

красителя, что позволит эффективно его использовать в сенсублизированных красителем солнечных ячейках. Кроме того, полученные данные позволят расширить область применения в фундаментальной науке и технологических применениях, в органических солнечных элементах, в сенсорах для определения отдельных молекул и его использование для изготовления электродов в ионисторах и т.п.

Литература

1. Ю.М.Шульга и др. Окрашивание наночастиц оксида графена и цветные полимерные композиции на их основе // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*// 2013, т.11, №1, С. 161-171.
2. 10 А.Г.Алексенко “Графен”. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 168с.
3. В.И.Земский, Ю.Л.Колесников, И.К. Мешковский «Физика и техника импульсных лазеров на красителях». – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005.–176 с.

УДК 669+54-142

А.Ш. КАЖИКЕНОВА^{*1}, Д.Б. АЛИБИЕВ¹, А.М. МАКАШЕВА²,
М. КАРАТАЕВ¹, В. УРЛАХЕР³

МЕТОД РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТИВНОЙ МОДЕЛИ

¹Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан

²Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда, Казахстан

³Университет им. Г.Гейне, Дюссельдорф, Германия

E-mail: aigul-kazhikenova@mail.ru

On the basis of random particles concept there were developed the models of temperature dependence of metals fusions kinematic viscosity taking into account influence of three types the random particles, crystal moving, liquid moving and steam moving particles. Dependence of kinematic viscosity on temperature is connected with formation of the clusters consisting of complexes of crystal moving particles. On this basis there were removed cluster associated viscosity model taking into account not only formations of clusters but also degrees of their association. The model of viscosity offered by the authors cluster associated is based on Boltzmann's distribution on the kinetic making energy system. The comparative analysis of temperature dependence model of viscosity generalized cluster associated with the models developed according to the concept of random particles is provided in the work.

В последние годы, в связи с изменяющейся конъюнктурой на рынке цветных и редкоземельных металлов, возрастает интерес к изучению их физико-химических свойств таких, как вязкость, пластичность, плавкость и др. В связи с этим, измерения физических свойств следует рассматривать как приоритетное направление экспериментального изучения строения реальных металлических расплавов.

Вязкость расплава имеет большую практическую важность в металлургии. В то же время, изучение вязкости металлических расплавов представляет значительный научный интерес, так как вязкость является наиболее структурно-чувствительной характеристикой расплава, дающей представление о внутренних силах взаимодействия частиц.

Любой металл может находиться как в твердом состоянии, так и в жидком и газообразном. Из трех агрегатных состояний вещества жидкость является наиболее сложным для описания физико-химических свойств. Эта сложность усугубляется при рассмотрении свойств расплавленных веществ – металлов, шлаков, магмы и т.п. В свою очередь, из различных физико-химических свойств расплавов наиболее трудным для формализации на основе фундаментальных характеристик вещества оказывается вязкость. Так, даже для простых веществ, а среди них для самых однотипных и представленных широким множеством – металлов, на основе всестороннего анализа различных моделей вязкости – квантово-химических, термодинамических и других – авторы обобщающей монографии [1] приходят к выводу, что единственно достаточно достоверным источником сведений о вязкости жидких металлов при различных температурах является эксперимент, аналитическое описание которого возможно либо статистическими аппроксимирующими моделями, либо полуэмпирическими моделями с двумя или более подгоночными параметрами.

Как известно, над твердым веществом при любой температуре существует равновесный с ним пар из того же вещества. Этот пар появляется в результате различия частиц твердого вещества по кинетическим энергиям согласно распределению Больцмана, которое справедливо как для газообразного, так и для конденсированного состояния [2]. Согласно этому распределению обосновывается возможность обладания частицами любой сколь угодно высокой энергией, в том числе и энергией испарения, благодаря хаотическим колебательным движениям и соударениям частиц в узлах кристаллической решетки. Такое же распределение частиц по кинетическим энергиям, идентичное твердому состоянию при одинаковой температуре, существует и в газе. Вследствие этого частицы газа с энергиями меньше энергии конденсации переходят в твердое состояние, в результате чего происходит обмен веществом между кристаллом и газом.

Точно такое же равновесие осуществляется между жидкостью и паром с взаимным переходом частиц из одного состояния в другое в случае обладания ими большей или меньшей энергией, чем энергия испарения. Таким образом, распределение Больцмана становится объединяющим началом для трех основных состояний. Таким образом, все три агрегатных состояния можно рассматривать с точки зрения подчинения распределению Больцмана и связать каждое состояние с практически важными характеристиками пластичности, вязкости и испаряемости на основе превышения или не превышения энергетических барьеров плавления и кипения [3]. Так как во всех случаях рассматриваются частицы, отличающиеся только по величине энергии хаотического движения, то их

объединенное и дифференцированное отображение можно квалифицировать как концепцию хаотизированных частиц.

Сущность концепции хаотизированных частиц состоит в использовании распределения Больцмана для разделения всех частиц на три вида по тепловым барьерам плавления $RT_{пл}$ и кипения $RT_{кип}$. Согласно концепции хаотизированных частиц эти частицы, названные кристаллоподвижными, жидкоподвижными и пароподвижными, присутствуют во всех агрегатных состояниях вещества. Однако с повышением температуры и преодолением различных энергетических барьеров хаотизации соотношение долей этих частиц меняется.

На основе концепции хаотизированных частиц были разработаны три модели температурной зависимости вязкости [4]:

- с учетом влияния на вязкость только кристаллоподвижных частиц

$$\nu = \nu_r T_r / T ; \quad (1)$$

- с учетом кристаллоподвижных и жидкоподвижных частиц

$$\nu = \frac{\nu_r T_r [\exp(-T_m / T_r) - \exp(-T_b / T_r)]}{T [\exp(-T_m / T) - \exp(-T_b / T)]} ; \quad (2)$$

- с учетом влияния всех трех видов частиц

$$\nu = \frac{\nu_r T_r}{T} \exp\left(\frac{T_m}{T} - \frac{T_m}{T_r}\right). \quad (3)$$

Во всех этих формулах ν_r - кинематическая вязкость в реперной точке, T_r - температура в реперной точке, T_m - температура плавления, T_b - температура кипения. В качестве реперной точки можно взять любую надежно определенную экспериментально точку.

Эти модели были проверены на всем доступном справочном материале по вязкости расплавов металлов. Также в ходе проверки было установлено, 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_r/T) так, как учитывается вероятность соударений одинаковых частиц (в данном случае кластеров), т.е. путем возведения вероятности элементарного события в степень, равную числу соударяющихся кластеров:

$$\nu = \nu_r (T_r / T)^a. \quad (4)$$

Здесь показатель a имеет смысл степени ассоциации n -частичных кластеров.

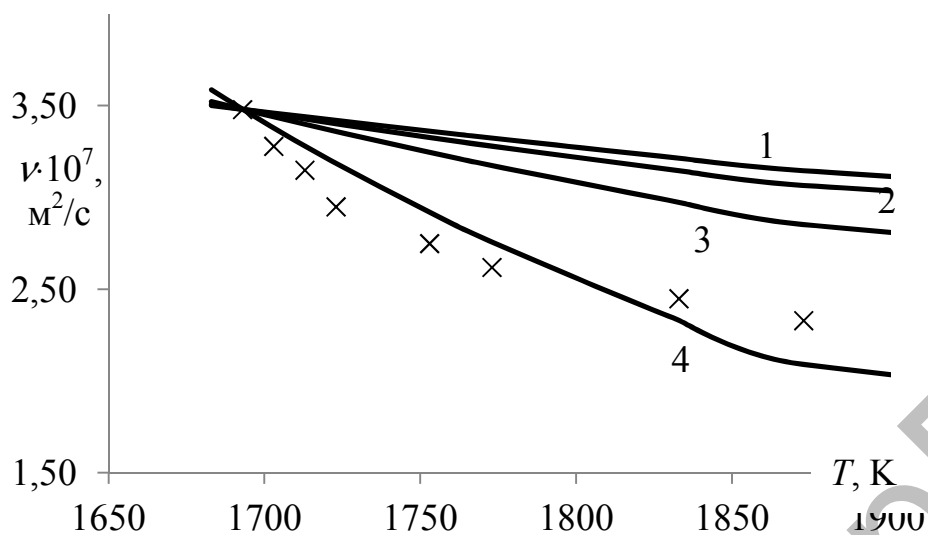
Предлагаемая модель была проверена на 28 металлах, для которых имеются экспериментальные значения вязкости [5]. Во всех случаях модель (4) описывает температурную зависимость вязкости более адекватно при

сравнении с экспериментальными данными, чем ранее предложенные три альтернативные модели. Функциональность предлагаемой модели была также использована для выражения динамической вязкости на примере синтетического шлака в системе $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-Cr_2O_3$. Высокое значение коэффициента корреляции при обработке сглаженных данных по уравнению Френкеля с экспериментальными и расчетными указывает на возможность адекватного описания жидкого состояния не только для простых веществ, но и для многокомпонентных шлаковых систем на основе новой формы температурной зависимости вязкости с учетом двойного влияния кристаллоподвижных частиц.

В качестве примера покажем применимость данной модели на примере расчета вязкости неметалла - кремния. В справочнике [6] для кремния даны значения $T_{пл} = 1683$ К, $T_{кун} = 2873$ К, а также кинематическая вязкость при нескольких температурах. Эти данные сравнили с рассчитанными по моделям (1)-(4). Результаты сравнения приведены в таблице 1 и на рисунке 1. За реперную взяли точку близкую к точке плавления $T_{pen} = 1693$ К и $\nu_{pen} = 3,48 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таблица 1 – Сопоставление экспериментальных [6] и рассчитанных по моделям (1) - (4) данных по кинематической вязкости кремния, $\nu \cdot 10^7, \text{ м}^2/\text{с}$

T	$\nu(\text{эксп})$	$\nu(1)$	$\nu(2)$	$\nu(3)$	a	$\nu(4)$
$T_{пл}=1683$	-	3,50	3,51	3,52	-	3,59
1693	3,48	3,48	3,48	3,48		3,48
1703	3,28	3,46	3,45	3,44		3,38
1713	3,15	3,44	3,43	3,40		3,28
1723	2,95	3,42	3,40	3,36		3,18
1753	2,75	3,36	3,33	3,25	6,76	2,92
1773	2,62	3,32	3,28	3,17		2,76
1833	2,45	3,21	3,15	2,97	4,42	2,33
1873	2,33	3,15	3,07	2,85	3,97	2,09
$T_{кун}=2873$	-	2,05	2,02	1,35	-	0,24



ν – кинематическая вязкость, T – температура.
Крестики – экспериментальные данные [6], 1 – по модели (1),
2 – по (2), 3 – по (3), 4 – по (4)

Рисунок 1 – Зависимость кинематической вязкости кремния от температуры

Коэффициент корреляции для данной модели равен 0,93. Высокое значение коэффициента корреляции указывает на функциональность четвертой модели.

Выводы:

1. Сравнительный анализ предложенной новой модели вязкости с экспериментальными данными и тремя моделями вязкости расплавов металлов с учетом различного содержания кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц показала, что отображаемая ею температурная зависимость обобщает воздействие всех видов хаотизированных частиц, ограничиваясь учетом только кристаллоподвижных, но с двойным их назначением – по формированию кластеров и их ассоциаций. Таким образом, новая модель температурной зависимости вязкости вполне достаточна для описания полного диапазона от точки плавления до точки кипения без проведения эксперимента.

2. Таким образом, сохраняя форму новой модели и для динамической вязкости на основе концепции хаотизированных частиц, создается возможность определить температурную зависимость этой важнейшей характеристики в полном диапазоне жидкого состояния на основе единой модели, учитывающей степень ассоциации элементарных кластеров из виртуально существующих кристаллоподвижных частиц не только для простых веществ, но и для многокомпонентных шлаковых систем, в каждом качественно однородном состоянии.

3. Эта модель позволяет по ограниченному числу экспериментальных данных для вязкости выводить обобщенную температурную зависимость, которая в большинстве случаев с удовлетворительной точностью описывает

весь диапазон жидкого состояния вплоть до области кипения металлов, и может быть использована для прогноза температурной зависимости вязкости труднодоступных для экспериментального изучения веществ.

4. Полученные данные по вязкости жидких металлов будут гарантировать практическое осуществление процессов, рассчитанных с использованием этих значений при очень высоких температурах, в более надежных оптимальных условиях. Более точное описание поведения вязкости в зависимости от температуры расплавов металлов позволит более надежно проводить физико-химическое обоснование химических и металлургических процессов и будет обеспечивать более обоснованные требования к технологии их производства.

Работа выполнена в рамках гранта "Лучший преподаватель вуза"

Литература

1. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. – М.: Наука, 1983. – 247 с.
2. Boltzmann L. Wissenschaftliche Abhandlungen. – Lpz. – 1999. – Bd, 1-3.
3. 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.
4. Турдукожаева А. М., Кажикенова А. Ш. Вязкость жидких металлов с точки зрения концепции хаотизированных частиц // Комплексное использование минерального сырья. – 2009. – № 5. – С. 81-87.
5. Кажикенова А.Ш. Разработка обобщенной полуэмпирической модели вязкости жидких металлов на основе концепции хаотизированных частиц с учетом степени ассоциированности кластеров: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.08. – Караганда: КарГУ, 2010. – 21 с.
6. Свойства элементов: Справ. изд. - В 2кн. Кн. 1 // Под ред. Дрица М.Е. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Изд. дом "Руда и металлы", 2003. - 448с.

УДК 535.37:535.34:539.19

Т.Ә. КӨКЕТАЙ, А.С. БАЛТАБЕКОВ*, И.А. КУДУСОВА,
А.К. ТУСУПБЕКОВА

РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ KDP, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТАЛЛИЯ

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан
E-mail: katkargu@mail.ru

In this work the study of optical, luminescent properties and thermoluminescence of crystals KDP doped by thallium ions in a temperature range 80-400K is carried out. It is established that the impurity ions are the centres of small radius. At irradiation they change the charging condition and the centers Tl^{2+} are formed.