2460	79271,50	88975,05
2290	308754,56	349937,48	2470	74282,85	82572,23
2300	280750,34	321050,36	2480	69708,60	76676,33
2310	255824,00	294767,65	2490	65508,40	71243,80
2320	233590,84	270835,90	2500	61646,36	66235,09
2330	213719,33	249028,08	2510	58090,45	61614,29
2340	195923,15	229140,58	2520	54812,11	57348,76
2350	179954,45	210990,70	2530	51785,79	53408,81
2360	165598,25	194414,36	2540	48988,59	49767,43
2370	152667,69	179264,07	2550	46400,00	46400,00

Сравнение приведенных данных указывает на близость результатов, что подтверждается высоким коэффициентом нелинейной множественной корреляции высокий по справочным данным: $R = 0,928$ и $t_R = 38,485 \gg 2$, $R = 0,949$ и $t_R = 55,370 \gg 2$ по уравнениям (3.23) и (3.25), и адекватность кластерно-ассоциатной модели вязкости.

3.2.8 Сплавы металлов

В качестве примера был рассмотрен сплав *Pb-Sn* и высокоуглеродистая *Fe-C* сталь, а по остальным металлическим сплавам (*Fe-C* (20 составов), *Al-Fe* (2 состава), *Cu-Au* (2 состава), *Cu-Sb* (7 составов), *Cu-Al* (8 состава), *Cu-Sn* (12 состава)) расчетные данные находятся в Приложении Б.

Также при поиске данных по вязкости были найдены сложные соединения, которые не относятся к каким-либо группам (хлоридам, бромидам и т.д.). Были найдены данные для таких соединений, как: фторид бериллия BeF_2 ; гексафторфосфаттетрапропиламмония; тетрафторборат тетрабутиламмония; гексафторфосфат тетрабутиламмония; тетрафенилборат тетрабутиламмония; тетрафторборат тетрагексиламмония; роданид тетраамиламмония; $NaSCN$; $KSCN$; $NaOH$; KOH ; бихромат калия; $NaPO_3$; $LiClO_3$, расчетные данные находятся в Приложении А.

Процессы плавки в металлургии цветных металлов протекают с участием жидких фаз: оксидной (шлаковой), сульфидной (штейновой) и металлической. Расплавы подразделяют на металлические, для которых характерно взаимодействие катионов со свободными электронами, сульфидные, в которых преобладают ковалентные связи, и оксидные - с ионными связями.

Вязкость [234] является одной из важнейших технологических характеристик шлаков. Слишком высокие значения вязкости способствуют увеличению сопротивления потоку газов, перемещению частиц, затруднению нормального схода шихтовых материалов в доменных печах, замедлению передачи тепла и окислителя к металлу в сталеплавильных агрегатах, запутыванию больших количеств металлических капель и газовых пузырей в шлаках. Вместе с тем слишком малая вязкость способствует насыщению металла газами, ускоренному растворению огнеупорных материалов и также нежелательна. Вязкость оксидных расплавов, составляющих шлаки, в зависимости от состава и температуры изменяется в очень широких пределах. В частности, для расплавов $FeO-SiO_2$, при перегреве 50 К над линией ликвидуса вязкость изменяется от 10^{-2} Па·с (для оксидов железа) до 10^{-5} Па·с для диоксида кремния. Вязкость металлургических шлаков в агрегатах в зависимости от особенностей процесса находится в пределах 0,1-1 Па·с. Эти значения на два порядка и более превышают вязкость жидких металлов и обусловлены наличием сравнительно крупных единиц течения в виде кремнекислородных комплексов различной степени сложности. Снижение вязкости с повышением температуры в небольшом интервале температур передает уравнение $\eta = A \exp(E_\eta/RT)$, в котором энергия активации вязкого течения E_η имеет порядок 100 кДж/моль. Для более широкого интервала температур используют также зависимость $\eta = A + (B/T^2)$ или в уравнении $\eta = A \exp(E_\eta/RT)$ допускают снижение энергии активации с повышением температуры, например $E_\eta = E_\eta^0/T$. Экспоненциальная зависимость $\eta = A \exp(E_\eta/RT)$ со сравнительно небольшими значениями энергии активации 45-80 кДж/моль, справедливая для неассоциированных жидкостей, обычно выполняется в расплавах основных оксидов, содержащих до 35 % (мол.) SiO_2 , (основные шлаки). Вследствие небольших и постоянных величин E_η их вязкость сравнительно слабо изменяется при изменении температуры и только при затвердевании начинает интенсивно возрастать. Такие шлаки называют короткими. При высоких концентрациях SiO_2 , и других комплексообразующих компонентов вследствие

разукрупнения сложных анионов при нагреве снижение вязкости растягивается на большой интервал температур. В таких (длинных) шлаках энергия активации превышает 100 кДж/моль.

Сплав олова со свинцом обладает особыми характеристиками. Они изменяются после добавки легирующих компонентов.

Сплав олова и свинца отличается высокой устойчивостью к действию окружающей среды. Даже в условиях постоянного контакта с агрессивными веществами (щелочь, соль и пр.) данный сплав не теряет свои физические и механические свойства. При содержании равного соотношения двух металлов, соединение становится устойчивее к химическому воздействию и отличается большим сроком эксплуатации.

Сплав свинец-олово активно применяется в металлургии для предохранения других металлов от коррозии в реакционных средах [235-236]

Сводка данных по динамической вязкости сплава свинец-олово приведена в справочнике [190], из которой выбраны в качестве реперных точек: $T_m = 456$ К [237], $T_1 = 510$ К, $\eta_1 = 2$ мПа·с, $T_2 = 600$ К, $\eta_2 = 1,6$ мПа·с, $T_3 = 660$ К, $\eta_3 = 1,5$ мПа·с, (для Pb с молярной долей 0); $T_1 = 480$ К, $\eta_1 = 3$ мПа·с, $T_2 = 575$ К, $\eta_2 = 2,1$ мПа·с, $T_3 = 725$ К, $\eta_3 = 1,8$ мПа·с, (для Pb – 0,3); $T_1 = 612,5$ К, $\eta_1 = 2,8$ мПа·с, $T_2 = 675$ К, $\eta_2 = 2,2$ мПа·с, $T_3 = 775$ К, $\eta_3 = 1,9$ мПа·с, (для Pb – 1).

По этим точкам с помощью формул (2.23-2.26) рассчитаны значения: $a_2 = 1,3730$; $a_3 = 1,1158$; $b = 2,1767$ (для Pb с молярной долей 0); $a_2 = 1,9751$; $a_3 = 1,2387$; $b = 2,0128$ (для Pb с молярной долей 0,3); $a_2 = 2,4820$; $a_3 = 1,6479$; $b = 2,9648$ (для Pb с молярной долей 1). Подставляя найденные значения в формулу (2.27) расчетные зависимости примут следующий вид:

$$\eta = 2(510/T)^{1,3730(600/T)^{2,1767}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (3.26)$$

$$\eta = 3(480/T)^{1,9751(575/T)^{2,0128}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (3.27)$$

$$\eta = 2,8(612,5/T)^{2,4820(675/T)^{2,9648}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (3.28)$$

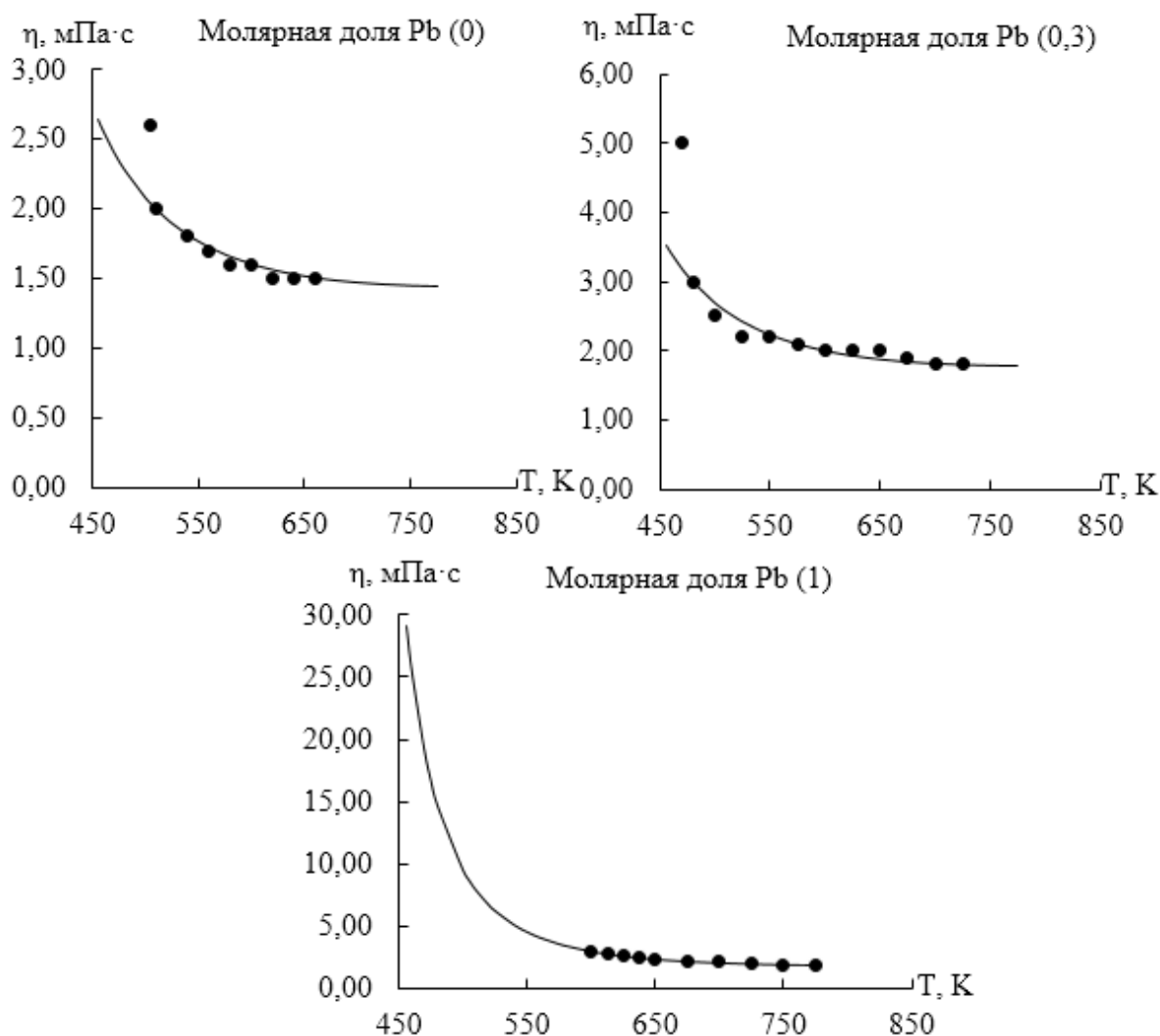
Сопоставление всех данных приведено в таблице 3.18, на рисунке 3.6 изображены графики.

Таблица 3.18 – Динамическая вязкость сплава свинец-олово по [190] и по зависимостям (3.26), (3.27), (3.28)

T, К	Молярная доля Pb								
	0			0,3			1		
	η [190], мПа·с	η (3.26), мПа·с	a	η [190], мПа·с	η (3.27), мПа·с	a	η [190], мПа·с	η (3.28), мПа·с	a

Продолжение таблицы 3.18.

T _m =456	–	2,644	2,495	–	3,526	3,150	–	29,149	7,940
460	–	2,575	2,448	–	3,422	3,095	–	25,661	7,737
470	–	2,420	2,336	5	3,193	2,964	–	19,144	7,259
475	–	2,352	2,283	–	3,093	2,901	–	16,746	7,035
480	–	2,290	2,232	3	3,000	2,841	–	14,762	6,820
500	–	2,083	2,042	2,5	2,696	2,617	–	9,544	6,043
505	2,6	2,040	1,998	–	2,634	2,565	–	8,687	5,867
510	2	2,000	1,956	–	2,576	2,515	–	7,950	5,698
520	–	1,928	1,875	–	2,472	2,418	–	6,755	5,379
525	–	1,896	1,836	2,2	2,426	2,372	–	6,269	5,229
540	1,8	1,812	1,727	–	2,304	2,241	–	5,132	4,810
550	–	1,764	1,659	2,2	2,236	2,160	–	4,572	4,555
560	1,7	1,723	1,596	–	2,176	2,083	–	4,123	4,318
575	–	1,669	1,506	2,1	2,100	1,975	–	3,603	3,993
580	1,6	1,654	1,478	–	2,078	1,941	–	3,462	3,891
600	1,6	1,600	1,373	2	2,002	1,813	3	3,011	3,519
612,5	–	1,573	1,313	–	1,963	1,739	2,8	2,800	3,311
620	1,5	1,558	1,278	–	1,943	1,697	–	2,693	3,193
625	–	1,549	1,256	2	1,931	1,670	2,6	2,629	3,118
637,5	–	1,529	1,203	–	1,903	1,605	2,5	2,489	2,940
640	1,5	1,525	1,193	–	1,898	1,592	–	2,464	2,906
650	–	1,512	1,153	2	1,879	1,543	2,4	2,374	2,776
660	1,5	1,500	1,116	–	1,863	1,497	–	2,297	2,653
675	–	1,485	1,063	1,9	1,842	1,430	2,2	2,200	2,482
700	–	1,466	0,982	1,8	1,817	1,329	2,2	2,079	2,228
725	–	1,452	0,909	1,8	1,800	1,239	2	1,996	2,008
750	–	1,444	0,845	–	1,790	1,157	1,9	1,938	1,816
775	–	1,439	0,787	–	1,786	1,083	1,9	1,900	1,648



Точки – по справочным данным [190], линии – по уравнениям (3.26), (3.27), (3.28)

Рисунок 3.6 – Зависимость динамической вязкости сплава свинец-олово от температуры

Коэффициенты нелинейной множественной корреляции следующие:

- по справочным данным [190] и по уравнению (3.26): $R = 0,979734$ и его значимость $t_R = 59,814 \gg 2$,
- по справочным данным [190] и по уравнению (3.27): $R = 0,758241$ и $t_R = 5,641 \gg 2$,
- по справочным данным [190] и по уравнению (3.28): $R = 0,992189$ и его значимость $t_R = 180,339 \gg 2$, что указывает на точность и функциональность новых моделей вязкости.

Выберем реперные точки для определения вязкости по Френкелю по модели

$$\eta = \eta_0 e^{E/RT}$$

$T_1 = 510$ К, $\eta_1 = 2$ мПа·с, $T_2 = 660$ К, $\eta_2 = 1,5$ мПа·с (молярная доля Pb – 0); $T_1 = 480$ К, $\eta_1 = 3$ мПа·с, $T_2 = 725$ К, $\eta_2 = 1,8$ мПа·с (молярная доля Pb – 0,3); $T_1 = 612,5$ К, $\eta_1 = 2,8$ мПа·с, $T_2 = 775$ К, $\eta_2 = 1,9$ мПа·с (молярная доля Pb – 1).

Температуре 510 К соответствуют координаты $x_1 = 0,00196$ и $y_1 = 0,69315$, а температуре 660 К – $x_2 = 0,00152$ и $y_2 = 0,40547$ (молярная доля Pb – 0).

Температуре 480 К соответствуют координаты $x_1 = 0,00208$ и $y_1 = 1,09861$, а температуре 725 К – $x_2 = 0,00138$ и $y_2 = 0,58779$ (молярная доля Pb – 0,3).

Температуре 612,5 К соответствуют координаты $x_1 = 0,00163$ и $y_1 = 1,02962$, а температуре 775 К – $x_2 = 0,00129$ и $y_2 = 0,64185$ (молярная доля Pb – 1).

Согласно равенствам (8) и (9) находим нужные параметры:

	η_0 , мПа·с	E_a , Дж/моль
Молярная доля Pb – 0	0,56403	5367,439
Молярная доля Pb – 0,3	0,66165	6032,777
Молярная доля Pb – 1	0,44055	9417,922

Уравнение Френкеля для сплава свинец-олово выразится так:

$$\eta = 0,56402 \cdot e^{\frac{5367,439}{RT}}, \text{ мПа·с.} \quad (3.29)$$

$$\eta = 0,66165 \cdot e^{\frac{6032,777}{RT}}, \text{ мПа·с.} \quad (3.30)$$

$$\eta = 0,44055 \cdot e^{\frac{9417,922}{RT}}, \text{ мПа·с.} \quad (3.31)$$

Сопоставление расчетных данных по кластерно-ассоциатным уравнениям (3.26), (3.27), (3.28) и по уравнениям Френкеля (3.29), (3.30), (3.31) приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Динамическая вязкость сплава свинец-олово по кластерно-ассоциатным уравнениям (3.26), (3.27), (3.28) и по уравнениям Френкеля (3.29), (3.30), (3.31)

Т, К	Молярная доля Pb								
	0			0,3			1		
	$\eta[190]$, мПа·с	η (3.26), мПа·с	η (3.29), мПа·с	$\eta[190]$, мПа·с	η (3.27), мПа·с	η (3.30), мПа·с	$\eta[190]$, мПа·с	η (3.28), мПа·с	η (3.31), мПа·с
T_m =456	–	2,644	2,323	–	3,526	3,248	–	29,149	5,282
460	–	2,575	2,295	–	3,422	3,204	–	25,661	5,169

Продолжение таблицы 3.19.

470	–	2,420	2,227	5	3,193	3,098	–	19,144	4,905
475	–	2,352	2,196	–	3,093	3,048	–	16,746	4,782
480	–	2,290	2,165	3	3,000	3,000	–	14,762	4,665
500	–	2,083	2,051	2,5	2,696	2,824	–	9,544	4,245
505	2,6	2,040	2,025	–	2,634	2,784	–	8,687	4,151
510	2	2,000	2,000	–	2,576	2,745	–	7,950	4,060
520	–	1,928	1,952	–	2,472	2,671	–	6,755	3,891
525	–	1,896	1,929	2,2	2,426	2,635	–	6,269	3,811
540	1,8	1,812	1,864	–	2,304	2,536	–	5,132	3,589
550	–	1,764	1,824	2,2	2,236	2,475	–	4,572	3,455
560	1,7	1,723	1,786	–	2,176	2,417	–	4,123	3,330
575	–	1,669	1,733	2,1	2,100	2,337	–	3,603	3,159
580	1,6	1,654	1,717	–	2,078	2,312	–	3,462	3,106
600	1,6	1,600	1,654	2	2,002	2,217	3	3,011	2,910
612,5	–	1,573	1,618	–	1,963	2,163	2,8	2,800	2,800
620	1,5	1,558	1,598	–	1,943	2,132	–	2,693	2,738
625	–	1,549	1,584	2	1,931	2,113	2,6	2,629	2,698
637,5	–	1,529	1,553	–	1,903	2,065	2,5	2,489	2,604
640	1,5	1,525	1,547	–	1,898	2,056	–	2,464	2,586
650	–	1,512	1,523	2	1,879	2,020	2,4	2,374	2,517
660	1,5	1,500	1,500	–	1,863	1,986	–	2,297	2,451
675	–	1,485	1,468	1,9	1,842	1,939	2,2	2,200	2,359
700	–	1,466	1,418	1,8	1,817	1,866	2,2	2,079	2,222
725	–	1,452	1,374	1,8	1,800	1,800	2	1,996	2,102
750	–	1,444	1,334	–	1,790	1,741	1,9	1,938	1,995
775	–	1,439	1,297	–	1,786	1,687	1,9	1,900	1,900

Коэффициент нелинейной множественной корреляции: $R = 0,765591$ и $t_R = 4,894 \gg 2$ по уравнениям (3.26) и (3.29), $R = 0,694907$ и $t_R = 4,250 \gg 2$ по уравнениям (3.27) и (3.30), $R = 0,96098041$ и $t_R = 35,523 \gg 2$ по уравнениям (3.28) и (3.31), что указывает на близость и адекватность результатов.

Далее рассмотрена кластерно-ассоциатная модель на высокоуглеродистой Fe-C стали с минимальным легированием [238-239].

Данный сплав применяется для изготовления режущих инструментов, пружин, штампов и других изделий, где требуется высокая твёрдость и износостойкость, но не рекомендуется для работы в агрессивной среде или при высоких температурах, поскольку металл не обладает достаточной жаро- и коррозионной стойкостью [104-107]. Тем самым, представленная сталь является примером высокоуглеродистой низколегированной композиции с потенциальным инструментальным применением и ограничениями по долговечности в экстремальных условиях эксплуатации.

Выбрано три состава [238-239], которые представлены в таблице 3.20. Отличие составов в содержании углерода и $C_{ат.}$.

Основное влияние на свойства сплава оказывает углерод, содержание которого составляет 1,27 мас. %. Температура плавления данного состава примерно ~1673 К и снижена по сравнению с чистым железом за счёт высокого содержания углерода и присутствующих примесей.

Таблица 3.20 – Составы высокоуглеродистой $Fe-C$ стали с минимальным легированием [238-239]

№	Состав высокоуглеродистой $Fe-C$ стали с минимальным легированием									
	O	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	C	$C_{ат.}$
1	0,013	0,19	0,20	0,054	0,011	0,12	0,26	0,33	0,55	2,5
2	0,013	0,19	0,20	0,054	0,011	0,12	0,26	0,33	0,88	3,97
3	0,013	0,19	0,20	0,054	0,011	0,12	0,26	0,33	1,27	5,66

Как указано в источнике [239], вязкость расплава средняя, характерная для высокоуглеродистых сталей, при этом при температурах выше 1773 К наблюдается повышение текучести. При медленном охлаждении формируются перлит и цементит, а после закалки возможно получение высокотвердой, но хрупкой мартенситной структуры. Высокое содержание углерода обеспечивает высокую прочность, твёрдость и износостойкость, однако снижает пластичность и ударную вязкость металла.

Из представленных значений по динамической вязкости [238-239] для $Fe-C$ (таблица 2) были выбраны в качестве реперных следующие:

1) $T_1 = 1753$ К, $\eta_1 = 7,75$ мПа·с, $T_2 = 1823$ К, $\eta_2 = 5,21$ мПа·с, $T_3 = 1923$ К, $\eta_3 = 3,77$ мПа·с. Данные приведены только до 1923 К;

2) $T_1 = 1743$ К, $\eta_1 = 6,98$ мПа·с, $T_2 = 1843$ К, $\eta_2 = 4,49$ мПа·с, $T_3 = 1993$ К, $\eta_3 = 3,02$ мПа·с. Данные приведены до 1993 К;

3) $T_1 = 1673$ К, $\eta_1 = 8,74$ мПа·с, $T_2 = 1723$ К, $\eta_2 = 6,86$ мПа·с, $T_3 = 1833$ К, $\eta_3 = 4,12$ мПа·с. Данные приведены до 1833 К.

По формулам (2.24)-(2.26) были рассчитаны необходимые параметры:

– для состава 1: $a_2 = 10,1421$; $a_3 = 7,7856$; $b = 4,9514$;

– для состава 2: $a_2 = 7,9086$; $a_3 = 6,2506$; $b = 3,0068$;

– для состава 3: $a_2 = 8,2385$; $a_3 = 8,2340$; $b = 0,0088$.

Далее, используя полученные значения, были разработаны кластерно-ассоциатные модели для трех составов соответственно:

$$\eta = 7,75 \left(\frac{1753}{T} \right)^{10,1421(1823/T)^{4,9514}}, \quad (3.32)$$

$$\eta = 6,98 \left(\frac{1743}{T} \right)^{7,9086(1843/T)^{3,0068}}, \quad (3.33)$$

$$\eta = 8,74 \left(\frac{1673}{T} \right)^{8,2385(1723/T)^{0,0088}} . \quad (3.34)$$

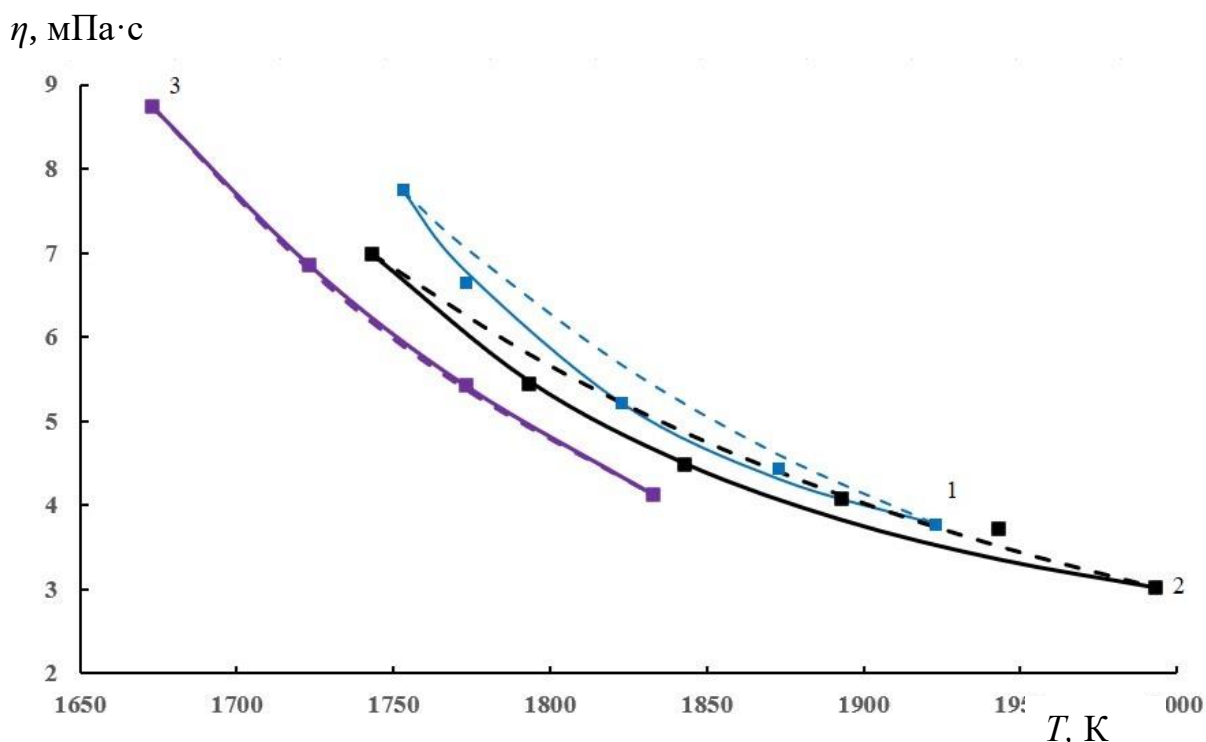
Все показатели приведены в таблице 3.21 и температурные зависимости динамической вязкости проиллюстрированы на рисунке 3.7.

Таблица 3.21 – Динамическая вязкость по справочнику [238-239], $\eta_{\text{спр}}$ (мПа·с), кластерно-ассоциатной модели, $\eta(3.32)$, $\eta(3.33)$, $\eta(3.34)$, (мПа·с), по френкелевской модели, $\eta(3.38)$, $\eta(3.39)$, $\eta(3.40)$, (мПа·с), и степень ассоциации, a , для трех составов Fe-C

T, K	$\eta_{\text{спр}}$	$\eta(3.32), \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\eta(13), \text{мПа}\cdot\text{с}$	a
Состав № 1				
1753	7,75	7,75	7,75	12,31
1773	6,64	6,79	7,07	11,64
1823	5,21	5,21	5,67	10,14
1873	4,44	4,31	4,60	8,87
1923	3,77	3,77	3,77	7,79
R		0,997	0,974	
t_R		337,62 >> 2	33,30 > 2	
R		0,978		
t_R		38,46 > 2		
Состав № 2				
T, K	$\eta_{\text{спр}}$	$\eta(3.33), \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\eta(14), \text{мПа}\cdot\text{с}$	
1743	6,98	6,98	6,98	9,35
1793	5,45	5,47	5,79	8,59
1843	4,49	4,49	4,86	7,91
1893	4,08	3,82	4,11	7,30
1943	3,72	3,35	3,51	6,75
1993	3,02	3,02	3,02	6,25
R		0,987	0,9991	
t_R		77,96 > 2	11135 >> 2	
R		0,98		
t_R		50,14 > 2		
Состав № 3				
T, K	$\eta_{\text{спр}}$	$\eta(3.34), \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\eta(15), \text{мПа}\cdot\text{с}$	
1673	8,74	8,74	8,74	8,22
1723	6,86	6,86	6,81	8,22
1773	5,42	5,42	5,38	8,23
1833	4,12	4,12	4,12	8,23

Продолжение таблицы 3.21.

T, K	$\eta_{\text{спр}}$	$\eta(3.32), \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\eta(13), \text{мПа}\cdot\text{с}$	a
R		1,000	0,9999	
t_R		51265735 $\gg 2$	2329 $\gg 2$	
R		0,9999		
t_R		2306 $\gg 2$		



Точки – по справочным данным [238-239],
 сплошные линии – по уравнениям (3.32) – 1, (3.33) – 2, (3.34) – 3,
 пунктирные – по уравнениям Френкеля (3.38) – 1, (3.39) – 2, (3.40) – 3

Рисунок 3.7 – Зависимость динамической вязкости $Fe-C$ от температуры

Результаты расчета по всем значениям вязкости, справочным [238-239] и рассчитанным по (3.32)-(3.34), вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2.23) отражены на рисунке 3.7.

Как видно из таблицы 2, коэффициент нелинейной множественной корреляции высокий для всех составов стали $Fe-C$.

Степень ассоциации кластеров с ростом температуры понижается для всех случаев, соответствуя общей динамике разрушения ассоциатов и поведению вязкости в целом.

Для определения энергии активации используем уравнение Френкеля (или Аррениуса):

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E_a/RT}, \quad (3.35)$$

а также по методу наименьших квадратов

$$\ln \eta_0 = y_1 - \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot x_1, \quad (3.36)$$

$$\frac{E_a}{R} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1},$$

$$E_a = R \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}, \quad (3.37)$$

находим нужные параметры:

Состав Fe-C	E_a , Дж/моль
Состав № 1	118 808,83
Состав № 2	96 790,42
Состав № 3	119 845,20

Таким образом, получим уравнение Френкеля для трех расплавов Fe-C:

$$\eta = 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{118,80883}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}, \quad (3.38)$$

$$\eta = 8,8 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{96,79042}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}, \quad (3.39)$$

$$\eta = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{119,845}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (3.40)$$

Расчетные данные по уравнению Френкеля (3.38)-(3.40) для трех составов высокоуглеродистой стали приведены в таблице 3.21 и на рисунке 3.7.

Высокий коэффициент корреляции свидетельствует о взаимосвязи кластерно-ассоциатной и френкелевской моделей. Они получены на основе разных подходов: энергетического (хаотического) и структурного соответственно, но показывают адекватные значения вязкости в рассматриваемой области.

На рисунке 3.8 показана схема описания температурной зависимости вязкости расплавов с помощью двух подходов: структурного (модель Френкеля) и энергетического (кластерно-ассоциатная модель), которые позволяют получить новую характеристику – удельную энергию активации.

Следовательно, энергетическая интерпретация «кластерной» величины как масштаба, соответствующего разупорядочению или перестройке комплексов частиц, выглядит физически правдоподобной по порядку величины; при этом

точная физическая структура этой характеристики (строение кластера, число связей, вклад химического взаимодействия и пр.) не требуется.

Необходимо отметить преимущества кластерно-ассоциатной модели вязкости расплавов. Во-первых, для получения температурной зависимости вязкости достаточно трех реперных точек; во-вторых, модель работает в широком диапазоне температур, что может быть важным для проведения расчетов при высоких температурах. В-третьих, можно получить данные о степени ассоциации кластеров, которые свидетельствуют о консистенции вязкости.



Рисунок 3.8 – Схема описания температурной зависимости вязкости жидких расплавов на основе двух методологических подходов: структурного (модель Френкеля) и энергетического (кластерно-ассоциатная модель)

Есть и ограничение новой модели вязкости расплавов: модель полуэмпирическая, поэтому для проведения расчетов нужны экспериментальные или справочные данные.

3.3 Данные по кластерно-ассоциатной и френкелевской моделям

По кластерно-ассоциатной модели вязкости были получены новые уравнения для исследуемых веществ, а также получена новая характеристика – степень ассоциации кластеров. По модели Френкеля была получены значения

энергии активации текучести для всего вещества. Таким образом, можно получить значение энергии активации, приходящейся на 1 кластер. Для этого необходимо посчитать средневзвешенное значение степени ассоциации кластеров.

Это значение $\bar{a}$ может быть аналитически определено на основе известной формулы в виде

$$\bar{a} = \frac{\sum_1^n a_i T_i}{\sum_1^n T_i}. \quad (3.41)$$

Используя энергию активации из френкелевской модели и среднюю степень ассоциации кластеров из кластерно-ассоциатной модели, можно получить новую величину, назовем ее удельная энергия активации, приходящаяся на один кластер и имеющую смысл энергии разрыва связи в ассоциате, то есть начала разрушения ассоциата или полимера

$$E_a^* = \frac{E_a}{\bar{a}}, \text{ кДж/(моль·кластер)}, \quad (3.42).$$

Удельная энергия активации вязкого течения не превышает значений энергии ван-дер-ваальсового притяжения (2-20 кДж/моль), что позволяет предположить о существовании скрытых ресурсов виртуальной твердой фазы в жидкости.

Средневзвешенные значения степени ассоциации кластеров согласно (3.41), энергия активации и отношение $E_a/\bar{a}$ исследуемом диапазоне для всех исследованных неорганических соединений приведены в таблице 3.22 и для металлических сплавов в таблице 3.23.

Полученная в работе высокая согласованность кластерно-ассоциатной модели вязкости со справочными значениями, а также сопоставимость с экспоненциальной температурной зависимостью Френкеля, вполне соответствует общим представлениям о том, что для многих расплавов вязкость выше точки плавления зависит не только от температуры, но и от сложной структурной организации расплава. Именно на этом построены традиционно структурно-ориентированные модели, где «параметры структуры» вводятся явно, а не остаются скрытыми в эффективной E_a [98].

С практической точки зрения, ставка на расчётные модели оправдана тем, что вязкость металлических расплавов (особенно железосодержащих) мала и её высокотемпературное измерение существенно ограничено: методики сдерживаются низкими значениями вязкости, химической реакционной способностью расплавов и высокими температурами, а литературные данные нередко демонстрируют заметный разброс. Это повышает ценность моделей, которые способны воспроизводить известный массив данных и обеспечивать ограниченную экстраполяцию или интерполяцию для инженерных расчетов [115].

Разработанная кластерно-ассоциатная модель вязкости основана на распределении Больцмана, учитывающая кинетическую составляющую хаотического движения частиц. Согласно концепции хаотизированных частиц, кластерно-ассоциатная модель учитывает влияние кристаллоподвижных частиц, энергия которых выше средней энергии при температуре плавления. Новая модель построена по иерархической структуре от соподчинения новых параметров, кластеров (a) и агрегатов из кластеров (b), которые коррелируют с вязкостью. То есть распад ассоциации кластеров и далее кластеров с увеличением температуры согласуется со снижением вязкости. Такое представление новой полуэмпирической модели соответствует современным представлениям о структурочувствительности вязкости расплавов. В нашем случае, атомно-структурные изменения (размер и устойчивость атомных кластеров и рост свободного объема) могут приводить к снижению вязкости при повышении температуры и/или изменении состава [99], что согласуется с представленными новыми выкладками в данной работе.

Исследования показали, что в пределах использованных справочных данных, увеличение содержания углерода в рассматриваемых составах вносит определенный вклад в динамическую вязкость: увеличение C (0,55→1,27 мас.%) и $C_{ат}$ (2,5→5,66 мас.%) показывает тенденцию к меньшему значению вязкости при одной и той же температуре (например, при 1773 К). Это сопоставимо с интерпретацией рядом авторов [99] с тем, что изменение локального порядка может снижать вязкость.

Демонстрация взаимодополняемости двух подходов: «энергетического» (кластерно-ассоциатной модели) и «структурного» (модели Френкеля), их практическая сопоставимость по температурной зависимости динамической вязкости при высокой корреляции означает, что оба подхода, по сути, фиксируют один и тот же макроскопический тренд. При этом кластерно-ассоциатная модель вносит новый параметр (степень ассоциации), позволяющий обсуждать механизмы изменения вязкости (разрушение кластеров). Рассчитанную на основе модели Френкеля эффективную энергию активации E_a , характеристику температурной чувствительности вязкости [98], разделив на среднюю степень ассоциации $\bar{a}$, получаем новую величину – удельную энергию активации E_a^* , приходящуюся на один кластер. Полученные значения новой характеристики сопоставимы с величинами энергией ван-дер-ваальсовой связи, что свидетельствует о взаимодополняемости двух подходов и возможности соединения структурного (E_a^*) и бесструктурного ($\bar{a}$) подходов в виде новой характеристики E_a^* .

Показано, что совместное использование степени ассоциации кластеров и эффективной энергии активации вязкого течения позволяет ввести дополнительную характеристику – удельную энергию активации, отнесённую к одному кластеру. Это обеспечивает количественную связь между межатомными взаимодействиями и вязкостью расплава. Практическая значимость результатов состоит в возможности прогнозирования вязкости

жидких сталей для инженерных расчётов и оптимизации технологических режимов, особенно в областях температур, где прямые измерения затруднены. Таблица 3.22 – Данные по энергии активации E_a (3.4), средневзвешенным значениям степени ассоциации кластеров (3.41) и отношение $E_a/\bar{a}$ (E_a^*) для сложных неорганических веществ

№	Соединение	E_a	$\bar{a}$	$E_a/\bar{a}$
Хлориды				
1	Хлорид лития $LiCl$	29,25	3,75	7,80
2	Хлорид натрия $NaCl$	38,1	4,44	8,78
3	Хлорид калия KCl	26,69	3,49	7,64
4	Хлорид рубидия $RbCl$	25,7	3,03	8,48
5	Хлорид цезия $CsCl$	23,98	3,16	7,59
6	Хлорид кальция $CaCl_2$	51,08	6,19	8,25
7	Хлорид стронция $SrCl_2$	86,37	8,73	9,9
8	Хлорид бария $BaCl_2$	0,08	7,83	0,01
9	Хлорид лантана (III) $LaCl_3$	54,73	5,46	10,02
10	Хлорид меди (I) $CuCl_2$	21,54	2,94	7,32
11	Хлорид серебра $AgCl$	11,9	1,8	6,6
12	Хлорид цинка $ZnCl_2$	99,62	16,56	6,01
13	Хлорид кадмия $CdCl_2$	16,3	2,17	7,52
14	Хлорид ртути (II) $HgCl_2$	16,49	2,75	5,99
15	Хлорид алюминия (III) $AlCl_3$	14,61	3,53	4,14
16	Хлорид галлия (III) $GaCl_3$	13,61	4,26	3,2
17	Хлорид олова (IV) $SnCl_4$	8,07	3,14	2,57
18	Хлорид свинца (II) $PbCl_2$	28,23	4,15	6,81
19	Хлорид висмута (III) $BiCl_3$	19,6	3,97	4,94
Бромиды				
20	Бромид лития $LiBr$	22,39	3,01	7,43
21	Бромид натрия $NaBr$	-9,41	2,88	-3,27
22	Бромид калия KBr	-9,11	2,88	-3,17
23	Бромид рубидия $RbBr$	20,74	2,63	7,9
24	Бромид серебра $AgBr$	12,8	2,78	4,6
25	Бромид кадмия $CdBr_2$	18,73	2,52	7,42
26	Бромид ртути (II) $HgBr_2$	21,42	5,63	3,8
27	Бромид алюминия (III) Al_2Br_6	8,13	2,49	3,26
Иодиды				
28	Иодид лития LiI	19	2,84	6,7
29	Иодид натрия NaI	23,89	2,86	8,36
30	Иодид калия KI	22,53	2,67	8,44
31	Иодид рубидия PbI	21,19	2,62	8,08
32	Иодид цезия CsI	23,8	3,11	7,65

Продолжение таблицы 3.22.

№	Соединение	E_a	$\bar{a}$	$E_a/\bar{a}$
33	Иодид серебра AgI	23,54	2,28	10,33
34	Иодид ртути (II) HgI_2	19,07	3,91	4,88
	Карбонаты			
35	Карбонат лития Li_2CO_3	69,06	8,96	7,71
36	Карбонат натрия Na_2CO_3	109,91	11,25	9,77
37	Карбонат калия K_2CO_3	124,04	12,04	10,3
	Нитриты			
38	Нитрит натрия $NaNO_2$	-4,9	29,79	-0,16
39	Нитрит калия KNO_2	12,36	2,11	5,85
40	Нитрит рубидия $RbNO_2$	73,75	50,78	1,45
41	Нитрит цезия $CsNO_2$	14,78	2,44	6,05
	Нитраты			
42	Нитрат лития $LiNO_3$	22,59	3,84	5,88
43	Нитрат натрия $NaNO_3$	16,17	3,17	5,11
44	Нитрат калия KNO_3	10,26	1,91	5,38
45	Нитрат рубидия $RbNO_3$	16,83	3,36	5,01
46	Нитрат цезия $CsNO_3$	16,54	2,79	5,92
47	Нитрат серебра $AgNO_3$	15,06	3,46	4,36
48	Нитрат таллия $Tl(NO_3)_3$	15,64	4,08	3,83
	Оксиды			
49	Оксид бора B_2O_3	78,43	5,25	14,94
50	Оксид кремния SiO_2	377,3	22,32	16,9
51	Оксид германия GeO_2	292,89	24,4	12
52	Оксид мышьяка As_2O_3	93,46	19,27	4,85
53	Фторид бериллия BeF_2	244,70	31,53	7,76
54	$NaSCN$	18,3	3,82	4,8
55	$KSCN$	-97,73	7,3	-13,4
56	$NaOH$	20,66	4,24	4,87
57	KOH	25,98	4,24	6,12
58	$K_2Cr_2O_7$	28,8	4,27	6,74
59	$NaPO_3$	83,39	10,67	7,82
60	$LiClO_3$	31,3	10,01	3,13

Таблица 3.23 – Данные по энергии активации E_a (3.4), средневзвешенным значениям степени ассоциации кластеров (3.41) и отношение $E_a/\bar{a}$ (E_a^*) для металлических сплавов

№	Соединение	E_a , кДж/моль	$\bar{a}$	$E_a/\bar{a}$ кДж/(моль Б*)
	<i>Pb-Sn</i>			
1	Pb-Sn	9,42	4,33	2,18
	<i>Fe-C</i>			
2	Fe (примеси 0,060 %) [241]	66,90	5,72	11,70
3	Fe (0,02 C; 0,1 Mn; 0,08 O; сл. S; проч. 0,2) [241]	88,35	8,30	10,65
4	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,011 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,048 C; 0,22 C ат.) [242]	103,66	9,12	11,37
5	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,11 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,12 C; 0,55 C ат.) [242]	115,05	9,77	11,78
6	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,011 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,25 C; 1,15 C ат.) [242]	154,80	13,23	11,70
7	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,011 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,55 C; 2,5 C ат.) [242]	118,81	10,15	11,71
8	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,011 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,88 C; 3,97 C ат.) [242]	96,79	7,69	12,58
9	Fe-0,054 C [243]	118,73	14,58	8,15
10	Fe-0,25 C [243]	67,89	6,98	9,73
11	Fe-0,4 C [243]	115,13	7,82	14,73
12	Fe-0,64 C [243]	70,33	5,91	11,91
13	Fe-1,3 C [243]	88,73	6,52	13,60
14	Fe-1,19 C [244]	80,68	6,54	12,34
	<i>Al-Fe</i>			
15	Al-1,10% Fe [245]	12,30	1,58	7,80
16	Al-2,0% Fe [245]	13,41	1,66	8,07
	<i>Cu-Au</i>			
17	Cu-0,1 Au [246]	27,66	2,43	11,39
	<i>Cu-Al</i>			
18	Cu-0,4 Al [248]	39,48	4,41	8,95
19	Cu-0,6 Al [248]	24,49	1,26	19,45
	<i>Cu-Sn</i>			
20	Cu-0,06 Sn [249]	22,50	2,59	8,68
21	Cu-0,12 Sn [249]	23,17	2,30	10,06
22	Cu-0,20 Sn [249]	18,01	1,77	10,17
23	Cu-0,35 Sn [249]	13,34	1,76	7,59
24	Cu-0,45 Sn [249]	9,97	1,29	7,71
25	Cu-0,64 Sn [249]	10,58	1,29	8,22
26	Cu-0,05 Sn [248]	18,64	1,94	9,60
27	Cu-0,15 Sn [248]	17,66	1,62	10,88
28	Cu-0,20 Sn [248]	22,98	1,97	11,67
29	Cu-0,34 Sn [248]	13,16	1,39	9,48
30	Cu-0,64 Sn [247]	15,00	2,81	5,34
31	Cu-0,80 Sn [247]	20,03	1,5	13,36

Как было показано ранее на других объектах [91, 190-192], во всех случаях удельная энергия активации вязкого течения, $E/\bar{a}$, не выходила за пределы

энергии ван-дер-ваальсового притяжения, 2-20 кДж/моль, как указано авторами работы [193]. Будучи наиболее слабыми и ненасыщенными межмолекулярными связями, они преодолеваются в первую очередь, что дает повод авторам [91] утверждать о такой природе вязкого течения, которая состоит в разрушении ассоциатов без деструкции кластеров, сохраняющих даже при виртуальном своем существовании энергию связи атомов в твердом состоянии.

Нами была выявлена закономерность степени ассоциации кластеров в зависимости с периодической системой элементов Д.И. Менделеева для галогенидов щелочных металлов.

Галогениды щелочных металлов системы элементов Д.И. Менделеева: II период – хлорид, бромид и иодид лития, III период – хлорид, бромид и иодид натрия, IV период – хлорид, бромид и иодид калия и V период – хлорид, бромид и иодид рубидия. С увеличением периодов степень ассоциации кластеров соответствуя динамике разрушения ассоциатов плавно понижается. Полученные сведения представлены на рисунке 3.9.

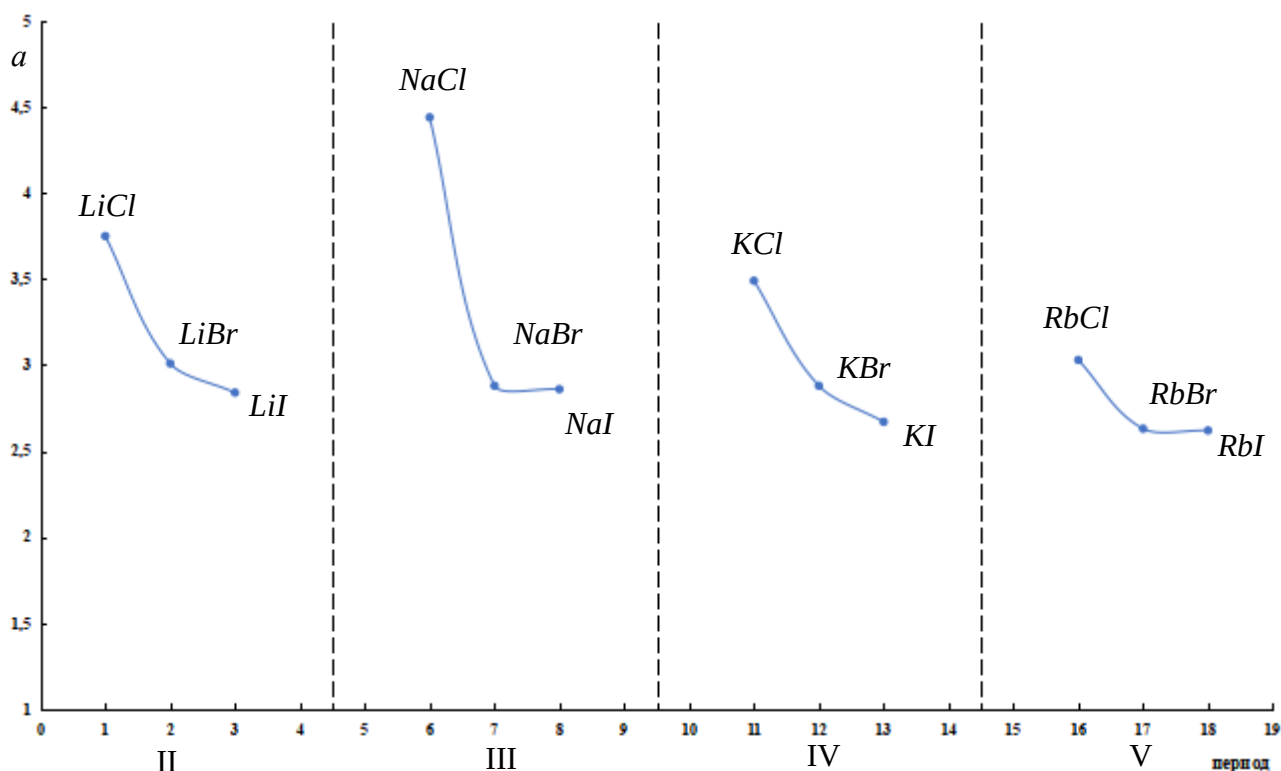


Рисунок 3.9 – Закономерность степени ассоциации кластеров с изменением периода системы элементов Д.И. Менделеева для сложных неорганических соединений

3.4 Выводы

1. Проведен поиск экспериментальных и справочных данных по вязкости расплавов сложных (трех- и более атомных) неорганических соединений.
2. Кластерно-ассоциатная модель вязкости позволила построить модели для большого количества сложных неорганических веществ, сплава свинец-олово. Сравнение справочных и данных, рассчитанных по новой модели, показало высокий коэффициент корреляции, что свидетельствует об адекватности разработанной кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости для исследованных соединений. Являющаяся новой характеристикой в кластерно-ассоциатной модели – степень ассоциации кластеров – плавно понижается с увеличением температуры, что соответствует динамике разрушения ассоциатов.
3. Кластерно-ассоциатная модель позволяет отображать реальную кривизну зависимости вязкости от температуры как убывающую с замедлением.
4. Было проведено сравнение кластерно-ассоциатной модели вязкости в комбинации с уравнением Френкеля для найденных сложных (трех- и более атомных) неорганических веществ для получения величины энергии активации. Практическое совпадение данных по кластерно-ассоциатной модели вязкости с моделью Френкеля свидетельствует об их взаимном соответствии и дополнительности. Впервые получены величины энергии активации текучести для исследуемых веществ.
5. Кластерно-ассоциатная модель описывает поведение, взаимодействие и образование кластеров, а уравнение Френкеля описывает энергетические уровни молекул и их изменения при изменении температуры. Высокий коэффициент корреляции между ними свидетельствует о наличии функциональной связи между ними и показывает, что изменения в энергетических уровнях молекул связаны с изменением структуры кластеров, и наоборот.
6. Получены величины энергии активации текучести для исследуемых веществ. Впервые определена величина энергии активации, приходящаяся на 1 кластер по отнесению энергии активации к среднему числу кластеров. Эта величина для всех соединений находится в диапазоне энергии сил ван-дер-ваальсового притяжения, 2-20 кДж/моль. Это свидетельствует о слабых молекулярных связях образования ассоциатов из кластеров (то есть они легко образуются и также легко разрушаются) и существования преимущественно кластеров.
7. Предложенная модель вязкости адекватно описывает весь диапазон жидкого состояния вещества, и, тем самым позволяет прогнозировать поведение в более высокие температуры вплоть до температуры кипения.
8. Проведенные исследования показывают возможное использование разработанных моделей вязкости в дальнейшем при описании физико-химических процессах восстановления металла.

4 ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

4.1 Взаимосвязь температурной зависимости вязкости сплава Cu-Sn с их фазовой диаграммой состояния

Потребность исследования всевозможных свойств веществ определяется как возрастающим усложнением техники, так и научным значением получаемых результатов. В этом смысле изучение свойств расплавов различных систем, находящих все большее использование в современной технике, представляет значительный интерес. От физической природы разнообразных соединений зависят особенности их исследования как в теоретическом, так и в экспериментальном плане.

В обзорных работах [250-251] диаграмма состояния системы *Cu-Sn* приведена на основании экспериментальных данных, опубликованных до 1990 г. По данным этой работы, в области составов, богатых медью, существуют две неупорядоченные фазы с ГЦК- и ОЦК-структурами. При увеличении концентрации олова на равновесной диаграмме состояния выявляется ряд интерметаллических фаз с различными структурами (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Кристаллические характеристики фаз системы *Cu-Sn* [251-254]

Фаза	X_{Sn} , ат. %	ПГС	SBD	Структурный тип	Параметры решетки, нм		
					a	b	c
(Cu)	0-9,1	Fm $\bar{3}$ m	A1	Cu	0,36148 – 0,37046	—	—
β	13-15	Im $\bar{3}$ m	A2	W	0,29781 – 0,29871	—	—
γ -Cu ₃ Sn	14-27,5	Fm $\bar{3}$ m	D0 ₃	BiF ₃	0,60605 – 0,61176	—	—
δ -Cu ₄₁ Sn ₁₁	20-21	F $\bar{4}$ 3m	—	Cu ₄₁ Sn ₁₁	1,7980	—	—
ζ -Cu ₁₀ Sn ₃	20,3-22,5	P6 ₃	—	Cu ₁₀ Sn ₃	0,7330	—	0,7864
ϵ -Cu ₃ Sn	24,4-25,9	Cmcm	—	Cu ₃ Sn	0,5529	4,7750	0,4323
η -Cu ₆ Sn ₅	43,5-44,5	P6 ₃ /mmc	B8 ₁	Ni ₂ In	0,4190	—	0,5086
η' -Cu ₆ Sn ₅	45	C2/c	—	η' -Cu ₆ Sn ₅	1,1022 β =98,84°	0,7202	0,9827
β -Sn	100	14 ₁ /amd	A5	Sn	0,58315	—	0,31814
α -Sn	100	Fd $\bar{3}$ m	A4	C(алмаз)	0,64892	—	—

В последующие годы исследования системы *Cu-Sn* касались только области фазового перехода между неупорядоченной (β) и упорядоченной (γ -Cu₃Sn) ОЦК-фазами [251, 253-254]. Методами ДТА, ЭДМА, РФА было установлено, что фазовый переход β/γ -Cu₃Sn относится к переходам II рода. Эти данные были учтены при построении принятого в настоящее время варианта диаграммы состояния [253], представленного на рисунке 4.1.

Взаимосвязь температуры с вязкостью по линии ликвидуса может проявляться следующим образом:

Вопрос о связи между вязкостью сплава и его составом и строением может быть неоднозначным [255].

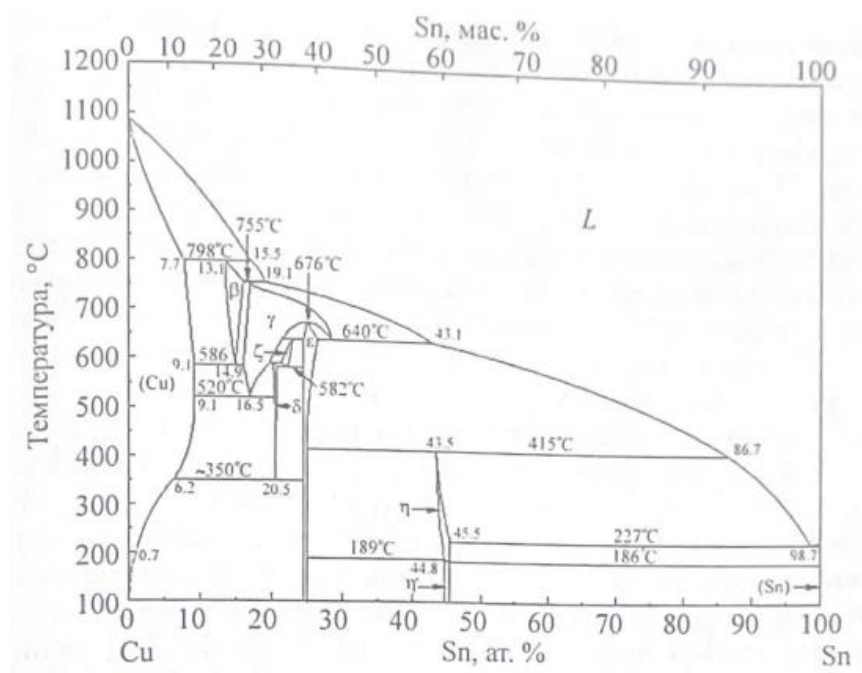


Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния системы Cu-Sn [256-257]

4.2 Проверка адекватности найденных данных для разработки температурных зависимостей вязкости для расплавов металлических сплавов на основе их фазовых диаграмм состояния

В основу кластерно-ассоциатной модели вязкости (КАМВ), разработанной авторами [258], положено представление о том, что как при плавлении чистых простых веществ, так и их соединений (сплавов), происходит их полное фазовое превращение, но лишь частично увеличенная хаотизация, которая относится соответственно к температуре плавления и температурам ликвидуса на диаграммах состояния. Этими же авторами показано, что вязкость жидкости связана с содержанием кластеров, доля которых равна квадрату содержания частиц с энергией не больше тепловых барьеров хаотизации RT_{ch} , для простых

веществ RT_m , а для сплавов $RT_{liquidus}$. Так как прямой связи вязкости с тепловым барьером RT_{liq} не установлено, то она учтена по соотношению: во сколько раз доля кластеров P_{cl} при T_{liq} больше или меньше доли кластеров при T_m , во столько же раз вязкость сплава больше или меньше известной вязкости чистого вещества (влияние температуры сплава выражено в доле кластеров) с учетом вклада компонентов сплава в кластерно-ассоциатную модель вязкости

$$\eta_T = X_A \dot{\eta}_{T,A} \left[\frac{1 - \exp(-T_{ch}/T)}{1 - \exp(-T_{m,A}/T)} \right]^2 + X_B \dot{\eta}_{T,B} \left[\frac{1 - \exp(-T_{ch}/T)}{1 - \exp(-T_{m,B}/T)} \right]^2, \quad (4.1)$$

в которой η_T – вязкость сплава, мПа·с при температуре T , К; $\dot{\eta}_{T,A}$ и $\dot{\eta}_{T,B}$ – вязкость чистых веществ A и B , мПа·с; X_A и X_B – атомные доли (доли единицы, д.е.) веществ A и B в сплаве; T_{ch} – температура хаотизации, равная температуре ликвидуса для сплава и температуре плавления $T_{m,A}$ и $T_{m,B}$ для чистых веществ, К. Для рассматриваемой системы A – это Cu , B – это Sn .

Температура плавления меди $T_{m,Cu} = 1083^\circ\text{C} = 1356\text{ K}$, олова $T_{m,Sn} = 232,08^\circ\text{C} = 505,08\text{ K}$.

Для проведения расчетов по кластерно-ассоциатной модели вязкости нужны данные по сплаву, которые бы содержали диаграмму состояния в полном диапазоне его состава, экспериментальные зависимости вязкости в этом диапазоне при различных температурах и физико-химические особенности строения жидкого сплава. Необходимые данные чаще группируются по основному металлу, для сплава же встречаются довольно редко. Одной из таких работ является монография [256], в которой приведены и систематизированы результаты исследований по структуре и свойствам расплавов меди с алюминием, оловом и свинцом. Авторами [258] ранее был проанализирован сплав меди с алюминием, получены достаточно адекватные результаты. Для настоящих исследований используем данные по сплаву медь-олово (рисунок 4.1).

Сплавы меди с оловом составляют основу оловянных бронз, которые благодаря эксплуатационным характеристикам широко применяются в различных отраслях промышленности. Важным аспектом изучения сплавов $Cu-Sn$ является также разработка на их основе припоев, не содержащих экологически вредный свинец. Практическая значимость медно-оловянных сплавов обусловила большое количество исследований фазовой диаграммы $Cu-Sn$ [256].

Рассматриваемая система является сложной, так как в ней содержится восемь фаз, две из которых происходят с участием жидкой фазы [257]. Все особенности системы интегративно отображаются линией ликвидуса, которая взята авторами в качестве барьера хаотизации для виртуального существования кластеров в соответствии с формулой (4.1).

В таблице 4.2 приведены данные для построения температуры ликвидуса системы Cu-Sn путем пересчета значений этой линии из рисунка 4.1. Шаг атомной доли олова составлял 5 % (0,05 д.е.).

Полученные значения использованы для расчета динамической вязкости по уравнению (4.1).

На рисунке 4.2 по данным таблицы 4.2 представлена конфигурация линии ликвидуса системы Cu-Sn.

Таблица 4.2 – Координаты линии ликвидуса системы Cu-Sn. Выделены точки, при которых происходят фазовые превращения

$X_{Sn},$ % ат.	$T_{liq}, ^\circ C$	T_{liq}, K	$X_{Sn},$ % ат.	$T_{liq}, ^\circ C$	T_{liq}, K	$X_{Sn},$ % ат.	$T_{liq}, ^\circ C$	T_{liq}, K
0	1083	1356	35	685	958	75	501	774
5	1030	1303	40	658	931	80	470	743
10	950	1223	43,1	640	913	85	430	703
15	801	1074	45	635	908	86,7	415	688
15,5	798	1071	50	620	893	90	375	648
19,1	755	1028	55	598	871	95	305	578
20	754	1027	60	575	848	98,7	227	500
25	740	1013	65	550	823	100	232,08	505,08
30	710	983	70	528	801			

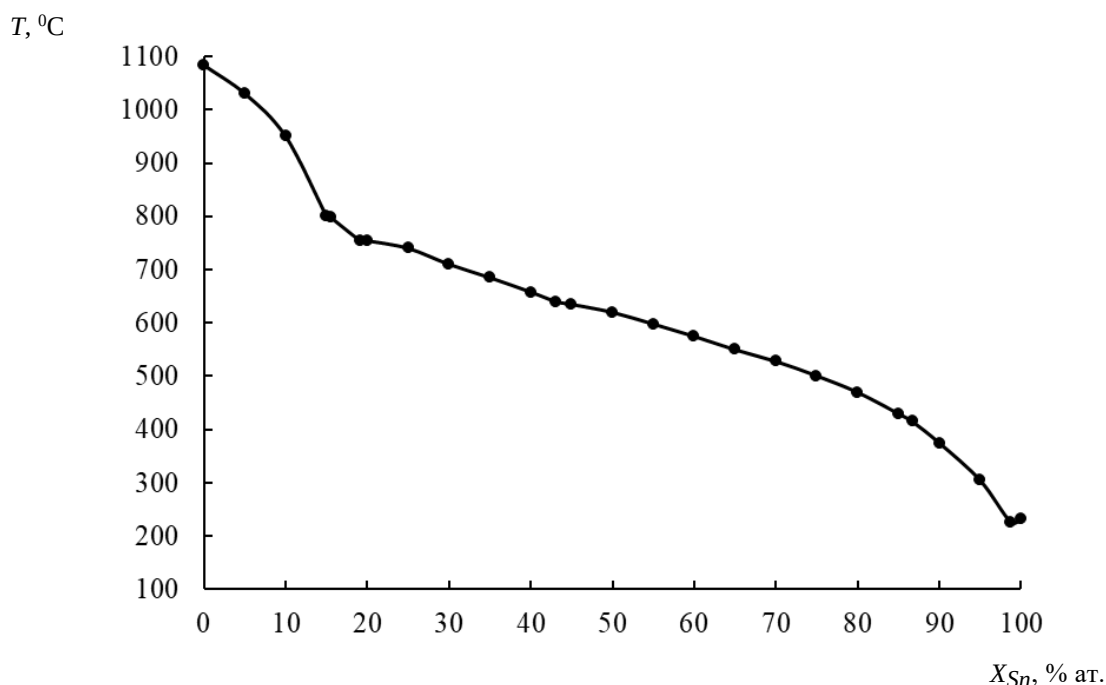


Рисунок 4.2 – Линия ликвидуса сплава Cu-Sn

Для меди по экспериментальным данным [259-260] с расшифровкой их данными по [261-264] была построена кластерно-ассоциатная модель динамической вязкости, разработанная ранее авторами [187], с коэффициентом корреляции 0,9948:

$$\dot{\eta}_{T,Cu} = 3,49(1373/T)^{1,778(1473/T)^{0,926}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (4.2)$$

Для олова по справочнику [265] обработали данные по динамической вязкости и получили кластерно-ассоциатную модель с коэффициентом корреляции 0,99976 [187]:

$$\dot{\eta}_{T,Sn} = 1,54(573/T)^{0,912(973/T)^{0,479}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (4.3)$$

Поскольку имеются данные по динамической вязкости сплава *Cu-Sn* при температурах 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 °С (973, 1073, 1173, 1273, 1373, 1473, 1573 К), то для этих же температур рассчитали значения η_T по кластерно-ассоциатной модели (4.1) с использованием значений из уравнений (4.2), (4.3) и по линии ликвидуса из таблицы 4.2. Результаты приведены в таблице 4.3 и на рисунке 4.3.

Таблица 4.3 – Динамическая вязкость сплава *Cu-Sn* по модели (4.1)

$X_{Sn}, \%$ ат.	$\eta_T, \text{ мПа}\cdot\text{с при } t, ^\circ\text{C}$						
	700	800	900	1000	1100	1200	1300
1	2	3	4	5	6	7	8
0	8,57	6,28	4,93	4,07	3,49	3,08	2,78
5	8,01	5,89	4,64	3,85	3,32	2,94	2,67
10	7,29	5,37	4,25	3,54	3,06	2,72	2,48
15	6,15	4,53	3,58	2,99	2,58	2,30	2,09
15,5	6,11	4,50	3,56	2,97	2,57	2,29	2,09
19,1	5,69	4,21	3,34	2,80	2,43	2,17	1,98
20	5,65	4,19	3,33	2,79	2,43	2,17	1,98
25	5,37	4,01	3,21	2,71	2,37	2,14	1,96
30	5,00	3,76	3,04	2,58	2,27	2,05	1,90
35	4,66	3,54	2,88	2,46	2,18	1,99	1,84
40	4,33	3,32	2,72	2,34	2,09	1,91	1,78
43,1	4,12	3,18	2,62	2,27	2,03	1,86	1,74
45	4,03	3,12	2,58	2,24	2,01	1,85	1,73
50	3,78	2,96	2,47	2,17	1,96	1,81	1,70
55	3,50	2,77	2,34	2,07	1,88	1,75	1,65
60	3,23	2,59	2,21	1,97	1,81	1,69	1,60

Продолжение таблицы 4.3.

$X_{Sn}, \%$ ат.	$\eta_T, \text{мПа}\cdot\text{с}$ при $t, ^\circ\text{C}$						
	700	800	900	1000	1100	1200	1300
65	2,96	2,41	2,08	1,87	1,72	1,62	1,54
70	2,71	2,24	1,96	1,78	1,65	1,56	1,49
75	2,45	2,06	1,82	1,67	1,56	1,49	1,43
80	2,19	1,87	1,68	1,55	1,46	1,40	1,35
85	1,91	1,67	1,52	1,41	1,34	1,29	1,25
90	1,59	1,42	1,31	1,23	1,18	1,14	1,10
95	1,26	1,15	1,07	1,02	0,98	0,95	0,92
98,7	0,96	0,89	0,84	0,80	0,77	0,75	0,73
100	0,95	0,89	0,85	0,81	0,78	0,76	0,74

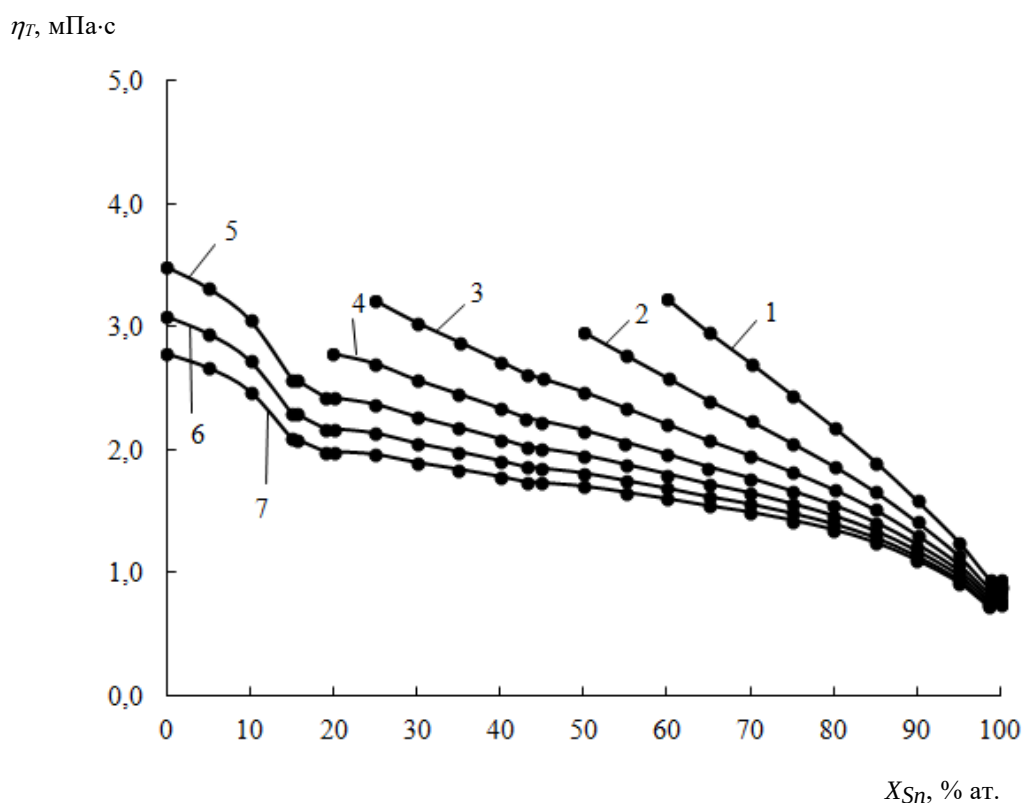


Рисунок 4.3 – Зависимость вязкости сплава Cu-Sn от температуры по кластерно-ассоциатной модели: 1 – 700, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 1000, 5 – 1100, 6 – 1200, 7 – 1300 $^\circ\text{C}$

Здесь необходимо отметить, что для температур 700, 800, 900, 1000 $^\circ\text{C}$ данные нужно учитывать, начиная с $X_{Sn} = 60, 50, 25$ и 20 % соответственно, так как эти точки находятся в области жидкого состояния с $t_{liq} < t_{m,Cu} = 1083^\circ\text{C}$. Формально сплав при этих температурах может находиться лишь в переохлажденном состоянии.

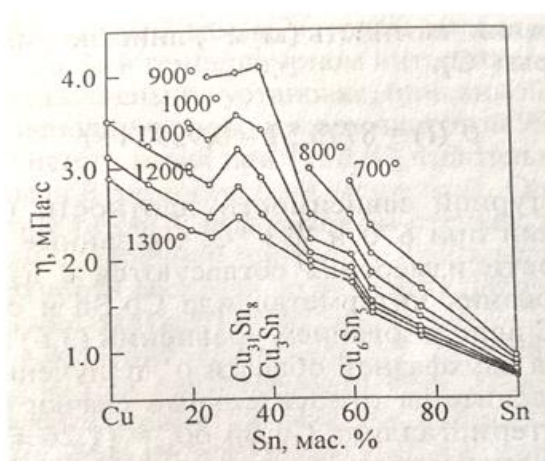
Как видно из рисунка 4.3, линии вязкости достаточно четко повторяют линию ликвидуса с особенностями в шести точках. Согласно таблице 4.3 минимальное значение вязкости приходится на $X_{Sn} = 98,7 \%$, при соответствующей эвтектической температуре. На рисунке 4.3 для всех исследуемых изотерм заметно сближение при этой температуре.

Авторами работ [266-267] показано, что изотермы вязкости приблизительно повторяют форму линии ликвидуса и могут отличаться их сближением и нивелированием при повышении температуры.

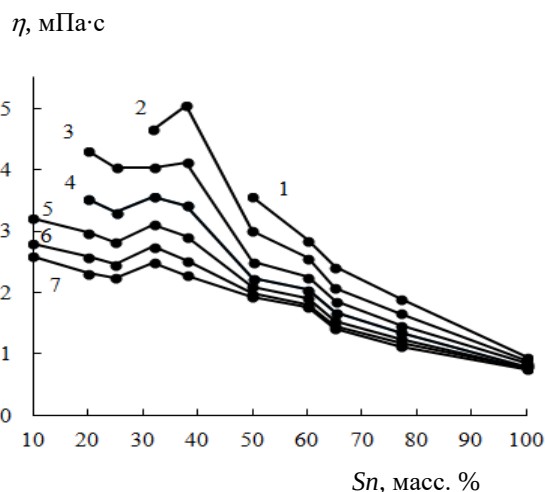
Такие особенности ранее были подтверждены с помощью кластерно-ассоциативной модели (4.1) по диаграмме состояния Cu-Al [258, 261, 268-270].

Сравнивая рисунки 4.2 и 4.3, фиксируем повторение формы линии ликвидуса из диаграммы состояния и изотерм вязкости по расчетным данным, в которых использованы сглаженные температурные зависимости для чистых металлов Cu и Sn.

Авторами [256] со ссылкой на [262] приведены экспериментальные значения по вязкости сплава Cu-Sn (рисунок 4.4). Исследователи измерили динамическую вязкость расплава, содержащего 10, 20, 25, 32, 38, 50, 60, 65 и 77 масс. % Sn при различных температурах (рисунок 4.4).



а)



б)

Рисунок 4.4 – Изотермы динамической вязкости расплавов Cu-Sn [262]:

1 – 700, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 1000, 5 – 1100, 6 – 1200, 7 – 1300 °C

а) – графические данные, б) – табличные данные

На изотермах вязкости сплава наблюдается максимум в области 30-35 масс.% Sn. Отмечено, что это значение соответствует областям существования интерметаллических фаз $\gamma(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$ и $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ на диаграмме состояния. При концентрации 60 масс.% Sn находится фаза $\eta(\text{Cu}_6\text{Sn}_5)$ в твердом состоянии.

В работе [263] авторы ротационным способом получили данные по динамической вязкости жидких меди, олова и сплава Cu-Sn с содержанием 10, 20, 30, 32, 35, 38, 40, 50, 60 мас.% Sn при температурах 800, 900 и 1000 °C (рисунок 4.5). Указано на наличие двух максимумов в области 32-40 мас.% Sn, которые связаны с образованием кластеров Cu_4Sn , Cu_8Sn_2 и Cu_6Sn_2 .

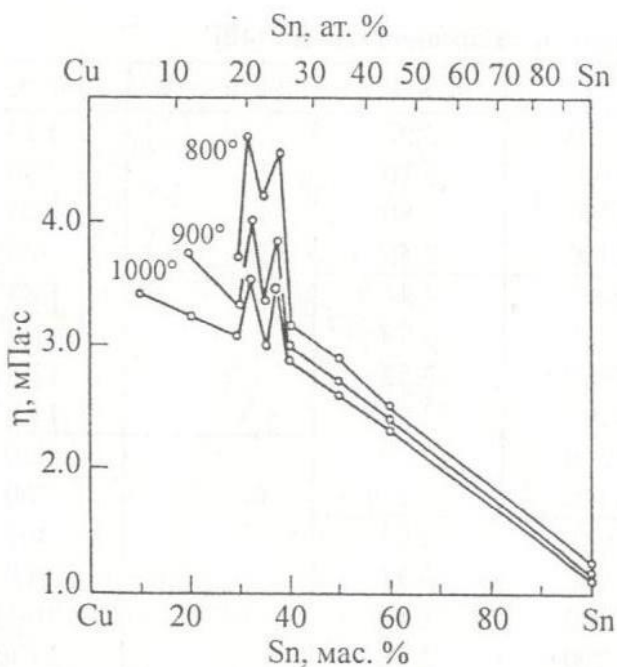


Рисунок 4.5 – Изотермы динамической вязкости расплавов Cu-Sn [263] при 800, 900 и 1000 °C

Однако после содержания 60 мас.% Sn опытные данные отсутствуют за исключением при 100 мас.% Sn, с которыми соединены прямолинейными отрезками, как и на рисунке 4.4 после 75 мас.% Sn.

Похожие результаты получены авторами работы [264] по динамической вязкости расплава Cu-Sn при температурах 1100, 1200 и 1300 °C (рисунок 4.6).

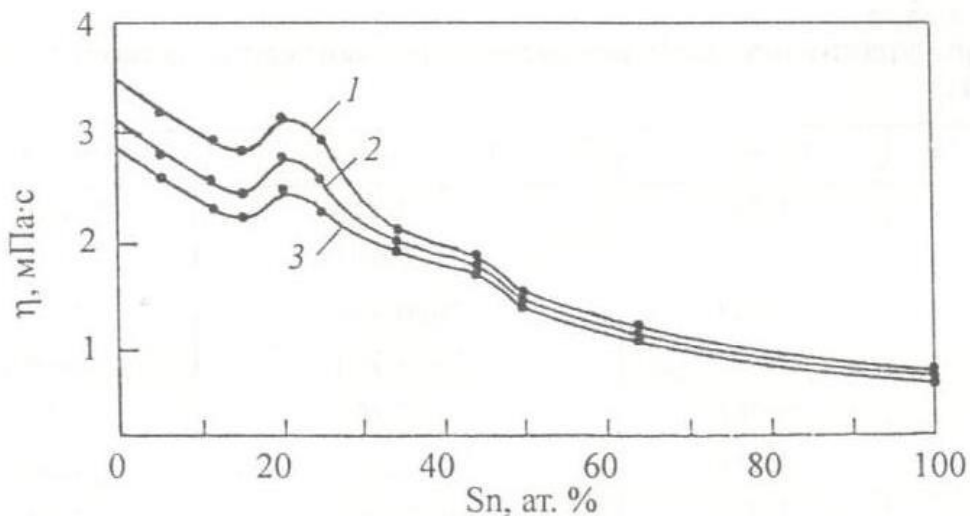


Рисунок 4.6 – Динамическая вязкость расплавов Cu-Sn [264]:
1 – 1100, 2 – 1200, 3 – 1300 °C

Область максимума вязкости приходится на концентрацию с 15-30 ат. % Sn. Авторы объясняют это ослаблением взаимодействия между атомами Cu и Sn. В этой же работе авторы отмечают, что такие изменения соответствуют экстремальным значениям энтальпии смешения, то есть образованием интерметаллических соединений и их разрушением при нагревании сплава. И здесь после 65 мас.% Sn данных нет, но экстраполяция к 100 % сделана криволинейной.

Сравнение всех данных рисунков 4.3 и 4.4-4.6 обнаруживает и достаточно явные различия:

- а) экспериментальные данные по изотермам вязкости Cu-Sn формируют максимумы в областях содержания 15-40 и менее однозначно при 60 мас. % Sn;
- б) значения максимума превышают вязкость тугоплавкого компонента – меди.

Таким образом, повторение общих особенностей линии ликвидуса и изотерм вязкости дополняется при некоторых соотношениях Cu:Sn, хотя сглаживание и сближение изотерм при повышении температуры соблюдается. Поэтому необходимо найти и учесть причину обсуждаемой регулярности.

4.2.1 Анализ отклонений изотерм вязкости сплава Cu-Sn

С точки зрения термодинамики причина исследуемых особенностей заключается в образовании ассоциированных комплексов типа Cu_xSn_y , являющихся химически устойчивыми группировками. Эти комплексы находятся в динамическом равновесии с матрицей раствора, характеризующейся беспорядочным распределением атомов. Образование таких группировок сопровождается выделением тепла. В работах [186, 270-271] приведено обсуждение различных особенностей этого процесса и они обобщены в [256-257].

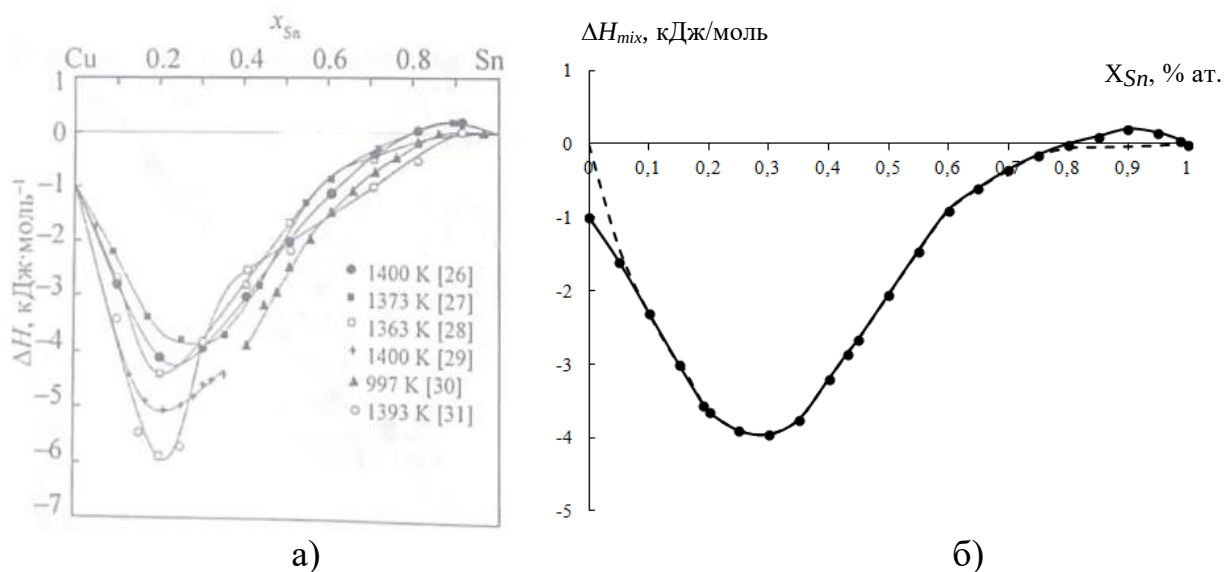
Термодинамические свойства фаз системы Cu-Sn изучены в многочисленных работах и вполне согласуются. Исчерпывающий обзор данных, опубликованных до 1996 г., приведен в статье [272]. Впоследствии новые сведения о системе были получены в работах [273-274], где определение энтальпии смешения $\Delta_{mix}H$ жидкой фазы и энтальпий образования Δ_fH интерметаллических соединений проводилось методами высокотемпературной калориметрии и калориметрии растворения соответственно.

Для интерметаллической фазы η -Cu₆Sn₅ со структурой Ni₂In выполнены два неэмпирических расчета [275] и [276] на основе теории функционала плотности. Результаты расчета энтальпии образования виртуальных фаз Cu₂Sn и CuSn со структурами Ni₂In и NiAs соответственно, полученные в этих работах, не противоречивы.

В литературе имеется большое количество вариантов термодинамического описания системы Cu-Sn. Результаты термодинамических расчетов с участием всех фаз, реализующихся в системе Cu-Sn, приведены в [272, 277-280]. Ряд работ [253, 281-283] посвящен также термодинамическому описанию фазовых областей β/γ -Cu₃Sn, что связано с периодическим обновлением экспериментальных данных и характера равновесий в этой области [250, 253-254].

Принятое в настоящей работе термодинамическое описание системы [240] выполнено теми же авторами, которые установили принятую версию диаграммы состояния [254]. Этот вариант расчета согласуется с экспериментальными данными по фазовым равновесиям. Параметры стабильности индивидуальных компонентов в [284] взяты из базы данных [285-288].

В [256-257] приводятся результаты детального теоретического расчета энтальпии смешения из работы [186] для анализа разрозненных данных по термодинамике смешения сплавов Cu-Sn и в дальнейшем выявления их взаимосвязи с вязкостью (рисунок 4.7).



- а) экспериментальные данные из [256];
 б) энтальпия смешения для $T = 1373$ К из [275] (сплошная линия)
 и штриховые линии – с экстраполяцией на границах
 к $\Delta H_{mix} = 0$ кДж/моль без положительных значений
 в области 0,75÷1 ат. % Sn

Рисунок 4.7 – Энтальпии смешения расплавов Cu-Sn при различных температурах

При сопоставлении зависимости энтальпии смешения от состава и температурных зависимостей вязкости наблюдается корреляция в области

формирования максимума на рисунках 4.4-4.6. В работах [256] и [262] высказывается мнение, что имеется количественная связь между этими характеристиками (η_T и ΔH), особенно для систем, имеющих в твердом состоянии интерметаллические соединения, как в данном случае Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 , Cu_2Sn и CuSn .

Но что касается температурных зависимостей теплоты смешения сплавов Cu-Sn, то, в отличие от четкого обособления изотерм вязкости на рис. 4.4-4.6, изотермы теплоты смешения трудно различимы. Во-первых, шесть изотерм представлены шестью авторами [274-279] при пяти температурах, из них две при 1400 К, разными авторами. Во-вторых, нет последовательности в чередовании изотерм ни в полном диапазоне состава, ни в области минимума теплоты смешения, а также имеются пересечения изотерм. В-третьих, значения теплоты смешения для каждого состава сплава должны уменьшаться с увеличением температуры, особенно в области минимума, но наименьшая величина ΔH_{mix} на этих изотермах (-6 кДж/моль) относится к $T = 1393$ К, а наибольшая (-4 кДж/моль) – к $T = 1373$ К. К тому же экстраполяция на чистую медь в [256] почему-то сдвинута в точку с $\Delta H_{mix} = -1$ кДж/моль. Что касается области 60-100 мас. % Sn, то в ней какие-либо экстраполяции отсутствуют. Кроме того, в ней же появились точки с положительными значениями ΔH_{mix} без каких-либо пояснений.

В предыдущей работе по подтверждению возможности описания изотерм вязкости по линии ликвидуса системы Cu-Al [256] установили, что энтальпия смешения, равная теплоте образования интерметаллических соединений в расплаве, может трактоваться как теплота разрушения, противоположная ей по знаку, или хаотизации, этих соединений по мере увеличения температуры. Следовательно, в кластерно-ассоциатной модели (4.1) эту величину необходимо прибавить к теплоте хаотизации при пересечении линии ликвидуса, RT_{liq} (или RT_m для чистых компонентов).

В той же работе проведена корректировка кластерно-ассоциатной модели по более общему выражению теплового барьера хаотизации RT_{ch} и делителя RT , в которых газовая постоянная ранее сокращалась, поэтому для общего выражения какого-либо аддитивного барьера хаотизации следует модель (4.1) использовать в виде

$$\eta_T = X_A \dot{\eta}_{T,A} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_{ch}}{RT}\right)}{1 - \exp(-RT_{m,A}/RT)} \right]^2 + X_B \dot{\eta}_{T,B} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_{ch}}{RT}\right)}{1 - \exp(-RT_{m,B}/RT)} \right]^2, \quad (4.4)$$

где ΔH_{ch} – суммарная теплота хаотизации расплава от всех воздействующих факторов (ранее учитывалась только RT_{liq}).

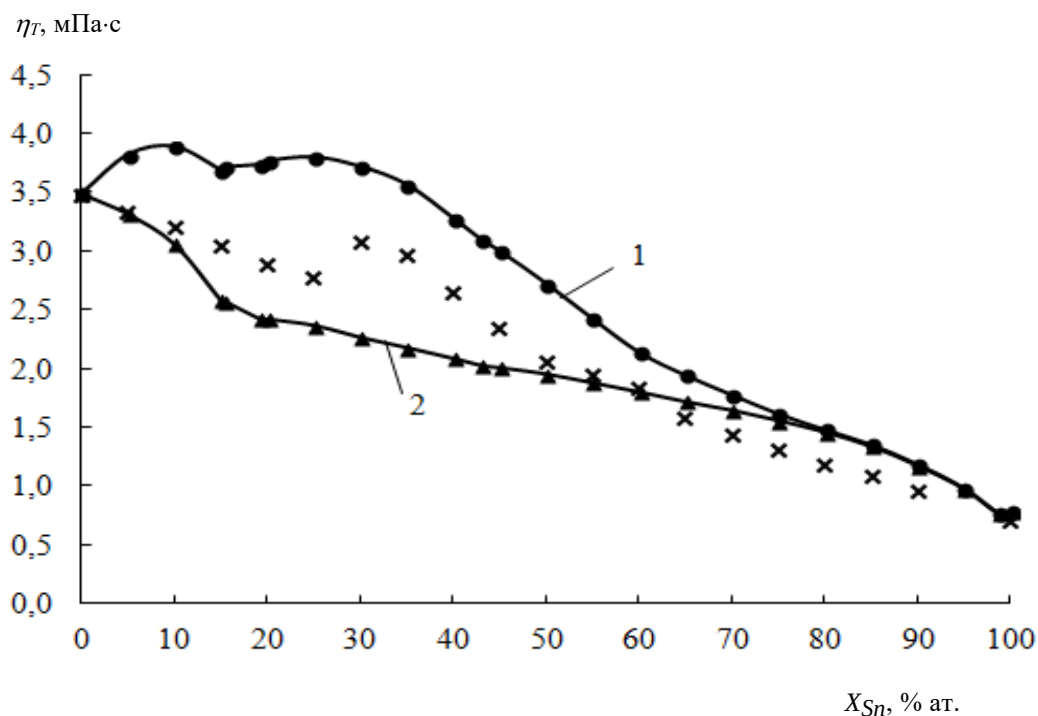
В данном случае $\Delta H_{ch} = RT_{liq} - \Delta H_{mix}$. С учетом выше сделанных замечаний, из зависимости энтальпии смешения от состава (рисунок 4.7) используем

единственные экспериментальные и расчетные данные по ΔH_{mix} , относящиеся к температуре 1373 К (1100 °С) [271], кратные 100 °С.

Из рисунков 4.2, 4.4 и 4.5 выбрали необходимые данные при этой же температуре и провели расчет η_T по формуле (4.4) с представлением результатов в таблице 4.4 и на рисунке 4.8. Причем для области 0,75÷1 мас. % Sn провели экстраполяцию на линию по ΔH_{mix} , так как каких-либо подтверждений положительным значениям ΔH_{mix} на рисунках 4.4-4.6 не установлено.

Таблица 4.4 – Исходные данные и результаты расчета динамической вязкости сплава Cu-Sn по кластерно-ассоциатной модели (4.4) при $\Delta H_{ch} = RT_{liq} - \Delta H_{mix}$ и $T = 1373$ К. Для сравнения с этой моделью в варианте (4.1), то есть без учета ΔH_{mix} , приведены значения η_T из таблицы 4.2 для 1100 °С

X_{Sn} , д.е. [256, 257]	T_{liq} , К [256, 257]	RT_{liq} , Дж/моль	$-\Delta H_{mix}$, Дж/моль [271]	$RT_{liq} -$ ΔH_{mix} , Дж/моль	η_T , мПа·с (4.4)	η_T , мПа·с [262]	η_T , мПа·с (4.1)
0	1356	11274	0	11274	3,49	3,48	3,49
0,05	1303	10834	1400	12234	3,82	3,34	3,32
0,1	1223	10169	2300	12469	3,89	3,21	3,06
0,15	1074	8930	3000	11930	3,69	3,06	2,58
0,155	1071	8905	3100	12005	3,71	-	2,57
0,191	1028	8547	3550	12097	3,74	-	2,43
0,2	1027	8539	3650	12189	3,77	2,90	2,43
0,25	1013	8423	3900	12323	3,80	2,78	2,37
0,3	983	8173	3950	12123	3,72	3,08	2,27
0,35	958	7965	3750	11715	3,56	2,97	2,18
0,4	931	7741	3200	10941	3,28	2,65	2,09
0,431	913	7591	2850	10441	3,09	-	2,03
0,45	908	7550	2650	10200	3,00	2,36	2,01
0,5	893	7425	2050	9475	2,72	2,06	1,96
0,55	871	7242	1450	8692	2,42	1,95	1,88
0,6	848	7051	900	7951	2,14	1,85	1,81
0,65	823	6843	600	7443	1,94	1,59	1,72
0,7	801	6660	350	7010	1,78	1,45	1,65
0,75	774	6435	150	6585	1,62	1,32	1,56
0,8	743	6178	0 (50)	6228	1,48	1,19	1,46
0,85	703	5845	-100 (40)	5885	1,36	1,10	1,34
0,9	648	5388	-200 (30)	5418	1,19	0,97	1,18
0,95	578	4806	-150 (20)	4826	0,99	0,84	0,98
0,987	500	4157	-50 (10)	4167	0,77	-	0,77
1	505,08	4199	0	4199	0,78	0,72	0,78



Крестики – данные [262], линия 1 – по модели (4.4)
при $\Delta H_{ch} = RT_{liq} - \Delta H_{mix}$ и $T = 1373$ К, линия 2 – по модели (4.1)

Рисунок 4.8 – Динамическая вязкость сплава Cu-Sn

Как видно из рисунка 4.8, кривые динамической вязкости с учетом и без учета энтальпии смешения существенно отличаются. С учетом энтальпии хаотизации образующихся соединений Cu_xSn_y в жидкой фазе кривая зависимости в общем повторяет форму экспериментальной зависимости с выраженными максимумами в области 10 и 25 % ат. Sn. Но эта кривая отображает систематическое завышение расчетных данных над экспериментальными, которое, как полагаем, вызывается избыточной хаотизацией с использованием величины $-\Delta H_{mix}$ в кластерно-ассоциатной модели (4.4).

Эта избыточность выявляется с помощью модели (4.1) на фоне сравнения с экспериментальными данными, при котором наблюдается закономерное согласие тех и других во всех остальных участках, кроме области экстремума. Это указывает на то, что на линию ликвидуса не повлияли помехи, создаваемые образованием и разрушением интерметаллических соединений в жидкой фазе сплава, и они требуют самостоятельного учета в составе других помех. Если бы помех от выделения тепла при смешении металлов не возникало, то согласие модели (4.1) с экспериментальными данными могло бы быть почти идеальным, имея в виду достаточную отдаленность, с одной стороны, доли кластеров, которая сама является долей кристаллоподвижных частиц в рамках концепции хаотизированных частиц, разработанной на основе распределения Больцмана по кинетической энергии хаотического (теплового) движения частиц, и, с

другой стороны, с вязкостью при высоких температурах расплавов, выраженную через линию ликвидуса на диаграммах состояния. Поэтому и вводимое в модель (4.4) уточнение по учету ΔH_{mix} должно быть теоретически и экспериментально обоснованным.

Как изложено выше, идея взаимосвязи вязкости чистых веществ и их сплавов может быть выражена через отношение долей кластеров при любом составе сплава над линией ликвидуса и над точкой плавления чистых веществ с учетом их парциальных атомных долей. В рамках концепции хаотизированных частиц этой идее соответствует форма базовой кластерно-ассоциатной модели вязкости

$$\eta_T = X_A \dot{\eta}_{T,A} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{RT_{liq}}{RT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{RT_{m,A}}{RT}\right)} \right]^2 + X_B \dot{\eta}_{T,B} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{RT_{liq}}{RT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{RT_{m,B}}{RT}\right)} \right]^2. \quad (4.5)$$

Выяснилось, что в таком виде эта модель служит индикатором различных помех хаотизации сплава за счет образования в жидкости неустойчивых химических соединений и ассоциатов, тех же кластеров, на разрушение которых требуется затраты тепла, подобно тому, что происходит с чистыми веществами, и в обоих случаях необходимо учитывать все затраты тепла до полного плавления, чтобы не допустить разрыва в хаотизации системы, которую интегративно отображает линии ликвидуса и точка плавления веществ A и B .

Так, в чистом веществе тепловые барьеры хаотизации до полного плавления составляют $RT_{m,A} + \Delta H_{m,A}$ и $RT_{m,B} + \Delta H_{m,B}$, а затраты на преодоление общего текущего барьера хаотизации для чистых веществ и сплавов составляют величину RT . Для сплавов подобными барьерами служат точки солидуса ΔH_{sol} и ликвидуса RT_{liq} , а также теплота смешения сплава ΔH_{mix} .

Эти параметры хаотизации вполне доступны за исключением ΔH_{sol} , который в первом приближении можно отождествить с теплотой плавления чистого компонента, $\Delta H_{sol} \approx \Delta H_m$. Это приближения необходимо, чтобы обеспечить сохранение структуры модели, обеспечивающей при $T = T_m$, а переход к вязкости вещества A , а при $T = T_{m,B}$ – к вязкости $\dot{\eta}_{T,B}$ соответственно при $X_A = 1$ и $X_B = 1$:

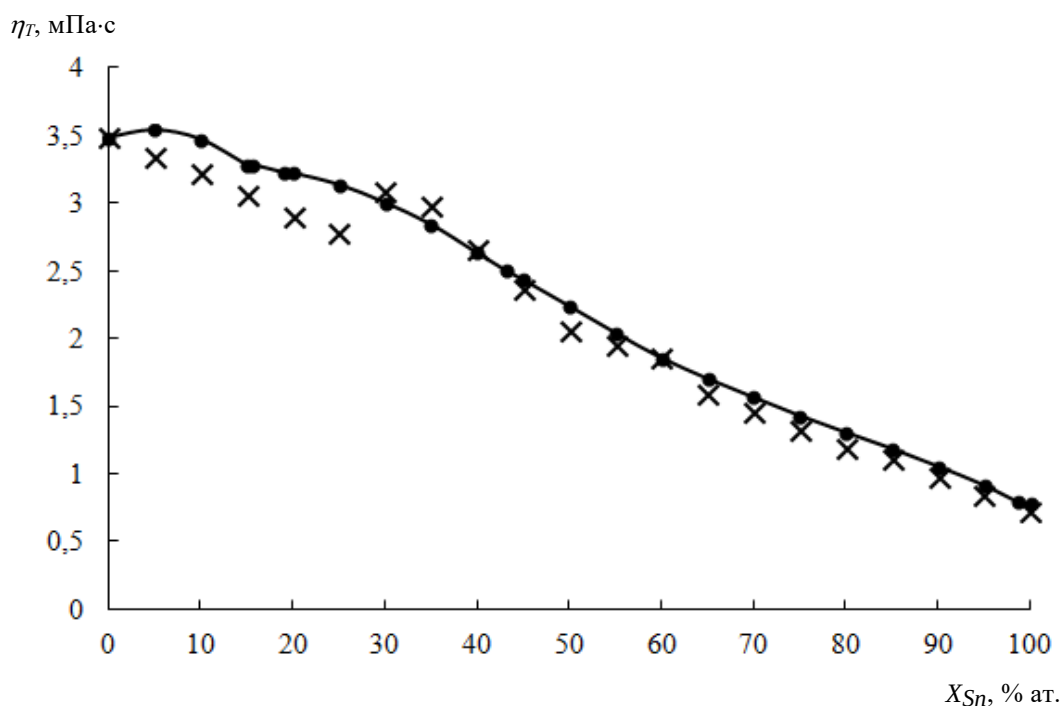
$$\begin{aligned} \eta_T = X_A \dot{\eta}_{T,A} & \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,A} + RT_{liq} + \Delta H_{mix}}{\Delta H_{m,A} + RT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,A} + RT_{m,A}}{\Delta H_{m,A} + RT}\right)} \right]^2 + \\ & + X_B \dot{\eta}_{T,B} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,B} + RT_{liq} + \Delta H_{mix}}{\Delta H_{m,B} + RT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_{m,B} + RT_{m,B}}{\Delta H_{m,B} + RT}\right)} \right]^2. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Данном случае остается базовый аргумент – линия ликвидуса RT_{liq} и долевого учет кластеров как материального субстрата вязкости, расширяющего логику сравнения.

Для проверки модели используем справочные данные по теплоте плавления меди $\Delta H_{m,Cu} = 12930$ Дж/(моль·К), олова $\Delta H_{m,Sn} = 7173$ Дж/(моль·К) [104]. Результаты приведены в таблице 4.5 и на рисунке 4.9.

Таблица 4.5 – Исходные данные и результаты расчета динамической вязкости сплава Cu-Sn по КАМ (4.6) при $T = 1373$ К

X_{Sn} , д.е. [256, 257]	T_{liq} , К [256, 257]	RT_{liq} , Дж/моль	$-\Delta H_{mix}$, Дж/моль [265]	η_T , мПа·с (4.6)	η_T , мПа·с [262]
0	1356	11274	0	3,49	3,48
0,05	1303	10834	1400	3,55	3,34
0,1	1223	10169	2300	3,48	3,21
0,15	1074	8930	3000	3,29	3,06
0,155	1071	8905	3100	3,29	-
0,191	1028	8547	3550	3,23	-
0,2	1027	8539	3650	3,23	2,90
0,25	1013	8423	3900	3,14	2,78
0,3	983	8173	3950	3,01	3,08
0,35	958	7965	3750	2,85	2,97
0,4	931	7741	3200	2,64	2,65
0,431	913	7591	2850	2,51	-
0,45	908	7550	2650	2,44	2,36
0,5	893	7425	2050	2,25	2,06
0,55	871	7242	1450	2,05	1,95
0,6	848	7051	900	1,86	1,85
0,65	823	6843	600	1,71	1,59
0,7	801	6660	350	1,57	1,45
0,75	774	6435	150	1,44	1,32
0,8	743	6178	(50)	1,31	1,19
0,85	703	5845	(40)	1,19	1,10
0,9	648	5388	(30)	1,06	0,97
0,95	578	4806	(20)	0,92	0,84
0,987	500	4157	(10)	0,80	-
1	505,08	4199	0	0,78	0,72



Крестики – данные [262], линия – по модели (4.5)
при $T = 1373 \text{ К}$

Рисунок 4.9 – Динамическая вязкость сплава *Cu-Sn*

По рисунку просматривается явное улучшение согласия расчетных и экспериментальных данных ($R = 0,982$), что особенно важно в области максимума вязкости при его некотором смещении и сглаживании по модели (4.6). Именно в этой области ($0 \div 0,30$) влияние фактора RT_{liq} (понижающее) и фактор ΔH_{mix} (повышающее) может создавать собственные экстремумы и деформировать положение максимума ΔH_{mix} (см. табл. 4.5). Кроме того, даже в точке максимума вклад ΔH_{mix} от суммы $RT_{liq} - \Delta H_{mix}$ составляет около $1/3$, чем подчеркивается доминирование ликвидусного фактора. В целом можно убедиться в адаптивности ее для учета различного рода помех при выявлении взаимосвязи вязкости расплава металлических сплавов с ликвидусом фазовой диаграммы.

Таким образом, предлагаемые модификации кластерно-ассоциатной модели являются результатом адаптации первой модели, в которой сравниваемым барьером хаотизации использовалась средне интегральная величина тепловой энергии сплава при температуре ликвидуса RT_{liq} (в числителе) и в чистых компонентах RT_m (в знаменателе). В полученных модификациях нашли применение исключительно термохимические величины RT , ΔH_m , ΔH_{mix} в тех или иных комбинациях для теплового выражения хаотизации (по сути – энтропии) ΔH_{ch} , но всегда с участием параметра RT_{liq} , и в соответствии со смыслом равновесных характеристик фазовых диаграмм состояния, распределения (энергетического спектра) Больцмана и концепции хаотизированных частиц.

Этим обеспечивается единая структура трех рассмотренных форм кластерно-ассоциатной модели, по которой можно определить парциальные вклады чистых компонентов в вязкость сплава. Полученные данные приведены в таблице 4.6 и на рисунке 4.10.

Таблица 4.6 – Парциальные вклады компонентов сплава Cu-Sn в вязкость по модели (4.6) при $\Delta H_{ch} = RT_{liq} - \Delta H_{mix}$ и 1373 К

X_{Sn} , д.е.	η_T , мПа·с			X_{Sn} , д.е.	η_T , мПа·с		
	Cu	Sn	Cu-Sn		Cu	Sn	Cu-Sn
0	3,49	0,00	3,49	0,5	1,70	1,31	2,44
0,05	3,64	0,18	3,55	0,55	1,41	1,29	2,25
0,1	3,52	0,37	3,48	0,6	1,13	1,25	2,05
0,15	3,17	0,52	3,29	0,65	0,89	1,23	1,86
0,155	3,17	0,54	3,29	0,7	0,71	1,22	1,71
0,191	3,06	0,67	3,23	0,75	0,56	1,19	1,57
0,2	3,05	0,71	3,23	0,8	0,43	1,16	1,44
0,25	2,90	0,90	3,14	0,85	0,31	1,10	1,31
0,3	2,66	1,06	3,01	0,9	0,21	0,99	1,19
0,35	2,37	1,19	2,85	0,95	0,12	0,88	1,06
0,4	2,02	1,26	2,64	0,987	0,01	0,75	0,92
0,431	1,81	1,28	2,51	1	0,00	0,78	0,80

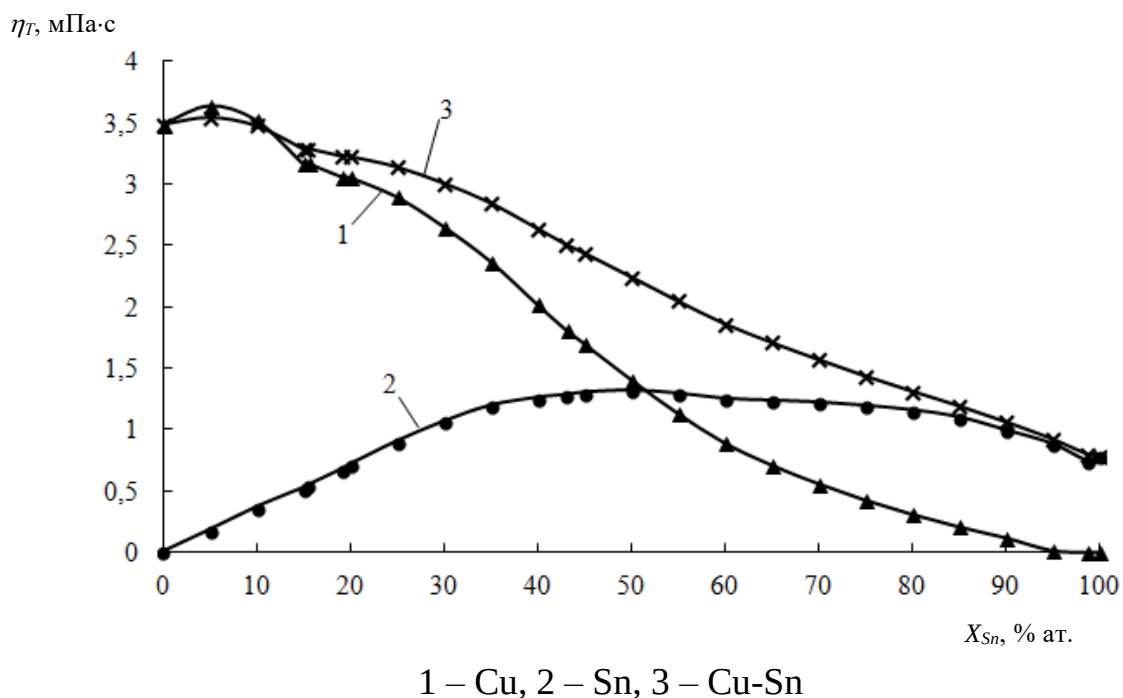


Рисунок 4.10 – Парциальные вклады меди и олова в динамическую вязкость сплава Cu-Sn по модели (4.5) при 1373 К

Судя по рисунку 4.10, наибольший вклад в сплав вносит медь, причем при низких содержаниях олова (0-20 % ат. Sn) кривая динамической вязкости сплава Cu-Sn повторяет кривую вклада меди в составе сплава. Приблизительно так же ведет себя медь в сплаве Cu-Al.

Малая изученность области справа от 0,75 до 0,25 % ат. Sn не позволяет проводить ее описание более надежно, и поэтому требуются дополнительные исследования в этой области. Может быть, здесь более детально проявит свои преимущества концепция хаотизированных частиц, например, в отношении слабого регулярного отклонения модели (4.6) в области за 0,5 % ат. Sn (рисунок 4.9), но не менее вероятно и завышение опытных данных по η_T в пределах допустимого коридора ошибок.

4.3 Выводы

Для расплава Cu-Sn по их фазовой диаграмме установлена количественная взаимосвязь линии ликвидуса с долей кластеров – термодинамически неустойчивых виртуальных образований твердой фазы в жидкости, для выражения температурной зависимости динамической вязкости как для каждого состава сплава, так и в их полном диапазоне (в изотермах).

В рамках концепции хаотизированных частиц кластеры подчинены распределению по размеру в зависимости от температуры, и эта зависимость коррелирует с температурной зависимостью динамической вязкости. Корреляция известна и между температурой ликвидуса и вязкостью жидкого сплава. Соединение этих корреляций позволило использовать количественное выражение первой корреляции со второй, получившей более строгое общее выражение, подлежащее проверке.

Первая проверка была проведена на примере сплава Cu-Al и завершилась успехом благодаря дополнению предлагаемой кластерно-ассоциатной модели учетом теплоты смешения сплава. Настоящая вторая проверка вновь выявила необходимость уточнения модели с использованием теплоты плавления чистых веществ. В результате получена достаточно адекватная математическая модель, содержащая только термодинамические параметры чистых компонентов и их сплава с базовой характеристикой – среднеинтегральной теплотой расплава при температуре ликвидуса – RT_{liq} , инициирующей хаотизацию расплава при дальнейшем повышении температуры. Она же служит своеобразным индикатором в простейшей модификации кластерно-ассоциатной модели для выявления различных помех, преодоление которых требует затрат тепловой энергии RT на хаотизацию любых интерметаллических образований и уменьшения вязкости.

Структура разработанной и использованной модели основана на концепции хаотизированных частиц. Она способна прогнозировать результаты экстраполяции в область высоких температур и открыта для проверки на известных бинарных системах.

5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ ВЯЗКОСТИ НА ШЛАКОВОЙ СИСТЕМЕ $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$

5.1 Выбор шлаковой системы

Применение шлаков – это важное направление в утилизации промышленных отходов, особенно в металлургии. Шлаки образуются как побочные продукты при плавке металлов и содержат оксиды, силикатные соединения, кальций, магний и другие элементы. Они находят широкое применение в различных сферах. Основные области применения шлаков: строительство, сельское хозяйство, экология и рекультивация, металлургия и литейное производство, химическая промышленность.

Шлаковая система $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$ широко применяется в металлургии, особенно при производстве высокомарганцевых сталей и пружинной стали. Она обеспечивает эффективное удаление примесей и улучшение качества стали. Её состав и свойства позволяют эффективно управлять процессами рафинирования и улучшать качество конечного продукта.

Основные компоненты и их функции:

- CaO (оксид кальция): повышает основность шлака, способствует удалению серы и фосфора.

- SiO_2 (диоксид кремния): регулирует вязкость шлака и участвует в формировании неметаллических включений.

- Al_2O_3 (оксид алюминия): влияет на структуру шлака и его способность к поглощению включений.

- MgO (оксид магния): повышает огнеупорность шлака и стабилизирует его структуру.

- MnO (оксид марганца): участвует в реакциях окисления и восстановления, влияет на состав неметаллических включений.

Применение в металлургии:

- для рафинирования стали: данная шлаковая система эффективно удаляет неметаллические включения и снижает содержание примесей, таких как сера и фосфор.

- для контроля вязкости: оптимальное соотношение компонентов обеспечивает необходимую вязкость шлака для эффективного взаимодействия с расплавленным металлом.

- для улучшения качества стали: использование этой шлаковой системы способствует получению стали с высокой чистотой и однородной структурой.

Исследования показывают, что для эффективной работы шлака необходимо соблюдать определённые пропорции компонентов. Например, содержание MgO в пределах 5–10% способствует снижению температуры плавления шлака и улучшению его свойств [289]. Также важно поддерживать определённое соотношение CaO/SiO_2 для достижения желаемой основности.

Проведем проверку кластерно-ассоциатной модели на примере шлаковой системы.

При оценке фазового состава шлаков речь чаще всего идет о твердых, застывших шлаках, в которых инструментально (петрографическом, рентгенофазовым анализом) обнаруживают различные фазовые составляющие: силикаты ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), алюминаты ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) и т.д. Огненно-жидкие шлаки согласно ионной теории являются однофазными, состоящими из простых (Ca^{2+} , Al^{3+} и т.д.) и сложных (SiO_4^{4-} , $\text{Al}_2\text{O}_7^{5-}$ и др.) ионов. Однако существует и точка зрения о наличии в жидких шлаках ассоциатов, имеющих не только ближний, но и определенный дальний порядок, являющийся результатом ориентационного упорядочения существующих в жидкости комплексов. Внутри этих комплексов возможно усиление жестких ковалентных связей, что дает основание предполагать о большей степени молекулярности расплава относительно твердого вещества [290]. Это позволяет использовать такие шлаки для наших исследований по температурной зависимости вязкости.

В лаборатории «Бор» Химико-металлургического института им. Ж. Абишева (ХМИ им. Ж. Абишева) нами были экспериментально исследованы шлаки системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{MgO-MnO}$ [290]. Данная система относится к огненно-жидким шлакам и наличие по ним надежного банка справочных данных физико-химических величин значительно облегчает анализ сложных металлургических процессов.

Состав шлаковой системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{MgO-MnO}$ приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав сплавов (шлаки) системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-}10\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{MgO-MnO}$

Номер шлака	Состав сплавов		
	массовая доля, %		
	CaO	SiO ₂	MnO
1	48,0	32,0	-
2	23,0	57,0	-
3	30,0	30,0	20,0
4	35,5	44,5	-
5	39,0	31,0	10,0
6	26,5	43,5	10,0
7	47,75	38,25	-
8	43,5	31,5	5,0
9	24,75	50,25	5,0
10	29,25	50,75	-
11	34,5	30,5	15,0
12	28,25	36,75	15,0

Продолжение таблицы 5.3

Номер шлака	Состав сплавов		
	массовая доля, %		
	CaO	SiO ₂	MnO
13	37,25	37,75	5,0
14	31,0	44,0	5,0
15	32,75	37,25	10,0

5.2 Экспериментальная часть исследования вязкости

Подготовка шлаков системы CaO-SiO₂-10%Al₂O₃-10%MgO-MnO для экспериментов включала выплавку синтетических составов. Для этого шлаки плавилась в печи Таммана в графитовых тиглях, используя оксиды марки ч.д.а. (чистый для анализа), предварительно прокаленные при температуре 1273 К (1000 °С) в течение как минимум 4 часов.

Перед плавкой компоненты шлака были измельчены и тщательно перемешаны. Расплавленный шлак, который нагревался до температуры не ниже 1873 К (1600 °С), подвергался гомогенизации с использованием молибденовой мешалки в течение 25-30 минут. После охлаждения проба шлака дробилась до размера частиц не более 2-3 мм. Шлак, содержащий закись марганца, плавился в молибденовых тиглях, чтобы предотвратить восстановление марганца.

Эксперименты по определению вязкости и температуры кристаллизации шлаков проводились на электровибрационном вискозиметре в печи Таммана с использованием молибденового оборудования. Размеры оборудования следующие: внутренний диаметр тигля – 20 мм, высота тигля – 40 мм, диаметр шпинделя – 2 мм, а глубина его погружения в расплав – 10±0,5 мм. На внешней стороне дна тигля имеется углубление диаметром 12 мм для установки термопары. Для предотвращения окисления молибденовых деталей эксперименты проводились в потоке очищенного аргона с расходом 1,3-1,5 л/мин.

Контрольно-измерительная часть установки включала в себя вольфрам-рениевую термопару ВР-5/20, горячий спай которой, защищённый армированным корундизовым чехлом, был подведён ко дну тигля. Рабочая температура периодически проверялась с помощью контрольной термопары, установленной сверху и опущенной ко дну пустого тигля. Для измерения температуры использовался универсальный цифровой вольтметр В7-21А, а для определения вязкости – вольтметр В7-16А. Навеска шлака составляла 18 граммов, что занимало 2,1–2,2 см высоты тигля. Вязкость расплава определялась при его непрерывном охлаждении со скоростью 1-3 К/мин, начиная с температуры 1823-1848 К (1550-1575 °С) и до полной

кристаллизации или достижения вязкости 5,0-7,0 Па·с в зависимости от кристаллизационной способности шлака. Запись данных по вязкости проводилась в основном через каждые 5-10 К, а вблизи температуры кристаллизации – через 2-3 К. По завершении замеров температуру в рабочем пространстве печи повышали до тех пор, пока шлак не становился жидким, после чего его удаляли из тигля, используя молибденовый пруток для намораживания.

Перед каждым новым экспериментом тигель очищался шлаком, соответствующим составу предстоящего опыта.

Результаты и эффективность большинства технологических процессов производства черных и цветных металлов, включая марганцевые ферросплавы, напрямую зависят от температурного режима плавки. Влияние температурных условий на ход различных физико-химических процессов (в первую очередь диффузионных) в металлических и шлаковых фазах в значительной степени проявляется через жидкоподвижность этих фаз, особенно шлака. Поэтому знание температурной зависимости вязкости и температуры кристаллизации шлаков позволяет правильно прогнозировать технологический процесс и целенаправленно и эффективно управлять режимом плавки в реальных условиях работы агрегатов.

Температурная зависимость вязкости исследованных шлаков была установлена нами графически в координатах η (Па·с) – T (К).

Как видно, вязкость всех изученных расплавов с понижением температуры (по мере остывания) увеличивается по определённой закономерности. При этом характер температурной зависимости варьируется. Шлаки 2, 4, 6, 9, 10 и 14 можно отнести к «длинным», так как их вязкость плавно меняется в широком температурном интервале.

Остальные 9 шлаков являются «короткими», что проявляется в наличии перелома на кривой температурной зависимости. Эти закономерности изменения вязкостных свойств обусловлены химическим составом шлаков, в первую очередь их основностью.

По экспериментальным данным, расплавы с основностью (CaO/SiO_2) в диапазоне от 0,4 до 0,8, как правило, являются устойчивыми («длинными») при температурных изменениях в пределах исследуемых температур.

5.3 Анализ результатов расчетов

Для получения уравнений по кластерно-ассоциатной модели для каждого шлака из экспериментальных данных были взяты по три реперные точки (η_1 и T_1 , η_2 и T_2 , η_3 и T_3). Все реперные точки взяты в нижних пределах температуры.

По формулам (2.22), (2.23) произведены расчеты и получены необходимые данные. Результаты расчетов сопоставления экспериментальных данных с расчетными по уравнению (2.22) представлены на рисунках 5.1-5.3 в виде графиков. В результате по кластерно-ассоциатной модели вязкости были

получены новые уравнения для исследуемых веществ шлаковых систем, а также получены новые данные по степени ассоциации кластеров.

Таблица 5.2 – Новые уравнения для исследуемой шлаковой системы CaO-SiO₂-10%Al₂O₃-10%MgO-MnO

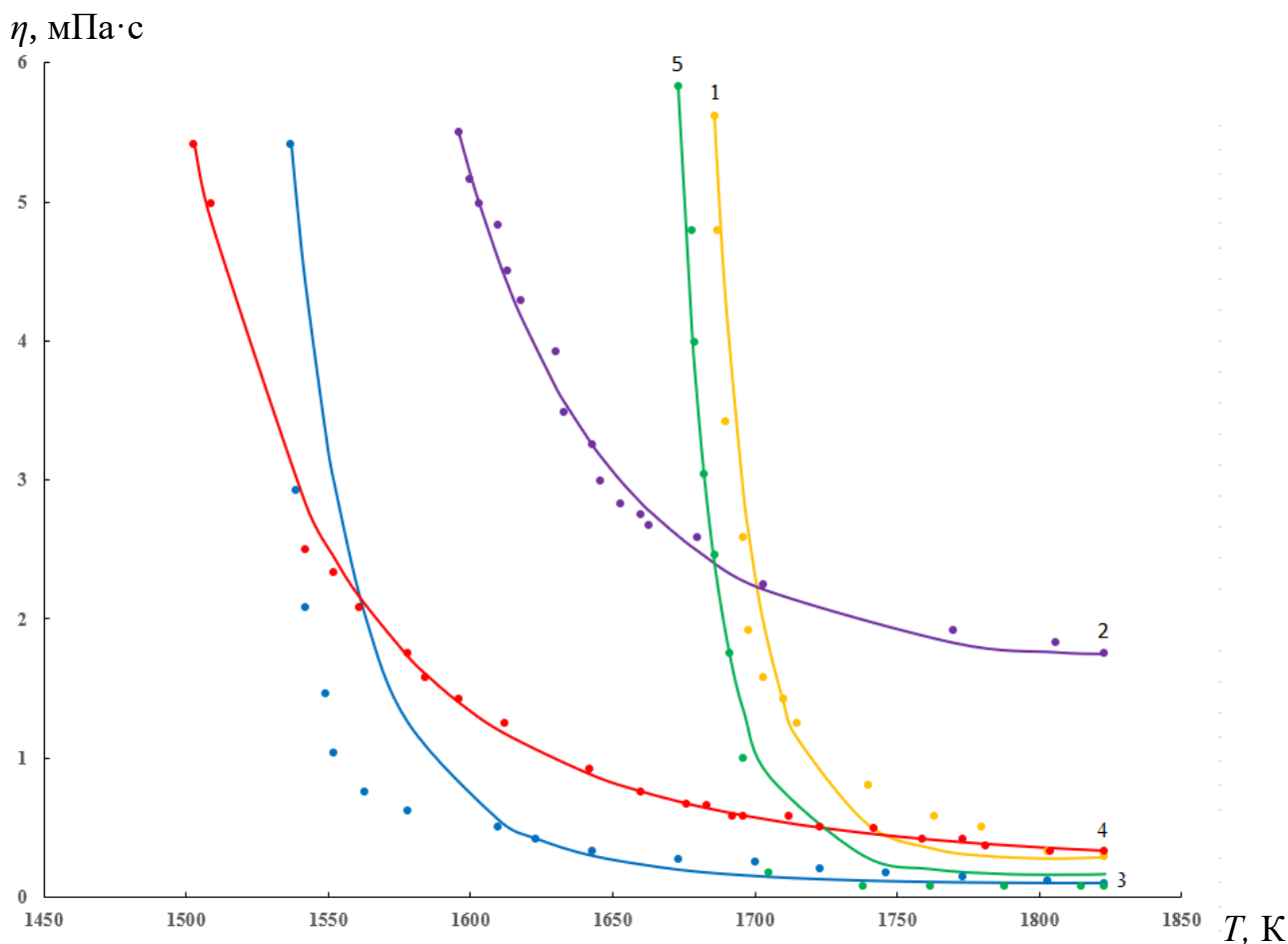
№ шлака	η , мПа·с (по кластерно-ассоциатной модели)	Коэффициент корреляции, его значимость
1	$\eta = 5,62 \left(\frac{1686}{T} \right)^{97,3274 (1710/T)^{14,7214}}$	R=0,971, t _R =55,861
2	$\eta = 5,5 \left(\frac{1596}{T} \right)^{18,1266 (1643/T)^{7,1597}}$	R=0,994, t _R =332,292
3	$\eta = 5,41 \left(\frac{1537}{T} \right)^{46,9429 (1623/T)^{5,9962}}$	R=0,582, t _R =3,407
4	$\eta = 5,41 \left(\frac{1503}{T} \right)^{19,1720 (1676/T)^{3,3301}}$	R=0,998, t _R =1143,464
5	$\eta = 5,83 \left(\frac{1673}{T} \right)^{129,1198 (1696/T)^{13,1527}}$	R=0,985, t _R =112,760
6	$\eta = 5,75 \left(\frac{1473}{T} \right)^{20,0019 (1652/T)^{2,2387}}$	R=0,989, t _R =201,942
7	$\eta = 5,5 \left(\frac{1563}{T} \right)^{62,7995 (1602/T)^{8,8201}}$	R=0,865, t _R =12,341
8	$\eta = 5,56 \left(\frac{1623}{T} \right)^{101,6514 (1646/T)^{10,7930}}$	R=0,990, t _R =177,329
9	$\eta = 5,25 \left(\frac{1579}{T} \right)^{21,3445 (1623/T)^{2,8476}}$	R=0,999, t _R =2553,942
10	$\eta = 5,5 \left(\frac{1596}{T} \right)^{15,9485 (1688/T)^{0,3966}}$	R=0,999, t _R =3274,408
11	$\eta = 5,66 \left(\frac{1610}{T} \right)^{120,0494 (1647/T)^{13,3303}}$	R=0,952, t _R =43,548
12	$\eta = 5,58 \left(\frac{1515}{T} \right)^{47,7593 (1568/T)^{7,2666}}$	R=0,902, t _R =24,251
13	$\eta = 5,58 \left(\frac{1560}{T} \right)^{59,6667 (1654/T)^{8,0571}}$	R=0,900, t _R =18,948
14	$\eta = 5,5 \left(\frac{1496}{T} \right)^{18,5306 (1607/T)^{1,3141}}$	R=0,999, t _R =3550,069
15	$\eta = 5,66 \left(\frac{1479}{T} \right)^{27,4951 (1573/T)^{3,3549}}$	R=0,952, t _R =48,447

По экспериментальным и по расчетным данным коэффициент нелинейной множественной корреляции высокий для всех исследуемых 15 шлаков. Все полученные результаты приведены в таблице 5.2.

Дополнительно, по модели Френкеля были получены значения энергии активации текучести для шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$, чтобы можно было получить значение энергии активации, приходящейся на 1 кластер. Для этого необходимо посчитать средневзвешенное значение степени ассоциации кластеров. Это значение $\bar{a}$ может быть аналитически определено на основе формулы (3.42).

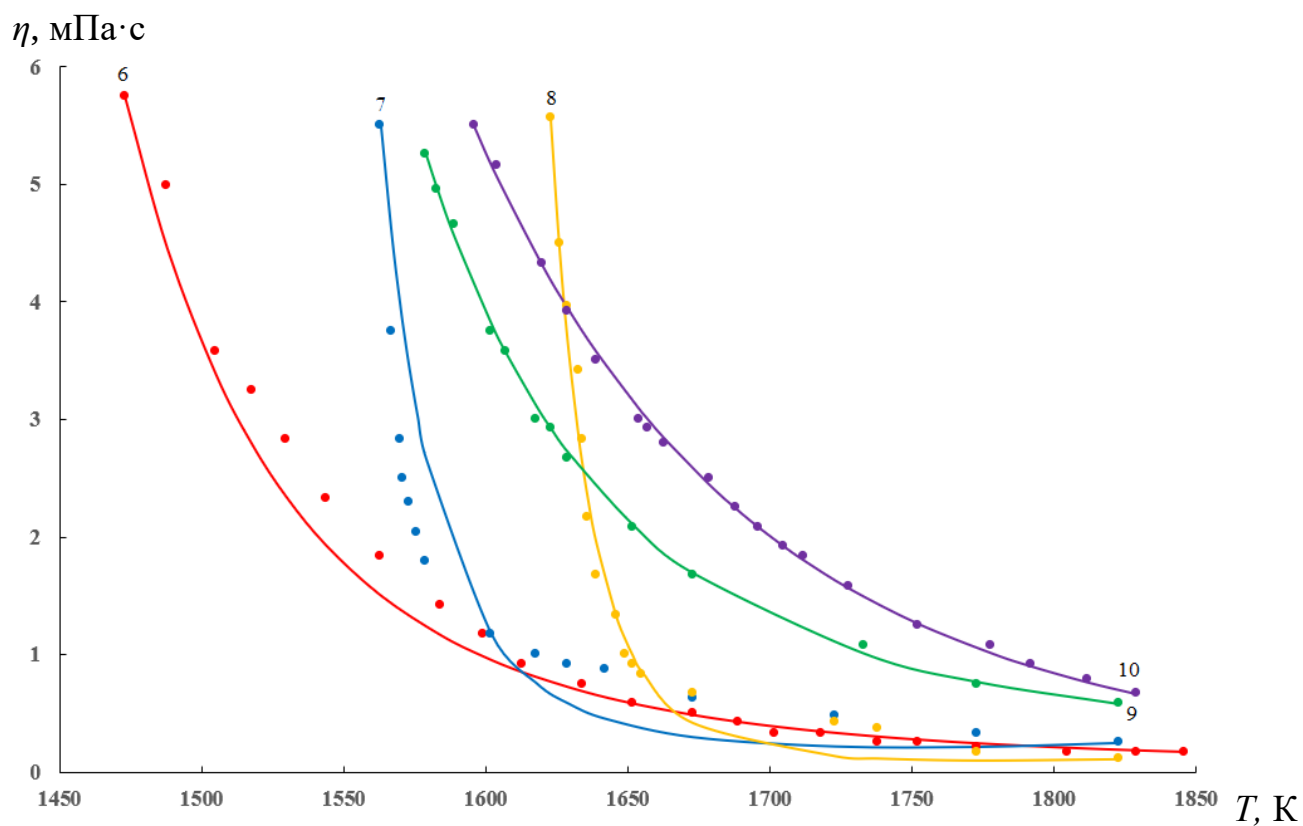
Поскольку величина $\bar{a}$ характеризует среднее число кластеров в ассоциате, то по отношению $E/\bar{a}$ можно определить энергию активации, приходящуюся на 1 кластер и имеющую смысл энергии разрыва связи в ассоциате, то есть начала разрушения ассоциата [291-292].

Средневзвешенные значения степени ассоциации кластеров согласно (3.42), энергия активации и отношение $E_a/\bar{a}$ в исследуемом диапазоне для всех исследованных шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$ приведены в таблице 5.3.



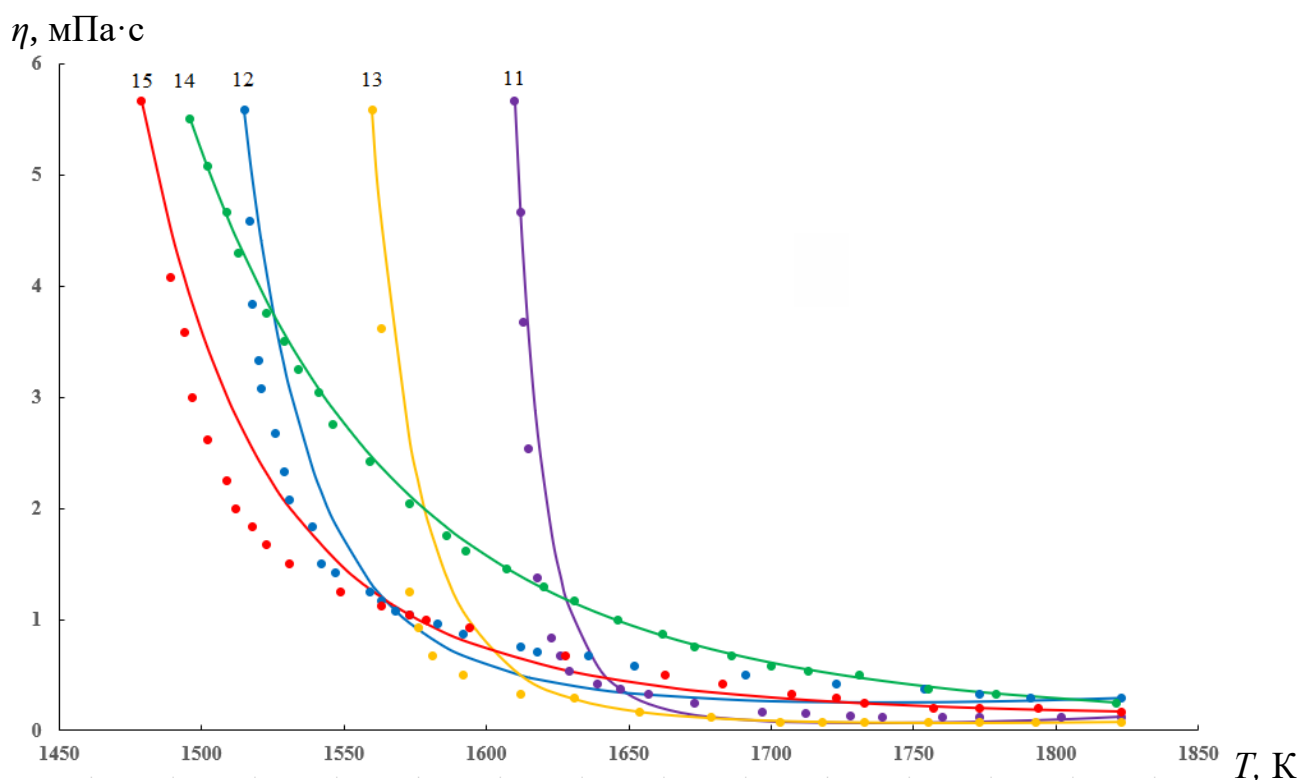
Точки – по экспериментальным данным, линии – по уравнению (2.22)

Рисунок 5.1 – Зависимость динамической вязкости №1-5 шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$ от температуры



Точки – по экспериментальным данным, линии – по уравнению (2.22)

Рисунок 5.2 – Зависимость динамической вязкости №6-10 шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$ от температуры



Точки – по экспериментальным данным, линии – по уравнению (2.22)

Рисунок 5.3 – Зависимость динамической вязкости №11-15 шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$ от температуры

Таблица 5.3 – Данные по энергии активации E_a (3.4), средневзвешенным значениям степени ассоциации кластеров (3.42) и отношение $E_a/\bar{a}$

№ шлака	E_a	$\bar{a}$	$E_a/\bar{a}$
1	552,92	87,70	6,30
2	122,03	17,26	7,07
3	325,08	87,21	3,73
4	199,12	20,22	9,85
5	725,03	112,07	6,47
6	213,42	20,48	10,42
7	281,65	57,89	4,87
8	482,52	91,37	5,28
9	216,08	20,48	10,55
10	219,29	30,26	7,25
11	484,16	105,41	4,59
12	241,71	42,18	5,73
13	381,64	69,60	5,48

Продолжение таблицы 5.3

№ шлака	E_a	$\bar{a}$	$E_a/\bar{a}$
14	219,98	18,48	11,91
15	228,44	26,36	8,67

Самое нижнее значение $E_a/\bar{a}$ составляет у шлака №3 и равно 3,73, самое высокое значение у шлака №14 и равно 11,91, среднее значение по всем шлакам 7,21.

Ранее было показано, что для ряда объектов [90, 160-163], удельная энергия активации вязкого течения ($E/\bar{a}$) не превышает типичных значений энергии ван-дер-ваальсового притяжения (2-20 кДж/моль), что позволяет предположить универсальность данного энергетического диапазона при описании релаксационных процессов в аморфных системах. Это подтверждает наличие универсального механизма, обусловленного слабым межмолекулярным взаимодействием, что подтверждает предложенную гипотезу Акбердина А.А. и Ким А.С. [290].

5.4 Выводы

1. Для проверки кластерно-ассоциатной модели вязкости проведены экспериментальные исследования на примере сложных соединений – шлаки системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$.

2. Синтезировано 15 шлаков в лаборатории «Бор» Химико-металлургического института им. Ж. Абишева.

3. Установлена высокая адекватность рассчитанных и экспериментальных данных, что указывает на возможное применение разработанных моделей вязкости в дальнейшем.

4. Были взяты реперные точки в нижних интервалах темпераутры, что позволяет получить данные по всему температурному диапазону. Полученные результаты позволяют прогнозировать предлагаемую зависимость, как в области высоких, так и низких температур.

5. Определено значение энергии активации вязкого течения на основе уравнения Френкеля для исследуемых шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$.

6. Подтверждена гипотеза Акбердина А.А. и Ким А.С. о наличии в жидких шлаках ассоциатов, имеющих не только ближний, но и определенный дальний порядок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании проведённого аналитического обзора литературных источников и патентного поиска установлено, что существующие исследования вязкости жидких металлов, сплавов и расплавов сложных неорганических соединений в основном ориентированы на экспериментальное определение вязкости, совершенствование измерительного оборудования и разработку математических моделей, параметры которых зачастую не имеют чёткого физического смысла. Это обуславливает необходимость разработки моделей, основанных на физически обоснованных представлениях о структуре жидкого состояния.

2. В работе рассмотрена концепция хаотизированных частиц, основанная на распределении Больцмана, в рамках которой обосновано существование трёх классов частиц – кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных – во всех агрегатных состояниях вещества. Показано, что сумма долей этих частиц при любой температуре равна единице, а их соотношение определяется температурой и преодолением различных энергетических барьеров хаотизации.

3. Установлено, что вязкое состояние жидкости определяется наличием кластеров, формирующихся из кристаллоподвижных частиц. При этом учтена вероятностная природа их образования и виртуального существования в жидкой фазе, обусловленная равновесным характером взаимных превращений.

Получено уравнение образования кластеров и приведены математический и физический варианты расчёта вероятности их образования и существования в жидкости. Показано, что связь вязкости устанавливается не со всей долей кристаллоподвижных частиц (P_{crm}), а только с долей их многокомпонентных (двух- и более частичных) образований.

Проведена проверка на щелочных металлах (Na, Li, K, Rb, Cs), которая показала прямо пропорциональную связь вязкости непосредственно с содержанием кластеров в жидкости, что позволило количественно связать свойства жидкости с кластерной (квазиполикристаллической) моделью её строения на основе концепции хаотизированных частиц в прямой связи с распределением Больцмана.

4. Предложены новые модели температурной зависимости вязкости по кластерно-ассоциатной модели для 60 расплавов сложных неорганических веществ и 6 металлических сплавов (суммарно 31 состава). Сравнение справочных и данных, рассчитанных по новой модели, показало высокий коэффициент корреляции, что свидетельствует об адекватности разработанной кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости для исследованных соединений.

5. Введена новая характеристика – степень ассоциации кластеров $\bar{a}$ и установлено её плавное снижение с ростом температуры, что соответствует динамике разрушения ассоциатов и объясняет характер изменения вязкости.

6. Проведено сопоставление кластерно-ассоциатной модели вязкости с уравнением Френкеля для найденных сложных неорганических веществ и металлических сплавов. Установлено их согласие, что подтверждает взаимосвязь структурных характеристик и энергетических параметров жидкого состояния. Получены новые значения энергии активации E_a вязкого течения для исследуемых веществ.

7. Впервые определена новая удельная энергия активации E_a^* , приходящаяся на один кластер. Показано, что её значения находятся в диапазоне 2-20 кДж/моль, что соответствует энергиям ван-дер-ваальсового взаимодействия и свидетельствует о слабой связи ассоциатов из кластеров.

8. Установлена закономерность изменения степени ассоциации кластеров в зависимости от положения элементов в периодической системе Д.И. Менделеева для галогенидов щелочных металлов. С увеличением периодов степень ассоциации кластеров соответствуя динамике разрушения ассоциатов плавно понижается.

Показана взаимосвязь температурной зависимости вязкости с фазовой диаграммой на примере системы Cu-Sn, где установлена количественная связь линии ликвидуса с долей кластеров. Модифицированные уравнения с использованием теплоты смешения, теплоты плавления и тепловой энергии сплава при температуре ликвидуса RT_{liq} позволяют учитывать различного рода помехи при выявлении взаимосвязи вязкости расплава металлических сплавов с ликвидусом фазовой диаграммы.

Показано, что разработанная модель обладает аддитивностью хаотизации, связанной с распределением Больцмана, и может быть использована для экстраполяции свойств в область высоких температур.

9. Разработана температурная зависимость вязкости по кластерно-ассоциатной модели для шлаковой системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%Al}_2\text{O}_3\text{-10\%MgO-MnO}$, которая позволит описывать и прогнозировать вязкостные свойства при более высоких температурах.

Впервые получены значения энергии активации E_a вязкого течения на основе уравнения Френкеля для 15 составов указанной шлаковой системы, а также рассчитана удельная энергия активации E_a^* , которая также находится в диапазоне энергии сил ван-дер-ваальсового притяжения, 2-20 кДж/моль.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В.П., Абдрахманов Б.Т., Нурмагамбетова А.М. Плавкость и пластичность металлов. М.: Научный мир, 2004 г. – С. 148.
2. Огородников В.А. Вязкость и ее роль в динамических процессах. – М.: Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2012. – С.239.
3. Савельев И.В. Курс общей физики: Учебное пособие. В 3-х т. Т.1. Механика. Молекулярная физика. 8-е изд. – М.: Издательство «Лань», 2007. – 432 с.
4. Кабдылова Д.Д., Сулейменов Т. О двухструктурной модели и концепции хаотизированных частиц для расплавов // XII Международная школа-конференция молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» – Новосибирск, 2012. – С.52.
5. Мерер Х. Диффузия в твердых телах. пер. с англ. под ред. Е. Б. Якимова, В. В. Аристова. – М.: Издательство «Интеллект», 2011. – 535 с.
6. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Релятивистские ограничения существованию термодинамической системы в области бесконечно высокой температуры // Тр.межд.науч.конф.: Герасимовские чтения, 2003. – С.23.
7. Гришенцев А.Ю. Теория и практика технического и технологического эксперимента. М: СПбГУ ИТМО, 2010 г. – С.102
8. Марфин Е.А., Габдукаев М.М. Изменение температурных зависимостей вязкости многокомпонентных жидкостей при ультразвуковом воздействии / Выпускная квалификационная работа / Казань, 2019 г.
9. Дрица М. Е. Свойства элементов: М.: Металлургия; 1985. – 672 с.
10. Cheng Jun Liu, M.-F. Jiang. Viscosity and crystallization temperature of CaO-SiO₂ Na₂O-CaF₂-Al₂O₃-MgO system // Dongbei Daxue Xuebao / Journal of Northeastern University / 2022. – P. 656-659.
11. Мальцев И.В., Мирзоев А.А. Вязкость жидкого железа: влияние параметров молекулярно-динамического моделирования // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды X Российского семинара / Под общей ред. Б.С. Воронцова. - Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2010. – С.13-14
12. Стерхова И. В., Камаева Л. В., Ладьянов В. И. Влияние углерода на вязкость и переохлаждение расплавов Fe_{85-x}Cr₁₅C_x (x=10-17) // Химическая физика и мезоскопия. 2018. – С.576-583
13. Ладьянов В. И., Стерхова И. В., Камаева Л. В., Корепанов А. Ю., Хадиулин Р. З. Об особенностях измерения вязкости расплавов (Fe_{0,75}B_{0,14}Si_{0,11})_{100-x}Ta_x (x=0-4) // Химическая физика и мезоскопия. 2017. – С. 416-423.
14. Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов // Приборы и техника эксперимента. 2008. – С. 155-161.

15. Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И., Олянина Н. В. Об особенностях измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний // *Расплавы*. 2009. – С. 19-27.
16. Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. Влияние поверхностной пленки на результаты измерения вязкости расплава $\text{Co}_{83}\text{V}_{17}$ методом крутильных колебаний // *Расплавы*, 2012. – С. 83-90.
17. Олянина Н. В., Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. О вязкости жидких сплавов кобальта с бором и кремнием / Труды XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «КоМУ-2018» / Химическая физика и мезоскопия. 2019. – С. 55-64.
18. Олянина Н. В., Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. Температурные зависимости вязкости расплавов Co-Si / Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии Всероссийская конференция с международным участием / г. Ижевск, 2016. – С.59-61.
19. Олянина Н. В., Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. Вязкость расплавов аморфизирующей системы Co-V / Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии Всероссийская конференция с международным участием / г. Ижевск, 2016. – С.59-61.
20. Гузачев М.А., Константинова Н.Ю., Попель П.С., Мозговой А.Г. Температурные зависимости кинематической вязкости жидких висмута, свинца и их сплавов / Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов : Труды X Российского семинара / Под общей ред. Б.С. Воронцова. – Курган, 2010 г. – С.105.
21. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Мушников В.С., Цепелев В.С. Систематизация политерм физических свойств металлических расплавов / Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. – С. 310-317.
22. Гузачев М.А., Константинова Н.Ю., Попель П.С., Мозговой А.Г. Температурные зависимости кинематической вязкости жидких висмута, свинца и их взаимных растворов / Теплофизика и аэромеханика, 2011. – С. 485-491.
23. Сомов С.А., Цепелев В.С., Конашков В.В., Вьюхин В.В., Таушканова А.И. Экспериментальное определение величин поверхностного натяжения и кинематической вязкости расплавов трубных марок стали в условиях АО «Выксунский металлургический завод» // Вестник ПНИПУ Машиностроение, материаловедение 2018. – С. 5-16.
24. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сковородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – С. 244.
25. Tomasz Gancarz. The thermophysical properties of Bi-Ga alloys // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. – 363(30):119912, DOI 10.1016/j.molliq.2022.119912
26. Lei Gan. Predicting Density and Viscosity for Liquid Metals and Alloys Using Machine Learning // *International Journal of Thermophysics*. 2022. – 43(7), DOI 10.1007/s10765-022-03035-8

27. Alexandra Dobosz, Rada Novakovic, Tomasz Gancarz. Liquid metals: Thermophysical properties of alloys from the Ga-Sn-Zn system // Journal of Molecular Liquids. 2021. – 343(3):117646, DOI 10.1016/j.molliq.2021.117646
28. Дайрабай Д.Д., Голубаев В.Г., Балабеков О.С., Бренер А.М. Особенности образования кластерных дисперсий в условиях концентрации нуклеатов // Доклады национальной академии наук республики Казахстан – 2016. – С.132-138
29. Висицкий Е.Г., Петров А.Г., Шундерюк М.М. Движение частиц в вязкой жидкости под действием силы тяжести и вибрации при наличии силы Бассе // Прикладная математика и механика. 2009. Т. 73. Вып. 5. – С. 763-775.
30. Истомин С.А., Рябов В.В., Пастухов Э.А., Иванов А.В. Вязкость боратных расплавов, содержащих оксиды редкоземельных металлов / Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды X Российского семинара / Под общей ред. Б.С. Воронцова. - Курган, 2010 г. – С.110
31. Пен Р.З., Чендылова Л.В., Шапиро И.Л. Реологические свойства меловальных суспензий. 2. Температурные зависимости // Химия растительного сырья. - 2004. - №1. – С.15-17.
32. Еланский Г.Н., Кудрин В.А. Свойства и строение расплавов на основе железа // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – С.11-19.
33. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Керн Э.М. Влияние температуры на структуру расплавленных железа, никеля, палладия и кремния // ДАН СССР. – 1974. – Т. 217, №1. – С. 127-130.
34. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л. и др. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003 – 353 с.
35. О структуре ближнего порядка в жидких железе, кобальте и никеле / Клименков Е.А., Гельд П.В., Баум Б.А., Базин Ю.А. // ДАН СССР. – 1976 – Т. 230, №1. – С. 71-73.
36. Слуховский О.И., Лашко А.С., Романова А.В. Структурные изменения жидкого железа // Украинский физический журнал. – 1975. – Т. 20, №12. – С. 1961-1965.
37. Еланский Г.Н., Кудрин В.А. Строение и свойства жидкого металла – технология плавки качество стали. – М.: Metallurgy, 1984. – 239 с.
38. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. Жидкая сталь. – М.: Metallurgy, 1984. – 208 с.
39. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С.; под ред. Б.А. Баума. Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
40. Сариев О.Р. Разработка технологии выплавки высокоуглеродистого ферромарганца на высокоосновных шлаках из Казахских руд / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Караганда, 2010 г.

41. Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н., Гуляков В.С. Физические свойства шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, содержащей 15% Al_2O_3 и 8% MgO // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62. №10. – С.769-773.
42. Боталов А.Ю. Численное исследование движения тела с полостью, частично или полностью заполненной вязкой жидкостью / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Пермь, 2014.
43. Неклюдова А.А. Совершенствование метрологического обеспечения измерений вязкости жидких сред в интервале температуры от минус 40 °С до 150 °С / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Санкт-Петербург, 2019 г. 42
44. Солиман Тарек Салех Атия. Влияние магнитного поля на реологические свойства растворов эфиров целлюлозы / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Екатеринбург, 2016 г.
45. Мункуева С.Б. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов в широком интервале, включающем область перехода жидкость-стекло / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / г. Иркутск, 2016 г.
46. Ражабов А.А. Вязкость и удельное электросопротивление расплавов алюминия с литием, лантаном и церием. / Диссертация канд.хим.наук. / г. Екатеринбург, 2011 г.
47. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства М., Металлургия. 1976 г. – С. 376
48. Tasidou K.A., Chliatzou Ch.D., Assael M.J., Antoniadis K.D., Mylona S.K., Nuber M.L., Wakeham W.A. Reference Correlations for the Viscosity of 13 Inorganic Molten Salts //Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2019. – V. 48, No 1. <https://doi.org/10.1063/1.5091511>
49. Investigation of surface tension, viscosity and diffusion coefficients for liquid simple metals // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019.– V.499. – P. 426-433. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.07.014>
50. Dobosz A., Gancarz T. Reference Data for the Density, Viscosity, and Surface Tension of Liquid Al-Zn, Ag-Sn, Bi-Sn, Cu-Sn, and Sn-Zn Eutectic Alloys // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2018. – V. 47, No 1. <https://doi.org/10.1063/1.5010151>
51. Yakymovych A., Weber H., Kaban I., Ipser H., Dynamic viscosity of a liquid Sn-3.0Ag-0.5Cu alloy with Ni nanoparticles // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 268. – P. 176-180. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.069>
52. Meyer N., Xu H., Wax J.F. The role of chemical order in the temperature and composition dependence of the viscosity of liquid alloys // Journal of Chemical Physics. – 2019. – V. 150, No 17. <https://doi.org/10.1063/1.5092694>

53. Zhang F., Wen SY., Liu YL., Du Y., Kaptay G. Modelling the viscosity of liquid alloys with associates // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V.291. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111345>
54. Augusto, M.G., de Andrade Santos, T.M., Scaramucci, T., Aoki, I.V., Torres, CRG, Jara, A.T., and Borges, A.B. (2021). Protective effect of solutions containing polymers associated with stannous fluoride and chloride on the dissolution of hydroxyapatite. *Caries Research*, 55(2), 122-129.
55. Mali, P., Luttig, J., Müller, S., Schreck, M. H., Lambert, K., & Brixner, T. (2020). Coherent and fluorescent two-dimensional electron spectroscopy: direct comparison of squarin dimers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22 (37), 21222-21237.
56. Chen, G. (2022). Prospects for understanding the thermal physics of liquids at the molecular level and directions for future research. *Journal of Heat Transfer*, 144(1).
57. Petters, M., & Kasparoglu, S. (2020). Predicting the effect of particle size on the glass transition temperature and viscosity of recycled organic material. *Scientific Papers*, 10(1), 1-10.
58. Mohammed, A., Kadhom, M., & Yusif, E. (2021). Tin (IV) compounds as photostabilizers for irradiated surfaces of polyvinyl chloride films. *Surfaces*, 4(4), 279-292.
59. Zhao X, Guo L, Xu T, Wang H, Zheng R and Jiang Z (2022). Preparation of two-acid ionic liquid catalysts based on tin and their use in catalysis of the coupling reaction of ethylene carbonate and dimethyl succinate for the synthesis of poly(ethylene succinate). *New Journal of Chemistry*, 46(33), 15901-15910.
60. Ojovan M.I., Louzguine-Luzgin D.V. On crossover temperatures of viscous flow related to structural rearrangements in liquids // *Materials*, 2024. – 17(6). – 1261. <https://doi.org/10.3390/ma17061261>
61. Mashanov A.A., Ojovan M. I., Darmaev M.V., Razumovskaya I.V. The activation energy temperature dependence for viscous flow of chalcogenides // *Applied Sciences (Switzerland)*, 2024. – 14(10). – 4319. <https://doi.org/10.3390/app14104319>
62. Ojovan M.I., Louzguine-Luzgin D.V. The minima of viscosities // *Materials*, – 2024. – 17(8). – 1822. <https://doi.org/10.3390/ma17081822>
63. Negro, G., Gonnella, G., Lamura, A., Busuioc, S., Sofonea, V. Growth regimes in three-dimensional phase separation of liquid-vapor systems // *Physical Review E*, 2024. – 109(1), 015305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.109.015305>
64. Mauro J.C., Kurkjian C.R., Gupta P.K., Kob W. Viscosity of silica and doped silica melts: evidence for a crossover temperature // *Journal of the American Ceramic Society*, 2022. – 105(1). – 61–66. <https://doi.org/10.1111/jace.18090>
65. Aniya M., Ikeda M. The bond strength–coordination number fluctuation model of viscosity: Concept and applications // *Journal of Polymer Research*, 2020. – 27(6). – Article 165. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02066-9>

66. Lucas, A. Kinetic theory of electronic transport in random magnetic fields // *Physical Review Letters*, 2018. – 120(11), 116603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.116603>
67. Bakai. O. Viscous flow of glass-forming liquids and glasses. In L. Bulavin, N. Lebovka (Eds.), *Springer Proceedings in Physics*, 2015. – Vol. 171, pp. 103–137. Springer Science and Business Media, LLC. 6th International Conference on Physics of Liquid Matter: Modern Problems, PLMMP 2014, Kyiv, 23–27 May 2014. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20875-6_5
68. Brenier, Y., Otto, F., Seis, C. Upper bounds on coarsening rates in demixing binary viscous liquids // *SIAM Journal on Mathematical Analysis*, 2011. – 43(1), 114–134. <https://doi.org/10.1137/090775142>
69. Siggia E.D. Scaling laws for phase separation in the late stages of spinodal decomposition // *Physical Review A*. – 1979. – Vol. 20. – P. 595–605.
70. Kohn R.V., Otto F. Upper bounds on coarsening rates // *Communications in Mathematical Physics*. – 2002. – Vol. 229. – P. 375–395.
71. Ahmad, S., Ali, F., Khan, I., Khan, N., Alqasem, O. A., Elwahab, M. E. A., Omer, A. A. S. A time-fractional model of hydromagnetic slip flow of viscous fluid in rotational frame with heat and mass transfer // *Scientific Reports*, 2025. – 15(1), Article 33673. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-18360-9>
72. An, X., Xiang, W., Han, Z., Gao, J., Chen, Y. An efficient phase-field-based lattice Boltzmann model for bidirectional liquid-vapor phase change // *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2025. – 169, 109543. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2025.109543>
73. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества // *Вестник КазНУ. Сер. хим.* 2004. - № 3(35). – С.53-67.
74. Нурмагамбетова А.М., Малышев В.П., Мамяченков С.В. Энергетические аспекты распределения Больцмана // *Вестник УГТУ-УПИ*. 2004. - № 5(35). – С.215-218.
75. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Хаотизированные частицы в твердом, жидком и газообразном состояниях веществ // *Матер. 4 межд. научн. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент»*. Караганда, 2004. – С.124-126.
76. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М., Абдрахманов Б.Т. О соотношении кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц в точках кристаллизации // *Сб. тезисов межд. научн. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации»*. г. Иваново, 2004 г. – С. 97.
77. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М., Бектурганов Н.С., Сулейменов Т., Абдрахманов Б.Т. Вероятность образования кластеров в жидких металлах по концепции хаотизированных частиц // *Комплексное использование минерального сырья*. 2004. - № 6. – С.38-47.

78. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Вязкость жидких металлов в отображении концепцией хаотизированных частиц // Комплексное использование минерального сырья. 2004. - № 6. – С.81-90.

79. Malyshev V.P., Nurmagambetova A.M. United interpretation of aggregate substance conditions by degree of its chaotization // Eurasian Physical technical journal. 2004. V. 1, N 2. P. 10-14.

80. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Зависимость вязкости расплавов от температуры на основе концепции хаотизированных частиц // Тез. докл. XV межд. конф. по хим. термодинамике в России. М., 2005 г. Т. 1. – С. 197.

81. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Единая трактовка агрегатных состояний вещества по степени их хаотизации // Тяжелое машиностроение. 2005 г. - № 9. – С.38-40.

82. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Энтропийно-информационные инварианты устойчивости в точках плавления и кипения металлов // Автоматика-информатика. 2004. - № 1-2 (14-15). – С.14-20.

83. Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М. Согласование данных по давлению пара, температуре и теплоте кипения на основе концепции хаотизированных частиц // Комплексное использование минерального сырья. 2005 г. - № 3. – С.37-43.

84. Нурмагамбетова А.М., Малышев В.П. Расчетная зависимость давления пара от температуры на основе нормированного распределения Больцмана // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2005. - № 4(40). – С.123-129.

85. Малышев В.П. Конструктивная роль хаотизированных частиц в строении и свойствах сложных систем и простых веществ // Тр. межд. конф. «Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития». г. Алматы, 2006. – С.81-96.

86. Малышев В.П. Конструктивная роль неопределенности в химии и жизни // Мат-лы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященного 100-летию менделеевских съездов. М., 2007. С. 324. (Полная публикация в журнале «Энциклопедия инженера-химика». 2008. - № 7. С.2-8; №8. С.9-17; № 9. С.2-14).

87. Malyshev V.P., Nurmagambetova A.M. Predisposition of metals to deformation // Deformation & Fracture of Materials and Nanomaterials – DFMN 2007 / Book of articles, ed. by O.A. Bannykh et. al. Moscow: Interkontakt Nauka, 2007. - P.91-93.

88. Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Закономерности кристаллизации кластеров в жидкости // Труды VI межд. Беремжановского съезда по химии и химической технологии. Караганда, 2008. – С.465-469.

89. Больцман Л. Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. общие вопросы физики. М.: Наука, 1984. – С.590.

90. Кажикенова А.Ш., Алибиев Д.Б., Кервенов, К.Е.; Заикина, Т.В. Кластерно-ассоциатная модель вязкости цезия на основе концепции

хаотизированных частиц // Научное и творческое наследие академика Е.А.Букетова.- Карағанды. 2015 г. Т.1. – С. 241-245.

91. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева (Макашева) А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – С. 288. – ISBN 978-5-91522-290-7.

92. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekbayeva L.A. Invariants of ratio of crystal-mobile, liquid-mobile, and vaporized chaotized particles in solid, liquid, and gas states of substance // Bulletin of the Karaganda University, 2021. – №4 (104). – P. 69-78.

93. Makasheva A.M., Malyshev V.P., Bekbayeva L.A. Direct Correlation between Fluid Cluster Structure and Its Viscosity // Bulletin of the Karaganda University, 2022. – №4 (108). – P. 65-75.

94. Макашева А.М. Распушин Р.С. Кластерно-ассоциатная модель вязкости висмута / Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2020 г. – Вып.: 71, Том: 4. – С.38-39. DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.4.71.597

95. Малышев В.П., Макашева А.М. О возможности описания динамической вязкости в зависимости от состава сплава и температуры по диаграммам состояния / Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. - № 9. – С.743-749.

96. Макашева А.М., Бекбаева Л.А. Новые подходы к оценке прочности материалов // Учебное пособие. – Караганда: Изд-во НАО «КарТУ имени Абылкаса Сагинова», 2024. – 93 с.

97. Iida T., Guthrie R.I.L. The Physical Properties of Liquid Metals. – Oxford: Clarendon Press, 1988. – 288 p.

98. Battezzati L., Greer A.L. The viscosity of liquid metals and alloys // Acta Metallurgica. – 1989. – Vol. 37, No. 7. – P. 1791-1802. – [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90064-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90064-3)

99. Zhang J., Jiao K., Gao S., Feng G. High-temperature viscosity of iron-carbon melts based on liquid structure: The effect of carbon content and temperature // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 330. – Article 115603. – <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115603>

100. Shanchao Gao, Kexin Jiao, Jianliang Zhang, Xiaoyue Fan, Yanbing Zong. Association of atomic clusters and free volume with the viscosity of Fe-C melts // Chemical Physics Letters, 2022. – Vol. 806. – P. 139983. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139983>

101. Belov B.F., Bornatskii I.I., Novokhatskii I.A., Kisun'ko V.Z., Afonin V.A. Specific features of liquid steel viscosity temperature dependence. – 1978. – (Donetsk Physico-Technical Inst.). – (Publication recorded in ETDE database).

102. Ślęzak M., Warzecha M. Investigations of liquid steel viscosity and its impact as the initial parameter on modeling of the steel flow through the tundish // Materials. – 2020. – Vol. 13, No. 21:5025. – <https://doi.org/10.3390/ma13215025>

103. Hirai M. Estimation of Viscosities of Liquid Alloys // ISIJ International. – 1993. – Vol. 33, No. 2. – P. 251–258. – <https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.251>
104. Smith, W. F., & Hashemi, J. (2010). Foundations of Materials Science and Engineering (5th ed.). McGraw-Hill. (W. F. Smith and J. Hashemi, Foundations of Materials Science and Engineering, 5th ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 2010.)
105. Totten G.E. Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 828 p. (Тоттен Г.Е. Термическая обработка стали. Справочник. – М.: Металлургия, 1991. – 760 с.)
106. Davis J.R. ASM Specialty Handbook: Carbon and Alloy Steels. – Materials Park (OH): ASM International, 1996. – 650 p. (Дэвис Дж.Р. Углеродистые и легированные стали. Справочник ASM. – Материалс Парк (США): ASM International, 1996. – 650 с.)
107. Bose S., et al. High Carbon Steels: Microstructure and Properties. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. – 432 p. (Бозе С. и др. Высокоуглеродистые стали: микроструктура и свойства. Кембридж: Woodhead Publishing, 2009. – 432 с.)
108. Kelly P.M., Knowles K.M. Crystallography and Deformation of Steels. London: Academic Press, 1986. – 310 p. (Келли П.М., Ноулз К.М. Кристаллография и деформация сталей. Лондон: Academic Press, 1986. – 310 с.)
109. Liu Q., Li P., Wu B., Wei Y., Jiang H., Shen J., Liang Q. Copper Alloying Improves the Microbiologically Influenced Corrosion Resistance of Pipeline Steel // Coatings. – 2024. – Vol. 14, No. 7. – P. 834. – <https://doi.org/10.3390/coatings14070834>
110. Li N., Yan H., Wang X., Xia L., Zhu Y., Li Y., Jiang Zh. Effect of Copper on Microstructure and Corrosion Resistance of Hot Rolled 301 Stainless Steel // Metals. – 2023. – Vol. 13, No. 1. – P. 170. – <https://doi.org/10.3390/met13010170>
111. Kim S.J., Park J.S., Seong H.G. Effects of Cu-Alloying in Minute Quantities on the Corrosion-Induced Mechanical Degradation Behaviors of Medium C-based Ultrahigh-Strength Steel in Aqueous Environments // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 15. – P. 5682-5693. – <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.153>
112. Nishi T., Sato R., Ohta H., Kokubo H., Yamano H. Viscosities of Molten B₄C-Stainless Steel Alloys // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 552. – Article 153002. – <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153002>
113. Kozak D.S., Tsepelev V.S., Konaskov V.V., V'yukhin V.V., Zadorozhnyy V.Y., Bazlov A.I., Kvaratskheliya A.R., Tsarkov A.A., Van Impe J.F.M. Thermophysical Properties of the Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ Alloy in Liquid State // Metals. – 2021. – Vol. 11, No. 5. – P. 823. – <https://doi.org/10.3390/met11050823>
114. Budai I., Benkő M.Z., Kaptay G. Analysis of literature models on viscosity of binary liquid metallic alloys on the example of the Cu–Ag system // Materials

Science Forum. – 2005. – Vols. 473-474. – P. 309-314. – <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.473-474.309>

115. Brooks R.F., Dinsdale A.T., Quesed P.N. The measurement of viscosity of alloys – a review of methods, data and models // Measurement Science and Technology. – 2005. – Vol. 16, No. 2. – P. 354-366 – <https://doi.org/10.1088/0957-0233/16/2/005>

116. Takahira N. Relationship between Viscosities of Molten Metals and Thermodynamic Quantity // Materia Japan. – 2019. – Vol. 58, No. 11. – P. 641-644. – <https://doi.org/10.2320/materia.58.641>

117. Yijian Zhang, Kexin Jiao, Jianliang Zhang, Xiaoyue Fan, Shanchao Gao. Viscosity and structure correlation mechanism of Fe-Cr-C melt based on MD simulation// Journal of Molecular Liquids, 2024. – Vol. 413, Iss. 1. – P. 125903. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125903>

118. Yuxin Liu, Siqian Bao, Shouhu Zu, Yuanyao Cheng, Yin Zhao, Jiaqi Chang. High-temperature viscosity and structure studies of Fe–Si melts based on molecular dynamics simulation // Journal of Materials Research and Technology, 2025. – Vol. 39. – P. 4588-4597. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.10.140>

119. Морачевский А.Г. Физико-химические свойства жидких металлов и сплавов: учебное пособие. – Ленинград: Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина, 1986. – Электронная публикация: Санкт-Петербург, 2020. – <https://doi.org/10.18720/SPBPU/2/si20-1710>

120. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов: учебное пособие / А.Г. Морачевский, Е.Г. Фирсова. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2017. – ISBN 978-5-8114-2293-7. – Электронная версия: <https://e.lanbook.com/book/94210> (дата обращения: 15.01.2026).

121. Макашева А. М. Кластерно-ассоциатная модель вязкости и методы определения ее параметров Комплексное Использование Минерального Сырья. №2 (313), 2020 г. – С.27-37. DOI: 10.31643/2020/6445.14

122. Бугаева Я.А., Малышев В.П., Макашева А.М., Кластерно-ассоциатная модель температурной зависимости динамической вязкости оксида алюминия / XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. г. Екатеринбург, 2016. – Том: 1. – С.148.

123. Турдукожаева А.М. Применение распределения Больцмана и равновесных превращений кластеров для расчета их размеров и распределений в жидкости // Сб. матер. II Межд. научн. конф. «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». – Алматы, 2008. – Ч. 2. – С. 219-223.

124. Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. Boltzman's Distribution as a basis of calculation of equilibrium distribution clusters of virtual solid phase in a liquid // XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2009). Abstracts. V. 2. – Kazan, 2009. – С. 156.

125. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Учебник для хим. фак. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1974. – 400 с.

126. Сороко Э.М. Структурная гармония систем. – Минск: Наука и техника, 1984. – 246 с.
127. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы: Гылым, 1994. – 376 с.
128. Еланский Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов: учебное пособие для вузов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – Москва: Издательство Юрайт, 2020. – 212 с.
129. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 2010. – 363 с.
130. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Собр. избр. трудов. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1959, Т.3, 640 с.
131. Баун Б.М. Металлические жидкости. М.: Наука, 1979, 120 с.
132. Brenman M., Nuthinson P., Sandster M. L., Schosieid P. Calculation of an effective pair interaction potential for Liquid neon from structure factor measurements // J. Phys. C. Solid State Phys., 1974, V. 7., № 23, P.411-414
133. Велюханов В.Т., Архаров В.И., Новохатский И.А. Оценка размеров кластеров для жидких металлов // Физика металлов и металловедения, 1972, Т.33, С.303-306.
134. Havel J., Melon M. Multiparametric curve fitting. Part. 9, Simultaneous regression estimation of stochiometry and stability constants of complexes // Talanta, 1986, Vol.33, № 5, P.435-441.
135. Катлер М. Жидкие полупроводники. М.: Мир, 1980, 256 с.
136. Caulson C.A. Valence. 2nd ed, London, N.-Y.: Oxford Univ.Press, 1961.
137. Mitra S.K., Nuthinson P, Sandster M. L. Schosieid P. A. Pair interaction potential for rubidium calculated from thermodynamic and neutron diffraction data // Philos. May, 1976, V.34, № 6, P. 1087-1100.
138. Гаврилин И.В., Ершов Г.С. К расчету координационных чисел в модели микронеоднородного строения расплавленных металлов // Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 5, С.49-53.
139. Фишер И.З., Прохоренко В.К. О флуктуационных координационных числах в растворах. Труды Совещания. М.: Изд-во АН СССР, 1960, С.142-147.
140. Прохоренко В.К., Фишер И.З. Микроструктура простых жидкостей // ЖФХ, 1959, Т.33, № 8, С. 1852-1858.
141. Bloek R., Sush I.B., Blaser W. et. al. Measurement of the structure taeton of Liquid rubidium by neutron diffraction up to 1400 K and 200 bar // Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1976, Bd. 80, 8, S.718-774.
142. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1982, 296 с.
143. Регель А.Р. Глазов В.М, Ким С.Г. Акустические исследования структурных изменений при нагреве расплавов полупроводников и полуметаллов (обзор) // ФТП, 1986, Т.20, В.8, С. 1353-1376.
144. Глазов В.М. Чижевская С.Н. Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967, 244 с.
145. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.:

Металлургия, 1984, 176 с.

146. Ким С.Г. Разработка методики и изучение ультразвуковых свойств расплавов полуметаллов и полупроводников. Дис. ... к. ф-м. н. М.: МИЭТ, 1985, 242 с.

147. Глазов В.М., Ким С.Г. Особенности характера температурной зависимости сжимаемости расплавов полуметаллов и полупроводников / ФТП, 1986, Т.20, В.3, С.547-549.

148. Wasela Y., Suruki K. Numerical solution of the Born-Green equation for the pair potential // Phys. Status Solidi, 1971, V.47, P. 203-210.

149. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовое равновесие. М.: Metallurgia, 1980, 560 с.

150. Elwenspoek M., Maxim P., Brinkmann R., a.o. Nuclear quadrupolar relaxation and association in liquid In-Sb // Phys. Lett., 1983., V.96, № 8, P.453-438.

151. Elwenspoek M., Brinkmann K., von Hsrtrott M., a.o. Association in strongly interacting liquid alloys and nuclear spin relaxation // J. non-Cryst. Solids, 1984, 61/62, P.153-156.

152. March K., Kohler F. Thermodynamic properties of associated solutions // J. Mol. Liquids, 1985, Vol.30, 1, P. 13-55.

153. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Применимость процедуры Долезалека для описания неидеальных разбавленных растворов // журн. физ. хим, 1978, 1.52, С. 683-688.

154. Larrain J.M. Thermodynamic properties of nickel - sulfur melts // Calphad, 1979, Vol.3, № 2, P. 139-157.

155. Chuang Y.Y, Chang Y.A. Extension of the associated solution model to ternary metal - sulfur melts: Cu - Ni - S // Met. Trans, 1982, Vol. 13, P.379-385.

156. Mori H., Hostino V., Watabe M. A new bridge function scheme in the modified hypernetted chain approximation for liquid alloys // J. Phys. Condens. Mater., 1991, V.3, № 48, P.9791-9795.

157. Azez K.A., Agarwal P.C, Kachava S.M. Compressibility of liquid metals // Acta Phys. Hung., 1991, V.70, № 1-2, P. 15-19.

158. Дуров В.А. К теории термодинамических свойств ЖИДКИХ ассоциированных растворов // Тр. Моск. хим. ин-та, 1982, № 212, С. 71-82.

159. Дуров В.А. К теории термодинамическим исследованиям ассоциативных равновесий в жидких растворах // Журн. общ. химии, 1983, Т.53, № 5, С. 936-996.

160. Copeman T. W., Stein F.P. The derivation and application of solution thermodynamics for reactive components // Phase Equilibria, 1982, Vol.9, № 2, P. 149-165.

161. Perry R.L, Telotte J.C., O'Connell 1.P. Solution thermodynamics for reactive components // Fluid Phase Equilibria, 1981, Vol.5, P. 245-277.

162. Wasela Y. Suruki K. Interionic potential in liquid alkali metals // A. 1972, V.49, P. 643-550.

163. Абдрахманова А.Х., Дьяконов С.Г. Определение функций

распределения состава смеси по комплексам в бинарной ассоциированной смеси // Физ. жидк. состояния, 1984, № 12, С. 115-122.

164. Сулейменов Т. Квантовохимическая природа ближнего порядка в неупорядоченных системах / Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.04 – Караганда, 2004. – 191 с.

165. Шаихова Г.С. Металл балқытпалар типті стохастикалық жүйелердегі кластерлердің агрегациясы (Агрегация кластеров в стохастических системах типа металлических расплавов) / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 06.16.08 – Теория металлургических процессов – Караганда, 2010.

166. Саркенов Б.Б. Закономерности равновесного испарения металлов на основе концепции хаотизированных частиц / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.08 – Караганда, 2007.

167. Габбасова А.М. Согласование данных по испаряемости, температуре и теплоте кипения неметаллов на основе концепции хаотизированных частиц: автореф. ... дисс. канд. хим. наук: 02.00.01: защ. 01.03.2007, утв. 27.06.2007. – Караганда: КарГУ, 2007. – 21 с.

168. Кажикенова А.Ш. Разработка обобщенной полуэмпирической модели вязкости жидких металлов на основе концепции хаотизированных частиц с учетом степени ассоциированности кластеров: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.08. – Караганда. 2010. – 128 с.

169. Shan, B., Li, S., Tang, G., Torrilhon, M., Zhang, Y., Guo, Z. Molecular kinetic modelling of confined fluid transport: a mesoscopic approach. *Acta Mechanica Sinica*. 2026. 42(2): 724893. DOI: 10.1007/s10409-025-24893-x

170. Qiu, C., Liu, S., Yin, X., Chen, J., Zhai, W., Du, Y. Thermodynamics and interdiffusion of the Y-Nd, Y-Tb and Tb-Nd systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 2026. DOI: 10.1016/j.jssc.2025.125786

171. Gao, S., Jiao, K., Zhang, J. Review of viscosity prediction models of liquid pure metals and alloys // *Philosophical Magazine*. – 2019. – Vol. 99, No. 7. – P. 853-868. – <https://doi.org/10.1080/14786435.2018.1562281>

172. Ghandili, A. Viscosity Modeling with the Thermodynamic Dimension Theory: Application to Argon Fluid // *AIP Advances*. – 2025. – Vol. 37, No. 1. – <https://doi.org/10.1063/5.0246417>

173. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 309 с.

174. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с.

175. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: Пер. с англ. Ю.А. Данилова и В.В. Белого. – М.: Мир, 2002. – 461 с.

176. Чертиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. Пер. с англ. – Мир, 1978. – 496 с.

177. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика.

- М.: Высш. школа, 1983. – 416 с.

178. Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Кристаллоподвижные частицы – источник равновесной самоорганизации кластеров твердой фазы в жидкости // Сб. трудов V Межд. междисциплинарного симпозиума «Прикладная синергетика в нанотехнологиях». – Москва, 2008. – С. 199-204.

179. Турдукожаева А.М. Физико-химический анализ равновесного распределения кластеров в реальных жидкостях // Труды III межд. научно-практ. конф. молодых ученых (научные чтения) «Жас галым-2009». В 16 томах. Том 13. – Тараз, 2009. – С. 180-185.

180. Turdukozhaeva A.M., Kazhikenova A.Sh. Substantiation of temperature dependence of viscosity of a liquid under the contents in it of crystal-mobile particles // XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2009). Abstracts. V. 2. – Kazan, 2009. – С. 157.

181. Malyshev V.P., Makasheva A.M. Associates of clusters as units of fluid viscous flow // Eurasian Physical Technical Journal. – 2014. – Vol. 11. – № 2(22). – P. 20-25.

182. Malyshev, V.P., Makasheva, A.M. Relationship between the cluster theory of liquids and the Frenkel-Andrade viscosity model. *Russ Chem Bull* 69, 1296–1305 (2020).

183. Makasheva A M and Malyshev V P 2021 Cluster–Associate Model for the Viscosity of Sodium Fluoride in Comparison with the Frenkel Model Russian Metallurgy (Metally), 2021 2

184. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

185. Shpil'rain E.E., Yakimovich K.A., Fomin Y.A., Skovorodjko S.N., Mozgovoi A.G. In Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of the Alkali Metals // Oshe R.H., Ed., Bledewell Scientific Publ., Oxford, 1985.

186. Шеннон Р. Имитационное моделирование систем – искусство и наука. – М.: Мир, 1978. – 418 с.

187. 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.

188. Makasheva A.M., Malyshev V.P., Bekbayeva L.A. Relationship between temperature dependence of viscosity of Cu-Sn alloys and phase diagram of state // Non-Ferrous Metals (Russia), 2023. – Vol. 54, Issue 1. – P. 49-54.

189. Морачевский А.Г. Электропроводность, плотность и вязкость индивидуальных расплавленных солей: справочник по расплавленным солям, Т. 1. Перевод с англ. и с доп. – Ленинградское отд-е: Химия, 1971. – 168 с.

190. Бабичев А.П. Бабушкина Н.А., Братковский А.М., Бродов М.Е., Быстров М.В. Физические величины: Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

191. Никольский Б.П., Григоров Щ.Н., Позин М.Е. Справочник химика, т. 1. – М.: Химия, 1966. – 1073 с.

192. Волков А.И., Жарский И.М. Неорганические вещества и их свойства. Справочник. – М.: Букмастер, 2013. – 272 с.
193. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
194. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М.: Ижевск, 2004. – 424 с.
195. Bekbayeva L.A., Makasheva A.M., Malyshev V.P., Naboko Ye.P., Sarkenov B.B. Cluster-associate viscosity model of tin chloride in comparison with the Frenkel model // Heat Transfer (USA), 2024 – Vol. 53, Issue 2. – P. 495-511. <https://doi.org/10.1002/htj.22961>
196. Макашева А.М., Бекбаева Л.А. Кластерно-ассоциатная модель вязкости сплава свинец-олово в сопоставлении с моделью Френкеля-Андрюде // Вестник КазНУ. – 2021. – №2. – С. 134-145. <https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i2.18>
197. Bekbayeva L.A. Malyshev V.P., Mamyachenkov S.V., Makasheva, A.M. Cluster-associate model of the viscosity of potassium carbonate // Complex Use of Mineral Resources, 2022, № 2. – P. 93-98.
198. Макашева А.М., Бекбаева Л.А. Кластерно-ассоциатная модель вязкости бромида серебра // Труды Университета. – Караганда: КарТУ имени Абылхаса Сагинова, 2022, № 3 (88). – С. 46-52.
199. Макашева А.М., Бекбаева Л.А. Натрий хлоридінің динамикалық тұтқырлығының температураға тәуелділігінің кластерлі-ассоциаттық моделі // Қазақстан ғылымы мен техникасы (Наука и техника Казахстана), 2023, № 4, – 114-124 б.
200. Makasheva A.M., Mamyachenkov S.V., Bekbayeva L.A. Cluster-associated model of the viscosity of the lead-tin alloy // Scientific conference abstracts of XVII international forum-contest of student and young researchers «Topical issues of rational use of natural resources». – Saint Petersburg: Saint Petersburg Mining University, 2021. – V.1. – P. 135-136.
201. Makasheva A.M., Malyshev V.P., Bekbayeva L.A. Cluster-associate model of the viscosity of the lithium carbonate // Book of Abstracts 10th Rostocker International Conference: «Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties And Energy Systems», THERMAM 2021. – Rostock (GERMANY): University of Rostock, 2021. – P. 118.
202. Бекбаева Л.А., Макашева А.М. Кластерно-ассоциатная модель вязкости хлорида свинца // Сб. матер. Международной научной конференции «Современные технологии производства цветных металлов», посвященной 80-летию С.С. Набойченко. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, Институт новых материалов и технологий, 2022. – С. 269-273.
203. Бекбаева Л.А., Макашева А.М., Мамяченков С.В., Кайрбеков Д.Ж. Кластерно-ассоциатная модель вязкости хлорида бария // Труды международной научно-практической онлайн конференции «Формирование

интеллектуального капитала в условиях цифровой трансформации: опыт, вызовы, перспективы». – Караганда: НАО «КарТУ имени Абылкаса Сагинова», 2022. – Ч. 1. – С. 243-245.

204. Бекбаева Л.А., Макашева А.М., Мамяченков С.В. Рубидий йодиді тұтқырлығының кластерлі-ассоциаттық моделі // Труды международной научно-практической конференции «XV Сагиновские чтения. Интеграция образования, науки и производства». – Караганда: НАО «КарТУ имени Абылкаса Сагинова», 2023. – Ч. 3. – С. 32-34.

205. Бекбаева Л.А., Макашева А.М., Малышев В.П. Кремний оксидінің динамикалық тұтқырлығының кластерлі-ассоциаттық тәуелділігі // Труды международной научно-практической конференции «XV Сагиновские чтения. Интеграция образования, науки и производства». – Караганда: НАО «КарТУ имени Абылкаса Сагинова», 2023. – Ч. 3. – С. 35-37.

206. Малышев В.П., Макашева А.М., Бекбаева Л.А. Кластерно-ассоциатная модель вязкости йодида калия в сопоставлении с моделью Френкеля // Труды международной научно-практической конференции «XVI Сагиновские чтения. Интеграция образования, науки и производства». – Караганда: НАО «КарТУ имени Абылкаса Сагинова», 2024. – Ч. 3. – С. 66-68.

207. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. – 208 с.

208. Черепнев А.А. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. – М.: – Л., Металлургиздат, 1940. – 104 с.

209. Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. Свердловск – Москва.: Металлургиздат, 1947. – 160 с.

210. Набойченко С.С. и др. Процессы и аппараты цветной металлургии: учебник. – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2013. – 562 с. ISBN 978-5-7996-0811-8.

211. Sharma, A., Ahmed, A., Singh, A., Oruganti, S.K., Khosla, A., & Arya, S. (2021). Recent advances in the field of tin oxide nanomaterials as electrochemical/chemical-resistive sensors. *Journal of the Electrochemical Society*, 168(2), 027505.

212. Della Volpe, K., & Siboney, S. (2022). From the van der Waals equation to the acid-base theory of surfaces: a chemical-mathematical journey. *Reviews of Adhesive and Adhesives*, 10(1).

213. Murman, E.M., & Baron, Jr. (1984). *Computational Methods for Complex Flow Fields*. Laboratory for Computational Dynamics of Process Technology Waterproofing Cambridge, Massachusetts.

214. Вострикова Н.М., Рюмин А.И. Гидрометаллургическая переработка технического бромида серебра / *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 7 (2012 5) 805-809

215. Металлургия благородных металлов / Под ред. Чугаева Л.В. – М.: Металлургия, 1987, С. 350-355.

216. Патент № 4388109, кл. В 22 F 9/00, С 22 В 11/00, 1983 (США).

217. Патент № 2094506, С 22 В 11/02 / Громов О.Г., Куншина Г.Б., Кузьмин А.П., Локшин Э.П., Калинин В.Т. (Россия).
218. Cui H., Anderson C. Hydrometallurgical treatment of waste printed circuit boards: Bromine leaching // *Metals*, 2020, 10(4), 462. doi:10.3390/met10040462
219. Савельев И.В. Курс общей физики: Учебное пособие. В 3-х т. Т.1. Механика. Молекулярная физика. 8-е изд. – М.: Издательство «Лань», 2007. – 432 с.
220. Шестакова Т.П. Лекции по теоретической физике. Электродинамика. Термодинамика и статистическая физика. – М. Ижевск, 2014. – 300 с.
221. Бабков А.В. Общая, неорганическая и органическая химия. – М.: Издательство «Медицинское информационное агентство», 2015. – 568 с.
222. Murgulescu I.G., Zuca S., *Rev. Chim. Acad. RPR*, 10, 123 (1965).
223. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. I и II, 4-е, испр., – Л.: Химия, 1974. – 792 с.
224. Janz G.J., Saegusa F. Molten Carbonates as Electrolytes: Viscosity and Transport Properties // *J. Electrochem. Soc.* – 1963. – 110. – P. 452.
225. Воробьев Г.В., Пальгуев С.Ф., Карпачев С.В. Труды Института электрохимии УФАН СССР. – 1965. – Вып. 6. – С. 39.
226. Проценко П.И., Проценко А.В., Разумовская О.Н., *ЖНХ*, 10, 751 (1965).
227. Dantuma R.S., *Z. anorg. Chem.*, 175, 1 (1928).
228. Goodwin H.M., Mailey R.D., *Phys. Rev.*, 23, 22 (1906); 25, 469 (1907); 26, 28 (1908).
229. Lorenz R., Kalmus H.T., *Z. phys. Chem.*, 59, 244 (1907).
230. Fawsitt C.E., *J. Chem. Soc.*, 93, 1299 (1908).
231. Murgulescu I.G., Zuca S., *Z. phys. Chem.*, 218, 379 (1961).
232. Bacon J.F., Hasapis A.A., Wholley J.W., *Phys. A. Chem. Glasses*, 1, 90 (1960).
233. Bockris J.O`M, Mackenzie J.D., Kitehener J.A., *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1734 (1955).
234. Пополь С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
235. Романцев В.А., Юзов О.В. и др. Металлургический комплекс стран СНГ, экономический аспект. – М.: МИСИС, 2003. – 208 с.
236. Тарасов А.В., Бессер А.Д., Мальцев В.И., Сорокина В.С. Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья. – М.: Гинцветмет, 2003. – 224 с.
237. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник, т.1. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
238. Муратов А.М., Куликов И.С. – Изв. АН СССР. Металлы, 1965, №4, с. 57-62.

239. Жидкие металлы и шлаки. Справочник Андронов В.Н., Чекин Б.В., Нестеренко С.В. М., «Металлургия», 1977. 128 с.
240. Белоусов А.А., Бахвалов С.Г., Алешина С.Н., Пастухов Э.А., Денисов В.М. Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов. Справочник. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. ISBN 5-7691-0714-6.
241. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. М., «Наука», 1969. 280 с. С ил.
242. Филлипов С.И., Крашенинников М.Г. – «Изв. Вуз. Черная металлургия», 1961, № 9, с. 21-32 с ил.
243. Ватолин Н.А., Востряков А.А., Есин О.А. – Физика металлов и металловедение, 1963, т. 15, № 2, с. 222-228 с ил.
244. Крещановский Н.С., Сидоренко М.Ф., – В кн.: Выплавка стали для фасонного литья. М., Машприз, 1963, с. 82-94.
245. Коледов Л.А., Любимов А.П., – «Изв. Вуз. Черная металлургия», 1962, № 11, с. 140-145 с ил.
246. Gebhardt E., Becher M. // Zs Metallk. 1951. Bd 42, N 12. S. 358-361.
247. Чурсин В. М. // Науч. тр. Моск. ин-та стали и сплавов. М., 1980. Т. 123. С. 12-15.
248. Еретков К.И. , Любимов А.П. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1966. Т. 1. С. 119-123.
249. Gebhardt E., Becher M., SchaU' S . // Zs Metallk. 1952. Bd 43, N 8. S. 292-296.
250. Saunders N., Miodownik A.P. The Cu-Sn (Copper-Tin) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. - 1990. - Vol. 11, No 3. - P. 278-287.
251. Карева М.А. Фазовые равновесия в системах Pd-Cu-Sn и Pd-Au-Sn: экспериментальное исследование и термодинамический расчет. – Москва, 2016. – 170 с.
252. Villars P., Calvert L.D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases: in 4 vol. Metals Park. - 2nd edition. - Ohio: ASM, 1991. - P. 5366.
253. Liu X.J., Wang C., Ohnuma P.I. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn systems // Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science. - 2004. - Vol. 35A. - P. 1641-1654.
254. Fürtauer S., Li D., Cupid D. The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results // Intermetallics. - 2013. - Vol. 34. - P. 142-147.
255. Поляк Э.В., Сергеев С.В. Исследование вязкости сплавов системы олово-висмут // Доклады Академии Наук СССР. – 1947. – Т. LVII. № 7. – с. 678-680.
256. Корчемкина Н.В., Пастухов Э.А., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Структура и свойства расплавов меди с алюминием, оловом и свинцом. – Екатеринбург, 2014. – 182 с.

257. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х т.: Т. 2/Под ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
258. Malyshev V.P., Makasheva A.M. Determination of the Dynamic Viscosity of Liquid Alloys from the Phase Diagram // *Steel in Translation*, 2018. – Vol. 48, No. 9. – P. 578–584.
259. Kanibolotsky D.S., Bieloborodova O.A., Kotova N.V., Lisnyak V.V. Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2002. – V. 70. – No 3. – P. 975-983.
260. Shmakova K., Chikova O., Tsepelev V. Viscosity of liquid Cu-Sn alloys // *Physics and Chemistry of Liquids*. – 2018. - No 56(1). – P. 1-8.
261. Малышев В.П., Макашева А.М. Парциально-кластерная модель вязкости расплава медь-алюминий // *Цветные металлы*. – 2021. – № 4. – С. 59-65. DOI: 10.17580/tsm.2021.04.10
262. Gebhardt E., Decker M., Schäfer S. Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen // *Z. Metallkunde*. – 1952. – Bd. 43. – S. 292-296.
263. Kawai Y., Anabuki M. Viscosity of liquid Cu-Sn alloys // *J. Jap. Inst. Met. And Matter*. – 1973. – Vol. 37, No 6. – P. 664-667.
264. Еретнов К.И., Любимов А.П. Вязкость жидких медных сплавов // *Изв. Вузов. Цветная металлургия*. – 1966. - № 1. – С. 119-123.
265. Свойства элементов: Справ. изд. – В 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. Дрица М.Е. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Руда и Металлы, 2003. – 448 с.
266. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев Е.С. Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
267. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
268. Malyshev V.P., Makasheva A.M. Equilibrium interpretation of the liquid viscosity and its use for the partial expression of the temperature dependence of melts viscosity on state diagrams // *Journal of Materials Science and Engineering B*. – 2018. – V. 8. № 3. – P. 91-99.
269. Малышев В.П., Макашева А.М., Красикова Ю.С. Равновесная трактовка вязкости жидкости и ее использование для выражения температурной зависимости вязкости расплавов по диаграммам состояния // *Матер. межд. науч.-практ. конф. «Инновации в комплексной переработке минерального сырья», секция «Новые технологии металлургической переработки минерального и техногенного сырья»*. – Караганда, 2018. – С. 18
270. Малышев В.П., Макашева А.М. Распределение Больцмана как основа универсального выражения энергии активации вязкого течения, химических реакций и механического разрушения // *Цветные металлы*. – 2018. – № 10. – С. 6-12.
271. Hultgreen R., Desay P.D. Selected thermodynamic values and phases diagrams for copper and some of its binary alloys. – Berkeley (Calif), 1971. – 204 p.

272. Shim J.H., Oh Ch.S., Lee B.J. Thermodynamic assessment of the Cu–Sn system // *Z. Metallkd.* - 1996. - Vol. 87, No 3. - P. 205-212.
273. Flandorfer H., Saeed U., Luef C. Interfaces in lead-free solder alloys: Enthalpy of formation of binary Ag-Sn, CuSn and NiSn intermetallic compounds // *Thermochimica Acta.* - 2007. - Vol. 459, No 1–2. - P. 34–39.
274. Flandorfer H., Luef C., Saeed U. On the temperature dependence of the enthalpies of mixing in liquid binary (Ag, Cu, Ni)–Sn alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids.* - 2008. - Vol. 354, No 26. - P. 2953–2972.
275. Ghosh G., Asta M. Phase stability, phase transformations, and elastic properties of Cu₆Sn₅: Ab initio calculations and experimental results // *J. Mater. Res.* - 2005. - Vol. 20, No 11. - P. 3102-3117.
276. Ramos de Debiaggi S., Deluque Toro C., Cabeza G.F. Ab initio comparative study of the Cu-In and Cu-Sn intermetallic phase in Cu-In-Sn alloys // *Journal of Alloys and Compounds.* - 2012. – Vol. 542. - P. 280-292.
277. Liu X.J., Liu H.S., Ohnuma I. Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu-In-Sn System // *Journal of Electronic materials.* - 2001. - Vol. 30, No 9. - P. 1093-1103.
278. Miettinen J. Thermodynamic description of the Cu-Al-Sn system in the copper-rich corner // *Metall Mater Trans A.* - 2002. - Vol. 33, No 6. - P. 1639-1648.
279. Gierlotka W., Chen S.W., Lin S.K. Thermodynamic description of the Cu–Sn system // *J. Mater. Res.* - 2007. - Vol. 22, No 11. - P. 3158-3165.
280. Li M., Du Z.M., Guo C.P. Thermodynamic optimization of the Cu-Sn and Cu-Nb-Sn systems // *J. Alloys Compd.* - 2009. - Vol. 477, No. 1-2. - P. 104-117.
281. Moon K., Boettinger W., Kattner U. Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys // *J. Electron. Mater.* - 2000. - Vol. 29, No. 10. - P 1122-1236.
282. COST action 531-atlas of phase diagrams for lead-free soldering / ed. A. T. Dinsdale, A.Watson, A. Kroupa [et.al]. - Czech Republic: COST Office, 2008. - Vol. 1. - 289 p.
283. Wang J.A., Liu C.L., Leinenbach C. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cu-Sn-Ti ternary system // *Calphad.* - 2011. - Vol. 35, No. 1. - P. 82-94.
284. Li D., Franke P., Fürtauer S. The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment // *Intermetallics.* - 2013. - Vol. 34. - P. 148-158.
285. PURE5 – SGTE Pure Elements (Unary) Database (Version 5.1) [Electronic resource] / dev. by SGTE (Scientific Group Thermodata Europe); prov. by TCSAB. - 1991-2010.
286. Tolokonnikova V., Baisanov S., Narikbayeva G., Korsukova I. Modeling method of phase equilibrium in metal-slag system // *Metalurgija.* – 2021. –Vol. 60, No. 3-4. – P. 292-294.
287. Peng Jia, Jinyang Zhang, Xun Hu, Cancan Li, Degang Zhao, XinYing Teng, Cheng Yang. Correlation between the resistivity and the atomic clusters in

liquid Cu-Sn alloys // *Physica B: Condensed Matter*. – 2018. – Vol. 60, No. 3-4. – P. 58-62.

288. Issagulov A., Makasheva A., Malyshev V., Kvon Sv., Kulikov V., Bekbayeva L., Arinova S. Development of a Partial Clustering Model of Alloy Viscosity // *Applied Sciences*. – 2025. – Vol. 15(7). – P. 58-62. <https://doi.org/10.3390/app15073601>

289. Sniegoň M., Tkadlečková M., Huczala T., Michalek K., Chudobová L., Strouhalová M., Walek J., Pieprzyca J. Thermodynamic analysis of CaO-SiO₂-10%Al₂O₃-10%MgO-MnO system // *Proceedings 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials*. – Конференц - МЕТАЛЛ 2021 May 26-28, 2021, Brno, Czech Republic, EU.

290. Akberdin A., Kim A., Sultangaziyev R. Mathematical model of charts melt viscosity of the CaO-siO₂-Al₂O₃ – MgO // *Metalurgija* – 2019, – Vol. 58, No. 1 P. 19-21.

291. Мамяченков С.В., Макашева А.М., Бекбаева Л.А. Кластерно-ассоциатная модель вязкости шлаковой системы CaO-SiO₂-10%Al₂O₃-10%MgO-MnO // *Труды международной научно-практической конференции «XVII Сагиновские чтения. Интеграция образования, науки и производства»*. – Караганда: НАО «КарТУ имени Абылкаса Сагинова», 2025. – Ч. 3. – С. 105-107.

292. Бекбаева Л.А., Макашева А.М., Малышев В.П. Экспериментальная проверка кластерно-ассоциатной модели вязкости на шлаковой системе CaO-SiO₂-10%Al₂O₃-10%MgO-MnO / Свидетельство о государственной регистрации прав на объект авторского права № 95093 от 11.06.2025.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Согласованные зависимости динамической вязкости неорганических соединений в жидком состоянии

№	Вещество /Соединение	Температурный диапазон	η , мПа·с (по кластерно-ассоциатной модели)	Коэффициент корреляции, его значимость	a
Хлориды					
1	<i>LiCl</i>	883 ÷ 1080	$\eta = 1,59 \left(\frac{910}{T} \right)^{3,7421(990/T)^{0,701}}$	R=1 $t_R=7977,53$	3,75
2	<i>NaCl</i>	1073 ÷ 1240	$\eta = 1,38 \left(\frac{1090}{T} \right)^{4,5445(1160/T)^{1,7749}}$	R=1 $t_R=3795,86$	4,44
3	<i>KCl</i>	1043 ÷ 1200	$\eta = 1,15 \left(\frac{1060}{T} \right)^{3,408(1130/T)^{2,9855}}$	R=1 $t_R=43272$	3,49
4	<i>RbCl</i>	988 ÷ 1140	$\eta = 1,29 \left(\frac{1010}{T} \right)^{3,079(1070/T)^{1,0429}}$	R=1 $t_R=7264,21$	3,03
5	<i>CsCl</i>	918 ÷ 1110	$\eta = 1,28 \left(\frac{940}{T} \right)^{3,1454(1020/T)^{1,2608}}$	R=0,987 $t_R=155,95$	3,16
6	<i>CaCl_2</i>	1055 ÷ 1240	$\eta = 3,34 \left(\frac{1060}{T} \right)^{6,1102(1150/T)^{1,7281}}$	R=0,997 $t_R=691,20$	6,19
7	<i>SrCl_2</i>	1148 ÷ 1250	$\eta = 3,43 \left(\frac{1160}{T} \right)^{8,8608(1200/T)^{0,6501}}$	R=1 $t_R=31811$	8,73
8	<i>BaCl_4</i>	1235 ÷ 1310	$\eta = 4,6 \left(\frac{1270}{T} \right)^{7,8343(1290/T)^{0,1593}}$	R=0,999963 $t_R=23133$	7,83
9	<i>LaCl_3</i>	1143, 1190 ÷ 1260	$\eta = 5,14 \left(\frac{1190}{T} \right)^{5,4303(1220/T)^{0,3068}}$	R=1 $t_R=31920$	5,46
10	<i>CuCl_2</i>	695, 800 ÷ 970	$\eta = 2,54 \left(\frac{800}{T} \right)^{2,9361(880/T)^{-0,0323}}$	R=1 $t_R=14870$	2,94
11	<i>AgCl</i>	728 ÷ 970	$\eta = 2,29 \left(\frac{730}{T} \right)^{1,8047(850/T)^{-0,4256}}$	R=1 $t_R=7353,79$	1,75
12	<i>ZnCl_2</i>	548 ÷ 670	$\eta = 2900 \left(\frac{600}{T} \right)^{26,1412(630/T)^{5,2629}}$	R=1 $t_R=5817,54$	16,56

13	$CdCl_2$	841, 870 ÷ 960	$\eta = 2,31 \left(\frac{870}{T} \right)^{2,2265(910/T)^{0,6833}}$	R=1 $t_R=8497,56$	2,17
14	$HgCl_2$	550 ÷ 580	$\eta = 1,74 \left(\frac{560}{T} \right)^{3,6896(570/T)^{3,3706}}$	R=1	2,75
15	$AlCl_3$	465 ÷ 550	$\eta = 0,35 \left(\frac{470}{T} \right)^{3,759(510/T)^{1,0958}}$	R=1 $t_R=54277$	3,53
16	$GaCl_2$	351 ÷ 520	$\eta = 1,58 \left(\frac{360}{T} \right)^{4,2013(440/T)^{0,5938}}$	R=0,999 $t_R=1785,34$	4,26
17	$SnCl_4$	239,9 ÷ 420	$\eta = 1,02 \cdot \left(\frac{280}{T} \right)^{3,1063(350/T)^{0,4549}}$	R=0,988 $t_R=153,02$	3,14
18	$PbCl_2$	771 ÷ 960	$\eta = 4,41 \left(\frac{780}{T} \right)^{4,1272(870/T)^{0,4971}}$	R=1 $t_R=193458$	4,15
19	$BiCl_2$	505, 540 ÷ 610	$\eta = 30,2 \left(\frac{540}{T} \right)^{4,4827(570/T)^{1,2806}}$	R=1 $t_R=26640$	3,97
Бромиды					
20	$LiBr$	823, 870 ÷ 1040	$\eta = 1,52 \left(\frac{870}{T} \right)^{2,9728(950/T)^{0,5238}}$	R=1 $t_R=305730$	3,01
21	$NaBr$	1023, 1060 ÷ 1210	$\eta = 1,28 \left(\frac{1060}{T} \right)^{2,7514(1130/T)^{3,0668}}$	R=1 $t_R=60895$	2,88
22	KBr	1008 ÷ 1180	$\eta = 1,18 \left(\frac{1020}{T} \right)^{2,8771(1100/T)^{2,2969}}$	R=0,997 $t_R=554,26$	2,88
23	$RbBr$	953 ÷ 1130	$\eta = 1,50 \left(\frac{960}{T} \right)^{2,6965(1040/T)^{1,4156}}$	R=1 $t_R=16861$	2,63
24	$AgBr$	703 ÷ 1076	$\eta = 3,30 \left(\frac{720}{T} \right)^{2,0820(800/T)^{0,8431}}$ $\eta = 1,86 \left(\frac{882}{T} \right)^{2,5648(922/T)^{0,8581}}$	$R=0,999875$ $t_R=14440$; $R=0,995841$ $t_R=207,82$	2 2,78
25	$CdBr$	841, 860 ÷ 950	$\eta = 2,73 \left(\frac{860}{T} \right)^{2,7424(900/T)^{1,7594}}$	R=0,999 $t_R=1672,06$	2,52
26	$HgBr_2$	510 ÷ 550	$\eta = 2,16 \left(\frac{530}{T} \right)^{4,655(540/T)^{-1,3595}}$	R=1	5,63

27	Al_2Br_6	371 ÷ 420	$\eta = 0,92 \left(\frac{380}{T} \right)^{2,4826(400/T)^{0,2776}}$	R=1 $t_R=2591,94$	2,49
Иодиды					
28	LiI	722 ÷ 880	$\eta = 2,17 \left(\frac{760}{T} \right)^{2,8309(820/T)^{0,1696}}$	R=1 $t_R=18194$	2,84
29	NaI	935, 950 ÷ 1100	$\eta = 1,45 \left(\frac{950}{T} \right)^{2,8982(1020/T)^{0,3954}}$	R=1 $t_R=9348,64$	2,86
30	KI	958 ÷ 1160	$\eta = 1,53 \left(\frac{980}{T} \right)^{2,6707(1070/T)^{0,7091}}$	R=1 $t_R=9358,56$	2,67
31	PbI	913 ÷ 1120	$\eta = 1,39 \left(\frac{780}{T} \right)^{4,1272(870/T)^{0,4971}}$	R=1 $t_R=3127,24$	2,62
32	CsI	894 ÷ 1130	$\eta = 4,41 \left(\frac{780}{T} \right)^{4,1272(870/T)^{0,4971}}$	R=1 $t_R=17083$	3,11
33	AgI	831 ÷ 1100	$\eta = 4,41 \left(\frac{780}{T} \right)^{4,1272(870/T)^{0,4971}}$	R=0,993 $t_R=349,43$	2,28
34	HgI_2	530 ÷ 730	$\eta = 4,41 \left(\frac{780}{T} \right)^{4,1272(870/T)^{0,4971}}$	R=1 $t_R=247528$	3,91
Карбонаты					
35	Li_2CO_3	891 ÷ 1120	$\eta = 4,64 \left(\frac{1050}{T} \right)^{8,3250(1080/T)^{2,2851}}$	R=0,994364 $t_R=216,68$	8,96
36	Na_2CO_3	1127 ÷ 1240	$\eta = 3,4 \left(\frac{1160}{T} \right)^{11,2741(1200/T)^{0,6845}}$	R=1	11,25
37	K_2CO_3	1169 ÷ 1250	$\eta = 3,03 \left(\frac{1190}{T} \right)^{12,3129(1220/T)^{0,2679}}$	R=0,999979 $t_R=52091$	12,04
Нитриты					
38	$NaNO_2$	558 ÷ 610	$\eta = 3,04 \left(\frac{570}{T} \right)^{2,0022(590/T)^{-21,1239}}$	R=0,850 $t_R=5,32$	29,79
39	KNO_2	692 ÷ 720	$\eta = 1,92 \left(\frac{700}{T} \right)^{2,2382(710/T)^{4,7527}}$	R=0,988 $t_R=42,78$	2,11
40	$RbNO_2$	691 ÷ 750	$\eta = 2,93 \left(\frac{720}{T} \right)^{29,8923(730/T)^{33,5476}}$	R=0,988 $t_R=59,76$	50,78

41	$CsNO_2$	679 ÷ 710	$\eta = 2 \left(\frac{690}{T} \right)^{2,476(700/T)^{-1,7923}}$	R=1	2,44
Нитраты					
42	$LiNO_3$	527 ÷ 700	$\eta = 5,85 \left(\frac{550}{T} \right)^{3,8465(1080/T)^{-1,0867}}$	R=0,975 $t_R=74,63$	3,84
43	$NaNO_3$	583 ÷ 730	$\eta = 2,86 \left(\frac{590}{T} \right)^{3,1457(660/T)^{0,5743}}$	R=1 $t_R=21250$	3,17
44	KNO_3	610 ÷ 680	$\eta = 1,49 \left(\frac{620}{T} \right)^{1,932(1080/T)^{0,3543}}$	R=0,999 $t_R=1994,12$	1,91
45	$RbNO_3$	589, 600 ÷ 690	$\eta = 3,68 \left(\frac{600}{T} \right)^{3,5844(640/T)^{1,7241}}$	R=1 $t_R=21812$	3,36
46	$CsNO_3$	687 ÷ 760	$\eta = 2,23 \left(\frac{690}{T} \right)^{2,7938(720/T)^{0,3075}}$	R=1 $t_R=2577,56$	2,79
47	$AgNO_3$	483, 530 ÷ 600	$\eta = 3,61 \left(\frac{530}{T} \right)^{3,3617(560/T)^{0,699}}$	R=1 $t_R=18649$	3,46
48	$TiNO_3$	480, 510 ÷ 560	$\eta = 3,35 \left(\frac{510}{T} \right)^{3,7739(540/T)^{1,9047}}$	R=0,999 $t_R=1928,82$	4,08
Оксиды					
49	B_2O_3	723 ÷ 1890	$\eta = 5020 \left(\frac{1410}{T} \right)^{5,3357(1650/T)^{-0,6129}}$	R=1 $t_R=21081$	5,25
50	SiO_2	1996 ÷ 2550	$\eta = 717000 \left(\frac{2210}{T} \right)^{21,9452(2380/T)^{1,9886}}$	R=0,990 $t_R=282,49$	22,32
51	GeO_2	1389 ÷ 1990	$\eta = 20,50 \left(\frac{1450}{T} \right)^{23,6873(1720/T)^{0,8834}}$	R=1 $t_R=4339,45$	24,40
52	As_2O_3	585,5 ÷ 700	$\eta = 1550000 \left(\frac{610}{T} \right)^{19,1264(650/T)^{1,4200}}$	R=0,999 $t_R=1653,23$	19,27
53	BeF_2	813 ÷ 1250	$\eta = 4,64 \left(\frac{1050}{T} \right)^{8,3250(1080/T)^{2,2851}}$	R=1	31,53
54	$NaSCN$	583 ÷ 630	$\eta = 2,56 \left(\frac{590}{T} \right)^{3,872(610/T)^{2,1578}}$	R=0,9999 $t_R=11814$	3,82

55	<i>KSCN</i>	455 ÷ 520	$\eta = 9,87 \left(\frac{460}{T} \right)^{7,0308(490/T)^{1,8039}}$	R=1 $t_R=5838,84$	7,30
56	<i>NaOH</i>	591,630 ÷ 820	$\eta = 3,79 \left(\frac{630}{T} \right)^{4,0733(720/T)^{1,2407}}$	R=0,999 $t_R=2189,05$	4,24
57	<i>KOH</i>	633,680 ÷ 870	$\eta = 2,21 \left(\frac{680}{T} \right)^{4,2074(770/T)^{0,2648}}$	R=1 $t_R=25335$	4,24
58	<i>K₂Cr₂O₇</i>	671 ÷ 780	$\eta = 11,87 \left(\frac{690}{T} \right)^{4,1589(730/T)^{-1,9288}}$	R=1 $t_R=934106$	4,27
59	<i>NaPO₃</i>	898 ÷ 1020	$\eta = 1290 \left(\frac{920}{T} \right)^{10,6293(970/T)^{0,5135}}$	R=0,9999 $t_R=125766$	10,67
60	<i>LiClO₃</i>	401 ÷ 440	$\eta = 29,14 \left(\frac{410}{T} \right)^{9,5507(430/T)^{3,2339}}$	R=0,9999 $t_R=1287148$	10,01

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Согласованные зависимости динамической вязкости металлических сплавов

№	Вещество /Соединение	Температурный диапазон	η , мПа·с (по кластерно-ассоциатной модели)	Коэффициент корреляции, его значимость	a
<i>Pb-Sn</i>					
1	<i>Pb-Sn</i>	456 ÷ 775	$\eta = 2(510/T)^{1,3730(600/T)^{2,1767}}$ $\eta = 3(480/T)^{1,9751(575/T)^{2,0128}}$ $\eta = 2,8(612,5/T)^{2,4820(675/T)^{2,9648}}$	$R=0,979734$ $t_R=59,81$ $R=0,758241$ $t_R=5,64$ $R=0,992189$ $t_R=180,34$	4,33
<i>Fe-C</i>					
2	Fe (примеси 0,060 %) [18]	1813 ÷ 2023	$\eta = 7,72 \left(\frac{1813}{T} \right)^{5,5416(1923/T)^{5,4505}}$	$R=1$ $t_R=2819,61$	5,72
3	Fe (0,02 C; 0,1 Mn; 0,08 O; сл. S; проч. 0,2) [18]	1838 ÷ 1943	$\eta = 7,64 \left(\frac{1838}{T} \right)^{9,4973 (1863/T)^{12,4638}}$	$R=0,882$ $t_R=5,63$	8,30
4	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,011 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,048 C; 0,22 C ат.) [20]	1813 ÷ 2023	$\eta = 7,8 \left(\frac{1813}{T} \right)^{8,9268 (1913/T)^{5,6373}}$	$R=0,972$ $t_R=30,02$	9,12
5	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,11 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,12 C; 0,55 C ат.) [20]	1763 ÷ 1923	$\eta = 8,07 \left(\frac{1763}{T} \right)^{10,4200 (1813/T)^{5,5422}}$	$R=0,992$ $t_R=91,29$	9,77
6	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20	1763 ÷ 1853	$\eta = 7,95 \left(\frac{1763}{T} \right)^{12,7218 (1813/T)^{9,6678}}$	$R=1$	13,23

	Si; 0,054 S; 0,011 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,25 C; 1,15 C ar.) [20]				
7	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,011 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,55 C; 2,5 C ar.) [20]	1753 ÷ 1923	$\eta = 7,75 \left(\frac{1753}{T} \right)^{10,1421 (1823/T)^{4,9514}}$	R=0,997 tr=337,62	10,15
8	Fe (0,013 O; 0,19 Mn; 0,20 Si; 0,054 S; 0,011 P; 0,12 Cr; 0,26 Ni; 0,33 Cu; 0,88 C; 3,97 C ar.) [20]	1743 ÷ 1993	$\eta = 6,98 \left(\frac{1743}{T} \right)^{7,9086 (1843/T)^{3,0068}}$	R=0,987 tr=77,96	7,69
9	Fe-0,054 C [21]	1823 ÷ 1973	$\eta = 7,8 \left(\frac{1823}{T} \right)^{16,3809 (1853/T)^{12,3835}}$	R=950 tr=13,91	14,58
10	Fe-0,25 C [21]	1823 ÷ 1973	$\eta = 4,92 \left(\frac{1823}{T} \right)^{7,6848 (1853/T)^{9,2279}}$	R=1	6,98
11	Fe-0,4 C [21]	1833 ÷ 1983	$\eta = 5,10 \left(\frac{1833}{T} \right)^{7,929 (1883/T)^{1,6899}}$	R=0,968 tr=26,80	7,82
12	Fe-0,64 C [21]	1843 ÷ 1973	$\eta = 4,79 \left(\frac{1843}{T} \right)^{5,6353 (1923/T)^{9,3171}}$	R=0,992 tr=110,94	5,91
13	Fe-1,3 C [21]	1723 ÷ 1973	$\eta = 7,76 \left(\frac{1723}{T} \right)^{6,7538 (1793/T)^{1,6045}}$	R=0,999 tr=601,39	6,52
14	Fe-1,19 C [22]	1793 ÷ 1973	$\eta = 5,80 \left(\frac{1793}{T} \right)^{6,6265 (1763/T)^{4,3568}}$	R=1	6,54

Al-Fe					
15	Al-1,10% Fe [93]	973 ÷ 1173	$\eta = 1,27 \left(\frac{973}{T} \right)^{1,5623(1073/T)^{1,3383}}$	R=1	1,58
16	Al-2,0% Fe [93]	973 ÷ 1173	$\eta = 1,34 \left(\frac{973}{T} \right)^{1,6523(1073/T)^{0,9928}}$	R=1	1,66
Cu-Au					
17	Cu-0,1 Au [20]	1373 ÷ 1573	$\eta = 3,96 \left(\frac{1373}{T} \right)^{2,4220(1473/T)^{1,0162}}$	R=1	2,43
Cu-Al					
18	Cu-0,4 Al [11]	1323 ÷ 1523	$\eta = 4,9 \left(\frac{1323}{T} \right)^{4,1554(1423/T)^{2,8422}}$	R=1 t _R =1593,21	4,41
19	Cu-0,6 Al [11]	1323 ÷ 1523	$\eta = 2,1 \left(\frac{1323}{T} \right)^{1,3640(1423/T)^{-5,9123}}$	R=0,962 t _R =18,19	1,26
Cu-Sn					
20	Cu-0,06 Sn [22]	1273 ÷ 1573	$\eta = 3,9 \left(\frac{1273}{T} \right)^{2,4110(1373/T)^{1,6894}}$	R=0,998 t _R =316,16	2,59
21	Cu-0,12 Sn [22]	1173 ÷ 1573	$\eta = 4,3 \left(\frac{1173}{T} \right)^{2,2867(1373/T)^{0,7707}}$	R=1 t _R =2294,08	2,30
22	Cu-0,20 Sn [22]	1073 ÷ 1573	$\eta = 4,75 \left(\frac{1073}{T} \right)^{1,7867(1273/T)^{0,2968}}$	R=0,999 t _R =1075,97	1,77
23	Cu-0,35 Sn [22]	973 ÷ 1473	$\eta = 3,5 \left(\frac{973}{T} \right)^{1,7999(1173/T)^{1,2646}}$	R=0,994 t _R =157,18	1,76
24	Cu-0,45 Sn [22]	973 ÷ 1573	$\eta = 2,8 \left(\frac{973}{T} \right)^{1,2520(1273/T)^{1,1650}}$	R=0,994 t _R =190,16	1,29
25	Cu-0,64 Sn [22]	873 ÷ 1573	$\eta = 2,2 \left(\frac{873}{T} \right)^{1,2966(1173/T)^{0,5551}}$	R=0,999 t _R =879,90	1,29
26	Cu-0,05 Sn [11]	1373 ÷ 1573	$\eta = 3,2 \left(\frac{1373}{T} \right)^{1,8994(1473/T)^{3,3231}}$	R=1	1,94

27	Cu-0,15 Sn [11]	1373 ÷ 1573	$\eta = 2,8 \left(\frac{1373}{T} \right)^{1,6120(1473/T)^{1,6488}}$	R=1	1,62
28	Cu-0,20 Sn [11]	1373 ÷ 1573	$\eta = 3,1 \left(\frac{1373}{T} \right)^{1,9651(1473/T)^{0,6572}}$	R=1	1,97
29	Cu-0,34 Sn [11]	1373 ÷ 1573	$\eta = 2,2 \left(\frac{1373}{T} \right)^{1,3557(1473/T)^{3,4886}}$	R=1	1,39
30	Cu-0,64 Sn [11]	1373 ÷ 1573	$\eta = 1,3 \left(\frac{1373}{T} \right)^{2,3762(1473/T)^{10,0442}}$	R=1	2,81
31	Cu-0,80 Sn [11]	1373 ÷ 1573	$\eta = 1 \left(\frac{1373}{T} \right)^{1,4987(1473/T)^{-1,3801}}$	R=1	1,5

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. Члена Правления-
Проректора

по академическим вопросам

НАО «Карагандинский
технический университет
имени Абылкаса Сагинова»

Г. Самашова

2024г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Настоящим актом подтверждаю использование результатов диссертации Бекбаевой Лэззат Акылбайкызы «Развитие кластерно-ассоциатной теории жидкости применительно к вязкости расплавов сложных неорганических веществ и металлических сплавов», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе 8D07204 - «Металлургия», НАО «Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова» на кафедре «Нанотехнологии и металлургия».

В рамках организации учебного процесса для студентов магистратуры 2 курса образовательной программы 7M07102 «Материаловедение и технология новых материалов» для проведения занятий по дисциплине «Новые подходы к оценке прочности материалов» были внедрены результаты анализа исследований докторской диссертации на тему «Развитие кластерно-ассоциатной теории жидкости применительно к вязкости расплавов сложных неорганических веществ и металлических сплавов» путем разработки учебного пособия «Новые подходы к оценке прочности материалов» со следующим содержанием:

1. Введение. Прочность, определение прочности металла;
2. Физические основы прочности и пластичности;
3. Анализ процессов деформации и разрушения материалов;
4. Анализ процессов пластичности и хрупкости. Общие понятия твердости;
5. Методы определения твердости материалов;
6. Методы оценки сопротивления разрушению по критериям вязкого разрушения;

7. Влияние различных параметров технологии на процессы деформации и разрушения материалов;

8. Синергетический подход к оценке процессов деформации и разрушения материалов;

9. Вероятностно-детерминированный подход к оценке процессов прочности металлов;

10. Концепция хаотизированных частиц и ее применение для оценки процессов деформации и разрушения материалов;

11. Моделирование реологических свойств веществ на основе концепции хаотизированных частиц.

Краткая аннотация: современное производство выдвигает все более жесткие требования к уровню прочностных свойств и их стабильности в условиях эксплуатации, что требует новой оценки прочностных свойств для конструкций и других инженерных сооружений. Важно уметь способствовать повышению прочности различных материалов, которые определяют поведение металлов и сплавов в процессе работы (конструктивную прочность) и при обработке (сопротивление деформированию и технологическую пластичность).

Эффект от внедрения: Методология исследований и использование фундаментальных положений дает возможность для магистрантов проводить экспериментальную проверку теоретических данных при разработке инновационных технологических процессов производства и обработки материалов, осуществлять комплексную оценку и прогноз технологических и эксплуатационных свойств новых материалов.

Дисциплина «Новые подходы к оценке прочности материалов» ставит целью научить будущих специалистов пониманию физической сущности прочности материалов, способам оценки прочности.

Задачи дисциплины следующие: освоить систему знаний о физической сущности прочности материалов; владеть современными представлениями о теории прочности; изучить методы изучения прочностных характеристик материалов; сформировать умения применять методы теоретической оценки прочности материалов; быть компетентным в области выбора оптимальных методов определения прочности металлов; овладеть знаниями и умениями методической работы в высших учебных заведениях.

Методы теории упругости изотропного и анизотропного тела дают возможность описать качественную картину процесса механического нарушения массива после проходки выработки и дать математическую интерпретацию явления. Данный теоретический материал был собран в рамках докторской диссертации в 2 главе «Разработка теории вязкости и

текучести расплавов на основе учета вкладов кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных хаотизированных виртуальных частиц применительно к расплавам сложных неорганических веществ и металлическим сплавам».

Место и время внедрения: Были проведены исследования в лабораториях энтропийно-информационного анализа ХМИ имени Ж.Абишева, международного центра материаловедения «Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова» и применены в учебном процессе в НАО «Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова» на кафедре «Нанотехнологии и металлургия» для студентов магистратуры 2 курса образовательной программы 7М07102 «Материаловедение и технология новых материалов» на 2 семестре обучения.

Форма внедрения: лекции по дисциплине «Новые подходы к оценке прочности материалов».

Директор ДНИИ



Б. Сулеев

Руководитель УПО



Л. Султанова

И.о. зав.кафедрой НТМ



Д. Аубакиров

**Научный консультант,
д.т.н., профессор кафедры
НТМ**



А. Макашева

Докторант



Л. Бекбаева

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Свидетельство об авторском праве

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

АВТОРЛЫҚ ҚҰҚЫҚПЕН ҚОРҒАЛАТЫН ОБЪЕКТІЛЕРГЕ ҚҰҚЫҚТАРДЫҢ
МЕМЛЕКЕТТІК ТІЗІЛІМГЕ МӘЛІМЕТТЕРДІ ЕНГІЗУ ТУРАЛЫ

КУӘЛІК

2025 жылғы «12» маусым № 59694

Автордың (лардың) жөні, аты, әкесінің аты (егер ол жеке басын куәландыратын құжатта көрсетілсе):
Бекбаева Ләззат Ақылбайқызы, Макашева Астра Мундуковна, Малышев Виталий Павлович

Авторлық құқық объектісі: ҒЫЛЫМИ ТУЫНДЫ

Объектінің атауы: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТИВНОЙ МОДЕЛИ
ВЯЗКОСТИ НА ПЛАКОВОЙ СИСТЕМЕ CAO-SiO2-10%Al2O3-10%MGO-MNO

Объектіні жасаған күні: 10.06.2025

Құжат түпнұсқасын <http://www.kazpatent.kz/ru> сайтының
"Авторлық құқық" бөлімінде тексеруге болады. <https://copyright.kazpatent.kz>

Подлинность документа возможно проверить на сайте [kazpatent.kz](http://www.kazpatent.kz)
в разделе «Авторское право» <https://copyright.kazpatent.kz>

ЭЦҚ қол қойылды

С. Ахметов

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

**СВИДЕТЕЛЬСТВО
О ВНЕСЕНИИ СВЕДЕНИЙ В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР
ПРАВ НА ОБЪЕКТЫ, ОХРАНЯЕМЫЕ АВТОРСКИМ ПРАВОМ**

№ 59694 от «12» июня 2025 года

Фамилия, имя, отчество, (если оно указано в документе, удостоверяющем личность) автора (ов):
Бекбаева Ләззат Ақылбайқызы, Макашева Астра Мундуковна, Малышев Виталий Павлович

Вид объекта авторского права: **произведение науки**

Название объекта: **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТИВНОЙ МОДЕЛИ
ВЯЗКОСТИ НА ПЛАКОВОЙ СИСТЕМЕ $CaO-SiO_2-10\%Al_2O_3-10\%MgO-MnO$**

Дата создания объекта: **10.06.2025**



Құжат тұлғасынағын <http://www.kazpatent.kz/ru> сайтының
"Авторлық құқық" бөлімінде тексеруге болады <https://copyright.kazpatent.kz>

Подлинность документа возможно проверить на сайте kazpatent.kz
в разделе «Авторское право» <https://copyright.kazpatent.kz>

Подписано ЭЦП

С. Ахметов