

УДК 546.03

**РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ  $\text{SiO}_2$  С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ПО ВЯЗКОСТИ  
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ  $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$   
В ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ  $\text{SiO}_2$  ОТ 65 ДО 75%**

© 2020 г. С. К. Вильданов<sup>a, b, \*</sup><sup>a</sup>ООО “ОгнеупорТрейдГрупп”, Москва, Россия<sup>b</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
“МИСиС” (НИТУ МИСиС), Москва, Россия

\*e-mail: svildanov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Получено соотношение для расчета вязкости многокомпонентного оксидного раствора на основе  $\text{SiO}_2$  в зависимости от ионных долей катионов, входящих в состав оксидного раствора, позволяющее прогнозировать концентрационное изменение вязкости и рассчитывать ее значение, используя данные по вязкости жидких растворов двухкомпонентных систем  $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$  в интервале концентрации двуокиси кремния 65–75 вес. % для фиксированных температур. В основе вывода соотношения лежит представление об оксидном растворе как суперпозиции элементарных структур расположения катионов друг относительно друга. При этом вокруг аниона кислорода располагаются катионы одного сорта. Заполнение катионных мест осуществляется таким образом, что вокруг аниона кислорода расположены четыре катиона одного сорта. Принятая модель предполагает, что все катионы имеют одинаковые размеры и одинаковый заряд, а отличаются только сортностью. Полученная расчетная формула представляет собой полином. Для нахождения неизвестных коэффициентов в уравнении для вязкости как функции состава предложена вероятностная модель, учитывающая порядок извлечения катионов из катионной смеси в предположении, что характер изменения вязкости как функции состава аналогичен вероятности извлечения из катионной смеси определенного набора катионов. Для активационной модели вязкости получены регрессионные соотношения зависимости энергии активации вязкого течения и предэкспоненциального множителя от ионной доли второго компонента систем  $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$ . Проведены сравнительные расчеты значений вязкости, полученные по расчетной формуле с экспериментальными данными по вязкости многокомпонентных оксидных силикатных расплавов. Результаты сравнительного анализа показали удовлетворительное совпадение расчетных значений вязкости с экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* вязкость, оксидный раствор, оксидный расплав, катионная смесь, металл, теплоизолирующая шлакообразующая смесь, эксперимент, вероятностная модель, условная вероятность, модельный оксидный раствор, энергия, матрица

DOI: 10.31857/S0235010620040106

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вязкость неорганических материалов на основе диоксида кремния в жидкой фазе, в частности вязкость чистого  $\text{SiO}_2$  и многокомпонентных оксидных растворов, является объектом пристального фундаментального научного и прикладного технологического интереса [1–6]. Это обусловлено не только широкой

областью применения кварцевых стекол с примесным содержанием различных ингредиентов в оптических и полупроводниковых материалах, но и промышленным получением стекла с заданными свойствами и различного назначения [7–13]. Кроме того, в сравнительно недавний период оксидные растворы на основе природных кремнеземистых горных пород стали активно применяться и в металлургии в качестве теплоизолирующих и шлакообразующих смесей [14–18].

Результатом действия таких смесей является не только снижение прямых тепловых потерь, связанных с излучением и конвекцией с открытой поверхности расплава, но и защита металла от окисления кислородом воздуха, предотвращение от насыщения его водородом и азотом, ассимиляция нежелательных неметаллических включений, образование устойчивого слоя оксидного расплава на границе раздела фаз: “жидкий металл” – “оксидный расплав” [19–21].

Смеси должны обеспечивать образование жидкой оксидной фазы при ее плавлении и оптимальное соотношение между твердым и жидким оксидным раствором. Именно свойства жидкой оксидной фазы определяют, насколько эффективно происходит ее распределение на поверхности металлического расплава при плавлении, насколько сплошным и устойчивым является образующийся слой жидкого оксидного раствора при турбулентном движении металла, и как интенсивно протекает процесс взаимодействия с неметаллическими включениями в жидком металле и огнеупорном материале футеровки. Этим важнейшим физическим свойством жидкого оксидного раствора является его вязкость и закономерности ее изменения в зависимости от температуры и химического состава оксидного раствора. Теоретический расчет вязкости даже для двухкомпонентных оксидных растворов на основе кремнезема весьма сложен и далек до исчерпывающего завершения [22–24]. И, конечно же, сложность существенно возрастает в случае теоретического расчета вязкости многокомпонентного оксидного раствора. Однако существует возможность построения расчетных соотношений для таких растворов на основе данных по концентрационным изменениям вязкости двухкомпонентных оксидных систем  $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$ .

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Предположим, что вязкость оксидного раствора, как функция его химического состава и температуры  $\eta(X, T)$ , представима в виде произведения двух функций:  $\eta(X)$  – вязкости, зависящей только от химического состава и  $\eta(T)$  – вязкости, зависящей только от температуры. Функционально такую зависимость будем искать в виде:

$$\eta(X, T) = \eta(X)\eta(T), \quad (1)$$

где:  $\eta(X)$  – компонента вязкости, зависящая от состава;  $\eta(T)$  – компонента вязкости, зависящая от температуры.

Ниже будет рассмотрена только компонента вязкости  $\eta(X)$ .

Охарактеризуем химический состав изучаемых композиций ионной долей соответствующих катионов, поскольку данная система является раствором с общим анионом. Под ионной долей  $x_i$  подразумеваем отношение числа ионов данного сорта  $n_i$  к общему числу ионов  $\sum_{i=0}^k n_i$  того же знака. При таком выражении концентрации, очевидно, ионная доля анионов кислорода, тождественно равна 1.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}. \quad (2)$$

Поставим во взаимное соответствие вязкости, зависящей от химического состава  $\eta(X)$ , структуру жидкого оксидного раствора, не детализируя составляющие энергии раствора и особенности химических связей между ионами, а рассматривая только элек-

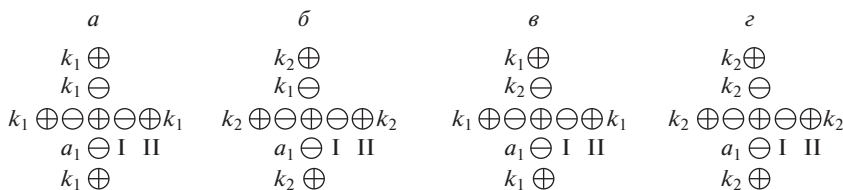


Рис. 1. Конфигурация двухкомпонентного раствора.

тростатическое взаимодействие между ионами. Это упрощенное приближение эквивалентно такому состоянию жидкого оксидного раствора, при котором вокруг любого выбранного иона располагаются преимущественно ионы другого знака.

Предположим далее, что вероятность нахождения любого катиона данного сорта около какого-либо аниона кислорода (или аниона кислорода около любого катиона) одинакова и пропорциональна только концентрации соответствующего катиона, что равносильно допущению, при котором все катионы имеют одинаковый распределенный заряд и эффективный ионный радиус, но отличаются, быть может, каким-либо свойством, например, сортом.

Таким образом, вязкость, зависящая от химического состава  $\eta(X)$  является суперпозицией частичных конфигурационных вязкостей жидкого оксидного раствора, обусловленных взаимным расположением катионов.

Зависимость вязкости  $\eta(X)$  будем искать в виде полинома:

$$\sum_{i=0}^n a_{n-i} x^i, \tag{3}$$

где:  $a_0, \dots, a_n$  – действительные числа,  $a_0 \neq 0$ ;  $n$  – целое число.

Выделим мысленно в объеме жидкого раствора какой-либо катион, например, катион  $k_1$  и пронумеруем его положение I, которое будем считать первым катионным слоем. Вокруг данного катиона образуем анионный слой из четырех анионов кислорода. Положение следующего катионного слоя пронумеруем как положение II. Ограничимся рассмотрением двух катионных слоев. И примем дополнительное ограничение, состоящее в том, что во втором катионном слое располагаются катионы одного сорта.

Тогда возможную конфигурацию двухкомпонентного раствора с общим анионом кислорода, согласно принятым допущениям можно изобразить следующими структурами (рис. 1).

Обозначим вероятности нахождения катиона  $k_1$  двухкомпонентного раствора в положении I как  $p_1^I$ , а в положении II как  $p_1^{II}$ , катиона  $k_2$  в положении I –  $p_2^I$ , в положении II –  $p_2^{II}$ . Значения этих вероятностей будут пропорциональны ионным долям соответствующих катионов. Для схемы а) можно записать:  $p_1^I \sim x_1$ ;  $p_1^{II} \sim x_1$ . Для схемы б):  $p_1^I \sim x_1$ ;  $p_2^{II} \sim x_2$ . Для схемы в):  $p_2^I \sim x_2$ ;  $p_1^{II} \sim x_1$ . Для схемы г):  $p_2^I \sim x_2$ ;  $p_2^{II} \sim x_2$ . Для значений вероятностей того, что катионы двухкомпонентного раствора займут одновременно положения I и II:  $(p_1^I - p_1^{II})$ ,  $(p_1^I - p_2^{II})$ ,  $(p_2^I - p_1^{II})$ ,  $(p_2^I - p_2^{II})$ , будем иметь:  $(p_1^I - p_1^{II}) = q_{11}x_1^2$ ;  $(p_1^I - p_2^{II}) = q_{12}x_1x_2$ ;  $(p_2^I - p_1^{II}) = q_{21}x_2x_1$ ;  $(p_2^I - p_2^{II}) = q_{22}x_2^2$ , где:  $q_{11}$ ,  $q_{12}$ ,  $q_{21}$ ,  $q_{22}$  – неизвестные коэффициенты, зависящие от принятой модели заполнения катионных слоев.

Обозначим далее частичные конфигурационные вязкости двухкомпонентного оксидного раствора для схем, изображенных на рис. 1, через  $\eta_{11}$  — вязкость чистого жидкого  $\text{SiO}_2$ ;  $\eta_{12\text{изб}}$  и  $\eta_{21\text{изб}}$  — избыточные вязкости, связанные с взаимным расположением катионов сорта  $k_1$  и  $k_2$ ;  $\eta_{22}$  — вязкость чистого второго компонента жидкого раствора. И предположим, что характер зависимости указанных вязкостей от ионной доли катионов совпадает с характером зависимости соответствующих вероятностей взаимного расположения катионов. Тогда теоретическая вязкость двухкомпонентного раствора, зависящая только от состава  $\eta_2(X)_{\text{теор}}$ , выразится полиномом второй степени вида:

$$\eta_2(X)_{\text{теор}} = a_0 x_1^2 \eta_{11 \text{ чист}} + (a_1 x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб}} + a_2 x_2 x_1 \eta_{21 \text{ изб}}) + a_3 x_2^2 \eta_{22 \text{ чист}}. \quad (4)$$

Нетрудно увидеть, что количество перекрестных членов, обуславливающих избыточную вязкость, может быть различным (в данном случае их два), и зависит оно от принятой модели заполнения катионами катионных мест.

Влияние взаимного расположения разноразных катионов в жидком оксидном растворе на его вязкость, например, раствора, содержащего два катиона, также может быть различным. Так увеличение концентрации в некоторых пределах, например, второго катиона, может приводить к увеличению вязкости раствора, а может существенно снизить ее, независимо от того будет ли вязкость чистого второго оксида меньше или больше вязкости чистого первого оксида. Поэтому знаки перед перекрестными членами могут быть как положительными, так и отрицательными. Для изучаемых нами составов все компоненты, за исключением растворителя диоксида кремния, снижают вязкость оксидного раствора, и поэтому в расчетах взят знак минус.

Сравнивая выражение (4) с выражением для энергии ионных растворов с общим ионом без учета ближнего порядка [25] (соотношение 1.13 на стр. 10), приходим к заключению, что их структуры весьма близки, однако существенная разница состоит в том, что коэффициент при вязкости чистых оксидов в нашем случае содержит квадрат концентрации. Там же, при выводе соотношения для свободной энергии кислотных силикатных расплавов с учетом полимеризации (соотношение 11.1 на стр. 137) автор вводит дополнительный полуэмпирический перекрестный положительный член, пропорциональный квадрату концентраций, а в дальнейшем и поправочный эмпирический перекрестный член, пропорциональный кубу концентраций.

Из предложенной модели вытекает, что в общем случае избыточные вязкости, соответствующие перекрестным членам вида  $(\eta_{12}, \dots, \eta_{lk})$  и  $(\eta_{21}, \dots, \eta_{k1})$ , не равны друг другу. Но если не учитывать порядок заполнения третьего катионного слоя, то эти вязкости становятся практически одинаковыми. В этом случае выражение для вязкости как функции состава с точностью до постоянной совпадает с выражениями для вязкости, например, бинарных жидких смесей [26] (выражения 10a и 10b на стр. 394). Поэтому можем записать:

$$\eta_2(X)_{\text{теор}} = a_0 x_1^2 \eta_{11 \text{ чист}} - a_{11} x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб}} + a_3 x_2^2 \eta_{22 \text{ чист}}. \quad (5)$$

Интуитивно ясно, что избыточные вязкости  $(\eta_{12}, \dots, \eta_{lk})$  и  $(\eta_{21}, \dots, \eta_{k1})$ , соответствующие перекрестным членам, каким-то образом связаны с экспериментальными значениями вязкости двухкомпонентного оксидного раствора.

Рассмотрим случай, когда оксидный раствор состоит из трех компонентов или, что то же самое, содержит три различных катиона (обозначения остальных катионов второго слоя для краткости, опущены). Возможная конфигурация трехкомпонентного раствора будет выглядеть так, как показано на рис. 2.

Предыдущие рассуждения могут быть распространены на любое число катионов, входящих в состав раствора.

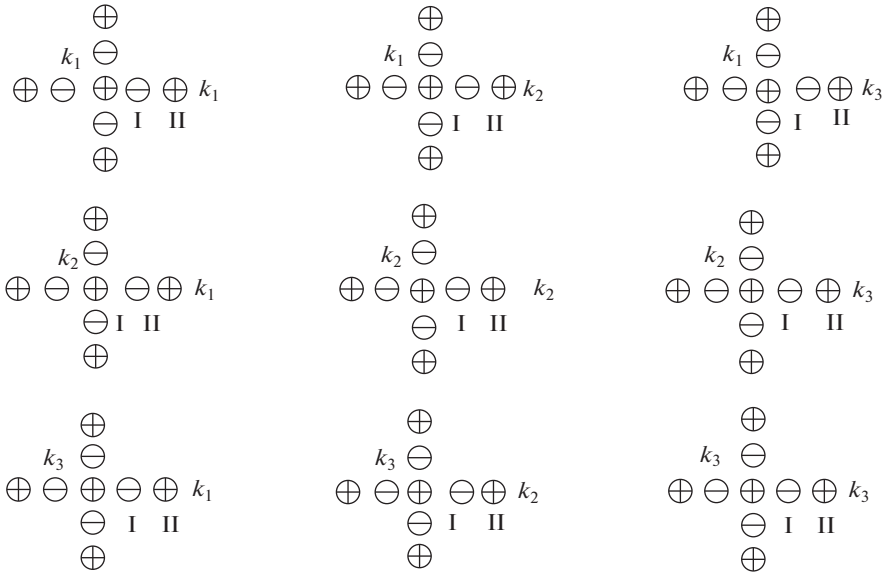


Рис. 2. Конфигурация трехкомпонентного раствора.

Теоретическая вязкость трехкомпонентного раствора  $\eta_{3 \text{ теор}}(X)$ , зависящая от состава, также выразится полиномом второй степени с шестью перекрестными членами, обуславливающими избыточную вязкость раствора:

$$\eta_{3 \text{ теор}}(X) = x_1^2 \eta_{11 \text{ чист}} + x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб}} + x_1 x_3 \eta_{13 \text{ изб}} + x_2 x_1 \eta_{21 \text{ изб}} + x_2^2 \eta_{22 \text{ чист}} + x_2 x_3 \eta_{23 \text{ изб}} + x_3 x_1 \eta_{31 \text{ изб}} + x_3 x_2 \eta_{32 \text{ изб}} + x_3^2 \eta_{33 \text{ чист}}. \quad (6)$$

Учитывая, что  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ , полагая  $\eta_{ij \text{ изб}} = (\eta_{ij \text{ чист}} - \eta_{ij \text{ эксп}})$ ,  $x_i x_j \eta_{ij \text{ изб}} = x_j x_i \eta_{ji \text{ изб}}$ , и полагая далее  $\eta_{22} \ll 1$ ,  $\eta_{33} \ll 1$ ,  $x_2 x_3 \ll 1$ , после некоторых преобразований, приходим к соотношению:

$$\eta_3(X) = a_1 x_1 \eta_{11 \text{ чист}} - \Theta [x_1 x_2 (\eta_{11 \text{ чист}} - \eta_{12 \text{ эксп}}) + x_1 x_3 (\eta_{11 \text{ чист}} - \eta_{13 \text{ эксп}})], \quad (7)$$

где:  $a_1$  и  $\Theta$  – числовые коэффициенты.

Предельные случаи в (7) дают: при  $x_1 = 0$ ,  $\eta_2(X) = 0$ ; при  $x_1 = 1$ ,  $\eta_2(X) = \eta_{11 \text{ чист}}$ .

Нетрудно увидеть, что число возможных конфигураций  $\Omega_k$  в данной модели оксидного раствора, состоящего из  $k$  катионов ( $k \geq 2$ ), выразится:

$$\Omega_k = k^2. \quad (8)$$

Для теоретической вязкости оксидного раствора, состоящего из  $i$  катионов ( $i = 2, \dots, k$ ), в общем виде в матричной форме можно записать:

$$\eta_{i \text{ теор}}(X) = (x_1 \ x_2 \ \dots \ x_k) \begin{pmatrix} x_1 \eta_{11} & x_2 \eta_{12} & \dots & x_k \eta_{1k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1 \eta_{k1} & x_2 \eta_{k2} & \dots & x_k \eta_{kk} \end{pmatrix} = (x_1 x_1 \eta_{11} + x_2 x_1 \eta_{21} + \dots + x_1 x_k \eta_{1k} + x_2 x_k \eta_{2k} + \dots + x_k x_k \eta_{kk}). \quad (9)$$

Проведенные рассуждения позволяют придать ясный физический смысл слагаемым в соотношениях (5), (6) и (9). Так, диагональные элементы  $\eta_{11}, \dots, \eta_{kk}$  можно ин-

терпретировать как вязкости чистых жидких оксидов, составляющих оксидный раствор, а перекрестные члены ( $\eta_{ij}$ ),  $i = 1, \dots, k; j = 1, \dots, k; i \neq j$ , как вязкости вида:

$$\eta_{ij} = \eta_{ii} - \eta_{ij \text{ эксп}} \quad (i = 1, \dots, k; j = i + 1), \quad (10)$$

где:  $\eta_{ii}$  – вязкость  $i$ -го чистого жидкого оксида, например, растворителя ( $ij$ )-го двухкомпонентного оксидного раствора;  $\eta_{ij \text{ эксп}}$  – известная из эксперимента величина вязкости соответствующего двухкомпонентного оксидного раствора.

Обобщая далее полученный результат на жидкий оксидный раствор, содержащий  $k$  катионов, с учетом (9) и (10) получим выражение для вязкости как функции состава в виде многочлена первой степени вида:

$$\eta_k(X) = a_{00}x_1\eta_{11} + \dots + a_{kk}x_k\eta_{kk} - \Theta_1[x_1x_2(\eta_{11} - \eta_{12 \text{ эксп}}) + \dots + x_1x_k(\eta_{11} - \eta_{1k \text{ эксп}}) + x_2x_3(\eta_{22} - \eta_{23 \text{ эксп}}) + \dots + x_2x_k(\eta_{22} - \eta_{2k \text{ эксп}}) + x_{k-1}x_k(\eta_{(k-1)(k-1)} - \eta_{(k-1)k \text{ эксп}})], \quad (11)$$

где:  $a_{00}$ ,  $a_{kk}$ ,  $\Theta_1$  – числовые коэффициенты.

### ВЕРОЯТНОСТНАЯ МОДЕЛЬ

Для оценки неизвестных коэффициентов в (11) построим и рассмотрим следующую возможную вероятностную модель. Пусть имеется катионная смесь, состоящая из  $n$  катионов сорта  $k_1, k_2, \dots, k_j$ . В смеси содержится  $n_1$  катионов сорта  $k_1$ ,  $n_2$  – сорта  $k_2$  и  $n_i$  – сорта  $k_i$ . Из смеси последовательно извлекают случайным образом  $i^2$  групп катионов по  $z$  катионов в каждой группе ( $z = 5$ ). Далее также случайно размещают их по  $i^2$  структурам (катионным местам) согласно принятой модели конфигурации. Количество катионов в катионной смеси соответствует их ионным долям.

Какова вероятность того, что при данных условиях выбора и размещения катионы расположатся по структурам и катионным местам согласно принятой модели?

Согласно вероятностной модели, катионы извлекаются из катионной смеси последовательными группами по пять катионов в каждой, следовательно, вероятности извлечения второй, третьей, и т.д.  $S$ -й группы являются условными вероятностями вида:  $p(A_{12}/A_{11}), \dots, p(A_{1i}/A_{11}, \dots, A_{1(i-1)}), p(A_{21}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}), \dots, p(A_{2j}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}), \dots, p(A_{j1}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}A_{2j} \dots A_{(j-1)1}), \dots, p(A_{jj}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}A_{2j} \dots A_{(j-1)1}A_{j1} \dots A_{j(j-1)})$ . Очевидно, что вероятность извлечения первой выборки совпадает с ее безусловной вероятностью. Выражения для условных вероятностей таких событий примут вид:

$$\begin{aligned} p(A_{12}/A_{11}) &= \frac{C_{(n-z)}^1 \cdot C_{n_2}^{z-1}}{C_{(n-z)}^z}, & p(A_{1j}/A_{11}A_{12} \dots A_{1(j-1)}) &= \frac{C_{(n_1-(z+(j-1)))}^1 \cdot C_{n_j}^{z-1}}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}, \\ p(A_{21}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}) &= \frac{C_{(n_2-(z-1))}^1 \cdot C_{n_1-z-(j-2)}^{z-1}}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}, & p(A_{22}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21}) &= \frac{C_{n_2-5}^z}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}, \\ p(A_{2j}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}) &= \frac{C_{(n_2-(z+(j-1)))}^1 \cdot C_{n_j}^{z-1}}{C_{(n-(j-1) \cdot z)}^z}, & & (12) \\ p(A_{j1}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}A_{2j} \dots A_{(j-1)1}) &= \frac{C_{(n_1-(z+(j-1)))}^{z-1} \cdot C_{n_j}^1}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}, \\ p(A_{jj}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}A_{2j} \dots A_{(j-1)1}A_{j1} \dots A_{j(j-1)}) &= \frac{C_{(n_j-(z+(j-4)))}^z}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}. \end{aligned}$$

**Таблица 1.** Значения ионных долей и условные вероятности порядка извлечения групп катионов из катионной смеси

$k_1$	$k_2$	$x_1$	$x_1x_2$	$p(A_{11})$	$p(A_{12}/A_{11})$	$p(A_{21}/A_{11}A_{12})$	$p(A_{22}/A_{11}A_{12}A_{21})$
Порядок извлечения групп катионов: а) б) в) г) на рис. 1							
50	50	0.5	0.25	0.0280	0.1790	0.1420	0.0370
60	40	0.6	0.24	0.0730	0.0350	0.2220	0.0180
70	30	0.7	0.21	0.1610	0.0310	0.3440	0.0010
80	20	0.8	0.16	0.3190	0.0060	0.4200	0.0000
90	10	0.9	0.09	0.5840	0.0010	0.3410	0.0000
Порядок извлечения групп катионов: б) а) в) г) на рис. 1							
50	50	0.5	0.25	0.1530	0.0430	0.1530	0.0200
60	40	0.6	0.24	0.0730	0.0020	0.2590	0.0100
70	30	0.7	0.21	0.0250	0.1940	0.3760	0.0016
80	20	0.8	0.16	0.0050	0.3890	0.4190	0.0000
90	10	0.9	0.09	0.0003	0.7160	0.2630	0.0000
Порядок извлечения групп катионов: в) а) б) г) на рис. 1							
50	50	0.5	0.25	0.1529	0.0237	0.1977	0.0372
60	40	0.6	0.24	0.2591	0.0659	0.0954	0.0099
70	30	0.7	0.21	0.3654	0.1542	0.0330	0.0016
80	20	0.8	0.16	0.4201	0.3189	0.0063	0.0000
90	10	0.9	0.09	0.3394	0.0073	0.0002	0.0000
Порядок извлечения групп катионов: г) а) б) в) на рис. 1							
50	50	0.5	0.25	0.0281	0.0366	0.1526	0.1697
60	40	0.6	0.24	0.0087	0.0943	0.0655	0.2989
70	30	0.7	0.21	0.0019	0.2089	0.0187	0.4068
80	20	0.8	0.16	0.0002	0.4149	0.0023	0.3859
90	10	0.9	0.09	0.0000	0.7585	0.0000	0.0588

В качестве примера приведем расчет неизвестных коэффициентов для модельной системы из ста катионов, состоящей из катионов  $k_1$  и  $k_2$  для самой простой конфигурации (рис. 1). Необходимо отметить, что в данной модели имеет значение порядок извлечения группы катионов. Всего возможных вариантов порядка извлечения из катионной смеси групп катионов для данной конфигурации – 24. Проведя несложные, но громоздкие вычисления, получим значения соответствующих вероятностей для четырех вариантов порядка извлечения групп катионов. Данные расчета сведены в табл. 1. Расчет для остальных порядков извлечения групп катионов для краткости опущен.

Как следует из данных таблицы, при указанном соотношении катионов  $k_1$  и  $k_2$  наиболее вероятными являются события  $A_{11}$ ,  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ . Из этих данных нас будут интересовать те значения условных вероятностей, которые дают в координатах  $\ln(x_1x_2) - \ln p$  прямые со значением свободного члена  $-\ln q_{ij}$ , дающего максимум  $q_{ij}$ .

Вероятностная модель позволяет вычислить неизвестные коэффициенты  $q_{11}$ ,  $q_{12}$ ,  $q_{21}$ , совпадающие по предположению с коэффициентами  $a_0$  и  $a_{11}$  соотношения (5) и (11) для теоретической вязкости двухкомпонентного раствора. Например, для модельной системы из ста катионов, содержащей 50 катионов сорта  $k_1$  и 50 катионов сорта  $k_2$ , вероятности извлечения из указанной системы пяти катионов сорта  $k_1$  при увеличении ионной доли  $k_1$  от 0.5 до 0.9 увеличивается от 0.028 до 0.584. Эти вероятности вы-

числены как соответствующие отношения  $\frac{C_{50}^5}{C_{100}^5}$  (для равных ионных долей  $k_1$  и  $k_2$ ). Ло-

гарифмируя соотношение  $q_{11}x_1^2$  и строя зависимость  $\ln[(p_1^I - p_1^{II})] = \ln q_{11} + 2\ln x_1$ , на-

ходим, что  $q_{11}$  близок к 1. Аналогичным образом вычислены коэффициенты  $q_{12}$  и  $q_{21}$

для найденных вероятностей  $\frac{C_{(n_1-z)}^1 \cdot C_{n_2}^{z-1}}{C_{(n-z)}^z}$ , и, в конечном счете, коэффициент  $\Theta$  как функция  $q_{ij}$  для соответствующих ионных долей. Приведенные рассуждения могут быть перенесены на многокомпонентные оксидные растворы, содержащие  $i$  катионов. Значения коэффициента  $\Theta$ , вычисленные по предложенной вероятностной модели, оказались лежащими в пределах 1.95–4.95. Для рассматриваемого семикомпонентного оксидного раствора значение коэффициента  $\Theta$ , равное 2.15, дает наилучшее приближение теоретически рассчитанной вязкости к вязкости экспериментальной.

### ПРОВЕРКА ПОЛУЧЕННОГО СООТНОШЕНИЯ

Вязкости многих двухкомпонентных оксидных растворов в жидкой фазе, включая и используемые нами, исследованы и теоретически и экспериментально [27–30]. Но большинство экспериментальных работ относятся к таким интервалам концентрации второго компонента, уровень которых превышает 5 мас. %, что обусловлено сложностью высокотемпературного эксперимента. В нашем же случае мы имеем дело с малыми концентрациями вторых компонентов, такими что, с одной стороны, их концентрации существенно выше примесных, а с другой – составляют менее 5 мас. %. Такие оксидные растворы изучены недостаточно; экспериментальные данные весьма ограничены [31–34].

Экспериментальные данные по двухкомпонентным оксидным растворам обработаны методами выборочной статистики. Верхний предел концентрации второго компонента в экспериментальных данных систем  $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$  ограничивали значениями, соответствующими, где это возможно, доэвтектическим концентрациям. При этом предэкспоненциальный множитель и энергию активации рассматривали как случайные величины  $Y$ , принимающие некоторые значения  $y_i$ , с одной стороны, и ионную долю второго компонента как случайную величину  $X$ , также принимающую некоторые значения  $x_i$ . Установлена корреляционная связь между выборочными значениями  $(x_i, y_i)$ . Для регрессионного анализа использовали четыре различные функции (линейную:  $y = ax + b$ ; показательную:  $y = bx^a$ ; степенную:  $y = ba^x$ ; гиперболическую:  $y = 1/(ax + b)$ ), из которых выбирали функцию, дающую наилучшее приближение. Результаты регрессионного анализа сведены в табл. 2 и представлены графически на рис. 3.

Видно, что предложенные уравнения регрессии дают весьма удовлетворительные приближения. Концентрационные зависимости  $W_{1j} = f(x_j)$  и  $A_{1j} = f(x_j)$  таковы, что их абсолютные значения изменяются (от  $W_{11} = 127000$  кал – для чистого кремнезема, до  $W_{1j}$ , равного 118000, 119000, 100000, 104000, 82000, 85000 кал, и от  $A_{11} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  Пз – для чистого кремнезема до  $A_{1j}$ , равного  $3.1 \cdot 10^{-7}$ ,  $3.4 \cdot 10^{-7}$ ,  $8.0 \cdot 10^{-8}$ ,  $3.7 \cdot 10^{-7}$ ,  $2.9 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-5}$  Пз) для  $x_{j\text{max}}$  по табл. 1, а по характеру изменения – противоположны (увеличение концентрации второго компонента приводит к снижению значений энергии  $W_{1j}$  и увеличению значений  $A_{1j}$ ), для всех двухкомпонентных систем, за исключением системы  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ , для которой значения  $A_{13}$  снижаются, хотя и незначительно. Объяснение этого исключения кроется, по-видимому, в методике измерения, отличающейся от остальных (метод уравновешенного шара) [16]. Сами авторы, опуская об-



Таблица 2. Результаты регрессионного анализа

Система SiO <sub>2</sub> - Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Вид функции		Уравнение регрессии		Выборочный коэфф. корр. r		Дисперсия S <sub>x</sub>	Дисперсия S <sub>y</sub>	
	A <sub>li</sub>	W <sub>li</sub>	A <sub>li</sub>	W <sub>li</sub>	A <sub>li</sub>	W <sub>li</sub>		x <sub>i</sub>	A <sub>li</sub>
SiO <sub>2</sub> - MgO	$y = bx^a$	$y = ax + b$	$\ln(A_{12}) =$ $= 21.53x_2 - 15.81$	$W_{12} =$ $= -205522x_2 +$ $+ 126306$	0.98	-0.99	0.18	$\ln(A_{12})$ 3.87	36121
SiO <sub>2</sub> - CaO	$\ln y =$ $= 1/(ax + b)$	$y =$ $= 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{13}) =$ $= -0.067x_3 -$ $- 0.067$	$1/W_{13} =$ $= 0.0000035x_3 +$ $+ 0.0000078$	-0.96	0.99	0.22	$\ln(A_{13})$ 0.02	39128
SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$y = ax + b$	$y = ax + b$	$A_{14} =$ $= -3.27 \cdot 10^{-7}x_4 +$ $+ 1.35 \cdot 10^{-8}$	$W_{14} =$ $= -143073x_4 +$ $+ 126235$	-0.76	-0.99	0.07	$3.1 \cdot 10^{-8}$	42797
SiO <sub>2</sub> - FeO	$y = bx^a$	$y = ax + b$	$\ln(A_{15}) =$ $= 20.30x_5 - 15.47$	$W_{15} =$ $= -185041x_5 +$ $+ 124289$	0.97	-0.98	0.27	$\ln(A_{15})$ 5.66	50982
SiO <sub>2</sub> - K <sub>2</sub> O	$\ln y =$ $= 1/(ax + b)$	$y =$ $= 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{16}) =$ $= -0.476x_6 -$ $- 0.097$	$1/W_{16} =$ $= 0.000058x_6 +$ $+ 0.000008$	-0.87	0.94	0.10	$1/\ln(A_{16})$ 0.06	$1/W_{16}$ $6.4 \cdot 10^{-6}$
SiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> O	$\ln y =$ $= 1/(ax + b)$	$y =$ $= 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{17}) =$ $= -0.442x_7 - 0.06$	$1/W_{17} =$ $= 0.000061x_7 +$ $+ 0.000008$	-0.99	0.99	0.14	$1/\ln(A_{17})$ 0.06	$1/W_{17}$ $8.8 \cdot 10^{-6}$

суждения тенденции к снижению значений предэкспоненциального множителя, лишь указывают, что величина его меняется незначительно.

Проверку полученного соотношения (11)  $\eta_{6 \text{ расч}}(X)$  провели для измеренной вязкости  $\eta_{\text{изм}}$  шести составов (1–6) оксидных растворов на основе диоксида кремния (более 70% SiO<sub>2</sub>) (вулканических стекол), приведенных в [35] и кремнеземистого состава (7) полевого шпата, приведенного в [36]. Необходимо отметить, что значения вязкости всех составов, за исключением состава 6, получены авторами для низкотемпературной области – до 1450°С. Для состава 6 экспериментальные данные получены вплоть до 1600°С. Поэтому для сравнительного анализа данных выполнена их экстраполяция на высокотемпературную область.

Химические составы стекол и обсидиана даны в табл. 3. В табл. 4 приведены параметры расчета и сравнительные значения вязкостей при двух фиксированных температурах 1798 и 1973 К.

Некоторые параметры расчета и сравнительные значения вязкостей сведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 6, для составов (1–5) значения расчетной и измеренной вязкости отличаются для некоторых точек на два порядка. По-видимому, одним из факторов, обуславливающих такое различие, является экстраполяция имеющихся экспериментальных данных в высокотемпературную область. Наиболее близкие значения экспериментальной и рассчитанной вязкости получены для составов (6 и 7). Здесь экспериментальные данные попадают в температурный диапазон расчетных значений вязкости. Учитывая, что все составы являются сильновязкими жидкостями,

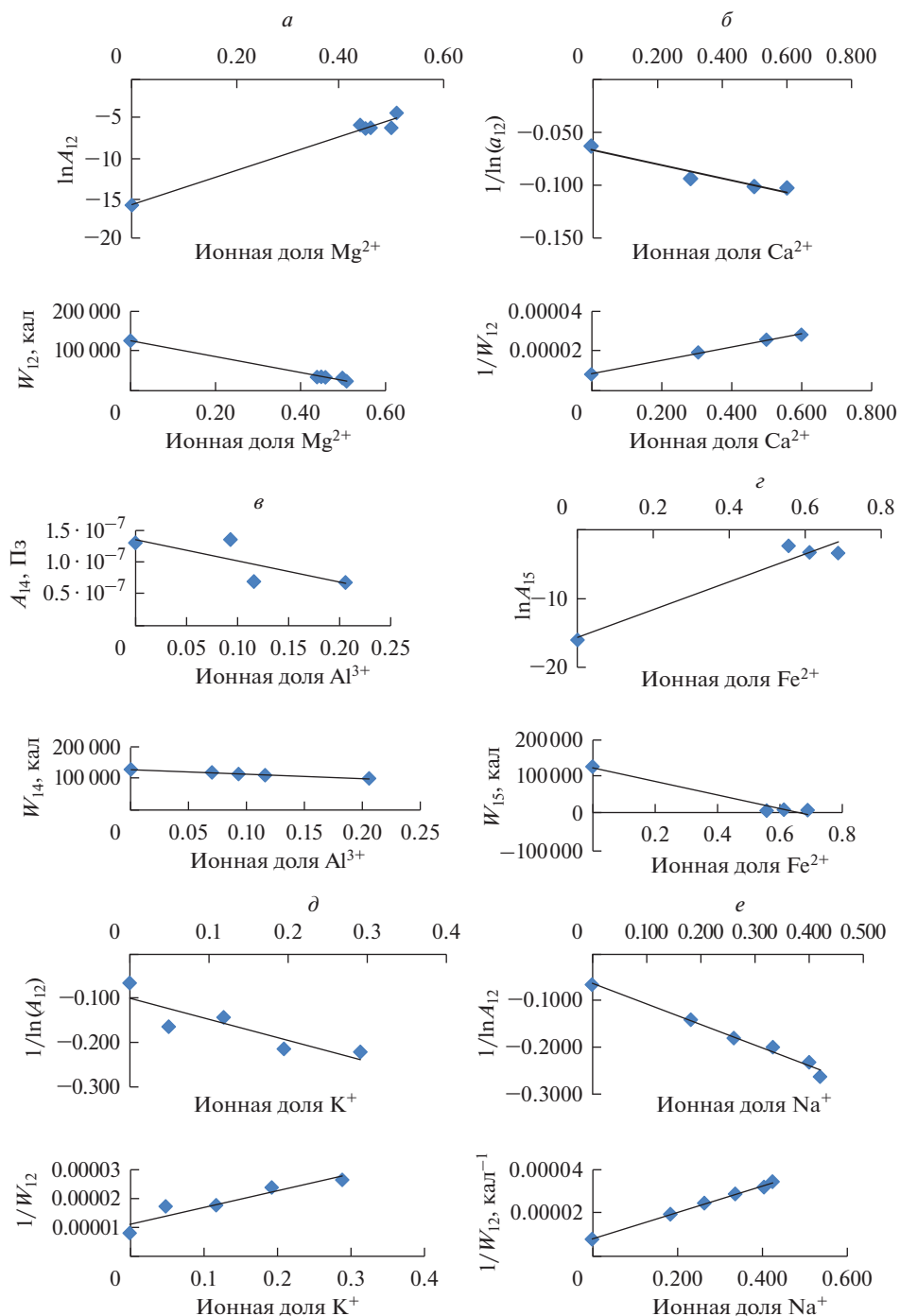


Рис. 3. Зависимости энергии активации вязкого течения и предэкспоненциального множителя от ионной доли второго компонента оксидного раствора. а)  $Mg^{2+}$ ; б)  $Ca^{2+}$ ; в)  $Al^{3+}$ ; г)  $Fe^{2+}$ ; д)  $K^+$ ; е)  $Na^+$ .

**Таблица 3.** Химический состав вулканических стекол и полевого шпата (мас. доля, %)\*

Ингредиент	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	73.50	73.84	75.71	76.02	74.66	74.48	73.2
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.1	0.01	0.15	0.12	0.17	Следы
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.91	12.38	13.57	13.31	14.02	14.02	15.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	0.82	1.19	0.59	0.63	0.71	0.19
FeO	0.50	0.18	0.44	0.14	0.44	0.36	—
CaO	0.84	0.70	1.49	1.35	1.20	1.35	0.5
MgO	0.28	0.43	Следы	0.14	0.18	0.36	Следы
MnO	—	—	Следы	Следы	Следы	—	—
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	7.82	8.62	7.41	8.12	8.31	5.64	10.4
SO <sub>3</sub>	0.13	0.13	—	Следы	Следы	Следы	—
П.п.п	3.64	3.29	0.40	0.19	0.27	3.08	0.5

\* В расчетах не учитывали концентрации TiO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>. Концентрации Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O приняли распределенными поровну. Концентрацию FeO приняли равной сумме концентраций FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 4.** Параметры расчета и значения рассчитанной и измеренной вязкости

№ состава	Ионная доля							$\eta_{\text{Пз, 1798 К}}$ , Пз	$\eta_{\text{б расч (X)}}$ , Пз
	Si <sup>4+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	$\eta_{\text{Пз, 1973 К}}$ , Пз	$\eta_{\text{изм}}$ , Пз
1	0.701	0.004	0.009	0.160	0.012	0.049	0.073	400000000	$3.0 \cdot 10^6$ $3.5 \cdot 10^4$
								170000000	$3.0 \cdot 10^4$ $1.9 \cdot 10^3$
2	0.707	0.006	0.007	0.143	0.008	0.054	0.080	400000000	$8.0 \cdot 10^6$ $3.5 \cdot 10^4$
								170000000	$1.5 \cdot 10^4$ $1.9 \cdot 10^3$
3	0.711	0.000	0.016	0.156	0.014	0.047	0.069	400000000	$1.2 \cdot 10^7$ $5.8 \cdot 10^5$
								170000000	$3.0 \cdot 10^4$ $1.8 \cdot 10^3$
4	0.711	0.002	0.014	0.153	0.006	0.051	0.076	400000000	$1.5 \cdot 10^7$ $2.0 \cdot 10^5$
								170000000	$3.5 \cdot 10^4$ $1.8 \cdot 10^3$
5	0.698	0.003	0.013	0.161	0.009	0.052	0.077	400000000	$1.1 \cdot 10^7$ $1.2 \cdot 10^5$
								170000000	$2.2 \cdot 10^4$ $1.2 \cdot 10^3$
6	0.724	0.005	0.014	0.161	0.009	0.036	0.053	400000000	$1.0 \cdot 10^7$ $3.5 \cdot 10^6$
								170000000	$4.0 \cdot 10^4$ $5.8 \cdot 10^4$
7	0.681	0.000	0.005	0.181	0.002	0.095	0.053	400000000	$1.1 \cdot 10^6$ $8.0 \cdot 10^5$
								170000000	$2.9 \cdot 10^5$ $8.8 \cdot 10^4$

**Таблица 5.** Химический состав модельных оксидных растворов

№	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	65	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
2	67.5	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
3	70.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
4	72.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
5	75.0	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1

**Таблица 6.** Величины параметров  $A_{11}$  и  $W_{11}$  в уравнении (13) и расчетные значения вязкости чистым SiO<sub>2</sub>

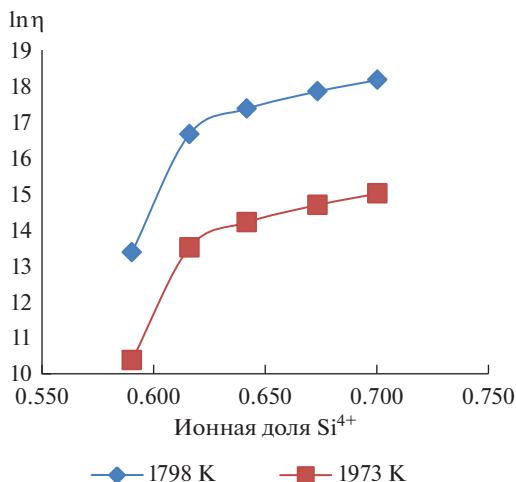
T, К	1798	1823	1848	1873	1898	1923	1948	1973
$A_{11} = 0.00000013$ Пз				$W_{11} = 127000$ кал				
$\eta(T)$ , Пз	404444504	247967281	154055895	96934992	61742341	39790477	25934186	17087455

такое соотношение экспериментальных и рассчитанных вязкостей представляется удовлетворительным.

В заключении приведем результат расчета вязкости модельного оксидного раствора с помощью полученного соотношения. В таком растворе примем начальную концентрацию всех оксидов, за исключением диоксида кремния, одинаковой, составляющей, например, 5%. Далее, будем увеличивать концентрацию диоксида кремния от 65 до 75% (табл. 5).

Результат расчета вязкости приведен на рис. 3.

Как видно из рисунка, зависимость носит явно выраженный экспоненциальный характер. Увеличение концентрации диоксида кремния на 10% (весовых) приводит к увеличению вязкости модельного раствора более чем на два порядка. Такое изменение вязкости находится в удовлетворительном согласии с данными [Безбородов, Леоко (Физика и химия стекла 1980, том 6, № 5)], где увеличение концентрации оксидов щелочных металлов и алюминия приводит к уменьшению вязкости стеклообразного кремнезема на два–три порядка.

**Рис. 4.** Зависимость логарифма вязкости модельного оксидного раствора от ионной доли Si<sup>4+</sup>.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предложенная структурная модель оксидного раствора является, по-видимому, наиболее упрощенной в том смысле, что заполнение очередного катионного слоя ограничено только четырьмя катионами. В более тонком приближении рассмотрение должно быть осуществлено при шестикатионном окружении.

Предложенная вероятностная модель для оценки неизвестных параметров в выражении для вязкости многокомпонентного оксидного раствора позволяет хотя бы приблизительно оценить их значения. Наиболее точной является оценка параметра перед выражением для вязкости чистых компонентов  $\eta_{ii}$ . Это значение оказалось близким к единице. Оценка параметра  $\Theta$  для многокомпонентного раствора представляет собой некоторый интервал значений, зависящий в общем случае от химического состава оксидного раствора, а точнее, от количества разнородных катионов в растворе. Для наиболее точного вида расчетной формулы необходимо прибегать к подбору этого параметра из установленного интервала его значений.

Все изучаемые оксидные композиции представляют собой растворы на основе диоксида кремния (его концентрация более 70%). Очевидно, что и зависимость вязкости этих растворов от состава во многом определена этой особенностью, а именно, величиной и характером температурной зависимости вязкости чистого диоксида кремния.

Исследованию вязкости диоксида кремния в жидкой фазе посвящено большое количество работ и исследований, упомянутых выше.

Так, В.К. Лeko в обзоре [4] отмечает, что результаты измерений вязкости стеклообразного кремнезема у разных авторов, как в области размягчения (низких температур), так и в области расплава, значительно отличаются. Различия в определении вязкости нередко достигают 2.5 порядка величины, а различия в определении энергии активации достигают без малого 2-х раз. Указанный разброс не может быть объяснен только ошибками эксперимента или неверно использованными методиками. Наиболее вероятной причиной, как и утверждает автор, следует считать влияние примесей, в том числе радикальных групп  $\text{OH}^-$  в кварцевом стекле и режимов его наплавки и термообработки. Поэтому, говоря о вязкости чистого оксида кремния, мы имеем в виду вязкость оксида, содержащего примеси. Полный и однозначный учет влияния примесей в кварцевом стекле, принятом для расчетов, по-видимому, крайне затруднен. Еще более сложная ситуация возникает при использовании экспериментальных данных по вязкости двухкомпонентных оксидных систем, где зачастую отсутствуют сведения о примесях в исходных оксидах. Одним из способов, позволяющих преодолеть указанную сложность, является приведение значений вязкости двухкомпонентных систем к вязкости чистого кварцевого стекла, выбранного в качестве базового. Этот способ реализован в нашей работе. Критериями выбора экспериментальных данных по вязкости базового кварцевого стекла явились температурный интервал измерений, контролируемое количество примесей, методика измерений, близость результатов, полученных разными исследователями. Анализ опубликованных данных показывает, что зависимость вязкости от температуры “чистой”  $\text{SiO}_2$  в интервале 1700–2200°C удовлетворительно описывает соотношение:

$$\eta_{11} = A_{11} e^{\frac{W_{11}}{RT}}. \quad (13)$$

В качестве базовых значений вязкости “чистого” кварцевого стекла приняты данные работы [16], в которой произведены измерения вязкости газоплавленного кварцевого стекла из волинского кварца. И далее исследована вязкость растворов на его основе, содержащих 6, 8, 10 и 18 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Концентрация второго компонента, а именно,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изменяется примерно в тех же пределах, что и исследуемые нами растворы. Результаты этой работы находятся в удовлетворительном согласии с данными работы [34].

Для температурного интервала 1525–1700°С значения параметров  $A_{11}$  и  $W_{11}$  соотношения (10) и расчетные значения вязкости  $\text{SiO}_2$   $\eta_{11}$  сведены в табл. 6.

Правильный расчет энергии  $W_{ij}$  и предэкспоненциального множителя  $A_{ij}$  в зависимости от концентрации второго компонента  $W_{ij} = f(x_j)$  и  $A_{ij} = f(x_j)$  представляет собой сложную задачу и не является целью данной работы. Однако провести ее оценку вполне возможно, используя данные по температурным и концентрационным зависимостям вязкости соответствующих двухкомпонентных оксидных систем и данные по температурной зависимости вязкости чистого диоксида кремния, принятой за базовую.

Здесь мы сталкиваемся с необходимостью проведения экстраполяции имеющихся экспериментальных данных не только на интересующие нас концентрации растворенных оксидов, но и на чистый  $\text{SiO}_2$ . Необходимо заметить, что такая экстраполяция корректна в том случае, когда установлена зависимость от концентрации и предэкспоненциального множителя  $A_{ij}$  и энергии активации  $W_{ij}$  в соотношении (13). Указанная зависимость установлена в данной работе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развито представление о конфигурации жидкого оксидного раствора в приближении четырехкатионного окружения общего иона кислорода. Выдвинуто предположение о том, что концентрационное изменение вязкости оксидного раствора связано с вероятностью расположения катионов друг относительно друга. В указанном приближении получено расчетное соотношение для вязкости многокомпонентного оксидного раствора как функции вязкости соответствующих двухкомпонентных оксидных растворов. Предложена упрощенная вероятностная модель взаимного расположения катионов, позволяющая рассчитать числовые коэффициенты в уравнении зависимости вязкости от ионных долей катионов. Получены регрессионные уравнения, связывающие изменение предэкспоненциального множителя и энергии активации вязкого течения от ионных долей катионов, составляющих оксидный раствор.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мюллер Р.Л. Валентная теория вязкости и текучести в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ // Журн. прикл. химии. 1955. **28**. № 10. С. 1077–1082.
2. Немилов С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование // Физ. и хим. стекла. 1978. **4**. № 2. С. 129–148.
3. Немилов С.В. Вязкое течение стекол в связи с их структурой. Применение теории скоростей процессов // Физ. и хим. стекла. 1992. **18**. № 1. С. 3–44.
4. Леко В.К. Вязкость кварцевых стекол // Физ. и хим. стекла. 1979. **5**. № 3. С. 258–278.
5. Мазурин О.В., Клюев В.П., Леко В.К., Мещерякова Е.В. Исследование температурной зависимости вязкости оконного и кварцевых стекол в интервале  $\sim 10^{13}$ – $10^{16}$  Пуаз при равномерном охлаждении // Физ. и хим. стекла. 1975. **1**. № 4. С. 371–373.
6. Филипович В.Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и ее применение к кварцевому стеклу // Физ. и хим. стекла. 1975. **1**. № 3. С. 256–264.
7. Леко В.К. Совместное влияние примесей оксидов щелочных металлов и алюминия на вязкость стеклообразного кремнезема // Физ. и хим. стекла. 1980. **6**. № 5. С. 553–557.
8. Гусакова Н.К., Леко В.К., Мещерякова Е.В., Лебедева Р.Б. Исследование вязкости различных кварцевых стекол в широком диапазоне температур // Неорганические материалы. 1974. **10**. № 2. С. 338–340.
9. Леко В.К., Гусакова Н.К. Особенности вязкого течения паросинтетических кварцевых стекол // Физ. и хим. стекла. 1977. **3**. № 3. С. 226–231.
10. Кузаков А.С., Зимин М.Д., Иванов А.А., Секретарев Е.А., Мартынович Е.Ф. Стохастическая модель наноразмерного кластера состава дымчатого кварца // Физ. и хим. стекла. 2016. **42**. № 5. С. 636–640.

11. Голубков В.В., Онущенко П.А. О структуре среднего порядка в стеклообразном  $\text{SiO}_2$  // Физ. и хим. стекла. 2012. **38**. № 6. С. 797–801.
12. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б. Температурная зависимость вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // Физ. и хим. стекла. 2016. **42**. № 2. С. 191–199.
13. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Машанов А.А., Сандитов Б.Д. Температурная зависимость энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // Физ. и хим. стекла. 2012. **38**. № 4. С. 492–501.
14. Дюльдина Э.В., Селиванов В.Н., Лозовский Е.П., Истомина С.А., Рябов В.В., Ченцов В.П. Физико-химические свойства расплавов шлакообразующих смесей, используемых при непрерывной разливке стали // Расплавы. 2009. № 6. С. 3–10.
15. Капитанов В.А., Куклев А.В., Полозов Е.Г. Исследование теплоизоляционных свойств шлаковых смесей для промежуточного ковша // Сталь. 2009. № 1. С. 28–31.
16. Шабловский В.А., Климов Ю.В., Онищенко Н.Ф. Специализированные смеси для сифонной разливки стали // Сталь. 2009. № 6. С. 21–24.
17. Топтыгин А.М., Полозов Е.Г., Айзин Ю.М. Совершенствование защитных шлакообразующих смесей для промежуточных ковшей МНЛЗ // Сталь. 2007. № 3. С. 20–24.
18. Вильданов С.К. Разработка и внедрение теплоизолирующих и шлакообразующих материалов серии “Изотерм-1600” // Сталь. 2018. № 9. С. 17–22.
19. Вильданов С.К., Лиходиевский А.В., Пыриков А.Н. Разработка и внедрение энергосберегающих материалов для разливки стали // Новые огнеупоры. 2011. № 8. С. 3–6.
20. Вильданов С.К., Лиходиевский А.В. Пат. 2334587 РФ, МПК Теплоизолирующая и защитная смесь для зеркала металла в промежуточном ковше МНЛЗ. Оpubл. 27.09.2008. Бюл. № 27.
21. Вильданов С.К., Лиходиевский А.В. Пат. 2410190 РФ, МПК Способ теплоизоляции металла и шлака при разливке стали в изложницы. Оpubл. 27.01.2011. Бюл. № 3.
22. Ермолаева Е.В., Гузенко Г.Ф., Мираксян М.М. Определение вязкости шпинелидных расплавов при температурах до  $2500^\circ\text{C}$ . // Журнал Прикладной Химии. 1965. № 8. С. 1725–1731.
23. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Сангадиев С.Ш. Конфигурационно-активационная теория вязкого течения сильновязких жидкостей // Вестник Бурятского Государственного университета. Химия. Физика. 2016. № 1. С. 60–69.
24. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Мантатов В.В. Модель возбужденного состояния и дырочная теория жидкостей и стекол // Вестник Бурятского Государственного университета. Физика. 2011. № 3. С. 144–159.
25. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. “Металлургиздат”. Свердловское отделение. 1955.
26. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. АН СССР. 1945.
27. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Однокомпонентные и двухкомпонентные окисные системы. Л.: Наука, Ленинградское отделение. 1980.
28. By Bockris J.O.M., Mackenzie J.D., Kitchener J.A. Viscous flow in silica and binary liquid silicates // Trans. Faraday Soc., 1955. **51**. P. 1734–1748.
29. Sumiyoshi Y., Noda T. Viscosity of sintetic mica melts // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. 1962. **65**. № 2. P. 150–154.
30. Hofmaier G., Urbain G. The viscosity of pure silica // Sci.Ceram. 1968. **4**. P. 25–32.
31. Bacon J.F., Kasapis A., Wholley J. Viscosity and density of molten silica and high silica content glasses // Phis. Chem. Glasses. 1960. **1**. № 3. P. 90–98.
32. Bruckner R. Properties and structure of vitreous silica // J. Non-Crystalline Solid. 1970. **5**. № 2–3. P. 123–216.
33. Асланова М.С., Чернов В.А., Кулаков Л.Ф. Исследование вязкости и кристаллизационных свойств кварцевого стекла с добавками окиси алюминия // Стекло и керамика. 1974. № 6. С. 19–21.
34. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxations properties in glass-forming liquids // J. Chem. Phys. 1965. **43**. № 1. P. 139–146.
35. Rossin R., Bersan J., Urbain G. Viscosity de la silica fondus et de laitiers liquiedus appartenant au systeme  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  // C. R. Acad. Sci. Paris. 1964. **258**. № 2. P. 562–564.
36. Варужанян А.А. Исследование вязкости кислых вулканических водосодержащих стекол в интервале температур размягчения под давлением водяных паров. Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла. М.: Наука. 1969.
37. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол. Издательство “Наука и техника”. Минск. 1975.

**CALCULATION OF VISCOSITY OF MULTICOMPONENT OXIDE SOLUTIONS  
BASED ON SiO<sub>2</sub> WITH USING DATA ON VISCOSITY  
OF TWO-COMPONENT SiO<sub>2</sub>–Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> SYSTEMS IN THE INTERVAL  
OF SiO<sub>2</sub> CONCENTRATIONS FROM 65 TO 75%**

S. K. Vildanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>LLC “OgneuporTradeGroup”, Moscow, Russia

<sup>2</sup>National research technological University “MISIS” (NRTU MISIS), Moscow, Russia

We obtained the ratio for calculating the viscosity of multicomponent oxide solution based on SiO<sub>2</sub> depending on the ionic fractions of cations that make up the oxide solution. This allows us to predict the concentration change in viscosity and to calculate its value using data on the viscosity of liquid solutions of two-component systems SiO<sub>2</sub>–Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> in the concentration range of silicon dioxide 65–75 weight % for fixed temperatures. The conclusion of the ratio is based on the idea of an oxide solution as a superposition of elementary structures of the arrangement of cations relative to each other. Moreover, cations of the same sort are located around the oxygen anion. The cationic sites are filled in such a way that four cations of the same sort are located around the oxygen anion. The accepted model assumes that all cations have the same dimensions and the same charge, but differ only in grade. The resulting calculation formula is a polynomial. To find unknown coefficients in the equation for viscosity as a function of composition, a probabilistic model is proposed that takes into account the order of extraction of cations from the cationic mixture under the assumption that the nature of the change in viscosity as a function of composition is similar to the probability of extracting a certain set of cations from a cationic mixture. For the activation viscosity model, regression relations are obtained for the dependence of the activation energy of the viscous flow and the preexponential factor on the ionic fraction of the second component of the SiO<sub>2</sub>–Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> systems. Comparative calculations of viscosity values are carried out using the calculation formula with experimental data on the viscosity of multicomponent oxide silicate melts. The results of the comparative analysis showed a satisfactory agreement between the calculated viscosity values and experimental data.

*Keywords:* viscosity, oxide solution, oxide melt, cationic mixture, metal, heat-insulating slag-forming mixture, experiment, probabilistic model, conditional probability, model oxide solution, energy, matrix

## REFERENCES

1. Myuller R.L. Valentnaya teoriya vyzkostki i tekuchesti v kriticheskoj oblasti temperatur dlya tugoplavkih stekloobrazuyushchih veshchestv [The valence theory of viscosity and fluidity in the critical temperature region for refractory glass-forming substances] // Zhurn. prikl. himii. 1955. **28**. № 10. P. 1077–1082. (In Russian).
2. Nemilov S.V. Valentno-konfiguracionnaya teoriya vyzkogo techeniya pereohlazhdennyh stekloobrazuyushchih zhidkostej i ee eksperimental'noe obosnovanie [Valence-configuration theory of the viscous flow of supercooled glass-forming liquids and its experimental justification] // Fiz. i him. stekla. 1978. **4**. № 2. P. 129–148. (In Russian).
3. Nemilov S.V. Vyzkoe techenie stekol v svyazi s ih strukturaj. Primenenie teorii skorostej processov [Viscous flow of glasses due to their structure. Application of the theory of process speeds] // Fiz. i him. stekla. 1992. **18**. № 1. P. 3–44. (In Russian).
4. Leko V.K. Vyzkost' kvarcevyh stekol [The viscosity of quartz glasses] // Fiz. i him. stekla. 1979. **5**. № 3. P. 258–278. (In Russian).
5. Mazurin O.V., Klyuev V.P., Leko V.K., Meshcheryakova E.V. Issledovanie temperaturnoj zavisimosti vyzkostki okonnogo i kvarcevyh stekol v intervale ~1013–1016 Puaz pri ravnomernom ohlazhdenii [Investigation of the temperature dependence of the viscosity of window and quartz glasses in the range of ~1013–1016 Poise with uniform cooling] // Fiz. i him. stekla. 1975. **1**. № 4. P. 371–373. (In Russian).
6. Filipovich V.N. Vakansionno-diffuzionnaya teoriya vyzkostki stekol i eyo primenenie k kvarcevomu steklu [Vacancy-diffusion theory of the viscosity of glasses and its application to quartz glass] // Fiz. i him. stekla. 1975. **1**. № 3. P. 256–264. (In Russian).



7. Leko V.K. Sovmestnoe vliyanie primesej oksidov shchelochnykh metallov i al'yuminiya na vyazkost' stekloobraznogo kremnezyoma [The combined effect of impurities of alkali metal and aluminum oxides on the viscosity of glassy silica] // Fiz. i him. stekla. 1980. 6. № 5. P. 553–557. (In Russian).
8. Gusakova N.K., Leko V.K., Meshcheryakova E.V., Lebedeva R.B. Issledovanie vyazkosti razlichnykh kvarcevykh stekol v shirokom diapazone temperature [The study of the viscosity of various quartz glasses in a wide temperature range] // Neorganicheskie materialy. 1974. 10. № 2. P. 338–340. (In Russian).
9. Leko V.K., Gusakova N.K. Osobennosti vyazkogo techeniya parosinteticheskikh kvarcevykh stekol [Features of the viscous flow of vapor-synthetic quartz glasses] // Fiz. i him. stekla. 1977. 3. № 3. P. 226–231. (In Russian).
10. Kuzakov A.S., Zimin M.D., Ivanov A.A., Sekretarev E.A., Martynovich E.F. Stokhasticheskaya model' nanorazmernogo klastera sostava dymchatogo kvarca [A stochastic model of a nanoscale cluster of smoky quartz composition] // Fiz. i him. stekla. 2016. 42. № 5. P. 636–640. (In Russian).
11. Golubkov V.V., Onushchenko P.A. O strukture srednego por'yadka v stekloobraznom SiO<sub>2</sub> [On the medium-order structure in glassy SiO<sub>2</sub>] // Fiz. i him. stekla. 2012. 38. № 6. P. 797–801. (In Russian).
12. Sanditov D.S., Munkueva S.B. Temperaturnaya zavisimost' vyazkogo techeniya stekloobrazuyushchih rasplavov v shirokom intervale temperature [The temperature dependence of the viscous flow of glass-forming melts in a wide temperature range] // Fiz. i him. stekla. 2016. 42. № 2. P. 191–199. (In Russian).
13. Sanditov D.S., Munkueva S.B., Mashanov A.A., Sanditov B.D. Temperaturnaya zavisimost' energii aktivatsii vyazkogo techeniya stekloobrazuyushchih rasplavov v shirokom intervale temperature [The temperature dependence of the activation energy of the viscous flow of glass-forming melts in a wide temperature range] // Fiz. i him. stekla. 2012. 38. № 4. P. 492–501. (In Russian).
14. Dyul'dina E.V., Selivanov V.N., Lozovskij E.P., Istomin S.A., Ryabov V.V., Chencov V.P. Fiziko-himicheskie svoystva rasplavov shlakoobrazuyushchih smesey, ispol'zuemykh pri nepreryvnoy razlivke stali [Physicochemical properties of melts of slag-forming mixtures used in continuous casting of steel] // Rasplavy. 2009. № 6. P. 3–10. (In Russian).
15. Kapitanov V.A., Kuklev A.V., Polozov E.G. Issledovanie teploizolyatsionnykh svoystv shlakovykh smesey dlya promezhutochnogo kovsha [Investigation of the insulating properties of slag mixtures for the tundish] // Stal'. 2009. № 1. P. 28–31. (In Russian).
16. Shablovskij V.A., Klimov Yu.V., Onishchenko N.F. Specializirovannyye smesi dlya sifonnoy razlivki stali [Specialized mixtures for siphon casting of steel] // Stal'. 2009. № 6. P. 21–24. (In Russian).
17. Toptygin A.M., Polozov E.G., Ajzin Yu.M. Sovershenstvovanie zashchitnykh shlakoobrazuyushchih smesey dlya promezhutochnykh kovshey MNLZ [Improvement of protective slag-forming mixtures for intermediate ladles MNLZ] // Stal'. 2007. № 3. P. 20–24. (In Russian).
18. Vil'danov S.K. Razrabotka i vnedrenie teploizoliruyushchih i shlakoobrazuyushchih materialov serii "Izoterm-1600" [Development and implementation of heat-insulating and slag-forming materials of the "Izoterm-1600" series] // Stal'. 2018. № 9. P. 17–22. (In Russian).
19. Vil'danov S.K., Lihodievskij A.V., Pyrikov A.N. Razrabotka i vnedrenie energosberegayushchih materialov dlya razlivki stali [Development and implementation of energy-saving materials for steel casting] // Novye ognepory. 2011. № 8. P. 3–6. (In Russian).
20. Vildanov S.K., Likhodievskiy A.V. Pat. 2334587 RF, MPK Teploizoliruyushchaya i zashchitnaya smes' dlya zerkala metalla v promezhutochnom kovshe MNLZ [IPC Heat-insulating and protective mixture for a metal mirror in the CCM ladle]. Publ. 27.09.2008. Bull. № 27. (In Russian).
21. Vildanov S.K., Likhodievskiy A.V. Pat. 2410190 RF, MPK Sposob teploizolyatsii metalla i shlaka pri razlivke stali v izlozhnitsy [IPC Method of thermal insulation of metal and slag during casting of steel into molds]. Publ. 27.01.2011. Bull. № 3. (In Russian).
22. Ermolaeva E.V., Guzenko G.F., Mirak"yan M.M. Opredelenie vyazkosti shpinelidnykh rasplavov pri temperaturah do 2500°C [Determination of the viscosity of spinel melts at temperatures up to 2500°C] // Zhurnal Prikladnoy Himii. 1965. № 8. P. 1725–1731. (In Russian).
23. Sanditov D.S., Munkueva S.B., Sangadiev S.Sh. Konfiguratsionno-aktivatsionnaya teoriya vyazkogo techeniya sil'novyazkikh zhidkostey [Configuration-activation theory of the viscous flow of highly viscous fluids] // Vestnik Buryatskogo Gosudarstvennogo universiteta. Himiya. Fizika. 2016. № 1. P. 60–69. (In Russian).
24. Sanditov D.S., Sangadiev S.Sh., Mantatov V.V. Model' vobuzhdenennogo sostoyaniya i dyrochnaya teoriya zhidkostey i stekol [Excited state model and hole theory of liquids and glasses] // Vestnik Buryatskogo Gosudarstvennogo universiteta. Fizika. 2011. № 3. P. 144–159. (In Russian).
25. Kozheurov V.A. Termodinamika metallurgicheskikh shlakov [Thermodynamics of metallurgical slag]. "Metallurgizdat". Sverdlovskoe otdelenie. 1955. (In Russian).
26. Frenkel' Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostey [Kinetic theory of liquids]. AN SSSR. 1945. (In Russian).

27. Mazurin O.V., Strel'cina M.V., Shvajko-Shvajkovskaya T.P. Svoystva stekol i stekloobrazuyushchih rasplavov. Spravochnik. Odnokomponentnye i dvuhkomponentnye okisnye sistemy [Properties of glasses and glass-forming melts. Directory. One-component and two-component oxide systems]. L.: Nauka, Leningradskoe otdelenie. 1980. (In Russian).
28. By Bockris J.O.M., Mackenzie J.D., Kitchener J.A. Viscous flow in silica and binary liquid silicates // Trans. Faraday Soc., 1955. **51**. P. 1734–1748.
29. Sumiyoshi Y., Noda T. Viscosity of sintetic mica melts // Journ. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. 1962. **65**. № 2. P. 150–154.
30. Hofmaier G., Urbain G. The viscosity of pure silica // Sci. Ceram. 1968. **4**. P. 25–32.
31. Bacon J.F., Kasapis A., Wholley J. Viscosity and density of molten silica and high silica content glasses // Phis. Chem. Glasses. 1960. **1**. № 3. P. 90–98.
32. Bruckner R. Properties and structure of vitreous silica // J. Non-Cristalline Solid. 1970. **5**. № 2–3. P. 123–216.
33. Aslanova M.S., Chernov V.A., Kulakov L.F. Issledovanie vyazkosti i kristallizacionnyh svoystv kvarceвого stekla s dobavkami okisi alyuminiya [Investigation of the viscosity and crystallization properties of quartz glass with aluminum oxide additives] // Steklo i keramika. 1974. № 6. P. 19–21. (In Russian).
34. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxations properties in glass-forming liquids // J. Chem. Phys. 1965. **43**. № 1. P. 139–146.
35. Rossin R., Bersan J., Urbain G. Viscosity de la silica foundus et de laitiers liquiedus appartenant au systeme  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  // C. R. Acad. Sci. Paris. 1964. **258**. № 2. P. 562–564.
36. Varuzhanyan A.A. Issledovanie vyazkosti kislyh vulkanicheskikh vodosoderzhashchih stekol v intervale temperatur razmyagcheniya pod davleniem vodyanyh parov. Zakonomernosti formirovaniya i razmeshcheniya mestorozhdenij vulkanicheskogo stekla [Investigation of the viscosity of acidic volcanic water-containing glasses in the range of softening temperatures under pressure of water vapor. Patterns of formation and placement of deposits of volcanic glass]. M.: Nauka. 1969. P. 160–169. (In Russian).
37. Bezborodov M.A. Vyazkost' silikatnyh stekol [The viscosity of silicate glasses]. Publishing House "Nauka i tekhnika". Minsk. 1975. (In Russian).