

О СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Скрябин В.Г., Новохатский И.А., Усатюк И.И.

Донецкий и Одесский политехнические институты

У некоторых промышленных и модельных окисных расплавов было обнаружено аномальное, скачкообразное изменение температурной зависимости вязкости. Примененный при этом вибрационный вискозиметр, описанный в основном в работе [1], использовали в амплитудно-амплитудном варианте метода. Непрерывные измерения произведения вязкости и плотности ($\eta\rho$) расплавов, снимая показания прибора при выбранных температурах, производили в молибденовом тигле, поставленном на колпачек ПР30/6 или ВР5/20 термопары, в печи сопротивления в токе аргона. Оцененная ошибка метода составила $\pm 5\%$.

Указанный ход зависимости вязкости был установлен у ряда шлаков, отобранных по ходу разливки стали из кристаллизатора МНЛЗ, а также у шлаков самоплавких смесей, применяемых для рафинирования стали. Типичные температурные зависимости $\eta\rho$ этих расплавов представлены на рис.1, из которого следует, что скачкообразное изменение $\eta\rho$ происходит в несколько раз: 2.6 и 4.2 для расплавов 1 и 2 соответственно. Такие значительные скачкообразные изменения количественных характеристик процессов вязкого течения расплавов, несомненно, является следствием значительных скачкообразных структурных изменений при соответствующих температурах.

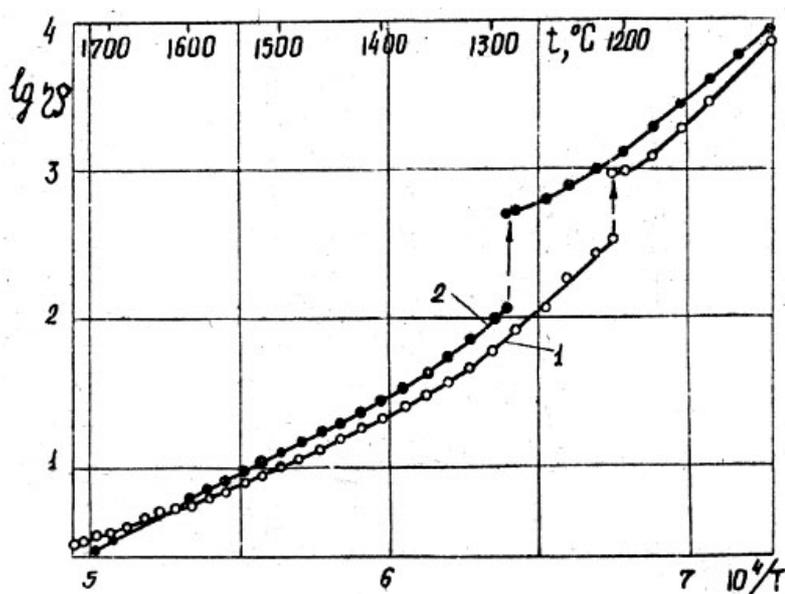


Рис. 1. Произведение вязкости и плотности, состав, мас. %: 1 – SiO_2 41.4, TiO_2 8.7, Al_2O_3 13.5, Fe_2O_3 6.3, MnO 23.8, CaO 3.3, MgO 2.8; 2 – SiO_2 29.6, Al_2O_3 25.8, Fe_2O_3 0.5, FeO 0.2, CaO 16.6, MgO 0.7, MnO 0.6, CaF_2 15.6, $K_2O + Na_2O$ 10.2, P_2O_5 0.1;

Это же явление обнаружили и у нескольких расплавов системы $Na_2O - PbO - SiO_2$, где отношения величин η и энергии активации вязкого течения изменяются соответственно в пределах 1.7-4.9 и 1.4-2.7 [2]. Для дальнейшего изучения этого явления представлялось необходимым выявить его у простого соединения. Таким оказалось конгруэнтно плавящееся $Na_2O \cdot 2SiO_2$ (рис. 2). Первичные результаты $\eta\rho$ пересчитывали в значения η с привлечением данных по плотности [3]. Следует отметить, что рассматриваемое явление для исследованных расплавов носит обратимый характер: эффект воспроизводится как в режиме охлаждения, так и в режиме нагрева при многократном повторении. Температура превращения режиме нагрева выше, чем в режиме охлаждения у всех исследованных расплавов. Наибольший разброс оказался у $Na_2O \cdot 2SiO_2$: 1410-1310 °C (рис. 2). Отношение величин η при этих температурах в режиме нагрева 3.4, в режиме охлаждения 2.6.

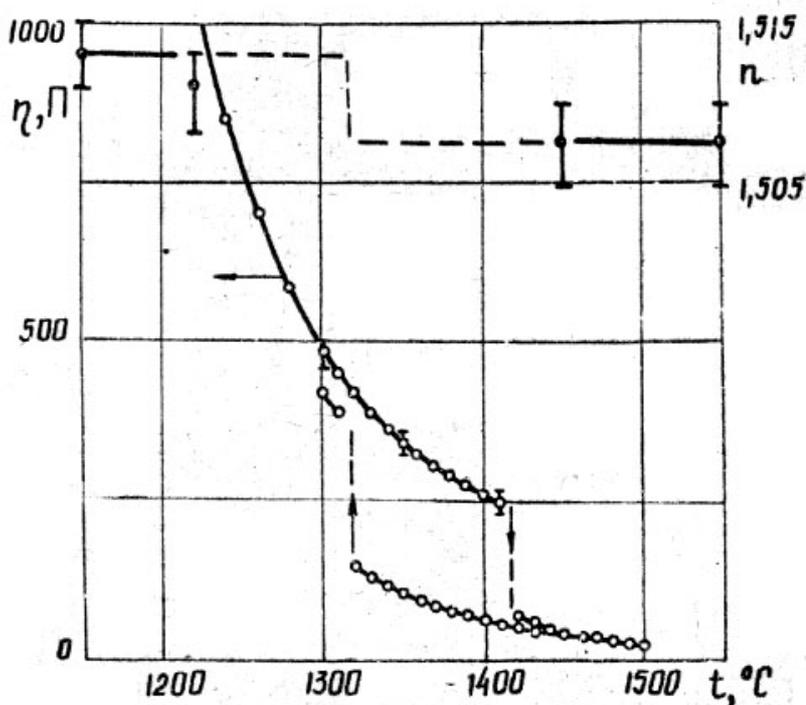


Рис. 2. Вязкость и показатель преломления $Na_2O \cdot 2SiO_2$

Структурные изменения в расплаве должны, по-видимому, аналогичным образом проявляться и на других свойствах. В связи с этим исследовали показатель преломления (n) закаленных стекол $Na_2O \cdot 2SiO_2$ (рис. 2) и $39.26 Na_2O \cdot 60.74 SiO_2$ (рис. 3). Пробы отбирали из расплава при фиксированных температурах с помощью кварцевой трубки и закаливали путем расплющивания между двумя медными плитами. n определяли иммерсионным методом на микроскопе МИН-8. Из рис. 2 следует, что n до температуры превращения и после отличаются. Более четко аномальный ход n в районе температуры превращения виден для стекла $39.26 Na_2O \cdot 60.74 SiO_2$ (рис. 3), при которой n скачкообразно изменяется в 2 раза.

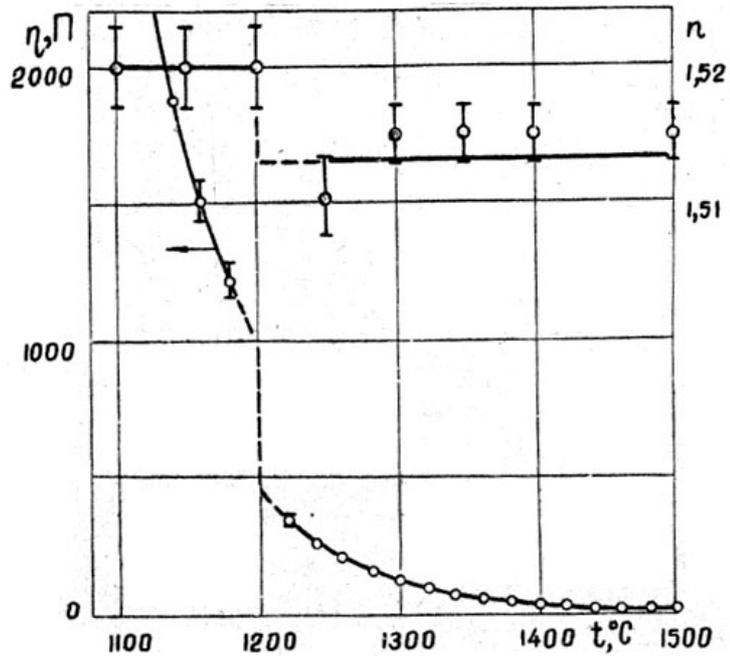


Рис. 3. Вязкость и показатель преломления $39.26 Na_2O \cdot 60.74 SiO_2$

Для расплава $29.35 Na_2O \cdot 70.65 SiO_2$ температура, при которой η изменяется в 2.6 раза, равна $1270^\circ C$, рис. 4. На этом же рисунке представлены данные по плотности [3] близкого по составу стекла. Здесь на наш взгляд, можно говорить о том, что температурная зависимость ρ также претерпевает разрыв при $1250^\circ C$.

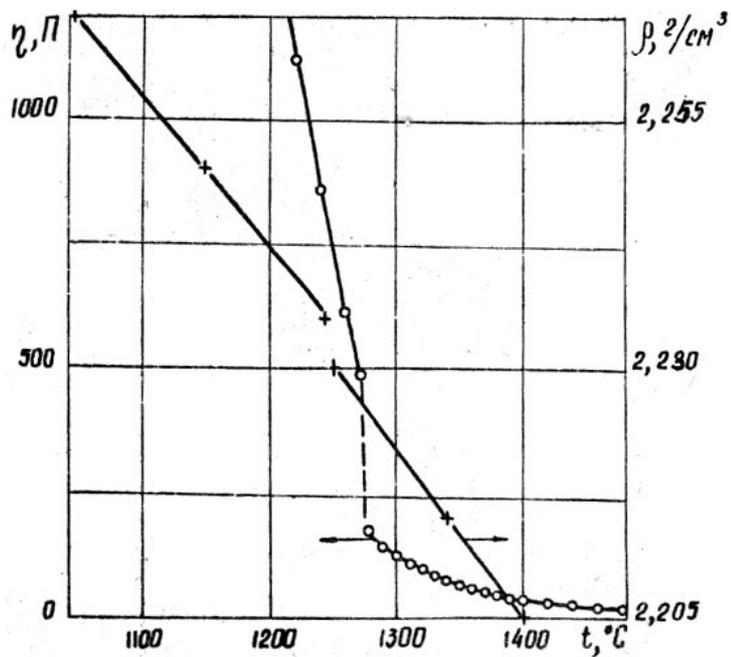


Рис. 4. Вязкость $29.35 Na_2O \cdot 70.65 SiO_2$ и плотность [3] $29.45 Na_2O \cdot 70.55 SiO_2$

Вся совокупность представленного экспериментального материала может быть успешно объяснена в рамках квазиполикристаллической модели явлением кластерного полиморфизма в жидкости, подобно тому, как это допускается в металлических расплавах [4, 5] так как одним из

постулатов которой является то, что время жизни кластеров много больше продолжительности одного цикла термических колебаний атомов. Таким образом, возможно допускать, что наблюдаемые в трех двухкомпонентных расплавах структурные превращения связаны с полиморфным превращением в них кластеров ионного соединения $Na_2O \cdot 2SiO_2$.

Литература

1. Скрыбин В.Г., Новохатский И.А. Журнал физической химии, 1972, 46, №3, 784.
2. Новохатский И.А., Скрыбин В.Г., Белова С.М., Гайдаренко И.А. Журнал физической химии, 1978, 52, №2, 272.
3. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник, Т.1, с. 444, ил. 4.
4. Новохатский И.А., Архаров В.И., Кисунько В.З. Доклады АН СССР, 1973, 208, №2, 334.
5. Кисунько В.З., Новохатский И.А., Архаров В.И., Белов Б.Ф. Известия АН СССР, Металлы, 1975, №2, 176.