

УДК 691 : 539 . 215

## УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

Хархардин А.Н., Топчиев А.И.

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

**Приводится вывод уравнений для расчета координационного числа в неупорядоченных конденсированных системах: в зернистых материалах, в композитах с твердой монодисперсной фазой, в жидких металлах и при критическом состоянии вещества. В выводах этих уравнений используется основной их топологический параметр – средняя плотность упаковки структурных элементов дискретности. Знание координационного числа элементов дискретности неупорядоченных систем необходимо для определения многих их свойств: физических, механических, реологических и др., совокупность которых вытекает из их топологических состояний: твердого, псевдотвердого, жидкого, псевдожидкого и критического.**

Геометрия ближайшего окружения частиц зернистых (дисперсных) материалов и плотность их упаковки определяют топологию неупорядоченных систем. В композиционных материалах в результате действия сил поверхностного натяжения между жидкой и твердой дисперсной фазой плотность упаковки ее частиц становится больше, чем в сухом дисперсном слое. Изменение плотности упаковки атомов при плавлении кристаллических веществ, например, металлов зависит кроме всего прочего от коэффициента компактности их кристаллической решетки. Если он меньше, чем плотность случайной (произвольной) упаковки невзаимодействующих твердых шаров ( $\eta=0,6403$ ), то плотность упаковки атомов в жидкой фазе возрастает. Если он больше этой величины, как для большинства металлов, то плотность упаковки атомов, например, в жидких металлах зависит от температуры, межатомного взаимодействия, наличия жидкого полиморфизма или способности их к кластерообразованию. Число ближайшего окружения частицы в дискретной системе называется координационным числом. Структурная топология определяет координацию этих частиц в трехмерном пространстве координационным числом и плотностью их упаковки в системе. Структурная топология неупорядоченных систем – это наука о составе, уровнях организации структур топологического беспорядка и свойствах систем, наделенных дискретностью. Дискретность неупорядоченных систем может проявляться как на микроуровне в виде атомов, молекул и их ассоциаций, флуктуаций плотности, кластеров, магнитных доменов и пр., так и на макроуровне в виде флокул, агрегаций, блоков, высокоплотных образований и пр. Так, при измельчении зернистого материала возрастает электростатическое взаимодействие час-

тиц, изменяется структура дисперсного слоя в результате уменьшения плотности их упаковки и координационного числа, вплоть до критического состояния, когда наступает сухое агрегирование микрочастиц. При дальнейшем их измельчении проявляются аномальные физические – структурные, магнитные и электрические свойства. Введение большого количества таких наполнителей в композиты и их переработка в изделия затрудняется. Следовательно, на этой стадии измельчения изменяется уровень организации структуры как твердой дисперсной фазы в слое, так и в наполненных композитах. Знание координационного числа в зернистом слое, твердой дисперсной фазы в композитах, в жидкостях требуется в теории композиционных материалов с электропроводящим дисперсным наполнителем, в теории жидкости и в практике металлургических процессов для расчета вязкости и термодинамических характеристик жидких металлов. Метод определения координационного числа по “радиальной функции распределения плотности” [1] – трудоемкий и показывает наибольшее его значение в первом максимуме этой кривой, который может соответствовать локальным скоплениям атомов, кластерным или плотным жидким полиморфным образованиям.

Наш приближенный метод основан на использовании рекуррентного уравнения для фазовых, топологических переходов вещества, полученного при математическом описании аэро- и гидродинамики зернистого слоя в точках псевдооживления – кипения в зависимости от порозности неподвижного слоя. Это уравнение имеет вид [2]:

$$h = h_1 \left[ 1 - \frac{1}{3 \ln(2K)} \right] = h_1 \left\{ 1 - \frac{1}{3 \ln \left[ 2000(\sqrt{3}-1)^9 \cdot h_1^5 \right]} \right\}, \quad (1)$$

где  $\eta_1, \eta$  – плотность упаковки частиц в псевдофазах, вблизи (до и после) топологического перехода,  $K$  – гидродинамический параметр проницаемости слоя, так называемая “константа” Козени – Кармана:  $K = 1000(\sqrt{3}-1)^9 \cdot \eta_1^5 = 60,377\eta_1^5$ .

Покажем, что знаменатель в скобках выражения (1) представляет собой координационное число для невзаимодействующих частиц со случайной упаковкой в слое. Преобразуем уравнение (1) для точки ФТП типа “жидкость – газ”, “твердая дисперсная фаза – газ”, “псевдожидкая фаза – газ” при критическом состоянии вещества к виду:

$$V - V_1 = V/3 \ln(2K),$$

где  $V, V_1$  – объем менее плотной и более плотной фазы в точке ФТП.

Подставляя правую часть этого выражения в уравнение Менделеева–Клапейрона–Клаузиуса, получим:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{3q \ln(2K)}{TV},$$

где  $T, q$  – температура и скрытая теплота ФТП.

Преобразуем это выражение к виду полагая, что для псевдооживленного слоя невзаимодействующих частиц в точке ФТП (в точке псевдооживления – кипения слоя) выполняется равенство идеальных газов  $PV=RT$ , где параметры  $P$  и  $V$  могут быть определены давлением псевдооживляющего агента и объемом псевдооживленного слоя:

$$\frac{dP}{P} = \frac{3q \ln(2K)}{RT^2} \cdot dT$$

Интегрирование этого выражения в предположении, что скрытая теплота фазотопологического перехода  $q$  не зависит от температуры, дает:

$$\ln P = -3q \ln(2K)/RT \pm c$$

Преобразуем это выражение к виду:

$$\left( \frac{RT}{PV} \right) \ln P = -\frac{3q \cdot \ln(2K)}{PV} \pm \frac{cRT}{PV}$$

Выражение в скобках левой части этого равенства примем за коэффициент  $Z$  для конденсированной фазы (псевдотвердой, жидкой и псевдожидкой), а при критическом состоянии вещества он представляет собой критический коэффициент, равный по величине координационному числу атомов в плотной фазе флуктуаций плотности (в псевдожидкой фазе)  $Z_C = RT_C/P_C V_C$ . Следовательно коэффици-

ент  $Z$  в точке ФТП представляет собой координационное число атомов (частиц) в псевдоконденсированной фазе, где  $RT \neq PV$ , тогда как в псевдооживленной системе невзаимодействующих частиц  $RT=PV$ . В результате принятых соображений, получим:

$$ZPV \ln P = -3q \ln(2K) \pm cRT$$

либо:

$$ZRT \ln P = -3q \ln(2K) \pm cRT \quad (2)$$

Пологая, что  $q = \pm RT \ln P$  и пренебрегая постоянной интегрирования ( $c=0$ ) для невзаимодействующих частиц монодисперсного слоя и элементов структуры конденсированной фазы, получим:

$$Z = 3 \ln(120,754 \cdot \eta_1^5), \quad (3)$$

где  $\eta_1$  – плотность упаковки элементов структуры в более плотной фазе в точке ФТП.

Из этого уравнения при  $\eta_1 \geq 0,4098$   $Z \geq 1$ , что указывает на невозможность существования в природе жидкой конденсированной фазы с плотностью упаковки  $\eta_1 \leq 0,4098$  невзаимодействующих элементов ее структуры со случайной их упаковкой (т.е. с топологическим беспорядком), а при  $\eta_1 \geq 0,38337$   $Z \geq 0$  – для газовой фазы. Величина  $Z_{СК} = 120,754\eta_1^5$  представляет собою число элементов (частиц) в скоплении вместе с центральным. Так, при  $\eta_1 = 0,64976 \dots 0,64029 \dots 0,63096 \dots$

$$\dots 0,620 \dots 0,6093 \dots 0,60377, Z_{СК} \approx 14 \dots$$

$$\dots 13 \dots 12 \dots 11 \dots 10 \dots 9,7. \quad \text{Выражение (3)}$$

можно записать в общем виде с учетом силовой константы их взаимодействия  $k$ :

$$Z = k \ln(120,754\eta_1^5), \quad \text{где } k=3 \dots 4 \quad (4)$$

Из этого уравнения для невзаимодействующих ( $k \leq 3$ ) и взаимодействующих элементов структуры ( $k \leq 4$ ) соответственно в псевдожидкой и жидкой фазе при  $\eta_1 = 0,6403 \dots 0,6655$  получим  $Z = 7,69 \dots 8,27$  и  $Z = 10,3 \dots 11,0$ . Величина  $h = 0,6655$  получена из уравнения (1) при  $\eta_1 = 0,74048$ . Пологая, что для критического состояния вещества  $q = -R_C T_C \ln P_C / 3$ , из выражения (2) получим:

$$Z_C = k_C \ln(120,754\eta_{ж}^5), \quad (5)$$

где  $\eta_{ж}$  – плотность упаковки атомов в плотной фазе флуктуаций плотности, которая значительно отличается от величины ее в жидкой фазе при температуре кипения (плавления) вещества.

Для конденсированной жидкой фазы в точке кипения (плавления) вещества и в критической

точке выражение (5) можно записать в общем виде:

$$Z = \frac{c \ln(120,754 \eta_{ж}^5)}{\eta_{ж}}, \quad (6)$$

где  $c$  – константа взаимодействия атомов в жидкой фазе,  $c \leq 1$ . Так как при  $\eta_{ж} = 0,6403 \dots 0,6038 \dots 0,5255$  и  $c = 1$  из выражения (6)  $Z_c = 4 \dots 3,76 \dots 3,0$ ; при  $c = 3$   $Z = 12 \dots 11,3 \dots 9$ , а при  $c = 2,549$   $Z_c = 10,2 \dots 9,6 \dots 7,65$ .

Для уравнения (5) определим изменение величины  $k_c$  в пределах изменения  $3 \leq Z_c \leq 4$ . Для этого воспользуемся наименьшим значением координационного числа  $Z_c = 10 \eta_c = 2,549$  для невзаимодействующих элементов псевдофазы:

$$Z_c = \left( \frac{3 \dots 4}{2,549} \right) \ln(2K) = 1,1769 \dots 1,5692 \ln(120,754 \eta_{ж}^5), \quad (7)$$

Коэффициент  $k_c = 1,1769$  приведем к кратному значению на одно из десяти возможных чисел в первой, во второй и в последующих сферах ближайшего окружения центральной частицы в трехмерном пространстве с увеличением их числа при разрыхлении структуры:

$$Z_c = \left( \frac{3}{2,549} \right)^{n/10} \cdot \ln(2K) = 1,016423^n \cdot \ln(120,754 \eta_{ж}^5), \quad (8)$$

где  $n \geq 0 \dots 30$  – ряд чисел ближайшего окружения центральной частицы в сферах этого окружения.

Из этого выражения при  $\eta_{ж} \leq 0,6403$  получим широкий спектр стандартных значений  $Z_c$ , при четных значениях показателя степени  $n$ :  $Z_c = 2,65 \dots 2,74 \dots$

$\dots 2,82 \dots 2,92 \dots 3,02 \dots 3,12 \dots 3,22 \dots 3,33 \dots 3,44 \dots 3,55 \dots 3,67 \dots 3,79 \dots 3,92 \dots 4,05 \dots 4,18 \dots$ , а при  $\eta_1 \leq 0,6038$  –  $Z_c = 2,67 \dots 2,76 \dots 2,85 \dots 2,95 \dots 3,04 \dots 3,15 \dots 3,25 \dots 3,36 \dots 3,47 \dots 3,58 \dots 3,70 \dots 3,82 \dots 3,95 \dots 4,08 \dots 4,2 \dots$

Следовательно с уменьшением плотности упаковки частиц в псевдожидкой фазе коэффициент  $k_c$  понижается, при этом возрастает число частиц в первой сфере ближайшего окружения. При  $n = 10$  эти ряды начинаются величинами  $Z_c = 3$  и  $Z_c = 2,67$  соответственно.

Коэффициент  $k_c = 1,5692$  приведем к кратному значению на одно из двенадцати возможных чисел ближайшего окружения центрального атома в трехмерном пространстве с увеличением их числа при разрыхлении структуры:

$$Z_c = \left( \frac{4}{2,549} \right)^{n/12} \cdot \ln(2K) = 1,03826^n \cdot \ln(120,754 \eta_{ж}^5), \quad (8a)$$

где  $n \geq 0 \dots 12$  – ряд чисел ближайшего окружения центрального атома в флуктуациях плотности. Из этого выражения при  $\eta_{ж} \leq 0,6403$  получим:  $Z_c = 2,663 \dots 2,765 \dots 2,870 \dots 2,980 \dots$

$3,094 \dots 3,213 \dots 3,335 \dots 3,463 \dots 3,596 \dots 3,733 \dots 3,876 \dots 4,024$ , а при  $\eta_{ж} = 0,6038$  –  $Z_c = 2,36 \dots 2,45 \dots 2,54 \dots 2,64 \dots 2,75 \dots$

$2,85 \dots 2,95 \dots 3,07 \dots 3,18 \dots 3,30 \dots 3,43 \dots 3,56 \dots 3,70 \dots 3,85 \dots 3,99 \dots 4,14$ . При  $n \geq 6$  эти ряды начинаются величинами  $Z_c = 3,2$  и  $Z_c = 2,85$  соответственно, а при  $n = 12$   $Z_c = 4$  и  $Z_c = 3,56$ . При  $Z = 10$ , что характерно для большинства жидких металлов, это выражение имеет вид:

$$Z_c = \left( \frac{4}{2,549} \right)^{n/10} \cdot \ln(2K) = 1,04609^n \cdot \ln(120,754 \eta_{ж}^5). \quad (8b)$$

Так, при  $\eta_{ж} = 0,6403$  из этого выражения получим:  $Z_c = 2,68 \dots 2,80 \dots 2,94 \dots 3,07 \dots 3,21 \dots 3,36 \dots 3,51 \dots 3,08 \dots 3,85 \dots 4,0$ .

Если плотность упаковки атомов определяется в жидкой фазе при температуре кипения (плавления) вещества, то в полученные результаты укладываются все значения  $Z_c$  реальных газов и жидкостей [4]. Так, из уравнения Ван-дер-Вальса  $Z_c = 2,67$ , а для реальных газов  $Z_c$  находится в пределах от 3,0 до 3,95, причем оно всегда больше 2,67. Невыполнимость уравнения (8) при подстановке в него  $\eta_c$  объясняется тем, что в этом и подобных уравнениях согласно (1) используется плотность упаковки атомов в предшествующей более плотной фазе в точке ФТП. Полагаем, что в критической точке устанавливается состояние структуры вещества с регулярной плотностью упаковки сфер трехмерных колебаний атомов с предисторией ее при твердом полиморфном или кристаллическом состоянии, равной укладке атомов в гексагональной или в гранецентрированной (наиболее вероятных) решетках, где  $\eta_1 = 0,74048$  и  $Z = 12$ , в тетрагональной ( $\eta_1 = 0,6981$ ;  $Z = 10$ ) или в объемноцентрированной (маловероятной) кристаллической решетке ( $\eta_1 = 0,6802$ ;  $Z = 8$ ). Вблизи критической точки развитие сильных флуктуаций плотности происходит по причине смены состояния структуры с регулярной укладкой сфер трехмерных колебаний атомов на случайную упаковку атомов. В прямолинейной зависимости координационного числа сфер трехмерных колебаний атомов от плотности их упаковки  $\eta_1$ , коэффициенты при  $\eta_1$  становятся одинаковыми в окрестности критической точки. Следовательно, в критической точке  $\eta_c = (0,74048 \dots 0,6981) \cdot \eta_{сф}$ , где  $\eta_{сф}$  – плотность упаковки атомов в сферах трехмерных их колебаний.

Второй подход к расчету координационного числа в сыпучих материалах и в твердой дисперсной фазе композитов основан на соответствии  $Z_c = 3 \dots 4$  – критической плотности упаковки частиц на пороге предельного измельчения  $\eta_c \leq 0,2549$ . Учитывая непрерывность изменения фазотопологического состояния дисперсного

слоя и соответствующее ему изменение плотности упаковки в нем частиц при его измельчении, прямолинейная интерполяция этого соответствия на произвольную величину плотности случайной упаковки не взаимодействующих и взаимодействующих частиц приводит к выражениям вида:

$$Z = \frac{3h_1}{0,2549} = 30h_1(\sqrt{3}-1)^3 = 11,769h_1, \quad (9)$$

$$Z = \frac{4h_1}{0,2549} = 40h_1(\sqrt{3}-1)^3 = 15,692h_1, \quad (10)$$

В работах российских и зарубежных исследователей структуры зернистого слоя, монодисперсных твердых шариков в слое отмечается один замечательный результат. Структура случайной упаковки твердых сферических частиц в зернистом слое характеризуется перманентностью локальных фрагментов с различной регулярной укладкой в них небольшого числа партикулярных частиц. Типы способов их укладки хорошо известны в кристаллохимии. При равной вероятности этих способов укладки в зернистом слое и соответствующих им координационных чисел, среднее координационное число в нем будет равно:  $Z = (12 + 10 + 8 + 8 + 6) / 5 = 8,8$ . Для случайной упаковки идентичных частиц прямолинейная зависимость координационного числа в зернистом слое до наибольшей плотности их упаковки  $h_1 = 0,640289$  при  $Z=8,8$  будет иметь вид:

$$Z = \frac{8,8}{0,64029} \cdot h_1 = 13,744h_1, \quad (11)$$

Среднее значение коэффициентов при  $\eta_1$  в уравнениях (9) и (10) дает аналогичный результат при  $\eta_1$  в уравнении (11). Из уравнения (11) при  $\eta_1=0,574$  и  $\eta_1=0,59$   $Z=7,89$  и  $Z=8,11$ . Экспериментальный результат при этом для частиц гранулированной сажи и стальных шариков соответственно равен:  $Z=7,87$  и  $Z=8,06$  [4].

Из уравнения (10) для случайной упаковки взаимодействующих частиц при  $\eta_1=0,64029$  получим  $Z=10$ . Преобразуем уравнение (3) для случайной упаковки частиц с учетом сил трения зацепления и заклинивания между ними в зернистом слое и сил адгезионного взаимодействия и вязкости в наполненных композитах до наибольшего значения  $Z=10$  при  $\eta_1=0,640289$  следующим образом:

$$Z = 3\ln(120,754h_1^5) + ch_1 = 10$$

Отсюда, при  $\eta_1=0,640289$   $c=3,602$ , а выражение для  $Z$  имеет вид:

$$Z = 3[\ln(120,754h_1^5) + 1,2h_1] \quad (12)$$

Последний член в этом уравнении представляет собой зависимость коэффициента внутреннего трения зернистого слоя и композитов от  $\eta_1$ :

$f_{em}=1,2\eta_1$ , где  $c=1,2$ . Так, при  $\eta_1=0,60\dots0,65\dots0,84$   $f_{em}=0,72\dots0,78\dots 1,0$ , что хорошо согласуется с данными для кварцевого песка различной дисперсности. Для слабовзаимодействующих частиц со случайной их упаковкой в зернистом слое при  $\eta_1=0,64029$  и  $Z=8,8$ , при  $\eta_1=0,6038$  и  $Z=8$  выражения, полученные подобно (12) будут иметь вид:

$$Z = 3[\ln(120,754h_1^5) + 0,576h_1]$$

$$Z = 3[\ln(120,754h_1^5) + 0,655h_1]$$

Таким образом, для определения коэффициента внутреннего трения сыпучих материалов по формуле  $f_{em}=c\eta_1$  необходимо найти свободный член  $k$  уравнению (9), т.е. коэффициент « $c$ » при  $Z=8,8$  и  $\eta_1 \geq 0,6038$  – для учета сил трения между частицами, а при  $\eta_1 \leq 0,6038$  и  $Z=8$  – для не взаимодействующих частиц округлой формы, либо коэффициент при  $\eta_1$  в уравнении (12) для данной плотности их упаковки в зернистом слое, а в композиционных материалах при  $Z=10$ .

Для всех значений  $Z \leq 8 \dots 10 \dots 12$  и  $\eta_1 \leq 0,68017 \dots 0,69813 \dots 0,74048$  выражения для упрощенного расчета координационного числа взаимодействующих элементов структуры металлов в твердой и в жидкой фазе неупорядоченных систем получим путем преобразования уравнения (9) следующим образом:

$$Z = 11,769h_1 + ch_1 = (8 \dots 10 \dots 12)$$

Для исходных данных топологических параметров твердой фазы получим соответственно:

$$Z = 11,769h_1 + \left(\frac{8}{h} - 11,769\right)h_1 = \left(\frac{8}{0,6802}\right)h_1 = 11,762h_1 \quad (13)$$

$$Z = 11,769h_1 + \left(\frac{10}{h} - 11,769\right)h_1 = \left(\frac{10}{0,6981}\right)h_1 = 14,324h_1 \quad (14)$$

$$Z = 11,769h_1 + \left(\frac{12}{h} - 11,769\right)h_1 = \left(\frac{12}{0,74048}\right)h_1 = 16,20h_1 \quad (15)$$

В уравнении (15) при  $Z=12$  и  $\eta_1=0,74048$  выделим одну из величин плотности упаковки атомов в твердых металлах следующим образом:

$$h_1 = \left(\frac{11,769}{12}\right) \cdot 0,74048 = 0,726235, \text{ тогда:}$$

$$Z = \left(\frac{11,769}{0,726235}\right)h_1 = \frac{12h_1}{0,74048} = \left(36 \frac{\sqrt{2}}{p}\right)h_1 = 16,2h_1$$

Полученная при этом величина  $\eta_1=0,726235$  совпадает с плотностью упаковки атомов в гранцентрированной  $\gamma$ -полиморфной твердой модификации железа [5]. Вычисление по рекуррентному уравнению (1) при  $\eta_1=0,726235$  дает величину  $\eta=0,4722$ , совпадающей с ошибочной рекомендацией ее  $\eta=0,47 \pm 0,02$  [6] для плотности упаковки атомов большинства жидких металлов. Из уравнения (15) для металлов при  $\eta_1=0,73764 \dots 0,72624 \dots 0,67468 \dots 0,66549 \dots 0,6505$  получим:

$Z=11,95...11,76...10,93... 10,78...10,54$ . Первые две из этих величин относятся к твердой полиморфной фазе в точке ФТП. Следовательно уравнение (15) хорошо описывает многие металлы в полиморфных твердых и жидких модификациях, в тройной точке и в точке плавления с наличием жидкого полиморфизма к более плотным ГЦК и ГПУ структурам и кластерообразованию. Незначительное отличие уравнений (9) и (13) указывает на возможный легкий переход объемно-центрированной компактности сфер трехмерных колебаний атомов к случайной их упаковке, на неустойчивость высокотемпературных полиморфных модификаций с объемно-центрированной структурой в жидких металлах. При дальнейшем нагревании они переходят в случайную упаковку атомов, либо в плотнейшие гексагональную или гранецентрированную жидкую модификацию сфер трехмерных колебаний атомов в решетке с увеличением радиуса взаимодействия между ними. При критическом состоянии вещества объемно-центрированная компактность сфер трехмерных колебаний атомов маловероятна, либо совершенно невозможна. Учитывая, что в уравнении (1) выражение  $\ln(120,754\eta_1^5)$  дает число невзаимодействующих частиц, атомов или сфер их трехмерных колебаний с высокоплотной случайной упаковкой или с регулярной укладкой в фрагментах или в плотной фазе флуктуаций плотности, выражение для критического коэффициента в критической точке и вблизи нее следует записать в виде:

$$Z_c = \frac{Z}{c \ln(120,754h_1^5)}, \quad (16)$$

где  $c$  – силовая константа взаимодействия атомов,  $Z$  – наиболее вероятное число сфер трехмерных колебаний атомов в критической точке,  $Z=12...10$ .

Из уравнения (16) для ряда  $\eta_1$  с учетом полиморфизма: 0,74048; 0,73764; 0,72624; 0,710548; 0,70548; 0,6981; 0,68527; 0,6802 при  $c=1$  и  $Z=12...10$  получим ряд значений для  $Z_c$ : 3,68...3,04; 3,67...3,06; 3,76...3,13; 3,89...3,24; 3,94...3,28; 4,0...3,34; 4,13...3,44; 4,18...3,49. Для дисперсного слоя частиц при  $Z=7,54$  (9),  $Z=7,94$  (4),  $Z=8,8$  (11) согласно уравнению (16) при  $\eta_1=0,6403$  и  $c=1$  получим:  $Z_c=2,94$ ; 3; 3,43; а при  $Z=10$  (12)  $Z_c=3,9$ . Как следует из результатов расчета, наиболее вероятное координационное число сфер трехмерных колебаний атомов в критической точке  $Z=10$  с послойной гексагональной укладкой их в центре объема системы. В поле сил гравитации оно изменяется от низа к верху объема системы от  $Z=12$  до  $Z=8$ . При этом возможно изменение  $Z_c$  для слабозаимодействующих элементов структуры: при  $Z=12$   $Z_c=4,0$ ,

при  $Z=10$   $Z_c=3,34$ , а при  $Z=8$   $Z_c=2,67$ . Так, если среднее координационное число в неупорядоченной системе  $Z \leq 8$ , то для взаимодействующих элементов согласно (12)  $Z=10$ , в том числе и для большинства жидких систем и металлов  $Z = (12 + 10 + 8)/3 = 10$ . Преобразуем уравнение (3) для учета взаимодействия (внутреннего трения) элементов структуры в жидкофазных системах путем приведения его к граничным параметрам кристаллических структур и тем самым найдем постоянную интегрирования в уравнении (2). Для граничных условий  $\eta_1=0,74048$  и  $=12$  получим:

$$Z = 3 \ln(120,754h_1^5) + c = 12$$

Отсюда, уравнение для возможно полного интервала значений  $Z$  с данным типом укладки элементов структуры имеем вид:

$$Z = 3 [\ln(120,754h_1^5) + 0,7085] \quad (17)$$

Последний член в этом уравнении с предостригой регулярной укладки атомов. Для приведения его к произвольной (случайной) упаковке атомов в жидкой фазе преобразуем его аналогичным (12) образом:

$$Z = 3 \left[ \ln(2K) + \frac{0,7085}{0,74048} \cdot h_1 \right] = 3 [\ln(120,754h_1^5) + 0,957h_1] \quad (18)$$

При  $\eta_1 \geq 0,4098$  и  $\eta_1 \geq 0,38337$  из этого уравнения получим соответственно  $Z \geq 2,18$  и  $Z \geq 1,1$ , что указывает на число взаимодействующих атомов в газовой фазе. Аналогично получают уравнение для  $Z$  при граничных условиях для тетрагональной укладки при  $Z=10$  и  $\eta_1 \geq 0,6981$ , для объемно-центрированной укладки при  $Z=8$  и  $\eta_1 \geq 0,6802$ :

$$Z = 3 [\ln(120,754h_1^5) + 0,482h_1] \quad (19)$$

$$Z = 3 [\ln(120,754h_1^5) - 0,294h_1] \quad (20)$$

В полученных выше уравнениях (8, 8a, 8b) согласно выражениям (12) и (18) следует учитывать второй член, определяющий коэффициент внутреннего трения. Тогда полное выражение для критического коэффициента будет иметь вид:

$$Z_c = k_c^n [\ln(2K) + c\eta_1], \quad (21)$$

где  $c=0,7085$ ; 0,957; 1,2 – коэффициенты, характерные для данного типа структуры неупорядоченных систем (полиморфизма, кластеризации и случайной упаковки взаимодействующих элементов);  $k_c=1,016423$  – обобщенный коэффициент этого взаимодействия;  $k_c=1,04609$  – коэффициент для сильного взаимодействия, а  $k_c=1,03826$  – коэффициент для слабозаимодействующих элементов неупорядоченных систем.

В уравнении (21) показатель  $n$  является неизвестной величиной, а величина  $k_c^n$  зависит от индивидуальных свойств вещества, которая под-

лежит определению. Для известных значений  $Z_c$  показатель  $n$  определяется подбором его значения для точного определения коэффициента внутреннего трения в виде:

$$f_b = ck_c^n \cdot \eta_1. \quad (22)$$

Для большинства сыпучих материалов  $n=0$ . Так, при  $k_c=1,016423$  и  $c=0,957$  из выражения (21) для неона при  $n=3$   $Z_c=3,34$ , для аргона при  $n=8-8,5$   $Z_c=3,47-3,50$ ; для криптона при  $n=19-20$   $Z_c=3,48-3,54$ ; для ксенона при  $n=3$   $Z_c=3,074$ ; при  $k_c=1,04609$  и  $n=1$  для неона  $Z_c=3,33$  (3,33), при  $n=3-3,5$  для аргона  $Z_c=3,49-3,57$  (3,49-3,54), при  $n=7$  для криптона  $Z_c=3,50$  (3,50), при  $n=1$  для ксенона  $Z_c=3,06$  (3,07). Из выражения (21) при  $k_c=1,01642$ ,  $c=1,2$  и  $n=0$  для неона  $Z_c=3,336$  (3,33) и ксенона  $Z_c=3,076$  (3,07); для аргона при  $n=2$  и  $k_c=1,04609$   $Z_c=3,50$  (3,49), а при  $k_c=1,01642$  и  $n=6$   $Z_c=3,53$  (3,54), для криптона при  $n=6$   $Z_c=3,53$  (3,50), а при  $k_c=1,01642$  и  $n=16$   $Z_c=3,50$  (3,50). В скобках приведены экспериментальные данные.

Поскольку первые члены в уравнениях (17...20) исходят из случайной упаковки невзаимодействующих твердых сферических частиц, то поправка к ним на взаимодействие атомов в жидкой фазе определяется отношением плотности случайной упаковки твердых сфер, полученной из уравнения (1) для жидкой и псевдофазы из плотности их укладки в данной кристаллической решетке или полиморфной модификации, к фактической плотности упаковки атомов в жидкой фазе вещества -  $\eta_1/\eta_{ж}$ , а поправка ко вторым членам этих уравнений зависит от  $\eta_1$  и ее отклонения от таковой при случайной упаковке. При плавлении металлов жидкий полиморфизм и топологический беспорядок конкурирует в упаковке атомов в жидкой фазе, что приводит к повышению плотности их упаковки при наличии кластерных образований, либо к снижению ее при случайной их упаковке.

Следовательно, в точке плавления вещества при разрыхлении структуры в жидкой фазе в результате увеличения радиуса межмолекулярного взаимодействия получим:

$$Z = 3 \left( \frac{h_1}{h_{ж}} \right) \cdot [\ln(120,754h_1^5) + ch_1^n], \quad (21)$$

где  $c$  – коэффициенты при  $\eta_1$  в уравнениях (18...20) для исходной данной кристаллической структуры;  $n$  – показатель, учитывающий влияние жидкого полиморфизма, кластеризации металлов или случайной упаковки атомов:  $n=0$  – с преимуществом жидкого полиморфизма,  $n=1$  – с преимуществом произвольной упаковки атомов в жидкой фазе при  $c=1,2$ ,  $c=0,7085$  и кластеризации атомов при  $c=0,957$ ; значения  $\eta_1$  для данного типа кристаллической структуры или жидкой

полиморфной модификации вычисляются из уравнения (1).

Приведем примеры расчета координационного числа в структуре жидких инертных газов и щелочных металлов при температуре плавления с учетом перегрева или переохлаждения.

$$\text{Ne } \eta_{ж}=0,64065 \quad (8,8)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6205}{0,6406} \right) \cdot [2,5674 + 0,7085 \cdot 0,6406] = 8,78$$

$$\eta_{ж}=0,66549 \quad (8,8)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,606}{0,6046} \right) \cdot [2,7578 + 0,7085 \cdot 0,6655] = 8,82$$

$$\text{Ar } \eta_{ж}=0,6262 \quad (8,5)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,611}{0,6262} \right) \cdot [2,451 + 0,7085 \cdot 0,6262] = 8,48$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6060}{0,6262} \right) \cdot [2,451 + 0,482] = 8,52$$

$$\eta_{ж}=0,6302$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,611}{0,6302} \right) \cdot [2,4836 + 0,7085 \cdot 0,6302] = 8,52$$

$$\text{Kr } \eta_{ж}=0,5727 \quad (8,5)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6011}{0,5727} \right) \cdot [2,007 + 0,7085] = 8,55$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6011}{0,5727} \right) \cdot [2,007 + 1,2 \cdot 0,5727] = 8,48$$

$$\text{Xe } \eta_{ж}=0,6123 \quad (8,9)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6205}{0,6123} \right) \cdot [2,341 + 0,96 \cdot 0,6123] = 8,90$$

$$\text{Rn } \eta_{ж}=0,6093$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6011...0,611}{0,6093} \right) \cdot [2,3165 + 0,7085] = 8,95...9,1$$

$$\text{Li } \eta_{ж}=0,65 \quad (9,5)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,611}{0,65} \right) \cdot [2,640 + 0,7085] = 9,5$$

$$(\eta_{ж}=0,67)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,606}{0,67} \right) \cdot [2,791 + 0,7085] = 9,5$$

$$\text{Na } \eta_{ж}=0,69 \quad (9,0)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,606...0,611}{0,69} \right) \cdot [2,938 + 0,7085 \cdot 0,69] = 8,96...9,03$$

$$(\eta_{ж}=0,645)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6011}{0,645} \right) \cdot [2,6 + 0,957 \cdot 0,645] = 9,0$$

$$\text{K } \eta_{ж}=0,68 \quad (9,0)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6011...0,611}{0,68} \right) \cdot [2,865 + 0,7085 \cdot 0,68] = 8,90...9,0$$

$$(\eta_{ж}=0,66)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6011}{0,66} \right) \cdot [2,7162 + 0,96 \cdot 0,66] = 9,15$$

$$\text{Rb } \eta_{ж}=0,69 \quad (9,5)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6011}{0,69} \right) \cdot [2,938 + 0,7085] = 9,53$$

$$(\eta_{ж}=0,609)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,606}{0,609} \right) \cdot [2,314 + 0,7085] = 9,0$$

$$Z_s \eta_{ж} = 0,6318 (9,0)$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6011}{0,6318} \right) \cdot [2,498 + 0,7085] = 9,15$$

$$Z = 3 \left( \frac{0,6205}{0,6318} \right) \cdot [2,4978 + 0,96 \cdot 0,628] = 9,14$$

В скобках приведены экспериментальные данные [1]. Данные для  $\eta_{ж}$  взяты из работы [1], а в скобках – справочные данные.

Таким образом, жидкофазный полиморфизм металлов кластеризацию или случайную упаковку атомов в жидкой фазе можно обнаружить по равенству координационного числа, получаемого из радиальной функции распределения плотности и соответствующего вида одной из приведенных выше расчетных формул. Полученные уравнения для координационного числа в структуре неупорядоченных систем, наделенных дискретностью, позволяют с достаточной точностью вести расчет его величины для жидких металлов, коэффициента внутреннего трения этих систем и

проектирование состава композиционных материалов с заданными свойствами.

#### Литература

1. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
  2. *Хархардин А.Н.* Структурная топология неупорядоченных систем. // Вестник БелГТАСМ. Научно – теорет. ж – л. 2002. - №2. – С. 14 – 27.
  3. *Беляев Н.М.* Термодинамика. – Киев: Выща школа, 1987. – С. 36 – 37.
  4. *Аэров М.Э., Тодес О.М.* Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. – Л.: Химия, 1968. – С. 8 – 52.
  5. *Ахметов Н.С.* Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1975 – С. 619.
- Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е.* Физика жидких металлов. – Киев. Выща школа, 1979. – 247с.

### Equation for koordinational numbers in unordered system

Kharhardin A. N. , Topchiev A. I.

Happens to the conclusion of the equations for koordinational numbers of the particles in granular layer, in composite material with dispersion by filler and atom fluid metal at the temperature of the melting, as well as accounting method of the determination of the factor of internal friction of these systems.