

УДК 669+544

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПИСАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА СПЛАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ДИАГРАММАМ СОСТОЯНИЯ

*Малышев В.П., д.т.н., профессор, заведующий лабораторией
энтропийно-информационного анализа (eia_hmi@mail.ru)*

*Макашева А.М., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории
энтропийно-информационного анализа*

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
(100009, Республика Казахстан, Караганда, ул. Ермекова, 63)

Аннотация. Равновесная природа вязкости и текучести вскрыта на основе распределения Больцмана в рамках концепции хаотизированных частиц как результат виртуального присутствия кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц. Это позволяет рассматривать вязкость и текучесть растворов, в частности расплавов металлических сплавов, с точки зрения равновесных парциальных вкладов каждого компонента в общую вязкость и текучесть, несмотря на кинетическую интерпретацию натуральных выражений для этих свойств жидкости. 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 этих кривых по мере повышения температуры. Установлено, что эти особенности температурной зависимости вязкости полностью выявляются в рамках концепции хаотизированных частиц и виртуально-кластерной модели вязкости при расчете доли кластеров, определяющих вязкость сплава. Данная вязкость находится по формуле, в которой в качестве теплового барьера хаотизации служит величина тепловой энергии RT_{cr} при температуре ликвидуса, характеризующей, как и температура плавления чистых веществ, температуру кристаллизации расплава T_{cr} . На этом основании предложен метод расчета вязкости сплавов по диаграммам состояния с использованием температурных зависимостей вязкости чистых компонентов для перехода к вязкости сплава пропорционально отношению долей кластеров при любой температуре над линией ликвидуса и для чистого компонента с учетом мольной доли каждого компонента. В результате получена трехфакторная модель вязкости жидкого сплава, в которой впервые в качестве переменной величины используется тепловой барьер хаотизации RT_{cr} , определяющий долю кластеров как для чистых веществ (при $RT_{cr} = RT_m$), так и для сплавов. В целом он отображает сущность виртуально-кластерной теории жидкости и адекватность концепции хаотизированных частиц.

Ключевые слова: динамическая вязкость, текучесть, сплав, температура плавления, ликвидус, диаграмма состояния.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-9-743-749

Современная кластерная теория жидкости детально рассматривает структуру кластеров и служит обобщением предшествующих представлений о сиботаксисах и квазиполикристаллических образованиях, обуславливающих вязкость жидкости [1 – 16]. Эта теория обеспечивает качественное согласие с экспериментальными данными, но не дает возможности теоретически определять долю кластеров как функцию температуры и свойств вещества. Такая возможность появляется в результате разработанной авторами концепции хаотизированных частиц [17 – 20], согласно которой на основе распределения Больцмана для каждого вещества во всех его агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном) присутствуют три энергетических класса виртуально хаотизированных частиц:

– кристаллоподвижных, не способных преодолеть тепловой барьер хаотизации RT_m , определяемый температурой плавления T_m , с соответствующей долей (при отнесении RT_m к RT)

$$P_{crm} = 1 - \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right); \quad (1)$$

– жидкоподвижных, преодолевших барьер плавления, но не способных превзойти тепловой барьер кипения RT_b и имеющих долю

$$P_{lqm} = \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) - \exp\left(-\frac{T_b}{T}\right); \quad (2)$$

– пароподвижных с энергией выше барьера RT_b и долей

$$P_{vm} = \exp\left(-\frac{T_b}{T}\right) \quad (3)$$

при общем условии

$$P_{crm} + P_{lqm} + P_{vm} = 1. \quad (4)$$

В точке плавления доля кристаллоподвижных частиц, ответственных за сохранение твердого состояния, уменьшается до величины $\sim 0,63$, близкой к пропорции золотого сечения $\sim 0,62$ по отношению к составляющей, обеспечивающей структурную целостность сложных систем [21, 22]. Ниже этой пропорции (при $T > T_m$) структурная целостность утрачивается и система переходит в другое, более хаотизированное состояние.

Очень важным результатом анализа доли кристаллоподвижных частиц в жидком состоянии оказалась возможность выразить распределение этих частиц, входящих в n -размерные кластеры, по их числу, основываясь на вероятности их взаимных превращений в равновесных условиях:

$$P_{crm,n} = (1 - P_{crm})P_{crm}^n. \quad (5)$$

Кластерная теория рассматривает жидкость как виртуальную смесь агрегированных и одиночных частиц, из которых последние, согласно концепции хаотизированных частиц, относятся к жидко- и пароподвижным. Но в их долю входят и одиночные кристаллоподвижные частицы

$$P_{crm,1} = (1 - P_{crm})P_{crm}. \quad (6)$$

Таким образом, общая доля одиночных (свободных) частиц составит

$$\begin{aligned} P_{fr} &= P_{lqm} + P_{vm} + P_{crm,1} = 1 - P_{crm}^2 = \\ &= 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) \right]^2. \end{aligned} \quad (7)$$

В точке плавления эта доля равна $\sim 0,60$, т. е. оказывается достаточной для реализации жидкотекучести благодаря близости к пропорции золотого сечения, несмотря на соответствие этой пропорции и общей доли кристаллоподвижных частиц. Это может служить еще одним объяснением единой природы плавления и кристаллизации.

Не менее важно и то, что собственно кластерное множество частиц, как неодинокных образований, получает определенное выражение

$$P_{cl} = 1 - P_{fr} = P_{crm}^2 = \left[1 - \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right) \right]^2. \quad (8)$$

В работе [17] на примере щелочных металлов показана прямая пропорциональная связь температурной зависимости вязкости и P_{crm}^2 (для P_{crm} она оказывается нелинейной). Этим подтвердилась возможность использования кластерной доли P_{cl} (8) для построения виртуально-кластерной модели вязкости [17], в частности, в форме иерархической модели, учитывающей образование еще и надкластерных ассоциатов. Однако

для целей настоящей работы более существенно то, что кластерная доля (8) может трактоваться более расширенно, когда температуру кристаллизации, а следовательно и барьер хаотизации, можно распространить на температуру ликвидуса T_{cr} с соответствующим барьером RT_{cr} :

$$P_{cl} = \left[1 - \exp\left(-\frac{T_{cr}}{T}\right) \right]^2. \quad (9)$$

Для чистых компонентов $T_{cr} = T_m$, а для сплава $T_{cr} = T_{liq}$. Предпосылки для описания температурной зависимости вязкости сплавов над кривой ликвидуса состоят в следующем.

Равновесная природа вязкости и текучести, особо подчеркнутая в работе [17] по прямому отношению к распределению Больцмана, позволяет проводить аналогию со свойствами жидкости, определяемыми термодинамикой, такими, например, как равновесное давление пара. Поэтому и для вязкости, несмотря на ее выражение через кинетические характеристики, уместно проводить аналогию с законом Рауля.

Для идеальных растворов и расплавов парциальный вклад вязкости некоторого компонента A в общую вязкость жидкости выразится через его мольную долю как

$$\eta_A = X_A \dot{\eta}_A, \quad (10)$$

где $\dot{\eta}_A$ – вязкость чистого вещества A .

Общая вязкость идеального расплава должна быть равна сумме парциальных вязкостей для всех его компонентов. Так, для двухкомпонентного сплава

$$\eta = \eta_A + \eta_B = X_A \dot{\eta}_A + X_B \dot{\eta}_B. \quad (11)$$

При этом прямолинейный характер зависимости вязкости идеального расплава от мольной доли любого из компонентов двухкомпонентной жидкости следует из балансовых равенств:

$$X_B = 1 - X_A; \quad (12)$$

$$\eta = \eta_A + \eta_B = \dot{\eta}_B + (\dot{\eta}_A - \dot{\eta}_B)X_A, \quad (13)$$

где величины $\dot{\eta}_A$ и $\dot{\eta}_B$ для данной температуры являются постоянными.

Для $n > 2$ прямолинейность в общем случае утрачивается, но если зафиксировать сумму мольных долей $(n - 2)$ компонентов на постоянном значении

$$\sum_{i=3}^n X_i = \text{const}, \quad (14)$$

то с учетом балансового выражения для доли компонента B

$$X_B = 1 - X_A - \sum_{i=3}^n X_i, \quad (15)$$

получим прямолинейную зависимость $\eta = f(X_A)$:

$$\eta = X_A \dot{\eta}_A + X_B \dot{\eta}_B + \sum_{i=3}^n X_i \dot{\eta}_i =$$

$$= \dot{\eta}_B \left(1 - \sum_{i=3}^n X_i \right) + \sum_{i=3}^n X_i \dot{\eta}_i + (\dot{\eta}_A - \dot{\eta}_B) X_A. \quad (16)$$

Здесь постоянство $\sum_{i=3}^n X_i \dot{\eta}_i$ определяется заданным постоянством $\sum_{i=3}^n X_i$ и вязкостью чистых компонентов $\dot{\eta}_i$, а в качестве переменной величины остается только мольная доля вещества A в интервале варьирования от нуля до $1 - \sum_{i=3}^n X_i$. Это открывает возможность исследования вязкости при попарном варьировании мольных долей любых компонентов с целью выявления прямолинейного характера обсуждаемой зависимости, либо отклонения от него, вызываемого природой взаимодействующих компонентов. Уравнения (10) – (16) применимы и для выражения температурных зависимостей вязкости сплава через парциальные вклады температурных зависимостей чистых компонентов $f_A(T)$ и $f_B(T)$:

$$\eta = X_A f_A(T) + X_B f_B(T). \quad (17)$$

Соответственно этому, суммарная вязкость может быть выражена в виде линейной функции от одного из компонентов:

$$\eta = f_A(T) + f_B(T) = f_B(T) + [f_A(T) - f_B(T)] X_A. \quad (18)$$

Однако линейно-аддитивное парциальное отображение вязкости применимо только к идеальным (совершенным) растворам и для расплавов подтверждается примером для сплавов с неограниченной взаимной растворимостью, которая представлена диаграммами состояния первого типа [8, 10, 11]. В общем же случае для диаграмм состояния с эвтектиками и образованием химических соединений линия ликвидуса имеет сложный характер, соответственно чему долевая зависимость вязкости не поддается аналитическому выражению даже в рамках современной теории строения жидкости, если исходить только из структуры кластеров. Этот подход дает лишь качественное физическое объяснение сложной форме кривых вязкости. Возможность аналитического выражения зависимости вязкости от доли варьируемых компонентов в согласии с диаграммами состояния появляется на основе виртуально-кластерной теории в рамках концепции хаотизированных частиц, в которой аналитически выраженная доля неодиночных кристаллоподвижных частиц (9) служит для формирования кластеров и определяет вязкость жидкого вещества.

Авторы работ [8, 10] приводят типовые обобщенные диаграммы состояния и вязкости при вариации состава двухкомпонентной системы и температуры (рис. 1).

По данному рисунку вполне очевидно, что формы кривых вязкости повторяют линии ликвидуса, причем по мере повышения температуры расплава кривые вязкости становятся более сглаженными и более сближенными.

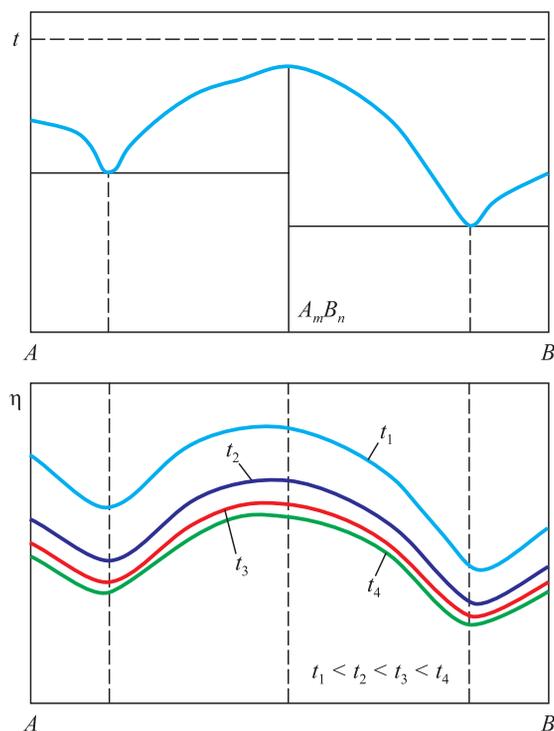


Рис. 1. Типичные кривые вязкости для типичной диаграммы состояния

Fig. 1. Typical viscosity curves for a typical state diagram

В работе [8] подобные особенности кривых вязкости для какой-либо температуры расплава объясняются неравномерным перегревом расплава разного состава относительно температуры ликвидуса. Там, где перегрев больше, там вязкость меньше, и наоборот. С повышением температуры расплава величина перегрева относительно кривой ликвидуса нивелируется и происходит сглаживание и сближение кривых вязкости. В работах [1, 2, 10] на основе кластерной теории строения жидкости анализируется взаимосвязь удельных и свободных объемов различных частиц с вязкостью расплава: с увеличением этих объемов подвижность частиц повышается и вязкость уменьшается.

В обоих подходах к интерпретации форм кривых вязкости не представлены формулы для расчета вязкости по диаграммам состояния в зависимости от состава и температуры расплава. На основе предложенного уравнения (9) подобные расчеты вполне возможны.

Согласно этому уравнению, может варьироваться не только температура расплава, но и точка кристаллизации в интервале изученного состава сплава. Если известна диаграмма состояния сплава, то долю кластеров при заданной температуре расплава можно определить графически для каждого состава по координатам $X_B - T_{cr}$.

Ввиду того, что экспериментальные данные в полном диапазоне состава и температуры жидкого сплава не были найдены, использовалась качественная оценка изотерм вязкости из известных пособий и подобных источников.

С данной целью приведенную на рис. 1 схематическую диаграмму состояния представим более детально, соотнося ее с определенной температурой. Это позволяет по линии ликвидуса определить T_{cr} при вариации состава с включением температур плавления компонентов A и B , эвтектических точек и соединения A_mB_n . Данные представлены в таблице вместе со значениями долей кластеров, рассчитанных по уравнению (9) при четырех температурах, начиная с самой низкой, всего на 50 °С превышающей самую высокую точку на диаграмме состояния (в области соединения A_mB_n). Далее, показаны результаты расчета с шагом в 500 °С, охватывающем привычный диапазон жидкого состояния металлического сплава вплоть до кипения в области $t \sim 2000$ °С. Эти же данные приведены на рис. 2 в сопоставлении с типичными кривыми вязкости, изображенными на рис. 1 по данным работы [10].

На рис. 2 заметно качественное соответствие форм зависимости вязкости и доли кластеров при различных температурах по всем особенностям диаграммы состояния, а также по усилению сглаженности и сближения кривых по мере повышения температуры.

Поставим задачу определения вязкости сплава по известной диаграмме состояния и известным температурным зависимостям вязкости для чистых компонентов $\dot{\eta}_A$ и $\dot{\eta}_B$ через их парциальные вклады с учетом долевых содержаний X_A и X_B .

По данным таблицы и рис. 2 можно заметить, что ввиду однотипности кривых для долей кластеров и линии ликвидуса переход от одной температуры расплава к другой сопровождается изменением P_{cl} , который можно учесть соотношением долей кластеров, соответствующих конкретному составу сплава.

На диаграмме состояния линия ликвидуса начинается с температуры плавления вещества A и заканчивается температурой плавления вещества B . Поэтому можно оценить отклонения от вязкости чистых веществ A и B в сторону вязкости сплавов при любой температуре по соотношению долей кластеров с барьерами плавления RT_m и кристаллизации по линии ликвидуса RT_{cr} .

Подобная пропорциональность вязкости и долевого содержания кластеров, как упомянуто выше, подтверждается линейной корреляцией η_T и P_{cl}^2 [17]. Тогда с учетом парциальных вкладов веществ A и B в вязкость сплава получим выражение

$$\eta_T = X_A \dot{\eta}_{T,A} \frac{P_{cl,cr}}{P_{cl,m,A}} + X_B \dot{\eta}_{T,B} \frac{P_{cl,cr}}{P_{cl,m,B}}, \quad (19)$$

где

$$P_{cl,cr} = \left[1 - \exp\left(-\frac{T_{cr}}{T}\right) \right]^2; \quad (20)$$

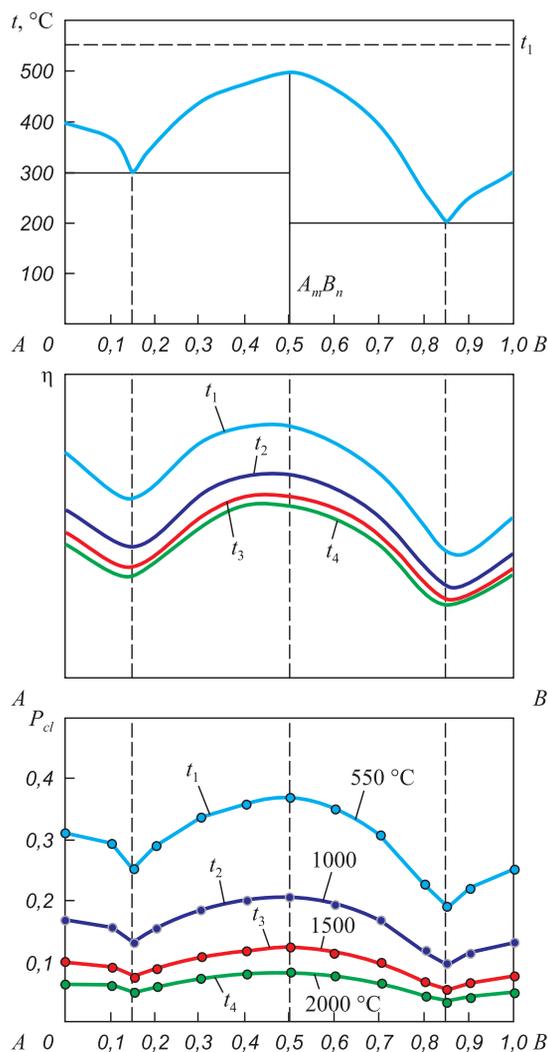


Рис. 2. Сопоставление вязкости типичного сплава AB с долей кластеров при различных температурах

Fig. 2. Comparison of viscosity of a typical alloy AB with the share of clusters at different temperatures

Зависимость доли кластеров от состава и температуры жидкого сплава для типичной диаграммы состояния

Dependence of clusters fraction of on the composition and temperature of the liquid alloy for a typical phase diagram

X_B , д.е.	t_{cr} , °С	T_{cr} , К	P_{cl} при t_{cr} , °С			
			550	1000	1500	2000
0	400	673	0,312	0,169	0,100	0,066
0,10	370	643	0,294	0,157	0,092	0,061
0,15	300	573	0,252	0,131	0,076	0,050
0,20	360	633	0,288	0,154	0,090	0,059
0,30	440	713	0,336	0,184	0,110	0,072
0,40	475	751	0,358	0,198	0,118	0,079
0,50	500	773	0,371	0,207	0,125	0,083
0,60	465	738	0,351	0,194	0,116	0,077
0,70	395	668	0,309	0,167	0,099	0,065
0,80	260	533	0,227	0,117	0,067	0,044
0,85	200	473	0,191	0,096	0,055	0,035
0,90	250	523	0,221	0,114	0,065	0,042
1,00	300	573	0,252	0,131	0,076	0,050

$$P_{cl,m,A} = \left[1 - \exp\left(-\frac{T_{m,A}}{T}\right) \right]^2; \quad (21)$$

$$P_{cl,m,B} = \left[1 - \exp\left(-\frac{T_{m,B}}{T}\right) \right]^2. \quad (22)$$

При $X_A = 1, X_B = 0$; $T_{cr} = T_{m,A}$ и $\eta_T = \dot{\eta}_A$ и соответственно при $X_B = 1, X_A = 0$; $T_{cr} = T_{m,B}$ и $\eta_T = \dot{\eta}_B$. Как обычно, для парциальных величин, с учетом $X_A + X_B = 1$, зависимость вязкости сплава от долевого содержания одного компонента можно выразить как

$$\eta_T = P_{cl,cr} \left[\frac{\dot{\eta}_{T,A}}{P_{cl,m,A}} + X_B \left(\frac{\dot{\eta}_{T,B}}{P_{cl,m,B}} - \frac{\dot{\eta}_{T,A}}{P_{cl,m,A}} \right) \right]. \quad (23)$$

Для данной температуры все величины в квадратных скобках, кроме X_B , являются постоянными характеристиками веществ A и B , а доля кластеров $P_{cl,cr}$ с тепловым барьером кристаллизации RT_{cr} над каждой точкой ликвидуса определяется варьируемым значением X_B по диаграмме состояния через соответствующее значение T_{cr} по уравнению (20). Тем самым, оставаясь в подчинении парциальной зависимости (19), вязкость сплава оказывается сложной полуэмпирической зависимостью от состава сплава. В этой зависимости решающее информативное значение приобретает линия ликвидуса, наряду с температурными зависимостями вязкости для чистых компонентов. Следует отметить, что все особенности диаграммы состояния, включая образование химических соединений, отображаются интегративно линией ликвидуса, и поэтому не требуют дополнительных уточнений для построения зависимости вязкости сплава от температуры и его состава.

Для конкретного выражения вязкости сплава по формуле парциальных вкладов примем диаграмму состояний по рис. 2. Температурные зависимости для типичных простых веществ A и B с температурами плавления $T_{m,A} = 400$ °C и $T_{m,B} = 300$ °C (как указано на диаграмме) представим в форме уравнения Френкеля с барьерами активации RT_m соответственно $U_A = 5600$ Дж/моль и $U_B = 4764$ Дж/моль и коэффициентами пропорциональности 0,184 и 0,147 мПа·с, обеспечивающими типичную вязкость для металлов вблизи с точкой кристаллизации на уровне около 0,5 мПа·с [17, 18]:

$$\eta_{T,A} = 0,184 e^{\frac{5600}{RT}}; \quad (24)$$

$$\eta_{T,B} = 0,147 e^{\frac{4764}{RT}}. \quad (25)$$

Результаты расчетов с указанием парциальных вкладов компонентов A и B , η'_A и η'_B в вязкость сплава представлены на рис. 3, 4.

По этим данным получается еще более яркая картина распределения вязкости сплава по его составу

и температуре с усилением тенденций к сглаживанию и сближению кривых вязкости. Это указывает на возможность прямого сравнения экспериментальных и расчетных данных по новой модели вязкости, которую можно представить в удобном для расчета виде:

$$\eta_T = X_A \dot{\eta}_{T,A} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{T_{cr}}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_{m,A}}{T}\right)} \right]^2 + X_B \dot{\eta}_{T,B} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{T_{cr}}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{T_{m,B}}{T}\right)} \right]^2. \quad (26)$$

Что касается парциальных вкладов компонентов A и B в вязкость сплавов AB , то, судя по рис. 4, эти вклады существенно нелинейны. Это отвечает очень сложному характеру и природе данной зависимости, для выражения которой на основе диаграмм фазовых равновесий проводятся исследования с разных точек зрения [12 – 16, 23].

Во всяком случае, вероятностный подход к решению подобной задачи имеет определенную перспективу и дает математическую модель прямой связи вязкости с температурой и составом сплава, линией ликвидуса и вязкостью чистых компонентов.

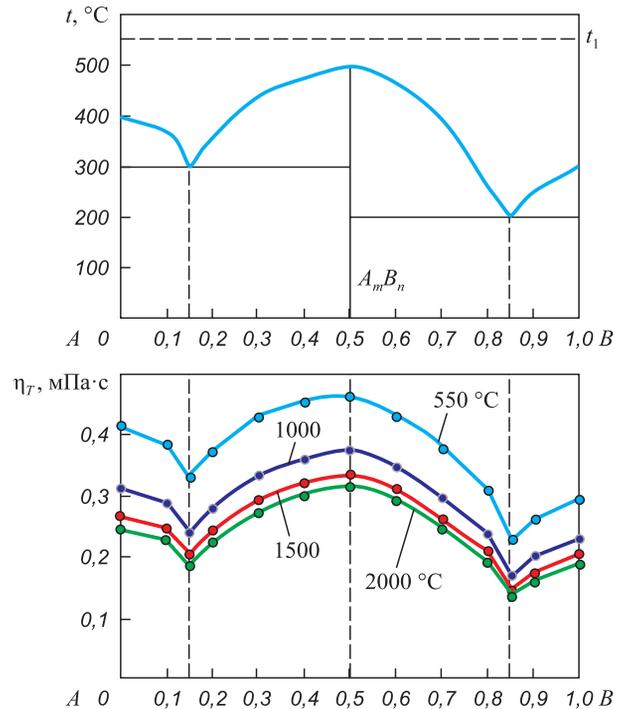


Рис. 3. Распределение вязкости сплава AB η_T по типичной диаграмме состояния

Fig. 3. Distribution of viscosity of the alloy AB η_T at typical state diagram

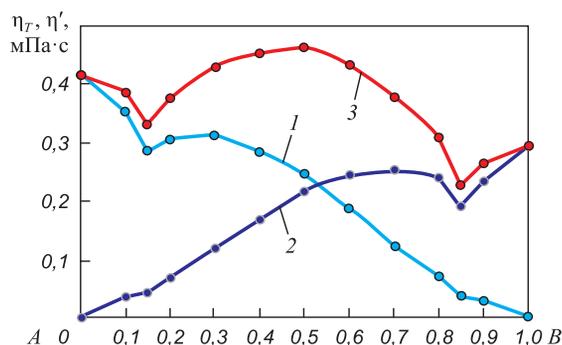


Fig. 4. Dependence of the partial contributions of components A (1) and B (2) to the viscosity of the alloy AB (3) on its composition at a temperature of 550 °C

Fig. 4. Dependence of the partial contributions of components A (1) and B (2) to the viscosity of the alloy AB (3) on its composition at a temperature of 550 °C

Для прямой проверки предложенной модели вязкости сплавов необходимо иметь экспериментальные данные в полном диапазоне состава сплава в широком температурном интервале жидкого состояния, а также аналитически выраженные температурные зависимости вязкости для чистых компонентов. Ни в одной из работ, содержащей справочные материалы как для металлических сплавов [1 – 10, 13], так и для шлаковых систем [11, 12, 15], не найдено достаточно материалов для соблюдения этих требований. Поэтому необходимо проведение специальной работы по комбинированию разрозненных данных с оценкой их совместимости, однородности и точности, что может быть предметом подготовки отдельной статьи по каждой диаграмме состояния. Однако уже в рамках полученной модели при отсутствии каких-либо данных по вязкости сплава возможна ее оценка по температурным зависимостям для чистых компонентов и линии ликвидуса, что придает полученным теоретическим результатам самостоятельное значение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еланский Г.Н., Кудрин В.А. Строение и свойства жидкого металла – технология плавки – качество стали. – М.: Металлургия, 1984. – 239 с.
2. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
3. Баум Б.А. Металлические жидкости. – М.: Наука, 1979. – 120 с.
4. Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов / Б.А. Баум, Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, Е.С. Цепелев. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.

5. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. – Владимир: ВГУ, 2000. – 260 с.
6. Зборщик А.М. Теоретические основы металлургического производства. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. – 189 с.
7. Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Академкнига, 2002. – 467 с.
8. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4. – М.: Наука, 1979. – 576 с.
9. Черпахин А.А., Колтунов И.И., Кузнецов В.А. Материаловедение: Учебник. – М.: Кнорус, 2009. – 235 с.
10. Чуркин Б.С., Котегоренко Ю.И. Теория литейных процессов: Сб. задач: Учеб. пособие. – Екатеринбург, 2006. – 202 с.
11. Атлас шлаков: Справ. изд. / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.
12. Байсанов С.О., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д. Построение диаграмм состав-свойство алюмосиликатных расплавов методом симплексных решеток // Изв. вуз. Черная металлургия. 1982. № 2. С. 145 – 146.
13. Толоконникова В.В., Байсанов С.О., Куликов И.С. Обобщенные уравнения линий солидуса и ликвидуса в двойных системах на основе железа // Известия АН СССР. Металлы. 1989. № 2. С. 34 – 37.
14. Мешалкин А.Б. Исследование фазовых равновесий и оценка термодинамических свойств расплавов в бинарных обратных системах // Теплофизика и аэродинамика. 2005. Т. 12. № 4. С. 669 – 684.
15. Строение и свойства расплавленных оксидов / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, С.А. Истомин и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 495 с.
16. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1988. – 580 с.
17. Мальшев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – 288 с.
18. Мальшев В.П., Толымбеков М.Ж., Турдукожаева А.М. и др. Применение обобщенной полуэмпирической модели вязкости расплавов на основе концепции хаотизированных частиц для шлаковых систем // Расплавы. 2010. № 1. С. 76 – 84.
19. Мальшев В.П., Толымбеков М.Ж., Турдукожаева А.М. и др. Течение расплавов – разрушение ассоциатов кластеров // Расплавы. 2010. № 6. С. 43 – 49.
20. Мальшев В.П., Турдукожаева А.М. Уточнение кластерно-ассоциатной модели вязкости расплавов на основе учета влияния температуры на степень ассоциации кластеров // Расплавы. 2011. № 6. С. 72 – 79.
21. Сороко Э.М. Структурная гармония систем. – Минск: Наука и техника, 1985. – 144 с.
22. Вигнер Е. Этюды о симметрии. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
23. Федоров П.П. Материаловедение и фазовые диаграммы // Сб. тез. докл. Всеросс. конф. с междунар. участием и 12-го Всеросс. симп. с междунар. участием «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение». – СПб., 2018. С. 28.

Поступила 28 мая 2018 г.

DESCRIPTION OF DYNAMIC VISCOSITY DEPENDING ON THE ALLOYS COMPOSITION AND TEMPERATURE USING STATE DIAGRAMS

V.P. Malyshev, A.M. Makasheva

Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda, Republic of Kazakhstan

Abstract. The equilibrium nature of viscosity and fluidity is discovered on the basis of the Boltzmann distribution within the framework of the concept of randomized particles as a result of the virtual presence of crystal-mobile, liquid-mobile and vapor-mobile particles. It allows one

to consider the viscosity and fluidity of solutions, in particular, melts of metal alloys, from the point of view of the equilibrium partial contributions of each component in the total viscosity and fluidity, despite the kinetic interpretation of natural expressions for these properties of the liquid. A linearly additive partial expression of viscosity is possible only for perfect solutions, in this case, for alloys with unrestricted mutual solubility of the components. Alloys with eutectics, chemical compounds and other features of the state diagram are characterized by viscosity dependencies that repeat the shape of liquidus curve over entire range of the alloy composition at different temperatures, with an increase in smoothness and convergence of these curves at increasing temperature. It was established that these features of viscosity temperature dependence are completely revealed within the framework of the concept of randomized particles and the virtual cluster model of viscosity in calculating the fraction of clusters determining the viscosity of the alloy. That viscosity of the alloy is found by the formula in which thermal energy RT_{cr} at liquidus temperature is the thermal barrier of chaotization, characterizing the crystallization temperature of the melt T_{cr} , as well as the melting point of pure substances. On this basis, a method is proposed for calculating the alloys viscosity by phase diagrams using the temperature dependences of pure components viscosity to change the alloy's viscosity in proportion to ratio of the clusters fractions at any temperature above liquidus line and for the pure component, taking into account the mole fraction of each component. As a result, a three-factor model of the liquid alloy viscosity has been obtained in which the thermal barrier of chaotization RT_{cr} is used as variable for the first time. It determines the fraction of clusters for both pure substances (at $RT_{cr} = RT_m$) and for alloys. This thermal barrier reflects the essence of the virtual cluster theory of liquid and adequacy of the concept of randomized particles.

Keywords: dynamic viscosity, fluidity, alloy, melting point, liquidus, state diagram.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-9-743-749

REFERENCES

1. Elanskii G.N., Kudrin V.A. *Stroenie i svoistva zhidkogo metalla – tekhnologiya plavki – kachestvo stali* [Structure and properties of liquid metal – melting technology – quality of steel]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 239 p. (In Russ.).
2. Elanskii G.N., Elanskii D.G. *Stroenie i svoistva metallicheskih rasplavov* [Structure and properties of metallic melts]. Moscow: MGVMi, 2006, 228 p. (In Russ.).
3. Baum B.A. *Metallicheskie zhidkosti* [Metallic liquids]. Moscow: Nauka, 1979, 120 p. (In Russ.).
4. Baum B.A., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev E.S. *Fundamental'nye issledovaniya fiziko-khimii metallicheskih rasplavov* [Fundamental research of physical chemistry of metallic melts]. Moscow: Akademkniga, 2002, 469 p. (In Russ.).
5. Gavrilin I.V. *Plavlenie i kristallizatsiya metallov i splavov* [Melting and crystallization of metals and alloys]. Vladimir: VGU, 2000, 260 p.
6. Zborshchik A.M. *Teoreticheskie osnovy metallurgicheskogo proizvodstva* [Theoretical foundations of metallurgical production]. Donetsk: DonNTU, 2008, 189 p. (In Russ.).
7. *Fundamental'nye issledovaniya fizikokhimii metallicheskih rasplavov* [Fundamental studies of the physicochemistry of metallic melts]. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Akademkniga, 2002, 467 p. (In Russ.).
8. Vol A.E., Kagan I.K. *Stroenie i svoistva dvoynykh metallicheskih sistem. T. 4* [Structure and properties of binary metal systems. Vol. 4]. Moscow: Nauka, 1979, 576 p. (In Russ.).
9. Cherepakhin A.A., Koltunov I.I., Kuznetsov V.A. *Materialovedenie: uchebnyk* [Materials science: Textbook]. Moscow, 2009, 235 p. (In Russ.).
10. Churkin B.S., Kotegorenko Yu.I. *Teoriya liteynykh protsessov: sb. zadach: ucheb. posobie* [Theory of foundry processes: Tutorial]. Ekaterinburg, 2006, 202 p. (In Russ.).
11. *Schlackenatlas*. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen, 1981, 282 p. (Russ.ed.: *Atlas shlakov. Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985, 208 p.).
12. Baisanov S.O., Gabdullin T.G., Takenov T.D. Construction of composition-property diagrams of aluminosilicate melts by the simplex lattice method. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1982, no. 2, pp. 145–146. (In Russ.).
13. Tolokonnikova V.V., Baisanov S.O., Kulikov I.S. Generalized equations for liquidus and solidus curves in binary iron-based systems. *Russian metallurgy. Metallurgy*. 1989, no. 2, pp. 34–33.
14. Meshalkin A.B. Investigation of phase equilibria and estimation of thermodynamic properties of melts in binary inverse systems. *Teplofizika i aerodinamika*. 2005, vol. 12, no. 4, pp. 669–684. (In Russ.).
15. Denisov V.M., Belousova N.V., Istomin S.A., Bakhvalov S.G., Pastukhov E.A. *Stroenie i svoistva rasplavlennykh oksidov* [Structure and properties of molten oxides]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1999, 495 p. (In Russ.).
16. Glazov V.M., Pavlova L.M. *Khimicheskaya termodinamika i fazovye ravnovesiya* [Chemical thermodynamics and phase equilibria]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 580 p. (In Russ.).
17. Malyshev V.P., Bekturganov N.S., Turdukozhaeva (Makasheva) A.M. *Vyazkost', tekuchest' i plotnost' veshchestv kak mera ikh khaotizatsii* [Viscosity, fluidity and density of substances as a measure of their chaotization]. Moscow: Nauchnyi mir, 2012, 288 p. (In Russ.).
18. Malyshev V.P., Tolymbekov M.Zh., Turdukozhaeva A.M., Kazhikenova A.Sh., Akuov A.M. Application of the generalized semiempirical model of melts viscosity based on the concept of randomized particles for slag systems. *Rasplavy*. 2010, no. 1, pp. 76–84. (In Russ.).
19. Malyshev V.P., Tolymbekov M.Zh., Turdukozhaeva A.M., Kazhikenova A.Sh., Akuov A.M. Flow of melts as the destruction of cluster associates. *Rasplavy*. 2010, no. 6, pp. 43–49. (In Russ.).
20. Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. Refinement of the cluster-associative model of melts viscosity based on the temperature effect on the degree of clusters association. *Rasplavy*. 2011, no. 6, pp. 72–79. (In Russ.).
21. Soroko E.M. *Strukturnaya garmoniya system* [Structural harmony of systems]. Minsk: Nauka i tekhnika, 1985, 144 p. (In Russ.).
22. Wigner Eugene P. *Symmetries and reflections: Scientific Essays*. Bloomington: Indiana University Press, 1967, 288 p. (Russ.ed.: Wigner E. *Etyudy o simmetrii*. Moscow: Mir, 1971, 318 p.).
23. Fedorov P.P. Material science and phase diagrams. In: *Sb. tez. dokl. Vseross. konf. s mezhd. uch. i 12-go Vseross. simp. s mezhd. uch. "Khimiya tverdogo tela i funktsional'nye materialy – 2018. Termodinamika i materialovedenie"* St. Petersburg [Coll. of abstracts of the All-Russian Conf. with Int. Participation and the 12th All-Russian Symposium with Int. Participation "Solid state chemistry and functional materials – 2018. Thermodynamics and materials science", St. Petersburg]. St. Petersburg, 2018, p. 28. (In Russ.).

Information about the authors:

V.P. Malyshev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory of Entropy-Information Analysis (eia_hmi@mail.ru)

A.M. Makasheva, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Entropy-Information Analysis

Received May 28, 2018