

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи



Стародуб Константин Федорович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИКАТНЫХ
РАСПЛАВОВ**

Специальность 05.16.09

Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – PhD Кондратьев А.В.

Научный консультант – к.т.н. Хван А.В.

Москва – 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1 Вязкость.....	8
1.2 Структура силикатных расплавов.....	9
1.3 Моделирование вязкости.....	12
1.3.1 Модели, описывающие температурную зависимость вязкости.....	12
1.3.2 Модели, использующие химический состав для описания вязкости.....	17
1.3.3 Модели, использующие структурную информацию для описания вязкости.....	23
1.4 Описание структуры расплава модифицированной моделью ассоциированных растворов.....	32
1.5 Применение методов машинного обучения для прогнозирования вязкости.....	34
1.5.1 Основные понятия и применяемые методы машинного обучения.....	34
1.5.1.1 Параметрические и непараметрические модели.....	34
1.5.1.2 Переобучение.....	35
1.5.1.3 Параметры и гиперпараметры.....	38
1.5.1.4 Линейная регрессия с регуляризацией.....	39
1.5.1.5 Искусственные нейронные сети прямого распространения.....	40
1.5.1.6 Функции активации нейронных сетей.....	42
1.6 Прогнозирование вязкости методами машинного обучения в научной литературе.....	45
1.7 Выводы по обзору литературы.....	50
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
2.1 Объекты исследования.....	51
2.2 Приготовление шлифов.....	51
2.3 Световая микроскопия.....	51
2.4 Микроструктурный анализ.....	52
2.5 Математическое и физическое моделирование.....	52
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ.....	53
3.1 Экспериментальное исследование шлаков.....	53
3.2 Экспериментальные данные вязкости оксидных систем из литературных источников.....	55
ГЛАВА 4 ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ.....	57
4.1 Модель Аврамова и ее модификация.....	57
4.2 Оптимизация параметров модифицированной модели Аврамова.....	61
4.3 Результаты моделирования и обсуждение.....	63
4.3.1 Чистые оксиды.....	63
4.3.2 Система $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$	64
4.3.3 Система $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$	67
4.3.4 Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	69
4.3.5 Системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	71
4.3.6 Система $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$	74

4.3.7	Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$	76
4.4	Выводы по главе 4.....	78
ГЛАВА 5	МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ	79
5.1	Моделирование вязкости методом множественной линейной регрессии	80
5.1.1	Разработка признаков для обучения.....	80
5.1.2	Оптимизация параметров модели множественной линейной регрессии.....	83
5.1.3	Выбор входных данных для модели линейной регрессии.....	84
5.2	Моделирование вязкости искусственной нейронной сетью	90
5.2.1	Выбор входных данных для обучения искусственной нейронной сети	90
5.2.2	Настройка гиперпараметров искусственной нейронной сети.....	92
5.3	Результаты моделирования вязкости силикатов методами машинного обучения	97
5.3.1	Чистые оксиды.....	97
5.3.2	Двойные системы	97
5.3.3	Тройные системы	103
5.3.4	Четверные и пятерная системы.....	109
ГЛАВА 6	ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ КОЛЛЕКТИВА И СРАВНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ	
	МОДЕЛЕЙ	112
	ВЫВОДЫ.....	119
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	121
	ПРИЛОЖЕНИЕ А. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ШЛАКА.....	131
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ИСТОЧНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ВЯЗКОСТИ.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Возможность точного предсказания вязкости силикатных расплавов – задача, стоящая перед учеными и инженерами уже несколько десятилетий и до сегодняшнего дня не потерявшая своей актуальности. Помимо теоретического интереса – влияние сложной внутренней структуры силикатных расплавов на вязкость не позволяет использовать подходы, эффективные для расплавов металлов, задача имеет большое практическое значение. В металлургии вязкость силикатных расплавов имеет непосредственное влияние на процесс выпуска шлака, отделение металла от шлака, эффективность флюсов при непрерывном литье, в значительной мере определяя качество выплавляемого металла и расход энергоносителей. В энергетике вязкость шлака является одним из ключевых факторов, определяющих оптимальные условия работы угольных газификаторов, где с вязкостью связаны такие процессы, как налипание капель, течение и выпуск шлака, разрушение огнеупора. Таким образом, возможность доопытного определения достоверных значений вязкости при заданных условиях позволит подбирать оптимальные условия при выплавке металла, продлить срок службы печей и газификаторов, снизить энергозатраты.

При экспериментальном определении вязкости многокомпонентных силикатных расплавов часто возникают серьезные трудности, связанные с высокими температурами, химической активностью компонентов расплава, очень высокими значениями вязкости, фазовыми превращениями и др. Кроме того, такие эксперименты довольно дороги и требуют много времени. Все это накладывает существенные ограничения на возможность использования экспериментальных методов для определения вязкости природных и промышленных многокомпонентных силикатных расплавов при заданных условиях. Альтернативой экспериментального определения вязкости может служить ее прогнозирование на основе как физико-химических, так и математических моделей. Несмотря на значительное количество экспериментальных данных измерений вязкости силикатных систем, до сих пор не существует модели, применимой как в широком диапазоне химических составов, так и в интервале температур, включающем не только жидкие, но и переохлажденные шлаки. Исходя из наличия экспериментальной информации, а также в связи с ростом доступности применения подходов машинного обучения к научным и прикладным задачам, возникает вопрос о возможности использования данных методов к моделированию вязкости.

В настоящей работе представлено и проанализировано три метода моделирования вязкости силикатных расплавов, включающих традиционный физический подход, представленный модификацией модели Аврамова, и два метода машинного обучения –

линейную регрессию и нейронную сеть. Предложена модель коллектива, объединяющая разработанные подходы. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, исследуемая в работе, определена в соответствии с результатами анализа шлаков медеплавильного производства. Оксиды системы входят в состав широкого спектра металлургических шлаков, а также являются основой для силикатных систем, применяемых в производстве промышленных стекол оконного, посудного, медицинского, строительного назначения и др.

Цели и задачи работы

Основной целью работы является разработка модели вязкости, применимой в широком интервале химических составов и диапазоне температур, включающем как жидкие, так и переохлажденные расплавы.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1 Разработка физико-химической модели вязкости для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ и ее подсистем;
- 2 Оценка возможности применения методов машинного обучения для моделирования вязкости силикатных расплавов;
- 3 Разработка и сравнение выбранных подходов машинного обучения для описания вязкости многокомпонентной системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$.

Научная новизна диссертационной работы:

- Представлена модификация модели Аврамова для физико-химического моделирования вязкости силикатных расплавов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, позволяющая прогнозировать вязкость в полном диапазоне составов и в интервале температур от переохлажденных до полностью жидких расплавов. Модель обладает значением средней абсолютной ошибки на 60% меньшим по сравнению с предыдущей модификацией модели Аврамова [1], таким образом предлагая существенное увеличение точности моделирования вязкости.
- Разработана модель на основе метода множественной линейной регрессии, описывающая вязкость шлаков в многокомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в полном интервале составов и диапазоне температур от переохлажденных до полностью жидких расплавов. Полученная модель немногим уступает в точности разработанной модификации модели Аврамова, однако при этом требует меньше времени на разработку и расширение и не использует структурной информации.
- Разработана модель вязкости силикатных расплавов на основе искусственной нейронной сети, описывающая вязкость шлаков в многокомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$

– K_2O . Модель позволяет наиболее точно описать имеющиеся экспериментальные данные, обладая средней абсолютной ошибкой моделирования меньшей на 33 и 36 % по сравнению с предложенной модифицированной моделью Аврамова и моделью линейной регрессии, соответственно.

- Представлена модель коллектива, объединяющая разработанные методы и сравнимая по точности с моделью нейронной сети, при этом обладающая большей интерпретируемостью за счет включения в состав модифицированной модели Аврамова и модели линейной регрессии.

Положения, выносимые на защиту:

- Модификация модели вязкости силикатных расплавов Аврамова и полученные зависимости вязкости от состава и температуры для системы $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O$;
- Модель вязкости силикатных расплавов, разработанная на основе метода множественной линейной регрессии, полученные моделью зависимости вязкости от состава и температуры для системы $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O - K_2O$;
- Архитектура модели искусственной нейронной сети, разработанной для моделирования вязкости силикатных расплавов, полученные моделью зависимости вязкости от состава и температуры для системы $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O - K_2O$.

Практическая значимость работы

Разработанные модели позволяют оценивать вязкость не только полностью жидких, но и переохлажденных силикатных расплавов, тем самым расширяя температурный интервал применимости по сравнению с другими существующими методами.

В то время как разработанная модификация модели Аврамова может быть рекомендована для использования в составе термодинамического программного обеспечения, предложенные модели, построенные на основе методов машинного обучения, могут быть полностью реализованы на базе открытого программного обеспечения.

При дальнейшем расширении предложенные модели могут быть рекомендованы для применения на предприятиях металлургической, стекольной и энергетической отраслей с целью повышения эффективности технологических процессов, связанных с использованием силикатных расплавов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературы по теме диссертации; выполнении основного объема работ, связанных с подготовкой экспериментальных данных, определением эффективных методов моделирования, расчетов физическими и математическими методами, планировании и постановке конкретных задач диссертации на всех этапах ее выполнения; в обсуждении результатов; подготовке публикаций и докладов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1. Международная конференция по вычислительной термодинамике CALPHAD XLIV, 31 мая – 5 июня 2015, Лоано, Италия;
2. VANYUKOV INTERNATIONAL SYMPOSIUM — Международный Симпозиум Ванюкова 2015, 4 – 9 октября, Анталия, Турция;
3. Международная конференция по жидким шлакам, флюсам и солям MOLTEN 2016, 22 – 26 мая 2016, Сиэтл, США.

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, тезисы к докладам, представленным на международных конференциях, 1 публикация обзора силикатной системы в Materials Science International Services.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, двух приложений и библиографии из 152 наименований. Общий объем диссертации — 160 страниц, из них 120 страница текста, включая 76 рисунков и 15 таблиц.

Достоверность научных результатов

Достоверность полученных экспериментальных и расчетных результатов обеспечивается их внутренним согласием, использованием аттестованных измерительных установок и приборов, соответствием результатам проводившихся ранее исследований. Результаты работы опубликованы в международных рецензируемых журналах. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>)

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Вязкость

Вязкость, также называемая внутренним трением, — это свойство текучего тела оказывать сопротивление перемещению одной его части относительно другой. Работа, проделываемая при вязком течении вещества, рассеивается в виде тепла [2].

По типу зависимости вязкости от скорости сдвига жидкости разделяют на ньютоновские и неньютоновские. К первым относятся жидкости, в которых вязкость остается постоянной при изменении скорости сдвига, а отношение скорости сдвига и напряжения сдвига выражается линейной функцией, ко вторым — жидкости, в которых вязкость изменяется с изменением скорости сдвига, а отношение напряжения сдвига и скорости сдвига выражается нелинейной функцией. Распространенные типы неньютоновских жидкостей приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Типы неньютоновских жидкостей

Тип поведения	Описание	Пример материала
Вязкоупругое	Комбинация упругого и вязкого поведения	Некоторые лубриканты, аморфные полимеры, битум
Дилатантное	Вязкость возрастает при увеличении скорости деформации сдвига	Суспензия кукурузного крахмала в воде и т. д.
Псевдопластичное	Вязкость уменьшается при увеличении напряжения сдвига	Лак для ногтей, кетчуп, кровь, песок в воде и т. д.
Бингамовская жидкость	Ведет себя как твердое тело при низком напряжении сдвига и как ньютоновская жидкость при высоком	Масляные краски, зубная паста, майонез и т. д.
Реопексия	Вязкость увеличивается с течением времени приложения напряжения сдвига	Чернила для принтера, гипсовая паста и т. д.
Тиксотропия	Вязкость уменьшается с течением времени приложения напряжения сдвига	Йогурт, арахисовое масло, желатиновые гели, и т. д.

В рамках данной работы рассматривается ньютоновская жидкость, а под термином «вязкость» подразумевается динамическая вязкость η (Па·с), являющаяся коэффициентом линейной зависимости в законе вязкости Ньютона:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dn} \quad (1)$$

где τ — касательное напряжение внутреннего трения жидкости, $\frac{dv}{dn}$ — градиент скорости между смежными слоями жидкости.

1.2 Структура силикатных расплавов

Структурная единица силикатных расплавов и стекол представляет собой тетраэдр, состоящий из иона Si^{4+} окруженного четырьмя ионами O^{2-} (рисунок 1).

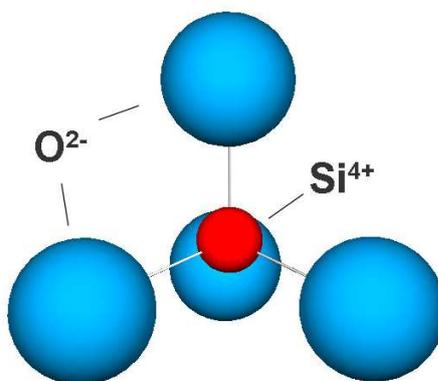


Рисунок 1 — Тетраэдр SiO_4

В силикатах и их расплавах Si — тетраэдры соединены в сетеподобные структуры через атомы кислорода, при этом кислород в связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, сокращенно обозначаемой как $\text{Si} - \text{Si}$, называется мостиковым кислородом (МК). Кремний соединен с кислородом сильной ковалентной связью, что предполагает высокую температуру плавления и вязкость чистого SiO_2 , однако эта связь может быть разрушена введением в расплав таких оксидов металлов, как Na_2O , CaO , Al_2O_3 и др. Кислород в связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Me}$ называется концевым или немостиковым кислородом (НМК), а кислород, не связанный с ионом кремния, называется свободным кислородом (СК). Пример распределения связей $\text{Si} - \text{Si}$, $\text{Si} - \text{Al}$ и $\text{Al} - \text{Al}$ для системы $\text{AlO}_{1,5} - \text{SiO}_2$ (в соответствии с расчетами квазихимической моделью [3]) приведен на рисунке 2.

Оксиды, входящие в состав силикатных шлаков, могут быть разделены в зависимости от содержания кислорода на три химические группы: структурообразователи, модификаторы и амфотерные оксиды [4].

Структурообразователи (например, SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2) отличаются тенденцией к образованию сложных структур с большим количеством связей, и, как следствие, высокой вязкостью.

Модификаторы (Na_2O , K_2O , CaO и др.) разбивают мостиковые связи и модифицируют структуру силикатов, снижая вязкость. Различные модификаторы демонстрируют различное модифицирующее поведение. Процесс образования немостиковых кислородных связей в шлаках с введением оксидов-модификаторов схематически показан на рисунке 3. Чтобы компенсировать разницу зарядов, созданную разрывом связи МК, необходимы два щелочных катиона (рисунок

3а) — каждый превращает связь МК в связь НМК, при этом два силикатных тетраэдра все еще взаимодействуют электростатически. Катионы щелочных металлов в силикатных расплавах обладают большой подвижностью, в то время как катионы щелочноземельных (рисунок 3б) и амфотерных оксидов (рисунок 3в), когда те играют роль модификаторов, значительно менее мобильны и могут препятствовать диффузии других ионов, тем самым увеличивая химическую устойчивость стекла [5]. Разрушение мостиковых связей, вызванное добавлением низких концентраций модификаторов к полимеризованной структуре SiO_2 , приводит к резкому понижению вязкости — так называемому «эффекту проскальзывания» [6], который наиболее ярко выражен в силикатных системах с оксидами щелочных металлов.

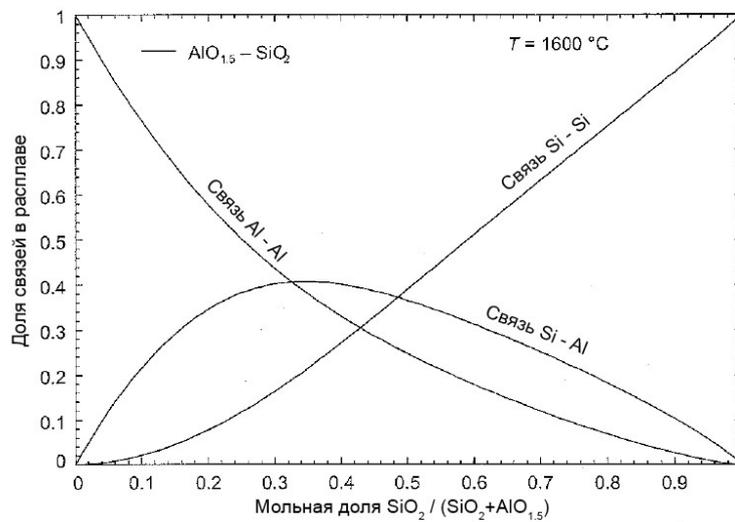
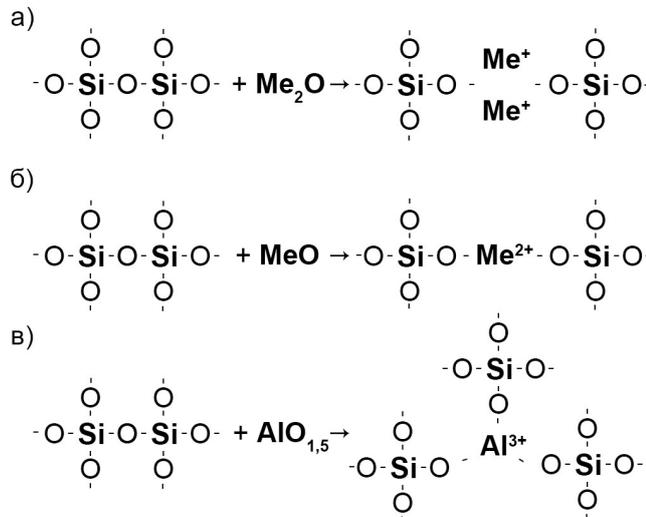


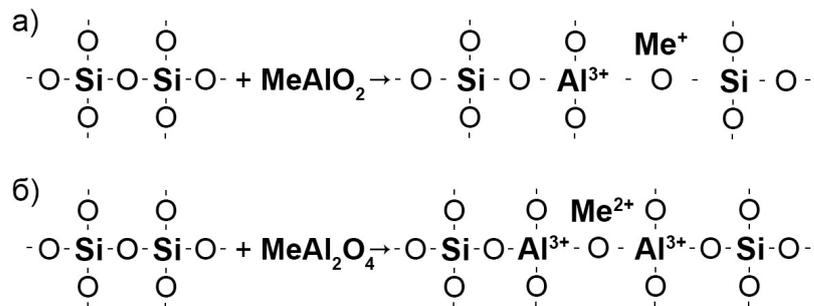
Рисунок 2 — Распределение связей Si – Si, Si – Al и Al – Al для системы $\text{AlO}_{1.5} - \text{SiO}_2$ при $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ [3]



а) Щелочные оксиды; б) Щелочноземельные оксиды; в) Al_2O_3

Рисунок 3 — Образование немостиковых связей в шлаках с введением оксидов-модификаторов

Амфотерные оксиды (например, Al_2O_3 , Fe_2O_3) могут вести себя как структурообразователи или модификаторы в зависимости от состава расплава. Несмотря на неспособность амфотерных оксидов (Al^{3+} , Fe^{3+}) самостоятельно создавать полимеризованную структуру, заряд катиона амфотерного оксида может быть компенсирован зарядом катиона щелочного (Na^+ , K^+ и т. д.) или щелочноземельного (Ca^{2+} , Mg^{2+}) оксида, в результате чего образуется так называемый квазитетраэдр, играющий роль структурообразователя. Процесс образования подобных квазитетраэдров на примере оксида Al_2O_3 схематически проиллюстрирован на рисунке 4. Из рисунка видно, что соединения MeAlO_2 и MeAl_2O_4 , в противоположность оксидам Me_2O и MeO , разбивающим сетеподобную структуру оксида кремния, способны создавать собственную полимеризованную структуру и встраиваться в имеющуюся структуру SiO_2 . Образование подобных квазитетраэдров приводит к повышению вязкости, называемому эффектом компенсации заряда.



а) Щелочными оксидами; б) Щелочноземельными оксидами

Рисунок 4 — Компенсация заряда Al^{3+}

1.3 Моделирование вязкости

Подходы, применяемые для моделирования вязкости силикатных шлаков, лежат в спектре от чисто эмпирических до комплексных физических моделей [7 – 10]. По сравнению с полностью эмпирическими моделями (например, модель Боттинги и Вэйла), представляющими собой подходящее математическое описание выбранных экспериментальных данных, полуэмпирические модели (например, модель Шоу) описывают зависимость вязкости от температуры физически обоснованными уравнениями, в то время как зависимость от состава описывается эмпирически. В физических моделях как температурные, так и зависимости от состава описываются уравнениями, которые представляют собой обоснованную физически или химически зависимость (например, модифицированная модель Аррениуса, квазихимическая модель вязкости и др.). Несмотря на то, что такие модели относятся к физическим, они полагаются на настраиваемые параметры для описания экспериментальных данных.

Также модели можно разделить по возможности описания зависимости вязкости от состава. Выделяют модели, описывающие только температурную зависимость и модели, описывающие, как температурную, так и зависимость вязкости от состава. Последний класс, в свою очередь, делится на две группы — модели, использующие химический состав, и модели, использующие структурную информацию для описания вязкости.

1.3.1 Модели, описывающие температурную зависимость вязкости

Попытки описать температурную зависимость вязкости текучих тел предпринимались с конца 19 века, когда Аррениус предложил модель, рассматривающую зависимость скорости реакции от температуры. С тех пор было разработано большое количество других моделей, наиболее заметные из которых представлены ниже.

1.3.1.1 Модель Аррениуса

Модель вязкости Аррениуса [11], основанная на уравнении Аррениуса, выражающем зависимость скорости реакции от температуры, часто используется для описания зависимости вязкости от температуры для полностью жидких шлаков и записывается следующим образом:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (2)$$

где A и B — константы, зависящие от состава, а T — температура. В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций Эйринга [12], движение структурных единиц жидкости происходит при преодолении ими определенного энергетического барьера — энергии активации E_a , в связи с чем уравнение Аррениуса также может быть переписано в следующей форме [13]:

$$\ln \eta = A_a + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (3)$$

где A_a и E_a — константы, зависящие от состава, T — температура, а R — газовая постоянная. Несмотря на широкое применение уравнений данного типа для описания вязкости, известно, что зависимость $\ln(\eta)$ от $\frac{1}{T}$ отклоняется от линейной [14] и не подходит для описания вязкости в диапазоне температур, включающем как полностью жидкие, так и переохлажденные силикатные расплавы.

1.3.1.2 Модель Вэймана - Френкеля

Модель вязкости Вэймана - Френкеля [15, 16] основана на дырочной теории жидкости [17, 18], и предполагает, что жидкость имеет квазикристаллическое строение. В упрощенном виде модель может быть выражена следующим образом:

$$\log \eta = \log A + \log T + \frac{B}{T} \quad (4)$$

где A и B — константы, зависящие от состава, а T — температура. По сравнению с уравнением модели Аррениуса, в уравнении (4) присутствует дополнительный компонент — $\log(T)$. В [19] замечено, что расчетные значения вязкости в соответствии с уравнениями (3) и (4) в диапазоне температур, соответствующем полностью жидким шлакам, отличаются незначительно ввиду малого изменения $\log(T)$ с температурой.

1.3.1.3 Модель Фогеля - Фулчера - Тамманна (VFT)

Модель Фогеля - Фулчера - Тамманна (VFT) была разработана эмпирически, независимо Фогелем [20], Фулчером [21], Тамманом и Хессом [22]. В сравнении с уравнением Аррениуса в модель вводится дополнительный параметр C :

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - C} \quad (5)$$

где A , B и C — константы, зависящие от состава, а T — температура. Позже было показано [23], что модель может быть выведена исходя из теории свободного объема. Также Мауро и др. [24] было отмечено, что модель обладает систематическими отклонениями расчетной вязкости от экспериментальной при экстраполяции в область низких температур.

1.3.1.4 Модель Бокриса - Рэдди

Модель Бокриса - Рэдди [25] разработана на основе дырочной теории жидкости [17, 18] и предположении, о том, что внутреннее трение в жидкости возникает в результате передачи момента между слоями жидкости при перемещении вакансий из одного слоя в другой. Модель выражается уравнением:

$$\eta = \frac{2}{3} n_h \langle r_h \rangle \cdot (2\pi m k T)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

где n_h — число вакансий на единицу объема, $\langle r_h \rangle$ — средний радиус вакансий, m — масса ионной единицы, k — постоянная Больцмана, T — температура, E — энергия вязкого течения ионной единицы, R — газовая постоянная.

1.3.1.5 Модель АМ

Модель АМ [26] разработана Аврамовым и Милчевым, основываясь на предположении, что энергия активации движения структурных единиц может быть описана статистическим распределением, дисперсия которого связана со значением полной энтропии. Согласно модели, вязкость обратно пропорциональна частоте термически активируемого перескока структурных единиц жидкости. Подход, предложенный Аврамовым и Милчевым, включает в уравнение вязкости параметр хрупкости расплава α , позволяющий учитывать отклонения вязкости оксидов от линейной зависимости $\ln(\eta)$ от $\left(\frac{1}{T}\right)$ и в линейной форме может быть записан следующим образом:

$$\ln \eta = A + \left(\frac{B}{T}\right)^\alpha \quad (7)$$

где A и B зависят от состава, а α — параметр хрупкости расплава. Термин «хрупкость расплава» был введен Энджеллом [27] и выражает изменение энергии активации вязкого течения в зависимости от температуры. Модель АМ описывает температурную зависимость вязкости силикатных расплавов в диапазоне температур от переохлажденных до полностью жидких расплавов.

1.3.1.6 Модель Адама - Гиббса

Модель Адама - Гиббса [28, 13] связывает вязкость с конфигурационной энтропией расплава, основываясь на предположении, что вязкое течение в жидкости возникает за счет взаимных перестановок структурных составляющих жидкой фазы и выражается уравнением:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T \cdot S^{\text{conf}}(T)} \quad (8)$$

где A и B — константы, зависящие от состава, T — температура, S^{conf} — конфигурационная энтропия, выражаемая следующим уравнением:

$$S^{\text{conf}}(T) = S^{\text{conf}}(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_p^{\text{conf}}}{T} dt \quad (9)$$

где T_{ref} — эталонная температура (температура стеклования), $S^{\text{conf}}(T_{\text{ref}})$ — конфигурационная энтропия при эталонной температуре T_{ref} , а конфигурационная теплоемкость C_p^{conf} выражается уравнением:

$$C_p^{\text{conf}} = C_p^{\text{liq}} - C_p^{\text{glass}} \quad (10)$$

где C_p^{liq} и C_p^{glass} — теплоемкости в жидком и стеклообразном состоянии соответственно. Модель Адама - Гиббса позволяет описывать зависимость вязкости от температуры в диапазоне вязкостей от 1 до 10^{12} Па·с.

1.3.1.7 Модель Эйринга

Модель Эйринга [12], разработанная в 1940-х годах на основе теории абсолютных скоростей реакций и статистической механики, описывается уравнением (11):

$$\eta = \frac{hN_A}{V} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (11)$$

где h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, V — молярный объем, ΔG — энергия активации вязкого течения, R — газовая постоянная, T — температура. В жидкости в состоянии покоя отдельные молекулы постоянно находятся в движении, однако их движение по большей части ограничено их ближайшими соседями, образующими ячейку вокруг рассматриваемой молекулы. Согласно Эйрингу, частота преодоления заданной структурной единицей барьера энергии активации вязкого течения может быть выражена как:

$$v = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (12)$$

где $k = R / N_A$ — постоянная Больцмана. Приняв, что частота перескока обратно пропорциональна вязкости, уравнение (11) следует из уравнения (12). Уравнение модели Эйринга может быть представлено в виде уравнения типа Аррениуса.

1.3.1.8 Модель Сандитова

Модель Сандитова [29] основана на предположении Немилова [30] о том, что вязкое течение является активируемой сменой валентных связей между атомами, согласно которому свободная энергия активации состоит из потенциала смены валентной связи и потенциала конфигурационного изменения структуры вокруг сменяемой связи. В соответствии с моделью Сандитова вязкость выражается уравнением (13):

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{\Delta F_\infty}{kT} + \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1\right]\right\} \quad (13)$$

где η_0 — вязкость при $T \rightarrow \infty$, $\Delta \varepsilon_e$ — энергия делокализации атома, ΔF_∞ — предел свободной энергии активации вязкого течения при $T \rightarrow \infty$, k — постоянная Больцмана. Модель описывает зависимость вязкости от температуры в широком диапазоне температур, включающем температуры стеклования. Согласно модели, значительное увеличение энергии активации вязкого течения в области перехода жидкость-стекло объясняется структурными изменениями, возникающими в результате критического смещения мостиковых атомов кислорода и ограничивающими локальную упругую деформацию структурной сетки.

1.3.1.9 Модель Доремуса

Модель Доремуса [31, 32] основана на предположении, что вязкое течение в аморфных материалах опосредовано дефектами сетки структурообразователя (SiO_2), которые принимаются в качестве квазичастиц, называемых конфигуронами. В работе Ожована [32] показано, что вязкость аморфного материала связана непосредственно с термодинамическими параметрами конфигурона через уравнение:

$$\eta(T) = A_1 T \left[1 + A_2 \exp\left(\frac{B}{RT}\right) \right] \left[1 + C \exp\left(\frac{D}{RT}\right) \right] \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= k/6\pi r D_0 \\ A_2 &= \exp(-S_m/R) \\ B &= H_m \\ C &= \exp(-S_d/R) \\ D &= H_d \\ D_0 &= f g \lambda^2 Z p_0 v_0 \end{aligned} \quad (15)$$

где H_m и S_m — энтальпия и энтропия движения дефектов сетки, H_d и S_d — энтальпия и энтропия образования дефектов сетки, λ — средняя длина прыжка конфигурона, f — фактор корреляции, g — геометрический фактор, близкий к $1/6$, Z — число ближайших соседей, p_0 — конфигурационный фактор, v_0 — частота вибраций конфигурона, R — газовая постоянная, k — постоянная Больцмана.

Данная модель позволяет описывать зависимость вязкости от температуры как для полностью жидких, так и переохлажденных шлаков.

1.3.2 Модели, использующие химический состав для описания вязкости

Модели, использующие химический состав для описания вязкости, в значительной степени более универсальны по сравнению с моделями, описывающими только температурную зависимость вязкости. Несмотря на то, что структурные модели зачастую превосходят модели, использующие химический состав для описания вязкости, в точности прогнозов и размере интервалов составов и температур, в которых применима модель, последние широко используются для описания вязкости силикатных расплавов ввиду своей доступности.

1.3.2.1 Модель Боттинги - Вейла

Боттинга и Вейл в 1972 году предложили модель [33] для описания зависимости вязкости от химического состава, основанную на правиле смеси Аррениуса, согласно которому вязкость системы равна сумме вкладов в вязкость ее составляющих компонентов:

$$\ln \eta = \sum_i X_i D_i \quad (16)$$

где X_i — мольная доля i -го компонента, D_i — константа, ассоциированная с компонентом в ограниченном интервале составов. Для описания двойственной природы поведения Al_2O_3 были выделены следующие компоненты — $KAlO_2$, $NaAlO_2$, $CaAl_2O_4$ и $MgAl_2O_4$ и т.д., мольная доля которых рассчитывалась, на примере K_2O , из предположения, что при введении в систему одного моля Al_2O_3 и одного моля модифицирующего оксида в системе образуется 2 моля $KAlO_2$, в то время как оставшиеся доли Al_2O_3 или K_2O , не компенсированные вторым оксидом, принимались как мольные доли соответствующих оксидов. При этом порядок компенсации заряда Al_2O_3 принимался следующим: K_2O , Na_2O , BaO , SrO , CaO , MgO , MnO . Коэффициенты D_i подбирались для разных составов с шагом около 10 мол. % и для разных температур с шагом 50 градусов. Результаты моделирования были представлены в виде таблиц, где для заданных состава и температуры приводились оптимизированные коэффициенты. Также в работе отмечено, что часть имеющейся экспериментальной информации не может быть описана при введении температурной зависимости вязкости типа Аррениуса.

1.3.2.2 Модель Шоу

Модель Шоу [34], основанная на работе Боттинги и Вейла [33], связывает вязкость многокомпонентных шлаков с вязкостью чистого SiO_2 через уравнения:

$$\log \eta = \alpha \cdot \frac{10^4}{T} - c_T \cdot \alpha + c_\eta \quad (17)$$

$$\alpha = \frac{X_{SiO_2} \cdot \sum (X_i \cdot \alpha_i^0)}{1 - X_{SiO_2}} \quad (18)$$

где c_T и c_η — координаты инвариантной точки пересечения кривой вязкости шлака и чистого SiO_2 , α — наклон кривой вязкости, α_i^0 — константа. Шоу показал, что значительные отклонения

от экспериментальных данных могут быть получены моделью для значений вязкости более 10^7 Па·с.

1.3.2.3 Модель Лакатоса

Лакатос предложил модель вязкости [35], использующую температурную зависимость типа VFT и выражающую коэффициенты А, В и С уравнения (5) следующим образом:

$$\begin{aligned} A &= 1,5183 \cdot Al_2O_3 - 1,6030 \cdot CaO - 5,4936 \cdot MgO + 1,4788 \cdot Na_2O - 0,8350 \cdot K_2O - 1,4550 \\ B &= 2253,4 \cdot Al_2O_3 - 3919,3 \cdot CaO + 6285,3 \cdot MgO - 6039,7 \cdot Na_2O - 1439,6 \cdot K_2O + 5736,4 \\ C &= 294,4 \cdot Al_2O_3 + 544,3 \cdot CaO - 384,0 \cdot MgO - 25,07 \cdot Na_2O - 321,0 \cdot K_2O + 198,1 \end{aligned} \quad (19)$$

где Na_2O , Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 — соотношение мольной доли соответствующего оксида к мольной доле SiO_2 . Модель позволяет рассчитывать вязкость полностью жидких шлаков в интервалах химических составов, представленных в таблице 2.

Таблица 2 — Интервалы химических составов для экспериментальных данных, использованных при разработке модели Лакатоса [35]

Компонент	Диапазон в мольных долях
SiO_2	0,61 – 0,77
Al_2O_3	0,00 – 0,05
CaO	0,09 – 0,14
MgO	0,00 – 0,10
Na_2O	0,10 – 0,15
K_2O	0,00 – 0,06

1.3.2.4 Модель Урбана

Урбан в 1981 году предложил модель вязкости [4], использующую уравнение Вэймана - Френкеля [15, 16] для описания температурной зависимости:

$$\eta = A \cdot T \cdot \exp\left(\frac{1000 \cdot B}{T}\right) \quad (20)$$

где А и В — константы, зависящие от состава, Т — температура. Коэффициенты А и В вычисляются в соответствии с уравнениями (21) и (22):

$$A = \left(\frac{R}{E_w}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{(2mk)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{1}{v}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot P_v} \quad (21)$$

$$B = \frac{E_w}{1000 \cdot k} \quad (22)$$

где R — газовая постоянная, E_w — энергия активации, m и v — масса и объем структурной единицы, k — постоянная Больцмана, P_v — вероятность появления вакансии в структуре. Между коэффициентами A и B предполагается связь:

$$-\ln A = 0,2693 B + 11,6725 \quad (23)$$

Для определения коэффициента B было предложено разделить оксиды в зависимости от содержания кислорода на три химические группы: структурообразователи (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 и т. д.), модификаторы (Na_2O , K_2O , CaO и т. д.) и амфотерные оксиды (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. д.). Данное разделение использовалось для вычисления параметра α :

$$\alpha = \frac{\text{Мольная доля структурообразователей}}{\text{Мольная доля модификаторов} + \text{Мольная доля амфотерных оксидов}} \quad (24)$$

Зависимость параметра B от состава выражается следующими уравнениями:

$$B = B_0 + B_1 \cdot X_{\text{SiO}_2} + B_2 \cdot X_{\text{SiO}_2}^2 + B_3 \cdot X_{\text{SiO}_2}^3 \quad (25)$$

$$B_i = a_i + b_i \cdot \alpha - c_i \cdot \alpha^2 \quad (26)$$

где $i = 1, 2, 3$. Уравнения расчета параметра B для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, полученные Урбаном:

$$\begin{aligned} B_0 &= 13,8 + 39,9355 \cdot \alpha - 44,049 \cdot \alpha_2 \\ B_1 &= 30,481 - 117,1505 \cdot \alpha + 129,9978 \cdot \alpha_2 \\ B_2 &= -40,9429 + 234,0486 \cdot \alpha - 300,04 \cdot \alpha_2 \\ B_3 &= 60,7619 - 153,9276 \cdot \alpha + 211,1616 \cdot \alpha_2 \end{aligned} \quad (27)$$

Подход Урбана применим для полностью жидких шлаков и позже был использован и модифицирован рядом исследователей для описания вязкости в многокомпонентных системах.

1.3.2.5 Модель Калмановича - Франка

Одна из модификаций модели Урбана — модель Калмановича - Франка [36], которые в 1988 году предложили новое соотношение констант А и В, полученное на основе анализа дополнительных экспериментальных данных:

$$-\ln A = 0,2812 \cdot B + 11,8279 \quad (28)$$

Показано, что данная модель позволяет описывать вязкость многокомпонентных шлаков с высоким содержанием SiO_2 [37], однако не подходит для моделирования вязкости в областях низких температур [38] и FeO - содержащих систем [39].

1.3.2.6 Модель Рибу

Рибу в 1981 году предложил [40] модификацию модели Урбана для описания вязкости в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$, в которой он разделил оксиды на 5 групп (таблица 3).

Таблица 3 — Группы оксидов, использованные в модели Рибу [40]

Название группы	Оксиды
' SiO_2 '	SiO_2 , P_2O_5 , и др.
' CaO '	CaO , MgO , FeO , и др.
' Al_2O_3 '	Al_2O_3 , и др.
' CaF_2 '	CaF_2
' Na_2O '	Na_2O , K_2O , и др.

Зависимость от химического состава параметров А и В, полученная Рибу, представлена следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \ln A &= -35,76 X'_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 1,73 X'_{\text{CaO}} + 7,02 X'_{\text{Na}_2\text{O}} + 5,82 X'_{\text{CaF}_2} - 19,81 \\ B &= 68,833 X'_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 23,896 X'_{\text{CaO}} - 39,159 X'_{\text{Na}_2\text{O}} - 46,356 X'_{\text{CaF}_2} + 31,140 \end{aligned} \quad (29)$$

1.3.2.7 Модель Кондратьева - Жака

Основываясь на формализме Урбана, Кондратьев и Жак предложили модель [41] для описания вязкости в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ в восстановительных условиях. Модель

вводит две модификации в предложенный Урбаном подход – зависимость параметра m от состава и использование непрерывного параметра B для модификаторов ‘FeO’ и CaO. Параметр m в рассматриваемой модели выражен в виде взвешенной суммы мольных долей компонентов системы:

$$m = m_A X_A + m_C X_C + m_F X_F + m_S X_S \quad (30)$$

где m_A , m_C , m_F и m_S — параметры модели; X_A , X_C , X_F и X_S — мольные доли Al_2O_3 , CaO, ‘FeO’ и SiO_2 , соответственно. Для выражения параметра B применялось следующее уравнение:

$$B = \sum_{j=0}^3 b_i^0 X_S^i + \sum_{i=0}^3 \sum_{j=1}^2 \left(b_i^{cj} \frac{X_C}{X_C + X_F} + b_i^{Fj} \frac{X_F}{X_C + X_F} \right) \alpha^j X_S^i \quad (31)$$

$$\alpha = \frac{X_C + X_F}{X_C + X_F + X_A} \quad (32)$$

где X_A , X_C , X_F и X_S — мольные доли Al_2O_3 , CaO, ‘FeO’ и SiO_2 , соответственно, b_i^0 — параметры для системы $SiO_2 - Al_2O_3$, b_i^{cj} и b_i^{Fj} — наборы параметров для CaO и ‘FeO’, соответственно. Показано, что модель хорошо описывает экспериментальные данные в моделируемой четверной системе и ее подсистемах, однако не описывает эффект компенсации заряда в системах с Al_2O_3 .

1.3.2.8 Модель Херста

Модель Херста [42] основана на формализме Урбана и разработана для моделирования вязкости шлаков в системе $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO$ на основе экспериментальных данных вязкости 25 шлаков. Модель Херста использует преобразованные уравнения Веймана - Френкеля для описания вязкости исследуемых шлаков в диапазоне температур 1400 – 1550 °C:

$$\eta = A \cdot T \exp\left(\frac{B}{R \cdot T}\right) \quad (33)$$

$$\ln \eta = \ln A \cdot \ln T + \frac{B}{R \cdot T} \quad (34)$$

$$\ln \eta = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 x + a_4 xy + a_5 xy^2 + a_6 x^2 + a_7 x^2 y + a_8 x^2 y^2 + a_9 x^3 + a_{10} x^3 y + a_{11} x^3 y^2 \quad (35)$$

где A и B — константы, зависящие от состава; T — температура; x и y — мольные доли $m_s/(m_s + m_a + m_c + m_f)$ и $(m_c + m_f)/(m_a + m_c + m_f)$, соответственно; индексы s , a , c и f соответствует SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и FeO .

1.3.3 Модели, использующие структурную информацию для описания вязкости

Модели, учитывающие внутреннюю структуру шлака, используют имеющуюся структурную информацию для описания его вязкости. Структурная информация — количество мостикового и немостикового кислорода, распределение ассоциатов в расплаве или распределение связей вторых ближайших соседей — может быть получена путем прямых измерений, например с использованием метода ЯМР [43 – 45] или спектроскопии комбинационного рассеяния [46, 47] либо одним из существующих методов физического и математического моделирования.

1.3.3.1 Модель Жанга - Джаханаша

Модель Жанга - Джаханаша [48] использует распределение трех типов кислорода — мостикового, немостикового и свободного в качестве показателя степени полимеризации силикатных расплавов для описания их структуры. Температурная зависимость вязкости аппроксимируется уравнением типа Веймана - Френкеля:

$$\eta = A^w T \exp(E_\eta^w / RT) \quad (36)$$

где E_η^w — энергия активации вязкого течения, A^w — предэкспоненциальный коэффициент. Согласно модели, с ростом степени полимеризации возрастает энергия активации вязкого течения, зависимость которой от распределения трех типов кислорода выражена как:

$$E_\eta^w = a + b(N_{O^0})^3 + c(N_{O^0})^2 + d(N_{O^{2-}}) \quad (37)$$

где a , b , c , d — настраиваемые параметры. Распределение мостиковых, немостиковых и свободных кислорода в расплаве рассчитывается на основе ячеечной модели Капура и Фроберга с параметрами, оптимизированными Динсдейлом и Тэйлором [49]. Линейный логарифм предэкспоненциального коэффициента A^w выражается в виде:

$$\ln A^w = a' + b'E_{\eta}^w \quad (38)$$

где a' и b' — коэффициенты, уникальные для каждой рассматриваемой системы. Модель Жанга - Джаханаша была использована авторами для описания вязкости полностью жидких шлаков в системах $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$, $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, $\text{MnO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$. Показано, что для данных систем разработанная модель позволяет получить более точные расчетные значения вязкости по сравнению с моделью Урбана, однако применение индивидуальных параметров для каждой моделируемой системы означает внутреннюю несогласованность расчетных значений вязкости между рассматриваемыми системами.

1.3.3.2 Модель Рэдди

В модели Рэдди [50] для выражения структуры расплава используется распределение мостикового, немостикового и свободного кислорода, в то время как для описания температурной зависимости вязкости применяется модель типа Бокриса - Рэдди [25]. Уравнение вязкости модели выглядит следующим образом:

$$\eta = 1,68 \times 10^{-9} (X_{B_2O_3} + 0,77X_{SiO_2}) \cdot (X_{B_2O_3} + 1,04X_{SiO_2})^{\frac{1}{2}} \cdot (3X_{B_2O_3} + 2X_{SiO_2})^{-\frac{3}{2}} \cdot (N_{O^0}) \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (39)$$

где $X_{B_2O_3}$ и X_{SiO_2} — мольные доли соответствующих оксидов, N_{O^0} — мольная доля мостикового кислорода. При этом мольная доля мостикового кислорода рассчитывается через уравнение:

$$N_{O^0} = \frac{3X_{B_2O_3} + 2X_{SiO_2} - \frac{1}{2}N_{O^-}}{2X_{B_2O_3} + X_{SiO_2} + 1} \quad (40)$$

где N_{O^-} — мольная доля немостикового кислорода, рассчитываемого из равенства:

$$(1 - \exp(\Delta G^0 / RT))(N_{O^-})^2 - 2(2X_{B_2O_3} + X_{SiO_2} + 1)(N_{O^-}) + 4(1 - X_{B_2O_3} - X_{SiO_2})(3X_{B_2O_3} + 2X_{SiO_2}) = 0 \quad (41)$$

где ΔG^0 — энергия Гиббса реакции деполимеризации, а $E = A + B \cdot T$, где A и B представлены в виде:

$$\begin{aligned}
 A &= k + m \cdot X_{B_2O_3} + n \cdot X_{B_2O_3}^2 + p \cdot X_{B_2O_3}^3 \\
 B &= \alpha + \beta \cdot X_{B_2O_3} + \gamma \cdot X_{B_2O_3}^2 + \delta \cdot X_{B_2O_3}^3
 \end{aligned}
 \tag{42}$$

где

$$\begin{aligned}
 k &= -4,10909 \cdot 10^5 - 3,16176 \cdot 10^5 R + 1,216120 \cdot 10^6 R^2 - 5,13104 \cdot 10^5 R^3 \\
 m &= -1,343160 \cdot 10^6 + 1,7586 \cdot 10^7 R - 2,2046 \cdot 10^7 R^2 + 1,768940 \cdot 10^6 R^3 \\
 n &= 1,59975 \cdot 10^7 - 8,4629 \cdot 10^7 R + 9,18343 \cdot 10^7 R^2 - 2,76946 \cdot 10^6 R^3 \\
 p &= -2,15337 \cdot 10^7 + 9,79282 \cdot 10^7 R - 1,01984 \cdot 10^7 R^2 + 2,99583 \cdot 10^6 R^3 \\
 \alpha &= 1557,73 - 2146,51 R + 684,746 R^2 + 66,530 R^3 \\
 \beta &= -8493,96 + 8023,87 R + 1457,36 R^2 - 297,47 R^3 \\
 \gamma &= 13734,2 + 2565,39 R - 22661,9 R^2 + 9981,06 R^3 \\
 \delta &= -7326,2 - 14018,2 R + 28442,3 R^2 + 10587,9 R^3
 \end{aligned}
 \tag{43}$$

где $R = X_{SiO_2}/X_{Na_2O}$.

Модель хорошо описывает экспериментальные данные в моделируемой системе $Na_2O - SiO_2 - B_2O_3$ при $R = 2, 1,5$ и 1 , однако значительные отклонения расчетных данных от экспериментальных были получены при $R = 0,5$.

1.3.3.3 Модель Аврамова

В модели Аврамова [6] для описания структуры шлаков вводятся силикатные Q^n -группы, где n соответствует координационному числу кремния. Энергия активации вязкого течения разная для каждой из Q^n -групп, при этом чем выше значение n , тем выше значение энергии активации. Предполагая случайное распределение Q^n -групп, частота перескока может быть выражена следующим выражением:

$$\langle v \rangle = v_0 \sum_{n=0}^4 Q_n \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right)
 \tag{44}$$

В соответствии с законом Максвелла $\langle v \rangle = \frac{H_\infty}{\eta}$ уравнение (44) может быть переписано в виде:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\sum_{n=0}^4 Q_n \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right)} \quad (45)$$

где η_0 — вязкость при $T \rightarrow \infty$.

Модель Аврамова позволяет описывать эффект проскальзывания в силикатно-щелочных системах. Однако, ограничением модели является, то, что она была разработана для описания вязкости только при заданной температуре в связи с тем, что энергии активации вязкого течения Q^n -групп зависимы от температуры.

1.3.3.4 Модель FactSage

Модель FactSage, представленная Грунди [3, 51], для описания структуры силикатных расплавов использует распределение Q_n структурных единиц, рассчитанное на основе распределения мостикового кислорода в расплаве, полученного согласно квазихимической модели [52].

Количество кислорода в одном моле расплава выражается уравнением:

$$n_1 = \frac{1}{2}x(\text{MeO}_{0.5}) + x(\text{MeO}) + 3/2(\text{Al}_{1.5}) + 2X(\text{SiO}_2) \quad (46)$$

тогда количество мостикового кислорода n_{O^0} может быть выражено как:

$$n_{O^0} = x(\text{Si} - \text{Si}) \cdot n_1 \quad (47)$$

где $x(\text{Si} - \text{Si})$ — доля Si – Si связей. Вероятность p , что отдельно взятый кислород будет мостиковым, равна среднему числу мостиковых кислорода, деленному на 4:

$$p = (2n_{O^0}/X(\text{SiO}_2)) / 4 = n_{O^0} / 2X(\text{SiO}_2) \quad (48)$$

Соответствующая доля SiO_2 при этом будет определяться как:

$$Y(\text{SiO}_2) = \frac{4X(\text{SiO}_2)}{4X(\text{SiO}_2) + 3X(\text{Me}^{3+}\text{O}_{1.5}) + 2X(\text{Me}^{2+}\text{O}) + X(\text{Me}^+\text{O}_{0.5})} \quad (49)$$

Объединив уравнения (47) – (49), можно получить следующее выражение:

$$p = \frac{X(\text{Si} - \text{Si})}{Y(\text{SiO}_2)} \quad (50)$$

При условии, что вероятность оказаться мостиковым каждого из кислородов, входящих в состав силикатного тетраэдра, одинакова, Q^n — ассоциаты могут быть рассчитаны с помощью биномиального распределения:

$$\begin{aligned} Y(Q^4) &= p^4 \\ Y(Q^3) &= 4p^3 \cdot (1 - p) \\ Y(Q^2) &= 6 \cdot p^2 \cdot (1 - p)^2 \\ Y(Q^1) &= 4 \cdot p \cdot (1 - p)^3 \\ Y(Q^0) &= (1 - p)^4 \end{aligned} \quad (51)$$

Температурная зависимость вязкости в модели представлена уравнением Аррениуса (3). С увеличением содержания SiO_2 возрастает вероятность образования связанных цепочек силикатных тетраэдров. Вероятность того, что тетраэдр связан с окружающими его тетраэдрами через n Si – Si связей возможно приближенно выразить следующим уравнением:

$$Y(Q^{4,n}) = p^n \quad (52)$$

Для двойной системы вязкость в модели представлена в виде суммы вкладов компонентов системы без учета формирования силикатной сетки; вклада Si, являющегося центром кластера с размером не менее $n = 40$ взаимосвязанных Si – Si пар, связанного с образованием сетки SiO_2 ; вклада остального Si, связанного с образованием сетки SiO_2 ; компонентов взаимодействия Si – Me. Таким образом, параметры A и B уравнения Аррениуса выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} A &= A_{\text{MeO}_x} X(\text{MeO}_x) + A_{\text{SiO}_2}^* X(\text{SiO}_2) + A_{\text{SiO}_2}^E X(\text{SiO}_2) p^{40} + A_{\text{Me-Si}} X(\text{MeO}_x) X(\text{SiO}_2) \\ &\quad + A_{\text{Me-Si}}^R X(\text{SiO}_2) (p^4 - p^{40}) \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{MeO}_x} X(\text{MeO}_x) + E_{\text{SiO}_2}^* X(\text{SiO}_2) + E_{\text{SiO}_2}^E X(\text{SiO}_2) p^{40} + E_{\text{Me-Si}} X(\text{MeO}_x) X(\text{SiO}_2) \\ &\quad + E_{\text{Me-Si}}^R X(\text{SiO}_2) (p^4 - p^{40}) \end{aligned} \quad (54)$$

где $A_{\text{SiO}_2}^E$ и $E_{\text{SiO}_2}^E$ — параметры для описание вклада в вязкость образования силикатной сети; $A_{\text{SiO}_2}^*$ и $E_{\text{SiO}_2}^*$ — отвечают за гипотетический вклад SiO_2 , если бы он не образовывал сетеподобной структуры; E_{MeO_x} и A_{MeO_x} отвечают за вклад металла в вязкость; $X(\text{SiO}_2) p^{40}$ — концентрация Si, являющегося центром кластера, состоящего не менее чем из 40 взаимосвязанных Si – Si пар; $X(\text{SiO}_2) (p^4 - p^{40})$ — концентрация Si, не являющегося центром кластера, состоящего не менее

чем из 40 взаимосвязанных Si – Si пар, E_{Me-Si}^R и A_{Me-Si}^R — параметры для описания вклада в вязкость Si, не являющегося центром кластера, состоящего не менее чем из 40 взаимосвязанных Si – Si пар.

Модель описывает вязкость полностью жидких силикатов в системе $NaO_{0,5} - MgO - CaO - AlO_{1,5} - SiO_2$. Показано [3], что модель не может описать второго падения вязкости при $x(SiO_2) \approx 0,5$ в двойных силикатно-щелочных системах.

1.3.3.5 Модель КТН

Модель КТН [53, 54] для описания вязкости полностью жидких шлаков использует упрощенную форму модели Эйринга:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta G^*}{R \cdot T}\right) \quad (55)$$

где предэкспоненциальный коэффициент выражен как:

$$A = \frac{h N_A \rho}{M} \quad (56)$$

где h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, M — молярная масса, ρ — плотность расплава. Если $C_{i_{v_i}} A_{j_{v_j}}$ — компонент многокомпонентного расплава, где $C_{i_{v_i}}$ и $A_{j_{v_j}}$ — катион и анион, соответственно, а v_i и v_j — стехиометрические коэффициенты, то молярная масса и плотность расплава рассчитываются из уравнений:

$$\begin{aligned} M &= \sum X_{ij} \cdot M_{ij} \\ \rho &= \sum X_{ij} \cdot \rho_{ij} \end{aligned} \quad (57)$$

где X_{ij} , M_{ij} , ρ_{ij} — мольная доля, молярная масса и плотность компонента $C_{i_{v_i}} A_{j_{v_j}}$, соответственно. Энергия Гиббса активации вязкого течения рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$\Delta G^* = \sum \sum X_{ij} \cdot \Delta G_{ij}^* + G^{ideal} + \Delta^E G^* \quad (58)$$

где X_{ij} — мольная доля компонента $C_{i_{v_i}} A_{j_{v_j}}$; $\Delta^E G^*$ — составляющая энергии Гиббса, отвечающая за вклад взаимодействий разных структурных единиц; G^{ideal} — изменение энергии Гиббса в результате идеального смешения компонентов.

1.3.3.6 Модель Ииды

Модель Ииды [55] связывает вязкость расплава с его основностью и описывается уравнением типа Аррениуса:

$$\eta = A\eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{Bi^*}\right) \quad (59)$$

где

$$\begin{aligned} A &= 1,745 - 1,962 \times 10^{-3}T + 7,000 \times 10^{-7}T^2 \\ E &= 11,11 - 3,65 \times 10^{-3}T \\ \eta_0 &= \sum \eta_{oi} \cdot X_i \\ \eta_{oi} &= 1,8 \times 10^{-7} \frac{[M_i(T_m)_i]^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{H_i}{RT}\right)}{(V_m)_i^{\frac{2}{3}} \exp\left(\frac{H_i}{R(T_m)_i}\right)} \\ H_i &= 5,1(T_m)_i^{\frac{1}{2}} \\ B_i^* &= \frac{\sum(\alpha_i W_i)_B + \alpha_{Fe_2O_3}^* W_{Fe_2O_3}}{\sum(\alpha_i W_i)_A + \alpha_{Al_2O_3}^* W_{Al_2O_3} + \alpha_{TiO_2}^* W_{TiO_2}} \end{aligned} \quad (60)$$

где η_{oi} — теоретическая вязкость компонента, X_i — мольная доля компонента, M_i — вес компонента в уравнении, $(T_m)_i$ — точка плавления компонента, $(V_m)_i$ — молярный объем каждого компонента в точке плавления, α_i и W_i — удельный коэффициент и массовый процент каждого компонента, соответственно, индексы А и В соответствуют кислотным и основным оксидам и фторидам, соответственно; α_i^* — модифицированный удельный коэффициент, описывающий взаимодействие амфотерных оксидов с другими компонентами, B_i^* — модифицированный показатель основности. Параметры А и Е настраиваются, исходя из имеющейся экспериментальной информации; α_i^* может быть получен линейной корреляцией с показателем основности B_i и массового процента амфотерных оксидов; остальные параметры могут быть рассчитаны из известных табличных физических данных.

1.3.3.7 Квазихимическая модель вязкости

В квазихимической модели вязкости, предложенной Кондратьевым и Жаком [56], для описания температурной зависимости вязкости в системе $Al_2O_3 - CaO - 'FeO' - SiO_2$ используется модель Веймана - Фрэнкеля:

$$\eta = \frac{2RT}{\Delta E_{vap}} \cdot \frac{(2\pi m_{su}kT)^{\frac{1}{2}}}{v_{su}^{\frac{2}{3}}} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (61)$$

R — газовая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — температура, E_a — энергия активации, ΔE_{vap} — энергия парообразования и m_{su} и v_{su} — масса и объем структурной единицы, соответственно. В качестве структурных единиц приняты пары вторых ближайших соседей в расплаве, рассчитанные согласно квазихимической модели. Для расплава $MeO - SiO_2$ средняя масса и объем структурной единицы вычисляется в соответствии с уравнениями:

$$\begin{aligned} m_{SU} &= m_{Si-Si}X_{Si-Si} + m_{Me-Si}X_{Me-Si} + m_{Me-Me}X_{Me-Me} \\ v_{SU} &= v_{Si-Si}X_{Si-Si} + v_{Me-Si}X_{Me-Si} + v_{Me-Me}X_{Me-Me} \end{aligned} \quad (62)$$

Энергии активации и парообразования вычисляются как:

$$\begin{aligned} E_a &= E_{a_{Si-Si}}X_{Si-Si} + E_{a_{Me-Si}}X_{Me-Si} + E_{a_{Me-Me}}X_{Me-Me} + (E_a^{ch/c}) \\ \Delta E_{vap} &= \exp(E_{v_{Si-Si}}X_{Si-Si} + E_{v_{Me-Si}}X_{Me-Si} + E_{v_{Me-Me}}X_{Me-Me}) \end{aligned} \quad (63)$$

где X_{A-B} — мольные доли структурных единиц, m_{A-B} и v_{A-B} — вес и объем структурных единиц, $E_{a_{A-B}}$ — парциальные молярные энергии активации, $E_a^{ch/c}$ — вклад эффекта компенсации заряда, $E_{v_{A-B}}$ — безразмерные парциальные коэффициенты парообразования.

1.3.3.8 Модифицированная модель Аврамова

Модифицированная модель Аврамова [1], предложенная Нэнтвигом и др., использует распределение Q^n групп или ассоциатов, рассчитанное в соответствии с модифицированной моделью ассоциированных растворов [57 – 61], для описания структуры силикатных расплавов и температурную зависимость вязкости типа уравнения АМ (уравнение (7)). Модель описывается уравнением:

$$\eta = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\eta_{0,i}} X_i \exp\left(-\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^{\alpha_i}\right)} \quad (64)$$

где X_i — мольная доля ассоциата i ; $\eta_{0,i}$ — вязкость при $T \rightarrow \infty$; θ_i — приведенная энергия активации; α — показатель хрупкости расплава. Параметры $\eta_{0,i}$, θ_i и α — настраиваемые параметры модели.

Показано [1], что модель хорошо описывает ярко выраженный эффект проскальзывания в системах $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, однако не способна описать менее выраженный эффект проскальзывания в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, а также обладает значительными отклонениями расчетных значений вязкости от экспериментальных в областях с высокой вязкостью.

1.3.3.9 Модифицированная модель Аррениуса

Модифицированная модель Аррениуса [8, 62 – 64], предложенная Ву и др., использует уравнение типа Аррениуса для описания температурной зависимости вязкости и распределение Q^n - групп или ассоциатов, рассчитанное из модифицированной модели ассоциированных растворов [57 – 61], для описания структуры. Согласно модели, вязкость включает в себя два компонента:

$$\ln \eta = \ln \eta_{\text{ideal}} + \ln \eta_{\text{excess}} \quad (65)$$

где $\ln(\eta_{\text{ideal}})$ — идеальный вклад ассоциатов в вязкость, $\ln(\eta_{\text{excess}})$ — избыточный вклад ассоциатов SiO_2 в вязкость, обусловленный образованием сетеподобной структуры. $\ln(\eta_{\text{ideal}})$ и $\ln(\eta_{\text{excess}})$ представляются как:

$$\ln \eta_{\text{ideal}} = \sum_i X_i \cdot \ln \eta_i = \sum_i X_i \cdot (A_i + B_i / T) \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \ln \eta_{\text{excess}} = & \sum_j (A_{(\text{SiO}_2)_{n_j}} + B_{(\text{SiO}_2)_{n_j}} / T) \cdot (X_{\text{SiO}_2}^{n_j}) \\ & + \sum_j (A_{(\text{Si-Al})_k} + B_{(\text{Si-Al})_k} / T) \cdot (X_{(\text{Si-Al})_k}^{n_k}) \\ & + \sum_j (A_{(\text{Si-Al})_m} + B_{(\text{Si-Al})_m} / T) \cdot (X_{(\text{Si-Al})_m} \cdot X_{\text{SiO}_2}^{n_m}) \end{aligned} \quad (67)$$

где X_i — мольная доля ассоциата i ; n_j , n_k , n_m — целочисленные коэффициенты, связанные с определенной степенью полимеризации расплава; $(\text{Si} - \text{Al})_{m, k}$ — тройные ассоциаты на основе Si и Al; A и B — параметры модели Аррениуса; T — температура. В уравнении (67) первое слагаемое выражает вклад полимеризации двух типов кластеров ассоциата SiO_2 (размером 6 и 109) в вязкость, второе отвечает за вклад само-полимеризации тройных ассоциатов на основе Si и Al, и третье отражает вклад в вязкость интерполимеризации тройных ассоциатов на основе Si

и Al с ассоциатами SiO₂. Модель применена к шлакам в системе SiO₂ – Al₂O₃ – CaO – MgO – Na₂O – K₂O – FeO – Fe₂O₃ и позволяет описывать вязкость полностью жидких шлаков.

1.4 Описание структуры расплава модифицированной моделью ассоциированных растворов

Фазовые равновесия и термодинамические свойства оксидных расплавов не могут быть описаны простыми моделями растворов, используемыми для металлических расплавов из-за сильных взаимодействий между компонентами шлака. По этой причине Хасты и Боннел [65, 66] была предложена модель идеального смешения сложных компонентов (ИМСС), позволяющая представить данные взаимодействия через образование промежуточных групп или ассоциатов, которые, в свою очередь, смешиваются идеально. Разработанная позже модификация модели ассоциированных растворов учитывала не только идеальные, но и неидеальные взаимодействия, сначала для описания областей несмешиваемости жидкой фазы (например, [67 – 69]), а позднее также и для описания других частей системы, где это было необходимо [57 – 61]. Ассоциаты, используемые для моделирования структуры шлака, обычно выбираются в соответствии со стехиометрическими соединениями, существующими в системе, однако «искусственные» ассоциаты, которые не представляют собой физически существующую сущность, также могут использоваться при моделировании. Цель такого подхода — минимизация количества используемых параметров взаимодействия, что позволяет упростить последующее расширение модели. Структура чистых оксидных систем описывается одинарными ассоциатами, двойные системы представлены в виде смеси одинарных и двойных ассоциатов, тройные системы включают в себя тройные ассоциаты и ассоциаты для всех подсистем, системы с числом компонентов выше 3 представлены в виде смеси тройных, двойных и одинарных ассоциатов. Энергия Гиббса жидкой фазы представлена суммой ее эталонной, идеальной и избыточной частей следующим образом:

$$G_m = \sum x_i G_i^0 + RT \sum x_i \ln x_i + \sum \sum_{i < j} x_i x_j \sum L_{ij}^{(v)} (x_i - x_j)^v \quad (68)$$

где x_i — мольная доля ассоциата i ; G_i^0 — молярная энергия Гиббса ассоциата i ; L_{ij} коэффициент взаимодействия между ассоциатами i и j в виде полинома Редлиха - Кистера.

Поскольку вклад идеального смешения изменяется в зависимости от предполагаемой стехиометрии структурной единицы, для обеспечения равного веса вклада идеального энтропийного компонента, формулы ассоциатов выбраны так, чтобы в них было два неокислородных атома на моль [68].

Ассоциаты, используемые для представления структуры в модифицированной модели ассоциированных растворов, в соответствии с термодинамической базой данных, разработанной Яженских и др. [57 – 61] для оксидной системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ приведены в таблице 4. Для каждой системы структура представлена указанными в таблице ассоциатами и ассоциатами, входящими в ее подсистемы. Структура систем, не приведенных в таблице (например, $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$), включает только ассоциаты, входящие в их подсистемы.

Таблица 4 — Ассоциаты, используемые для представления структуры в модели вязкости

Система	Ассоциаты
SiO_2	SiO_2
Na_2O	Na_2O
K_2O	K_2O
CaO	CaO
Al_2O_3	Al_2O_3
$\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{SiO}_4, \text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
$\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SiO}_3, \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5, \text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$
$\text{SiO}_2 - \text{CaO}$	$\text{CaSiO}_3, \text{Ca}_2\text{SiO}_4$
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_4\text{Na}_2\text{O}_7, \text{AlNaO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	$\text{KAlO}_2, \text{K}_2\text{Al}_4\text{O}_7$
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	AlCa_2O_4
$\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$	$\text{AlNaSiO}_4, \text{AlNaSi}_3\text{O}_8$
$\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$	CaK_2SiO_4
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	$\text{AlKSiO}_4, \text{AlKSi}_2\text{O}_6$
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{CaSi}_2\text{O}_8$
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_{10}\text{Ca}_3\text{Na}_4\text{O}_{20}$

1.5 Применение методов машинного обучения для прогнозирования вязкости

1.5.1 Основные понятия и применяемые методы машинного обучения

Машинное обучение (МО) — класс методов искусственного интеллекта, полагающихся на вывод закономерностей из имеющейся информации, нежели на заранее описанные правила, для решения поставленных задач [70, 71]. Разделяют три основных типа методов машинного обучения — обучение с учителем, обучение без учителя и обучение с подкреплением. Обучение с учителем предполагает наличие известных условий — независимых переменных (также называемых признаками) и известной моделируемой величины — зависимой переменной, для которых алгоритм пытается определить взаимосвязь, чтобы в дальнейшем, основываясь на выведенных закономерностях, рассчитывать прогнозы моделируемой величины для новых условий. Данные, используемые алгоритмом для определения взаимосвязи между признаками и целевой переменной, называются обучающей выборкой. При обучении без учителя задача алгоритма — обнаружение закономерностей в данных, в которых не представлена целевая величина. К таким алгоритмам относится, например, кластеризация данных, при которой разделение данных происходит на основе схожести признаков. Обучение с подкреплением, в свою очередь, подразумевает наличие среды, в которой алгоритм может принимать решения, получая «вознаграждение» определенной величины. В процессе обучения подобный алгоритм определяет действия, наиболее выгодные для максимизации вознаграждения [72]. В данной работе применяются алгоритмы, использующие обучение с учителем. Для таких алгоритмов можно выделить две основные задачи — классификация и регрессия. Задачи классификации решают вопрос принадлежности точки с заданными признаками к той или иной группе. Выходными данными моделей классификации являются либо категориальные величины, обозначающие принадлежность к определенной группе, либо величина вероятности принадлежности к данной группе. Задачи регрессии решают вопрос оценки непрерывной зависимой величины при заданных независимых переменных, которые могут быть как непрерывные, так и категориальные [73]. Для моделирования вязкости силикатных расплавов в настоящей работе применяются два параметрических метода регрессионного анализа — множественная линейная регрессия и искусственные нейронные сети.

1.5.1.1 Параметрические и непараметрические модели

Математические модели можно разделить на параметрические и непараметрические. Параметрические модели описывают функцию, заданную вектором параметров, размер которого

конечен и фиксируется до введения данных в модель. Помимо методов традиционного параметрического моделирования, где искомая зависимость описывается явным уравнением или системой уравнений, часть методов машинного обучения также относится к параметрическому моделированию. При обучении параметрических моделей машинного обучения на основе тренировочного набора данных выполняется поиск оптимальных значений для фиксированного числа параметров, использование которых впоследствии позволит получать прогноз зависимой переменной при заданных условиях. Типичными примерами параметрических моделей машинного обучения являются перцептрон [74], логистическая и линейная регрессии [75], линейный метод опорных векторов [76]. Непараметрические модели не могут быть охарактеризованы фиксированным набором параметров, и их число растет вместе с размером тренировочной выборки. Примером непараметрического алгоритма является регрессия методом ближайшего соседа [77]. В отличие от линейной регрессии, когда размер вектора весов фиксирован, модель регрессии методом ближайшего соседа сохраняет целевую и независимые переменные из обучающего набора. Когда такая модель делает прогноз для тестовой точки x , она находит ближайшие к ней точки обучающей выборки и возвращает взвешенное среднее значений целевой переменной для этих точек. Другими примерами непараметрических моделей, являются классификатор на основе дерева решений или случайного леса и ядерный метод опорных векторов [78].

1.5.1.2 Переобучение

Цель построения модели машинного обучения — возможность предсказывать целевую переменную для данных, не участвовавших в обучающей выборке. Способность правильной работы на ранее не предъявлявшихся данных называется обобщением или обобщающей способностью [73]. Управлять склонностью модели к переобучению или недообучению позволяет ее емкость, также часто называемая гибкостью модели. Емкость модели описывает ее способность к аппроксимации широкого спектра функций. Модели малой емкости испытывают сложности в аппроксимации обучающей выборки и не способны решать сложные задачи. Модели большой емкости способны решать сложные задачи, но при этом склонны к переобучению, поскольку запоминают свойства обучающей выборки не присущие тестовой. В общем случае алгоритмы машинного обучения работают оптимально, когда емкость модели соответствует истинной сложности задачи и объему обучающих данных. Таким образом, недообучение — ситуация, когда модель плохо описывает и обучающую выборку, и новые данные. В этом случае алгоритм необходимо усложнять. В случае переобучения данные из

обучающей выборки будут описываться хорошо, а новые данные — плохо. На рисунке 5 проиллюстрирован пример возможного поведения модели в зависимости от степени ее сложности. Сплошной серой линией показана линейная модель, она не способна уловить зависимость, предполагаемую данной экспериментальной выборкой, поэтому такая модель является недообученной. Пунктирной серой кривой показана модель с избыточной сложностью для данной задачи. Несмотря на то, что она точно описывает экспериментальные данные, вероятность высокой точности предсказаний такой модели на новых данных низка. Зеленым цветом обозначена оптимальная модель. Ошибка такой модели на имеющихся данных больше ошибки переобученной модели, однако ее обобщающая способность выше.

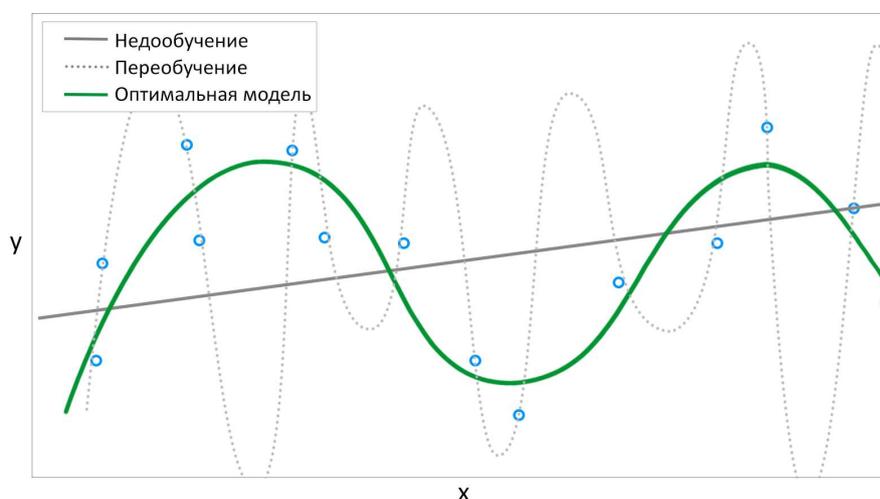


Рисунок 5 — Недообучение, переобучение и оптимальная модель

Выявить переобучение, используя только обучающую выборку, невозможно, так как прогнозы и оптимально обученной, и переобученной модели покажут низкую ошибку на этих данных. По этой причине для определения переобучения используют методы отложенной выборки и скользящего контроля.

Метод отложенной выборки заключается в разбиении данных обучающей выборки на обучающую и тестовую части перед обучением модели. Тестовая выборка применяется для оценки обобщающей способности модели и не принимает участия в обучении. Важным параметром данного метода является размер тестовой выборки: если она окажется недостаточно велика, оценка обобщающей способности модели, полученная на основе этой выборки, не будет надежной. В противоположном случае, если отложенная часть будет слишком большой, оценка обобщающей способности модели будет надежной, однако точность модели может снизиться ввиду недостаточного количества тренировочных данных. Обычно тестовая выборка составляет 20 – 30% всего объема данных. Преимуществом использования метода отложенной выборки

является то, что обучение модели производится только один раз, при этом оценка обобщающей способности модели зависит от того, как произведено разбиение. На рисунке 6 показана методика определения оптимальной сложности модели с применением отложенной выборки. На графике показана кривая обучения модели — по оси Y отложено значение ошибки для тренировочной и тестовой выборки, по оси X — сложность модели, либо число итераций (в зависимости от выбранного алгоритма). Значение ошибки на тренировочной кривой убывает на протяжении всего процесса обучения, в то время как ошибка на тестовой кривой достигает минимума и начинает возрастать после определенного значения X. Минимум на тестовой кривой соответствует модели с максимальной обобщающей способностью. Модели, лежащие по левую сторону от минимума на данном графике, будут недообучены, по правую — переобучены. Для повышения объективности оценки обобщающей способности модели также возможно применение двух тестовых наборов данных [79].

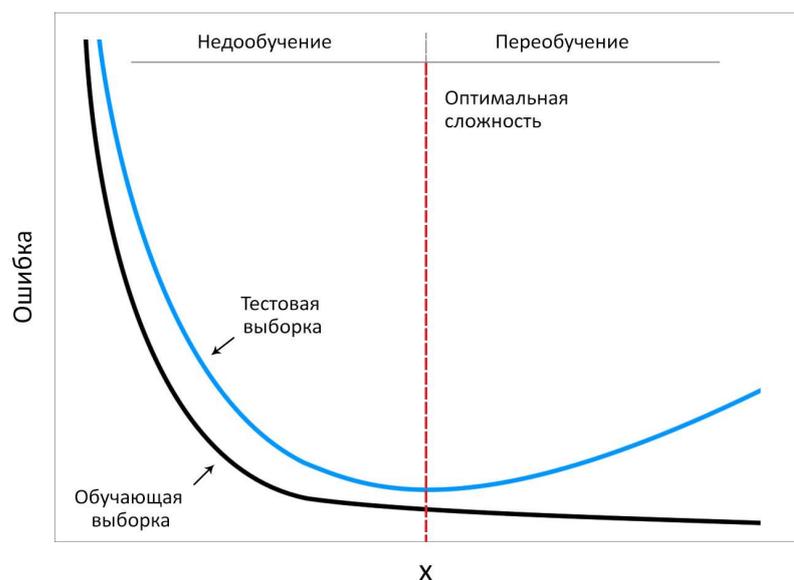


Рисунок 6 — Определение оптимальной сложности модели

Метод скользящего контроля (или кросс-валидация) основан на методе отложенной выборки. При применении метода скользящего контроля выборка делится на k блоков приблизительно одинакового размера. В процессе обучения каждый из этих блоков по очереди используется в качестве тестовой выборки, а все остальные — в качестве обучающей. Таким образом обучение производится в k циклов и полученное на каждом цикле значение ошибки на тестовом наборе данных сохраняется. После обучения полученные значения ошибки усредняются, в результате чего получается оценка обобщающей способности модели. Обычно используется от 3 до 10 блоков. При выборе k необходимо учитывать, что увеличение количества блоков ведет к увеличению времени обучения. На больших выборках принято выбирать

небольшие значения k , так как даже при удалении 1/3 выборки, оставшихся данных будет достаточно для обучения [73].

С точки зрения моделирования вязкости, характерной особенностью является методика измерений: в рамках одной группы экспериментов вязкость обычно определяется для одного состава шлага при различных температурах (рисунок 7), в связи с чем для рассматриваемой системы число исследованных шлаков обычно значительно уступает числу рассмотренных температур. В условиях относительного недостатка данных об изменении вязкости с изменением состава, для определения оптимальной модели помимо рассмотрения величины ошибки моделирования и графиков соотношения экспериментальных и расчетных данных, необходимо также рассматривать предлагаемые разработанными моделями графики зависимости вязкости от состава в исследуемых системах.

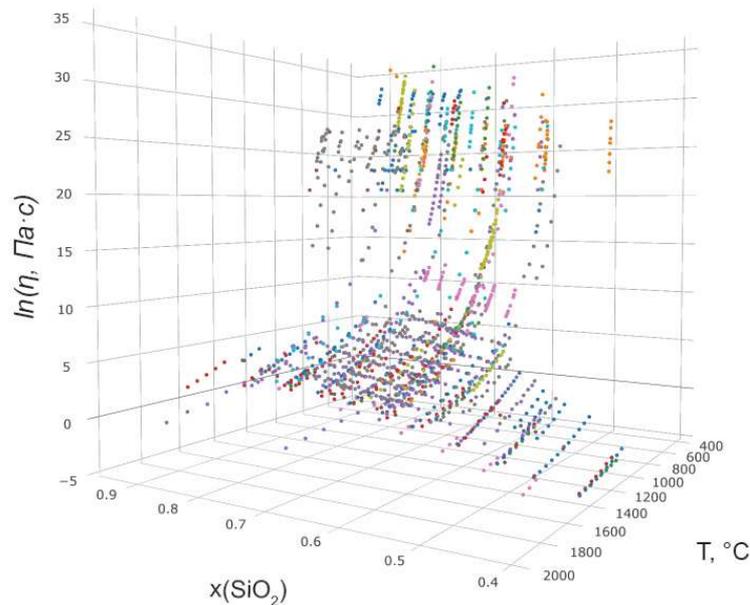


Рисунок 7 — Экспериментальные данные вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и состава

1.5.1.3 Параметры и гиперпараметры

Параметры модели машинного обучения — это численные величины (например, веса), определяемые непосредственно в процессе обучения с целью наилучшей аппроксимации экспериментальных данных. Термин «гиперпараметр», в свою очередь, используется с целью обозначения параметров архитектуры модели, таких как, например, количество нейронов или

функции активации слоя нейронной сети, количества листьев или глубины решающего дерева, количества кластеров при кластеризации k-средних и т. д. Гиперпараметры, в отличие от обычных параметров, не могут быть определены непосредственно во время обучения, а должны быть заданы до него. Так как характер взаимодействия гиперпараметров для каждой конкретной задачи заранее неизвестен, не существует и строго определенных способов настройки гиперпараметров. Наиболее надежным способом подбора гиперпараметров является метод перебора возможных комбинаций, однако такой подход может занять значительное время даже для относительно простых задач [80]. Существует несколько методов автоматизации данного процесса, например — функции библиотеки SciKit-Learn [81] GridSearchCV и RandomizedSearchCV. Функция GridSearchCV испытывает все комбинации гиперпараметров по заданной «сетке» значений, функция RandomizedSearchCV подбирает подходящие значения гиперпараметров в заданных пределах поиска, ориентируясь на указанную вычислительную стоимость. Для более сложных задач возможна частичная автоматизация подбора гиперпараметров, цель которой — сужение круга тестируемых значений по сравнению с обычным перебором. С данной целью могут использоваться такие методы, как байесовская оптимизация, градиентный поиск и эволюционный поиск гиперпараметров, либо комбинация методов [82 – 85].

1.5.1.4 Линейная регрессия с регуляризацией

Линейная регрессия считается одним из самых простых и широко распространенных методов машинного обучения. Различают парную (простейшую) регрессию, когда строится зависимость целевой переменной от одной независимой переменной, и множественную линейную регрессию, в которой целевая переменная зависит от нескольких переменных. Цель применения множественной линейной регрессии — описание экспериментальных данных с помощью уравнения [75]:

$$f(\hat{y}) = \beta_0 + \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot X_i \quad (69)$$

где \hat{y} — расчетное значение зависимой переменной, $X_{1..N}$ — независимые переменные, N — количество независимых переменных, $\beta_{0..N}$ — коэффициенты модели. Параметры модели настраиваются методом наименьших квадратов, использующем в качестве целевой функции сумму квадратов разностей между измеренными и расчетными данными. Во избежание переобучения и с целью сокращения числа используемых признаков при обучении моделей

линейной регрессии применяются методы регуляризации, наиболее распространенными из которых являются регуляризация Лассо (L_1) [86], метод регуляризации Тихонова [87] (также известный как гребневая регрессия или L_2) и регуляризация Elastic Net [88]. В первом подходе сумма абсолютных значений параметров β_i , умноженная на некоторый параметр регуляризации λ_1 , добавляется к целевой функции:

$$L(\lambda_1, \beta) = |y - X\beta|^2 + \lambda_1 |\beta|_1 \quad (70)$$

где $|\beta|_1 = \sum_{i=1}^N |\beta_i|$. Таким образом алгоритм оптимизации минимизирует как сумму квадратов ошибок, так и сумму абсолютных значений коэффициентов. Этот подход часто используется как метод фильтрации используемых признаков, так как регуляризация L_1 склонна присваивать нулевые коэффициенты менее значимым признакам. Метод регуляризации Тихонова, в свою очередь, использует сумму значений квадратов коэффициентов в качестве дополнительного слагаемого к целевой функции:

$$L(\lambda_2, \beta) = |y - X\beta|^2 + \lambda_2 |\beta|^2 \quad (71)$$

где $|\beta|^2 = \sum_{i=1}^N \beta_i^2$. Как результат, такое слагаемое представляет собой строго выпуклую функцию и имеет уникальный минимум. Метод регуляризации Тихонова прежде всего влияет на большие значения коэффициентов, при этом не имея склонности к обнулению коэффициентов. Наконец, регуляризация методом Elastic Net использует взвешенную сумму слагаемых L_1 и L_2 в качестве дополнительного слагаемого целевой функции. Использование регуляризации не ограничивается задачами линейной регрессии — она применяется во многих оптимизационных задачах, в том числе в большинстве других методов машинного обучения. В разных частях данной работы используется регуляризация методами L_1 и L_2 .

1.5.1.5 Искусственные нейронные сети прямого распространения

Идеи, лежащие в основе искусственных нейронных сетей, опираются на предположения ученых о работе человеческого мозга. Несмотря на то, что искусственные нейронные сети обрели наибольшую популярность только в последнее десятилетие, ранние исследования нейронных сетей восходят к 1940-м, когда Уоррен Маккалок и Уолтер Питт [89] впервые предложили возможный механизм работы нейронов. Однако в последующие десятилетия, вслед за первой реализацией модели нейрона Маккалока - Питта — персептрона Розенблатта в 1950-х [74], многие научные исследователи и практики в области машинного обучения постепенно стали

терять интерес к нейронным сетям, поскольку не существовало эффективного решения задачи их обучения. Впоследствии интерес к нейронным сетям вспыхнул вновь, когда в 1986 Румелхарт, Хинтон и Уильямс развили алгоритм обратного распространения ошибки (backpropagation) для обучения нейронных сетей [90], изначально предложенный независимо друг от друга Галушкиным [91] и Вербосом [92]. Разработка эффективного метода обучения нейронных сетей, а также экспоненциальный рост вычислительных возможностей компьютеров привели к стремительному развитию предложенных идей в последние десятилетия. На данный момент разработано большое количество видов нейронных сетей, отличающихся между собой структурой и назначением. Так, например, сверточные нейронные сети [93] являются одним из наиболее распространенных типов сетей, применяемых для задач обработки изображений и машинного зрения, в то время как рекуррентные нейронные сети [94] широко используются при распознавании речи и анализе текстовой информации. В данной работе используется нейронная сеть прямого распространения, пример архитектуры которой представлен на рисунке 8.

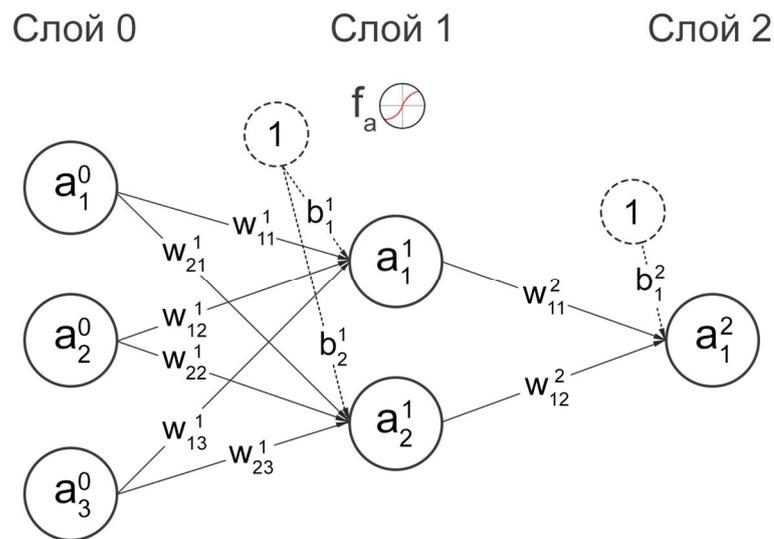


Рисунок 8 — Схематическое представление нейронной сети прямого распространения

Основные компоненты представленной нейронной сети — это слои, нейроны, синапсы и функции активации. Нейрон искусственной нейронной сети представляет собой вычислительную единицу, которая возвращает значение определенной математической функции от суммы входных сигналов. Данная математическая функция называется функцией активации (на рисунке 8 обозначена как f_a). Нейроны могут быть объединены в слои. Нейроны разных слоев соединены между собой связями — синапсами, характеристикой которых является вес (w). Числовое значение, получаемое на выходе каждого из нейронов сети, обозначено как a_j^L , где L — порядковый номер слоя нейронной сети, а j — порядковый номер нейрона в слое L . Слой 0 на рисунке 8 представляет собой входной слой, на который подаются значения рассматриваемых

признаков — таким образом число нейронов входного слоя соответствует числу используемых независимых переменных. Слой 1 на рисунке 8 — скрытый слой нейронной сети. Чтобы рассчитать выходное значение a_1^1 первого нейрона данного слоя, выходные значения a_1^0, a_2^0 и a_3^0 нейронов слоя 0 умножаются соответственно на веса $w_{jk}^L = w_{11}^1, w_{12}^1$ и w_{13}^1 соединяющих их с рассматриваемым нейроном слоя 1 синапсов, где $L = 1$ — порядковый номер слоя нейронной сети, содержащего нейрон для которого вычисляется выходное значение, $j = 1$ — порядковый номер данного нейрона в слое L , $k = 1, 2, 3$ — порядковый номер соединенного с ним нейрона в слое $(L - 1)$; затем эти произведения суммируются между собой и к полученному значению прибавляется смещение b_j^L , где, в данном случае, $L = 1$ и $j = 1$. Смещение b_j^L (или нейрон смещения) играет роль, аналогичную роли остальных нейронов, — его выходное значение умножается на соответствующий вес, с той разницей, что у него отсутствуют входные сигналы и его выходное значение всегда равно единице. Следующим шагом полученная сумма преобразуется с помощью функции активации, в результате чего получается значение a_1^1 . Таким образом, выходное значение j -го нейрона слоя L можно выразить как:

$$a_j^L = f_a(a_1^{L-1}w_{j1}^L + a_2^{L-1}w_{j2}^L + \dots + a_K^{L-1}w_{jK}^L + b_j^L) \quad (72)$$

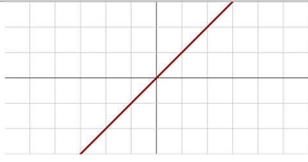
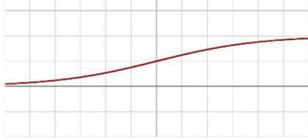
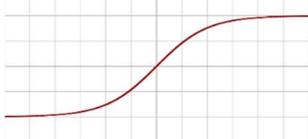
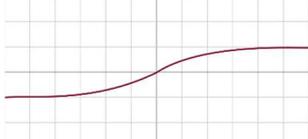
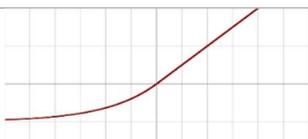
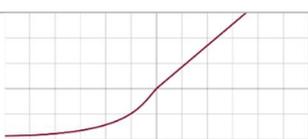
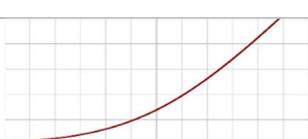
где K — число нейронов слоя $(L - 1)$. Слой 2 на рисунке 8 — выходной слой нейронной сети, на котором рассчитывается значение целевой переменной.

Для обучения нейронной сети применяется метод обратного распространения ошибки. В данном методе на этапе прямого прохода признаки каждой экспериментальной точки обучающей выборки подаются в нейронную сеть, где с исходными значениями весов рассчитывается значение целевой переменной. Затем рассчитывается ошибка прогнозирования — разница между истинным и расчетным значением, после чего слой за слоем в направлении от выходного слоя к входному оценивается вклад каждого параметра нейронной сети в ошибку. Таким образом определяется градиент ошибки по всем весам в сети, после чего ошибка минимизируется с помощью градиентного спуска [91, 92].

1.5.1.6 Функции активации нейронных сетей

Функция, обозначенная как “ f_a ” на рисунке 8, — это функция активации, преобразующая выходной сигнал нейрона. В то время, как для выходного слоя она определяется в зависимости от задачи, для остальных слоев подходящая функция определяется методом подбора. В таблице 5 приведен список функций активации, рассмотренных в данной работе.

Таблица 5 — Функции активации

№	Имя	Уравнение	График [95]
1	Линейная	$f(x) = x$	
2	Логистическая	$f(x) = \frac{L}{1 + e^{-k(x-x_0)}}$	
3	TanH	$f(x) = \tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$	
4	Softsign [97]	$f(x) = \frac{x}{1 + x }$	
5	Rectified Linear Unit (ReLU) [98]	$f(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < 0 \\ x & \text{for } x \geq 0 \end{cases}$	
6	Exponential Linear Unit (ELU) [99]	$f(\alpha, x) = \begin{cases} \alpha(e^x - 1) & \text{for } x < 0 \\ x & \text{for } x \geq 0 \end{cases}$	
7	Scaled exponential linear unit (SELU) [100]	$f(\alpha, x) = \lambda \begin{cases} \alpha(e^x - 1) & \text{for } x < 0 \\ x & \text{for } x \geq 0 \end{cases}$	
8	Softplus [101]	$f(x) = \ln(1 + e^x)$	

1. Линейная функция активации представляет собой тождественное отображение ее аргумента и обычно используется на входном слое нейронной сети, а также на выходном слое при решении задач регрессии, где необходимо применение функции с неограниченной областью значений, в то время как нелинейные преобразования производятся в скрытых слоях.

2. Основные преимущества логистической функции, частный случай которой при $L = 1$, $x_0 = 0$ и $k = 1$ часто называют сигмоидой, — гладкая производная, нелинейность, ограничение

области значений. К недостаткам данной функции относят относительную вычислительную сложность и проблему исчезающего градиента, при которой градиент практически не меняется в областях, близких к предельным значениям функции.

3. TanH — гиперболический тангенс. Функция обладает всеми свойствами логистической функции, но имеет более крутой градиент, в связи с чем ее использование приводит к повышению скорости нахождения минимума целевой функции оптимизационным алгоритмом в ряде задач. Еще одно важное отличие функции активации гиперболического тангенса — область значений в диапазоне от -1 до 1 , что позволяет получать отрицательные значения функции при отрицательных аргументах.

4. Softsign — альтернатива функции гиперболического тангенса, главное отличие которой — полиномиальный рост, в отличие от экспоненциального роста в TanH.

5. ReLU — одна из наиболее широко применяемых функций активации, ее плюсы — высокая скорость вычисления, отсутствие проблемы исчезающего градиента. Основным недостатком считается игнорирование функцией отрицательных весов, данная проблема решена в функциях LeakyReLU и ELU.

6. ELU — аналог ReLU с экспоненциальной зависимостью при отрицательном аргументе.

7. Selu — функция активации, позволяющая нормализовать данные непосредственно внутри функции.

8. Softplus — гладкая аппроксимация функции ReLU.

Одно из главных преимуществ нейронных сетей заключается в их способности обрабатывать информацию, содержащуюся в больших объемах данных и описывать сложные функции. Нейронные сети зачастую превосходят другие алгоритмы машинного обучения при решении сложных задач моделирования. Основные минусы нейронных сетей — это склонность к переобучению, долгое время обучения, требовательность к количеству и качеству входных данных, сложность подбора гиперпараметров [96]. Также важным недостатком данных моделей является низкая интерпретируемость получаемых результатов — модели такого типа нередко сравнивают с «черным ящиком», ввиду сложности непосредственной оценки влияния входных данных на целевую переменную. Стоит отметить, что при использовании небольших моделей, получение уравнения нейронной сети и, следовательно, анализ влияния используемых признаков на целевую переменную, не составляет большой сложности. Однако, последующее развитие модели за счет введения новых экспериментальных данных или увеличения числа используемых признаков (например, при добавлении новых компонентов в моделируемые системы) приведет к увеличению числа используемых параметров и нецелесообразности использования подобного подхода в сравнении с физическим моделированием.

1.6 Прогнозирование вязкости методами машинного обучения в научной литературе

Методы машинного обучения, несмотря на свое относительно недавнее широкое распространение, успешно применяются при прогнозировании физических и химических свойств веществ [102, 72].

Использование подходов математического моделирования для прогнозирования вязкости целесообразно в применении к веществам, обладающим сложной структурой и демонстрирующим комплексные закономерности процессов течения. В научной литературе можно выделить несколько классов веществ, для описания вязкости которых применяются методы машинного обучения. Первый класс — биодизель — топливо, получаемое при переэтерификации триглицеридов, позиционируемое как возможная замена обычному дизелю [103 – 106]. Один из главных недостатков биодизеля по сравнению с обычным дизелем — более высокая вязкость. Значительное увеличение вязкости применяемого топлива по сути означает невозможность его использования в существующих двигателях, в связи с чем решение задачи прогнозирования вязкости биотоплива при заданных условиях является важным шагом на пути его успешного внедрения. В работах, рассматривающих решение проблемы прогнозирования вязкости с помощью методов машинного обучения, в качестве обучающих признаков используются состав топлива, включающий в себя определенное количество метиловых эфиров жирных кислот, температура, количество атомов углерода и водорода. В работах [103, 104, 105] моделирование проводилось с помощью нейронной сети прямого распространения с одним скрытым слоем, в работе Менг и др. [105] вместо одного алгоритма использовалась обобщающая модель — прогнозы, построенные нейронной сетью и методом опорных векторов, усреднялись для получения итогового результата.

Водные растворы наночастиц (размером менее 100нм) оксидов металлов — еще один класс веществ, для описания вязкости которых используются искусственные нейронные сети. Данные растворы применяются в системах, для работы которых необходима жидкость с высокой теплопроводностью (например, охлаждающие системы). Впервые возможность моделирования теплопроводности неньютоновских нанорастворов была исследована в работе Хожата и др. [107]. В дальнейшем, отталкиваясь от результатов данной работы, были проведены исследования по моделированию теплопроводности наножидкостей различных составов с использованием разных архитектур нейросетей (например, [107, 108, 109]). Полученные результаты показали высокую эффективность нейронных сетей в применении к моделированию теплопроводности неньютоновских жидкостей. В дальнейшем нейронные сети также были использованы для прогнозирования их вязкости. В работе Эсфе и др. [110] для предсказания вязкости раствора наножидкости TiO_2 в качестве признаков для обучения модели были взяты два параметра —

температура и массовая доля наночастиц оксида, в то время, как такие параметры, как размер частиц порошка и плотность жидкости-основы были приняты постоянными. Как и в предыдущих работах, была использована нейронная сеть прямого распространения с одним скрытым слоем. Функцией активации была выбрана функция гиперболического тангенса. Для моделирования вязкости данной системы применялась нейронная сеть с четырьмя нейронами в скрытом слое, которая показала наибольшую точность, даже в сравнении с более сложными архитектурами. Полученная модель с высокой точностью описывает вязкость нанораствора в интервале температур 280 – 350 К и содержании наночастиц TiO_2 в интервале 1 – 35 вес.%. Аналогичный подход применяется в статье Жао и др. [111], в которой результаты экспериментального исследования теплопроводности и вязкости водного нанораствора Al_2O_3 использованы для построения модели на основе нейронной сети, использующей радиальные базисные функции как функции активации. В работе Юсефи [112] для моделирования вязкости суспензий наночастиц CuO , SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 в воде и водных растворах пропилен- и этилен- гликоля в качестве признаков использовались температура, объемная доля наночастиц, размер частиц, а также вязкость и плотность жидкости-основы. Ввиду малого числа имеющихся экспериментальных данных (183 точки), часть информации для обучения нейронной сети была получена оценочным методом 'mega-trend-diffusion', рассчитывающим «виртуальные» экспериментальные данные в заданном диапазоне, вычисленном полагаясь на свойства статистического распределения имеющихся данных. Показано, что полученная модель вязкости превосходит по точности имеющиеся традиционные модели.

Проблема прогнозирования вязкости силикатных расплавов с применением нейронных сетей обсуждалась в ряде работ [113 – 117]. Впервые применение искусственных нейронных сетей для моделирования вязкости шлаков было предложено в 1992 году в статье Рэйтера и др. [113]. В работе применялась искусственная нейронная сеть с двумя нейронами на входном слое, тремя в скрытом и одним на выходе. Авторы показали, что точность построенной модели сравнима с точностью кусочно-заданной полиномиальной функцией 5-го порядка. Для обучения и оценки обобщающей способности модели использовались наборы данных из 69 и 10 экспериментальных точек, соответственно.

Саксен и др. [114] в 1997 году предложили использование нейронной сети для предсказания вязкости шлаков с высоким содержанием магния. Нейронная сеть была обучена на наборе данных из 350 экспериментальных точек, анализ результатов показал превосходство полученной модели над моделью линейной регрессии, построенной на этом же наборе данных.

В этом же году была опубликована диссертация Фолкедаля [115], в которой он, используя набор из 2700 экспериментальных точек для 9 шлаков в интервале температур 450 – 2200 °С, построил две нейронные сети для прогнозирования вязкости — одна обученная

методом обратного распространения ошибки, другая — методом группового учета аргументов. В качестве признаков были использованы температура и составы шлаков. Точность предложенных моделей была сравнена с точностью моделей Калмановича-Франка [36] и Синьора-Сринивасачара [118]. В работе показано переменное превосходство нейронных сетей и традиционных моделей. На рисунке 9 представлено описание вязкости многокомпонентных шлаков в зависимости от температуры моделью нейронной сети в сравнении с экспериментальными данными и традиционными моделями. Обученные нейронные сети были объединены с традиционными моделями третьей нейронной сетью прямого распространения, которая при заданных параметрах выбирала наиболее точный метод расчета.

Ханао и др. [116] в своей работе исследовали вязкость флюса, используемого при непрерывном литье стали. Как и в предыдущих работах, признаками служили температура и составы, применялась нейронная сеть прямого распространения с одним скрытым слоем. Сравнение полученной модели с моделью Ииды представлено на рисунке 10. Как видно из рисунка, модель на основе нейронной сети позволяет более точно аппроксимировать имеющиеся экспериментальные данные.

Душене и др. [117] исследовали влияние добавок канадского известняка и доломита на вязкость угольного шлака. С этой целью авторами было разработано 3 нейронные сети прямого распространения, каждая с тремя нейронами в скрытом слое. Помимо температуры и состава шлака, в качестве категориальной независимой переменной было предложено ввести атмосферу, в которой проводилось измерение вязкости. По итогам обучения моделей было показано, что такой подход не приводит к увеличению обобщающей способности модели, и признак не был включен в обучающую выборку. Полученная модель ANN3 была применена для оценки влияния введения канадского известняка и доломита на вязкость 14-компонентного шлака. Точность прогнозов построенных моделей сравнена с точностью традиционных моделей в таблице 6. На рисунке 11 представлены графики зависимости вязкости шлака от температуры при добавлении разного количества флюсов канадского известняка (FA1 и FA2) и доломита (FA3), построенные с применением разработанной модели. Пунктирная линия на рисунке обозначает уровень вязкости 25 Па·с, который не рекомендуется превышать для оптимальной работы газификатора. Без использования флюса температура, необходимая для поддержания указанной вязкости, находится на уровне 1750 К. В результате добавления 0,5 – 1 грамма флюсов FA1 и FA2 на 1 грамм золы предел температуры снижается до 1675 – 1600 К; при добавлении 0,5 – 1 грамма флюса FA3 предел температуры снижается до 1500 – 1350 К, что, предположительно, объясняется повышенным содержанием магния в применяемом доломите. Таким образом в работе Душене разработана и использована для выбора оптимального флюса для шлака

заданного состава нейронная сеть, превосходящая по точности приведенные традиционные модели.

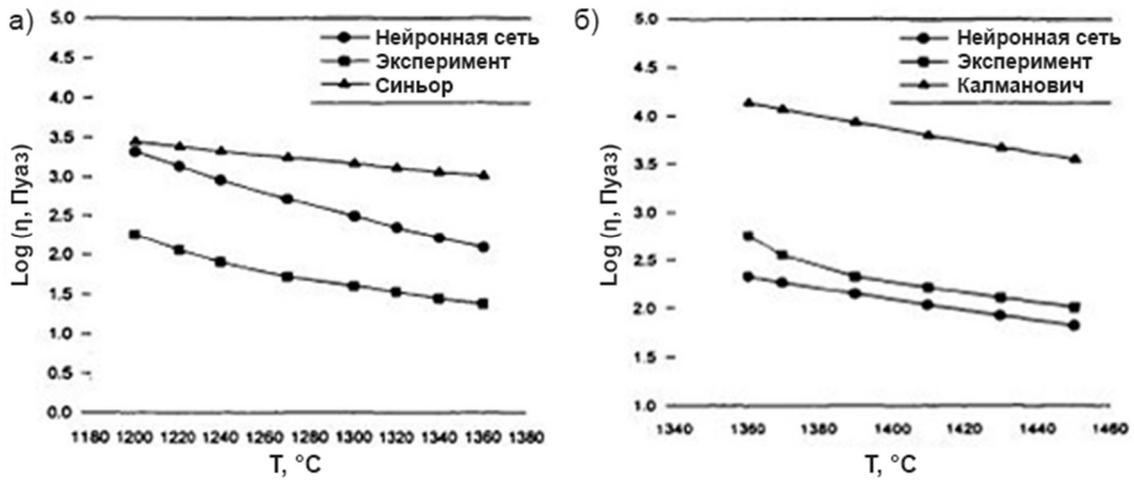


Рисунок 9 — Описание вязкости многокомпонентных шлаков в зависимости от температуры моделью нейронной сети в сравнении с экспериментальными данными и расчетом моделями Синьора-Сринивасачара (а) и Калмановича-Франка (б) [115]

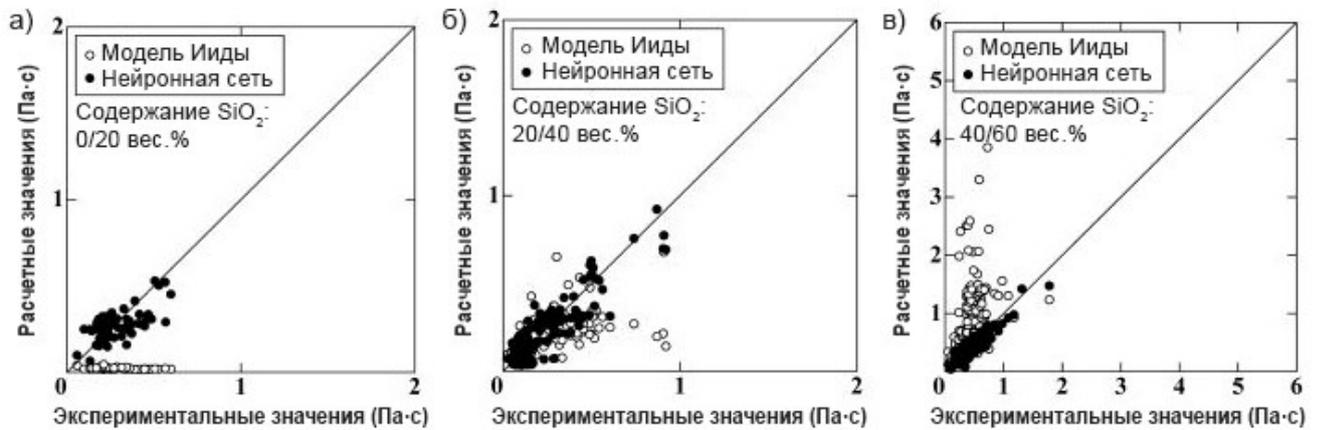
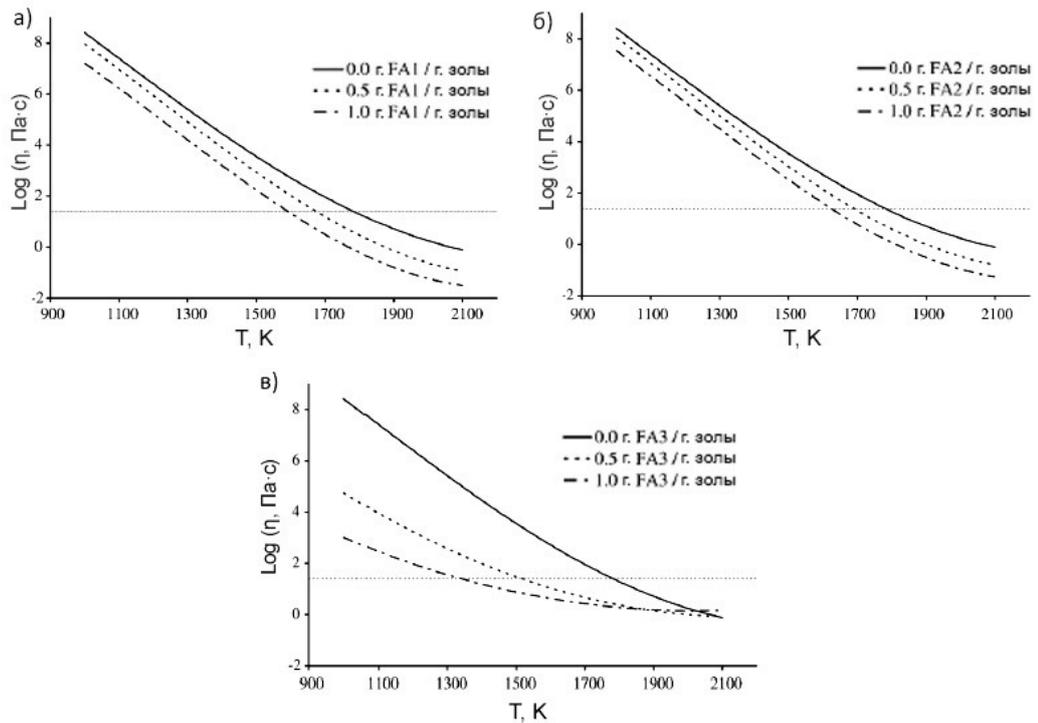


Рисунок 10 — Соотношение экспериментальных и расчетных значений вязкости многокомпонентного шлака для моделей Ииды и нейронной сети [116]

Таблица 6 — Средняя абсолютная логарифмическая ($\ln(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$) ошибка исследованных моделей [117]

Модель	Набор данных		
	Все	Обучение	Тест
Урбана	2,680	2,742	2,494
Рибу	2,516	2,653	2,114
Калмановича-Франка	2,611	2,722	2,284
VBHLW	2,196	2,190	2,220
ANN1	1,549	1,526	1,619
ANN2	1,690	1,609	1,927
ANN3	1,644	1,575	1,849



а) и б) — канадский известняк (FA1 и FA2); в) — доломит (FA3)

Рисунок 11 — Зависимость вязкости шлака от температуры при добавлении разных флюсов в соответствии с расчетами моделью нейронной сети (пунктирная линия соответствует 25 Па·с)

[117]

Несмотря на общую позитивную оценку использования нейронных сетей для моделирования вязкости силикатов авторами рассмотренных статей [113 – 117], большинство приведенных работ используют сравнительно небольшие наборы данных для обучения и не приводят зависимостей вязкости от состава, что не позволяет сделать вывод о применимости метода.

1.7 Выводы по обзору литературы

1. Литературный обзор показал, что моделирование вязкости силикатов затруднено сложными взаимодействиями базовых компонентов шлака и нелинейным характером зависимости от температуры.
2. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в моделировании вязкости, существующие модели работают в ограниченных интервалах химических составов и температур. В то время как большинство разработанных моделей применимы лишь для полностью жидких шлаков, модифицированная модель Аврамова [1], позволяющая рассчитывать вязкость как полностью жидких, так и переохлажденных силикатных расплавов, не предоставляет удовлетворительного описания имеющихся экспериментальных данных.
3. Альтернативным подходом к моделированию вязкости силикатных расплавов является применение методов машинного обучения, однако большинство существующих работ, применяющих нейронные сети для моделирования вязкости, использует сравнительно небольшие наборы данных и ни одна не дает подробного описания результатов моделирования, включающего зависимости вязкости как от температуры, так и от состава.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе 2 настоящей работы описываются применяемые в исследовании методики. Применяемые методы можно условно разделить на две группы — экспериментальные и вычислительные. Цель экспериментальной части работы — определение химического состава рассматриваемых шлаков медеплавильного производства. Результаты исследования в дальнейшем используются при выборе системы оксидов для моделирования вязкости, выполняемого в расчетной части работы.

2.1 Объекты исследования

Объекты исследования — медеплавильные шлаки, образующиеся в печи КФП Алмалыкского ГМК, отобранные на разных этапах производства.

2.2 Приготовление шлифов

При приготовлении шлифов образцов шлака использовалась установка Struers Laborol-5 с приспособлением для полуавтоматической подготовки металлографических образцов Laboforce. Скорость вращения шлифовально-полировального круга регулируемая и составляет 0 – 500 об/мин. Диапазон усилий прижатия шлифов: 0 – 40 Н. Фиксация сменных шлифовальных и полировальных дисков магнитная. Образцы заливались в эпоксидную смолу, поверхность обрабатывалась на шлифовальных кругах Struers с применением алмазных полировальных суспензий разной дисперсности (1, 3 и 9 мкм).

2.3 Световая микроскопия

Для получения общего представления о структуре образцов, пористости, распределении сульфидов меди, а также для подготовки к исследованиям методом растровой микроскопии применялся метод световой микроскопии. Для данных исследований применялся микроскоп Olympus GX71F-5 с увеличением от 12,5 до 1000 раз, оборудованный системой для фотосъемки микроструктур с высоким качеством изображения.

2.4 Микроструктурный анализ

Исследования структуры образцов и количественный анализ химического состава проводились на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMN с катодом LaB₆ (СЭМ) и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy.

Объектами исследования были шлифы из представленных образцов, покрытые углеродным напылением толщиной 20 нм для обеспечения электропроводности. Использовались режимы отраженных электронов и вторичных электронов. Траектория отраженных электронов носит прямолинейный характер. Число отраженных электронов зависит от атомного номера элементов вещества объекта. Чем больше атомный номер зондируемого вещества, тем больше электронов содержат атомы, тем интенсивнее обратное рассеяние быстрых электронов и тем светлее будут выглядеть эти участки. Таким образом, при этом режиме работы микроскопа достигается максимальный фазовый контраст. Энергия вторичных электронов невелика (порядка 10 эВ). Поэтому вторичные электроны, образующиеся на значительной глубине, рекомбинируют с ионизированными атомами, и область объекта, которая дает эффект вторичной электронной эмиссии, имеет глубину менее 50 нм и диаметр, лишь немного превышающий диаметр электронного зонда. Поэтому изображение во вторичных электронах имеет более высокое разрешение, чем изображение в отраженных электронах (с увеличением до 100000 крат).

2.5 Математическое и физическое моделирование

Подготовка данных, разработка моделей, оптимизация параметров, визуализация и оценка результатов проводились в средах программирования Spyder и Jupyter Notebook на языке программирования Python v3.6 с применением следующих открытых программных библиотек: Pandas [119], Numpy [120], SciPy [121], Plotly [122], Matplotlib [123], ScikitLearn [81], Keras [124], Tensorflow [125] и других. Для вычисления структурных данных применялось программное обеспечение FactSage 7.2 [126] с термодинамической базой данных, разработанной Яженских и др. [57 – 61].

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

3.1 Экспериментальное исследование шлаков

В работе были проанализированы медеплавильные шлаки, образующиеся в печи КФП Алмалыкского ГМК, отобранные на разных этапах производства. Алмалыкский ГМК является ведущим мировым производителем цветных и благородных металлов, производственная мощность которого базируется на запасах медно-молибденовых, свинцово-цинковых и золотосеребряных месторождений, располагающихся на территориях Ташкентской, Джизакской, Наманганской областей Республики Узбекистан. В настоящее время список минералов включает в себя 179 названий. Из них к рудным минералам относятся около 60.

Полное описание результатов по каждому из исследованных образцов приведено в приложении А к диссертационной работе. Образцы 1 – 8 были взяты с отвала шлака, образец 9 был взят с выпуска. Пример внешнего вида исследованных образцов шлака представлен на рисунке 12. Все образцы пористые, имеют разный цвет поверхности в зависимости от состава (красный для оксида железа, синий для оксида меди и т. д.). Образцы были разломаны в гидравлическом прессе и проанализированы методами световой микроскопии, сканирующей микроскопии и рентгеноспектрального анализа [127].



Рисунок 12 — Внешний вид некоторых образцов исследованного шлака

Нормализованные составы шлаков показаны на псевдо-тройной диаграмме $\text{MeO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ (рисунок 13), где MeO — сумма остальных оксидов (Al_2O_3 , CaO , MgO и т.д.). Для простоты предполагалось, что содержание Fe_2O_3 в шлаковой фазе пренебрежимо мало, поэтому все железо

может быть представлено в виде оксида железа. Соотношение FeO/SiO_2 , соответствующее составу фаялита, показано пунктирной линией. Химические составы шлаков, полученные методом рентгеноспектрального анализа, приведены в таблице 7.

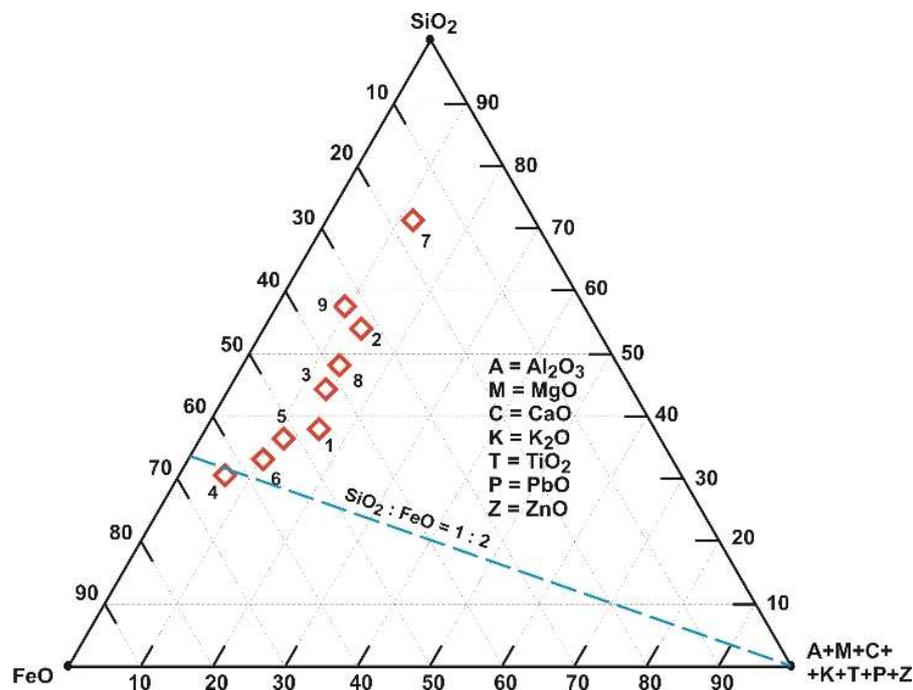


Рисунок 13 — Псевдо-тройная диаграмма $\text{MeO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ (мол. %)

Чтобы определить оксиды для дальнейшего моделирования для каждого элемента было вычислено значение медианы составов по всем образцам (столбец ‘Медиана’ в таблице 7). Ненулевое значение данной величины означает присутствие элемента в большинстве исследуемых шлаков. Значение медианы предпочтительно среднему значению ввиду наличия выбросов в составах. Также важным условием является наличие достаточного количества экспериментальных исследований вязкости рассматриваемого оксида. В столбцах ‘Nэксп’ и ‘N_{bin}эксп’ приведено количество имеющихся в используемой базе данных [128] экспериментальных точек в целом и отдельно в двойной системе $\text{MO} - \text{SiO}_2$, где MO – оксид соответствующего элемента. Для проверки способности модели описывать зависимость вязкости от состава, в том числе описания эффектов компенсации заряда, проскальзывания и смешения щелочей, и по совокупности признаков присутствия оксидов в составах исследуемых шлаков и наличия экспериментальных данных вязкости, для дальнейшего изучения была выбрана пятая оксидная подсистема $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$. Система может рассматриваться как базис для построения моделей для систем более высокого порядка, включающих оксиды железа, магния и других.

Таблица 7 — Химические составы исследованных шлаков

Образец №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Медиана	N _{эксп}	N _{bin} эксп
	ат. %											
Na	0,05	0,03	0,0	0,42	0,15	0,31	0,1	0,0	0,0	0,05	4853	1940
Mg	1,5	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,9	0,8	0,5	5550	72
Al	4,2	4,2	4,7	2,5	4,8	2,2	2,7	4,1	3,1	4,1	8087	213
Si	15,2	20,8	17,0	12,3	19,0	6,1	30,2	19,2	25,4	18,1	19365	-
S	2,1	0,5	0,6	1,1	1	11,7	0,7	0,5	0,3	0,7	0	0
K	1,1	1,3	1,1	1,2	1,3	0,4	1,5	1,6	1,3	1,3	2234	615
Ca	1,6	1,2	1,3	0,9	1,4	0,3	0,6	1	0,7	1	10633	299
Ti	0,12	0,14	0,15	0,05	0,25	0,06	0,07	0,21	0,2	0,14	544	0
Cr	0,02	0,07	0,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,1	0,0	0,0	0	0
Mn	0,17	12,2	0,13	0,0	0,03	0,0	0,02	0,06	0,0	0,03	191	53
Fe	18,5	12,2	16	26,3	14,5	29,6	4,1	15,4	14,5	15,4	5296	541
Cu	0,38	0,74	0,21	0,71	0,22	6,23	0,14	0,26	0,5	0,38	0	0
Zn	0,44	0,36	0,87	0,23	0,36	0,57	0,07	0,38	0,3	0,36	99	5
As	0,0	0,0	0,0	0,06	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mo	0,0	0,0	0,0	0,07	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ba	0,05	0,05	0,0	0,0	0,0	0,0	0,02	0,04	0,0	0,0	415	122
Pb	0,03	0,11	0,08	0,03	0,03	0,18	0,04	0,04	0,1	0,04	1277	1052

3.2 Экспериментальные данные вязкости оксидных систем из литературных источников

В работе использовалось около 9750 экспериментальных точек, взятых из базы данных Кондратьева А. В [128] и базы данных SciGlass [129] для выбранной в п.3.1 системы. Источники экспериментальных данных представлены в приложении Б к диссертационной работе. На этапе первичной обработки данных экспериментальные значения вязкости семнадцати систем, включающих систему $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ и ее подсистемы, были визуализированы и очищены от выбросов. Выбросами признавались данные, явно противоречащие экспериментальным точкам двух или более других авторов. Источниками ошибок при измерениях вязкости могут быть неточности при определении температуры, состава, отсутствие контроля атмосферы эксперимента, разделение фаз, неправильно подобранный материал сенсора, загрязнение тестируемого вещества материалами сенсора и тигля, расцентровка частей ротационных вискозиметров [130]. Среди применяемых методов измерения вязкости можно выделить высоко- и низкотемпературные [19]. К высокотемпературным относятся методы уравновешенной сферы, вращающегося цилиндра, вращающегося тигля, колеблющегося цилиндра, к низкотемпературным — метод изгиба балки, вытягивания волокна, микровнедрения,

параллельных пластин, одноосного сжатия. Из начального набора 9750 экспериментальных точек, по результатам определения выбросов, 7319 были приняты к дальнейшему моделированию. Обзор использованных экспериментальных данных представлен в таблице 8. Число точек для каждой системы в таблице не включает точки, входящие в ее подсистемы.

Таблица 8 — Обзор использованных экспериментальных данных

Система	Число точек	Число источников	Диапазон температур, °С	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO
				мольная доля				
SiO ₂	1014	47	977-2512	1,00-1,00	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	63	7	2042-2552	-	-	-	1,00-1,00	-
SiO ₂ -CaO	238	10	764-2120	0,40-0,70	-	-	-	0,30-0,60
SiO ₂ -K ₂ O	540	25	502-1750	0,46-0,97	-	0,03-0,54	-	-
Al ₂ O ₃ -CaO	202	11	1383-2282	-	-	-	0,19-0,69	0,31-0,81
SiO ₂ -Na ₂ O	1674	64	500-2000	0,40-0,95	0,05-0,60	-	-	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	240	6	1139-2499	0,10-1,00	-	-	0,00-0,90	-
SiO ₂ -CaO-K ₂ O	42	4	600-1575	0,42-0,72	-	0,01-0,20	-	0,10-0,50
SiO ₂ -Na ₂ O-K ₂ O	96	7	506-1450	0,64-0,85	0,05-0,31	0,03-0,28	-	-
SiO ₂ -CaO-Na ₂ O	155	6	508-1570	0,39-0,72	0,00-0,40	-	-	0,00-0,49
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	1448	29	780-2183	0,01-0,77	-	-	0,00-0,51	0,10-0,70
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O	91	4	871-2394	0,40-0,75	-	0,12-0,50	0,02-0,12	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O	804	22	501-2386	0,59-0,83	0,08-0,31	-	0,00-0,24	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO-K ₂ O	85	3	1265-1771	0,37-0,78	-	0,01-0,11	0,03-0,19	0,05-0,56
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO-Na ₂ O	211	7	800-1601	0,34-0,73	0,01-0,16	-	0,06-0,24	0,03-0,48
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O	318	12	504-1692	0,60-0,87	0,01-0,24	0,00-0,19	0,03-0,17	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO-Na ₂ O-K ₂ O	98	3	729-1651	0,63-0,80	0,02-0,06	0,01-0,04	0,05-0,18	0,02-0,23
Всего	7319	194	500-2552	0,00-1,00	0,00-0,60	0,00-0,54	0,00-1,00	0,00-0,81

ГЛАВА 4 ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ

В настоящей главе описывается разработка физической модели вязкости — модификации модели Аврамова. Модель применяется к четверной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ и ее подсистемам [131].

4.1 Модель Аврамова и ее модификация

В данной работе развивается модификация модели вязкости Аврамова [132, 133], предложенная Нэнтвигом и др. [1]. Модель Аврамова основана на предположении, что движение структурных единиц силикатного расплава — это термически активируемый скачкообразный процесс. В этом случае средняя частота перескока $\langle v \rangle$ может быть выражена как интеграл произведения $v(E) = v_0 \exp(-E/RT)$ и вероятности $p(E)$, что структурная единица преодолеет энергетический барьер E :

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v(E)p(E)dE \approx \int_0^{E_m} v_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)p(E)dE \quad (73)$$

где v_0 — частота колебаний структурной единицы в ее энергетической ячейке; E_m — предел энергии активации, при котором $v(E)$ можно считать ненулевой. Имея заданную функцию распределения вероятностей с дисперсией σ , можно показать [133], что средняя частота перескока может быть выражена как:

$$\langle v \rangle = v'_0 \exp\left(-\frac{E_m}{\sigma}\right) \quad (74)$$

где v'_0 — константа. Функция распределения вероятности энергии активации $p(E)$ обусловлена пространственным беспорядком, который всегда присутствует в конденсированных системах. Аврамов и Милчев показали [132], что дисперсия функции распределения вероятности σ связана с конфигурационной энтропией системы S^{conf} :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{2(S^{\text{conf}} - S_0^{\text{conf}})}{ZR} \quad (75)$$

где σ_0 и S_0^{conf} — дисперсия и конфигурационная энтропия при эталонной температуре T_0 . Так как

$$S^{\text{conf}} - S_0^{\text{conf}} = \int_{T_0}^T \frac{C_p^{\text{conf}}}{T} dT \quad (76)$$

и если конфигурационная теплоемкость C_p^{conf} постоянна, дисперсия может быть выражена следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 (T/T_0)^\alpha \quad (77)$$

где $\alpha = (2C_p^{\text{conf}} / RZ)$; Z — число степеней свободы. Вязкость связана со средней частотой перескока через уравнение Максвелла:

$$\eta = \frac{G_\infty}{\langle v \rangle} \quad (78)$$

где G_∞ — модуль сдвига бесконечности. При объединении уравнений (74), (77) и (78) можно вывести уравнение вязкости Аврамова:

$$\eta = \eta_0 \exp(\theta/T)^\alpha \quad (79)$$

где $\eta_0 = G_\infty / v'_0$ это вязкость при бесконечно высокой температуре; $\theta = (E_m / \sigma_0)^{1/\alpha} \cdot T_0$ — приведенная энергия активации.

Для учета зависимости вязкости от структуры Нэнтвиг предложил модифицировать уравнение (79) в соответствии с подходом Аврамова. Уравнение (79) выведено для непрерывного «спектра» частот перескока структурных единиц, что применимо для чистых веществ. Если принять дискретный спектр для N независимых структурных единиц с частотами прыжков $v_i(E; E_m^i, \sigma_i)$, средняя частота скачка может быть представлена в виде суммы [6]:

$$\langle v \rangle = \sum_{i=1}^N v_i(E; E_m^i, \sigma_i) X_i = \sum_{i=1}^N X_i \int_0^{E_m^i} v_{0,i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p(E; E_m^i, \sigma_i) dE \quad (80)$$

где X_i — мольные доли структурных единиц; $v_{0,i}$, E_m^i и σ_i имеют то же значение, что и раньше.

Уравнение (74) можно переписать для каждого $v_i(E; E_m^i, \sigma_i)$. Однако, для получения выражения, аналогичного уравнению (77), выведенного из уравнения (75), необходимо принять зависимость конфигурационной теплоемкости от структуры или состава. В работе предложена линейная зависимость $C_p^{\text{conf}} = \sum_{i=1}^N C_p^i X_i$. Учитывая вышеизложенное, можно получить следующее уравнение для дисперсии:

$$\sigma_i = \sigma_{0,i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\alpha_i} \quad (81)$$

где $\alpha_i = 2C_{p_i} / RZ_i$; Z_i — число степеней свободы для каждого типа ассоциатов; T_0 — эталонная температура.

Наконец, из уравнения (79) можно получить следующее модифицированное уравнение вязкости Аврамова:

$$\eta = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\eta_{0,i}} X_i \exp \left(- \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^{\alpha_i} \right)} \quad (82)$$

где $\eta_{0,i} = G_{\infty} / v'_{0,i}$; $\theta_i = (E_m^i / \sigma_{0,i})^{1/\alpha_i} T_0$.

В настоящей работе предлагаются две модификации приведенного выше уравнения: первая учитывает более сильную структурную зависимость частоты перескока, чем полагалось в предыдущей версии модели [1], вторая — учитывает тенденцию к формированию кластеров с увеличением количества структурообразователей в расплаве.

Анализ предыдущей модели [1] показал, что изменение концентраций структурных единиц при изменении состава и температуры, предлагаемое используемой моделью ассоциативных растворов в рассматриваемом диапазоне температур, недостаточно для описания изменения вязкости, предполагаемого имеющимися экспериментальными данными и уравнением (82). Для изменения структурной зависимости вязкости в выражение частоты перескока предлагается ввести дополнительный множитель $\mu(X_i)$:

$$\mu = m X_i^{n_i} \quad (83)$$

где X_i — мольная доля ассоциата, параметр m_i условно включается в $\eta_{0,i}$, а параметр n_i , выражающий степень зависимости частоты перескока от структуры, принят равным 1 для всех ассоциатов в рамках исследуемых систем. Введение данного множителя позволило снизить среднюю абсолютную ошибку моделирования в исследуемых системах на 40%, при этом значительно повысив точность моделирования при низких температурах.

Для учета вклада увеличения числа связей ассоциатов в вязкость при увеличении степени полимеризации расплава в предлагаемой модели введена зависимость числа степеней свободы Z в выражении хрупкости расплава $\alpha = (2C_p^{\text{conf}} / RZ)$ от состава. Предполагается, что для ассоциата i в условиях частично полимеризованной среды среднее число степеней свободы будет обратным мольной доле структурообразующих оксидов. Предполагая линейную зависимость и

подразумевая, что другие компоненты выражения хрупкости расплава постоянны, α может быть выражена следующим образом:

$$\alpha_i = a_{i1} + a_{i2}\gamma_{Si} + a_{i3}\gamma_{Al} \quad (84)$$

где γ_{Si} и γ_{Al} — мольные доли структурообразующих оксидов в расплаве на основе Si^{4+} и Al^{3+} , соответственно; а a_{i1} , a_{i2} и a_{i3} — настраиваемые параметры. Мольная доля структурообразующих оксидов γ_{Al} рассчитывается из предположения, что одновременное присутствие в расплаве одного моля оксида-модификатора и одного моля Al_2O_3 приводит к образованию одного моля структурообразующего оксида на базе Al^{3+} . Несмотря на то, что данный подход является упрощением [134, 14], он позволяет приближенно оценить мольную долю структурообразующих оксидов в расплаве и, как следствие, выразить среднее число степеней свободы ассоциата. Выбор линейной зависимости параметра хрупкости расплава от мольной доли оксидов-структурообразователей произвольный. Введение полиномиальной зависимости данного параметра позволяет повысить точность моделирования вязкости, однако, такой подход будет означать дальнейшее увеличение числа настраиваемых параметров модели.

Таким образом, уравнение вязкости, предлагаемое в настоящей работе, может быть выражено следующим образом:

$$\eta = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\eta_{0,i}} X_i^{1+n} \exp\left(-\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^{\alpha_i}\right)} \quad (85)$$

где X_i — мольная доля ассоциата; α_i — показатель «хрупкости» ассоциата, выраженный через уравнение (84); T — абсолютная температура в К; $n = 1$ для рассматриваемых систем; θ_i и $\eta_{0,i}$ — настраиваемые параметры.

В отличие от [62 – 64], где вклад кластеризации SiO_2 в вязкость описывается путем выделения из общей мольной доли ассоциата SiO_2 двух кластеров размером 6 и 109 структурных единиц, в рамках данной работы вклад изменения числа степеней свободы ассоциатов оценивается непосредственно из состава, что позволяет учесть снижение частоты перескока всех ассоциатов. Предполагается, что несмотря на то, что некоторые ассоциаты сами не могут образовывать кластеры, общая полимеризация структуры расплава снижает их способность передвигаться.

4.2 Оптимизация параметров модифицированной модели Аврамова

Для оптимизации параметров модели использовался метод наименьших квадратов, с глобальной минимизацией методом «basin-hopping» [135] и локальной минимизацией методом Нелдера-Мида [136]. Данные были векторизованы для оптимизации с использованием библиотеки Pandas. Все параметры были ограничены: a_1 , a_2 , a_3 и θ из-за их физического значения были установлены как неотрицательные, $\ln(\eta_0)$ был ограничен в диапазоне от минус 20 до 10 $\ln(\text{Па}\cdot\text{с})$. Кроме того, использовалась L_2 регуляризация для предотвращения получения необоснованно высоких абсолютных значений параметров. Первоначально модель была оптимизирована на небольших наборах экспериментальных данных, затем на всем множестве экспериментальных данных, после чего параметры настраивались вручную. Алгоритмическая оптимизация проводилась сразу для всех систем, ручная настройка выполнялась в порядке от чистых до многокомпонентных систем. При алгоритмической оптимизации на полном наборе экспериментальных данных более высокие веса были установлены для систем с меньшим числом экспериментальных точек. Ручная настройка была частично автоматизирована при помощи функции, принимающей список параметров и диапазон возможных значений для каждого параметра в качестве входных данных и возвращающей набор графиков с нанесенными экспериментальными и расчетными данными вязкости для каждой комбинации параметров в заданном диапазоне. Полученные графики были использованы для выбора значений параметров, позволяющих наилучшим образом описать экспериментальные данные. Ввиду отсутствия экспериментальных данных в определенных концентрационных областях систем или по причине низкой концентрации определенных ассоциатов в исследуемых областях, некоторые параметры модели не имели статистической значимости. Эта проблема решалась введением L_2 регуляризации. Точность модели оценивалась с помощью средней абсолютной ошибки (MAE) и визуализации данных.

Оптимизированные параметры модели представлены в таблице 9. Параметры для ассоциатов $\text{Al}_4\text{Na}_2\text{O}_7$ и AlKSIO_4 не были оптимизированы из-за их малого содержания в исследованных областях. Параметры a_1 , a_2 и a_3 описывают хрупкость расплава; θ_i — приведенная энергии активации, а $\ln(\eta_{0i})$ — натуральным логарифм теоретической вязкости при температурах, приближающихся к бесконечности. Видно, что тетраэдрические, квазитетраэдрические ассоциаты и ассоциаты, имеющие в составе оксид кремния, имеют сравнительно высокие значения параметра приведенной энергии активации. Значения параметров хрупкости расплава a_1 , a_2 и a_3 изменяются в диапазоне от 0 до 10 для всех ассоциатов. Нулевое значение для параметра a_2 или a_3 означает, что наличие соответствующих тетраэдрических структурных единиц в расплаве не влияет на частоту перескока данного ассоциата, либо что для исследованных

областей ассоциат существует одновременно с соответствующими тетраэдрическими структурными единицами в незначительных количествах. Значения параметра $\ln(\eta_0)$ лежат в диапазоне от минус 15 до 0 $\ln(\eta_0, \text{Па}\cdot\text{с})$. Средняя абсолютная ошибка модели (MAE) составляет 0,70 $\ln(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$. Здесь и далее предлагаемая модификация модели Аврамова будет также условно обозначаться как «AV_{mod}», либо «физическая модель» при сравнении с моделями машинного обучения.

Таблица 9 — Оптимизированные параметры модифицированной модели Аврамова

	a_1	θ	$\ln(\eta_0)$	a_2	a_3
SiO ₂	1,019	55,215	-14,677	0,000	0,000
Al ₂ O ₃	2,341	3,421	-5,725	0,988	0,000
Na ₂ O	2,186	1,685	-7,249	0,025	0,000
K ₂ O	1,965	1,896	-7,793	1,425	0,000
Na ₄ SiO ₄	1,650	1,659	-5,888	2,300	1,402
Na ₂ SiO ₃	4,727	2,462	-2,916	0,219	0,692
Na ₂ Si ₂ O ₅	1,701	2,852	-3,272	1,080	2,012
K ₂ SiO ₃	0,360	8,859	-8,323	1,450	2,916
K ₂ Si ₂ O ₅	3,048	2,531	-2,824	0,052	5,834
K ₂ Si ₄ O ₉	2,400	2,370	-1,017	0,380	3,798
AlNaO ₂	2,612	7,500	-8,213	0,074	1,514
KAlO ₂	7,970	7,118	-4,180	0,000	2,900
K ₂ Al ₄ O ₇	1,666	6,743	-1,190	1,448	0,932
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	1,901	4,534	-12,087	1,267	0,000
AlNaSiO ₄	2,753	3,833	-3,579	0,000	0,000
AlNaSi ₃ O ₈	1,585	9,000	-1,200	0,038	1,000
AlKSi ₂ O ₆	2,203	5,767	-7,547	0,143	0,026
Al ₄ Na ₂ O ₇	-	-	-	-	-
AlKSiO ₄	-	-	-	-	-

4.3 Результаты моделирования и обсуждение

4.3.1 Чистые оксиды

Ввиду высокой технологической значимости системы, вязкость расплава SiO_2 подробно изучена в широком диапазоне температур, включая области переохлажденной жидкости. Как видно из рисунка 14, вязкость оксида кремния хорошо описана предложенной моделью.

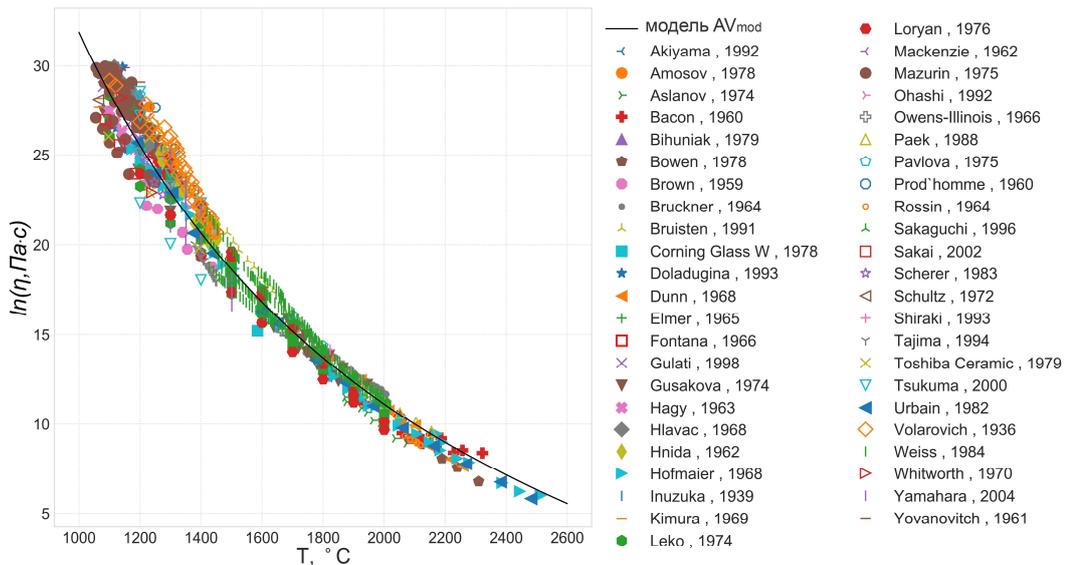
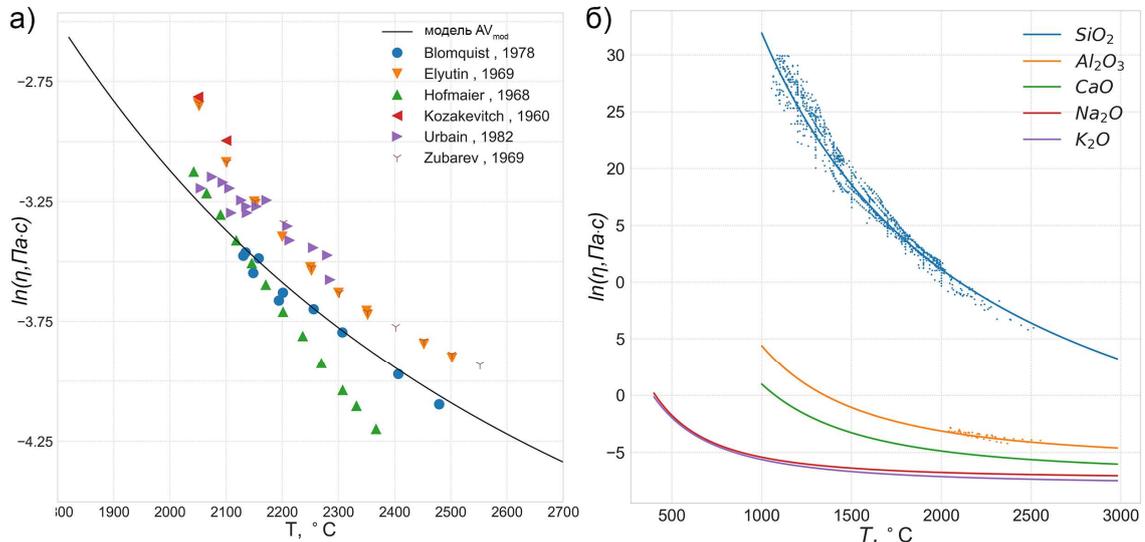


Рисунок 14 — Описание вязкости SiO_2 моделью AV_{mod}

Экспериментальные данные измерений вязкости чистого Al_2O_3 лежат в интервале температур между 2042 и 2552 °С, что обусловлено высокой температурой плавления оксида алюминия. Рисунок 15а показывает описание вязкости чистого Al_2O_3 моделью AV_{mod}. Как видно из рисунка, вязкость Al_2O_3 хорошо описана предложенной моделью и значительно ниже по сравнению с вязкостью SiO_2 , что объясняется способностью SiO_2 образовывать связанные структуры.

Для чистых оксидов Na_2O и K_2O нет доступных экспериментальных данных вязкости. Более того, отсутствуют экспериментальные данные в системах старшего порядка в областях с достаточным количеством соответствующих ассоциатов Na_2O и K_2O , что не позволяет оценить методами регрессионного анализа вязкость чистых оксидов Na_2O и K_2O исходя из их вклада в вязкость исследуемых шлаков. По этой причине вязкость данных оксидов оценивалась на основании известных значений сил оксидных связей, а также из оценки вязкости в системах более высокого порядка. Результаты моделирования вязкости чистых оксидов, рассмотренных в исследовании, представлены на рисунке 15б (результаты моделирования CaO также

представлены для сравнения). Согласно модифицированной модели Аврамова, вязкость чистых оксидов соответствует порядку $\eta(\text{SiO}_2) > \eta(\text{Al}_2\text{O}_3) > \eta(\text{CaO}) > \eta(\text{Na}_2\text{O}) > \eta(\text{K}_2\text{O})$. Полученные результаты согласуются с вязкостями, предложенными Ву и др. [62].



а) Al_2O_3 ; б) оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O

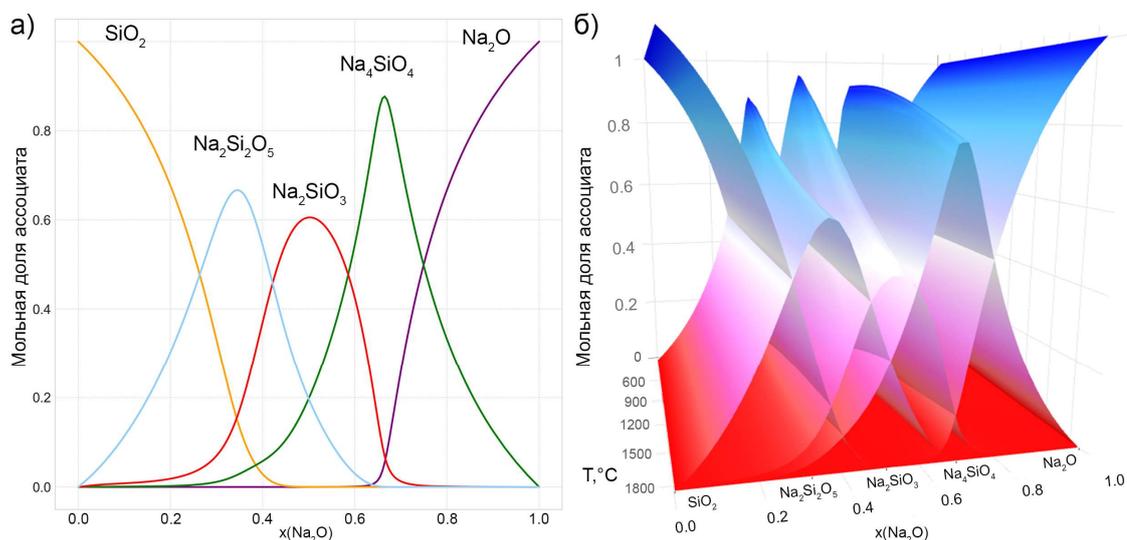
Рисунок 15 — Описание вязкости чистых оксидов моделью AV_{mod}

4.3.2 Система $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

Структура двойной системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ представлена введением трех промежуточных ассоциатов: Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, соответствующих стехиометрическим соединениям при концентрациях оксида кремния равных 33, 50 и 67 мол. % [137]. На рисунке 16 приведено нормализованное распределение ассоциатов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ — при 1200 °C (рисунок 16а), и в зависимости от температуры и состава (рисунок 16б). Из рисунка видно, что в области низких температур линии концентраций ассоциатов имеют клинообразную вытянутую форму, приближенную к бинарному распределению, и более округлую форму, приближенную к случайному распределению, в области высоких температур.

Вязкость системы подробно изучена: в исследовании рассматриваются 1674 экспериментальные точки из 64 источников. В целом экспериментальные данные в системе хорошо описываются моделью в интервале температур 500 – 1800 °C. Так как Na является щелочным металлом, эффект проскальзывания ярко выражен в системе. На рисунке 17 показано соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости в системе. Экспериментальные данные на графике разделены на две группы: жидкий расплав (обозначенный как «Жидкий») и переохлажденная жидкость (обозначенный как «Переохл.»).

Точка отнесена к области жидкого расплава, если при условиях эксперимента в соответствии с расчетами ПО FactSage она находится выше или на равновесной кривой ликвидуса. Остальные данные были отнесены к области переохлажденной жидкости. Ошибка моделирования в системе выше при высоких значениях вязкости, соответствующих низким температурам и высокому содержанию SiO_2 .



а) при температуре $T=1200\text{ °C}$; б) в зависимости от состава и температуры

Рисунок 16 — Распределение ассоциатов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

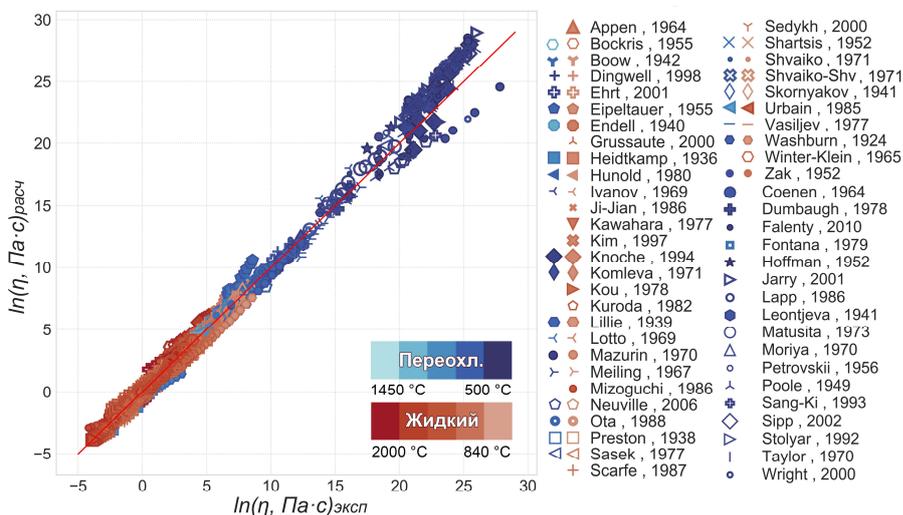


Рисунок 17 — Соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости модели AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

На рисунке 18 показано описание моделью AV_{mod} экспериментальных данных в системе при различных температурах в зависимости от состава. Модель показывает первое значительное снижение вязкости при концентрациях SiO_2 выше 97 мол. % и второе снижение при 45 – 60

мол. % SiO_2 , что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. На рисунке 19 представлено описание моделью AV_{mod} вязкости в системе в зависимости от температуры и состава. Цвет каждой экспериментальной точки на графике соответствует ошибке ($\eta_{\text{эксп}} - \eta_{\text{расч}}$), полученной моделью в данной точке. Вязкость в системе хорошо описывается представленной моделью, включая выраженный эффект проскальзывания, характерный для щелочно-силикатных систем.

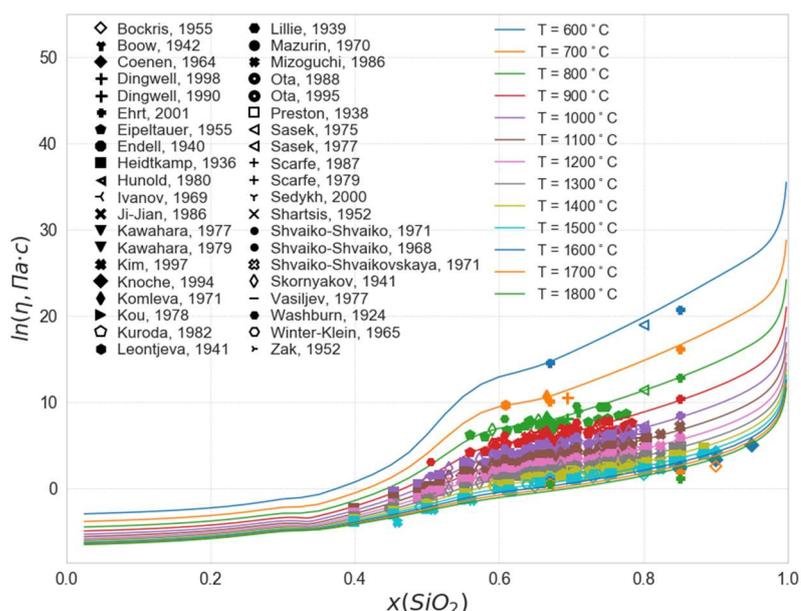


Рисунок 18 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от состава

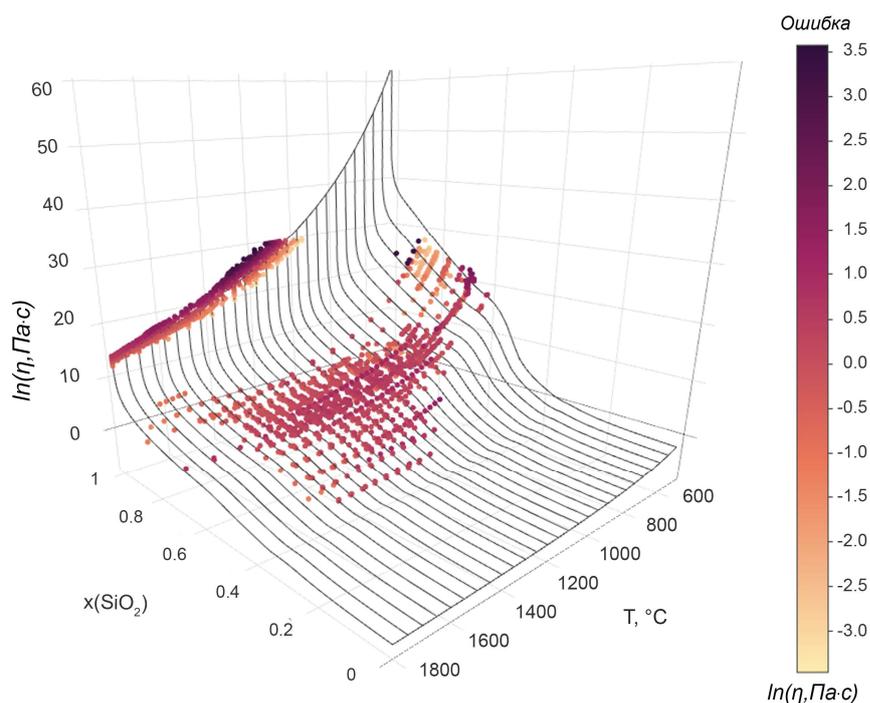


Рисунок 19 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

4.3.3 Система $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$

По сравнению с системой $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, система $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ изучена менее подробно, как с точки зрения фазовой диаграммы [138], так и с точки зрения вязкости (в исследовании рассматриваются 540 экспериментальных измерений вязкости). Для моделирования структуры системы используются промежуточные ассоциаты K_2SiO_3 , $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, которые соответствуют стехиометрическим соединениям при 50, 67 и 80 мол. % SiO_2 , соответственно (рисунок 20). Как видно, все промежуточные ассоциаты в системе находятся в области с высоким содержанием SiO_2 , без присутствия сильного модификатора, аналогичного Na_4SiO_4 в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. На рисунке 21 показано описание вязкости моделью в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ в диапазоне температур от 600 до 1600 °C, на вставке показано соотношение между экспериментальными и расчетными данными вязкости. Из рисунка 21 видно, что модель хорошо описывает существующие экспериментальные данные в широком диапазоне температур и во всем диапазоне составов.

Поведение вязкости в двойных системах $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ аналогично из-за сходной природы Na и K. В целом, по сравнению с системой $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, вязкость в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ниже при высоких концентрациях щелочного оксида, выше примерно при 55 – 85 мол. % SiO_2 и приблизительно равна вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ при $x(\text{SiO}_2)$ больше 85 мол. %, при больших концентрациях ассоциата SiO_2 . Предполагается, что низкая величина силы оксидной связи K_2O и образование обогащенного оксидом кремния ассоциата $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ответственны за области более низкой и более высокой вязкости, соответственно. Разница выражена сильнее при низких температурах.

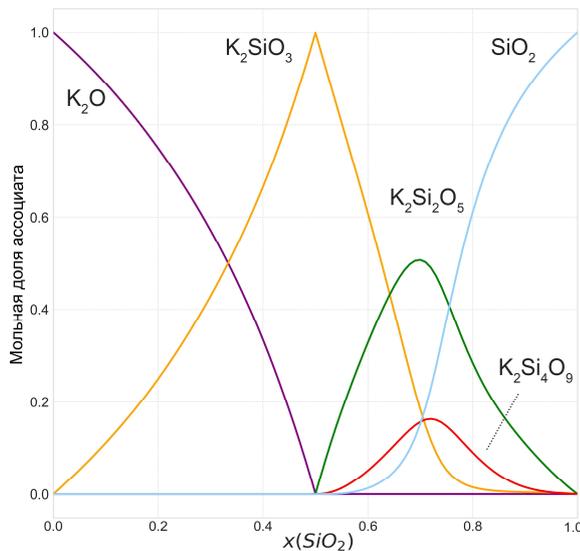


Рисунок 20 — Распределение ассоциатов в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ при 1200 °C

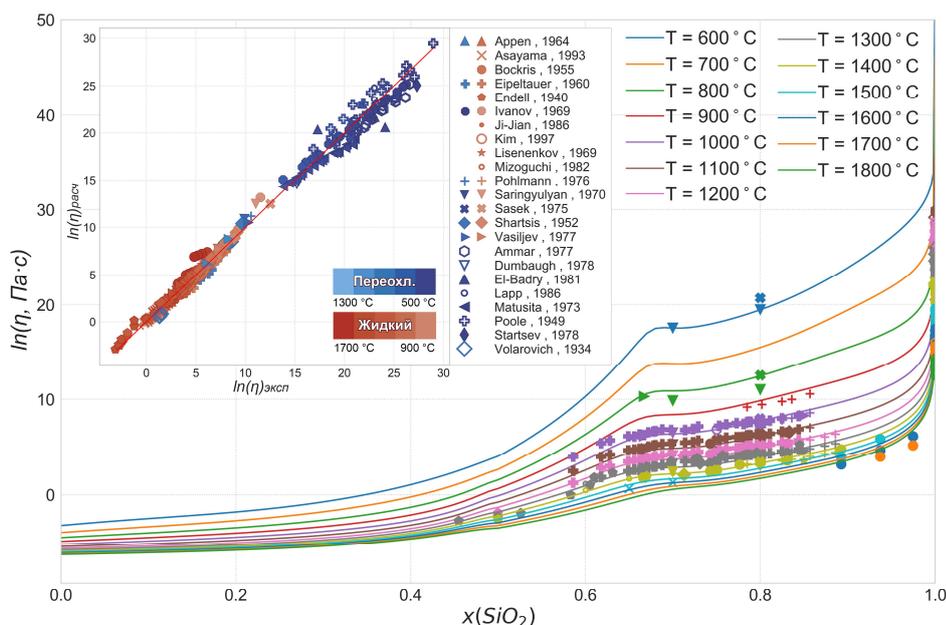
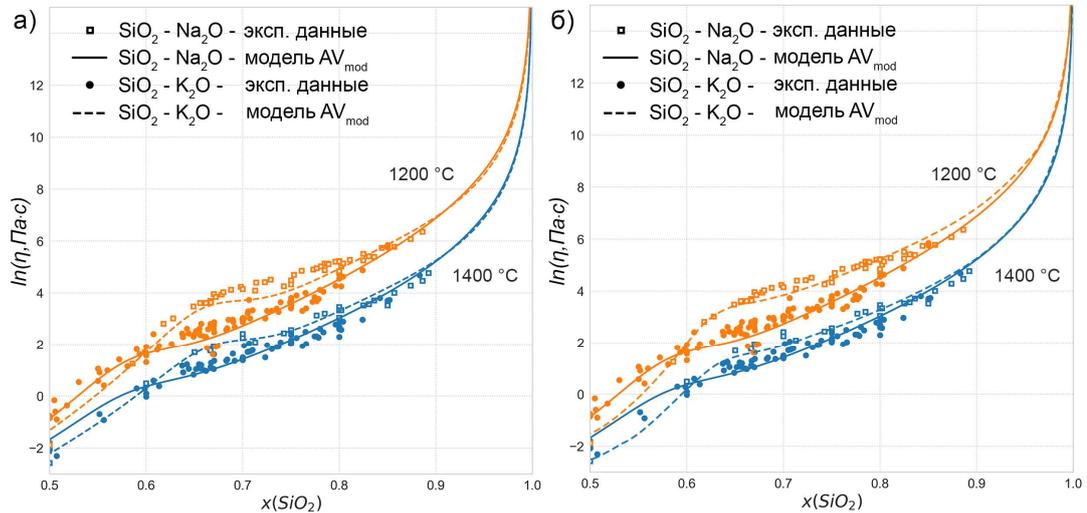


Рисунок 21 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от состава. Вставка: Соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости модели AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$

Из анализа оптимизированных значений параметров ассоциата K_2SiO_3 (таблица 9), можно заключить, что, с точки зрения моделирования вязкости, в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ не достает сильного модификатора, аналогичного Na_4SiO_4 в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. Ассоциат K_2SiO_3 , содержащий 50 мол. % SiO_2 , вынужден выступать как в качестве модификатора, при низком содержании SiO_2 , так и в качестве структурообразователя, значительно повышая вязкость, при более высоком содержании оксида кремния. В данной модели такое поведение достигается за счет установки низкого значения параметра хрупкости a_1 и увеличения значений параметров a_2 и θ . Несмотря на то, что вязкость в системе достаточно точно описывается при использовании данного набора ассоциатов, установленные значения параметров выглядят несбалансированными.

Принимая это во внимание, логично применить более схожие наборы ассоциатов для моделирования силикатно-щелочных систем. Чтобы проверить, может ли набор ассоциатов, аналогичный набору ассоциатов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, обеспечить лучшую основу для моделирования вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, модель для данной системы была оптимизирована на основе структурных данных системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. На рисунке 22 показано описание моделью вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ с исходным набором ассоциатов ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, K_2SiO_3 и $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, рисунок 22а), и с набором ассоциатов, включающим ассоциат-модификатор K_4SiO_4 (K_4SiO_4 , $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и K_2SiO_3 , рисунок 22б); вязкость в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ приведена для сравнения. Видно, что при введении ассоциата K_4SiO_4 модель позволяет получить более точное описание

экспериментальных данных в системе. Отсутствие ассоциата $K_2Si_4O_9$ не оказало существенного влияния на точность модели, что может быть объяснено его близким положением к ассоциату $K_2Si_2O_5$, вклада которого оказалось достаточно для описания средней частоты перескока обоих ассоциатов.



а) с исходным набором ассоциатов;

б) с набором ассоциатов, аналогичным ассоциатам в системе $SiO_2 - Na_2O$

Рисунок 22 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в системе $SiO_2 - K_2O$

Более высокая точность модели с введенным ассоциатом K_4SiO_4 может рассматриваться в качестве аргумента в пользу присутствия стехиометрического соединения K_4SiO_4 в двойной системе $SiO_2 - K_2O$ и соответствующего ассоциата в расплаве. Большинство термодинамических баз данных не включают соединение K_4SiO_4 в фазовую диаграмму (например, [139 – 142]), опираясь главным образом на экспериментальные данные Крачека [143] и Акдогана [144], которые относятся к богатой оксидом кремния области фазовой диаграммы. Тем не менее, ряд исследований предполагает его существование, в числе которых исследования Бернета и Хоппе [145], Стипулы [146], Саулова [147] и работа Ким [148], включающая экспериментальное определение точки эвтектики Жидкость $\rightarrow K_4SiO_4 + K_2SiO_3$.

4.3.4 Система $SiO_2 - Al_2O_3$

Добавление оксида алюминия к оксиду кремния приводит к менее резкому снижению вязкости по сравнению с щелочными оксидами. Сравнительно простая зависимость вязкости от состава позволяет достаточно точно описать экспериментальные данные с введением лишь

одного промежуточного ассоциата — $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, стехиометрия которого соответствует стехиометрии муллита. На рисунке 23 показано описание моделью экспериментальных данных при различных температурах в зависимости от состава, на вставке показано соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости в системе, на рисунке 24 показано описание вязкости моделью в зависимости от температуры и состава.

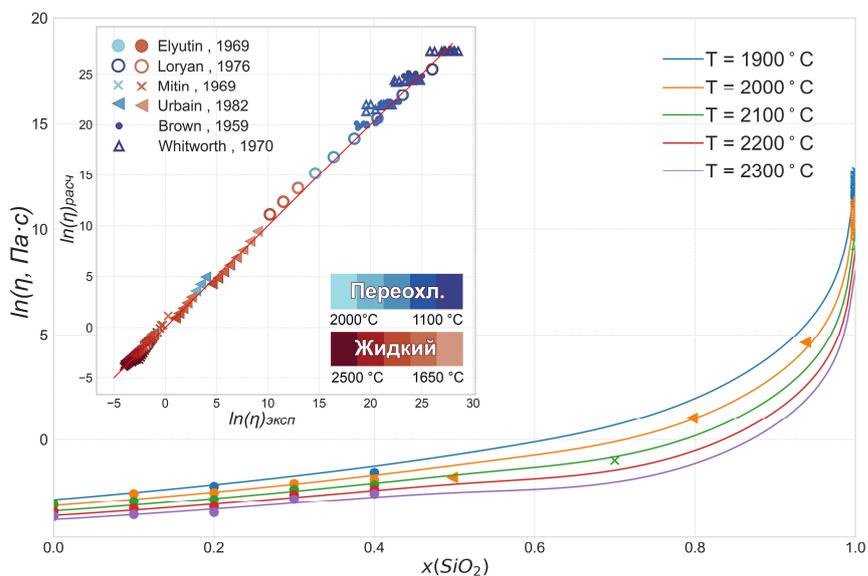


Рисунок 23 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава. Вставка: соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости

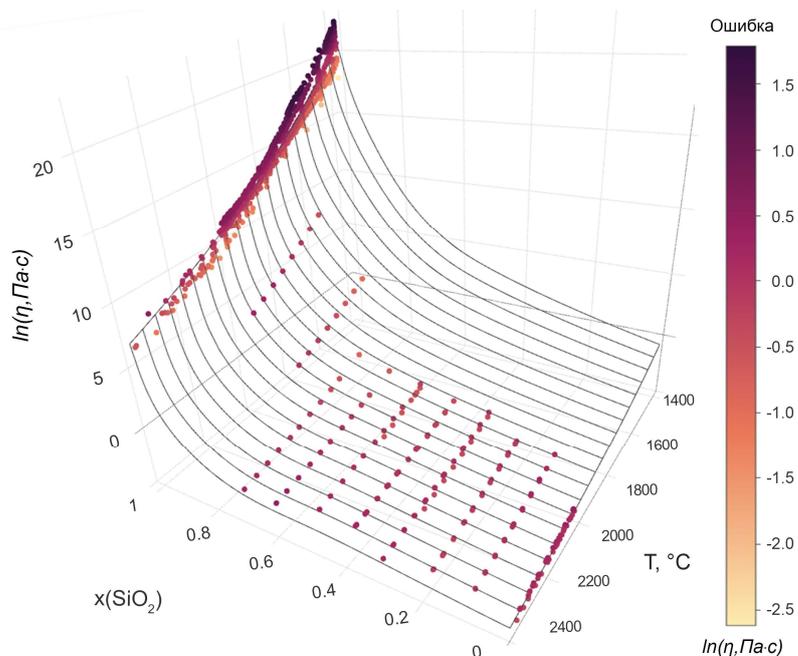


Рисунок 24 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава и температуры

Как видно из рисунков 23 и 24, экспериментальные данные хорошо описаны предложенной моделью, включая менее выраженный, по сравнению с системами $\text{SiO}_2 - (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$, эффект проскальзывания, который не удавалось описать предыдущей версией модели [1].

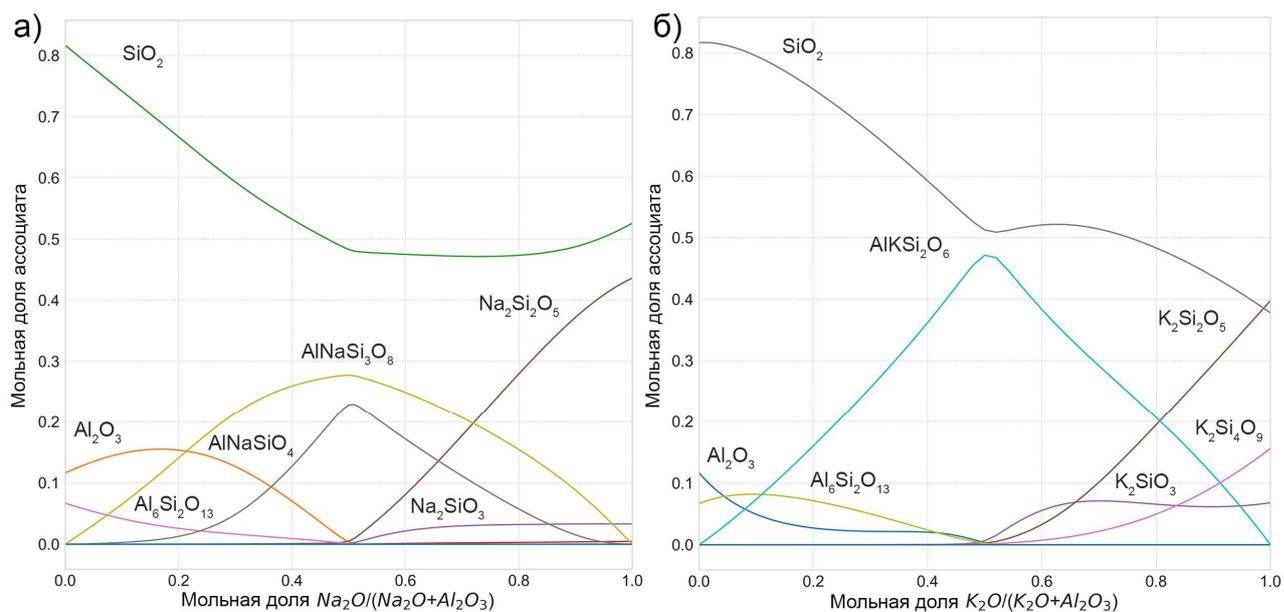
4.3.5 Системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$

Нормализованные распределения ассоциатов для тройных систем $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ при 75 мол. % SiO_2 и $T = 1400^\circ\text{C}$ показаны на рисунке 25. Компенсация заряда Al_2O_3 оксидами-модификаторами приводит к образованию квазитетраэдров на основе Al^{3+} как независимых, так и связанных с SiO_2 -тетраэдрами, что, в свою очередь, приводит к возникновению максимума вязкости при эквимольных концентрациях Al_2O_3 и оксидов-модификаторов. Тройные ассоциаты в обеих системах представлены тетраэдрическими структурными единицами на основе Al^{3+} .

Для построения модели в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ рассмотрено 804 экспериментальные точки из 22 источников. На рисунке 26 показано соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости модели AV_{mod} . Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ имеет сложную зависимость вязкости от состава, которая во многом определяется влиянием эффекта компенсации заряда Al_2O_3 , мольной долей оксидов-модификаторов и соотношением мольных долей тетраэдрических структурных единиц на основе Si^{4+} и Al^{3+} .

На рисунке 27а показано описание моделью экспериментальных данных при разных составах в зависимости от температуры. Шлак (1) в состоянии полной компенсации заряда имеет более высокую вязкость по сравнению с остальными шлаками. Шлаки (2) и (3), имея относительно большую мольную долю оксида кремния, обладают вязкостью ниже по сравнению с другими шлаками из-за более низкого вклада эффекта компенсации заряда в вязкость. Шлаки (4) и (5) оба близки к состоянию полной компенсации заряда, но шлак (5), обладающий меньшей концентрацией оксида кремния и более высокой мольной долей модификатора Al_2O_3 , обладает вязкостью ниже по сравнению со шлаком (4).

На рисунке 27б показано описание вязкости модифицированной моделью Аврамова в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от температуры и мольной доли $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,6$. Вязкость в области эквимольных составов Al_2O_3 и Na_2O на данном участке коррелирует с мольной долей тетраэдрических ассоциатов AlNaSiO_4 и $\text{AlNaSi}_3\text{O}_8$, тогда как ассоциат AlNaO_2 появляется только при более низких концентрациях SiO_2 .



а) $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$; б) $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$

Рисунок 25 — Распределение ассоциатов при $x(\text{SiO}_2) = 0,75$ и 1400°C в тройных системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$

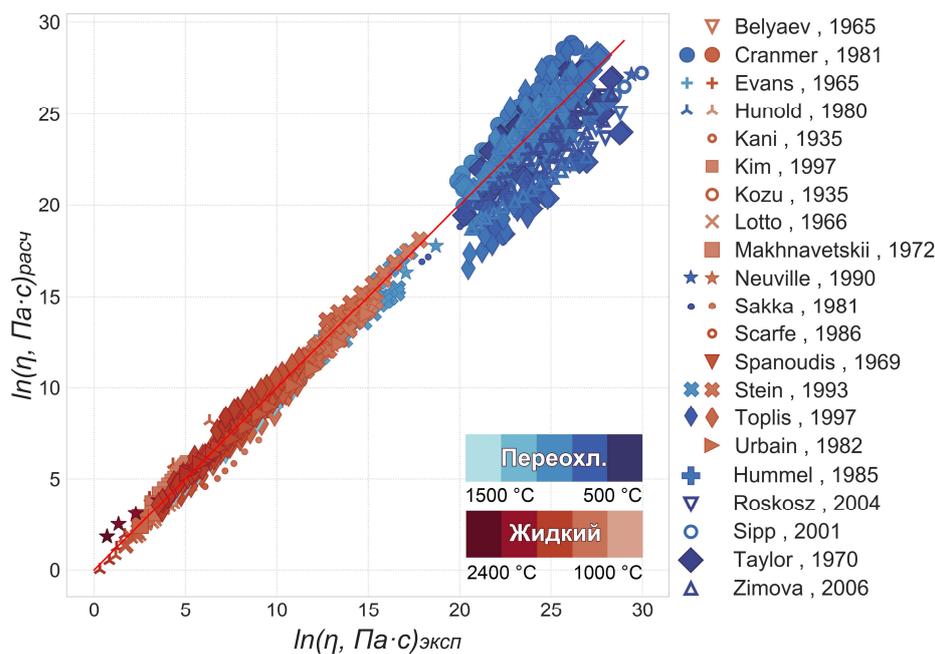
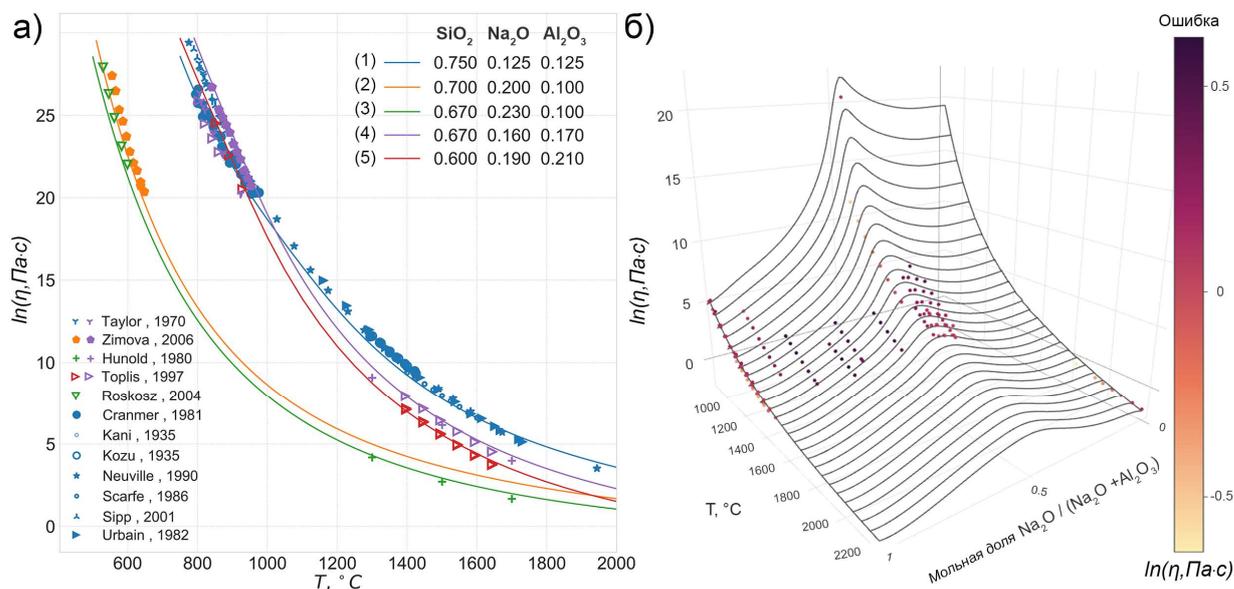


Рисунок 26 — Соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости модели AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

Вязкость системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ менее изучена по сравнению с системой $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ (рассмотрено 82 экспериментальных измерения вязкости из 4 источников). Вязкость в системе описана модифицированной моделью Аврамова до значений $\ln(\eta) = 14$ Па·с (температуры

около 1000 °C и выше). На рисунке 28 показано соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости в системе.



а) в зависимости от температуры при разных составах;

б) в зависимости от температуры и мольной доли $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ и при $x(\text{SiO}_2) = 0,6$

Рисунок 27 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в тройной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

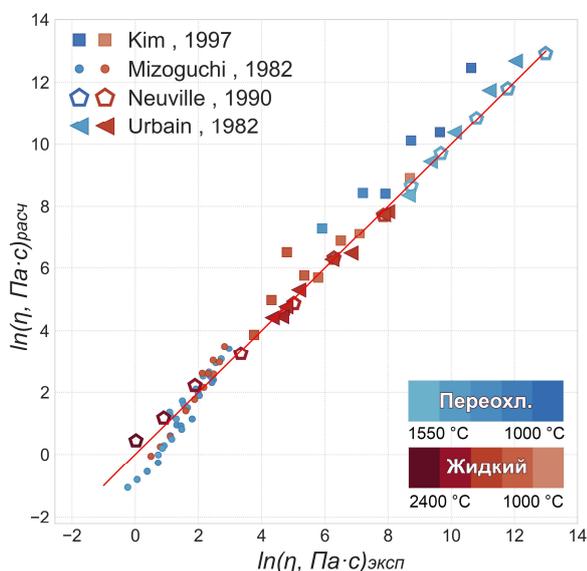
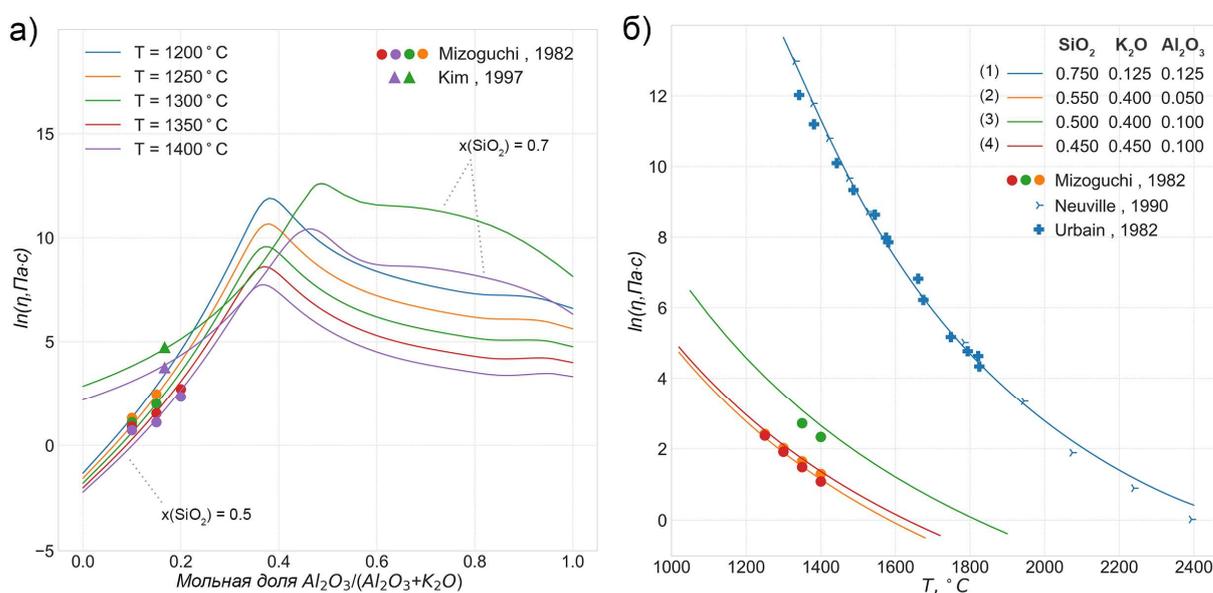


Рисунок 28 — Соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости модели AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$

На рисунке 29а показано описание вязкости моделью при $x(\text{SiO}_2) = 0,7$ и $0,5$ в зависимости от мольной доли $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O})$ при различных температурах. Можно видеть, что при меньшем содержании SiO_2 максимум вязкости сдвигается в сторону уменьшения содержания оксида алюминия, что обусловлено формой распределения ассоциатов AlKS_2O_6 и KAlO_2 ,

отвечающих за описание эффекта компенсации заряда Al_2O_3 при заданных концентрациях SiO_2 . Рисунок 296 показывает вязкость в системе в зависимости от температуры для различных составов шлаков. Аналогично системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, на вязкость в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ в значительной степени влияет эффект компенсации заряда. Так, шлак (1) в состоянии полной компенсации заряда обладает наибольшей вязкостью среди рассматриваемых силикатов. Вязкость шлака (3) выше по сравнению с вязкостью шлака (4) по причине большего содержания SiO_2 . Шлаки (2) и (4) имеют разные составы, но схожие значения вязкости из-за того, что шлак (4) имеет большую мольную долю тетраэдрических структурных единиц на основе Al^{3+} , но сравнительно низкое содержание оксида кремния.



а) в зависимости от мольной доли $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O})$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,5$ и $0,7$;

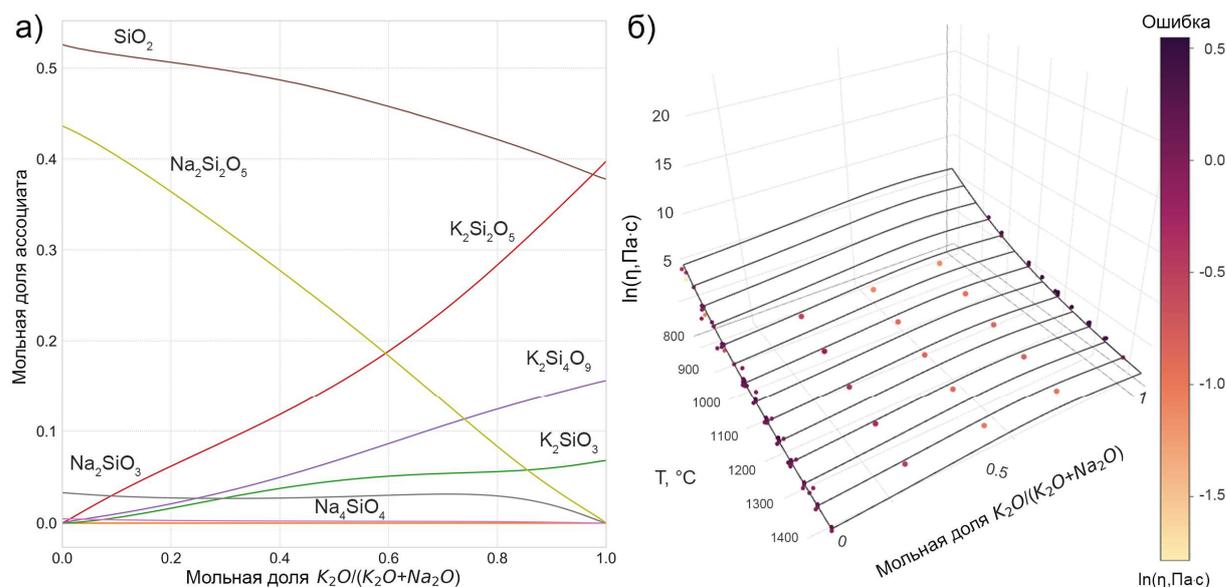
б) в зависимости от температуры при разных составах

Рисунок 29 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в тройной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$

4.3.6 Система $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$

Структура расплава в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ описывается только одинарными и двойными ассоциатами. Распределение ассоциатов при мольной доле SiO_2 равной 0,75 в зависимости от мольной доли $\text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ при температуре $T=1400$ °C показано на рисунке 30а. Без амфотерных оксидов и, следовательно, без эффекта компенсации заряда, система $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ демонстрирует относительно простое поведение вязкости — в отличие от системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ максимум вязкости не наблюдается. Как видно из рисунка 30б (его масштаб совпадает с рисунком 27б), зависимость

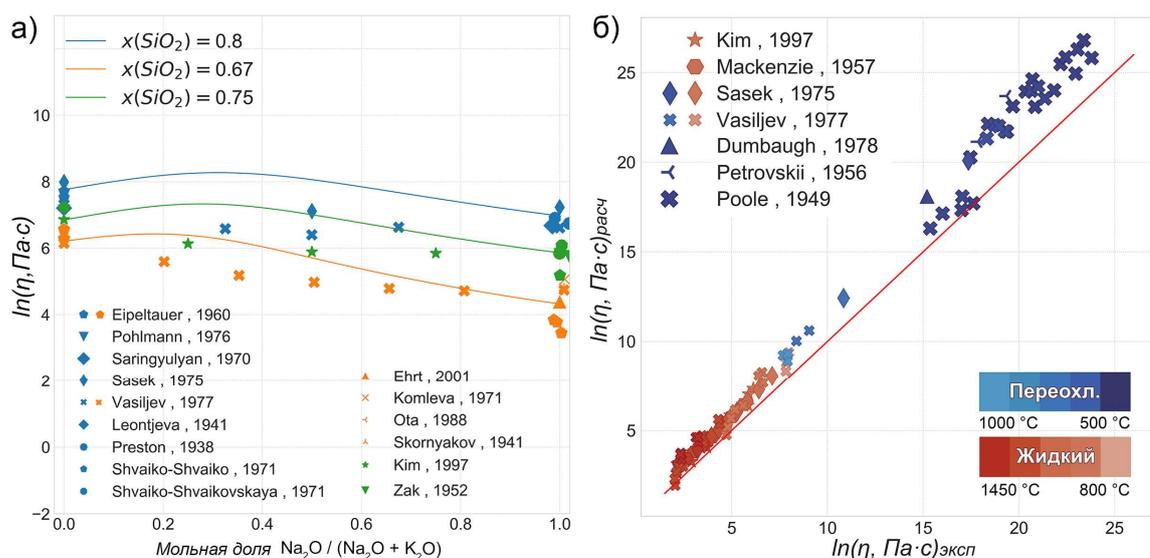
вязкости от состава между двойными системами $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ близка к линейной, за исключением присутствия эффекта смешения щелочей — уменьшения вязкости при замещении одного вида щелочного катиона другим. Модель имеет тенденцию переоценивать вязкость в системе, что можно увидеть на графике вязкости в зависимости от состава (рисунок 31а) и на графике соотношения между экспериментальными данными и вязкостью в системе (рисунок 31б).



а) распределение ассоциатов при мольной доле $\text{SiO}_2 = 0,75$ и $T = 1400^\circ\text{C}$;

б) описание вязкости моделью при мольной доле $\text{SiO}_2 = 0,75$

Рисунок 30 — Моделирование вязкости моделью AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$



а) при мольной доле $\text{SiO}_2 = 0,8, 0,67$ и $0,75$ и $T = 1000^\circ\text{C}$;

б) соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости

Рисунок 31 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$

Несмотря на большой разброс в экспериментальных данных, который можно видеть как на стороне двойной системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, так и на стороне системы $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ рисунка 31а, присутствие явного тренда в ошибке моделирования означает, что эффект смешения щелочей не может быть точно описан предлагаемой моделью. Для лучшего описания данного эффекта возможно введение в систему дополнительного тройного ассоциата, включающего катионы Na^+ и K^+ (например, KNaSi_2O_5), обладающего более низкой энергией активации вязкого течения по сравнению с аналогичными двойными ассоциатами.

4.3.7 Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$

Нормализованное распределение ассоциатов в четверной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,7$ и $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0,05$ при $T = 1400$ °C представлено на рисунке 32. При постоянных концентрациях одного из щелочных оксидов и оксида кремния распределение ассоциатов в системе в зависимости от состава схоже с распределением в системах с компенсацией заряда Al_2O_3 , если же в качестве констант принять концентрации Al_2O_3 и SiO_2 , распределение ассоциатов схоже с распределением в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$. Вязкость в системе достаточно точно описана в области высоких температур (рисунки 33а и 33б), в то время как при низких температурах существуют расхождения с экспериментальными данными Хесса [149] (рисунок 33б).

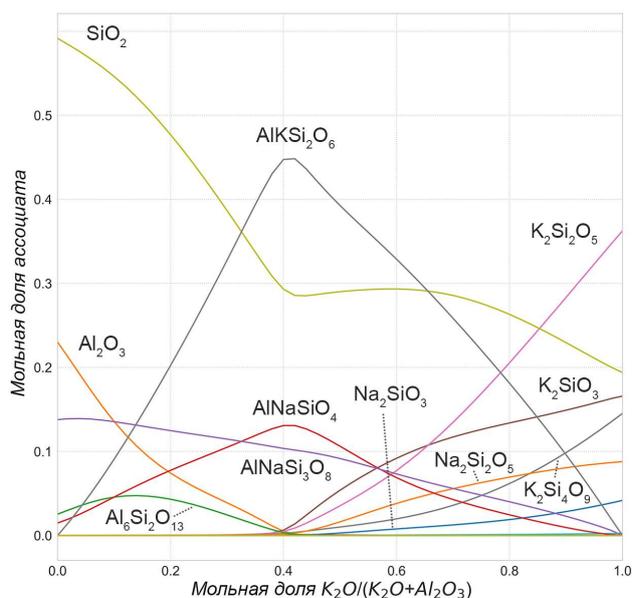
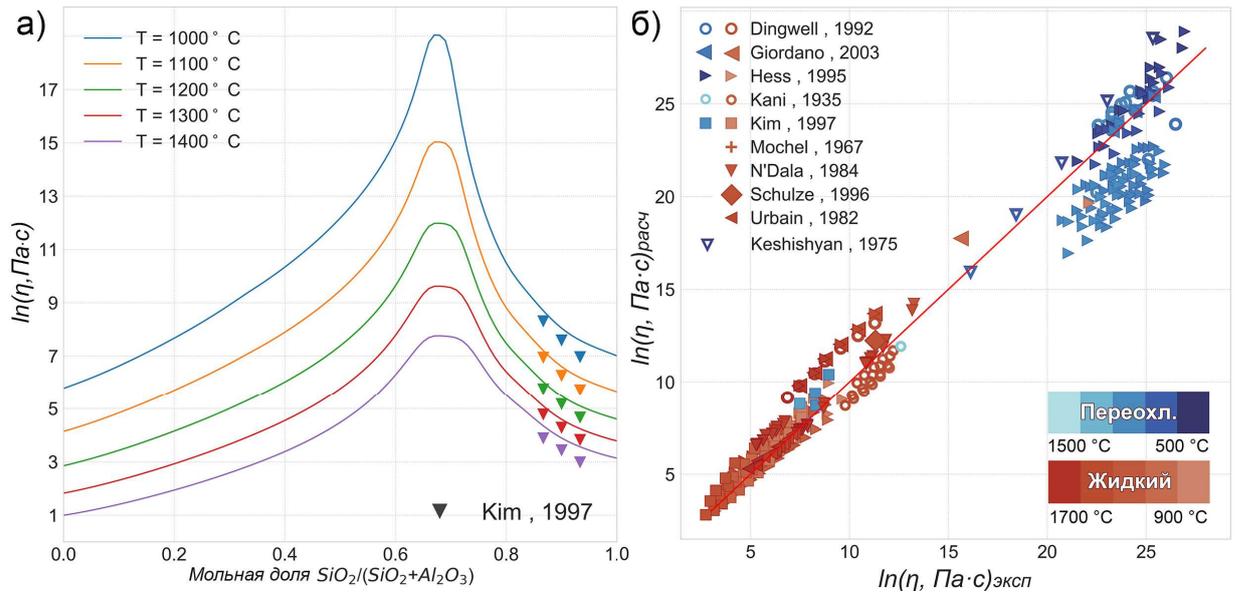


Рисунок 32 — Распределение ассоциатов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,7$, $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0,05$ и $T = 1400$ °C в зависимости от мольной доли $\text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$



а) при $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0,125$ и $x(\text{K}_2\text{O}) = 0,125$ при разных температурах;

б) соотношение между экспериментальными и расчетными значениями вязкости

Рисунок 33 — Описание вязкости моделью AV_{mod} в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$

4.4 Выводы по главе 4

1. Разработана новая модификация модели Аврамова, применяемая в сочетании с модифицированной моделью ассоциированных растворов для описания вязкости силикатных расплавов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ и ее подсистемах. В модифицированное уравнение Аврамова вводится два изменения: i) более сильная зависимость вклада каждой структурной единицы в вязкость от ее концентрации; ii) параметр «хрупкости» поставлен в зависимость от состава расплава. Модель хорошо описывает экспериментальные данные вязкости большинства рассматриваемых силикатных расплавов в полном интервале составов и в диапазоне температур от полностью жидких до переохлажденных расплавов.
2. Модификация модели Аврамова построена на основе набора данных из 4819 экспериментальных точек и позволяет описывать эффекты проскальзывания и компенсации заряда. Экспериментальные данные описаны в полном интервале составов для вязкостей до $\ln(\eta, \text{Па}\cdot\text{с}) = 30$ со средней абсолютной ошибкой равной $0,70 \ln(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$.
3. Расхождения с экспериментальными данными в тройных и четверной системах присутствуют в основном в областях вязкости выше $18 \ln(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$.
4. Обозначены возможные направления дальнейшего развития модели, включая введение более сложной зависимости среднего числа степеней свободы ассоциата от мольной доли структурообразующих оксидов и развитие используемой термодинамической модели.

ГЛАВА 5 МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Несмотря на существенный прогресс, проделанный в физическом моделировании вязкости за последние десятилетия, существующие модели обладают значительными недостатками, будь то ограничение в области применимости модели, либо невозможность описать имеющиеся экспериментальные данные. С другой стороны, стремительное развитие методов машинного обучения и увеличение вычислительной мощности пользовательских компьютеров позволяют рассматривать задачу со стороны математического моделирования. Целью исследования, приведенного в данной главе и главе 6, является рассмотрение возможности использования методов машинного обучения для моделирования вязкости силикатных расплавов, выявление сильных и слабых сторон данных методов по сравнению с физико-химическим моделированием вязкости, а также определение условий, в которых применение математического моделирования наиболее целесообразно.

Как показано в главе 1, из существующих методов машинного обучения, при моделировании вязкости силикатов, предпочтение отдается искусственным нейронным сетям. Аргументами в пользу выбора нейронных сетей для моделирования вязкости являются их высокая гибкость, универсальность, а также возможность получения непрерывной функциональной зависимости целевой переменной от используемых признаков. Однако, обратной стороной гибкости искусственных нейронных сетей является их склонность к переобучению и малая интерпретируемость.

Существующие традиционные модели вязкости, в свою очередь, зачастую представляют собой ту или иную форму модели линейной регрессии. В противоположность моделям на основе искусственных нейронных сетей, такие модели обладают ограниченной гибкостью, однако получаемые ими результаты могут быть однозначно интерпретированы.

В настоящей работе рассматривается применение двух методов машинного обучения к задаче прогнозирования вязкости — линейной регрессии и искусственных нейронных сетей. В главе описывается методика построения моделей линейной регрессии и нейронной сети, приводятся результаты моделирования. Полученные модели сравниваются между собой, а также с модифицированной моделью вязкости Аврамова, представленной в главе 4. Для оценки возможности применения моделей машинного обучения с целью прогнозирования вязкости силикатных расплавов моделируемая система была расширена до пятерной системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ по сравнению с четверной системой $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, рассмотренной при физическом моделировании.

5.1 Моделирование вязкости методом множественной линейной регрессии

5.1.1 Разработка признаков для обучения

Использование информативных признаков является одним из необходимых условий построения эффективной модели машинного обучения. Основными факторами, влияющими на вязкость силикатных расплавов, являются температура, состав и структура, обеспечивающие сложный нелинейный вклад в вязкость. Для использования метода линейной регрессии с целью оценки вклада данных переменных в вязкость, они должны быть преобразованы некоторой математической функцией, которая, после применения к взятому признаку, будет выражать его вклад в зависимую переменную в форме, максимально приближенной к линейной. Такие преобразования могут подбираться методом проб и ошибок, либо быть приняты из известных физических зависимостей.

Эффект проскальзывания в силикатных системах не может быть описан линейным уравнением непосредственно из количества оксида кремния в расплаве. Данный эффект выражается в резком падении вязкости при увеличении мольной доли модификаторов в расплаве и достаточно хорошо описывается введением полиномиальной зависимости от мольной доли SiO_2 . В результате подбора значений степеней полинома были определены вводимые независимые переменные — мольная доля SiO_2 в степени 4 и 16, при этом переменная $x(\text{SiO}_2)^{16}$ в линейной модели отвечает за описание более выраженного снижения вязкости, тогда как $x(\text{SiO}_2)^4$ описывает менее выраженный спад.

Не менее важная задача при введении независимых переменных в модель вязкости — описание двойственности поведения амфотерных оксидов, в частности Al_2O_3 для рассматриваемой системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, которые в зависимости от состава расплава могут играть как роль модификаторов, так и роль структурообразователей, понижая или повышая вязкость. В настоящей работе задача представления вклада амфотерных оксидов в вязкость расплава решается аналогично подходу, предложенному Боттингой и Вейлом [33] — выделением модифицирующих и структурообразующих компонентов расплава. Разделение состава расплава на модифицирующие и структурообразующие компоненты основано на предположении, что в присутствии одного моля Al_2O_3 и одного моля оксида-модификатора в системе образуется два моля структурообразующего компонента. Структурообразующие компоненты NaAlO_2 , KAlO_2 и $\text{Ca}_{0,5}\text{AlO}_2$ условно обозначены как AlNa^{nwf} , AlK^{nwf} и AlCa^{nwf} , соответственно. Схематически алгоритм вычисления независимых переменных, выражающих химический состав расплава, представлен на рисунке 34.

$$x(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + x(\text{CaO})$$

$\swarrow +$
 $x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}}) = x(\text{Al}_2\text{O}_3)$
 $x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}}) = 0$

$\searrow -$
 $x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}}) = x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + x(\text{CaO})$
 $x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}}) = x(\text{Al}_2\text{O}_3) - x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}})$

$x(\text{AlNa}^{\text{nwf}}) = \frac{2 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}})}{x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + x(\text{CaO})}$ $x(\text{AlK}^{\text{nwf}}) = \frac{2 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}})}{x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + x(\text{CaO})}$ $x(\text{AlCa}^{\text{nwf}}) = \frac{2 \cdot x(\text{CaO}) \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}})}{x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + x(\text{CaO})}$ $x(\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}}) = x(\text{Na}_2\text{O}) - \frac{x(\text{Na}_2\text{O}) \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}})}{x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + x(\text{CaO})}$ $x(\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}}) = x(\text{K}_2\text{O}) - \frac{x(\text{K}_2\text{O}) \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}})}{x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + x(\text{CaO})}$ $x(\text{CaO}^{\text{mod}}) = x(\text{CaO}) - \frac{x(\text{CaO}) \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{nwf}})}{x(\text{Na}_2\text{O}) + x(\text{K}_2\text{O}) + x(\text{CaO})}$	$x(\text{AlNa}^{\text{nwf}}) = 2 \cdot x(\text{Na}_2\text{O})$ $x(\text{AlK}^{\text{nwf}}) = 2 \cdot x(\text{K}_2\text{O})$ $x(\text{AlCa}^{\text{nwf}}) = 2 \cdot x(\text{CaO})$ $x(\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}}) = x(\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}}) = x(\text{CaO}^{\text{mod}}) = 0$
---	---

Рисунок 34 — Вычисление независимых переменных, выражающих состав расплава

В случае, когда мольная доля оксида алюминия меньше суммы мольных долей оксидов-модификаторов, считается, что весь оксид алюминия находится в составе структурообразующих компонентов. Аналогично, в случае, когда мольная доля оксида алюминия больше суммы мольных долей оксидов-модификаторов, считается, что все оксиды-модификаторы входят в состав структурообразующих компонентов. В обоих случаях, оксиды, не являющиеся частью структурообразующих компонентов, играют роль модификаторов.

Для упрощения модели, в отличие от подхода Боттинги - Вейла [33], принимается, что модифицирующие оксиды участвуют в компенсации заряда Al_2O_3 в пропорциях согласно их наличию в расплаве, тогда как в работе Боттинги и Вейла [33] предложен порядок компенсации заряда K_2O , Na_2O , BaO , SrO , CaO , MgO , MnO , косвенно основанный на величине значений вязкости соответствующих силикатов как показателе стабильности получаемых соединений. При дальнейшем расширении модели порядок компенсации заряда также может быть введен в модель.

Таким образом можно выделить два набора независимых переменных: первый — SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}}$, $\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}}$, $\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}}$, CaO^{mod} , AlNa^{nwf} , AlK^{nwf} , AlCa^{nwf} , $(\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{SiO}_2)^{16}$, обозначен далее как «модифицированный состав», второй — исходные мольные доли SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , а также $(\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{SiO}_2)^{16}$, обозначаемые далее как «исходный состав».

Высокая эффективность алгоритмов минимизации библиотек машинного обучения в совокупности с относительно небольшим количеством экспериментальных измерений вязкости позволяют использовать взаимодействия имеющихся независимых переменных, выражающих химический состав расплава, не делая вычисление такой модели излишне ресурсозатратным.

Использование взаимодействий независимых переменных является распространенной практикой как в физическом моделировании, так и в моделировании методами машинного обучения. Введение данных признаков в модель может позволить частично или полностью описать такие явления внутренних взаимодействий шлака, как эффект смешения щелочей, компенсации заряда и эффект проскальзывания. Признаки вводились в модель с помощью инструмента Polynomial Features библиотеки Scikit-Learn. Подход применяется к признакам, выражающим химический состав силикатного расплава, при этом используются только взаимодействия второго порядка. Включение всех взаимодействий второго порядка для независимых переменных, выражающих химический состав расплава, добавляет 39 и 18 новых признаков в модель вязкости для наборов признаков модифицированного и исходного составов, соответственно. Взаимодействия между переменными SiO_2 , $(\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{SiO}_2)^{16}$ были исключены из обоих наборов ввиду высокой корреляции с мольной долей SiO_2 .

Для описания вязкости в линейной модели, по аналогии с физическими структурными моделями, также использовалась структурная информация — распределение ассоциатов, рассчитанное из термодинамической базы данных Яженских и др. [57 – 61], обозначаемое далее как «ассоциаты». Для структурной информации аналогично информации, выражающей химический состав расплава, были введены переменные $(\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{SiO}_2)^{16}$, где SiO_2 — мольная доля соответствующего ассоциата. Аналогичный подход к описанию вклада ассоциата SiO_2 в вязкость можно найти в модифицированной модели Аррениуса [8], где в уравнении вязкости (65) избыточный вклад $\ln(\eta_{\text{excess}})$, обусловленный образованием кластеров ассоциата SiO_2 (первое слагаемое уравнения (67)), включает множитель $X_{\text{SiO}_2}^{n_j}$, в котором X_{SiO_2} — мольная доля ассоциата SiO_2 , n_j — целочисленный коэффициент, связанный с определенной степенью полимеризации расплава. Взаимодействия для структурной информации не вводились в модель ввиду большого числа получаемых переменных.

Температура вводится в модель двумя способами — аналогично моделям Аррениуса [11] и АМ [26] — в виде зависимости $\ln(\eta)$ от $\frac{1}{T}$ или $\left(\frac{1}{T}\right)^\alpha$, соответственно. Для этого принятые наборы переменных используются в модели дважды — первый раз независимо от температуры и второй раз умноженные на $\frac{1}{T}$ или $\left(\frac{1}{T}\right)^\alpha$. Таким образом, схематически уравнение вязкости может быть выражено как:

$$\ln \eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot CF_i + \beta'_i \cdot CF_i \cdot f(T) \quad (86)$$

где CF_i — i -ый признак набора независимых переменных CF , $f(T) = \frac{1}{T}$ или $\left(\frac{1}{T}\right)^\alpha$, N — количество переменных в наборе CF , β_i и β'_i — коэффициенты модели линейной регрессии, β_0 — свободный коэффициент. Значения параметра α для независимых переменных, выражающих состав силикатного расплава были оптимизированы с помощью алгоритма «basin-hopping» [135], в то время как значения параметра α для их взаимодействий рассчитывались как среднее между хрупкостями признаков, участвующих во взаимодействии.

Помимо температуры, состава и структуры, в качестве признаков в модели вязкости также было рассмотрено несколько других характеристик расплава, среди которых разность температуры расплава и равновесной температуры ликвидуса, моделируемая оксидная подсистема и равновесное состояние расплава при заданных условиях; однако введение этих признаков не оказало положительного влияния на точность разрабатываемой модели.

Модель линейной регрессии была обучена на 7 наборах признаков, приведенных в таблице 10. На этапе выбора используемых входных данных разрабатываемой модели температурная зависимость вязкости вводилась в форме, аналогичной уравнению Аррениуса ($\ln(\eta)$ от $\frac{1}{T}$), что предполагает принятие допущения, о том, что введение подобной зависимости достаточно для первичной оценки эффективности используемых признаков в широком температурном диапазоне. Количество признаков в каждом наборе приведено без учета свободного коэффициента линейной регрессии. Взаимодействия в каждом случае относятся к указанному в данной ячейке набору признаков.

Таблица 10 — Наборы переменных, использованные для обучения модели линейной регрессии

Название набора переменных	Переменные в наборе данных (CF в уравнении (86))	Исходное число переменных
Set_1	Исходный состав	14
Set_2	Модифицированный состав	20
Set_3	Исходный состав + взаимодействия	50
Set_4	Модифицированный состав + взаимодействия	98
Set_5	Ассоциаты	58
Set_6	Исходный состав и ассоциаты	72
Set_7	Модифицированный состав и ассоциаты	78

5.1.2 Оптимизация параметров модели множественной линейной регрессии

Так как введение большого количества независимых переменных может привести к переобучению модели, помимо минимизации ошибки моделирования, цель оптимизации в

настоящей работе состоит в сокращении числа используемых признаков. Для этого в работе применялся метод линейной регрессии Лассо с параметром λ равным 0,001, определенным методом подбора. Для поставленной задачи применение данного метода регуляризации позволило получить более точные расчетные значения вязкости в сравнении с методами регрессии Тихонова и ElasticNet. В связи с использованием регуляризации все независимые переменные были нормализованы. Для уменьшения количества используемых взаимодействий переменных их нормализованные значения были поделены на два, тем самым увеличив в два раза воздействие, оказываемое регуляризацией на данные признаки. Подобная методика также применялась к отдельным переменным при финальной настройке параметров модели. Для валидации результатов использовалась выборка, составляющая 20% от общего числа точек.

5.1.3 Выбор входных данных для модели линейной регрессии

На рисунке 35 представлены графики соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости для моделей линейной регрессии, обученных на разных наборах независимых переменных. На графиках указано название набора переменных (Set_#), количество переменных с ненулевыми коэффициентами (N), полученное в результате оптимизации, и средняя абсолютная ошибка моделирования на всех данных (MAE).

Первый набор независимых переменных, использованный для обучения модели линейной регрессии (Set_1), включает исходные составы в мольных долях в свободной форме и умноженные на $\frac{1}{T}$. Можно видеть, что модель, обученная на этих данных, обладает наибольшей ошибкой по сравнению с другими. Из графика Set_2 можно видеть, что разделение состава расплава на модифицирующие и структурообразующие компоненты позволяет повысить точность описания экспериментальных данных в системах с компенсацией заряда Al_2O_3 , однако, ошибка модели, обученной на данном наборе признаков, все еще значительно больше ошибки модифицированной модели Аврамова, представленной в главе 4. Как можно видеть из графиков для моделей, обученных на наборах переменных Set_3 и Set_4, введение взаимодействий независимых переменных в линейную модель позволяет значительно снизить ошибку моделирования. Также на данных графиках видно, что использование регуляризации методом Лассо для модели, обученной на наборе переменных Set_4, позволило сократить число независимых переменных с исходных 98 до 40, тем самым значительно упростив модель. График соотношения экспериментальных и расчетных значений вязкости модели, обученной на наборе переменных Set_5 — структурной информации, показывает превосходство использования

имеющийся структурной информации перед использованием информации, выражающей химический состав расплава, — ошибка модели, построенной на данном наборе переменных ниже ошибки моделей построенных на наборах переменных Set_1 и Set_2.

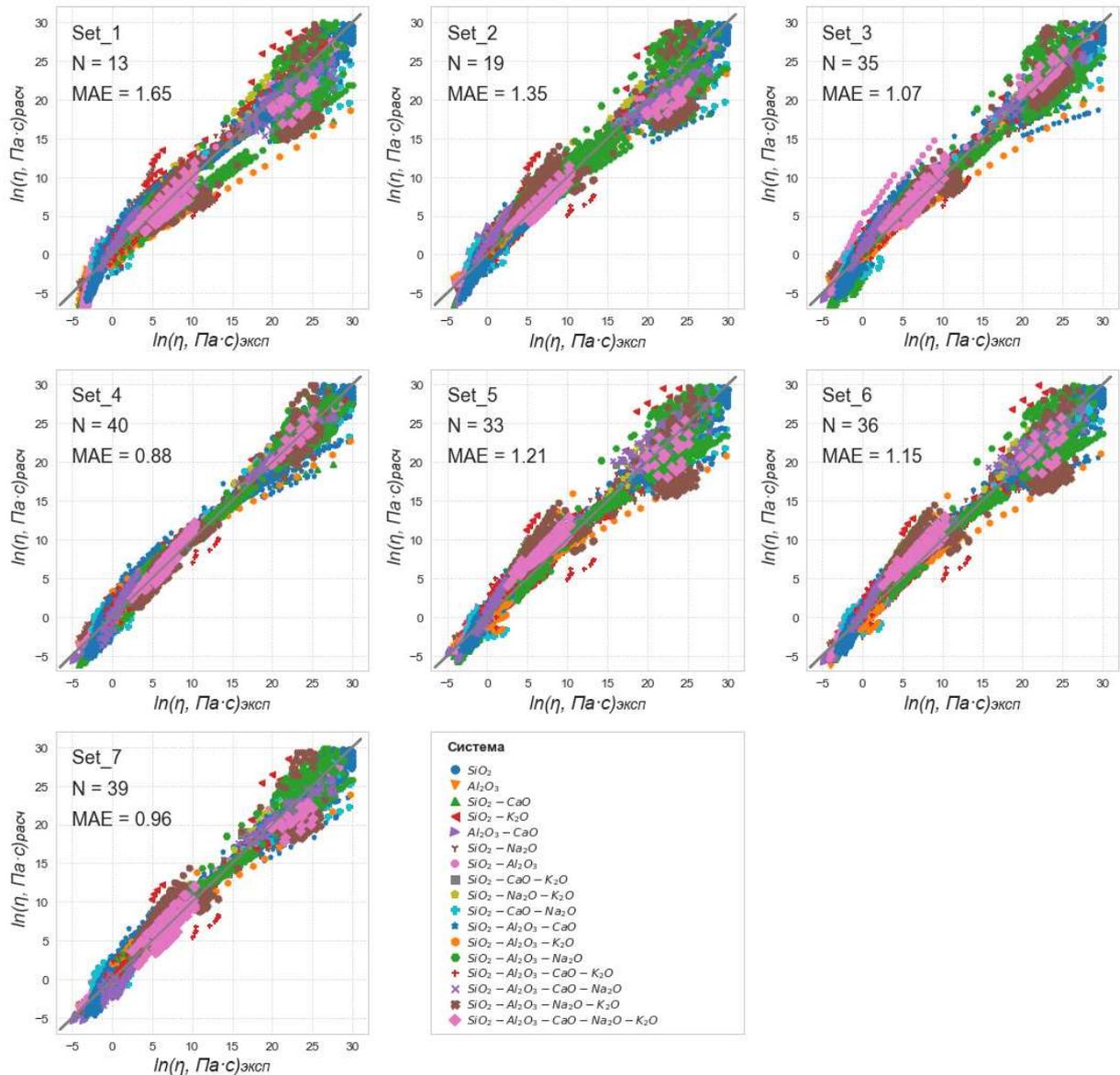


Рисунок 35 — Графики соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости для моделей линейной регрессии, обученных на разных наборах данных

Графики для моделей, обученных на наборах переменных Set_6 и Set_7, показывают, что использование совместно структурной информации и информации, выражающей химический состав расплава, позволяет получить модель с более высокой точностью прогнозирования вязкости по сравнению с использованием только одного типа информации. Набор переменных Set_7 позволяет получить наименьшую ошибку моделирования среди наборов, не включающих взаимодействий признаков. Информация в данном наборе аналогична информации,

использованной в модифицированной модели вязкости Аврамова, представленной в главе 4, однако, в модели AV_{mod} химический состав расплава используется для определения параметра хрупкости, нежели в качестве слагаемого модели линейной регрессии. Две модели, обладающие наименьшей ошибкой прогнозирования вязкости, — построенные на наборах признаков Set_4 и Set_7, используют схожее количество независимых переменных, при этом модель, построенная на модифицированном составе с учетом взаимодействий (Set_4), обладает более высокой точностью. Таким образом, для дальнейшей разработки модели был выбран набор признаков Set_4.

На рисунке 36 представлены графики соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости по подсистемам для модели, обученной на модифицированном составе с учетом взаимодействий (Set_4).

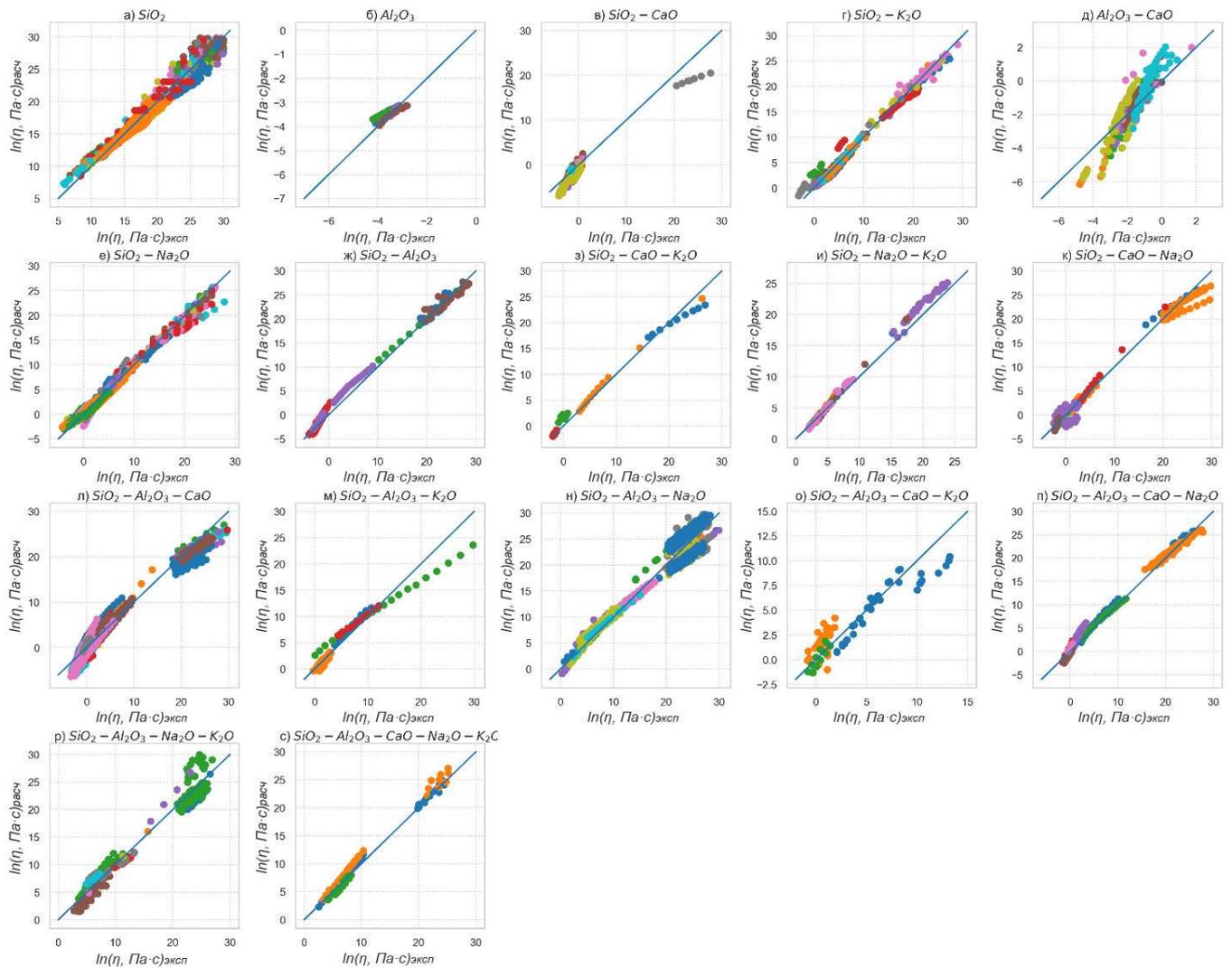


Рисунок 36 — Графики соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости для модели линейной регрессии, обученной на наборе признаков Set_4

Существенным источником ошибки в построенной модели линейной регрессии является нелинейность зависимости между $\ln(\eta)$ и $\frac{1}{T}$ в выбранном интервале температур, что наиболее выражено на графиках для систем $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ и $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ (рисунки 36л и 36к) изгибом линии тренда соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости. Отклонение вязкости от поведения, описываемого уравнением Аррениуса, возможно частично компенсировать введением зависимости вязкости от температуры в виде $\left(\frac{1}{T}\right)^\alpha$, аналогично параметру хрупкости α в уравнении АМ. С этой целью для каждого компонента в модифицированном составе методом оптимизации «basin-hopping» [135] был подобран «параметр хрупкости» α . Для взаимодействий признаков параметру α присваивалось среднее значение между значениями параметра для признаков, участвующих во взаимодействии.

После введения коэффициентов α вновь была проведена оптимизация параметров модели с регуляризацией методом Лассо, в результате которой в наборе осталось 45 переменных из 98, при этом было использовано значение параметра $\lambda = 0,001$, как и при оптимизации предыдущей модели.

Выбранные параметры α для компонентов расплава представлены в таблице 11. В таблице 12 представлены использованные переменные с коэффициентами линейной регрессии и коэффициентами α . Представленные параметры пересчитаны с учетом нормализации и могут применяться непосредственно к соответствующим переменным без дополнительных преобразований. Подбор коэффициентов α может проводиться как с применением оптимизационных алгоритмов, так и вручную.

На рисунке 37 представлены графики соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости по подсистемам для модели, обученной на модифицированном составе с учетом взаимодействий и коэффициентов хрупкости α . Здесь и далее данная модель обозначается как «LR ^{α} ». Введение параметра α позволило снизить ошибку моделирования на полном наборе данных с 0,88 до 0,73, заметно улучшив описание зависимости вязкости от температуры рассматриваемых систем. Результаты моделирования вязкости шлаков разработанной моделью линейной регрессии подробно рассмотрены в главе 5.3.

Таблица 11 — «Параметры хрупкости» α для компонентов модифицированного состава

SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}}$	$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}}$	$\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}}$	CaO^{mod}	AlNa^{nwf}	AlK^{nwf}	AlCa^{nwf}	$(\text{SiO}_2)^4$	$(\text{SiO}_2)^{16}$
1,1	1,44	2,62	2,71	3,96	1,0	1,35	2,89	1,1	1,0

Таблица 12 — Параметры модели $LR^\alpha, f(T) = \left(\frac{1000}{T, ^\circ\text{C}}\right)^\alpha$

Переменные в мольных долях	β_i	Переменные в мольных долях $\cdot f(T)$	α	β'_i
$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}}$	2,000	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^{16} \cdot f(T)$	1,220	47,850
$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^4$	24,462	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{mod}} \cdot f(T)$	1,440	14,565
AlCa^{nwf}	4,000	$\text{AlCa}^{\text{nwf}} \cdot \text{SiO}_2^{16} \cdot f(T)$	1,945	1102,179
$\text{AlK}^{\text{nwf}} \cdot \text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}}$	-150,000	$\text{AlCa}^{\text{nwf}} \cdot \text{SiO}_2^4 \cdot f(T)$	1,995	23,566
$\text{AlK}^{\text{nwf}} \cdot \text{SiO}_2^4$	20,035	$\text{AlCa}^{\text{nwf}} \cdot f(T)$	2,890	23,146
CaO^{mod}	4,500	$\text{AlK}^{\text{nwf}} \cdot \text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	1,985	-200,000
$\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}}$	3,030	$\text{AlK}^{\text{nwf}} \cdot \text{SiO}_2^{16} \cdot f(T)$	1,175	300,198
$\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^{16}$	-75,633	$\text{AlK}^{\text{nwf}} \cdot \text{SiO}_2^4 \cdot f(T)$	1,225	12,406
$\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^4$	14,243	$\text{AlNa}^{\text{nwf}} \cdot \text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	1,810	-101,290
$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}}$	3,330	$\text{AlNa}^{\text{nwf}} \cdot \text{SiO}_2^{16} \cdot f(T)$	1,000	84,567
$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^{16}$	-76,678	$\text{AlNa}^{\text{nwf}} \cdot \text{SiO}_2^4 \cdot f(T)$	1,050	51,513
$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^4$	12,284	$\text{AlNa}^{\text{nwf}} \cdot f(T)$	1,000	22,963
$\text{SiO}_2 \cdot \text{AlCa}^{\text{nwf}}$	0,500	$\text{CaO}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	3,960	6,700
$\text{SiO}_2 \cdot \text{AlK}^{\text{nwf}}$	15,898	$\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{CaO}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	3,335	-3,318
$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}^{\text{mod}}$	-6,324	$\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^{16} \cdot f(T)$	1,855	-175,623
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}}$	-0,962	$\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^4 \cdot f(T)$	1,905	-9,789
		$\text{K}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	2,710	1,222
		$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{CaO}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	3,290	-35,987
		$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{K}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	2,665	-14,550
		$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^{16} \cdot f(T)$	1,810	-35,464
		$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot \text{SiO}_2^4 \cdot f(T)$	1,860	-23,355
		$\text{Na}_2\text{O}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	2,620	1,344
		$\text{SiO}_2^{16} \cdot f(T)$	1,000	20,246
		$\text{SiO}_2^4 \cdot f(T)$	1,100	3,298
		$\text{SiO}_2 \cdot \text{AlCa}^{\text{nwf}} \cdot f(T)$	1,995	5,517
		$\text{SiO}_2 \cdot \text{AlK}^{\text{nwf}} \cdot f(T)$	1,225	29,487
		$\text{SiO}_2 \cdot \text{AlNa}^{\text{nwf}} \cdot f(T)$	1,050	10,000
		$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}^{\text{mod}} \cdot f(T)$	2,530	16,247
Свободный коэффициент β_0	-10,321	$\text{SiO}_2 \cdot f(T)$	1,100	20,697

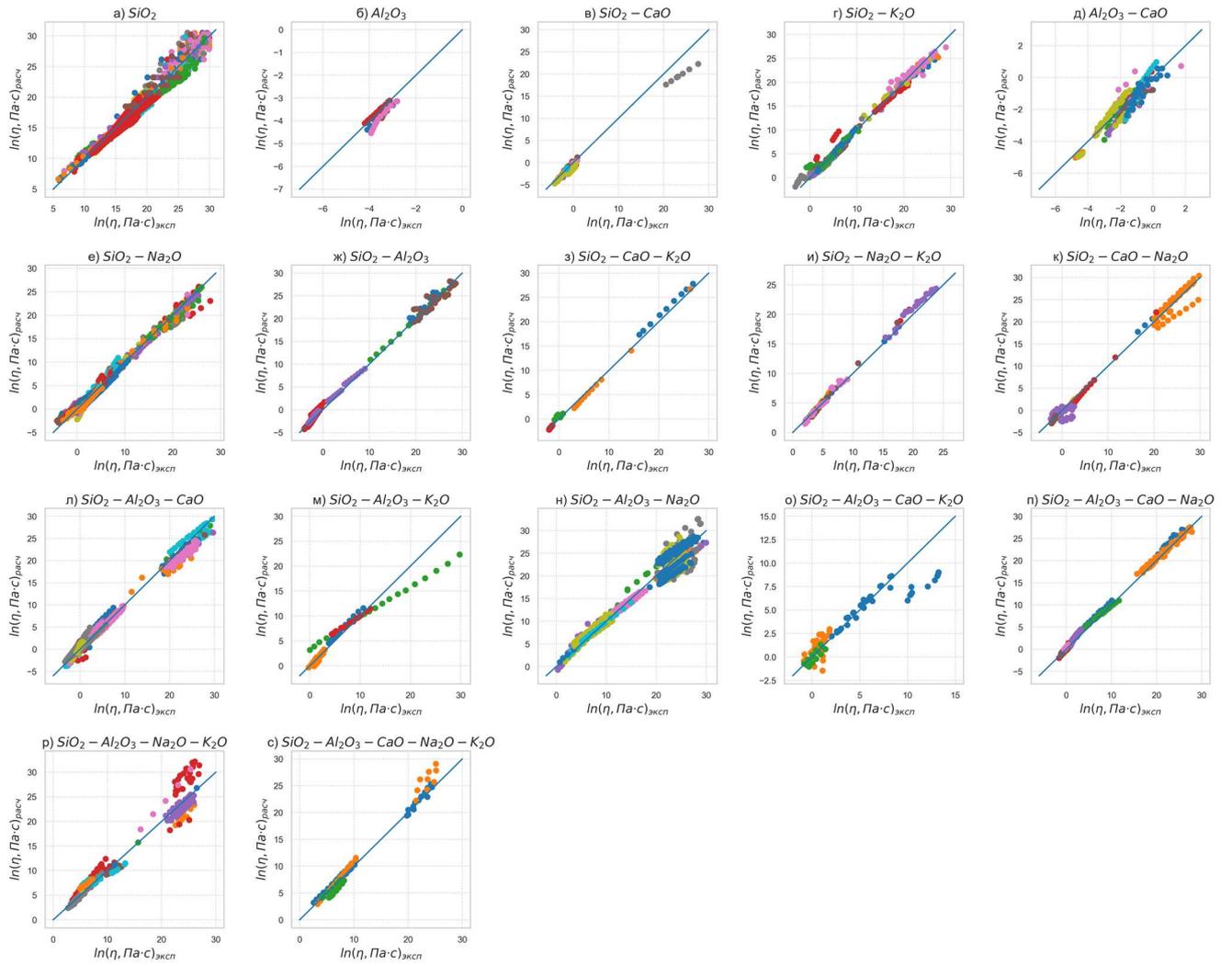


Рисунок 37 — Графики соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости для модели LR^α , обученной на наборе признаков Set_4

5.2 Моделирование вязкости искусственной нейронной сетью

По сравнению с моделями линейной регрессии, модели на основе нейронных сетей, с одной стороны, способны описывать более сложные зависимости, тогда как с другой стороны, они более склонны к переобучению и нуждаются в тщательной настройке гиперпараметров.

5.2.1 Выбор входных данных для обучения искусственной нейронной сети

В качестве признаков для обучения нейронной сети были испытаны приведенные в таблице 13 наборы переменных, описанные в п. 5.1.1, однако без использования взаимодействий признаков и переменных вида $(\text{SiO}_2)^n$, $(\text{SiO}_2)^n \cdot \frac{1}{T}$, $n = 4, 16$, ни для мольной доли оксида кремния, ни для мольной доли ассоциата SiO_2 .

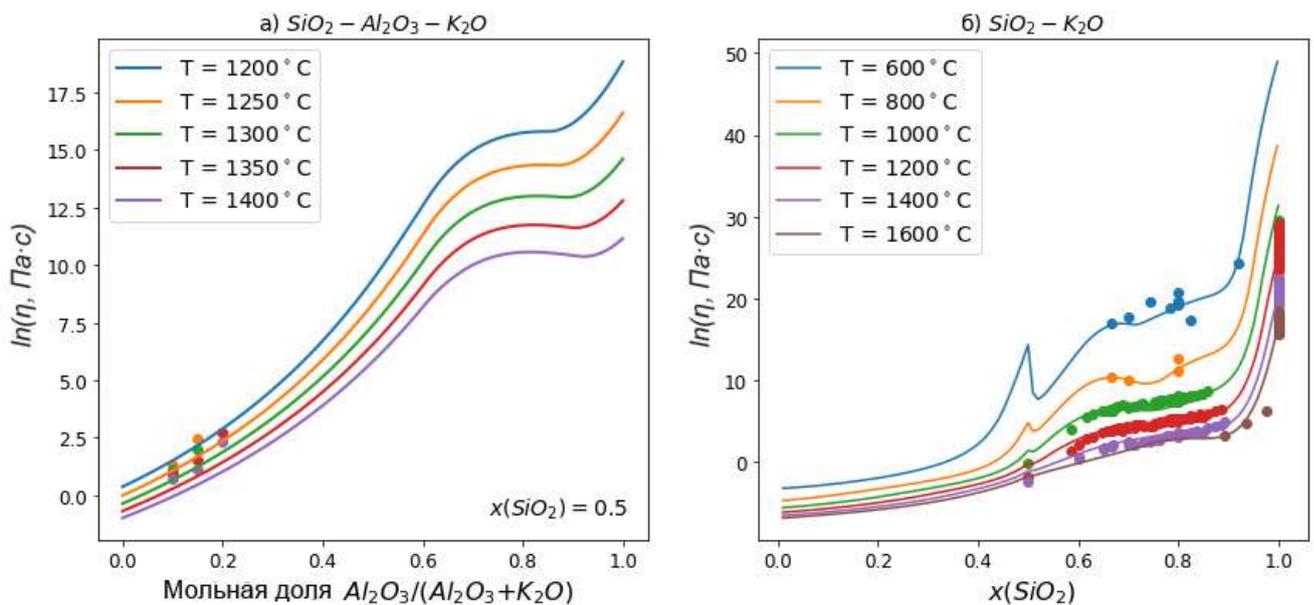
Таблица 13 — Наборы переменных, используемых для обучения искусственной нейронной сети

Название набора переменных	Переменные в наборе данных	Число переменных
Set_1'	Исходный состав	10
Set_2'	Модифицированный состав	16
Set_5'	Ассоциаты	54
Set_6'	Исходный состав и ассоциаты	64
Set_7'	Модифицированный состав и ассоциаты	70

Основными критериями выбора как используемого набора переменных, так и архитектуры нейронной сети были приняты отсутствие необоснованных минимумов и максимумов на графиках зависимости вязкости от состава и температуры получаемой модели, описание эффектов проскальзывания, компенсации заряда и смещения щелочей, величина ошибки моделирования.

Для оценки эффективности обучения нейронной сети на разных наборах данных, модели были обучены с различными функциями активации и значениями регуляризации L_1 и L_2 . Анализ полученных результатов показал, что, в то время как для каждого набора переменных возможно получить модель со значением средней абсолютной ошибки (MAE) близким или меньшим по сравнению со значением ошибки разработанной модифицированной модели Аврамова, описание вязкости моделями, построенными на основе данных наборов признаков, может иметь значительные различия.

Ввиду отсутствия разделения состава расплава на структурообразующие и модифицирующие компоненты в наборе переменных Set_1', модель, обученная на этом наборе признаков, может предлагать ошибочное описание вязкости в областях с недостаточным количеством экспериментальных данных. На рисунке 38а показан пример описания вязкости моделью нейронной сети, обученной на наборе независимых переменных Set_1', в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$. Можно видеть, что несмотря на относительно точное описание имеющихся экспериментальных данных, такая модель не описывает предполагаемый максимум вязкости при эквимольных концентрациях Al_2O_3 и модифицирующих оксидов. В свою очередь, наборы переменных, включающие структурные данные, имеют склонность переоценивать либо недооценивать вклад определенного ассоциата в вязкость в отсутствие экспериментальных данных даже при использовании больших значений коэффициентов регуляризации, что может привести к появлению необоснованных минимумов и максимумов вязкости (рисунок 38б).



а) Set_1' — исходный состав; б) Set_3' — ассоциаты

Рисунок 38 — Описание вязкости моделью нейронной сети, обученной на разных наборах переменных. *Несмотря на низкое значение средней абсолютной ошибки моделирования на экспериментальных данных, модели, обученные на таких признаках, могут предлагать результаты, противоречащие принятым представлениям о поведении вязкости.*

Наборы данных, включающие исходные мольные доли компонентов или структурные данные, могут использоваться для прогнозирования вязкости методами машинного обучения при наличии достаточного количества экспериментальных данных, либо, в случае со структурными данными, при обеспечении достаточно тонкой настройки оптимизационного процесса,

например, использовании разных коэффициентов регуляризации для переменных. Наиболее сбалансированные результаты, при использовании указанных методов, показала модель искусственной нейронной сети, обученная на наборе данных Set_2', в связи с чем он был принят для дальнейшей разработки модели.

5.2.2 Настройка гиперпараметров искусственной нейронной сети

Гиперпараметры архитектуры нейронной сети включают в себя количество слоев, количество нейронов на каждом слое, функции активации, коэффициенты регуляризации L_1 и L_2 , количество точек, используемых для каждого обновления значения градиента, также называемое размером мини-выборки (batchsize). Из обзора литературы в главе 1 видно, что обычно для моделирования вязкости используются нейронные сети прямого распространения с одним скрытым слоем и небольшим числом нейронов. В качестве функции активации скрытого слоя обычно используется логистическая функция или гиперболический тангенс. Гиперпараметры базовой модели, используемой в данной работе, основанные на результатах литературного обзора, приведены в таблице 14.

Число нейронов на входном слое равно количеству используемых признаков. Параметры выходного слоя определяются типом задачи: при решении задачи регрессии выходной слой содержит один нейрон и имеет линейную функцию активации. Таким образом настраивались следующие гиперпараметры сети: число скрытых слоев, количество нейронов скрытого слоя, функция активации скрытого слоя, коэффициент регуляризации L_1 , коэффициент регуляризации L_2 , размер мини-выборки. Для оценки обобщающей способности разрабатываемой модели использовалась выборка, составляющая 20% от общего числа точек, в то время как еще 15% процентов оставшихся данных использовались в качестве тестового набора непосредственно во время оптимизации. Оптимальное количество эпох — проходов экспериментальных данных через нейронную сеть, определялось применением механизма ранней остановки, прекращающего обучение при отсутствии изменения или при увеличении ошибки на тестовом наборе данных.

В работе было протестировано несколько функций активации — логистическая (обозначена как «sigmoid»), гиперболический тангенс (tanh), Softplus, ReLU, ELU, Selu и Softsign. Функции были протестированы при разных значениях параметров регуляризации и размере мини-выборки. Сравнение минимальных ошибок моделирования, полученных при использовании разных функций активации приведено на рисунке 39.

Таблица 14 — Параметры базовой модели на основе нейронной сети

Количество нейронов входного слоя	16
Функция активации входного слоя	Линейная
Количество скрытых слоев	1
Количество нейронов скрытого слоя	2
Функция активации скрытого слоя	Оптимизируется на первом шаге
Коэффициент регуляризации L_1	0,1
Коэффициент регуляризации L_2	0,2
Функция активации выходного слоя	Линейная
Количество нейронов выходного слоя	1
Размер мини-выборки	5

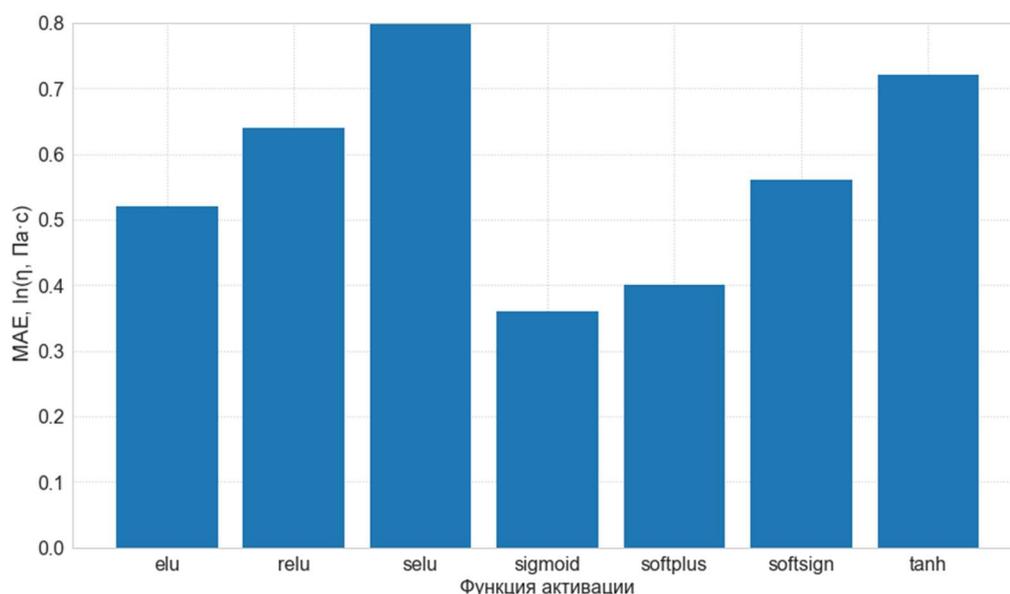
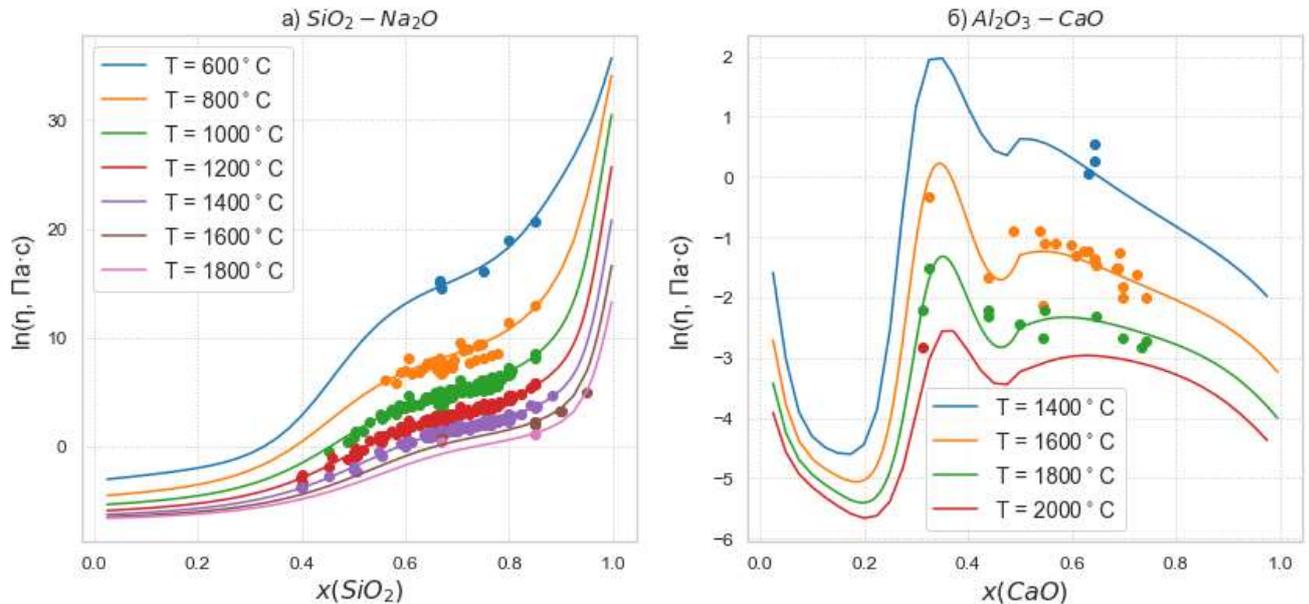


Рисунок 39 — Значения минимальных средних абсолютных ошибок (MAE) моделирования для моделей на основе нейронной сети при использовании разных функций активации скрытого слоя

Использование логистической функции активации позволяет наилучшим образом описать экспериментальные данные двойных силикатно-щелочных систем (рисунок 40а), а также, как это видно из рисунка 39, получить наименьшее значение средней абсолютной ошибки. Однако, даже при принятии высоких значений параметров регуляризации, в системах с компенсацией заряда, описанных нейронной сетью с логистической функцией активации, видны признаки переобучения (рисунок 40б). Подобные результаты также можно наблюдать и при использовании других функций активации.

По итогам сравнения результатов моделирования с применением каждой из указанных функций активации, наилучшее соотношение минимизации ошибки и описания вязкости в областях без экспериментальных данных показала функция ELU [99].



а) $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$; б) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

Рисунок 40 — Описание вязкости в двойных системах нейронной сетью с логистической функцией активации. *Несмотря на низкое значение средней абсолютной ошибки моделирования на экспериментальных данных, модель показывает признаки переобучения*

Увеличение числа скрытых слоев не оказало положительного эффекта на точность разрабатываемой модели, поэтому использовалась нейронная сеть с одним скрытым слоем.

График зависимости минимальной ошибки от количества нейронов на скрытом слое нейронной сети представлен на рисунке 41. Из графика можно видеть, что увеличение количества нейронов скрытого слоя также не повышает точности расчетных значений вязкости модели. Аналогично, в результате итеративного обучения моделей на основе нейронной сети на разных параметрах были подобраны значения размера мини-выборки, равное 3 и коэффициенты регуляризации L_2 и L_1 , равные 1,5 и 1, соответственно. Финальные гиперпараметры нейронной сети представлены в таблице 15.

На рисунке 42 представлена кривая обучения разработанной нейронной сети. Можно видеть, что ошибка на тестовом наборе данных продолжает убывать вместе с ошибкой на обучающих данных вплоть до момента, когда снижение ошибки на тренировочной выборке становится незначительным, что говорит об оптимальности использованной продолжительности обучения. Здесь и далее разработанная модель на основе нейронной сети также обозначается как «ANN».

Таблица 15 — Параметры разработанной модели на основе нейронной сети

Количество нейронов входного слоя	16
Функция активации входного слоя	Линейная
Количество скрытых слоев	1
Количество нейронов скрытого слоя	2
Функция активации скрытого слоя	ELU [99]
Коэффициент регуляризации L_1	1
Коэффициент регуляризации L_2	1,5
Функция активации выходного слоя	Линейная
Количество нейронов выходного слоя	1
Размер мини-выборки	3

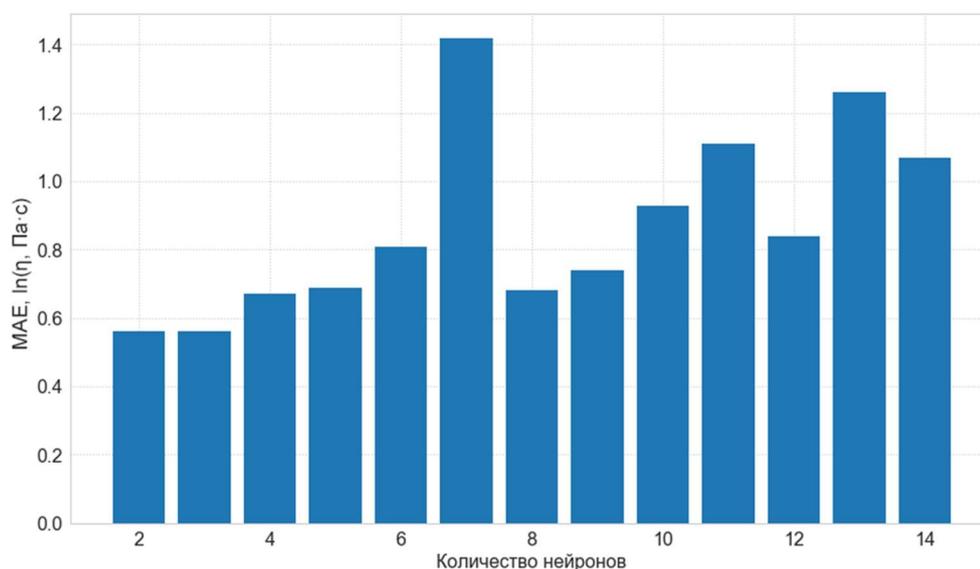


Рисунок 41 — Значения минимальных средних абсолютных ошибок (MAE) моделирования для моделей на основе нейронной сети при использовании разного числа нейронов в скрытом слое

Несмотря на то, что для обучения нейронной сети использовалось значительно меньше независимых переменных по сравнению с моделью линейной регрессии (16 и 48 соответственно), разработанная модель ANN позволяет получать более точные расчетные значения вязкости по сравнению как с представленной модификацией модели Аврамова, так и с моделью множественной линейной регрессии. Значение средней абсолютной ошибки (MAE) разработанной модели нейронной сети составляет 0,46 ln(η, Па·с) на тестовом наборе данных и 0,47 ln(η, Па·с) на полном наборе данных. На рисунке 43 показано соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости модели ANN для всех исследуемых систем.

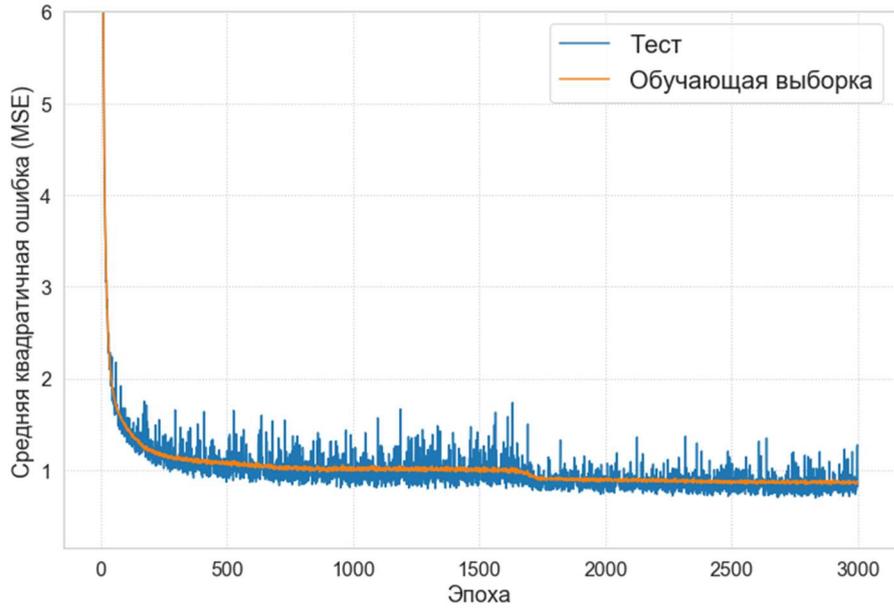


Рисунок 42 — Кривая обучения нейронной сети

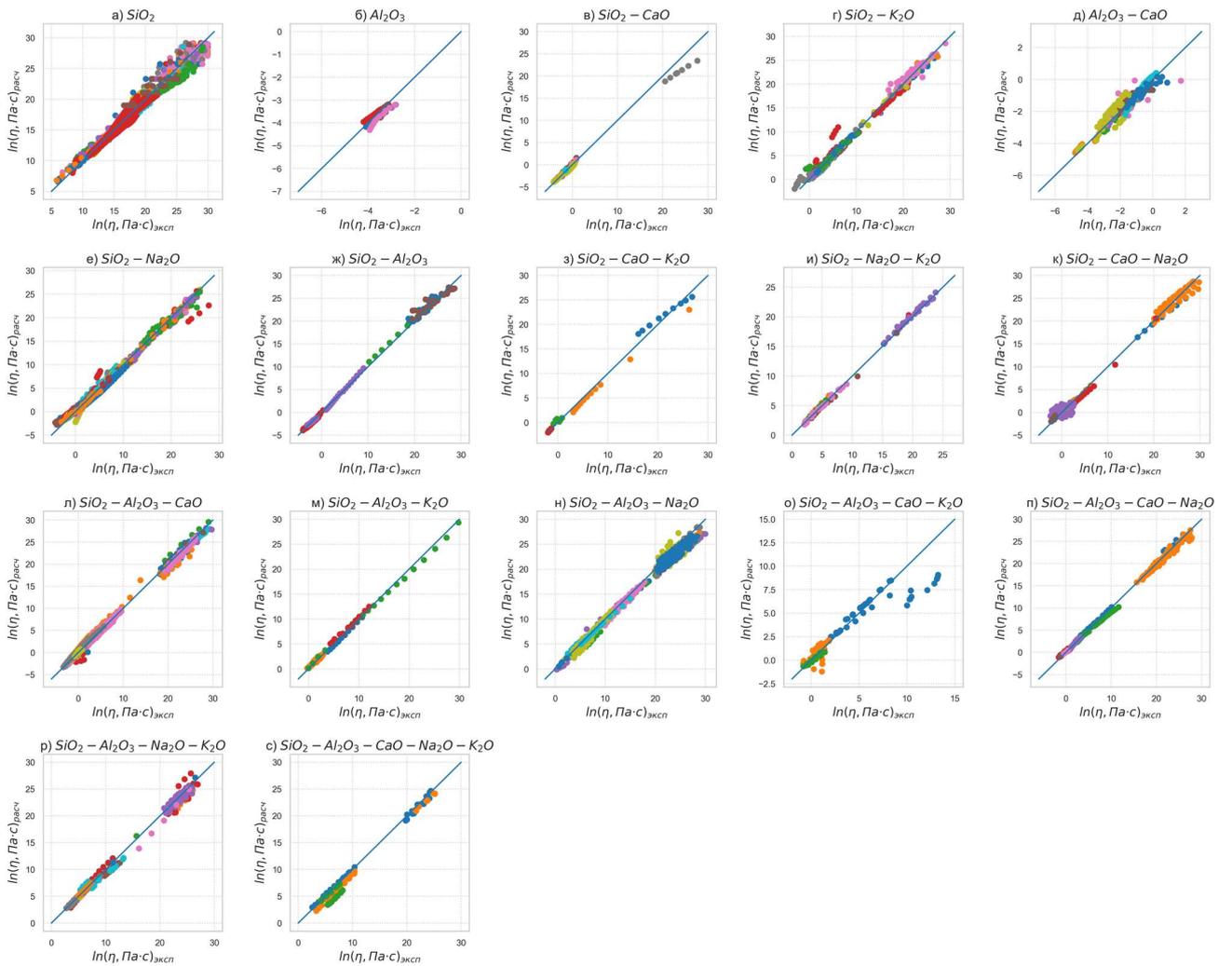


Рисунок 43 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости для модели ANN в исследуемых системах

5.3 Результаты моделирования вязкости силикатов методами машинного обучения

5.3.1 Чистые оксиды

На рисунке 44 показано описание вязкости чистых оксидов разработанными моделями машинного обучения. Рассчитанная вязкость оксидов SiO_2 и Al_2O_3 соответствует имеющейся экспериментальной информации. Значения вязкости рассматриваемых оксидов соответствуют порядку $\eta(\text{SiO}_2) > \eta(\text{Al}_2\text{O}_3) > \eta(\text{CaO}) > \eta(\text{Na}_2\text{O}) > \eta(\text{K}_2\text{O})$, и согласуются, как с известными силами связей рассматриваемых оксидов, так и с результатами, полученными модифицированной моделью Аврамова в главе 4 настоящей работы.

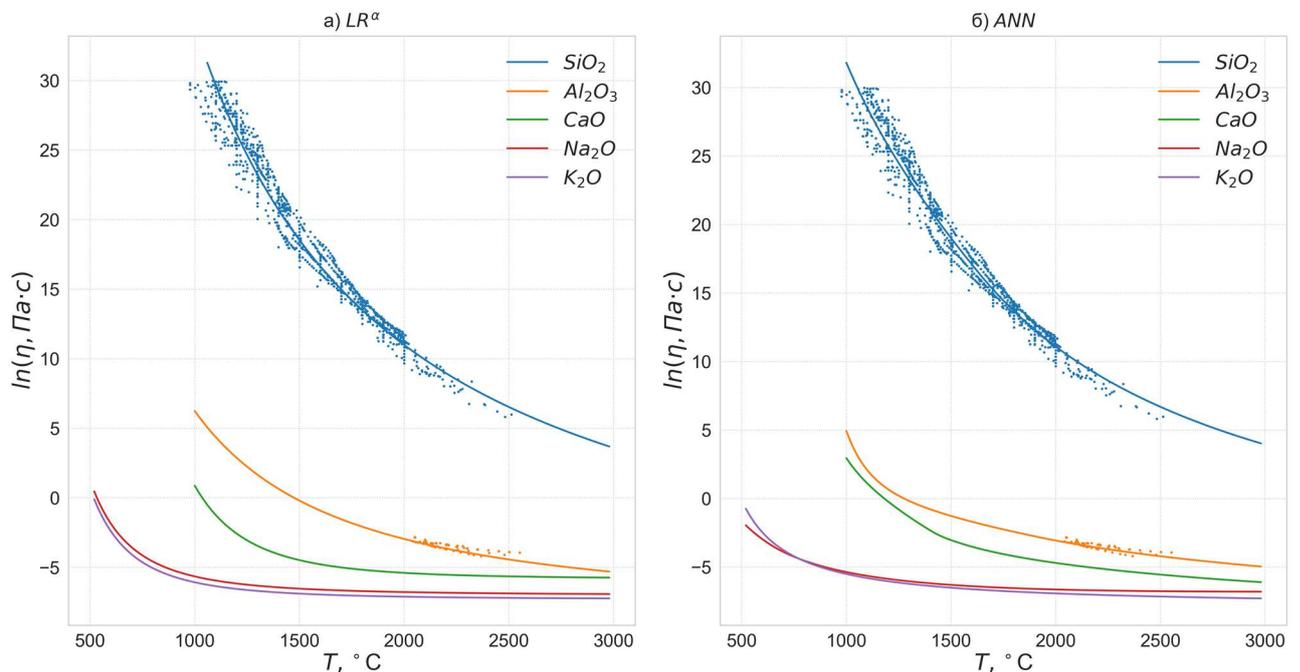


Рисунок 44 — Описание вязкости чистых систем моделями машинного обучения

5.3.2 Двойные системы

Описание вязкости в двойных системах разработанными моделями машинного обучения в зависимости от температуры и состава представлено на рисунках 45 – 54. В целом вязкость двойных систем хорошо описана разработанными моделями в широком диапазоне температур и полном диапазоне составов, включая выраженный эффект проскальзывания в силикатно-щелочных системах (рисунки 45 и 47) и эффект компенсации заряда в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (рисунок 53).

Из графиков зависимости вязкости от состава для систем $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ (рисунок 45) и $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ (рисунок 47) видно, что модель линейной регрессии дает несколько менее детализированное описание вязкости в двойных системах, в частности менее выражено второе падение вязкости в районе 50 – 60 мол. % SiO_2 для системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ и 55 – 65 мол. % SiO_2 для системы $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$. Аналогично, в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 49), эффект проскальзывания описан моделью линейной регрессии несколько менее точно. Такое поведение модели линейной регрессии можно аргументировать прежде всего ее меньшей гибкостью по сравнению с модифицированной моделью Аврамова и моделью на основе нейронной сети. При сравнении с физической моделью также важно отметить отсутствие тонкой ручной настройки модели — за исключением небольших правок, в модели использованы коэффициенты, полученные непосредственно после алгоритмической оптимизации, что, наравне с некоторой потерей детализации описания вязкости, означает существенно меньшее время на разработку, расширение и адаптацию подобной модели к новым данным.

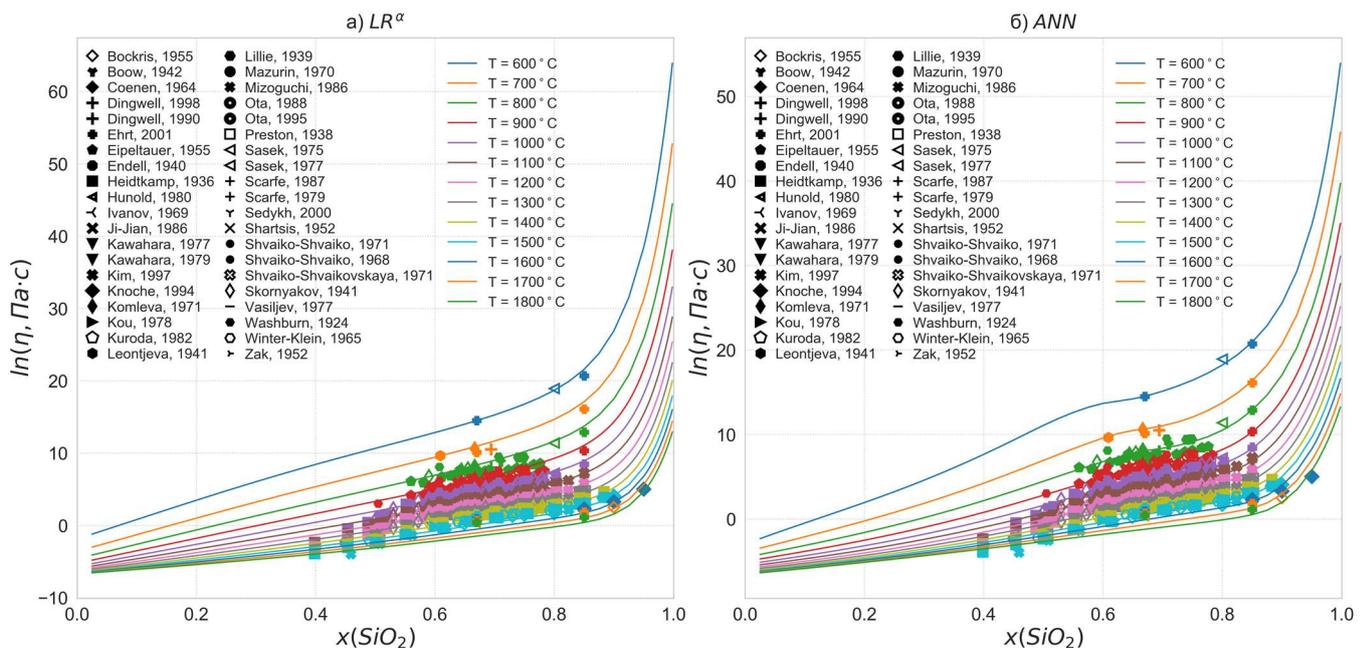


Рисунок 45 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от состава

Описание вязкости моделью ANN во всех двойных системах более точно по сравнению с расчетными результатами модели LR^α , однако падение вязкости в силикатно-щелочных системах при $x(\text{SiO}_2) \approx 0,6$ (рисунки 45 и 47) так же описано несколько менее точно по сравнению с разработанной модифицированной моделью Аврамова.

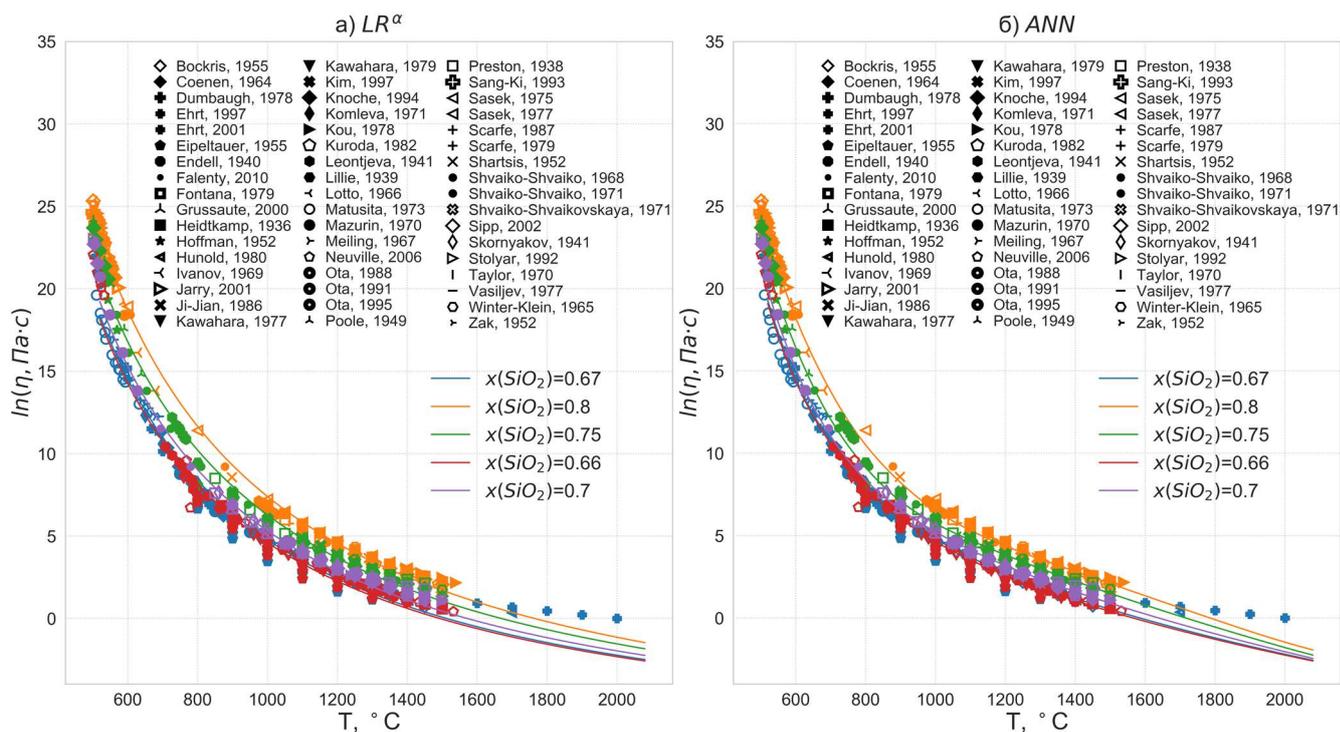


Рисунок 46 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от температуры

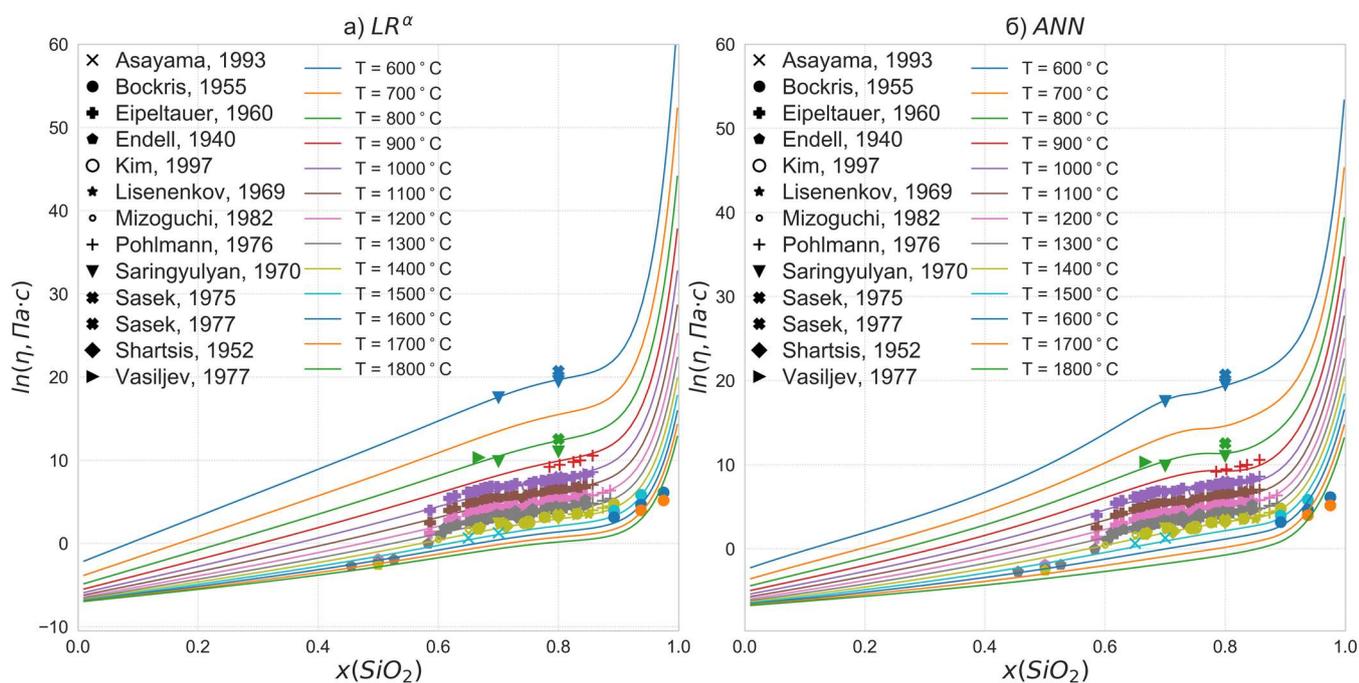


Рисунок 47 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от состава

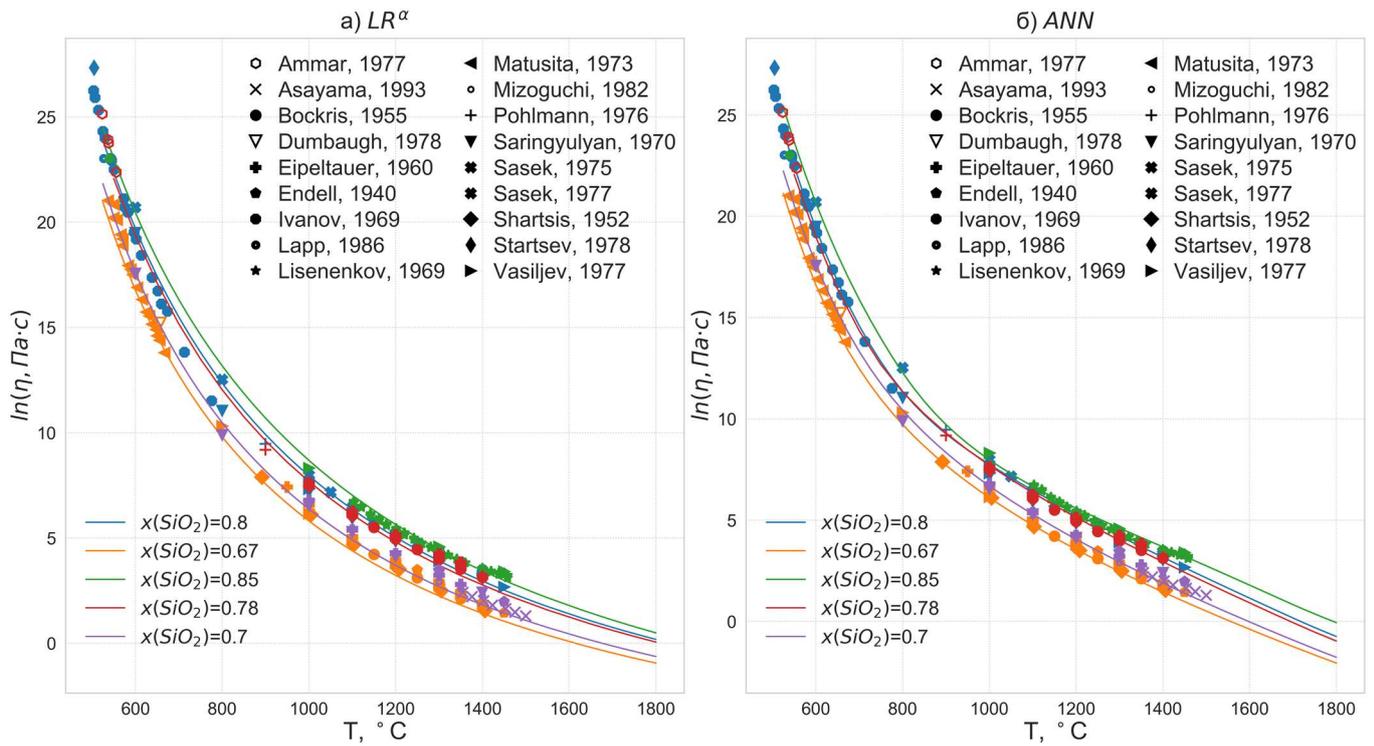


Рисунок 48 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от температуры

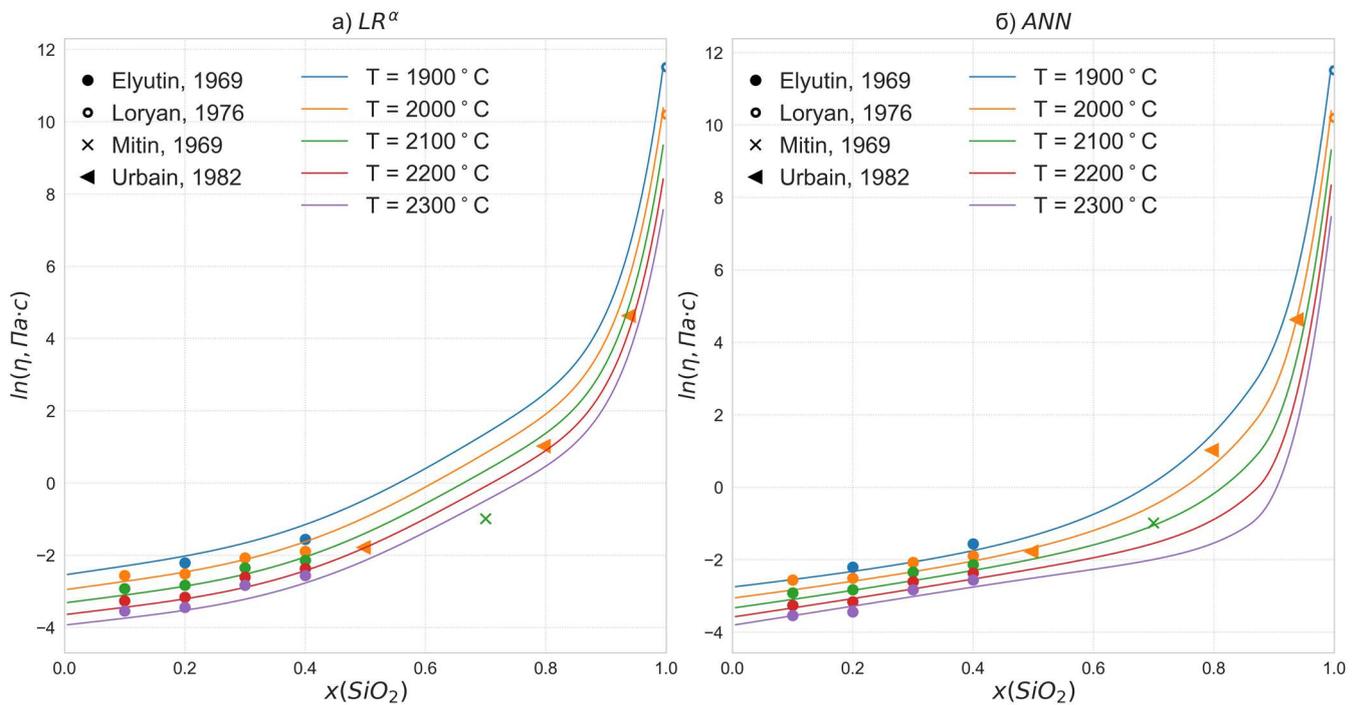


Рисунок 49 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава

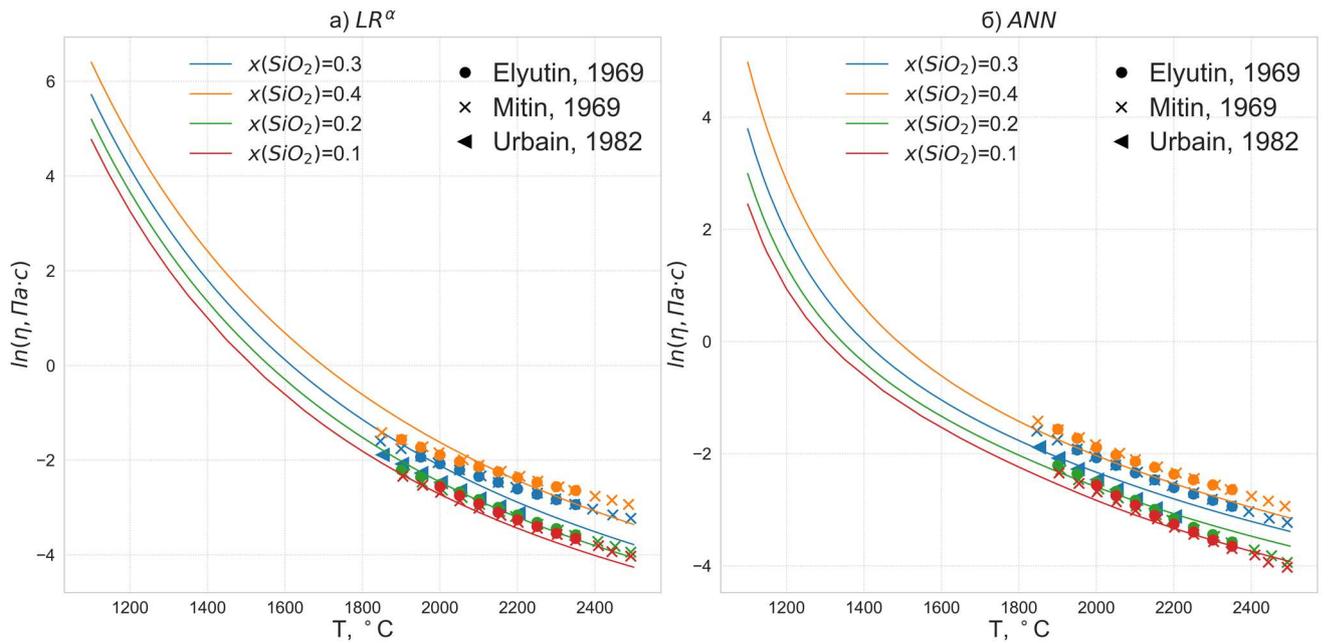


Рисунок 50 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры

Описание вязкости CaO - содержащих двойных систем $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ представлено на рисунках 51 – 54. Ввиду меньшей подвижности катионов Ca^+ значения вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ выше при одинаковых концентрациях SiO_2 , а эффект проскальзывания менее выражен по сравнению с системами, содержащими оксиды щелочных металлов.

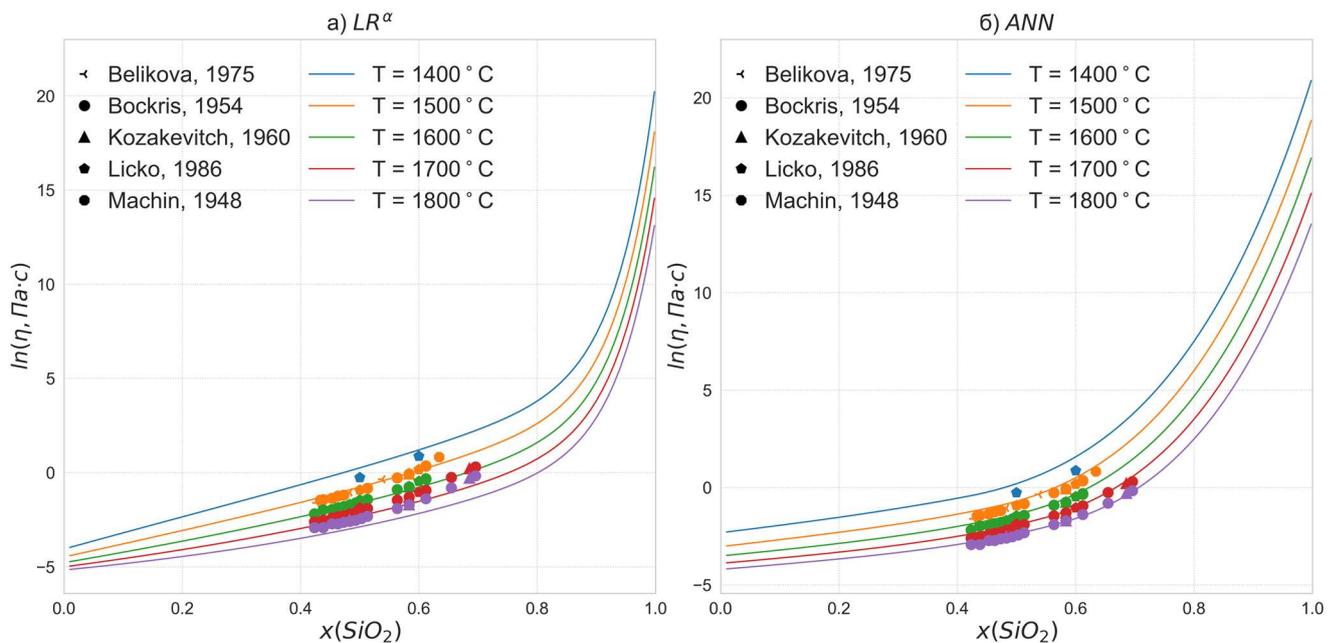


Рисунок 51 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ в зависимости от состава

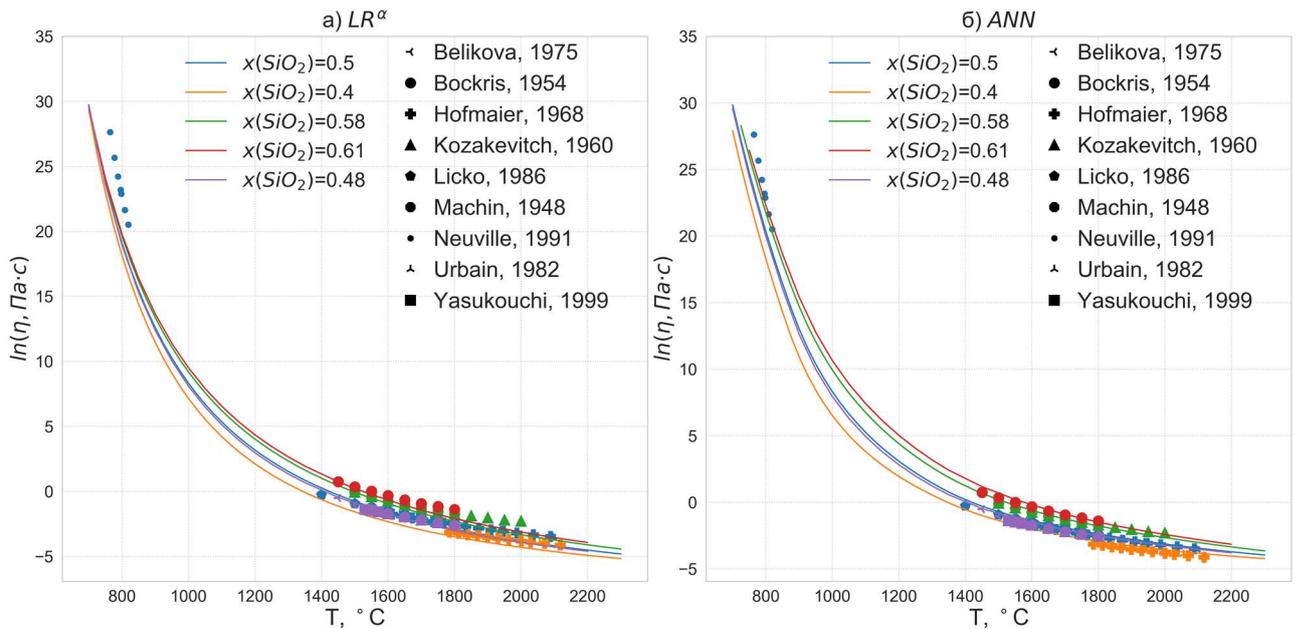


Рисунок 52 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ в зависимости от температуры

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (рисунок 53) максимум вязкости, в соответствии с результатами расчетов моделями LR^α и ANN, находится при эквимольных составах Al_2O_3 и CaO , а значения вязкости существенно ниже по сравнению с SiO_2 -содержащими системами. Из рисунка видно, что описание вязкости моделью на основе нейронной сети более плавное по сравнению с моделью LR^α .

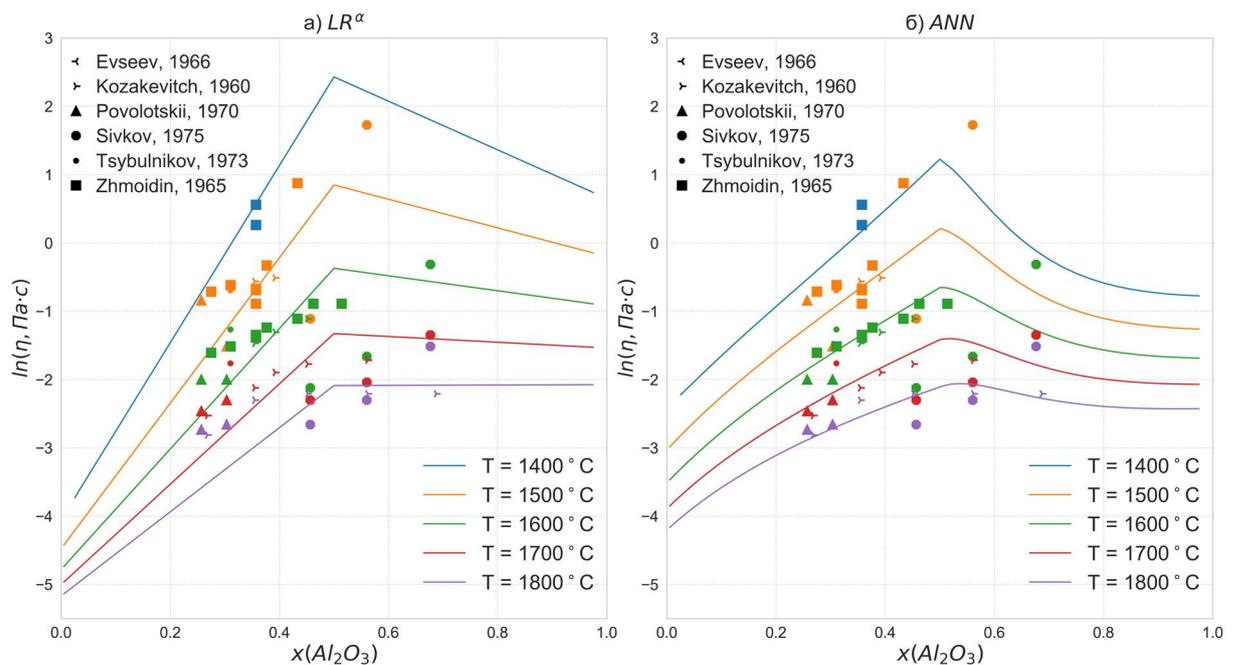


Рисунок 53 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в зависимости от состава

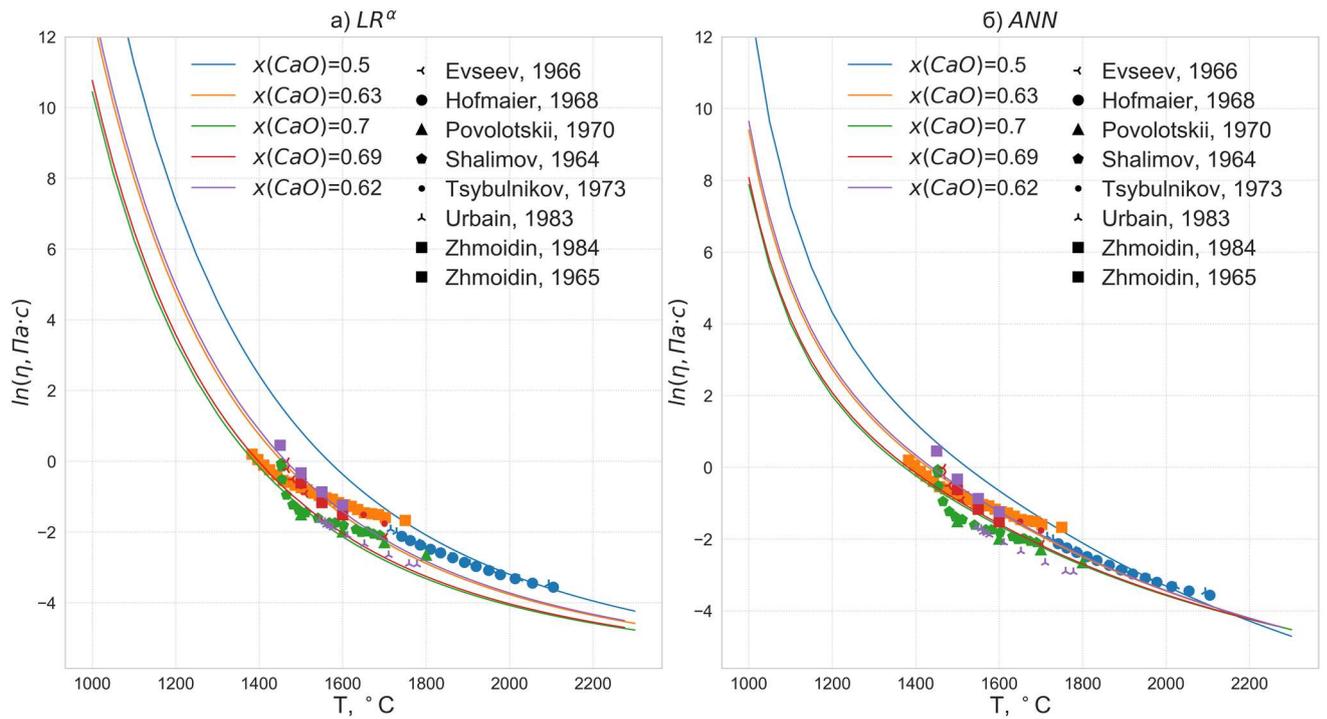


Рисунок 54 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в зависимости от температуры

5.3.3 Тройные системы

Описание вязкости систем $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ моделями LR^α и ANN представлено на рисунках 55 – 58. Рисунок 55 показывает зависимость вязкости от состава в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$. Из рисунка можно видеть, что эффект смешения щелочей данными моделями описан лучше по сравнению с модифицированной моделью Аврамова, что также видно при сравнении графиков соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости для данной системы (рисунки 31б, 37и и 43и). Описание вязкости тройных систем $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ с компенсацией заряда Al^{3+} представлено на рисунках 59 – 64. Экспериментальные данные в системах хорошо описаны разработанными моделями, при этом модель на основе нейронной сети позволяет получать более точные результаты моделирования вязкости, что можно видеть на графиках для систем $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ (рисунки 61, 62) и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (рисунки 63, 64). На графиках зависимости вязкости от состава модели предсказывают максимум вязкости при эквимоллярных составах Al_2O_3 и оксидов-модификаторов, в отличие от модифицированной модели Аврамова, которая, основываясь на термодинамических структурных данных, предсказывает смещение пика вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,5$.

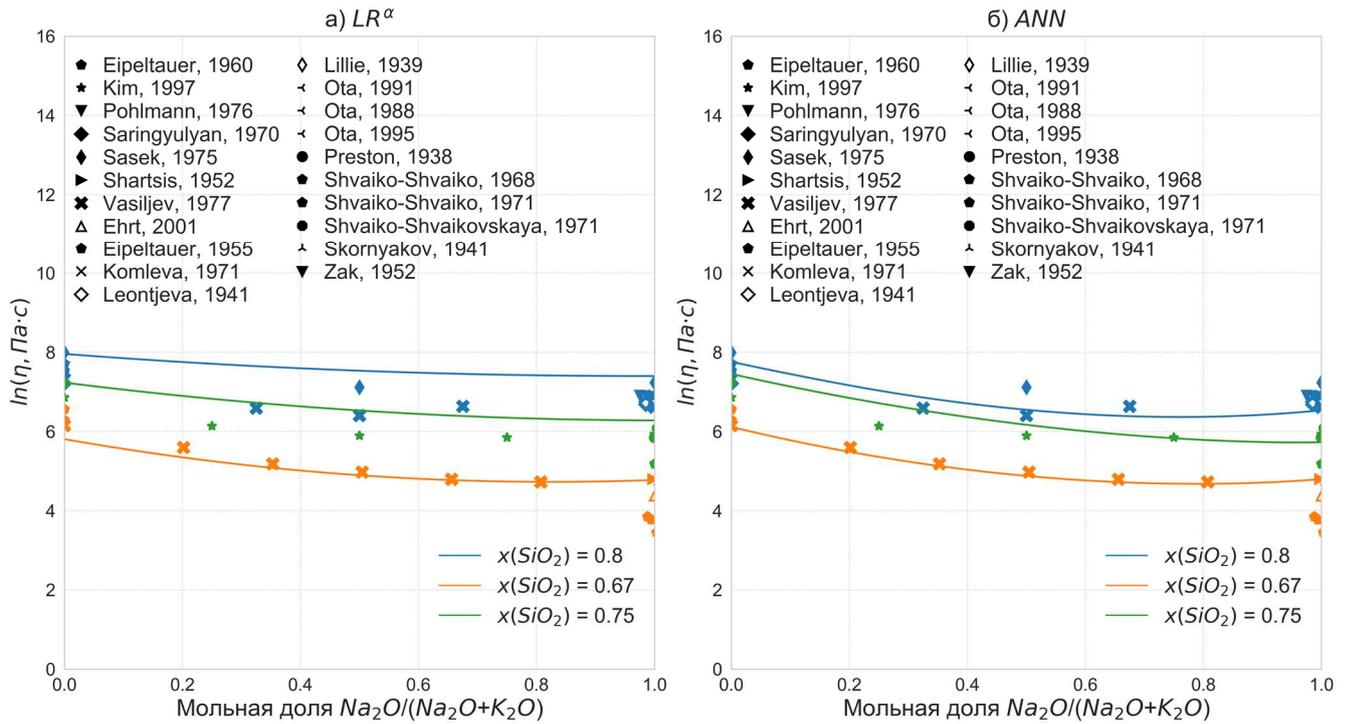


Рисунок 55 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от мольной доли $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,8, 0,67, 0,75$ и $T = 1000^\circ\text{C}$

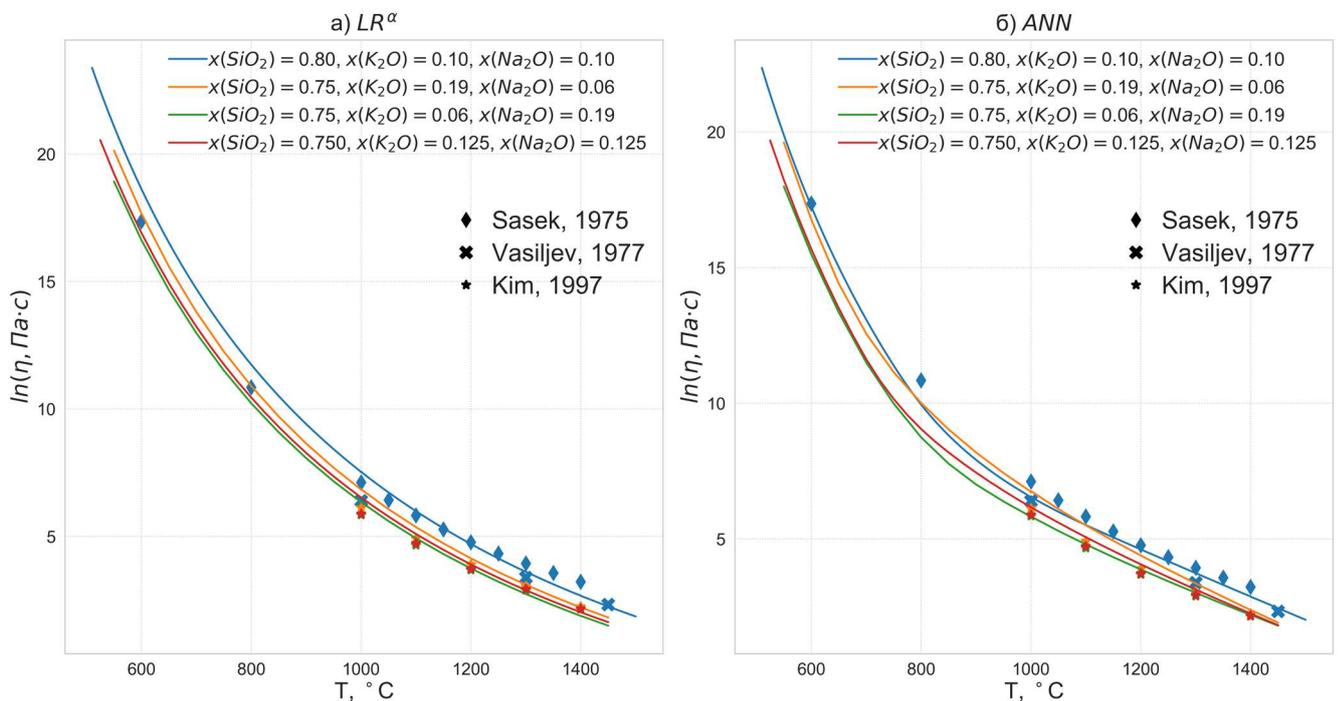


Рисунок 56 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

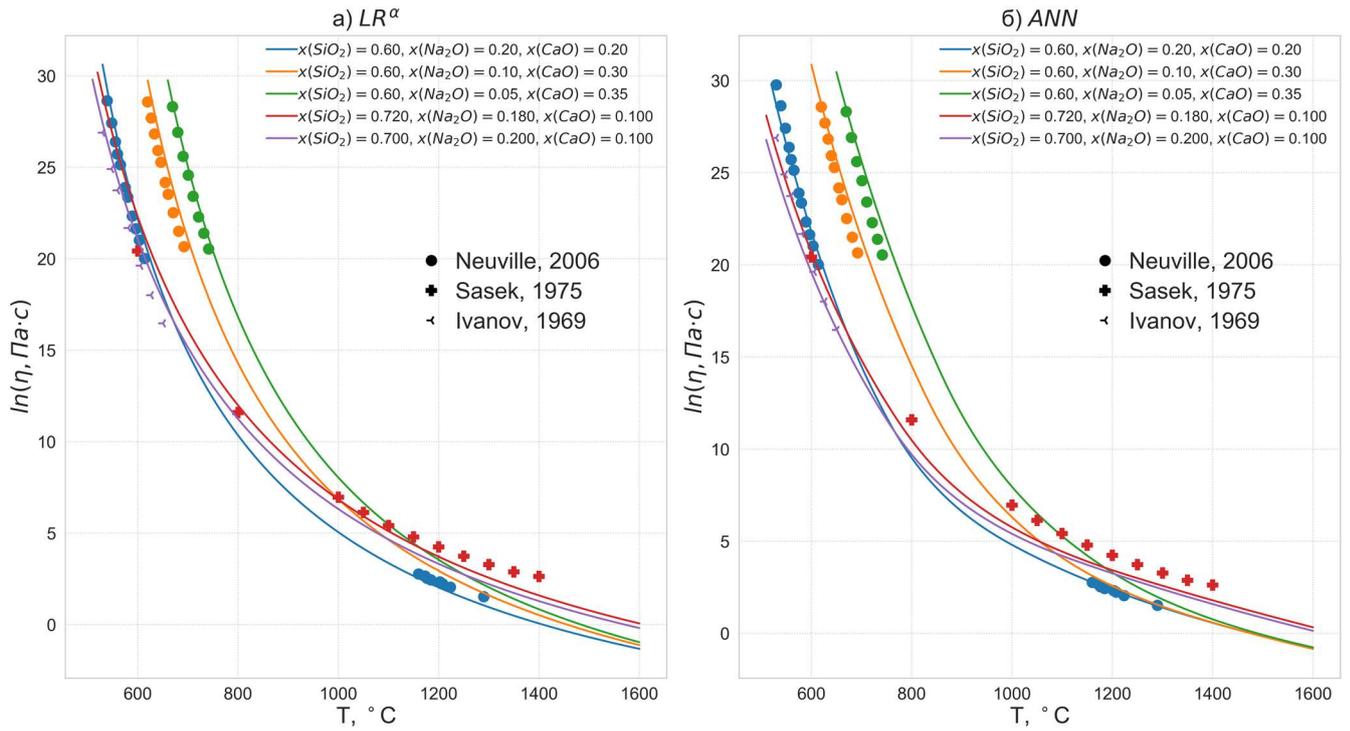


Рисунок 57 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

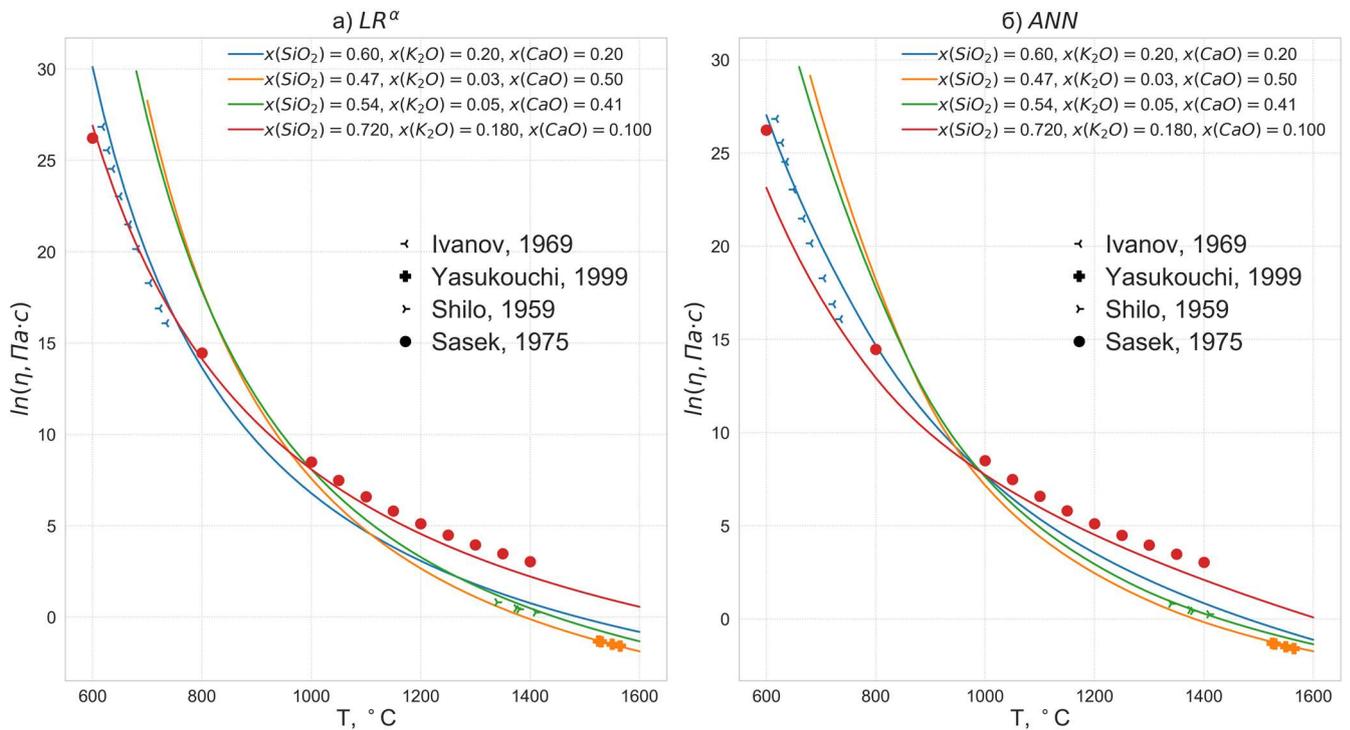


Рисунок 58 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

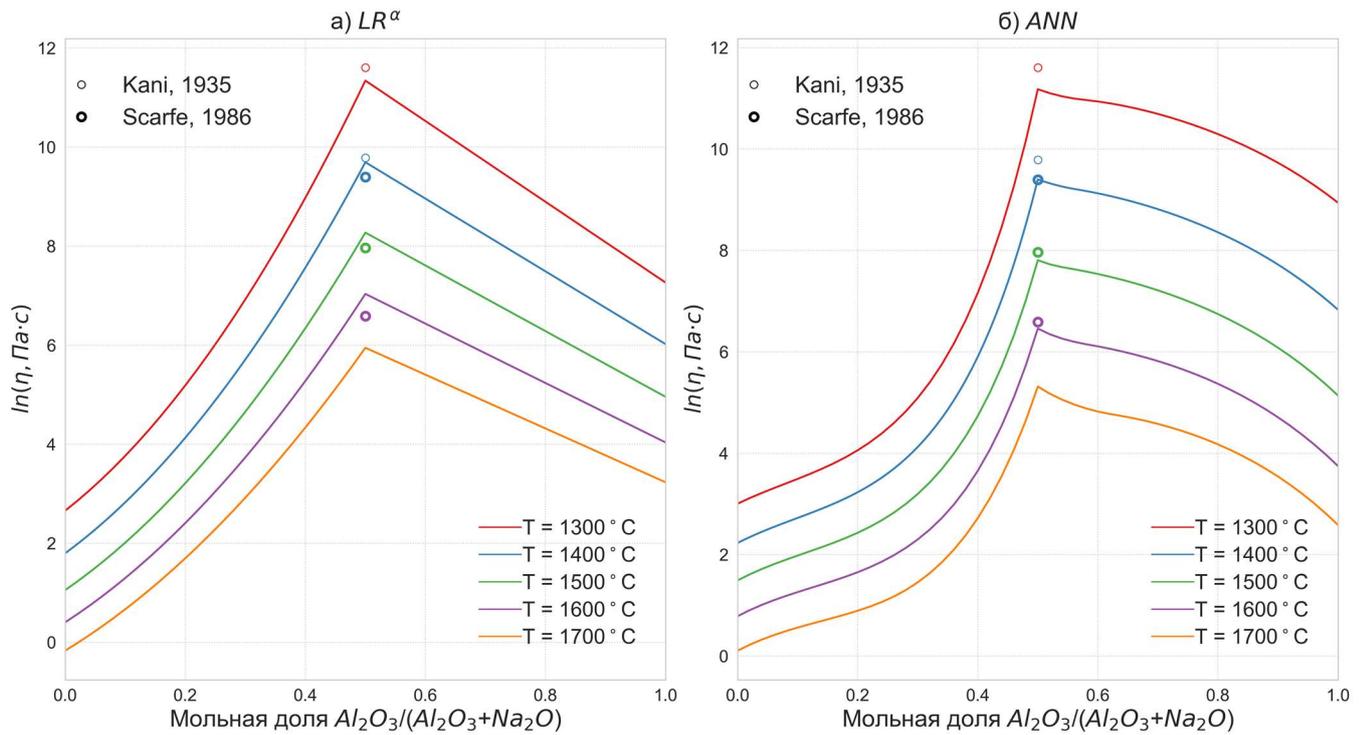


Рисунок 59 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от мольной доли $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O})$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,75$ и $T = 1300, 1400, 1500, 1600$ и 1700 °C

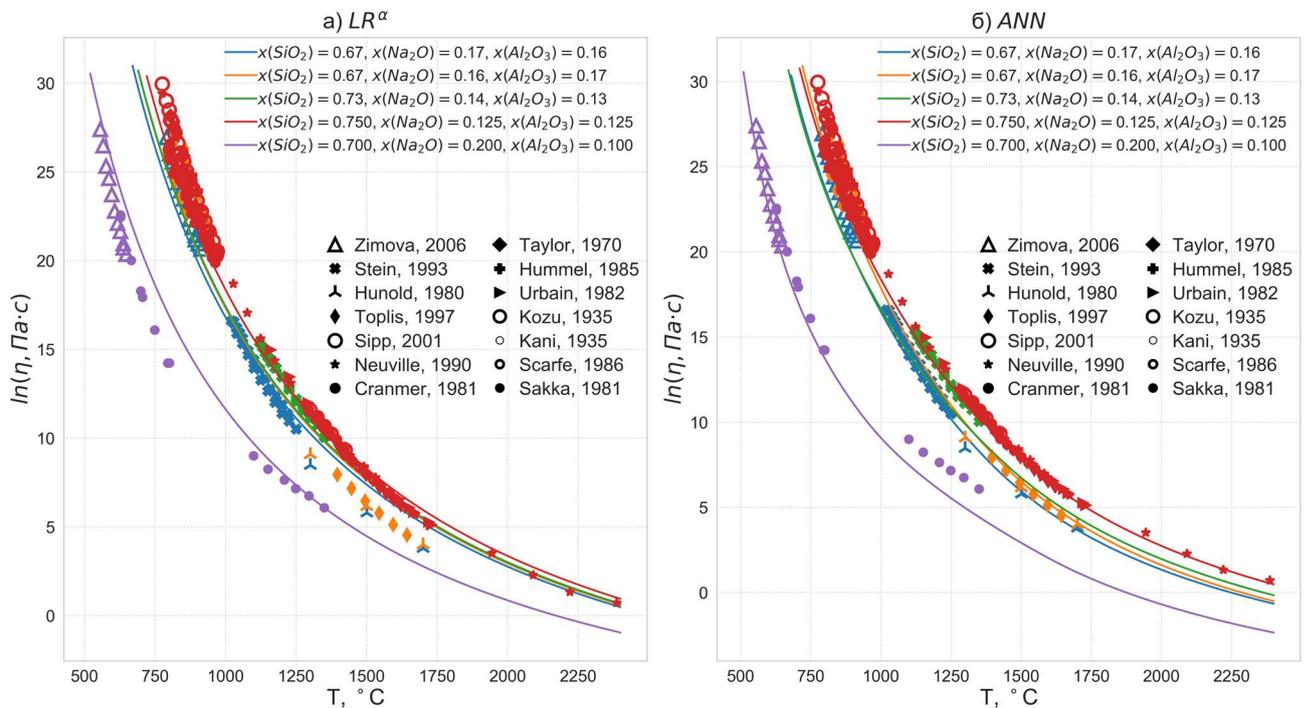


Рисунок 60 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

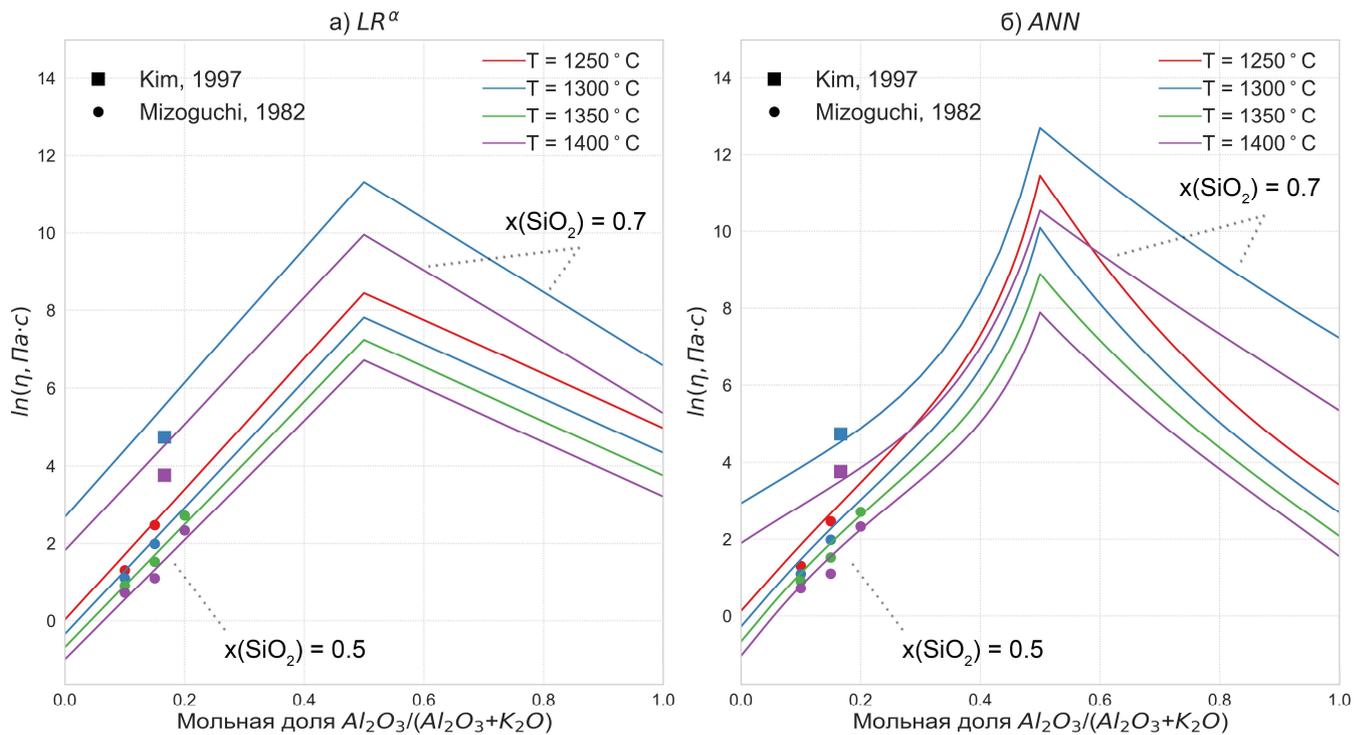


Рисунок 61 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от мольной доли $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O})$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,5$ и $0,7$ и $T = 1250, 1300, 1350, 1400^\circ\text{C}$

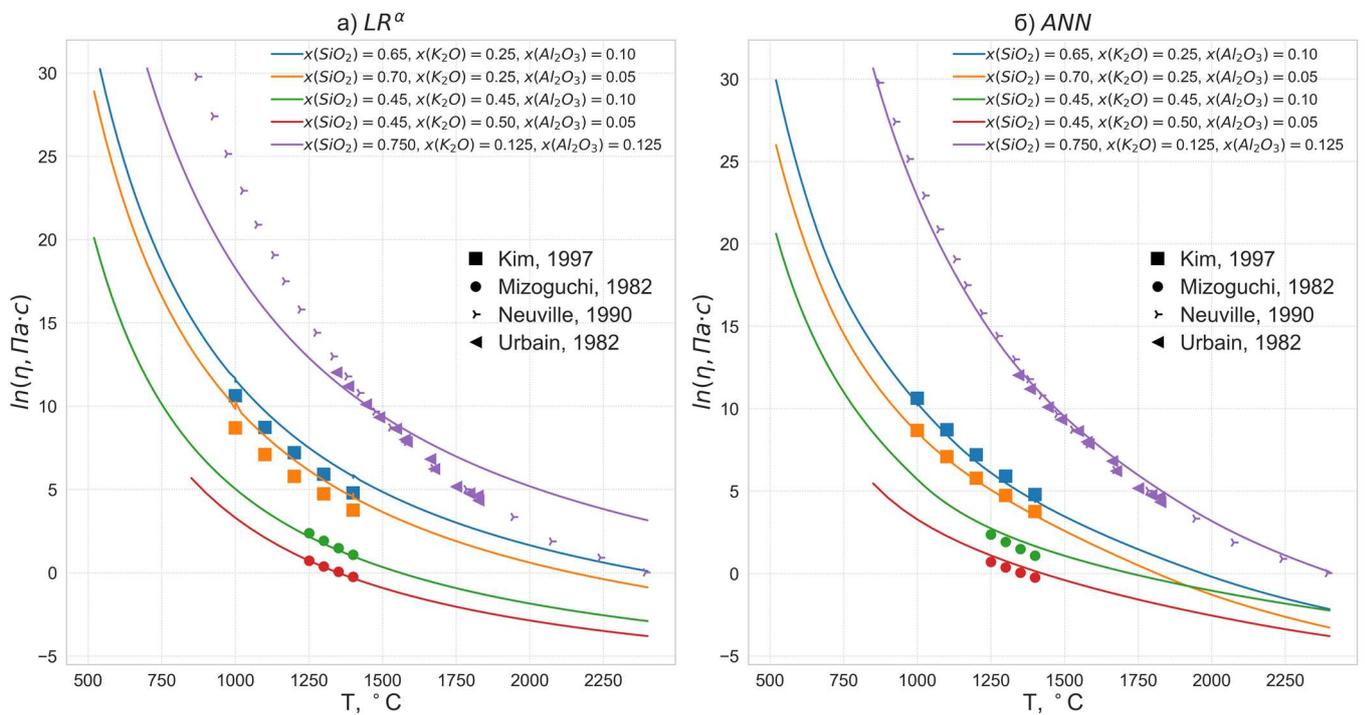


Рисунок 62 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

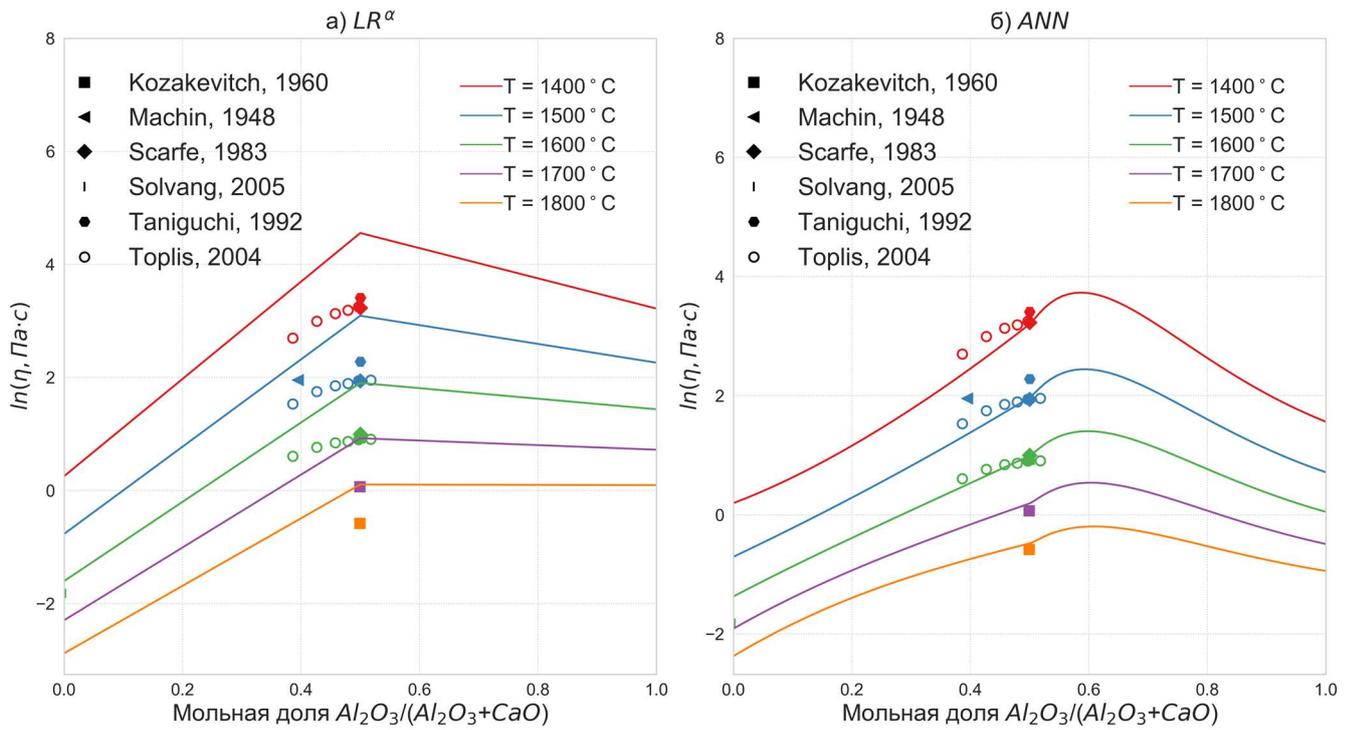


Рисунок 63 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в зависимости от мольной доли $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ при $x(\text{SiO}_2) = 0,5$

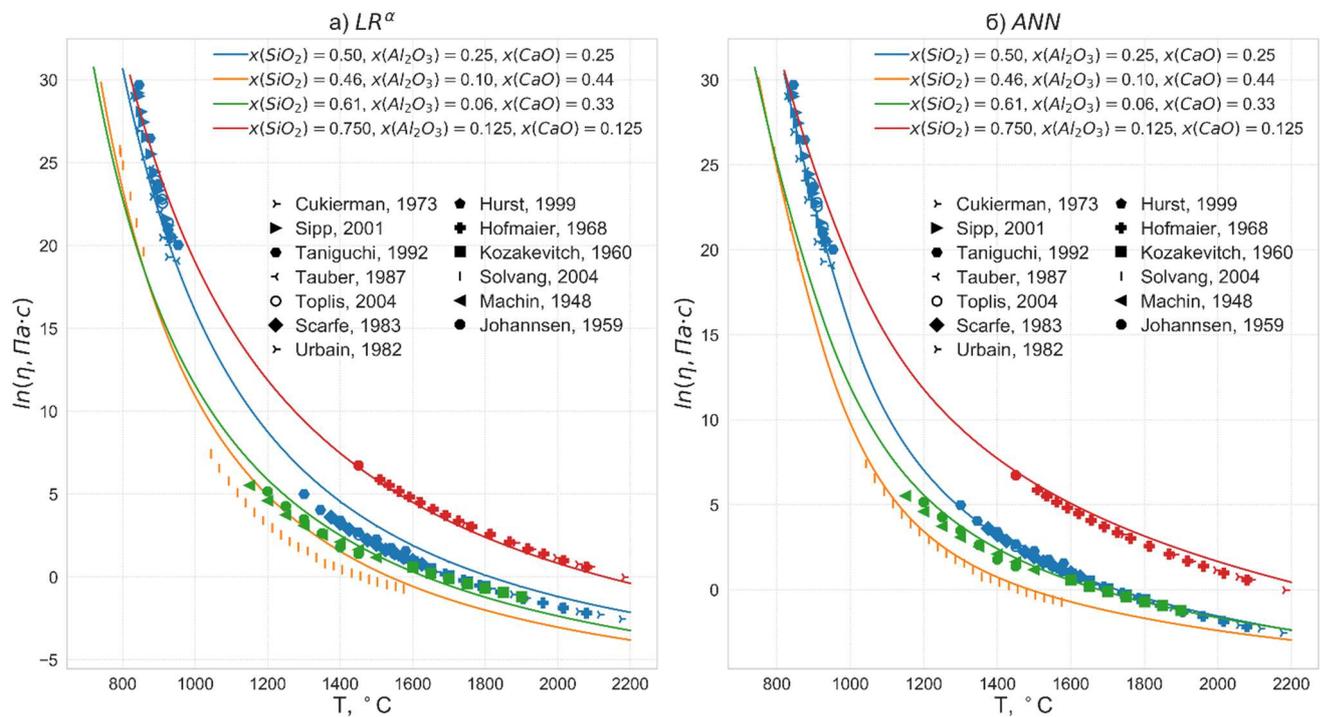


Рисунок 64 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ в зависимости от температуры при разных составах

5.3.4 Четверные и пятерная системы

Описание вязкости моделями ANN и LR^{α} в четверных системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ и пятерной $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ приведено на рисунках 65 – 69. Для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ (рисунки 65 и 66) экспериментальные данные в областях с низкой вязкостью описаны хорошо обеими моделями. Описание моделью LR^{α} экспериментальных данных в области высоких значений вязкости, а также экспериментальных данных Хесса [149] во всем диапазоне температур, аналогично модифицированной модели Аврамова, менее точно по сравнению с описанием высокотемпературных данных, что можно видеть из рисунков 37р и 66а. В свою очередь, описание вязкости данной системы моделью ANN значительно более точно по сравнению с другими моделями (рисунки 43р и 66б).

Вязкость в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ и пятерной $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ (рисунки 67 – 69) хорошо описана обеими моделями, что также видно из графиков на рисунках 37 о – с и 43 о – с.

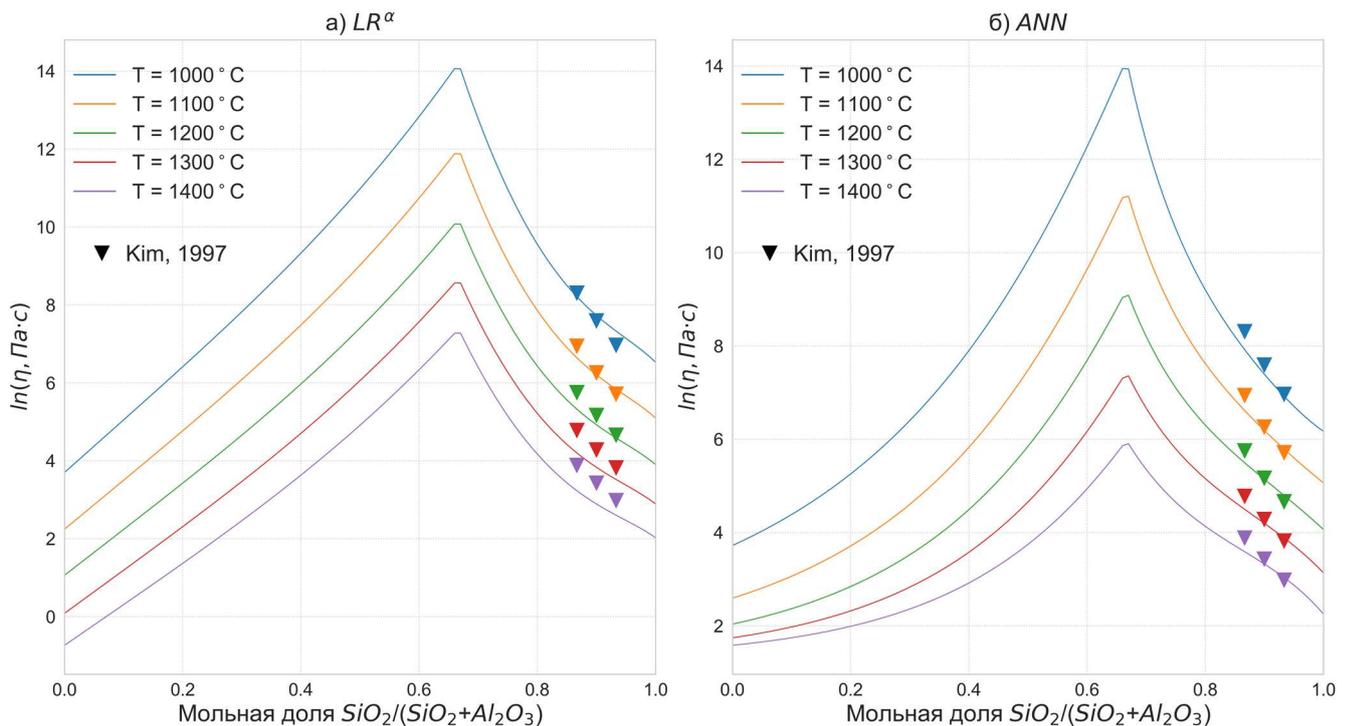


Рисунок 65 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от мольной доли $\text{SiO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ при $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0,125$, $x(\text{K}_2\text{O}) = 0,125$ и $T = 1000, 1100, 1200, 1300$ и 1400 °C

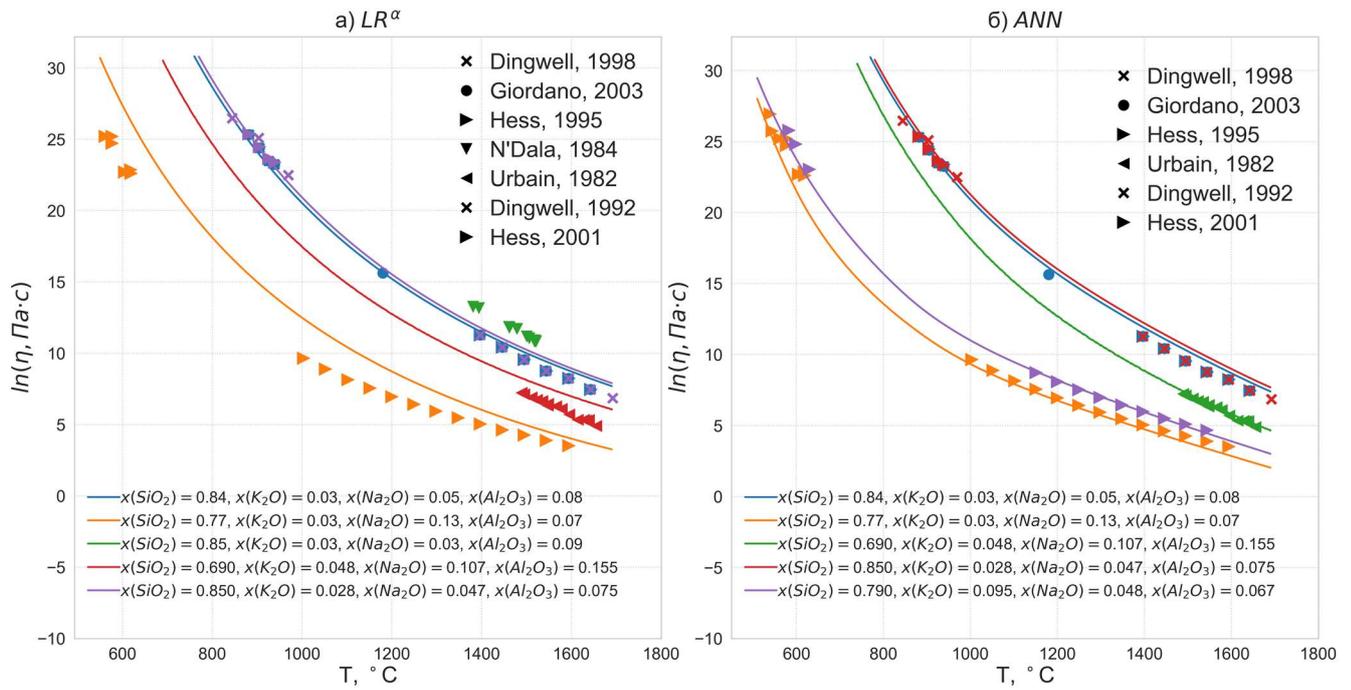


Рисунок 66 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

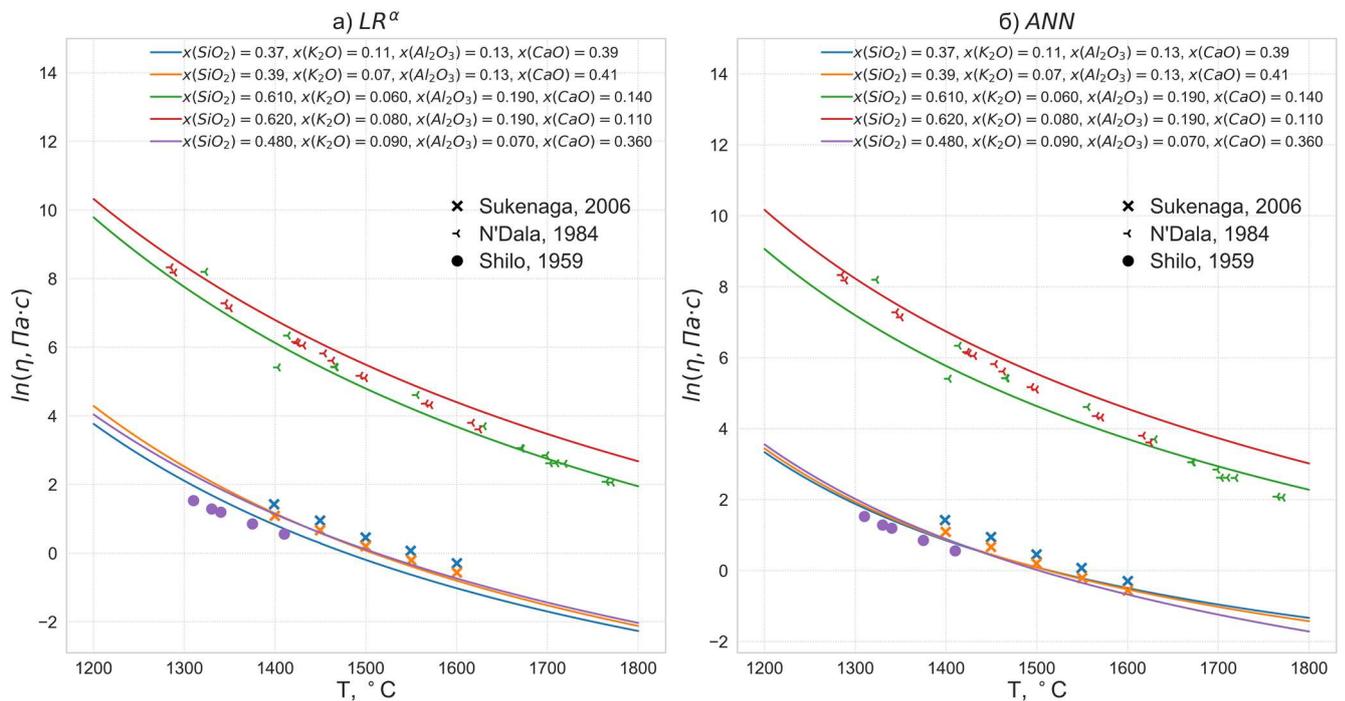


Рисунок 67 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

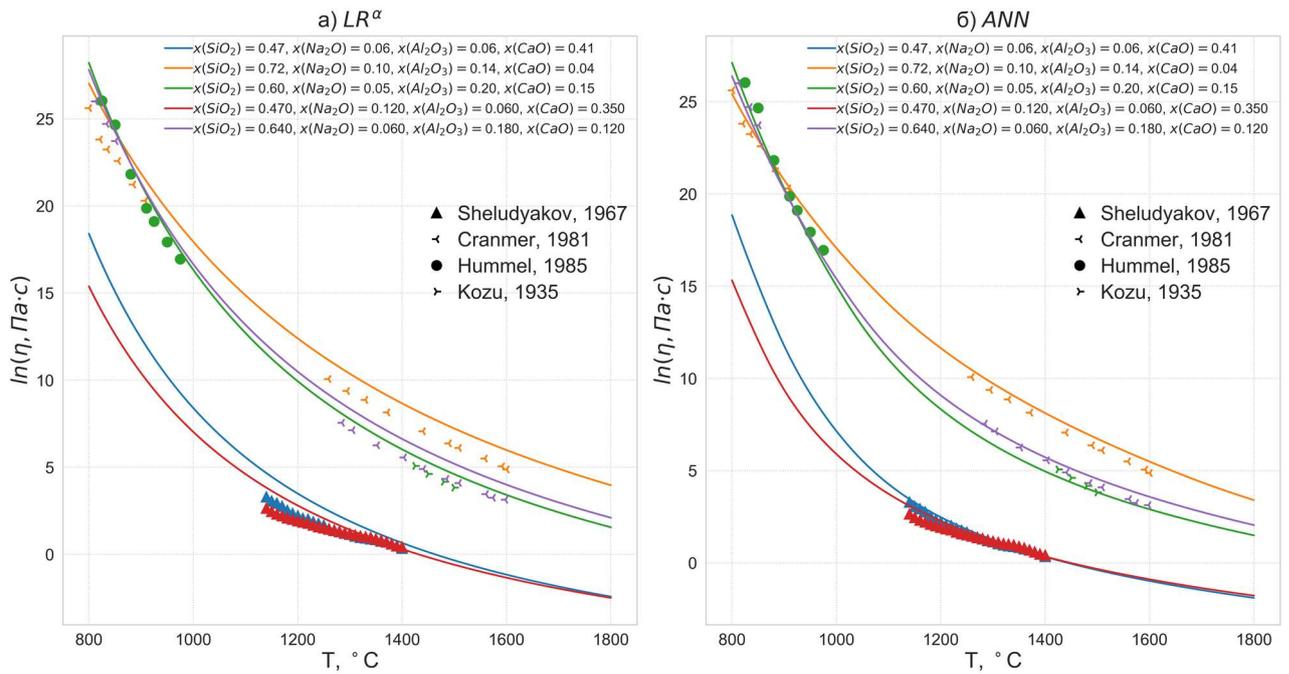


Рисунок 68 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

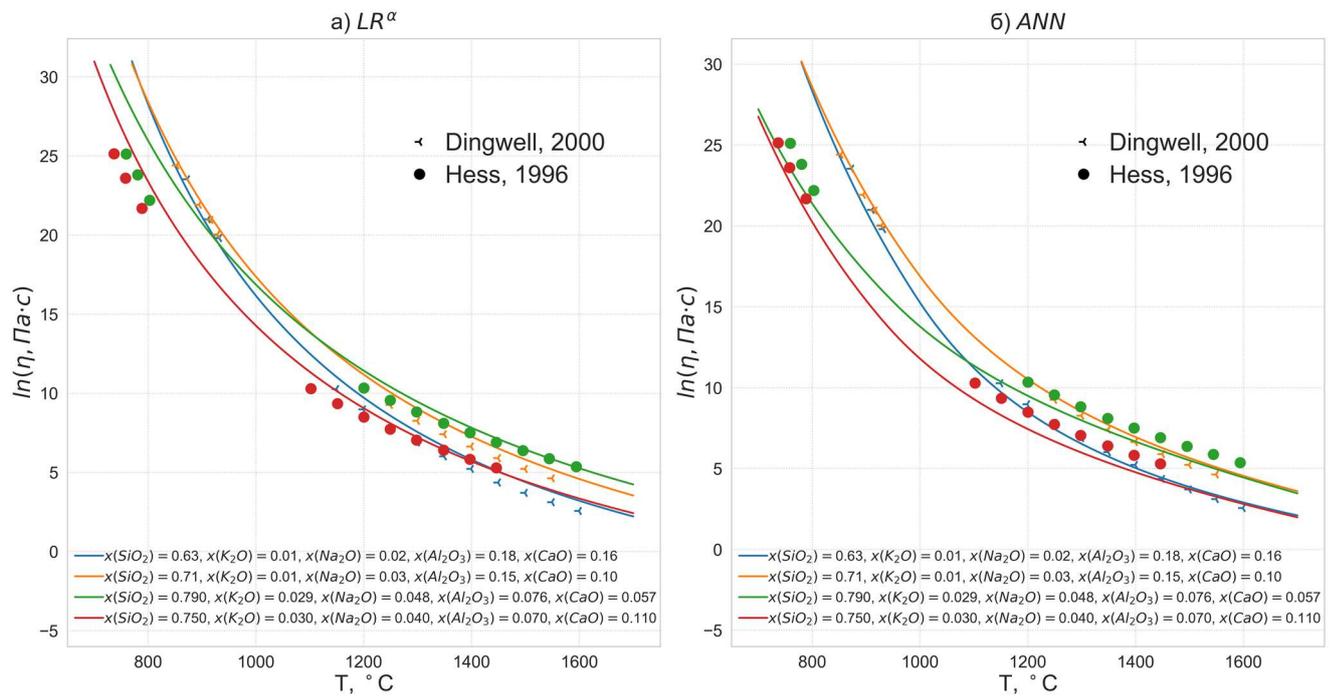


Рисунок 69 — Описание вязкости моделями машинного обучения в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в зависимости от температуры при разных составах

ГЛАВА 6 ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ КОЛЛЕКТИВА И СРАВНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МОДЕЛЕЙ

В работе показан процесс разработки трех моделей вязкости, основанных на различных подходах — физическом подходе, методе линейной регрессии и искусственной нейронной сети. Разработанные модели могут применяться самостоятельно, с учетом особенностей каждого из рассмотренных алгоритмов, либо в составе обобщающей модели-коллектива, так же называемой метамоделью, использующей выходные данные построенных моделей для получения собственной оценки зависимой переменной. Идея такого подхода основана на предположении, что в случае, когда значение вязкости, полученное одной из используемых моделей, будет ошибочным, оно будет скорректировано за счет вклада других участников коллектива [151, 152]. К подобным моделям относятся такие алгоритмы, как решающий лес, градиентный бустинг, а также ансамбли более сложных моделей. Функцией верхнего уровня, использующей в качестве входных данных прогнозы вязкости имеющихся моделей, может быть, например, как обычное усреднение, так и специально обученная нейронная сеть. Усреднение прогнозов зависимой переменной, используемое в данной работе, позволило получить обобщающую модель, сравнимую по точности с моделью нейронной сети, при этом обладающую большей интерпретируемостью за счет включения в свой состав моделей AV_{mod} и LR.

На рисунке 70 представлено описание вязкости предложенными моделями в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. Описание вязкости коллективом моделей более плавное по сравнению с моделью AV_{mod} , что видно на графиках при описании эффекта проскальзывания (при концентрациях SiO_2 более 90 мол.%) и в диапазоне $x(\text{SiO}_2)$ между 0,4 и 0,6; но при этом более детализированное по сравнению с моделями LR^a и ANN. На рисунке 71 показано соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. Все разработанные модели хорошо аппроксимируют вязкость системы, однако модифицированная модель Аврамова и модель LR^a обладают несколько большей ошибкой (MAE) по сравнению с моделью на основе нейронной сети и коллективом моделей, что в случае с моделью AV_{mod} обусловлено вкладом расчетных данных в области с высокой вязкостью. Однако, можно видеть, что модифицированная модель Аврамова дает наиболее точный прогноз вязкости при высоких температурах (значения $\ln(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$ в диапазоне от 0 до минус 5). Модель коллектива, в свою очередь, обладает меньшей ошибкой в области высоких значений вязкости по сравнению с моделью AV_{mod} и более высокой точностью прогнозирования вязкости в областях высоких температур по сравнению с моделями ANN и LR^a ; при этом ошибка модели коллектива равна ошибке модели ANN (рисунок 71г).

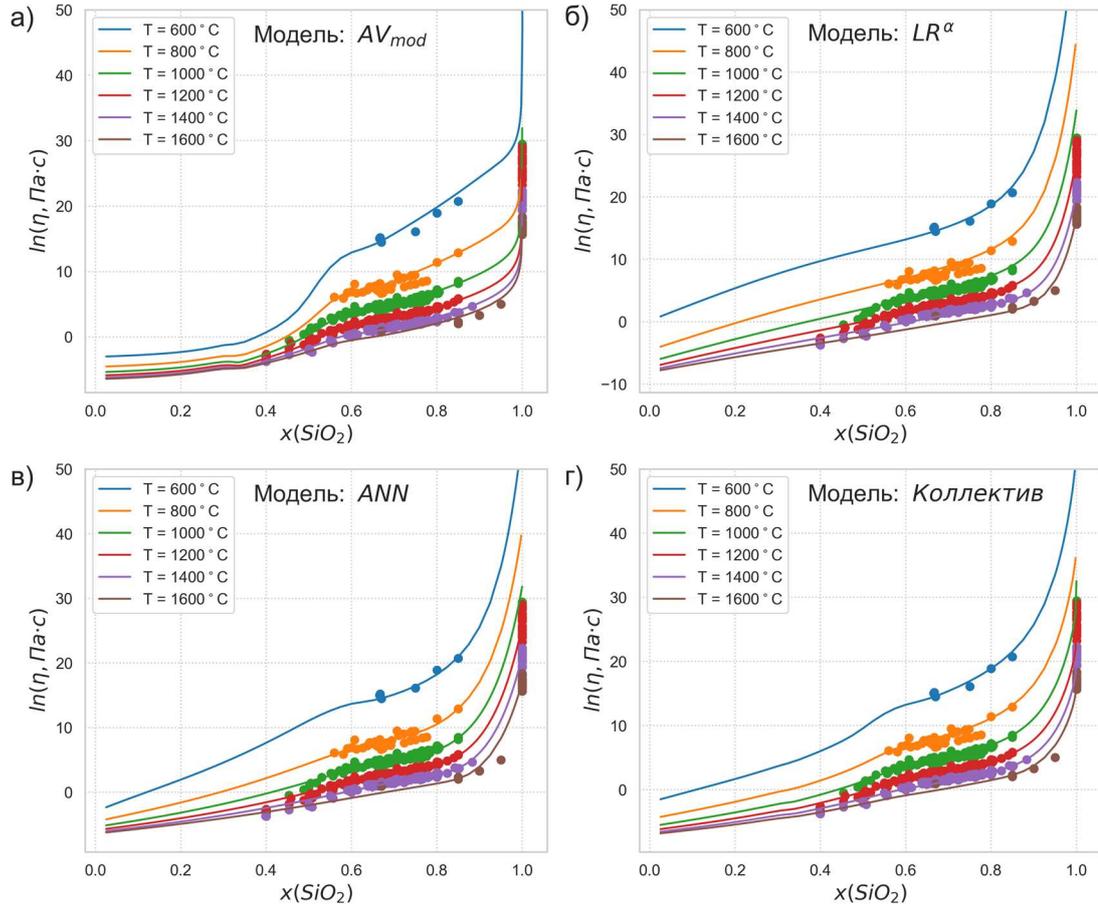


Рисунок 70 — Описание вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ разработанными моделями

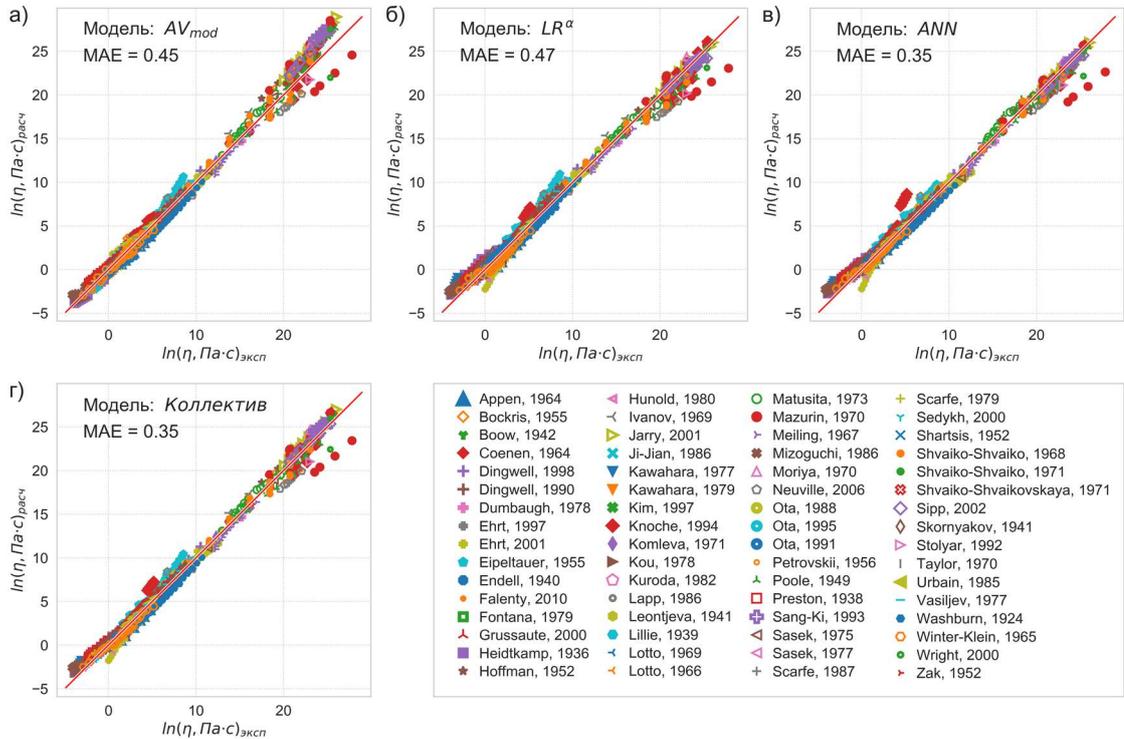


Рисунок 71 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ для разработанных моделей

Эффективность модели коллектива также можно проиллюстрировать на примере моделирования вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунки 72, 73). Так, на рисунке 72 видно, что модель коллектива для данной системы предлагает более плавное и точное описание вязкости по сравнению с другими моделями, что также подтверждается графиками соотношения экспериментальных и расчетных данных вязкости на рисунке 73 и наиболее наглядно выражено на экспериментальных данных Урбана [14].

В случае, когда одна модель в составе коллектива обладает значительно меньшей ошибкой по сравнению с другими, что справедливо для системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ (рисунки 74, 75), использование коллектива предполагает некоторое снижение точности за счет уменьшения возможности переобучения модели.

На рисунке 76 приведены графики соотношения экспериментальных и расчетных данных, полученных разработанными моделями, для всех рассматриваемых систем. График на рисунке 76а показывает соотношение экспериментальных и расчетных данных для модифицированной модели Аврамова. По сравнению с моделями машинного обучения, физические модели требуют значительно большего времени на разработку, настройку, введение новой информации и расширение. Используя известную экспериментальную и теоретическую информацию, такие модели позволяют получать обоснованные прогнозы моделируемых свойств, что наиболее важно для условий, при которых недоступна экспериментальная информация, либо ее количество недостаточно. Из графика видно, что построенная модель хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные. Наиболее точно описаны двойные системы, в то время как в системах старшего порядка наблюдаются отклонения расчетных данных от экспериментальных значений для силикатов с высоким содержанием оксида кремния при низких температурах. Такое поведение разработанной физической модели говорит о том, что процессы, влияющие на вязкость при данных условиях, описаны не полностью.

Соотношение экспериментальных и расчетных данных для первого из использованных в данной работе методов машинного обучения — множественной линейной регрессии, показано на рисунке 76б. Модель позволяет получать прогнозы вязкости немногим уступающие в точности модифицированной модели Аврамова. Для введения обучающих признаков применялось разделение состава расплава на модифицирующие и структурообразующие компоненты, для описания температурной зависимости вязкости использовался вид зависимости $\ln(\eta)$ от T модели Аврамова - Милчева. Одним из важных достоинств модели является небольшое время, требуемое на ее расширение и введение новой информации — при известных параметрах регуляризации и установленном виде используемых входных данных, оптимизация параметров модели линейной регрессии занимает не более нескольких минут, помимо этого, как при увеличении числа компонентов моделируемой системы, так и при введении новых данных, такая

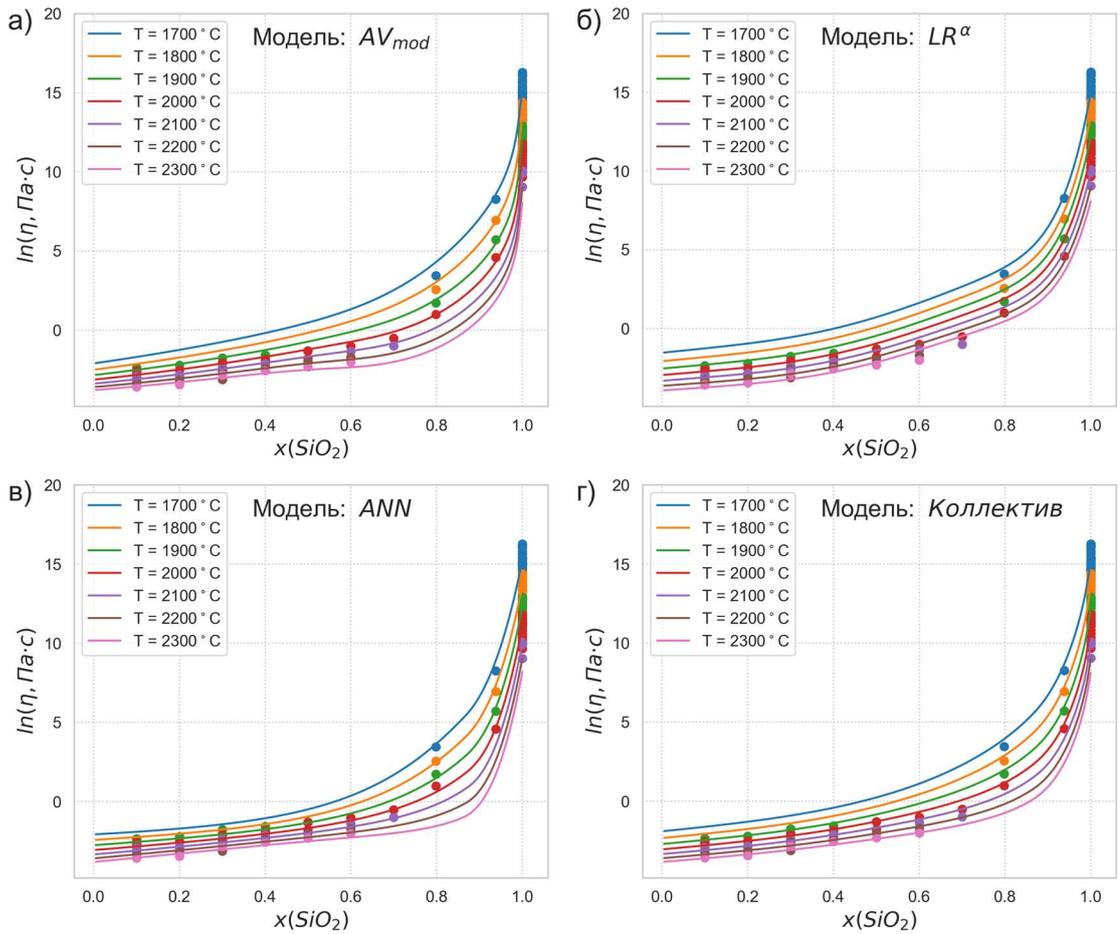


Рисунок 72 — Описание вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ разработанными моделями

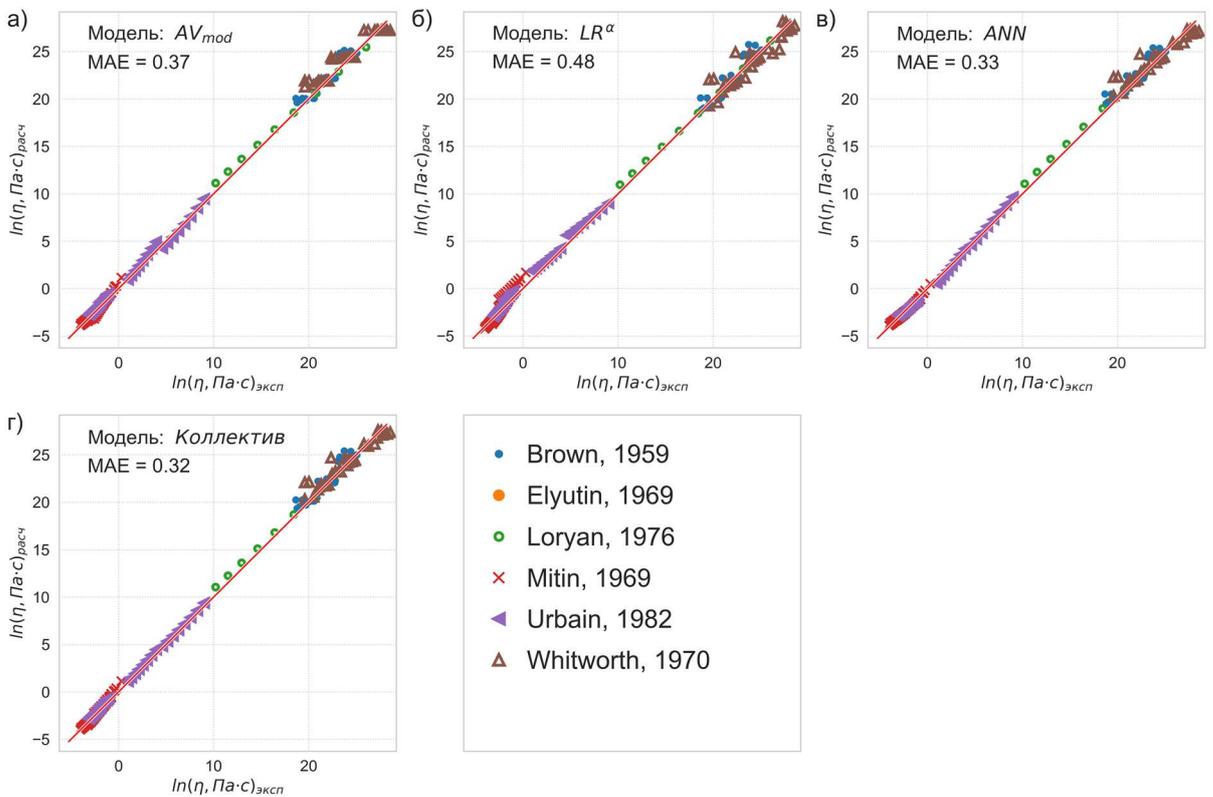


Рисунок 73 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ для разработанных моделей

модель не требует повторного подбора коэффициентов, и задача оптимизации может быть ограничена лишь параметрами, представляющими интерес в конкретном случае. Также данная модель использует меньше настраиваемых параметров по сравнению с разработанной модифицированной моделью Аврамова и не применяет структурной информации, получение которой требует наличия специализированного программного обеспечения. С другой стороны, разработанная модель LR^α использует взаимодействия независимых переменных.

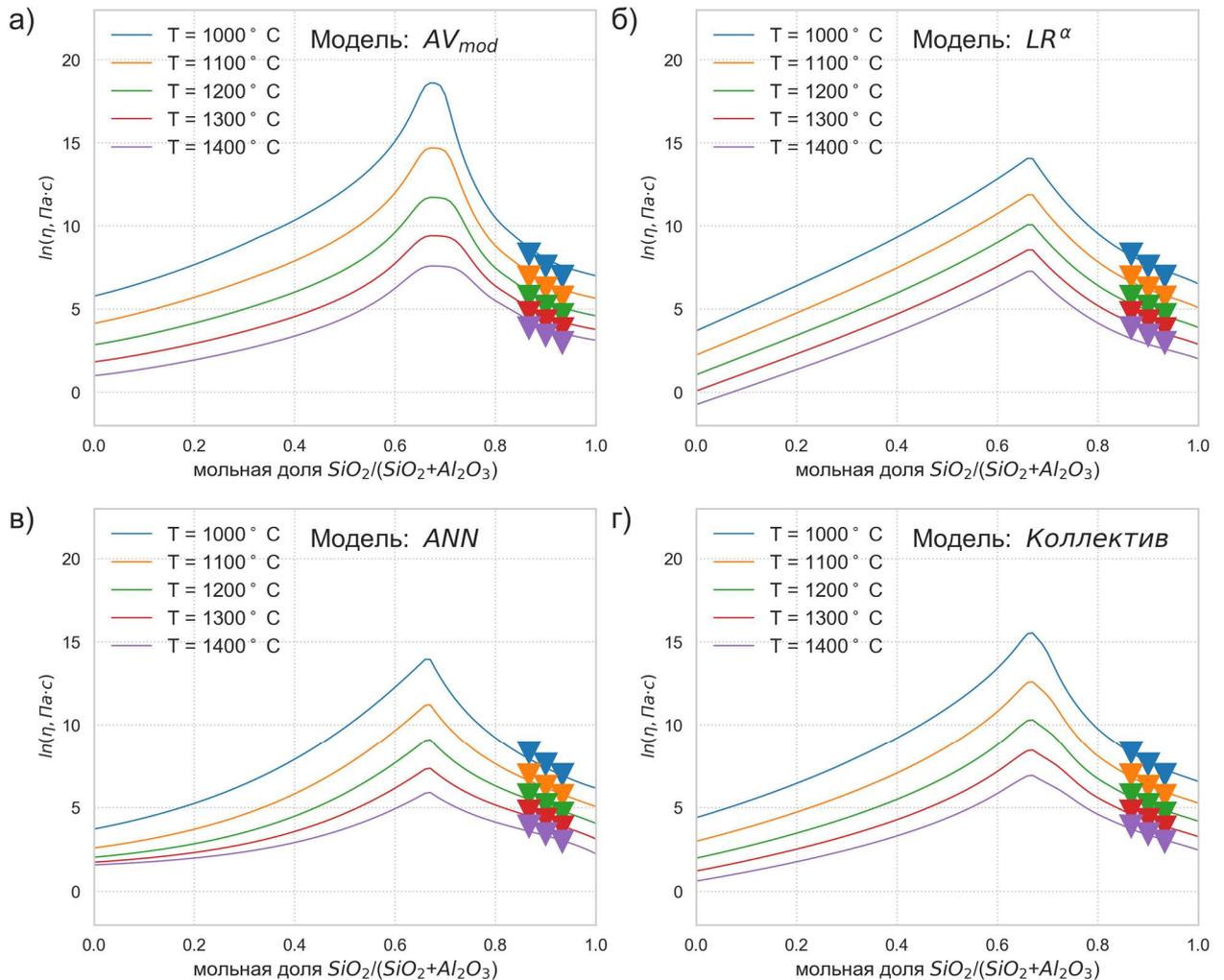


Рисунок 74 — Описание вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ разработанными моделями в зависимости от состава

Третья разработанная модель — модель на основе искусственной нейронной сети. Ввиду высокой гибкости нейронные сети позволяют описывать сложные закономерности между имеющимися переменными, при этом модель не требует использования взаимодействий переменных. Соотношение экспериментальных и расчетных данных для модели на основе нейронной сети показано на рисунке 76в. Значение средней абсолютной ошибки модели равно $0,47 \ln(\eta, \text{Па}\cdot\text{с})$ — наименьшее среди предложенных методов. Введение новых

экспериментальных данных при работе с такой моделью может проводиться путем дообучения уже разработанной модели, однако расширение модели за счет введения новых компонентов в моделируемую систему требует повторного обучения модели с возможным внесением изменений в архитектуру сети. Обратной стороной высокой точности и гибкости модели также является низкая интерпретируемость результатов вычислений, высокая вероятность переобучения и, как следствие, необходимость строгого контроля получаемых результатов.

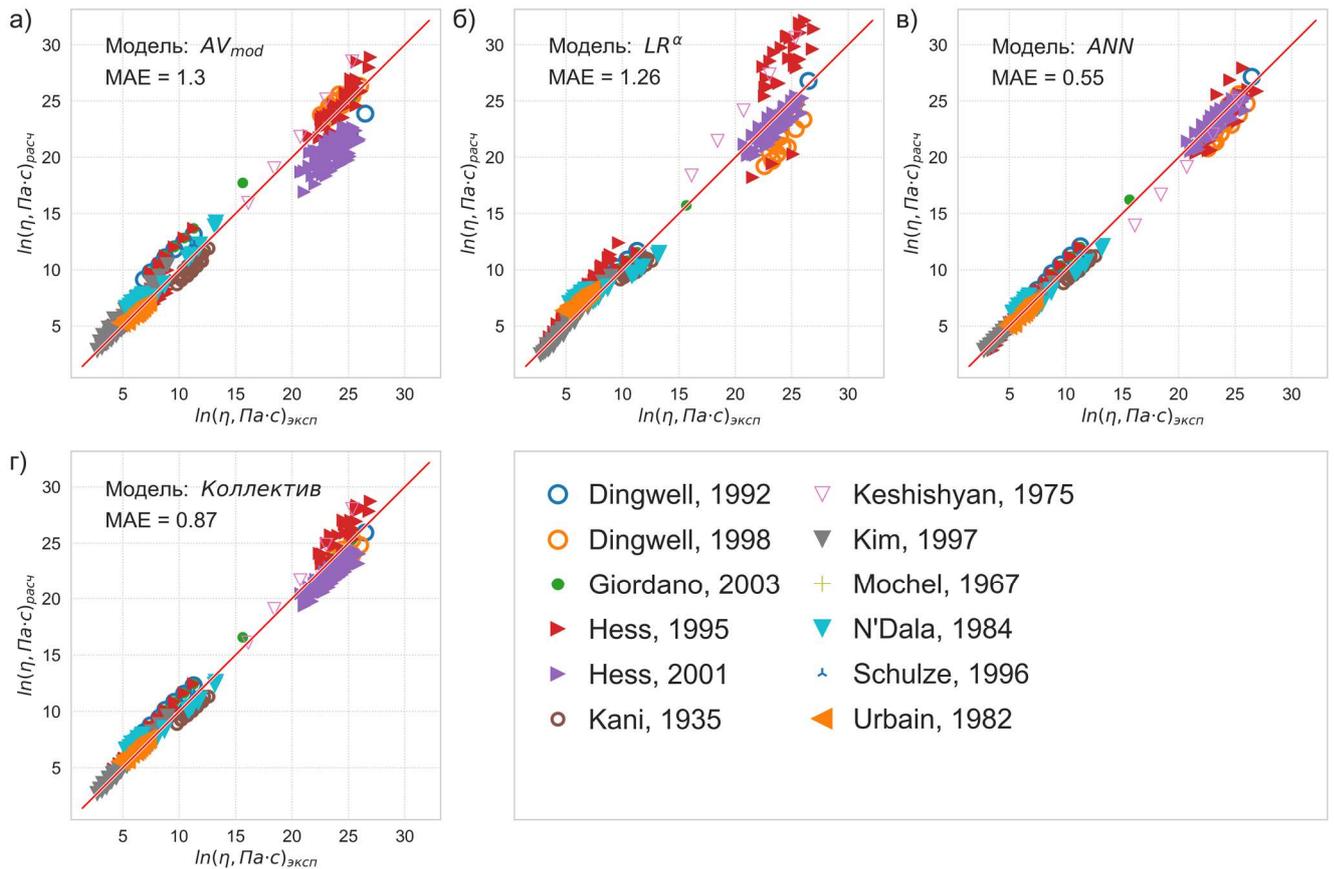
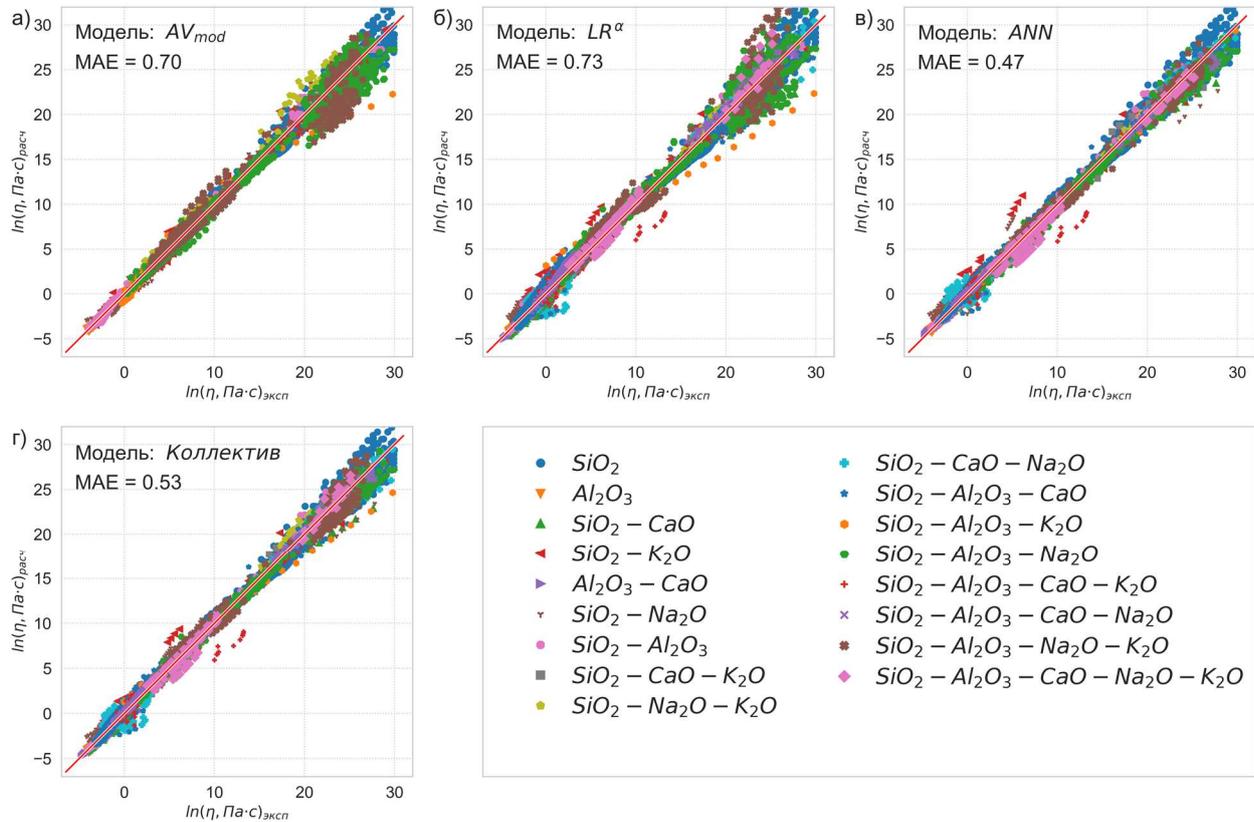


Рисунок 75 — Соотношение экспериментальных и расчетных данных вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ для разработанных моделей

На основе трех рассмотренных методов была построена модель коллектива, усредняющая прогнозы вязкости, полученные данными методами. Соотношение экспериментальных и расчетных данных модели коллектива приведено на рисунке 76в. Основными плюсами такого подхода являются более высокая стабильность получаемых результатов, сравнительно высокая точность, возможность дальнейшего введения физических и математических методов расчета вязкости в состав модели. К минусам модели можно отнести значительное время на разработку модели, относительную сложность введения новых данных, требующую настройки каждой из моделей в составе коллектива. Помимо равноправного голосования, для построения модели

коллектива также возможно применение взвешенного голосования, при котором веса могут зависеть от точности исходных моделей на всех экспериментальных данных, либо в конкретной системе.



а) модифицированная модель Аврамова; б) модель множественной линейной регрессии
в) модель на основе нейронной сети; г) модель коллектива

Рисунок 76 — Графики соотношения экспериментальных и расчетных данных для разработанных моделей

Выбор той или иной модели для разработки и использования в каждом конкретном случае прежде всего зависит от предъявляемых к ней требований. В то время, как физические модели развиваются эволюционным путем, модели машинного обучения могут быть использованы для получения прогнозов вязкости в системах, для которых не рассчитана структурная информация, в условиях ограниченного времени на разработку, на производстве, в случаях, когда физические модели для необходимых материалов и условий не доступны. Кроме того, данные подходы могут быть совмещены — разработкой коллективной модели, как показано в данной работе, либо использованием прогнозов физической модели наравне с экспериментальными данными для обучения моделей машинного обучения.

ВЫВОДЫ

1. Разработана новая модификация модели Аврамова для прогнозирования вязкости в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в полном интервале составов и в диапазоне температур от полностью жидких до переохлажденных расплавов. Вводится более сильная, по сравнению с ранее предложенной версией модели [1], зависимость вклада структурной единицы в вязкость от ее концентрации, а также параметр хрупкости структурной единицы ставится в зависимость от состава расплава. В качестве структурных единиц модель использует ассоциаты, распределения которых рассчитаны из термодинамической базы данных Яженских и др. [57 – 61]. Модель обладает средней абсолютной ошибкой моделирования $0,70 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$ на рассматриваемых экспериментальных данных, что на 60% меньше по сравнению с ранее предложенной модификацией модели Аврамова [1].

2. На основе двух методов машинного обучения — множественной линейной регрессии и искусственной нейронной сети разработаны модели для прогнозирования вязкости в пятикомпонентной системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ в полном интервале составов и в диапазоне температур от полностью жидких до переохлажденных расплавов. Для обучения моделей использовался набор из 7319 экспериментальных точек. Обозначены и сравнены наборы независимых переменных, которые могут быть использованы в качестве входных данных для рассматриваемых моделей.

3. Разработанная модель множественной линейной регрессии обладает средней абсолютной ошибкой моделирования $0,73 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$. Для получения обучающих признаков модели использовалось разделение состава расплава на модифицирующие и структурообразующие компоненты, температурная зависимость типа Аврамова - Милчева, взаимодействия переменных и полиномиальное описание эффекта проскальзывания. Модель немногим уступает в точности предложенной модификации модели Аврамова, однако использует меньше настраиваемых параметров и не требует наличия структурной информации. Также важным плюсом является относительная легкость введения новых данных и включения новых компонентов в подобную модель.

4. Модель на основе искусственной нейронной сети, благодаря высокой гибкости, позволяет получать наиболее точные прогнозы вязкости из трех предложенных методов, обладая средней абсолютной ошибкой моделирования $0,47 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$. Для получения обучающих признаков модели использовалось разделение состава расплава на модифицирующие и структурообразующие компоненты, температурная зависимость типа Аррениуса. Обратной стороной высокой точности подобных моделей является относительная сложность расширения и необходимость строгого контроля получаемых результатов.

5. Разработана модель-коллектив, объединяющая прогнозы вязкости представленных моделей для собственной оценки зависимой переменной. Модель обладает средней ошибкой моделирования равной $0,53 \ln(\text{Па}\cdot\text{с})$, и, таким образом, немногим уступает в точности модели нейронной сети, при этом имея бóльшую интерпретируемость за счет включения в состав модифицированной модели Аврамова и модели линейной регрессии. Основным недостатком такой модели является значительное время на ее разработку и расширение.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Nentwig T., Kondratiev A., Yazhenskikh E., Hack K., Müller M., Viscosity model for oxide melts relevant to coal ash slags based on the associate species thermodynamic model // *Energy and Fuels*. -2013. -Vol. 27, no. 11. -Pp. 6469–6476.
2. Structure, dynamics and properties of silicate melts / ed. by J.F. Stebbins, P.F. McMillan, D.B. Dingwell // *Rev. Mineral.* -1995. -Vol 32. -Pp. 1 – 616.
3. Grundy A.N., Liu H., Jung I.-H., Deckerov S.A., Pelton A.D., A model to calculate the viscosity of silicate melts Part I: Viscosity of binary $\text{SiO}_2 - \text{MeO}_x$ systems (Me = Na, K, Ca, Mg, Al) // *Int. J. Mater. Res.* -2008. -Vol. 99, no. 11. -Pp. 1185–1194.
4. Urbain G., Cambier F., Deletter M., Anseau M.R., Viscosity of Silicate // *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* -1981. -Vol. 80, no 4. -Pp. 139–141.
5. Bourhis E.L., *Glass: Mechanics and Technology*. -2014.
6. Avramov I., Rüssel C., Keding R., Effect of chemical composition on viscosity of oxide glasses // *J. Non-Cryst. Solids* -2003. -Vol. 324, no. 1–2. -Pp. 29–35.
7. Kondratiev A., Jak E., Hayes P.C., Predicting slag viscosities in metallurgical systems // *JOM*. -2002. -Vol. 54, issue 11. -Pp. 41–45.
8. G. Wu, Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags, Ph. D. thesis, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag. -2015.
9. Ojovan M.I., Viscous flow and the viscosity of melts and glasses / M.I. Ojovan // *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B*. -2012. -Vol. 53, no. 4. -Pp. 143–150.
10. Zheng Q., Mauro J.C., Viscosity of glass-forming systems // *J. Am. Ceram. Soc.* -2017. -Vol. 100, no. 1. -Pp. 6–25.
11. Arrhenius S., Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen // *Zeitschrift Für Phys. Chemie*. -1887. -Pp. 285–298.
12. Eyring H. The theory of absolute reaction rates // *Trans. Faraday Soc. Royal Society of Chemistry*. -1938. -Vol. 34. -Pp. 41–48.
13. Bottinga Y., Richet P., Sipp A., Viscosity regimes of homogeneous silicate melts // *Am. Mineral.* -1995 -Vol. 80. -Pp. 305–318.
14. Urbain G., Bottinga Y., Richet P., Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. -1982. -Vol. 46, no. 2. -Pp. 1061–1072.
15. Weymann H.D., On the hole theory of viscosity, compressibility, and expansivity of liquids // *Kolloid Z. Z. Polymer* -1962. -Vol. 181, no. 2. -Pp. 131–137.
16. Frenkel J., *Kinetic Theory of Liquids*. -1955.

17. Fürth R. On the theory of the liquid state: III. The hole theory of the viscous flow of liquids // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. -1941. -Vol. 37, no 3. -Pp. 281–290.
18. Auluck F.C., Kothari D.S. The Hole Theory of Liquids // *Nature*. Nature Publishing Group. -1944. -Vol. 153, no 3895. -Pp. 777.
19. Kondratiev A., Khvan A.V., Analysis of viscosity equations relevant to silicate melts and glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. -2016. -Vol. 432-B. -Pp. 366–383
20. Vogel H., Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten // *Phys. Z.* -1921 - Vol. 22. -Pp. 645–646.
21. Fulcher G.S., Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* - 1925. -Vol. 8. -Pp. 339–355.
22. Tammann G., Hesse W., Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur beiunterkühlten Flüssigkeiten // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -1926. -Vol. 156, no. 1. -Pp. 245–257.
23. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*. -1955. -Vol. 77, no. 14. -Pp. 3701–3707.
24. Mauro J.C. et al. Viscosity of glass-forming liquids // *Proc. Natl. Acad. Sci. National Acad Sciences*. -2009. -Vol. 106, no 47. -Pp. 19780–19784.
25. Bockris, J.O.M. Ionic Liquids, Chapter 5, *Modern Electrochemistry 2nd Edition*. – New York: Plenum Press. -1998.
26. Avramov I. Viscosity of glassforming melts // *J. Non. Cryst. Solids*. -1998. -Vol. 238. -Pp. 6–10.
27. Angell C.A., Formation of glasses from liquids and biopolymers // *Science*. -1995. -Vol. 267, issue 5206. -Pp. 1924–1935.
28. Adam, G., Gibbs, J.H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids // *The journal of chemical physics*. -1965. -Vol. 43, no.1. -Pp.139–146.
29. Sanditov D.S., Shear viscosity of glass-forming melts in the liquid-glass transition // *J. Exp. Theor. Phys.* -2010. -Vol. 110, no. 4. -Pp. 675–688.
30. Nemilov S. V. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*. //Boca Raton; Ann Arbor; L. -1995.
31. Doremus R.H. Viscosity of silica // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*. -2002. -Vol. 92, no. 12. -Pp. 7619–7629.
32. Ojovan M.I., Travis K.P., Hand R.J., // Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity-temperature relationships, *J. Phys. Condens. Matter*. -2007. -Vol. 19, issue 41. –P. 415107.

33. Bottinga Y., Weill D.F. The viscosity of magmatic silicate liquids, a model calculation // *Am. J. Sci. American Journal of Science*. -1972. Vol. 272, no 5. -Pp. 438–475.
34. Shaw H.R., Viscosities of magmatic silicate liquids: An empirical method of prediction // *Am. J. Sci.* -1972. -Vol. 272. -Pp. 870–893.
35. Lakatos T., Johansson L.G., Simmingskold B., Viscosity-temperature relations in the glass system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$ in the composition range of technical glasses // *Glass Tech.* -1972. -Vol. 13. -Pp. 88–95.
36. Kalmanovitch D.P., Frank M., An effective model of viscosity for ash deposition phenomena // *Proceedings of the engineering foundation conference on mineral matter and ash deposition from coal*, Santa Barbara, CA. -1988. -Pp. 89–101.
37. Vargas S., Frandsen F., Dam-Johansen K., Elsam-Idemitsu Kosan Cooperative Research project: Performance of viscosity models for high-temperature coal ashes // *Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, CHEC Report*. -1997. -T. 9719.
38. Srinivasachar S. et al. A fundamental approach to the prediction of coal ash deposit formation in combustion systems // *Symposium (International) on Combustion*. -1992. -T. 24, no. 1. -Pp. 1179–1187.
39. Jak E.D., Saulov D., Kondratiev A. et al., Prediction of phase equilibria and viscosity in complex coal ash slag systems // *Prepr. Symp. – Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* -2004. -Vol. 49 -Pp. 159–162.
40. Riboud P.V., Roux Y., Lucas D. et al., Improvement of continuous casting powders // *Fachber. Huttenprax. Metallweiterverarb.* -1981. -Vol.19, no 8. -Pp. 859–869.
41. Kondratiev A., Jak E., Review of Experimental Data and Modeling of the Viscosities of Fully Liquid Slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{'FeO'} - \text{SiO}_2$ System // *Metall. Mater. Trans. B.* -2001. -Vol. 32, no. 6. -Pp. 1015–1025.
42. Hurst H.J., Novak F., Patterson J.H., Viscosity models for fluxed Australian bituminous coal ashes // *Proc. V International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Sydney, Australia*. -1997. -Pp. 873–876.
43. Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T., The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR // *J. Non. Cryst. Solids*. -1991. -Vol. 127, no.1. -Pp. 53–64.
44. Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Henderson G.S., Ho R., Dalby K.N., Huang Y., Yan Z., Bridging, non-bridging and free (O^{2-}) oxygen in $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study // *J. Non. Cryst. Solids*. -2011. -Vol. 357, no. 1. -Pp. 170–180.

45. Sen S., Youngman R.E., High-resolution multinuclear NMR structural study of binary aluminosilicate and other related glasses // *J. Phys. Chem. B.* -2004. -Vol. 108, no. 23. -Pp. 7557–7564.
46. Richet P., Mysen B.O., Andrault D., Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li_2SiO_3 and Na_2SiO_3 // *Phys. Chem. Miner.* -1996. -Vol. 23, no. 3. -Pp. 157–172.
47. Koroleva O.N., Anfilogov V.N., Shatskiy A., Litasov K.D., Structure of $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ melt as a function of composition: In situ Raman spectroscopic study // *J. Non. Cryst. Solids.* -2013. -Vol. 375 -Pp. 62–68.
48. Zhang L., Jahanshahi S., Review and Modeling of Viscosity of Silicate Melts: Part I. Viscosity of Binary and Ternary Silicates Containing CaO, MgO, and MnO // *Metall. Mater. Trans. B.* -1998. -Vol. 29, no. 1. -Pp. 177–186.
49. Taylor J.R., Dinsdale A.T. Thermodynamic and phase diagram data for the $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ system // *Calphad. Elsevier.* -1990. -Vol. 14, no 1. -Pp. 71–88.
50. Reddy R.G., Yen J.Y., Zhang Z., Viscosities of $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ melts // *Proc. V International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Sydney, Australia.* -1997. -Pp. 203–213.
51. Grundy A.N., Jung I.-H., Pelton A.D. et al., A model to calculate the viscosity of silicate melts Part II: The $\text{NaO}_{0.5} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{AlO}_{1.5} - \text{SiO}_2$ system // *Int. J. Mater. Res.* -2008. -Vol. 99, no. 11. -Pp. 1195–1209.
52. Pelton A. D., Blander M. Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach — application to silicate slags // *Metallurgical Transactions B.* -1986. -Vol. 17, no 4. -Pp. 805–815.
53. Sichen D., Bygdén J., Seetharaman S., A Model for Estimation of Viscosities of Complex Metallic and Ionic Melts // *Metall. Mater. Trans. B.* -1994. -Vol. 25, no. 4. -Pp. 519–525.
54. Seetharaman S., Sichen D., Estimation of the Viscosities of Binary Metallic Melts Using Gibbs Energies of Mixing // *Metall. Mater. Trans. B.* -1994. -Pp. 589–595.
55. Iida T., Sakai H., Kita Y., Shigeno K., An equation for accurate prediction of the viscosities of blast furnace type slags from chemical composition // *ISIJ Int.* -2000. -Vol. 40, no. Suppl (2000). -Pp. S110–S114.
56. Kondratiev A., Jak E., A Quasi-Chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{'FeO'} - \text{SiO}_2$ System // *Metall. Mater. Trans. B.* -2005. -Vol. 36, no. 5. -Pp. 623–638.
57. Yazhenskikh E., Hack K., Müller M., Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags Part 1: Alkali oxide–silica systems // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* -2006. -Vol. 30, no. 3. -Pp. 270–276.

58. Yazhenskikh E., Hack K., Müller M., Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags Part 2: Alkali oxide–alumina systems // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* -2006. -Vol. 30, no. 3. -Pp. 397–404.
59. Yazhenskikh E., Hack K., Müller M., Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 3: Silica–alumina system // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* -2008. -Vol. 32, no. 1. -Pp. 195–205.
60. Yazhenskikh E., Hack K., Müller M., Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags, Part 4: Sodium oxide–potassium oxide–silica // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* -2008. -Vol. 32, no. 1. -Pp. 506–513.
61. Yazhenskikh E., Hack K., Müller M., Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags, Part 5: Potassium oxide alumina silica // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* -2011. -Vol. 35, no. 1. -Pp. 6–19.
62. Wu G., Yazhenskikh E., Hack K., Wosch E., Müller M., Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 1: Pure oxides and binary systems in the system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ // *Fuel Process. Technol.* -2015. -Vol. 137. -Pp. 93–103.
63. Wu G., Yazhenskikh E., Hack K., Müller M., Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 2: The system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ // *Fuel Process. Technol.* -2015. -Vol. 138 -Pp. 520–533.
64. Wu G., Seebold S., Yazhenskikh E et al., Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 3: The iron oxide containing low order systems in the system $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ // *Fuel Process. Technol.* -2018. -Vol. 171 -Pp. 339–349.
65. Hastie J.W., Bonnell D.W., A predictive phase equilibrium model for multicomponent oxide mixtures // *High Temp. Sci.* -1985. -Vol. 19, no.3. -Pp. 275–306.
66. Hastie J.W., Bonnell D.W., A predictive thermodynamic model for complex high temperature solution phases XI // *High Temp. Sci.* -1990. -Vol. 26 -Pp. 313–334.
67. Barry T.I., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Predictive thermochemistry and phase equilibria of slags // *JOM–J. Min. Met. Mat. Soc.* -1993. -Vol. 45, no. 4. -Pp. 32–38.
68. Besmann T.M., Spear K.E., Thermodynamic modelling of oxide glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* -2002. -Vol. 85, no. 12. -Pp. 2887–2894.
69. Spear K.E., Besmann T.M., Beahm E.C., Thermochemical modelling of glass: application to high-level nuclear waste glass // *MRS Bull.* -1999. -Vol. 24, no. 4. -Pp. 37–44.
70. Samuel A.L. Some Studies in Machine Learning // *IBM J. Res. Dev.* 1959.
71. Mitchell, T. Machine Learning // McGraw Hill. -1997. ISBN 978–0–07–042807–2.
72. Butler K. T., Davies D. W., Cartwright et al., Machine learning for molecular and materials science // *Nature.* -2018. -Vol. 559. -Pp. 547–555.

73. Воронцов, К.В. Машинное обучение, Курс лекций.
74. Rosenblatt F., The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain // *Psychol. Rev.* -1958. -Vol. 65, issue 6. -Pp. 386–408.
75. Ng A. CS229 Lecture notes // *Intelligent Systems and their Applications IEEE.* -2000.
76. Vapnik V., Lerner A., Pattern recognition using generalized portrait method // *Automation and Remote Control.* -1963. -Vol. 24. -Pp. 774–780.
77. Goodfellow I., Bengio Y., Courville A., *Deep Learning.* – MIT Press, 2016.
78. Рашка, С. Python и машинное обучение, пер. с англ. А. В. Логунова. – М.: ДМК Пресс, 2017. – 418с.
79. Николенко, С. Глубокое обучение. / С. Николенко, А. Кадурын, Е. Архангельская. – СПб.: Питер, 2018, ISBN 978–5–496–02536–2.
80. Sjardin, B. *Large Scale Machine Learning with Python.* – Packt Publishing Ltd, -2016.
81. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A. et al, *Scikit-learn: Machine Learning in Python* // *J. Mach. Learn. Res.* -2011. -Vol. 12. -Pp. 2825–2830.
82. Мо́кус J., On Bayesian methods for seeking the extremum // *Optim. Tech. IFIP Tech. Conf.* -1975. -Pp. 400–404.
83. Hutter F., Hoos H.H., Leyton–Brown K., Sequential model–based optimization for general algorithm configuration // *Int. Conf. Learn. Intell. Optim.* -2011. -Pp. 507–523
84. Thornton C., Hutter F., Hoos H.H. et al., Auto–WEKA: Combined selection and hyperparameter optimization of classification algorithms // *Proc. 19th ACM SIGKDD Int. Conf. Knowl. Discov. Data Min.* -2013. -Pp. 847–855.
85. Pham H., Guan M.Y., Zoph B. et al, Efficient Neural Architecture Search via Parameter Sharing, // *arXiv:1802.03268.* –2018.
86. Tibshirani R., Regression shrinkage and selection via the lasso // *J. R. Stat. Soc. Ser. B.* -1996. -Vol. 58, no. 1. -Pp. 267–288.
87. Tikhonov A.N., On the stability of inverse problems // *Doklady Akademii Nauk SSSR.* -1943. -Vol. 39, no. 5. -Pp. 195–198.
88. Zou H., Hastie T., Regularization and variable selection via the elastic net // *J. R. Stat. Soc. Ser. B (Statistical Methodol.* -2005. -Vol. 67, no. 2. -Pp. 301–320.
89. McCulloch W.S., Pitts W., A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity // *Bull. Math. Biophys.* -1943. -Vol. 5, no. 4. -Pp. 115–133.
90. Rumelhart D.E., Hinton G.E., Williams R.J., Learning representations by back–propagating errors // *Nature.* -1986. -Vol. 323, issue 6088, -Pp. 533–536.
91. Галушкин, А.И. Синтез многослойных систем распознавания образов – Москва: Энергия, 1974.

92. Werbos P.J., Beyond regression: New tools for prediction and analysis in the behavioral sciences. Ph.D. thesis, Harvard University, Cambridge, MA, -1974.
93. Fukushima K. Neocognitron: A self-organizing neural network model for a mechanism of pattern recognition unaffected by shift in position // *Biological cybernetics*. -1980. -Vol. 36, no 4. -Pp. 193–202.
94. Hochreiter S., Schmidhuber J. Long short-term memory // *Neural computation*. -1997. -Vol. 9, no 8. -Pp. 1735–1780.
95. Activation Function // Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Activation_function (дата обращения 2019–02–03).
96. Müller, A. C. An Introduction to Machine Learning with Python // O'Reilly Media, Inc, 2016.
97. Bergstra J., Desjardins G., Lamblin P., Bengio Y., Quadratic polynomials learn better image features // Technical Report 1337. -2009.
98. Nair V., Hinton G.E., Rectified linear units improve restricted boltzmann machines // *Proc. 27th Int. Conf. Mach. Learn.* -2010. -Pp. 807–814.
99. Clevert D.–A., Unterthiner T., Hochreiter S., Fast and accurate deep network learning by exponential linear units (elus) // *ArXiv Prepr. ArXiv1511.07289*. -2015.
100. Klambauer G., Unterthiner T., Mayr A. et al., Self-Normalizing Neural Networks // *ArXiv Prepr. arXiv:1706.02515*. –2017.
101. Glorot X., Bordes A., Bengio Y., Deep sparse rectifier neural networks // in: *Proc. Fourteenth Int. Conf. Artif. Intell. Stat.* -2011. -Pp. 315–323.
102. Mueller T., Kusne A.G., Ramprasad R. Machine Learning in Materials Science: Recent Progress and Emerging Applications // *Reviews in Computational Chemistry*. -2016.
103. Rocabruno-Valdés C.I., Ramirez-Verduzco L.F., Hernández J.A., Artificial neural network models to predict density, dynamic viscosity, and cetane number of biodiesel // *Fuel*. -2015. -Vol. 147. -Pp. 9–17.
104. Filho A.O. Barradas, Barros A.K.D. et al., Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability // *Fuel*. -2015. -Vol. 145. -Pp. 127–135.
105. Meng X., Jia M., Wang T., Neural network prediction of biodiesel kinematic viscosity at 313 K // *Fuel*. -2014. -Vol. 121. -Pp. 133–140.
106. Saldana D.A., Starck L., Mougín P. et al., Prediction of density and viscosity of biofuel compounds using machine learning methods // *Energy & Fuels*. -2012. -Vol. 26, no. 4. -Pp. 2416–2426.
107. Hojjat M., Etemad S.G., Bagheri R., Thibault J., Thermal conductivity of non–Newtonian nanofluids: experimental data and modeling using neural network // *Int. J. Heat Mass Transf.* -2011. -Vol. 54. -Pp. 1017–1023.

108. Vakili M., Yahyaei M., Kalhor K., Thermal conductivity modeling of graphene nanoplatelets / deionized water nanofluid by MLP neural network and theoretical modeling using experimental results // *Int. Commun. Heat Mass Transf.* -2016. -Vol. 74 -Pp. 11–17.
109. Esfe M.H., Afrand M., Wongwises S. et al., Applications of feedforward multilayer perceptron artificial neural networks and empirical correlation for prediction of thermal conductivity of Mg (OH)²-EG using experimental data // *Int. Commun. Heat Mass Transf.* -2015. -Vol. 67 -Pp. 46–50.
110. Esfe M.H., Ahangar M.R.H., Rejvani M. et al., Designing an artificial neural network to predict dynamic viscosity of aqueous nanofluid of TiO₂ using experimental // *Int. Commun. Heat Mass Transf.* -2016. -Vol. 75 -Pp. 192–196.
111. Zhao N., Li Z., Experiment and artificial neural network prediction of thermal conductivity and viscosity for alumina–water nanofluids // *Materials (Basel)*. -2017. -Vol. 10, no. 5. -Pp. 552–552.
112. Yousefi F., Karimi H., Papari M.M., Modeling viscosity of nanofluids using diffusional neural networks // *J. Mol. Liq.* -2012. -Vol. 175 -Pp. 85–90.
113. Reuter M.A., Van Der Walt T.J., Van Deventer J.S.J., Modeling of metal–slag equilibrium processes using neural nets // *Metall. Trans. B.* -1992. -Vol. 23, no. 5. – Pp. 643–650.
114. Saxén H., Zhang X., Neural network Based Model of Blast Furnace Slag Viscosity, *Proceedings of the International Conference on Engineering Application of Neural Networks 2.* -1997. -Vol. 167.
115. Folkedahl B. C., A study of the viscosity of the coal ash and slag, PhD Thesis. -1997.
116. Hanao M. et al. Evaluation of Viscosity of Mold Flux by Using Neural Network Computation / M. Hanao // *ISIJ Int.* -2006. -Vol. 46, no. 3. -Pp. 346–351.
117. Duchesne M.A., MacChi A., Lu D.Y et al., Artificial neural network model to predict slag viscosity over a broad range of temperatures and slag compositions // *Fuel Process. Technol.* -2010. -Vol. 91–8. -Pp.831–836.
118. Senior C.L., Srinivasachar S., Viscosity of Ash Particles in Combustion Systems for Prediction of Particle Sticking // *Energy & Fuels* -1995. -Vol. 9, no. 2. -Pp. 277–283.
119. W. McKinney, Data Structures for Statistical Computing in Python, in: S. van der Walt, J. Millman (Eds.), *Proc. 9th Python Sci. Conf.* -2010. -Pp. 51–56.
120. Van der Walt S., Colbert S.C., Varoquaux G., The NumPy Array: A Structure for Efficient Numerical Computation // *Comput. Sci. Eng.* -2011. -Vol. 13, no. 2. -Pp. 22–30.
121. Jones E., Oliphant T., Peterson P., *SciPy: Open source scientific tools for Python*, 2001. -2016.
122. P.T. Inc. Collaborative data science. –<https://plot.ly>. (дата обращения 2019–03–03).
123. Hunter J.D., *Matplotlib: A 2D Graphics Environment* // *Comput. Sci. Eng.* -2007. -Vol. 9. -Pp. 90–95.
124. Keras. –<https://github.com/keras-team/keras> (дата обращения 2019–03–03)

125. Abadi Martín, Agarwal Ashish, Barham Paul, et al., TensorFlow: Large-scale machine learning on heterogeneous systems // arXiv preprint arXiv:1603.04467. -2016.
126. Bale C.W. et al. FactSage thermochemical software and databases // Calphad. Elsevier. -2002. - Vol. 26, no. 2. -Pp. 189–228.
127. Starodub K., Kuminova Y., Dinsdale A. et al., Experimental investigation and modeling of copper smelting slags // Metall. Mater. Trans. B. -2016. -Vol. 47, no. 5. -Pp. 2904–2918.
128. Kondratiev, A. Oxide Melt Viscosity Database, SRC «Thermochemistry of Materials», NUST MISIS, 2004–2014.
129. SciGlass – Glass Property Information System, <http://www.akosgmbh.de/sciglass/> (accessed 2019–03–03).
130. Vargas S., Frandsen F.J., Dam–Johansen K., Rheological properties of high–temperature melts of coal ashes and other silicates // Progress in Energy and Combustion Science. -2001. -Vol. -Pp. 237–429.
131. Starodub K., Wu G., Yazhenskikh E. et al., An Avramov-based viscosity model for the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ system in a wide temperature range // Ceram. Int. -2019. -Vol. 45, issue 9. - Pp. 12169–12181.
132. Avramov I., Milchev A., Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems // J. Non. Cryst. Solids. -1988. -Vol. 104, no. 2–3. -Pp. 253–260.
133. Avramov I., Influence of disorder on viscosity of undercooled melts // J. Chem. Phys. -1991. -Vol. 95, no. 6. -Pp. 4439–4443.
134. Kuryaeva R.G., Degree of polymerization of aluminosilicate glasses and melts // Glas. Phys. Chem. -2004. -Vol. 30, no. 2. -Pp. 157–166.
135. Wales D.J., Doye J.P.K., Global optimization by basin–hopping and the lowest energy structures of Lennard–Jones clusters containing up to 110 atoms // J. Phys. Chem. A. -1997. -Vol. 101, no. 28. - Pp. 5111–5116.
136. Gao F., Han L., Implementing the Nelder–Mead simplex algorithm with adaptive // Comput. Optim. Appl. -2012. -Vol. 51, no. 1. -Pp. 259–277.
137. Uspenskaya I., Khvan A., Starodub K, Dzuban A., Kondratiev A., Na – O – Si (Sodium–Oxygen–Silicon), // MSIT Ternary Evaluation Program, MSI – Materials Science International Services GmbH. -2015.
138. Starodub K., Khvan A., Dzuban A., Belova E., K–O–Si (Potassium–Oxygen–Silicon) // MSIT Ternary Evaluation Program, MSI – Materials Science International Services GmbH.
139. Eliezer N., Howald R.A., Marinkovic M., Eliezer I., Vapor pressure measurements, thermodynamic parameters and phase diagram for the system potassium oxide-silicon oxide at high temperatures // J. Phys. Chem. -1978. -Vol. 82, no. 9. -Pp. 1021–1026.

140. Zhang L., Schmetterer C., Masset P.J., Thermodynamic description of the $M_2O - SiO_2$ ($M = K, Na$) systems // *Comput. Mater. Sci.* -2013. -Vol. 66 -Pp. 20–27.
141. Allendorf M.D., Spear K.E., Thermodynamic analysis of silica refractory corrosion in glass-melting furnaces // *J. Electrochem. Soc.* -2001. -Vol. 148, no. 2. -Pp. B59–B67.
142. Forsberg S., Optimization of thermodynamic properties of the $K_2O - SiO_2$ system at high temperatures // *J. Phase Equilib.* -2002. -Vol. 23, no. 2. -Pp. 211–217.
143. Kracek F.C., Bowen N.L., Morey G.W., Equilibrium relations and factors influencing their determination in the system $K_2SiO_3 - SiO_2$ // *J. Phys. Chem.* -1937. -Vol. 41, no. 9. -Pp. 1183–1193.
144. Akdogan G., Johto H., Taskinen P., Phase equilibria study of K–O–Si system in equilibrium with air // *J. Eur. Ceram. Soc.* -2014. -Vol. 34, no. 15. -Pp. 4053–4058.
145. Bernet K., Hoppe R., Zur Kristallstruktur von $K_4(SiO_4)$ // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* -1990. -Vol. 589, no. 1. -Pp. 129–138.
146. Stypula A., Ziemia B., Szeszo D., Zawila J., Technological Problems in the Manufacture of Potassium Water Glass // *Szklo Ceram.* -1998. -Vol. 49. -Pp. 2–5.
147. Saulov D., Application of the modified quasichemical model to solutions with strong short-range ordering // *J. Non. Cryst. Solids.* -2007. -Vol. 353, no. 30–31. -Pp. 2845–2851.
148. Kim D.-G., Ende M.-A. Van, Hudon P., Jung I.-H., Coupled experimental study and thermodynamic optimization of the $K_2O - SiO_2$ system // *J. Non. Cryst. Solids.* -2017. -Vol. 471 -Pp. 51–64.
149. Hess K.U., Dingwell D.B., Webb S.L., The influence of excess alkalis on the viscosity of a haplogranitic melt // *Am. Mineral.* -1995. -Vol. 80, no. 3–4. -Pp. 297–304.
150. Toplis M.J., Dingwell D.B., Lenci T., Peraluminous viscosity maxima in $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -1997. -Vol. 61. -Pp. 2605–2612.
151. Polikar R., Ensemble based systems in decision making // *Circuits Syst. Mag. IEEE.* -2006. -Vol. 6, no. 3. -Pp. 21–45.
152. Wolpert D.H., Stacked generalization // *Neural Networks.* -1992. -Vol. 5, no. 2. -Pp. 241–259.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ШЛАКА

В работе были проанализированы медеплавильные шлаки, образующиеся в печи КФП Алмалыкского ГМК, отобранные на разных этапах производства. Образцы 1 – 8 были взяты с отвала шлака, образец 9 был взят с выпуска. Все образцы пористые, имеют разный цвет поверхности в зависимости от состава (красный для оксида железа, синий для оксида меди и т. д.). Образцы были разломаны в гидравлическом прессе и проанализированы методами световой микроскопии, сканирующей микроскопии и рентгеноспектрального анализа. Результаты элементного анализа шлаков методом рентгеноспектрального анализа представлены в таблице А.1.

Образец шлака № 1. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 1 представлены на рисунке 77. Исследования методом световой микроскопии показали, что структура образца однородна, сульфидные включения распределены равномерно, образец пористый. Анализ методом растровой микроскопии выявил наличие в составе образца следующих фаз: фаялит (Fe_2SiO_4), магемит (Fe_2O_3), пиррхотит (FeS), $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. В состав фаялита в данном и остальных образцах входит, как кристаллическая фаза, так и аморфная фаза, близкая по составу к фаялиту, но с повышенным содержанием кремния и калия.

Образец шлака № 2. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 2 представлены на рисунке 78. Исследования методом световой микроскопии подтвердили наличие включений сульфидов разных размеров. Фон образца однороден, образец пористый. Анализ методом растровой микроскопии показал наличие в образце следующих фаз: фаялит (Fe_2SiO_4), магнетит (Fe_3O_4), халькоцит (Cu_2S).

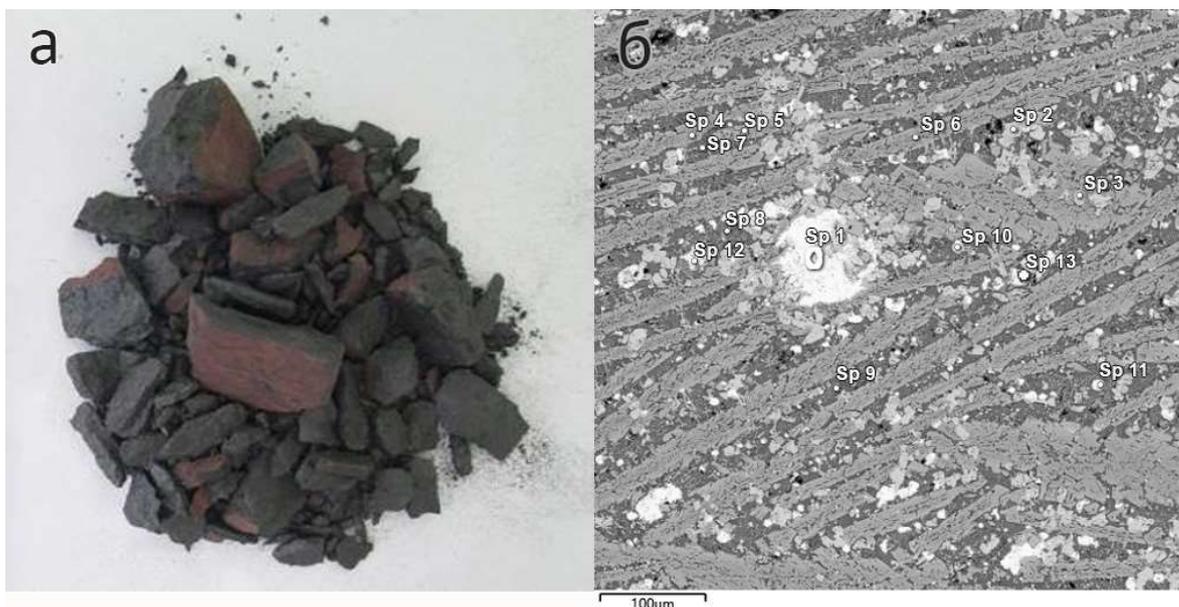


Рисунок 77 — Образец шлака № 1: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

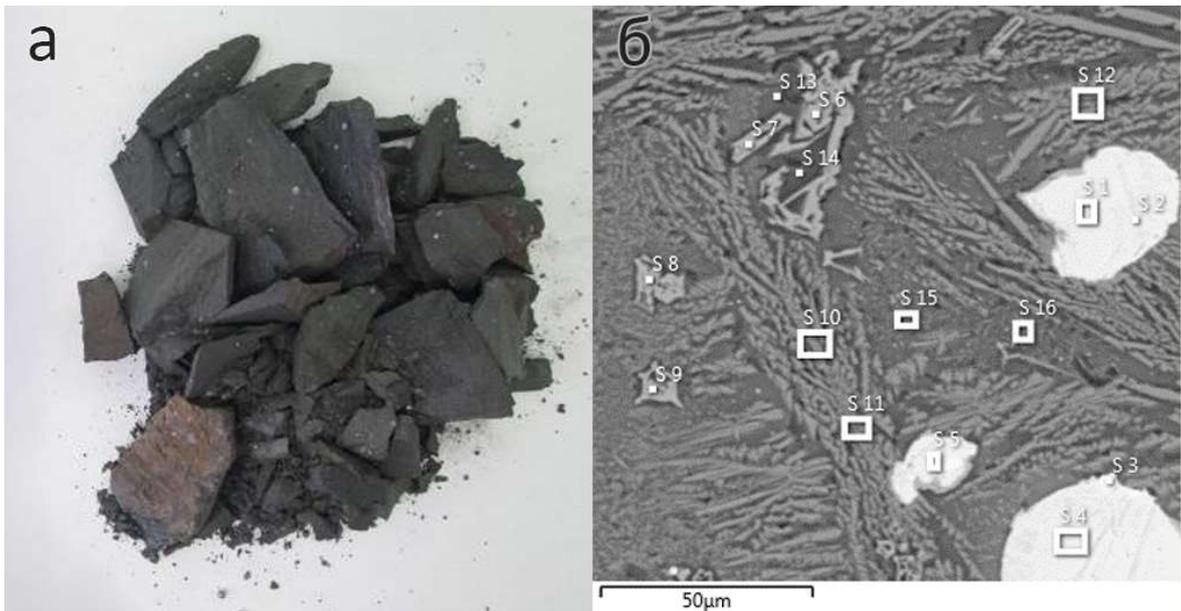


Рисунок 78 — Образец шлака № 2: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

Образец шлака № 3. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 3 представлены на рисунке 79. Исследования методом световой микроскопии показали присутствие сульфидных частиц и наличие пор в образце. Анализ методом растровой микроскопии выявил наличие в составе образца следующих фаз: фаялит (Fe_2SiO_4), магнетит (Fe_3O_4), халькоцит (Cu_2S).

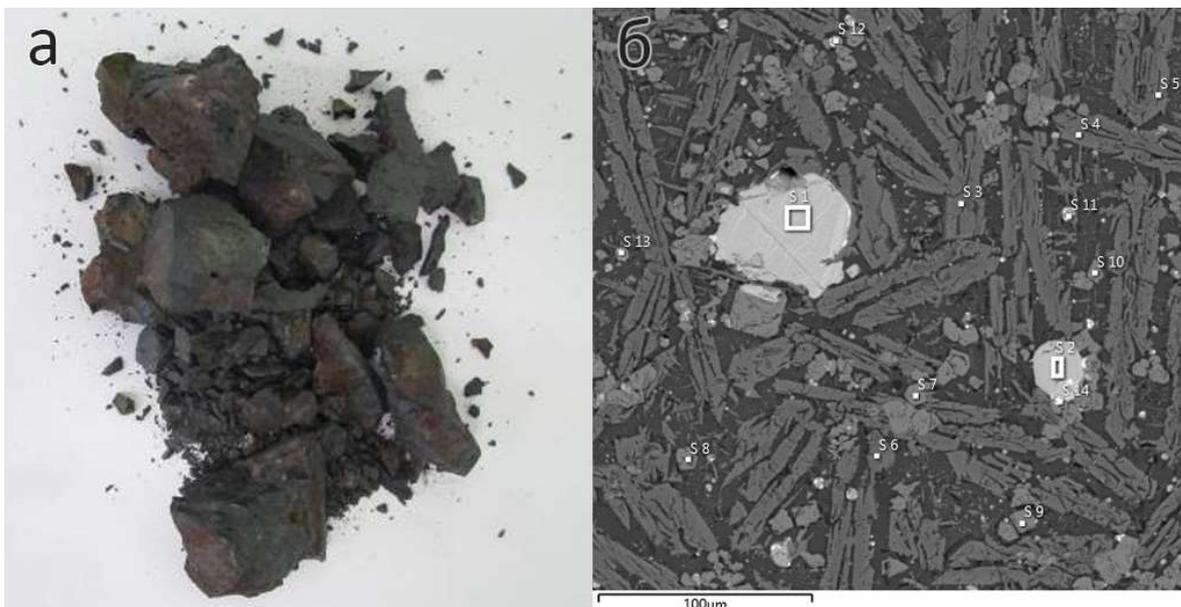


Рисунок 79 — Образец шлака № 3: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

Образец шлака № 4. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 4 представлены на рисунке 80. Исследования методом световой микроскопии показали

присутствие сульфидных частиц и незначительную, по сравнению с другими образцами, пористость. Анализ методом растровой микроскопии показал наличие в образце следующих фаз: Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , CuS .

Образец шлака № 5. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 5 представлены на рисунке 81. Исследования методом световой микроскопии подтвердили наличие сравнительно небольшого количества включений сульфидов разных размеров, фон образца однороден, образец показывает значительную пористость. Анализ методом растровой микроскопии показал наличие в образце следующих фаз: Fe_2SiO_4 , Fe_3O_4 , CuS .

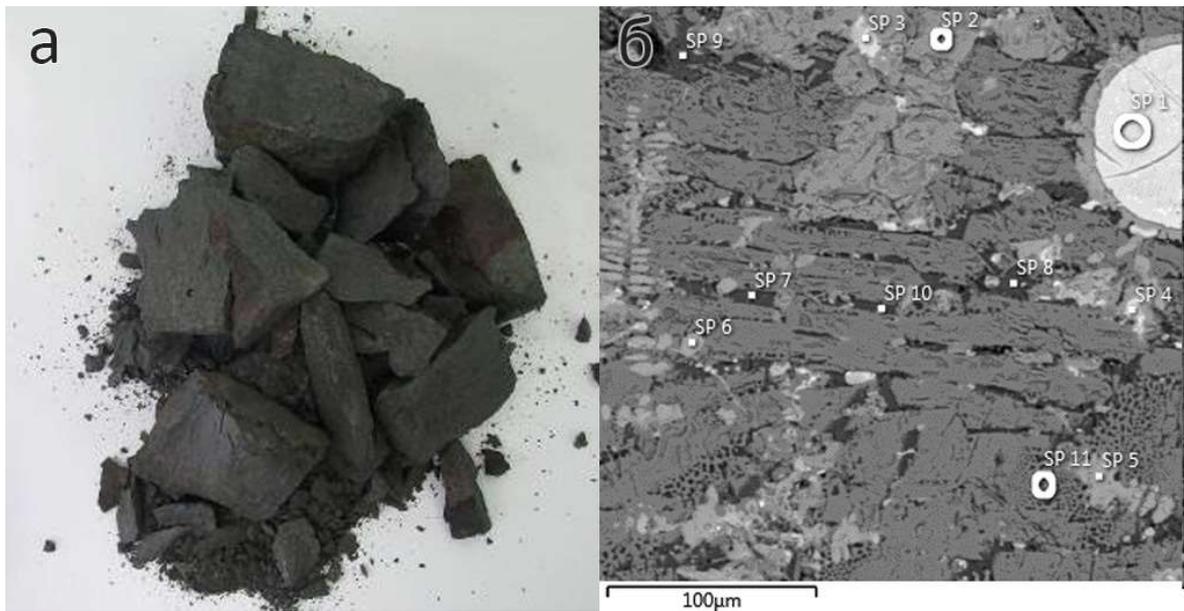


Рисунок 80 — Образец шлака № 4: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

Образец шлака № 6. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 6 представлены на рисунке 82. Исследования методом световой микроскопии показали наличие значительного количества сульфидной фазы в образце, а также большую пористость по сравнению с другими образцами. Анализ методом растровой микроскопии показал наличие в образце фаз FeO , FeS , CuS , Fe_2SiO_4 , SiKAlO_6 , $\text{PbS}_6\text{Fe}_3\text{Zn}_2$.

Образец шлака № 7. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 7 представлены на рисунке 83. Исследования методом световой микроскопии подтвердили наличие включений сульфидов разных размеров, фон образца однороден, образец пористый. Анализ методом растровой микроскопии выявил наличие в составе образца следующих фаз: кристаболит (SiO_2), тридимит (SiO_2), фаялит (Fe_2SiO_4), кварц (SiO_2).

Образец шлака № 8. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 8 представлены на рисунке 84. Исследования методом световой микроскопии

подтвердили наличие включений сульфидов разных размеров, фон образца однороден, образец пористый. Анализ методом растровой микроскопии показал наличие в образце следующих фаз: Fe_2SiO_4 , Fe_3O_4 , $(\text{Cu}, \text{Fe})_4\text{S}_4$.



Рисунок 81 — Образец шлака № 5: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

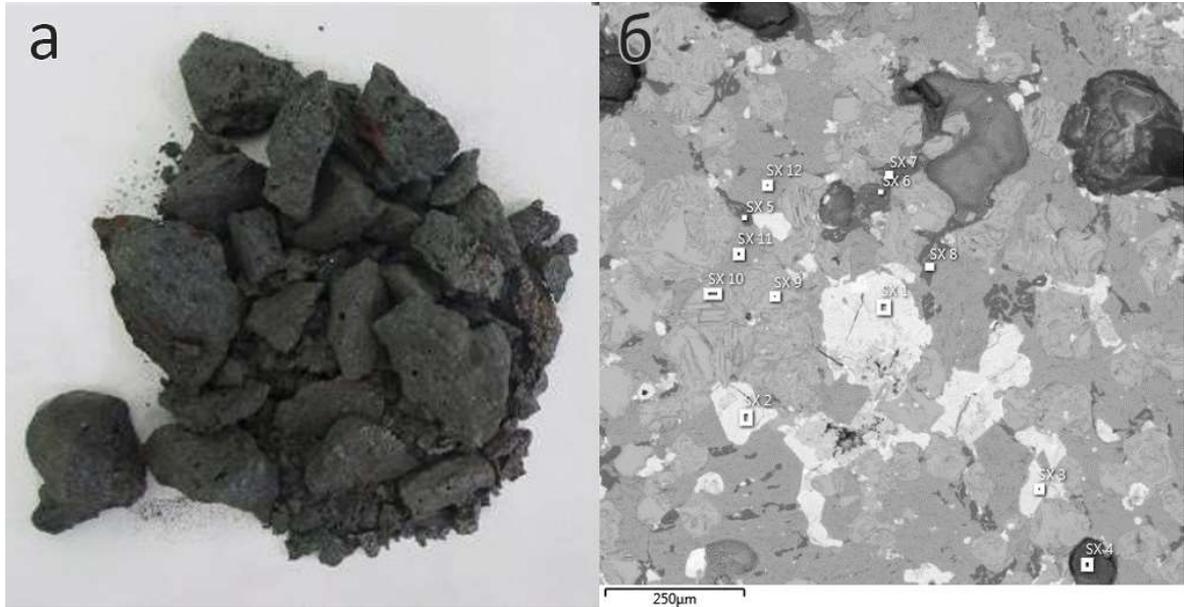


Рисунок 82 — Образец шлака № 6: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

Образец шлака № 9. Внешний вид образца и спектры элементного анализа образца шлака № 9 представлены на рисунке 85. Исследования методом световой микроскопии показали наличие включений сульфидов разных размеров. Фон образца однородный, образец не пористый. Анализ методом растровой микроскопии показал наличие двух фаз в образце — Fe_2SiO_4 , CuS .

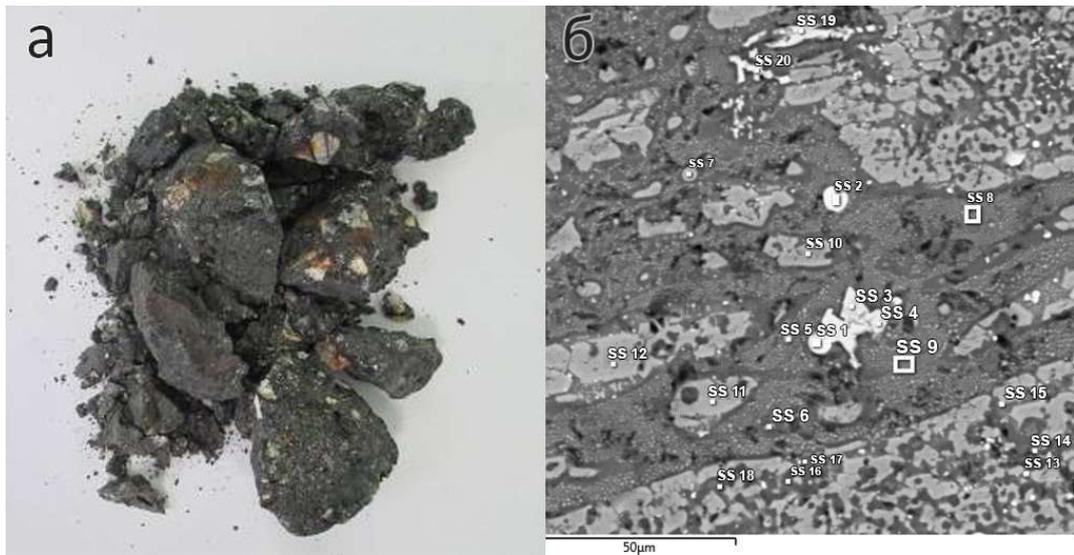


Рисунок 83 — Образец шлака № 7: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

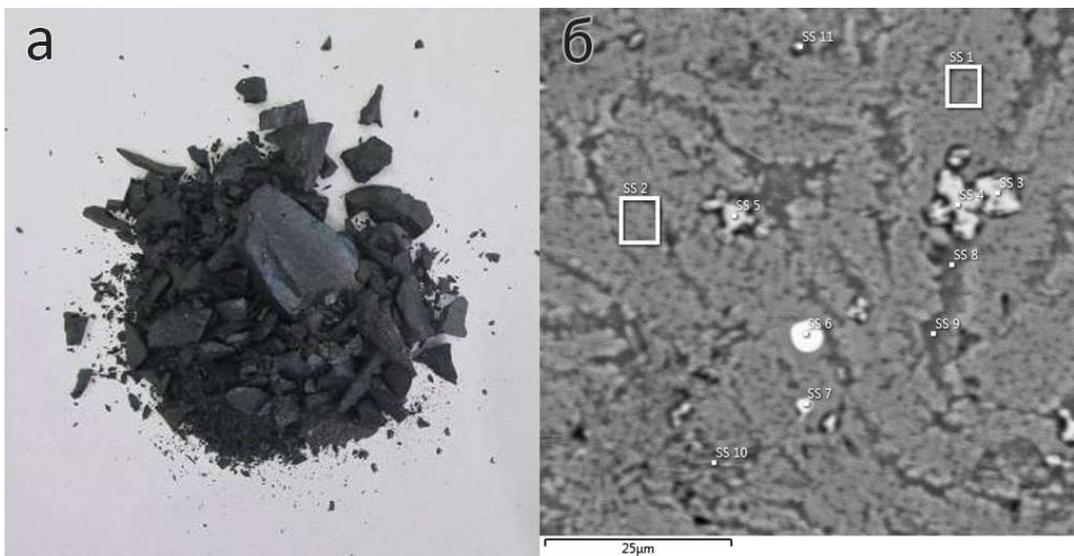


Рисунок 84 — Образец шлака № 8: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

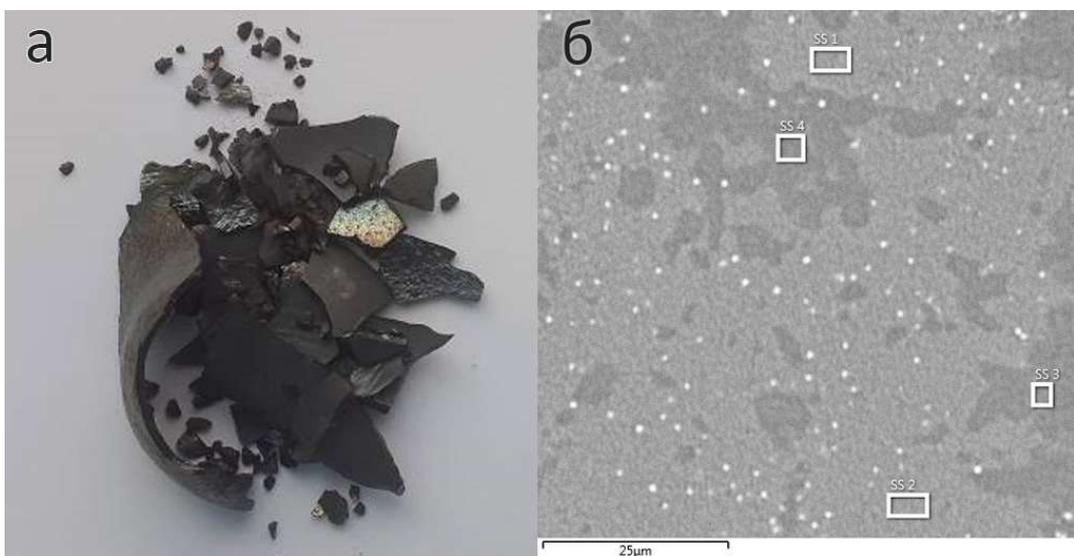


Рисунок 85 — Образец шлака № 9: а) внешний вид образца; б) спектры элементного анализа

Таблица А. 1 — Химический состав исследованных образцов шлака

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ba	Mo	Pb	Bi	As	Sb	Sn
	ат. %																					
Образец №1																						
Sp 1	7,64	-	-	-	-	-	44,72	-	-	-	-	-	29,44	18,20	-	-	-	-	-	-	-	-
Sp 2	54,32	-	1,21	7,21	0,31	-	-	-	-	0,60	0,71	-	35,12	-	0,52	-	-	-	-	-	-	-
Sp 3	55,91	-	0,93	6,91	0,81	-	0,32	-	-	0,70	-	-	34,09	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-
Sp 4	55,56	-	5,50	0,29	15,36	-	0,10	0,15	0,38	-	-	0,26	21,99	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-
Sp 5	55,54	-	4,38	1,70	16,57	-	0,12	0,47	0,64	-	-	0,24	19,96	-	0,38	-	-	-	-	-	-	-
Sp 6	57,13	-	0,86	8,53	16,13	-	0,25	2,35	1,52	0,19	-	0,11	12,47	-	0,46	-	-	-	-	-	-	-
Sp 7	59,03	-	-	7,20	18,63	0,12	0,63	2,24	3,44	-	-	-	8,09	0,11	0,35	0,16	-	-	-	-	-	-
Sp 8	58,28	-	-	6,93	18,58	-	1,69	2,01	4,03	-	-	-	7,62	0,39	0,32	0,15	-	-	-	-	-	-
Sp 9	56,60	0,69	-	6,65	19,36	0,12	0,59	2,30	3,15	-	-	0,13	9,77	-	0,48	0,16	-	-	-	-	-	-
Sp 10	11,11	-	-	-	0,80	-	41,92	-	-	-	-	-	32,32	13,46	0,39	-	-	-	-	-	-	-
Sp 11	9,18	-	-	-	0,83	-	44,96	-	-	-	-	-	45,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sp 12	6,27	-	-	-	-	-	47,08	-	-	-	-	-	30,72	15,93	-	-	-	-	-	-	-	-
Sp 13	64,22	-	-	3,82	15,00	-	0,47	1,15	1,75	0,08	-	0,13	13,13	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
Образец №2																						
S 1	-	-	-	-	-	-	21,00	-	-	-	-	-	2,07	76,93	-	-	-	-	-	-	-	-
S 2	-	-	-	-	-	-	18,40	-	-	-	-	-	3,34	51,26	-	-	-	27,00	-	-	-	-
S 3	3,90	-	-	-	0,69	-	3,07	-	-	-	-	-	2,74	3,37	-	-	-	43,35	42,88	-	-	-
S 4	-	-	-	-	-	-	21,00	-	-	-	-	-	1,87	77,13	-	-	-	-	-	-	-	-
S 5	-	-	-	-	-	-	22,10	-	-	-	-	-	3,34	73,52	1,04	-	-	-	-	-	-	-
S 6	27,23	-	0,28	2,72	3,84	-	-	0,30	-	1,66	0,45	-	62,19	-	0,90	-	0,43	-	-	-	-	-
S 7	26,35	-	-	2,47	1,08	-	-	0,17	0,14	1,95	0,47	-	66,50	-	0,87	-	-	-	-	-	-	-
S 8	27,20	-	0,32	2,67	2,92	-	-	0,53	-	1,79	0,37	-	63,20	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-
S 9	30,06	-	0,31	2,89	5,58	-	-	0,71	0,21	1,67	0,46	-	56,80	-	0,86	-	0,45	-	-	-	-	-
S 10	35,13	-	2,17	2,25	21,17	-	-	1,64	0,52	-	-	0,20	35,92	-	1,00	-	-	-	-	-	-	-
S 11	35,93	-	2,30	2,29	21,15	-	-	1,61	0,51	-	-	0,22	35,10	-	0,89	-	-	-	-	-	-	-
S 12	34,85	-	1,42	3,13	22,45	-	-	1,95	0,71	-	-	-	34,50	-	0,99	-	-	-	-	-	-	-
S 13	42,58	-	0,18	6,05	30,66	-	-	3,66	2,62	0,24	-	-	12,30	-	0,53	-	-	1,18	-	-	-	-

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ba	Mo	Pb	Bi	As	Sb	Sn
	ат. %																					
S 14	42,83	0,40	0,25	5,75	32,58	-	-	4,12	1,68	0,18	-	-	11,40	-	-	-	-	0,81	-	-	-	-
S 15	38,58	-	-	5,35	24,47	-	0,25	2,89	1,63	0,50	-	-	25,70	-	0,63	-	-	-	-	-	-	-
S 16	39,04	-	-	5,67	25,71	-	0,25	3,05	1,56	0,51	-	-	23,20	0,46	0,55	-	-	-	-	-	-	-
Образец №3																						
S 1	-	-	-	-	-	-	42,71	-	-	-	-	-	15,34	41,95	-	-	-	-	-	-	-	-
S 2	-	-	-	-	-	-	44,02	-	-	-	-	-	16,94	39,04	-	-	-	-	-	-	-	-
S 3	56,64	-	6,69	0,16	15,25	-	-	-	0,13	-	-	0,23	20,10	-	0,80	-	-	-	-	-	-	-
S 4	55,75	-	3,98	-	15,45	-	-	-	0,13	-	-	0,26	23,52	-	0,91	-	-	-	-	-	-	-
S 5	57,39	-	1,97	3,10	17,46	-	0,15	0,88	0,74	-	-	0,17	17,23	-	0,83	0,08	-	-	-	-	-	-
S 6	56,34	-	5,00	-	15,31	-	-	-	0,14	-	-	0,23	22,06	-	0,92	-	-	-	-	-	-	-
S 7	55,65	-	0,74	5,27	0,37	-	-	-	-	0,65	0,21	-	36,19	-	0,92	-	-	-	-	-	-	-
S 8	57,18	-	-	4,99	0,84	-	-	-	-	0,70	-	-	35,18	-	1,11	-	-	-	-	-	-	-
S 9	55,06	-	0,81	4,72	0,70	-	-	-	-	0,73	-	-	37,09	-	0,89	-	-	-	-	-	-	-
S 10	52,91	-	-	5,17	0,90	-	-	-	-	0,84	-	-	38,89	-	1,29	-	-	-	-	-	-	-
S 11	19,70	-	-	-	3,10	-	36,03	-	0,16	-	-	-	27,72	11,35	1,94	-	-	-	-	-	-	-
S 12	7,22	-	-	-	-	-	44,97	-	-	-	-	-	28,76	19,05	-	-	-	-	-	-	-	-
S 13	7,76	-	-	-	0,89	-	44,89	-	-	-	-	-	32,13	13,75	0,58	-	-	-	-	-	-	-
S 14	12,21	-	-	-	-	-	36,14	-	-	-	-	-	13,62	22,89	-	-	-	15,14	-	-	-	-
Образец №4																						
SP 1	2,20	-	-	-	-	-	26,70	-	-	-	-	-	13,50	57,60	-	-	-	-	-	-	-	-
SP 2	26,12	-	-	2,08	3,38	-	0,19	0,29	0,23	0,23	-	-	66,90	-	0,58	-	-	-	-	-	-	-
SP 3	4,29	-	-	-	0,42	-	26,60	-	-	-	-	-	25,10	27,40	12,90	-	3,29	-	-	-	-	-
SP 4	1,55	-	-	-	-	-	28,00	-	-	-	-	-	15,70	54,75	-	-	-	-	-	-	-	-
SP 5	22,12	-	-	0,37	0,66	-	-	-	-	-	-	-	76,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SP 6	21,50	-	-	0,34	0,53	-	-	-	-	-	-	-	77,63	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SP 7	35,71	1,61	-	7,62	20,30	0,19	0,56	7,75	6,29	-	-	-	19,20	0,31	0,46	-	-	-	-	-	-	-
SP 8	35,99	1,66	-	7,75	20,70	0,15	0,92	8,40	6,00	-	-	-	17,80	-	0,63	-	-	-	-	-	-	-
SP 9	36,61	1,40	-	6,96	20,70	0,21	1,11	7,73	6,31	-	-	-	18,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SP 10	10,69	-	-	1,51	4,36	-	14,00	2,11	1,49	-	-	-	25,41	24,80	-	-	-	11,90	-	1,08	2,65	-
SP 11	30,70	-	-	2,21	16,80	-	-	1,99	0,69	-	-	-	47,22	-	0,39	-	-	-	-	-	-	-

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ba	Mo	Pb	Bi	As	Sb	Sn
	ат. %																					
Образец №5																						
S 4	41,20	0,86	-	8,07	28,20	-	0,41	3,64	4,40	0,24	-	-	12,44	-	0,54	-	-	-	-	-	-	-
S 5	41,47	0,80	-	7,81	27,20	0,15	0,33	3,55	4,42	0,23	-	-	13,51	-	0,53	-	-	-	-	-	-	-
S 6	33,37	-	2,67	0,18	15,90	-	-	-	0,17	-	-	-	46,62	-	1,09	-	-	-	-	-	-	-
S 7	30,80	-	2,82	-	15,60	-	-	-	0,23	-	-	-	49,54	-	1,01	-	-	-	-	-	-	-
S 8	29,92	-	2,67	-	15,60	-	-	-	0,24	-	-	-	50,39	-	1,18	-	-	-	-	-	-	-
S 9	30,24	-	2,58	-	15,30	-	-	-	0,21	-	-	-	50,70	-	0,97	-	-	-	-	-	-	-
S 10	22,07	-	-	2,82	8,78	-	7,75	1,56	1,19	0,22	-	-	11,00	4,31	-	-	-	40,30	-	-	-	-
S 11	22,07	-	-	2,50	4,95	-	7,53	-	-	0,65	-	-	32,90	8,06	0,54	-	-	20,80	-	-	-	-
S 12	10,60	-	-	1,26	1,12	-	17,20	-	-	-	-	-	23,83	26,99	-	-	-	19,00	-	-	-	-
S 13	27,56	-	-	4,95	1,67	-	0,16	-	-	2,56	-	-	61,88	-	1,22	-	-	-	-	-	-	-
S 14	28,69	-	-	5,03	5,07	-	0,89	0,54	0,46	2,26	-	-	55,83	-	1,23	-	-	-	-	-	-	-
Образец №6																						
SX 1	2,28	-	-	-	-	-	29,44	-	-	-	-	-	15,90	52,38	-	-	-	-	-	-	-	-
SX 2	2,39	-	-	-	-	-	28,89	-	-	-	-	-	17,00	51,72	-	-	-	-	-	-	-	-
SX 3	2,39	-	-	-	0,60	-	28,25	-	-	-	-	-	17,50	48,28	-	-	2,98	-	-	-	-	-
SX 4	46,32	-	0,47	1,69	23,10	-	1,10	0,51	0,74	-	-	-	22,30	3,77	-	-	-	-	-	-	-	-
SX 5	40,36	-	-	12,68	28,00	-	-	17,60	-	-	-	-	1,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SX 6	41,15	0,30	-	12,29	26,70	-	-	16,60	-	-	-	-	1,69	-	-	-	-	-	-	-	-	1,27
SX 7	41,25	-	-	12,58	27,70	-	-	17,30	-	-	-	-	1,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SX 8	46,06	3,50	-	11,36	25,40	-	-	9,95	-	-	-	-	3,34	-	-	0,39	-	-	-	-	-	-
SX 9	25,19	-	0,32	1,46	0,36	-	-	-	-	0,25	0,16	-	71,18	-	1,08	-	-	-	-	-	-	-
SX 10	25,77	-	-	1,81	0,49	-	-	-	-	-	-	-	71,12	-	0,81	-	-	-	-	-	-	-
SX 11	29,87	-	1,06	-	16,00	-	-	-	0,44	-	-	-	51,10	-	1,53	-	-	-	-	-	-	-
SX 12	29,88	-	2,08	-	16,00	-	-	-	0,33	-	-	-	50,12	-	1,59	-	-	-	-	-	-	-
Образец №7																						
SS 1	4,47	-	-	-	0,52	-	31,59	-	-	-	-	-	48,50	10,40	1,09	-	3,43	-	-	-	-	-
SS 2	5,33	-	-	-	0,70	-	31,87	-	-	-	-	-	46,94	11,80	1,07	-	2,29	-	-	-	-	-
SS 3	23,92	-	1,20	4,81	0,35	-	-	-	-	0,89	29,69	-	37,63	-	1,51	-	-	-	-	-	-	-

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ba	Mo	Pb	Bi	As	Sb	Sn
	ат. %																					
SS 4	28,40	-	0,72	4,66	5,74	-	-	0,94	0,17	1,50	13,82	-	42,99	-	1,06	-	-	-	-	-	-	-
SS 5	38,11	-	1,43	4,89	26,87	-	0,45	1,95	2,84	0,37	-	-	22,51	-	0,58	-	-	-	-	-	-	-
SS 6	37,31	-	0,92	4,93	26,02	-	0,23	1,85	1,74	0,41	-	-	25,88	-	0,71	-	-	-	-	-	-	-
SS 7	35,38	-	1,75	4,13	22,52	-	0,51	0,38	3,82	0,51	-	-	30,48	-	0,52	-	-	-	-	-	-	-
SS 8	40,90	0,33	0,50	5,58	32,23	-	0,24	3,95	2,40	0,19	-	-	13,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SS 9	40,94	0,36	0,71	5,49	31,97	-	0,21	4,10	2,10	0,25	-	-	13,53	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-
SS 10	35,24	-	3,71	3,01	23,29	-	0,24	0,67	1,33	0,40	0,18	-	31,49	-	0,44	-	-	-	-	-	-	-
SS 11	34,83	-	3,31	2,04	23,30	-	-	-	1,40	0,18	-	0,27	34,23	-	0,44	-	-	-	-	-	-	-
SS 12	34,20	-	3,42	1,88	22,97	-	0,28	0,24	1,26	0,23	-	0,20	34,49	-	0,83	-	-	-	-	-	-	-
SS 13	23,52	-	-	3,29	10,74	-	14,77	1,13	1,18	0,38	-	-	41,24	1,00	0,54	-	2,21	-	-	-	-	-
SS 14	32,51	-	-	5,03	14,84	-	0,19	1,46	0,76	2,03	2,25	-	40,12	-	0,81	-	-	-	-	-	-	-
SS 15	30,55	-	-	4,66	13,86	-	4,79	1,15	0,98	0,88	-	-	42,51	-	0,62	-	-	-	-	-	-	-
SS 16	41,84	0,37	-	7,57	31,69	-	0,30	4,90	3,09	0,46	-	-	9,28	-	0,50	-	-	-	-	-	-	-
SS 17	42,15	0,43	-	7,42	32,91	-	-	5,09	2,69	0,37	-	-	8,39	-	0,55	-	-	-	-	-	-	-
SS 18	40,43	0,46	0,21	6,72	34,07	-	0,25	5,20	2,06	0,31	-	-	10,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SS 19	22,30	-	0,95	5,07	1,47	-	-	0,43	0,14	1,59	20,69	-	45,97	-	1,39	-	-	-	-	-	-	-
SS 20	25,54	-	0,99	5,39	3,53	-	-	0,40	-	1,47	20,06	-	41,25	-	1,37	-	-	-	-	-	-	-
Образец №8																						
SS 1	34,86	-	1,54	3,65	21,49	-	0,31	2,08	1,52	0,21	-	0,22	33,20	-	0,92	-	-	-	-	-	-	-
SS 2	34,68	-	1,37	3,82	21,67	-	0,42	2,04	1,68	0,18	-	0,23	32,76	-	1,15	-	-	-	-	-	-	-
SS 3	28,57	-	0,35	3,51	3,74	-	-	0,61	0,22	1,59	1,75	-	58,94	-	0,72	-	-	-	-	-	-	-
SS 4	29,37	-	-	3,69	5,50	-	-	0,81	0,19	1,40	2,61	-	55,64	-	0,79	-	-	-	-	-	-	-
SS 5	29,09	-	0,42	3,62	5,77	-	-	0,86	0,38	1,38	1,51	-	56,14	-	0,83	-	-	-	-	-	-	-
SS 6	2,60	-	-	-	0,43	-	25,37	-	-	-	-	-	18,73	48,17	0,86	-	3,84	-	-	-	-	-
SS 7	16,11	-	0,53	1,62	9,06	-	17,89	0,99	0,57	-	-	-	24,49	27,56	1,18	-	-	-	-	-	-	-
SS 8	35,40	-	0,57	6,42	24,60	0,15	0,71	2,55	2,81	0,43	-	-	25,35	-	1,01	-	-	-	-	-	-	-
SS 9	36,50	-	0,33	7,22	24,90	-	0,94	2,64	3,85	0,38	-	-	21,40	0,31	1,03	0,50	-	-	-	-	-	-
SS 10	36,46	-	-	5,89	22,84	-	0,43	3,22	1,69	0,78	-	-	27,83	-	0,86	-	-	-	-	-	-	-
SS 11	33,37	-	0,45	4,84	14,62	-	0,24	1,75	0,97	1,04	-	-	41,87	-	0,85	-	-	-	-	-	-	-

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ba	Mo	Pb	Bi	As	Sb	Sn
	ат. %																					
Образец №9																						
SS 1	35,11	-	0,94	-	27,00	-	0,37	1,87	1,03	0,26	-	-	31,80	0,89	0,73	-	-	-	-	-	-	-
SS 2	35,23	-	0,97	-	27,10	-	0,33	1,86	1,11	0,29	-	-	31,50	0,84	0,77	-	-	-	-	-	-	-
SS 3	36,93	-	1,00	-	28,16	-	0,16	1,98	1,34	0,30	-	-	29,40	-	0,73	-	-	-	-	-	-	-
SS 4	36,93	-	0,86	-	28,28	-	-	2,06	0,97	0,37	-	-	30,00	-	0,53	-	-	-	-	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ИСТОЧНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ВЯЗКОСТИ

Источники экспериментальных данных вязкости

1. Система SiO₂

- [1] Akiyama T., Tsukuma K., EP patent No.0477977 Int.C1C03B19/06 32/00 // <http://ep.espacenet.com>, 1992.
- [2] Amosov A.V., Leko V.K., Meshcheryakova E.V., The influence of heat treatment on the viscosity and structural changes of vitreous silica // *Fizika i Khimiya Stekla*. -1978. -Vol. 4-4. -Pp. 416-421.
- [3] Aslanova M.S., Chernov V.A., Kulakov L.F., Study of viscosity and crystallization characteristics of silica glasses with alloying additions of aluminium // *Steklo Keram*. -1974. - Vol. 6. -Pp. 19-21.
- [4] Bacon J.F., Hasapis A.A., Wholley J.W., Viscosity and density of molten silica and high silica content glasses // *Phys. Chem. Glas*. -1960. -Vol. 1. -Pp. 90-98.
- [5] Bihuniak P.P., Structures Spectra and Related Properties of Titanium- Zirconium- and Hafnium-Doped Vitreous Silica. PhD Thesis. Alfred // N.Y. -1979.
- [6] Bihuniak P. P., Calabrese A., Erwin E. M. Effect of trace impurity levels on the viscosity of vitreous silica // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1983. – Т. 66. – №. 8. – С. C-134-C-135.
- [7] Brown S.D., Kistler S.S., Devitrification of High-SiO₂ Glasses of the System Al₂O₃ – SiO₂ // *J. Am. Ceram. Soc*. -1959. -Vol. 42. -Pp. 263-270.
- [8] Bruckner R., Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxydischen Hauptglasbildner und ihre Beziehung zur Struktur der Gläser Teil I: Schmelz- und Viskositätsverhaltender Hauptglasbildner // *Glastech.Ber*. -1964. -Vol. 37. -Pp. 413-425.
- [9] Brückner R., Studie über das Zusammenspiel von Grenzflächenspannungen und Fließverhalten beim Gießen von Schmelzen und keramischen Suspensionen. // *Ber. Dtsch. Keram. Ges*. -1964. -Vol. 41. -Pp. 534-541.
- [10] Bruisten P. M., Van Dam H. B. B. Viscosity measurement of quartz glass // *Fundam. Glass Manuf. Process 1991, Proc. Conf. Eur. Soc. Glass Sci. Technol*. 1 st. – 1991. – С. 18-21.
- [11] Corning Glass Works, GB patent No.1521826C12C03C3/16 / Corning Glass Works // *Abridg.Specif*. -1978.

- [12] Doladugina V.S., Lebedeva R.B., Behavior of the refractive index of quartz glasses in the region of the glass transition temperature // *Sov. J. Glas. Phys. Chem. Transl.* -1993. -Vol. 19. -Pp. 31–36.
- [13] Dunn S.A., Viscous Behavior of Silica with Tungsten Inclusions // *Am. Ceram. Soc. Bull.* -1968. -Vol. 47. -Pp. 554–559.
- [14] Elmer T.H., Nordberg M.E., Nitrided glasses // *Compt.Rend.VII Congr.Intern. du Verre, Bruxelles.* -1965. -Pp. 1-30.
- [15] Fontana E.H., Plummer W.A., Viscosity-Temperature Relationships in the GeO₂ and SiO₂ Systems // *Phys. Chem. Glas.* -1966. -Vol. 7. -Pp. 139–146.
- [16] Gulati S.T., Helfinstine J.D., Fatigue Behavior of GeO₂ – SiO₂ Glasses // *MRS Online Proc. Libr. Arch.* -1998. -Vol. 531.
- [17] Gusakova N.K., Leko V.K., Meshcheryakova E.V., Lebedeva R.B., Investigation of viscosity of different silica glasses in the broad temperature range // *Neorg.Mater.* -1974. -Vol. 10. -Pp. 338–340.
- [18] Hagy H.E., Experimental evaluation of beam-bending method of determining glass viscosities in the range 108 to 1015 poises. // *J.Am.Ceram.Soc.* -1963. -Vol. 46, no. 2. -Pp. 93-97.
- [19] Hlavac J., Sen T.K., Viscosity of vitreous silica in the transformation range. // *Silikaty.* -1968. -Vol. 12. no. 3. -Pp. 213-220.
- [20] Hnida P., Viscosity of the transparent fused silica. // *Sklar a keramik.* -1962. -Vol. 12-10. -Pp. 291-294.
- [21] Hofmaier G., Urbain G., Viscosity of Pure Silica // *Sci. Ceram.* -1968. -Vol. 4. -Pp. 25–32.
- [22] Inc. Owens-Illinois, NL Patent No.6608610 int.C1C03C // <http://ep.espacenet.com>, 1966.
- [23] Kimura T., Viscosity Measurement of Synthetic Fused Quartz by Beam-Bending Method // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1969. -Vol. 8. -Pp. 1397–1403.
- [24] Leko V.K., Meshcheryakova E.V., Gusakova N.K., Investigation of the viscosity of domestically manufactured fused silica // *Optiko-Mekhanicheskaiia Promyshlennost.* -1974. -Vol. 41. -Pp. 600-603.
- [25] Loryan S.G., Kostanyan K.A., Sarngyulyan, Vyazkost kvartseykh stekol v intervale razmyagcheniya // *E.K.: Elektron. Tekh.* -1976. -Vol. 6. -Pp. 53-59.
- [26] Mackenzie J. D. *Oxide Melts. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* // Academic Press, 1962. – T. 4. – C. 293-318.
- [27] Mazurin O.V, Rekhson S.M., Startsev Y.K., Role of viscosity in calculating relaxation of the properties of glass in the vitrification interval // *Fiz. Khim. Stekla.* -1975. -Vol. 1. -Pp. 438–442.

- [28] Mazurin O.V., Klyuev V.P., A study of inhibited-elastic deformation of silica glasses // *Neorg.Mater.* -1974. -Vol. 10, issue 6. -Pp. 1115-1119.
- [29] Ohashi M., Shiraki K., Tajima K., Optical Loss Property of Silica-Based Single-Mode Fibers // *J. Light. Technol.* -1992. -Vol. 10. -Pp. 539–543.
- [30] Paek U.C., Schroeder C.M., Kurkjian C.R., Determination of the viscosity of high silica glasses during fibre drawing // *Glas. Technol.* -1988. -Vol. 29. -Pp. 263–266.
- [31] Pavlova G.A., Amatuni A.N., Physico-chemical properties of glasses with low thermal expansion coefficient in the system $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ // *Neorg.Mater.* -1975. -Vol. 11. -Pp. 1686–1689.
- [32] Prod'Homme L., A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses // *Phys. Chem. Glas.* -1960. -Vol. 1. -Pp. 119–122.
- [33] Rossin R., Bersan J., Urbain G., Viscosity of Liquid Slags Belonging to the Ternary System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ // *Rev. Hautes Temp. Refract.* -1964. -Vol. 1 -Pp. 159–170.
- [34] Sakai M., Shimizu S., Ito S., Viscoelastic Indentation of Silicate Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* -2010. -Vol. 85. -Pp. 1210–1216.
- [35] Scherer G.W., Glass from colloids. // *Glastech.Ber.* -1983. -Vol. 56 K-2. -Pp. 834-837.
- [36] Schultz P.C., H.T. Smyth, Ultra-low-expansion glasses and their structure in the $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ system // *Amorphous Materials* (eds R.W.Douglas and B.Ellis), Wiley-Interscience. -1972. – Pp. 453-461.
- [37] Shiraki K., Ohashi M., Tajima K. et al., Viscosity of F and GeO_2 codoped silica glass // *Electron. Lett.* -1993. -Vol. 29. -Pp. 1263–1265.
- [38] Tajima K., Tateda M., Ohashi M., Viscosity of GeO_2 -Doped Silica Glasses // *J. Light. Technol.* -1994. -Vol. 12. -Pp. 411–414.
- [39] Todoroki S.I., Sakaguchi S., Effect of F-doping on optical and thermal properties of soda magnesium silicate glasses for ultralow-loss fibers // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* -1996. -Vol. 35. -Pp. 5374–5378.
- [40] Toshiba Ceramics Co., Quartz Glass and Silica Glass / Toshiba Ceramics Co., Tokyo -1979.
- [41] Tsukuma K., Akiyama T., High temperature viscosity of nitrogen modified silica glass // *J. Non. Cryst. Solids.* -2000. -Vol. 265. -Pp. 199–209.
- [42] Urbain G., Bottinga Y., Richet P., Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -1982. -Vol. 46. -Pp. 1061–1072.
- [43] Volarovich M.P., Leont'eva A.A., Determination of the viscosity of quartz glass within the softening range // *J. Soc. Glas. Tech.* -1936. -Vol. 20. -Pp. 139–143.
- [44] Weiss W., A Rapid Torsion Method for Measuring the Viscosity of Silica Glasses up to 2200°C // *J. Am. Ceram. Soc.* -1984. -Vol. 67. -Pp. 213–222.

- [45] Whitworth C.R., Bunnell L., Brown S.D., *Front. Glass Sei., technol. // Proc. Annu. Meet. Int. Comm. Glass.* -1970. -Vol. 11. -Pp. 87-92.
- [46] Yamahara K., Shima K., Utsunomiya A., Tsurita Y., *Viscosity of silica glass prepared from sol-gel powder // J. Non. Cryst. Solids.* -2004. -Pp. 341–346.
- [47] Yovanovitch J., *Sur la viscosite du verre de silice. // C.R.Acad.Sci. (Compt.rend.)* -1961. -Vol. 253, issue 5. -Pp. 853-855.

2. Система Al_2O_3

- [1] Blomquist R.A., Fink J.K., Leibowitz L., *Viscosity of molten alumina // Anl-78-28.* -1978. Vol. 57, no. 5. -P. 522.
- [2] Elyutin V.P., Kostikov V.I., Mitin B.S., Nagibin Y.A., *Measurement of the viscosity of aluminum oxide // Zhurnal Fiz. Khimii.* -1969. -Vol. 43. -Pp. 579–583.
- [3] Elyutin V.P., Mitin B.S., Nagibin Y.A., *Properties of molten alumina // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* -1972. -Vol. 8. -Pp. 477–480.
- [4] Hofmaier G., *Viskositat und struktur flussiger silicate // Berg und Huttenm. Monatsh. Montan. Hochschule in Loeben.* -1968. -Vol. 113. -Pp. 270–281.
- [5] Kozakevitch P., *Viscosite et elements structuraux des alumino-silicates fondus: leitiers $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ entre 1600 et 2000 °C // Rev. Metall. Paris.* -1960. -Vol. 57. -Pp. 149–160.
- [6] Urbain G., *Viscosite de l'alumine liquide // Rev. Int. Hautes Temp. Refract., Fr.* -1982. -Vol. 19. -Pp. 55–57.
- [7] Zubarev Y.V., Kostikov V.I., Mitin B.S., Nagibin Y.A., Nishcheta V.V., *Some properties of the molten aluminium oxide // Neorg. Mater.* -1969. -Vol. 5. -Pp. 1563–1565.

3. Система $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$

- [1] Belikova, *Ustanovka dlya opredeleniya vyazkosti i elektricheskoi provodimosti fosfatnykh rasplavov // Trudy Leningradskogo Nauchno-Issledovatel'skogo Proektnogo Instituta Osnov Khimicheskoi Promyshlennosti.* -1975. -Vol. 17. -Pp. 26-29.
- [2] Bockris J.O.M., *Viscosity and the structure of molten silicates // The Royal Society of London, Proceedings, Seria A.*-1954. -Vol. A226. -Pp. 423-435.
- [3] Heidtkamp G., *The dependence of density and viscosity on temperature in the system soda-silica // Glastechnische Berichte.* -1936. -Vol. 14. -Pp. 89-103.

- [4] Hofmaier G., Viskositat und struktur flussiger silikate // Berg- und Huttenmannische Monatshefte. -1968. -Vol. 113. -Pp. 270-281.
- [5] Kozakevitch P., Viscosite et elements structuraux des alumino-silicates fondus: laitiers CaO – Al₂O₃ – SiO₂ entre 1600 et 2000 C // Revue de Metallurgie. -1960. -Vol. 57. -Pp. 149-160.
- [6] Licko T., Viscosity and structure of melts in the system CaO – MgO – SiO₂ // Physics and chemistry of glasses. -1986. -Vol. 27. -Pp. 22-26.
- [7] Machin J.S., Viscosity studies of system CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂: II, CaO – Al₂O₃ – SiO₂ // Journal of the American Ceramic Society. -1948. -Vol. 31. -Pp. 200-204.
- [8] Neuville D.R., Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets // Geochimica et cosmochimica acta. -1991. -Vol. 55. -Pp. 1011-1019.
- [9] Urbain G., Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silica // Geochimica et cosmochimica acta. -1982. -Vol. 46. -Pp. 1061-1072.
- [10] Yasukouchi T., Viscosity of ternary CaO – SiO₂ – M_x(F,O)_y and CaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ melts // Tetsu To Hagane. -1999. -Vol. 85. -Pp. 571-577.

4. Система SiO₂ – K₂O

- [1] Ammar M.M., El-Badry Kh., Gharib S., Viscous properties of some alkali-silicate glasses in the annealing range // Egypt.J.Phys. -1977. -Vol. 8-1. -Pp. 1-8.
- [2] Appen, A. A., Artemjev, V. I.: Interaction of iron with binary and ternary silicate // Zh.Prikl.Khim. -1964. -Vol. 37-10. -Pp. 2107–2112.
- [3] Asayama E., Takebe H., Morinaga K., Critical Cooling Rates for the Formation of Glass for Silicate Melts. // ISIJ Int. -2008. -Vol. 33. -Pp. 233–238.
- [4] Bockris J.O.M., Mackenzie J.D., Kitchener J.A., Viscous flow in silica and binary liquid silicates // Trans. Faraday Soc. -1955. -Vol. 51. -Pp. 1734–1748.
- [5] Dumbaugh W.H., US Patent No.4102664 Int.ClC03C19/0025/02 // <http://ep.espacenet.com>, 1978.
- [6] Eipeltauer E., More A., Viscosity of binary potassium silicate glasses // Radex Rundsch. - 1960. -Pp. 230–238.
- [7] El-Badry, Kh., Ghoneim, N.A., El-Batal, H.A., Ammar, M.M., Gharib, Low-temperature viscosity of some commercial silicate glasses // Sprechsaal -1981. -Vol. 114-8. -Pp. 599-603.
- [8] Endell V.K., Hellbrugge H., The Effect of Ionic Radius and Cation Valence on the Viscosity of Silicate Melts // Angew. Chem. -1940. -Vol. 53. -Pp. 271–273.

- [9] Ivanov O.G., Tret'yakova N.I., Mazurin O.V., Modernized indenter-type viscometer and a study of the viscosity of $K_2O - RO - SiO_2$ system glasses // *Steklo I Keramika*. -1969. -Vol. 26. -Pp. 42–45.
- [10] Ivanov O.G., Tret'yakova N.I., Mazurin O.V., Modernized Klyuev impression viscometer and a study of the viscosity in glasses of the $K_2O - RO - SiO_2$ system // *Glas. Ceram.* -1969. -Vol. 26. -Pp. 437–440.
- [11] Ji-Jian C., Man-xia F., The effect of fluorine ions and hydroxyl groups on some properties of silicate glasses // *Collect.Pap. XIVth Intern.Congr. on Glass, New Delhi*. -1986. -Vol. 2. -Pp. 225-232.
- [12] Kim K.-D., Lee S.-H., Viscosity Behavior and Mixed Alkali Effect of Alkali Aluminosilicate Glass Melts // *J. Ceram. Soc. Japan*. -1997. -Vol. 105. -Pp. 827–832.
- [13] Lapp J.C., Shelby J.E., Viscosity and Thermal Expansion of Sodium and Potassium Galliosilicate Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* -1986. -Vol. 69. -Pp. 126–131.
- [14] Lisenenkov A.A., Viscosity as a cumulative characteristic of the processes of ordering and polymerization in silicate melts // *Proizvodstvo i Issledovanie Stekla i Silikatnykh Materialov, Yaroslavl*. -1969. -Vol. 1. -Pp. 158-161.
- [15] Matusita K., Tashiro M., Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses // *J. Non. Cryst. Solids*. -1973. -Vol. 11. -Pp. 471–484.
- [16] Mizoguchi K., Okamoto K., Suginochara Y., Oxygen coordination of Al^{3+} ion in several silicate melts studied by viscosity measurements // *J. Japan Inst. Metals*. -1982. -Vol. 46. -Pp. 1055–1060.
- [17] Pohlmann H.J., Investigation of viscosity of glasses in the silica-rich part of the system potassium oxide-lead (II) oxide-silicon dioxide // *Glas. Ber.* -1976. -Vol. 49. -Pp. 177–182.
- [18] Poole J.P., Low-temperature viscosity of alkali silicate glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* -1949. -Vol. 32. -Pp. 230–233.
- [19] Saringyulyan R.S., Kostanyan K.A., Temperature dependence of the electrical conductivity of glasses in a wide range of temperatures // *Arm. Khim. Zh.* -1970. -Vol. 23. -Pp. 928–936.
- [20] Sasek L., Meissnerova H., Prochazka J., Structure and properties of silicate melts. 7. Effect of the size of the Me^+ and Me^{++} ions on the viscosity of silicate glass melts // *Sb. Vysok. Sk. Chem. v Praze, L Chemie a Technol. Silikatu*. -1975. -Vol. L6. -Pp. 95–129.
- [21] Sasek L., The viscosity of silicate glass melts // *Silikaty (Prague)*. -1977. -Vol. 21. -Pp. 291–305.
- [22] Shartsis L., Spinner S., Capps W., Density, expansivity, and viscosity of molten alkali silicates // *J. Am. Ceram. Soc.* -1952. -Vol. 35. -Pp. 155–160.

- [23] Startsev Yu.K., Klyuev V.P., Vostrikova M.S., Determination of glass transition temperatures by simultaneously registered dependencies of thermal expansion and electrical conductivity (in Russian) // *Fizika i Khimiya Stekla*. -1978. -Vol. 4-3. -Pp. 278-288.
- [24] Vasiljev A.I., Lisenenkov A.A., Rashin G.A., Investigation of the manifestation of mixed alkali effect on electro-migrational and viscous properties of melts // *Tezisy IV Simp. po. Elektricheskim Svoistvam i Stroeniyu Stekla*, Erevan. -1977. -Pp. 32–34.
- [25] Volarovich M.P., Investigation of viscosity of melted rocks // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. -1934. -Vol. 1. -Pp. 561–563.

5. Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

- [1] Hofmaier G., Viskositat und struktur flussiger silikate // *Berg- und Huttenmannische Monatshefte*. -1968. -Vol. 113. -Pp. 270-281.
- [2] Kozakevitch P., Viscosite et elements structuraux des alumino-silicates fondus: laitiers $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ entre 1600 et 2000 C // *Revue de Metallurgie*. -1960. -Vol. 57. -Pp. 149-160.
- [3] Lobzhanidze, Fiziko-khimicheskie svoistva shlakov sistemy $\text{CaF}_2 - \text{Me}_x\text{O}_y - \text{Cr}_2\text{O}_3$ // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgia*. -1970. -Vol. 13. -Pp. 57-60.
- [4] Povolotskii D.Ya., Fiziko-khimicheskie svoistva rasplavov sistemy $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgia*. -1970. -Vol. 13. -Pp. 8-12.
- [5] Shalimov A.G., Nekotorye svoistva sinteticheskikh izvestkovo-gliozemistykh shlakov // *Fiziko-Khimicheskie Osnovy Proizvodstva Stali Akademii Nauk SSSR*. -1964. -Pp. 176-186.
- [6] Sivkov , Viscosity and electrical conductivity of alumina-titania slags // *V sbornike, Proizvodstvo ferrosplavov, Moscow*. -1975. -Pp. 45-52.
- [7] Urbain G. Viscosité de Liquides du Système $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ // *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.*, Fr. -1983. -Pp. 135-139.
- [8] Zhmoidin G.I. Dependence of the viscosity of the calcium aluminate ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) melt on high-temperature holding // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* -1984. -Pp. 26-31.
- [9] Евсеев Г. П., Синюкова Л.И., Филиппов А. Ф. Влияние добавок на температуру плавления шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Me}_x\text{A}_y$ // *Известия вузов. ЧМ*. 1966. № 1. P. 74.
- [10] Жмойдин, Г.И. Вязкость расплавов системы окись кальция глинозем и растворимость в них серы // *Изв. АН СССР. Металлы*. - 1965. - №2. - С.42-52.
- [11] Цыбульников А.И., Топорищев Г.А., Вачугов Г.А. Вязкость и рафинирующая способность известково-глиноземистых шлаков. *Изв. ВУЗ, черная металлургия*, 1973, № 2, с. 5-8.

6. Система $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

- [1] Appen A.A., Artemjev V.I., Interaction of iron with binary and ternary silicate melts // Zh. Prikl. Khim. -1964. -Vol. 37, no. 10. -Pp. 2107–2112.
- [2] Bockris J.O.M., Mackenzie J.D., Kitchener J.A., Viscous flow in silica and binary liquid silicates // Trans. Faraday Soc. -1955. -Vol. 51. -Pp. 1734–1748.
- [3] Boow J., Turner W.E.S., The Viscosity and Working Characteristics of Glasses Part I: The Viscosity of Some Commercial Glasses at Temperatures Between Approximately 500° and 1400° // J.Soc.Glass Technol. -1942. -Vol. 26, no. 117. -Pp. 215–240.
- [4] Coenen M., Kolloide und naturliche makromolekule // Kolloid z., Z.Polymere -1964. -Vol. 194, no. 2. -Pp. 136-142.
- [5] Dingwell D.B., Melt viscosities in the system Na-Fe-Si-O-F-Cl: Contrasting effects of F and Cl in alkaline melts // Am. Mineral. -1998. -Vol. 83. -Pp. 1016–1021.
- [6] Dingwell D.B., Shear viscosities of galliosilicate liquids // Am. Mineral. -1990. -Vol. 75. -Pp. 1231–1237.
- [7] Dumbaugh W.H., US Patent No.4102664 Int.ClC03C19/0025/02 // <http://ep.espacenet.com>, 1978.
- [8] Ehrt D., Leister M., Matthai A., Polyvalent elements iron, tin and titanium in silicate, phosphate and fluoride glasses and melts // Phys. Chem. Glas. -2001. -Vol. 42. -Pp. 231–239.
- [9] Ehrt D., Leister M., Matthai A., Russel C., Breitbarth F., Determination of the redox states of vanadium in glasses and melts by different methods // Proc.4th Intern.Conf.Fundamentals of Glass Science and Technology Sweden. -1997. -Pp. 204-211.
- [10] Eipeltauer E., Jangg G., The relation between viscosity and composition of binary sodium silicate glasses // Kolloid-Zeitschrift. -1955. -Vol. 142-143. -Pp. 77–84.
- [11] Endell V.K., Hellbrugge H., The Effect of Ionic Radius and Cation Valence on the Viscosity of Silicate Melts // Angew. Chem. -1940. -Vol. 53. -Pp. 271–273.
- [12] Falenty K., Webb S.L., Shear modulus, heat capacity, viscosity and structural relaxation time of $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ melts // Phys. Chem. Miner. -2010. -Vol. 37.
- [13] Fontana E.H., Plummer W.A., A Viscosity-Temperature Relation for Glass // J. Am. Ceram. Soc. -1979. -Vol. 62. -Pp. 367–369.
- [14] Grussaute H., Montagne L., Palavit G., Bernard J.-L., Structural Interpretation of the Modification of Soda-Lime-Silica Glass Properties by P_2O_5 // Glas. Ber. -2000. -Vol. 73. -Pp. 380–384.

- [15] Heidtkamp G., Endell K., The Dependence of Density and Viscosity on Temperature in the System Soda-Silica // *Glas. Ber.* -1936. -Vol. 14. -Pp. 89–103.
- [16] Hoffman L.C., Kupinski T.A., Thakur R.L., Weyl W.A., The Low-temperature Viscosity of Glass // *J.Soc.Glass Technol.* -1952. -Vol. 36-171. -Pp. 196-216.
- [17] Hunold K., Brueckner R., Physical properties and structural details of sodium aluminosilicate glasses and melts // *Glas. Ber.* -1980. -Vol. 53. -Pp. 149–161.
- [18] Ivanov O.G., Tret'yakova N.I., Mazurin O.V., Modernized Klyuev impression viscometer and a study of the viscosity in glasses of the $K_2O - RO - SiO_2$ system // *Glas. Ceram.* -1969. -Vol. 26. -Pp. 437–440.
- [19] Jarry P., Richet P., Unmixing in sodium-silicate melts: Influence on viscosity and heat capacity // *J. Non. Cryst. Solids.* -2001. -Pp. 232–237.
- [20] Ji-Jian C., Man-xia F., The effect of fluorine ions and hydroxyl groups on some properties of silicate glasses // *Collect.Pap. XIVth Intern.Congr. on Glass New Delhi.* -1986. -Vol. 2. -Pp. 225-232.
- [21] Kawahara M., Morinaga K., Yanagase T., Measurements of the Viscosity and the Infrared Spectrum of the Sodium Oxide-Silicon Dioxide-Magnesium Oxide Ternary System // *J. Jpn. Inst. Met.* -1977. -Vol. 41. -Pp. 1047–1052.
- [22] Kawahara M., Morinaga K., Yanagase T., Viscosity and Electrical Conductivity of Sodium Oxide-Silicon Dioxide-Nickel Oxide and Calcium Oxide-Silicon Dioxide-Nickel Oxide // *Nippon Kinzoku Gakkaishi.* -1979. -Vol. 43. -Pp. 55–60.
- [23] Kim K.-D., Lee S.-H., Viscosity Behavior and Mixed Alkali Effect of Alkali Aluminosilicate Glass Melts // *J. Ceram. Soc. Japan.* -1997. -Vol. 105. -Pp. 827–832.
- [24] Knoche R., Dingwell D.B., Seifert F.A., Webb S.L., Non-linear properties of supercooled liquids in the system $Na_2O - SiO_2$ // *Chem. Geol.* -1994. -Vol. 116. -Pp. 1–16.
- [25] Komleva G.P., Calculation of the viscosity of titanium-containing glasses and enamels // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* -1971. -Vol. 7. -Pp. 1285–1286.
- [26] Kou T., Mizoguchi K., Suginozawa Y., Effect of Al_2O_3 on the viscosity of silicate melts. // *Nippon Kinzoku Gakkaishi / Journal Japan Inst. Met.* -1978. -Vol. 42. -Pp. 775–781.
- [27] Kuroda K., Kawahara M., Morinaga K., Yanagase T., Viscosity and Electrical Conductivity of $Na_2O - SiO_2 - CoO$ Melts // *J. Jpn. Inst. Met.* -1982. -Vol. 46. -Pp. 275–280.
- [28] Lapp J.C., Shelby J.E., Viscosity and Thermal Expansion of Sodium and Potassium Galliosilicate Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* -1986. -Vol. 69. -Pp. 126–131.
- [29] Leontjeva A.A., Dependence of the linear rate of crystallization on viscosity for glasses in the system $Na_2O - SiO_2$ (in Russian) // *Zh.Fiz.Khim.* -1941. -Vol. 15-1. -Pp. 134-141.

- [30] Lillie H.R., High-temperature viscosities of soda-silica glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* -1939. - Vol. 22. -Pp. 367–374.
- [31] Lotto B., Contribution to the study on the electrochemical behaviour of the sodium silicate at high temperature. // *Vetro e Silicati.* -1966. -Vol. 10-55. -Pp. 5–10.
- [32] Lotto B., Macca C., Barbon F., Der Einfluss der Temperatur auf die Polarisationskurven von Glasschmelzen // *Silikattechnik* -1969. -Vol. 20, no. 6. -Pp. 193–196.
- [33] Matusita K., Tashiro M., Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* -1973. -Vol. 11. -Pp. 471–484.
- [34] Mazurin O.V, Tretyakova N.I., Correlation between the Viscosity of Glasses of the System $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ and the Phase Diagram // *Inorg. Mater.* -1970. -Vol. 6. -Pp. 1773–1777.
- [35] Meiling G.S., Uhlmann D.R., Crystallization and melting kinetics of sodium disilicate // *Phys. Chem. Glas.* -1967. -Vol. 8. -Pp. 62–68.
- [36] Mizoguchi K., Okamoto K., Suginochara Y., Oxygen coordination of Al^{3+} ion in several silicate melts studied by viscosity measurements // *J. Japan Inst. Metals.* -1982. -Vol. 46. -Pp. 1055–1060.
- [37] Moriya Y., Effects of components except the alkalies on the phase separation of alkalisilicate glasses // *J.Ceram.Soc.Jpn.* -1970. -Vol. 78-6. -Pp. 196-204.
- [38] Neuville D.R., Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts // *Chem. Geol.* -2006. -Vol. 229. -Pp. 28–41.
- [39] Ota R., Fukunaga J., Glass-Forming Tendency and Crystallization Behavior in the Mixed Alkali Silicate System // *Adv. Fusion Glas.* -1988. -Vol. 31.19. -Pp. 1-31.
- [40] Ota R., Nakanishi S., Fukunaga J., Tsuchiya F., Kawamura K., High and Medium Range Viscometers and Their Test with Some Alkali Silicate Glasses // *J. Ceram. Soc. Japan.* -1991. - Vol. 99. -Pp. 168–172.
- [41] Ota R., Wakasugi T., Kawamura W., Tsuchiya B., Fukunaga J., Glass formation and crystallization in $\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ // *J. Non. Cryst. Solids.* -1995. -Vol. 188. -Pp. 136–146.
- [42] Petrovskii G.T., Study of the dependence of viscosity and electrical conductivity of softened glasses on radius of ions containing in a glass (in Russian) // *Tr.Leningr.Tekhnol.Inst.* -1956. - Pp. 37-50.
- [43] Poole J.P., Low-temperature viscosity of alkali silicate glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* -1949. - Vol. 32. -Pp. 230–233.
- [44] Preston E., The viscosity of the soda-silica glasses at high temperatures and its bearing on their constitution // *J. Soc. Glas. Technol.* -1938. -Vol. 22. -Pp. 45–82.

- [45] Sang-Ki L., Tatsumisago M., Minami T., Transformation-range viscosity and thermal property of sodium silicate glasses // *J.Ceram.Soc.Jpn.* -1993. -Vol. 101-9. -Pp. 1018-1020.
- [46] Sasek L., Meissnerova H., Prochazka J., Structure and properties of silicate melts. 7. Effect of the size of the Me^+ and Me^{++} ions on the viscosity of silicate glass melts // *Sb. Vysok. Sk. Chem. v Praze, L Chemie a Technol. Silikatu.* -1975. -Vol. L6. -Pp. 95–129.
- [47] Sasek L., The viscosity of silicate glass melts // *Silikaty (Prague).* -1977. -Vol. 21. -Pp. 291–305.
- [48] Scarfe C.M., Mysen B.O., Virgo D., Pressure dependence of the viscosity of silicate melts // *Magmat. Process. Physiochemical Princ.* -1987. -Pp. 59–68.
- [49] Scarfe M., Mysen B.O., Virgo D., Changes in viscosity and density of melts of sodium disilicate, sodium metasilicate and diopside composition with pressure // *Carnegie Inst.Washington, Year Book.* -1979. -Vol. 78. -Pp. 547–551.
- [50] Sedykh V.I., Polonsky S.B., Optimisation of the slag composition for pyrometallurgical processing of silver-containing ore concentrates // *Rasplavy.* -2000. -Vol. 6. -Pp. 31-35.
- [51] Shartsis L., Spinner S., Capps W., Density, Expansivity, and Viscosity of Molten Alkali Silicates // *J. Am. Ceram. Soc.* -1952. -Vol. 35. -Pp. 155–160.
- [52] Shvaiko-Shvaikovskaya T.P., Gusakova N.K., Mazurin O.V., Viscosity of sodium oxide-calcium oxide-silicon dioxide system glasses in a wide temperature range // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* -1971. -Vol. 7. -Pp. 620–621.
- [53] Shvaiko-Shvaikovskaya T.P., Mazurin O.V, Bashun Z.S., Viscosity of sodium oxide-silicon dioxide system glasses in molten state // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* -1971. -Vol. 7. -Pp. 128–131.
- [54] Shvaiko-Shvaikovskaya T.P., Viscosity of sodium-calcium silicate system glasses over a wide temperature range // *Steklo.* -1968. -Vol. 3. -Pp. 93–95.
- [55] Sipp A., Richet P., Equivalence of volume, enthalpy and viscosity relaxation kinetics in glass-forming silicate liquids // *J. Non. Cryst. Solids.* -2002. -Vol. 298. -Pp. 202–212.
- [56] Skorniyakov M.M., Kuznetsov A.Y., Evstrop'ev K.S., Viscosity of the system $Na_2SiO_3 - SiO_2$ in the molten state // *J. Phys. Chem. (U.S.S R.).* -1941. -Vol. 15. -Pp. 116–123.
- [57] Stolyar S.V., Besedina S.A, Temperature dependence of isostructural viscosity of polyalkaline glasses // *Fizika i Khimiya Stekla.* -1992. -Vol. 18-3. -Pp. 88-95.
- [58] Taylor T.D., Rindone G.E., Properties of Soda Aluminosilicate Glasses: V, Low-Temperature Viscosities // *J. Am. Ceram. Soc.* -1970. -Vol. 53. -Pp. 692–695.
- [59] Urbain G., Viscosité de Liquides Silice-Alumine-Oxydes Na et K. Mesures et Estimations // *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., Fr.* -1985. -Vol. 22. -Pp. 39–45.

- [60] Vasiljev A.I., Lisenenkov A.A., Rashin G.A., Investigation of the manifestation of mixed alkali effect on electro-migrational and viscous properties of melts // Tezisy IV Simp. po. Elektricheskim Svoistvam i Stroeniyu Stekla, Erevan. -1977. -Pp. 32–34.
- [61] Washburn E.W., Shelton G.R., Libman E.E., The viscosities and surface tensions of the soda-lime-silica glasses at high temperatures // Bull. -1924. -Vol. 140-71. -Pp. 33–48.
- [62] Winter-Klein, Structure and physical properties of glass, Stekloobraznoe Sostoyanie // Moskva-Leningrad. -1965. -Pp. 45–54.
- [63] Wright B.M., Shelby J.E., Phase separation and the mixed alkali effect // Phys.Chem.Glasses. -2000. -Vol. 41-4. -Pp. 192-198.
- [64] Zak A.F., Manko Y.P., Strength of fibers made from the simplest glass-forming compositions // Nauchno-Issled.Tr.Inst.Steklyannogo Volokna. -1952. -Vol. 3. -Pp. 3–12.

7. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

- [1] Brown S.D., Kistler S.S., Devitrification of High- SiO_2 Glasses of the System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // J. Am. Ceram. Soc. -1959. -Vol. 42. -Pp. 263–270.
- [2] Elyutin V.P., Kostikov V.I., Mitin B.S., Nagibin Y.A., Measurement of the viscosity of aluminum oxide // Zhurnal Fiz. Khimii. -1969. -Vol. 43. -Pp. 579–583.
- [3] Loryan S.G., Kostanyan K.A., Sarngyulyan, Vyazkost' kvartsevykh stekol v intervale razmyagcheniya // Elektronnaya Tekhnika, Seriya Materialy. -1976. -Vol. 6. -Pp. 53-59.
- [4] Mitin B.S., Nagibin Y.A., Viscosity of aluminum oxide-silicon dioxide melts // Izv. Vyss. Uchebnykh Zaved. Chernaya Metall. -1969. -Vol. 12. -Pp. 8–10.
- [5] Urbain G., Bottinga Y., Richet P., Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates // Geochim. Cosmochim. Acta. -1982. -Vol. 46. -Pp. 1061–1072.
- [6] Whitworth C.R., Bunnell L., Brown S.D., Front. glass sei., technol. // Proc. Annu. Meet. Int. Comm. Glass. -1970. -Vol. 11. -Pp. 87-92.

8. Система $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$

- [1] Ivanov O.G., Modernizirovannyi viskozimetr vdavlivaniya systemy Klyueva i izuchenie vyaskosti stekol systemy $\text{K}_2\text{O} - \text{RO} - \text{SiO}_2$ // Steklo i keramika. -1969. -Vol. 26. -Pp. 437-440.

- [2] Sasek L., Struktura a vlastnosti kremicitych tavenin, 7, Porovnaní vlivu velikosti iontu Me^+ a Me^{++} na viskozitu kremicitych sklovin // Sbornik Vysoke školy chemicko-technologické v Praze, Chemie a technologie silikatu. -1975. -Vol. L6. -Pp. 95-129.
- [3] Shilo N.L., Untersuchung des Einflusses von K_2O auf die physikalischen Schlakeigenschaften durch Berechnung der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens aus Messergebnissen // Bergakademie. -1959. -Vol. 11. -Pp. 12-17.
- [4] Yasukouchi T., Viscosity of ternary $CaO - SiO_2 - M_x(F,O)_y$ and $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ melts // Tetsu To Hagane. -1999. -Vol. 85. -Pp. 571-577.

9. Система $SiO_2 - Na_2O - K_2O$

- [1] Dumbaugh W.H., US Patent No.4102664 Int.C1C03C19/0025/02 // <http://ep.espacenet.com>, 1978.
- [2] Kim K.-D., Lee S.-H., Viscosity Behavior and Mixed Alkali Effect of Alkali Aluminosilicate Glass Melts // J. Ceram. Soc. Japan. -1997. -Vol. 105. -Pp. 827-832.
- [3] Mackenzie J.D., The discrete ion theory and viscous flow in liquid silicates // Trans. Faraday Soc. -1957. -Vol. 53. -Pp. 1488-1493.
- [4] Petrovskii G.T., Study of the dependence of viscosity and electrical conductivity of softened glasses on radius of ions containing in a glass (in Russian) // Tr.Leningr.Tekhnol.Inst. -1956. -Pp. 37-50.
- [5] Poole J.P., Low-Temperature Viscosity of Alkali Silicate Glasses // J. Am. Ceram. Soc. -1949. -Vol. 32. -Pp. 230-233.
- [6] Sasek L., Meissnerova H., Prochazka J., Structure and properties of silicate melts. 7. Effect of the size of the Me^+ and Me^{++} ions on the viscosity of silicate glass melts // Sb. Vysok. Sk. Chem. v Praze, L Chemie a Technol. Silikatu. -1975. -Vol. L6. -Pp. 95-129.
- [7] Vasiljev A.I., Lisenenkov A.A., Rashin G.A., Investigation of the manifestation of mixed alkali effect on electro-migrational and viscous properties of melts // Tezisy IV Simp. po.Elektricheskim Svoistvam i Stroeniyu Stekla, Erevan. -1977. -Pp. 32-34.

10. Система $SiO_2 - CaO - Na_2O$

- [1] Ivanov O.G., Modernizirovanniy viskozimetr vdvavlivaniya systemy Klyueva i izuchenie vyaskosti stekol systemy $K_2O - RO - SiO_2$ // Steklo i keramika. -1969. -Vol. 26. -Pp. 437-440.

- [2] Neuville D.R., Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts // *Chemical geology*. - 2006. -Vol. 229. -Pp. 28-41.
- [3] Riboud P.V., Improvement of continuous casting powders // *Fachberichte Huttenpraxis Metallweiterverarbeitung*. -1981. -Vol. 19. -Pp. 859-869.
- [4] Sasek L., Struktura a vlastnosti kremicitych tavenin, 7, Porovnani vlivu velikosti iontu Me⁺ a Me⁺⁺ na viskozitu kremicitych sklovin // *Sbornik Vysoke školy chemicko-technologické v Praze, Chemie a technologie silikatu*. -1975. -Vol. L6. -Pp. 95-129.
- [5] Sedykh V.I., Optimisation of the slag composition for pyrometallurgical processing of silver-containing ore concentrates // *Rasplavy* -2000. -Vol. 6. -Pp. 31-35.
- [6] Yasukouchi T., Viscosity of ternary CaO – SiO₂ – M_x(F,O)_y and CaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ melts // *Tetsu To Hagane*. -1999. -Vol. 85. -Pp. 571-577.

11. Система SiO₂ – Al₂O₃ – CaO

- [1] Bills P.M., Viscosities in silicate slag systems // *Journal of the Iron and Steel Institute, London*. -1963. -Vol. 201. -Pp. 133-140.
- [2] Boow J., Measurements of the viscosity of supercooled slags at 750 to 1100C // *Fuel*. -1969. -Vol. 48. -Pp. 171-178.
- [3] Cukierman M., Viscosity of liquid anorthite // *Journal of geophysical research*. -1973. -Vol. 78. -Pp. 4920-4923.
- [4] Hofmaier G., Viskositat und struktur flussiger silikate // *Berg- und Huttenmannische Monatshefte*. -1968. -Vol. 113. -Pp. 270-281.
- [5] Hummel W., Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system // *Contributions to mineralogy and petrology*. -1985. -Vol. 90. -Pp. 83-92.
- [6] Hurst H.J., Private communication // *Unpublished*. -1999.
- [7] Johannsen F., Untersuchungen zur Viskositat von Rennschlacken // *Zeitschrift fur Erzbergbau und Metallhutten-Wesen*. -1959. -Vol. 12. -Pp. 211-219.
- [8] Kita Y., Measurements and calculations of viscosities of blast furnace type slags // *Koon Gakkaishi*. -2001. -Vol. 27. -Pp. 144-150.
- [9] Koshida T., Viscosity, surface tension, and density of blast furnace slag and sythetic slags at manufacturing condition of hard granulated slag // *Tetsu To Hagane*. -1981. -Vol. 67. -Pp. 1491-1497.
- [10] Kozakevitch P., Viscosite et elements structuraux des alumino-silicates fondus: laitiers CaO – Al₂O₃ – SiO₂ entre 1600 et 2000 C // *Revue de Metallurgie*. -1960. -Vol. 57. -Pp. 149-160.

- [11] Kurochkin A.F., *Izuchenie vyazkosti vysokokremnezemistykh oksidnykh rasplavov // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. -1983. -Pp. 33-36.
- [12] Machin J.S., *Viscosity studies of system CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂: II, CaO – Al₂O₃ – SiO₂ // Journal of the American Ceramic Society*. -1948. -Vol. 31. -Pp. 200-204.
- [13] Michel J.R., *A study of rheological behaviour of some slags in the system CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – CaF₂ // Canadian metallurgical quarterly*. -1975. -Vol. 14. -Pp. 153-159.
- [14] Muratov A.M., Kulikov I.S., *Viscosity of the melts of the system SiO₂ – Al₂O₃ – CaO – MgO – CaS // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*. -1965. -Pp. 57-62.
- [15] Neuville D.R., *Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets // Geochimica et cosmochimica acta*. -1991. -Vol. 55. -Pp. 1011-1019.
- [16] Riboud P.V., *Improvement of continuous casting powders // Fachberichte Huttenpraxis Metallweiterverarbeitung*. -1981. -Vol. 19. -Pp. 859-869.
- [17] Rossin R., *Etude de la viscosite de laitiers liquides internation au systeme ternaire SiO₂ – Al₂O₃ – CaO // Revue international des hautes temperatures et des refractories*. -1964. -Vol. 1. -Pp. 159-170.
- [18] Scarfe C.M., *Viscosity-temperature relationship at 1 atm in the system diopside-anorthite // The American mineralogist*. -1983. -Vol. 68. -Pp. 1083-1088.
- [19] Shalimov A.G., *Nekotorye svoistva sinteticheskikh izvestkovo-glinozemistykh shlakov // Fiziko-Khimicheskie Osnovy Proizvodstva Stali Akademii Nauk SSSR*. -1964. -Pp. 176-186.
- [20] Sipp A., *New high viscosity data for 3D network liquids and new correlations between old parameters // Journal of non-crystalline solids*. -2001. -Vol. 288. -Pp. 166-174.
- [21] Solvang M., *Rheological and thermodynamic behavior of calcium aluminosilicate melts within anorthite-wollastonite-gehlenite compatibility triangle // Journal of non-crystalline solids*. -2005. -Vol. 351. -Pp. 499-507.
- [22] Solvang M., *Rheological and thermodynamic behaviors of different calcium aluminosilicate melts with the same non-bridging oxygen content // Journal of non-crystalline solids*. -2004. -Vol. 336. -Pp. 179-188.
- [23] Sukenaga S., *Viscosities of CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – (R₂O or RO) melts // ISIJ International*. -2006. -Vol. 46. -Pp. 352-358.
- [24] Takayanagi T., *Viscosity of molten slags in the acid range // Imono*. -1977. -Vol. 49. -Pp. 9-13.
- [25] Taniguchi H., *Entropy dependence of viscosity and the glass transition temperature of melts in the system diopside-anorthite // Contributions to mineralogy and petrology*. -1992. -Vol. 109. -Pp. 295-303.
- [26] Tauber P., *The relationship between viscosity and temperature in the system anorthite-diopside // Chemical geology*. -1987. -Vol. 62. -Pp. 71-81.

- [27] Toplis M.J., Shear viscosities of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ liquids: Implications for the structural role of aluminum and the degree of polymerization of synthetic and natural aluminosilicate melts // *Geochimica et cosmochimica acta*. -2004. -Vol. 68. -Pp. 5169-5188.
- [28] Urbain G., Bottinga Y., Richet P., Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. -1982. -Vol. 46. -Pp. 1061–1072.
- [29] Yasukouchi T., Viscosity of ternary $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{M}_x(\text{F},\text{O})_y$ and $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ melts // *Tetsu To Hagane*. -1999. -Vol. 85. -Pp. 571-577.

12. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$

- [1] Kim K.-D., Lee S.-H., Viscosity Behavior and Mixed Alkali Effect of Alkali Aluminosilicate Glass Melts // *J. Ceram. Soc. Japan*. -1997. -Vol. 105. -Pp. 827–832.
- [2] Mizoguchi K., Okamoto K., Suginozawa Y., Oxygen coordination of Al^{3+} ion in several silicate melts studied by viscosity measurements // *J. Japan Inst. Metals*. -1982. -Vol. 46. -Pp. 1055–1060.
- [3] Neuville D. R., Richet P. Viscosité et entropie des silicates fondues // *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*. –1990. -Vol. 6. -Pp. 213–220.
- [4] Urbain G., Bottinga Y., Richet P., Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. -1982. -Vol. 46. -Pp. 1061–1072.

13. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$

- [1] Belyaev A.I., The Role of Surface Phenomena in Pyrometallurgy and Electrometallurgy of Nonferrous Metals // *Surf. Phenom. Metall. Process*. -1965. -Pp. 3–16.
- [2] Cranmer D., Uhlmann D.R., Viscosities in the system albite - anorthite. // *J. Geophys. Res.* - 1981. -Vol. 86. -Pp. 7951–7956.
- [3] Evans D.L., Crystallization of carnegieite in a CdO-TiO_2 nucleated glass. // *Physics of Non-Crystalline Solids* (ed.J.A.Prins), North Holland, Amsterdam -1965. -Pp. 57-66.
- [4] Hummel W., Arndt J., Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system / W. Hummel, J. Arndt // *Contrib. to Mineral. Petrol.* -1985. -Vol. 90. -Pp. 83–92.

- [5] Hunold K., Bruckner R., Physikalische Eigenschaften und struktureller Feinbau von Natrium-Alumosilicatgläsern und -schmelzen // *Glastechn. Ber.* -1980. -Vol. 53-6. -Pp. 149–161.
- [6] Kani K., Viscosity Phenomena of the System $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ and of Perthite at High Temperatures // *Proc. Imp. Acad.* -1935. -Vol. 11. -Pp. 334–336.
- [7] Kim K.-D., Lee S.-H., Viscosity Behavior and Mixed Alkali Effect of Alkali Aluminosilicate Glass Melts // *J. Ceram. Soc. Japan.* -1997. -Vol. 105. -Pp. 827–832.
- [8] Kôzu S., Kani K., Viscosity Measurements of the Ternary System Diopside-Albite-Anorthite at High Temperatures // *Proc. Imp. Acad.* -1935. -Vol. 11. -Pp. 383–385.
- [9] Spanoudis L., US patent No. US3479217A, C03C17/10 // -1969.
- [10] Lotto B., Contribution to the study on the electrochemical behaviour of the sodiumsilicate at high temperature // *Vetro e Silicati* -1966. -Vol. 10-55. -Pp. 5–10.
- [11] Makhnavetskii A.S., Results of complex investigation of industrial and experimental silicate glasses // *Proizvodstvo Tekhnicheskogo i Stroitel'nogo Stekla, Saratov* -1972. -Vol. 2. -Pp. 15-23.
- [12] Neuville D.R., Richet P., Viscosity and entropy of liquid mixtures in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ system // *Riv. Staz. Sper. Vetro* -1990. -Vol. 20. -Pp. 213–220.
- [13] Roskosz M., Toplis M.J., Richet P., The structural role of Ti in aluminosilicate liquids in the glass transition range: Insights from heat capacity and shear viscosity measurements // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -2004. -Vol. 68. -Pp. 591–606.
- [14] Sakka S., Kamiya K., Kato N., Viscosities of mixed alkali metal aluminosilicate glasses of the lithium oxide-sodium oxide-aluminum oxide-silicon dioxide system // *Res. Reports Fac. Eng. Mie Univ.* -1981. -Vol. 6. -Pp. 81–92.
- [15] Scarfe C.M., Cronin D.J., Viscosity-temperature relationships of melts at 1 atm in the system diopside-albite. // *Am. Mineral.* -1986. -Vol. 71. -Pp. 767–771.
- [16] Sipp A., Bottinga Y., Richet P., New high viscosity data for 3D network liquids and new correlations between old parameters // *J. Non. Cryst. Solids.* -2001. -Vol. 288. -Pp. 166–174.
- [17] Stein D.J., Spera F.J., Experimental rheometry of melts and supercooled liquids in the system $\text{NaAlSiO}_4 - \text{SiO}_2$: implications for structure and dynamics // *Am. Mineral.* -1993. -Vol. 78. -Pp. 710–723.
- [18] Taylor T.D., Rindone G.E., Properties of Soda Aluminosilicate Glasses: V, Low-Temperature Viscosities // *J. Am. Ceram. Soc.* -1970. -Vol. 53. -Pp. 692–695.
- [19] Toplis M.J., Dingwell D.B., Hess K.U., Lenci T., Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join $\text{SiO}_2 - \text{NaAlSiO}_4$ // *Am. Mineral.* -1997. -Vol. 82. -Pp. 979–990.

- [20] Toplis M.J., Dingwell D.B., Lenci T., Peraluminous viscosity maxima in $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -1997. - Vol. 61. -Pp. 2605–2612.
- [21] Urbain G., Bottinga Y., Richet P., Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* -1982. -Vol. 46. -Pp. 1061–1072.
- [22] Webb S., Zimova M., The effect of chlorine on the viscosity of $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ melts // *Am.Mineral.* -2006. -Vol. 91 2-3. -Pp. 344-352.

14. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$

- [1] N'Dala I., Viscosity of liquid feldspars, Part I: Viscosity measurements // *Transactions and journal of the British Ceramic Society.* -1984. -Vol. 83. -Pp. 105-107.
- [2] Shilo N.L., Untersuchung des Einflusses von K_2O auf die physikalischen Schlakeneigenschaften durch Berechnung der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens aus Messergebnissen // *Bergakademie.* -1959. -Vol. 11. -Pp. 12-17.
- [3] Sukenaga S., Viscosities of $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} \text{ or } \text{RO})$ melts // *ISIJ International.* - 2006. -Vol. 46. -Pp. 352-358.

15. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$

- [1] Cranmer D., Viscosities in the system albite-anorthite // *Journal of geophysical research.* -1981. -Vol. 86. -Pp. 7951-7956.
- [2] Hummel W., Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system // *Contributions to mineralogy and petrology* -1985. -Vol. 90. -Pp. 83-92.
- [3] Koza S., Viscosity measurements of the ternary system diopside-albite-anorthite at high temperatures // *Proceedings of the Imperial Academy (of Japan).* -1935. -Vol. 11. -Pp. 383-385.
- [4] Riboud P.V., Improvement of continuous casting powders // *Fachberichte Huttenpraxis Metallweiterverarbeitung.* -1981. -Vol. 19. -Pp. 859-869.
- [5] Sheludyakov L.N., Vyazkost' alyuminosilikatnykh rasplavov sistemy $\text{Me}_x\text{O}_y - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // *Trudy Instituta Khimicheskikh Nauk, Akademiya Nauk Kazakhskoi SSR.* -1967. -Vol. 15. -Pp. 158-164.
- [6] Sukenaga S., Viscosities of $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{R}_2\text{O} \text{ or } \text{RO})$ melts // *ISIJ International.* - 2006. -Vol. 46. -Pp. 352-358.

- [7] Takayanagi T., Viscosity of molten slags in the acid range // *Imono*. -1977. -Vol. 49. -Pp. 9-13.

16. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$

- [1] Dingwell D.B., Knoche R., Webb S.L., Pichavant M., The effect of B_2O_3 on the viscosity of holo-graphic liquid // *Am. Mineral*. -1992. -Vol. 77. -Pp. 457–461.
- [2] Dingwell D.B., Melt viscosities in the system Na-Fe-Si-O-F-Cl: Contrasting effects of F and Cl in alkaline melts // *Am. Mineral*. -1998. -Vol. 83. -Pp. 1016–1021.
- [3] Giordano D., Dingwell D.B., The kinetic fragility of natural silicate melts // *J. Phys. Condens. Matter*. -2003. -Vol. 15.
- [4] Hess K.U., Dingwell D.B., Gennaro C., Mincione V., Viscosity-temperature behaviour of dry melts in the Qz-Ab-Or system // *Chem. Geol*. -2001. -Vol. 174. -Pp. 133–142.
- [5] Hess K.U., Dingwell D.B., Webb S.L., The influence of excess alkalis on the viscosity of a haplogranitic melt // *Am. Mineral*. -1995. -Vol. 80. -Pp. 297–304.
- [6] KIM K.-D., LEE S.-H., Viscosity Behavior and Mixed Alkali Effect of Alkali Aluminosilicate Glass Melts // *J. Ceram. Soc. Japan*. -1997. -Vol. 105. -Pp. 827–832.
- [7] Kani K., Viscosity Phenomena of the System $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ and of Perthite at High Temperatures // *Proc. Imp. Acad*. -1935. -Vol. 11. -Pp. 334–336.
- [8] Keshishyan T.N., Smirnova O.M., Fainberg E.A., Properties of alkali aluminosilicate glasses, containing strontium oxide // *Steklo* -1975. -Vol. 1. -Pp. 47-53.
- [9] Mochel E.L., BE patent No.689665 Int.Cl C 03 c // <http://ep.espacenet.com/> -1967.
- [10] N'Dala I., Cambier F., Anseau M.R., Urbain G., Viscosity of Liquid Feldspars. Part I: Viscosity Measurements // *Br. Ceram. Trans. J*. -1984. -Vol. 83. -Pp. 105–107.
- [11] Schulze F., Behrens H., Holtz F., Roux J., Johannes W., The influence of H_2O on the viscosity of a haplogranitic melt // *Am. Mineral*. -1996. -Vol. 81, no. 9-10. -Pp. 1155-1165.
- [12] Urbain G., Bottinga Y., Richet P., Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. -1982. -Vol. 46. -Pp. 1061–1072.

17. Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$

- [1] Dingwell D.B., Viscosities of granitic (sensu lato) melts: Influence of the anorthite component / D.B. Dingwell // *The American mineralogist*. -2000. -Vol. 85. -Pp. 1342-1348.

- [2] Hess K.U., The influence of alkaline-earth oxides (BeO, MgO, CaO, SrO, BaO) on the viscosity of a haplogranitic melt: systematics of non-Arrhenian behaviour // *European journal of mineralogy*. -1996. -Vol. 8. -Pp. 371-381.
- [3] N'Dala I., Viscosity of liquid feldspars, Part I: Viscosity measurements // *Transactions and journal of the British Ceramic Society*. -1984. -Vol. 83. -Pp. 105-107.