

состава на прочность выполнен с использованием образцов, полученных прессованием под давлением 25 –30 кг/см<sup>2</sup>, что соответствует упрочнению грунта при дорожном строительстве. На диаграмме (рисунок 2) видно, что возрастание прочности происходит в системе грунт – волластонит – смесь в интервале 40 – 50% волластонита, 50 –60% сырьевой смеси из отходов нефтедобычи.

При использовании грунта, загрязненного нефтепродуктами, для строительства дорог в качестве наполнителя вводится волластонит, полученный из фосфатного шлака. На формирование смеси влияют термохимические превращения в системе  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 (\text{X}_1) - \text{SiO}_2 (\text{X}_2) - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 (\text{X}_3)$

Изучена прочность в системе из сырьевой смеси для грунтобетона методом симплекс – решетчатого планирования технологической операции составления композиции с использованием в качестве наполнителя синтетического волластонита (Рисунок).

Испытания показали, что шахтная печь с наклонными решетками -весьма перспективный аппарат для осуществления процессов термической подготовки (сушка, обжиг и т.д.) как кускового, так и гранулированного сырья. В верхней части печи задерживаются дисперсные фракции материала и практически отсутствует пылевынос, горячие газы и т.п. Печь отличается не только высокими энерготехническими показателями (степень окисления фосфора 97-98%, тепловой КПД - 70-80% и др.), но и тем, что отвечает современным требованиям охраны окружающей среды.

Эколого-экономический эффект способа составил более 47 млн. тенге/год.

#### Выводы

1. Выполнена эколого-экономическая оценка безотходных технологий переработки техногенных материалов на полезные продукты в различных отраслях промышленности. Показана эколого-экономическая эффективность разработанных технологий.

2. При изучении взаимодействия в системе, состоящей из компонентов дорожного материала: грунт – волластонит – сырьевая смесь применен метод симплекс – решетчатого планирования эксперимента с получением полной диаграммы «состав-свойство».

3. Разработан способ обезвреживания фосфатного шлака и обжига сыпучих материалов в шахтной печи с наклонными газораспределительными решетками (3-х каскадная печь). Испытания показали, что шахтная печь с наклонными решетками -весьма перспективный аппарат для осуществления процессов термической подготовки (сушка, обжиг и т.д.) как кускового, так и гранулированного сырья.

#### Литература

1. Экологический кодекс Республики Казахстан. От 9 января 2007г., №212-III.
2. Казова Р.А. «Техногенез и устойчивое развитие»// Сборник трудов Международной научной конференции «Высокие технологии – залог устойчивого развития». Алматы. КазНТУ. 2011. С. 37-43.
3. Перечень загрязняющих веществ и видов отходов, для которых устанавливаются нормативы эмиссии и взимается плата за эмиссии в окружающую среду. ППРК от 30 июня 2007 г. №557.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОГО БЕРИЛЛИЯ С УЧЕТОМ СТЕПЕНИ АССОЦИИИ КЛАСТЕРОВ

Кажикенова А.Ш., к.т.н., доцент; Алибиев Д.Б., к.ф.-м.н., доцент;  
Турдыбекова К.М., ст. преподаватель; Толеубекова А.К., преподаватель  
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова  
г. Караганда, Республика Казахстан

В данной работе рассматривается температурная зависимость вязкости согласно концепции хаотизированных частиц. Проанализированы модели зависимости вязкости от температуры с учетом различного содержания частиц: кристаллоподвижных, жидкоподвижных пароподвижных частиц. Предложена новая кластерная модель температурной зависимости вязкости, позволяющая выявить поведение вязкости на широком диапазоне температур. Рассчитана энергия активации, соответствующая энергии вандерваальсовского притяжения, которая позволяет связывать между собой кластеры.

Ключевые слова: вязкость, концепция хаотизированных частиц, кристаллоподвижные частицы, реперная точка, ассоциации кластеров, бериллий

Как известно, из трех агрегатных состояний теоретическому описанию наиболее сложно поддается жидкое состояние вещества. Основная характеристика жидкости – вязкость – не поддается строгому теоретическому выражению на основании различного учета сил связи частиц, то есть структурных факторов. Многие авторы при изучении жидкого металлического состояния среди большого разнообразия моделей жидкости отдают предпочтение тем, которые опираются на концепцию квазикристаллического описания. Но существующие закономерности и расчетные формулы вязкости, основанные на подробном описании структуры и взаимодействий между частицами в структуре расплавов металлов, работают в узком диапазоне температур, содержат от 2 и более подгоночных параметра, зачастую лишенных физического смысла. Данные по вязкости, полученные различными исследованиями или расчетом по различным теориям, часто отличаются на несколько порядков. Все это указывает на необходимость дополнительных разработок на основе альтернативных подходов к пониманию вязкости.

Сотрудниками Химико-металлургического института (г. Караганда) докторами технических наук Малышевым В.П. и Макашевой (Турдукожаевой) А.М. был предложен новый подход, названный концепцией хаотизированных частиц [1], в основе которой лежит распределение Больцмана. Согласно этому подходу, все три агрегатных состояния вещества рассматриваются с единой точки зрения по его бесструктурной составляющей, которая численно определяется долей сверхбарьерных и подбарьерных по теплосодержанию в точках плавления  $RT_{пл}$  и кипения  $RT_{кип}$  частиц.

Согласно концепции хаотизированных частиц в каждом из трех агрегатных состояний присутствуют *кристаллоподвижные, жидкоподвижные и пароподвижные* частицы.

Однако с повышением температуры и преодолением различных энергетических барьеров хаотизации соотношение долей этих частиц меняется.

С учетом доли каждого вида частиц ранее были предложены три модели температурной зависимости кинематической вязкости [2], в которых учитывается

- наличие только кристаллоподвижных частиц

$$\nu = \nu_{pen} T_{pen} / T, \quad (1)$$

где  $\nu_{pen}$  и  $T_{pen}$  – соответственно кинематическая вязкость и абсолютная температура для некоторой реперной точки, точки надежно определенной экспериментально;

- наличие кристаллоподвижных и жидкоподвижных частиц

$$\nu = \frac{\nu_{pen} T_{pen} [\exp(-T_{пл} / T_{pen}) - \exp(-T_{кип} / T_{pen})]}{T [\exp(-T_{пл} / T) - \exp(-T_{кип} / T)]}, \quad (2)$$

где  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  – соответственно температуры плавления и кипения;

- наличие всех видов частиц

$$\nu = \frac{\nu_{pen} T_{pen} \exp(-T_{пл} / T_{pen})}{T \exp(-T_{пл} / T)} = \frac{\nu_{pen} T_{pen}}{T} \exp\left(\frac{T_{пл}}{T} - \frac{T_{пл}}{T_{pen}}\right). \quad (3)$$

Предложенные уравнения следует рассматривать в качестве альтернативы к существующим моделям описания вязкости жидкости. Проверка этих трех моделей на всем доступном справочном материале по вязкости расплавов металлов показала [3], что, во-первых, не было ни одного случая неподчинения справочных данных какой-либо из трех предложенных моделей; а во-вторых, эта подчиненность оказалась в согласии с различием в конфигурациях электронных оболочек и потенциалами ионизации металлов, т.е. с периодическим законом Д.И. Менделеева. Но необходимость проверки каждой из трех моделей вязкости и выбора наиболее адекватной усложняет процедуру обработки данных. Это заставило более детально рассмотреть природу жидкого состояния вещества, оставаясь в рамках концепции хаотизированных частиц.

Мы предполагаем, что более сильная зависимость от температуры, помимо разжижающего влияния жидкоподвижных и пароподвижных частиц, может быть объяснена образованием *ассоциированных или агрегированных элементарных кластеров*, разрушение которых с повышением температуры происходит параллельно с разрушением элементарных кластеров, что и создает эффект более сильного влияния температуры на вязкость в случае формирования подобных ассоциатов или агрегатов. Это позволяет учесть данный эффект в рамках базовой модели (1) путем усиления фрагмента  $(T_{pen}/T)$ , т.е. путем возведения вероятности элементарного события в степень, равную числу соударяющихся частиц:

$$\nu = \nu_{pen} (T_{pen}/T)^a. \quad (4)$$

Здесь показатель  $a$  имеет смысл степени ассоциации  $\bar{n}$ -частичных кластеров. Учет этого показателя хотя и потребует дополнительной обработки данных по вязкости, но зато позволит более детально отобразить структуру расплава с выходом на параметры, поддающиеся количественному выражению и физико-химическому контролю. Параметр  $a$  может быть определен из (4) путем логарифмирования

$$a = \frac{\ln(v/v_{pen})}{\ln(T_{pen}/T)}. \quad (5)$$

Для определения  $a$  целесообразно использовать все экспериментальные значения вязкости при различных температурах за исключением  $v_{pen}$ ,  $T_{pen}$ , приводящего к неопределенности  $a = 0/0$ , с последующим усреднением параметра агрегации:

$$\bar{a} = \frac{1}{m} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq pen}}^m \frac{\ln(v_i/v_{pen})}{\ln(T_{pen}/T_i)}, \quad (6)$$

где  $m$  - количество вычисленных по формуле (5) значений параметра  $a$ ;  $i$  - переменная суммирования.

Среднее значение необходимо проверить на представительность по критерию однородности множества и затем использовать в уравнении (4) для получения расчетных значений и сравнения с экспериментальными по коэффициенту корреляции.

Полученная обобщенная форма температурной зависимости вязкости может быть использована для расчета энергии активации вязкого течения расплава в комбинации с уравнением Френкеля, которое выведено для динамической вязкости

$$\eta = A \exp\left(\frac{U}{RT}\right). \quad (7)$$

Здесь  $A$  и  $U$  соответственно постоянные предэкспоненциальный множитель и энергия активации вязкого течения.

Так как кинематическая вязкость связана с динамической вязкостью по формуле  $\nu = \eta/\rho$  ( $\rho$  – плотность расплава), то, ввиду весьма слабой зависимости плотности от температуры (несколько процентов во всем диапазоне жидкого состояния) в сравнении с 3-4 кратным изменением вязкости в том же диапазоне [4], можно напрямую заменить в уравнении (7)  $\eta$  на  $\nu$ , соответственно скорректировав параметры  $A$  и  $U$  на  $A'$  и  $E_a$ . При этом энергия активации  $E_a$  ввиду более сильной зависимости  $\nu$  от  $T$  будет включать и небольшую часть (несколько процентов) по энергии разуплотнения расплава, в общем отличаясь от  $U$  в пределах точности эксперимента. Таким образом, получаем

$$\nu = A' \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (8)$$

Уравнение (7) справедливо для узкого диапазона температур и непригодно для полного описания жидкого состояния. Отсюда следует необходимость представления обобщенной зависимости (4) в координатах  $\ln \nu - 1/T$  для выделения псевдопрямолинейных участков с целью обработки их по модифицированному уравнению Френкеля (8) и определением величины энергии активации разуплотнения и вязкого течения. Возможно, это потребует пересчета исходных данных (при достаточности их объема) на этих участках с уточнением степени ассоциации кластеров на каждом из участков.

Необходимо отметить, что хотя выбор реперной точки не имеет принципиального значения, но ее целесообразнее фиксировать вблизи (но не в самой точке) кристаллизации, так как при пониженных температурах вязкость определяется более надежно и имеет наиболее высокие значения.

Покажем применимость этих моделей на примере расплава бериллия.

В обзоре [4] со ссылкой на [5] приводится формула для описания температурной зависимости динамической вязкости бериллия

$$\eta = 10^{-2} T^{0.2}, \text{ г/(см}\cdot\text{с)} \quad (9)$$

где  $T = T_m + \Delta T$ .

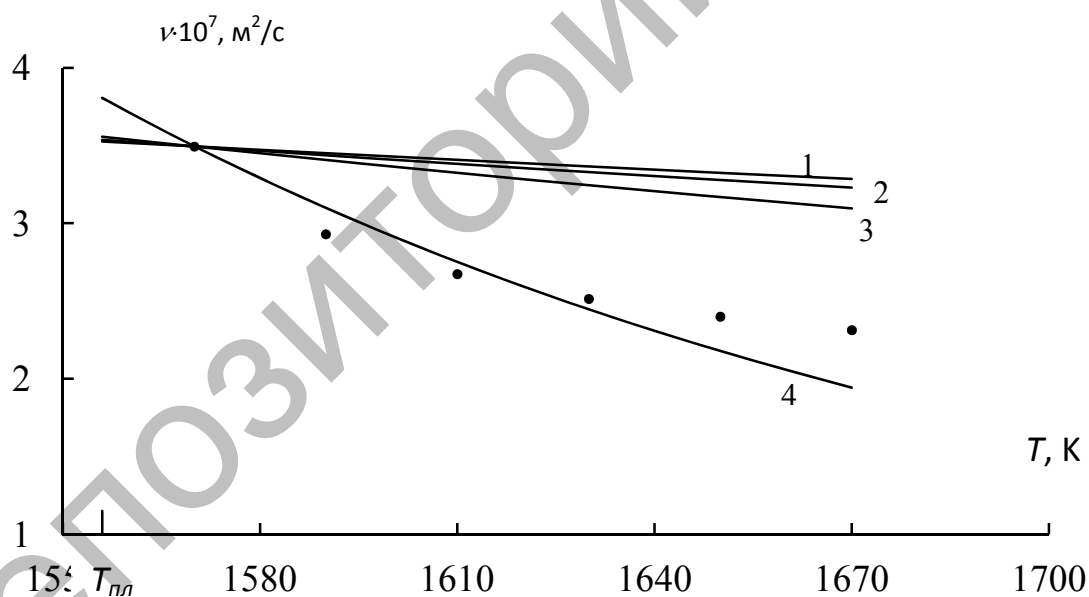
Видимо, в данной записи формулы есть ошибка, так как в этом случае обнаруживается большое возрастание вязкости с температурой. Авторы первоисточника [5] позволяют устранить эту ошибку таким образом:

$$\eta = 10^{-2} \Delta T^{-0.2}, \text{ г/(см}\cdot\text{с)} \quad (10)$$

где  $\Delta T$  – степень перегрева расплава над точкой кристаллизации чистого бериллия, равной 1556 К [6]. Причем авторы [5] изучили весьма узкий температурный интервал 1568-1673 К, непосредственно примыкающий к точке кристаллизации. Оценку кинематической вязкости бериллия по имеющимся данным для области 1560-1670 К провели через сглаженную зависимость (10). В качестве реперной взята точка  $T_{pen} = 1570$  К и  $\nu_{pen} = 3,494 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. Ранее [3] было установлено преимущество модели (1) вне зависимости от выбора реперной точки. Результаты расчетов вязкости по предложенным четырем моделям приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Сопоставление данных [3] с рассчитанными по моделям (1)-(4) значениям кинематической вязкости бериллия,  $\nu \cdot 10^7$ , м<sup>2</sup>/с

$T$	$\nu(\text{эксп})$	$\nu(1)$	$\nu(2)$	$\nu(3)$	$a$	$\nu(4)$
$T_{пл} = 1556$	-	3,52	3,52	3,54	-	3,71
1570	3,494	3,49	3,49	3,49	-	3,49
1590	2,930	3,45	3,44	3,41	13,91	3,10
1610	2,674	3,41	3,38	3,32	10,63	2,75
1630	2,514	3,37	3,33	3,24	8,78	2,45
1650	2,4	3,32	3,28	3,17	7,56	2,18
1670	2,313	3,28	3,23	3,10	6,68	1,94
$R$	-	< 0	< 0	0,51	-	0,84



$\nu$  – кинематическая вязкость,  $T$  – температура.

Точки – данные [3], 1 – по модели (1),

2 – по (2), 3 – по (3), 4 – по (4)

Рисунок 1 – Зависимость кинематической вязкости бериллия от температуры

Из рисунка и таблицы видно, что обобщенная модель (4) является наиболее адекватной при описании температурной зависимости вязкости.

В работе [3] было установлено проявление сильной зависимости вязкости от температуры, описываемой ближе всего моделью (3), учитывающей влияние всех трех видов частиц. Коэффициенты корреляции для моделей (4) и (3) равны соответственно 0,84 и 0,51. Очевидно, что для описания температурной зависимости вязкости целесообразно применять обобщенную модель (4).

Среднее значение  $\bar{a} = 9,51$  указывает на то, что бериллий обладает большой склонностью к ассоциации кластеров из атомов металла, так как более высокий потенциал ионизации делает

бериллий менее электроположительным, и все его соединения, по крайней мере частично, обладают ковалентными связями [4]. Склонность бериллия к образованию более сильной металлической связи за счет перехода в зону проводимости электрона, имеющего более высокий потенциал ионизации, отражается на прочности ассоциатов в металлических расплавах, для разрушения которых с повышением температуры требуется дополнительное воздействие жидко- и пароподвижных частиц.

Однородность полученного множества для  $a$  по критерию Налимова соблюдается:  $S(x) = 2,870$ ;

$$r_{\min} = 1,102 < r_{cr} = 1,821.$$

В данном диапазоне температур с учетом степени ассоциированности кластеров в качестве обобщенной модели вязкости расплавов можно использовать модель (4) с реперной точкой вблизи температуры плавления  $T_r = 1570$  К

$$\nu = (0,864 \cdot 10^{24} / T^{9,51}) \pm 0,2, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (11 \text{ а})$$

Согласно уравнению (8) энергия активации  $E_a = 85231$  Дж/моль, а для предлагаемой модели энергия активации  $E_a' = 128017$  Дж/моль.

Экспериментальные [4] и расчетные по обобщенной модели (4) данные для температурной зависимости кинематической вязкости были обработаны по модифицированному уравнению Френкеля (8). Их графическое изображение в координатах  $\ln \nu - 1/T$  показано на рисунке 2.

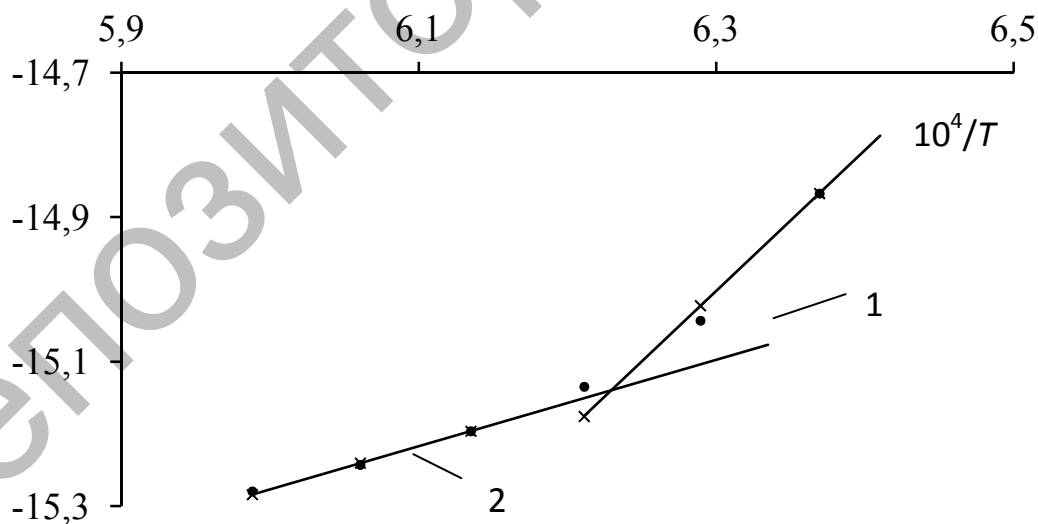
Как видно из рисунка 2, обработку экспериментальных данных необходимо проводить для двух областей: 1560 – 1610 К (низкотемпературная) и 1630 – 1670 К (высокотемпературная). В каждой из областей были вычислены степени ассоциированности кластеров  $\bar{a} = 12,27$  и  $\bar{a} = 3,62$  соответственно. С учетом степеней ассоциации кластеров для каждой из областей температурную зависимость вязкости расплава можно выразить уравнениями:

для низкотемпературной области

$$\nu = (5,69 \cdot 10^{32} / T^{12,27}) \pm 7,52 \cdot 10^{-9}, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (11 \text{ б})$$

для высокотемпературной области

$$\nu = (1,08 \cdot 10^5 / T^{3,62}) \pm 2,69 \cdot 10^{-10}, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (11 \text{ в})$$



$\nu$  – кинематическая вязкость,  $T$  – температура.

Точки – экспериментальные данные,

$\ln \nu$  крестики – для моделей (11 б) и (11 в), прямые – по уравнению  $\ln \nu = \ln A + E_a' / (RT)$  для низкотемпературной (1) и высокотемпературной (2) областей

Рисунок 2 – Зависимость логарифма кинематической вязкости бериллия от обратной температуры

Однородность полученного множества для  $a$  по критерию Налимова в каждой области соблюдается: для низкотемпературной области  $S(x) = 2,316$ ;  $r_{\min} = 1,001 < r_{cr} = 1,483$ , для высокотемпературной области  $S(x) = 0,260$ ;  $r_{\min} = 0,978 < r_{cr} = 1,483$ .

Энергия активации для каждой из областей  $E_a' = 162181$  Дж/моль и  $E_a' = 49670$  Дж/моль соответственно. Температура перехода из одной области в другую равна 1605 К. Коэффициенты корреляции для каждой из областей равны между собой и  $R_1 = R_2 = 0,999$ .

Вышеприведенные выкладки были проверены на 28 типичных металлах, для которых имеются справочные данные по вязкости. В большинстве случаев обобщенная модель (4) описывает температурную зависимость вязкости более адекватно в сравнении с выбранной из ранее трех предлагаемых моделей, тем самым позволяя использовать модель более общего вида.

По результатам вычислений были получены следующие результаты: максимальное среднее значение степени ассоциированности кластеров у бериллия, наименьшие – у галлия, индия, олова, ртути и свинца. Практическое отсутствие ассоциации кластеров из атомов последних металлов является следствием ионной структуры расплавов металлов и практическим отсутствием в них молекулярных ковалентных связей.

#### Литература:

1. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш. Вязкость расплавов металлов по концепции хаотизированных частиц // Тяжелое машиностроение. – 2009. – № 6. – С. 37-39.
2. Кажикенова А.Ш., Алибиев Д.Б. Вязкость жидкого натрия на основе концепции хаотизированных частиц // Цветная металлургия. – 2013. - № 2. – С.63 - 67.
3. Турдукожаева А.М. Применение распределения Больцмана и информационной энтропии Шеннона к анализу твердого, жидкого и газообразного состояний вещества (на примере металлов): автореф. дисс. ... докт. техн. наук: 05.16.08. – Караганда: ХМИ, 2008. – 32 с.
4. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сковородько С.Н., Сокол Т.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 244 с.
5. Милов И.В., Климов Ю.Ф., Скоров Д.М. О вязкости жидкого бериллия // Изв. АН СССР. Металлы, 1969. – № 4. – С. 82-83.
6. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 206 с.

## КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ ЦЕЗИЯ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

Кажикенова А.Ш., к.т.н., доцент; Алибиев Д.Б., к.ф-м.н., доцент;  
Кервенов К.Е., ст. преподаватель; Заикина Т.В., ст. преподаватель  
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова  
г. Караганда, Республика Казахстан

*В данной работе рассматриваются температурная зависимость вязкости согласно концепции хаотизированных частиц. Проанализированы модели зависимости вязкости от температуры с учетом различного содержания частиц: кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц. Предложена новая кластерная модель температурной зависимости вязкости, позволяющая выявить поведение вязкости на широком диапазоне температур. Рассчитана энергия активации, соответствующая энергии вандерваальсовского притяжения, которая позволяет связывать между собой кластеры.*

*Ключевые слова: вязкость, концепция хаотизированных частиц, кристаллоподвижные частицы, реперная точка, ассоциации кластеров, цезий*

Жидкие металлы и композиции на их основе уже давно нашли широкое применение в качестве высокотемпературных теплоносителей. Особо велик к ним интерес в энергетике, ядерной и ракетной технике, связанной с дальнейшей интенсификацией тепловых процессов. Помимо практической важности изучение свойств расплавов, в частности вязкости, представляет и большой научный интерес. Известно, что температурная зависимость вязкости определяется структурой металлов, межчастичными связями и взаимодействиями между частицами. Одним из недостатков имеющихся теорий является применимость зависимостей вязкости в достаточно малом температурном диапазоне.