

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ И СТРУКТУРЫ ОКИСНЫХ РАСПЛАВОВ

Скрябин В.Г.

Донецкий политехнический институт,
г. Донецк

На температурных зависимостях вязкости силикатных, боратных окисных расплавов в полулогарифмических координатах ($\lg \eta - 1/T$) наблюдается ряд изломов. Вероятно, эти изломы отвечают структурным изменениям расплава и, очевидно, не могут быть объяснены в рамках представлений о структурной однородности жидкости.

Для исследования этих особенностей определили произведение вязкости и плотности ($\eta\rho$) [1] конгруэнтно плавящихся соединений $PbSiO_3$, PbB_4O_7 в широком интервале температур. Такие расплавы можно считать квазиоднокомпонентными (в рамках квазиполикристаллической модели), у которых состав структурных составляющих одинаков. Из графиков (рис.1, 2) видно, что между изломами зависимость носит экспоненциальный характер, а после высокотемпературного излома экспоненциальная зависимость сменяется линейной.

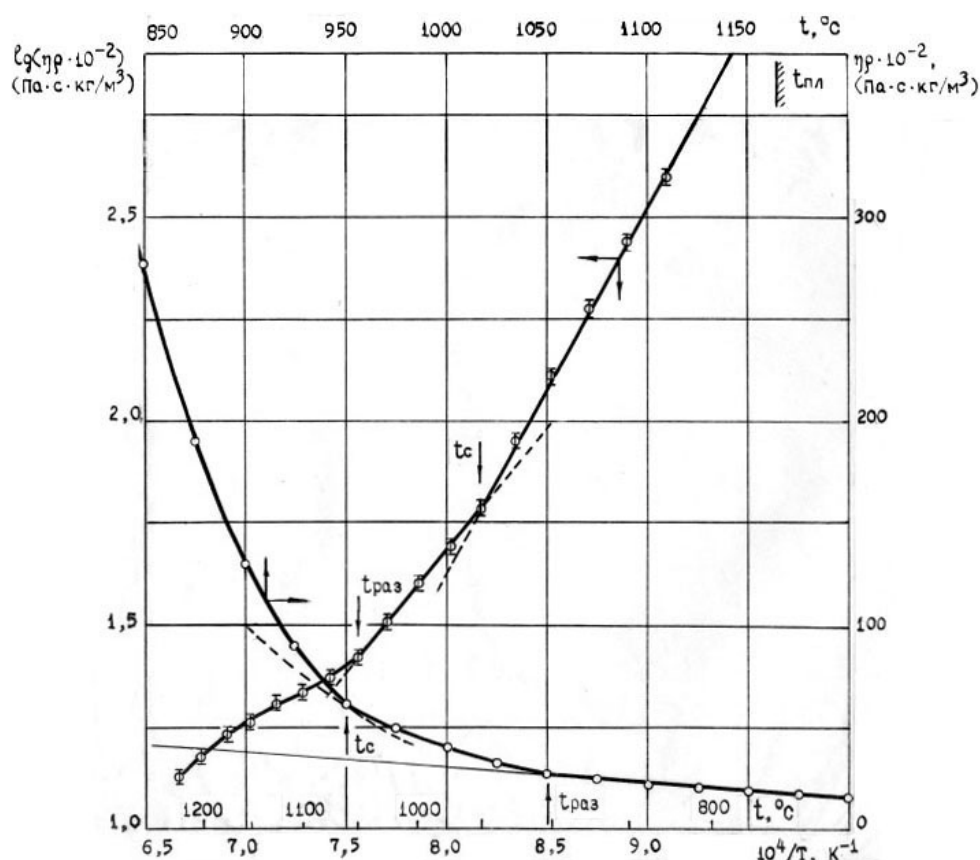


Рис. 1. Температурная зависимость произведения динамической вязкости и плотности $PbSiO_3$ в атмосфере кислорода

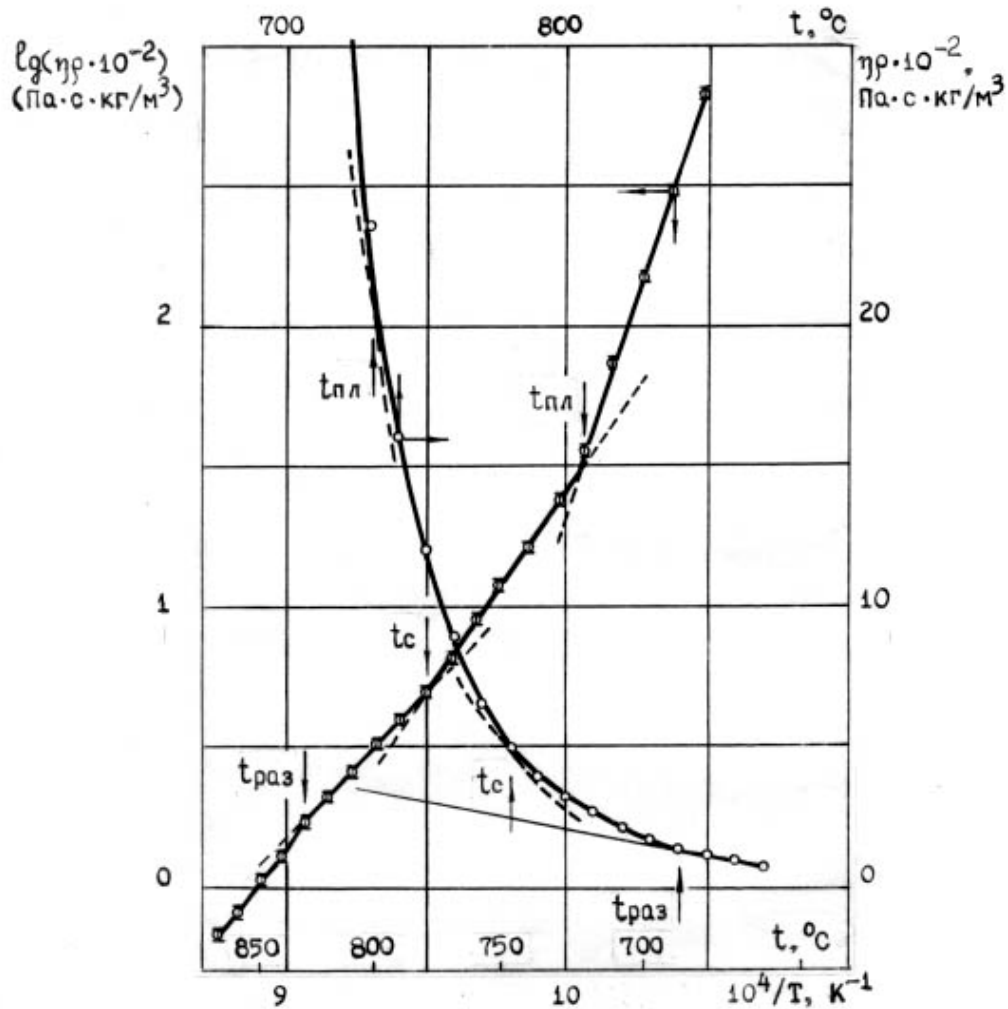


Рис. 2. Температурная зависимость произведения динамической вязкости и плотности в атмосфере аргона

Такие особенности вязкого течения можно объяснить с позиций квазиполикристаллической модели [2, 3], согласно которой расплавы (в том числе и окисные) в определенной зоне перегрева состоят из двух структурных составляющих: кластеров и разупорядоченной зоны. Допускается, что линейный участок температурной зависимости вязкости ($\eta-t$) отвечает полному разупорядочению расплава, а температура начала этого участка – температуре полного разупорядочения ($T_{\text{раз}}$), см. рис.1, 2. Интересно было бы знать, при какой степени разупорядочения расплавов наблюдаются изломы. Для количественной оценки относительных долей структурных составляющих расплавов в рамках модели был привлечен экстраполяционный метод [3], предложенный ранее Новохатским И.А. и Архаровым В.И. Суть этого метода основана на следующих допущениях. Объемная текучесть одно- или квазиоднокомпонентного расплава определяется аддитивностью парциальных текучестей кластеров и разупорядоченной зоны. Линейный участок зависимости η от T проэкстраполированный в область температур, меньших

температуры полного разупорядочения (см. рис.1,2), является температурной зависимостью парциальной вязкости разупорядоченной зоны расплава ($\eta_{раз}$). При таких допущениях относительная доля разупорядоченной зоны ($\psi_{раз}$) может быть определена из соотношения: $\psi_{раз} \approx \eta_{раз} / \eta$, для нашего случая – $\psi_{раз} \approx (\eta\rho)_{раз} / \eta\rho$.

Данные по температурным зависимостям $\psi_{раз}$ для исследованных расплавов представлены в таблице:

$PbSiO_3$	$t, ^\circ C$	$t_{раз}$	1075	1050	1025	1000	975	950	925	875	825	764
	$\psi_{раз}, \%$		100	95	86	71	61	52	37	20	10	3
PbB_4O_7	$t, ^\circ C$	$t_{раз}$	840	820	810	800	790	780	770	750	730	720
	$\psi_{раз}, \%$		100	76	69	62	56	49	40	25	14	10

Прежде всего привлекает внимание тот факт, что при температурах изломов t_c доля разупорядоченной зоны для всех расплавов составляет примерно 50% (см. рис.1,2). Это можно объяснить, предполагая, что при $\psi_{раз} > 50\%$ стеклообразующие окисные расплавы имеют структуру с изолированными друг от друга кластерами – кластерами островного типа. Такое допущение основано на том, что коэффициент упаковки простой кубической решетки (типа решетки $NaCl$) составляет 0,52. Тогда естественно заключить, что при доле кластеров выше 52% наступает явление трехмерной ассоциации кластеров, когда все кластеры объединяются в единый трехмерный каркас, внутри которого заключена рассредоточенная разупорядоченная зона.

На политермах вязкости расплавов в полупологарифмических координатах наблюдаются четкие изломы (например, рис. 2), отвечающие температурам плавления ($T_{пл}$), которые согласуются со справочными данными [4]. Изломы на политермах вязкости, отвечающие температуре плавления или ликвидус, отмечаются также в работах других авторов [5-7].

Температурные зависимости относительных долей разупорядоченной зоны исследованных расплавов в области их структурной микронеоднородности (при $T < T_{раз}$) можно описать экспонентой, см. рис.3. В уравнении $\psi_{раз} = A \exp\{-\Delta H_{раз} / RT\}$ величина $\Delta H_{раз}$ представляет тепловой эффект процесса термического разупорядочения расплава или кластеров в нем.

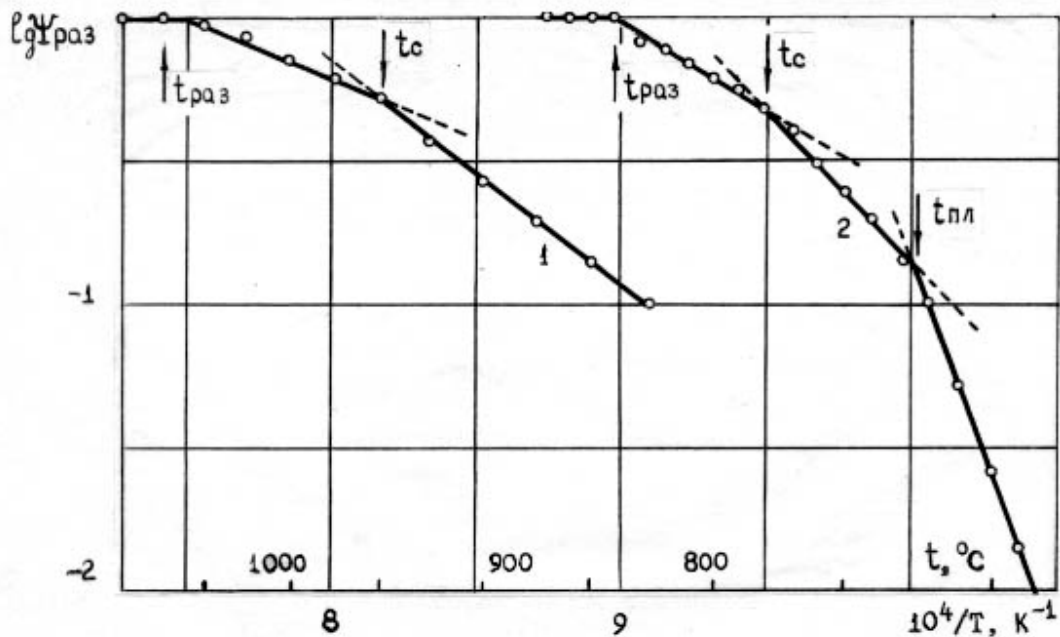


Рис. 3. Температурные зависимости относительных долей разупорядоченной зоны:
 1 – $PbSiO_3$, 2 – PbB_4O_7 .

Таким образом, резюмируя изложенное, с учетом принятых допущений можно сказать, что для одно- и квазиоднокомпонентных стеклообразующих расплавов изломы на политермах вязкости, выявленные в полулогарифмических координатах, соответствуют следующим изменениям структуры. Низкотемпературный излом отвечает температуре плавления. Другой излом соответствует переходу от трехмерного кластерного каркаса к образованию кластеров островного типа. Далее, при следующем изломе кластеры полностью разупорядочиваются и расплав состоит из неассоциированных одноатомных ионов. Для многокомпонентных стеклообразующих расплавов на политермах вязкости между температурами T_c и $T_{раз}$ могут наблюдаться еще ряд изломов, отвечающих разупорядочению кластеров разных типов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г. Скрябин, И.А. Новохатский. Журнал физической химии, 46, 1972, с.784.
2. В.И. Архаров, И.А. Новохатский. Доклады АН СССР, 185, 1969, с.1069.
3. И.А. Новохатский, В.И. Архаров. Доклады АН СССР, 201, 1971, с.905.
4. Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева, Диаграммы состояния силикатных систем (справочник), вып.1, «Наука», М.-Л., 1965, 546с.
5. Л.А. Аппен. Химия стекла, «Химия», Л., 1970, 351 с.
6. Г.И. Жмойдин, И.С. Куликов. Сб. Процессы восстановления и плавления железа, «Наука», М., 1965, с.39.
7. Г.И. Жмойдин. Известия АН СССР. Металлы, №6, с.9.