

Журнал физической химии, том LII, 2, Москва, 1978, с.272-275.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

И. А. Новохатский, В. Г. Скрябин, С. М. Белова, И. А. Гайдаренко

Для некоторых силикатных расплавов системы $Na_2O - PbO - SiO_2$ (и вообще для ионных жидкостей) обнаружены структурные переходы, проявляющиеся в скачкообразном изменении динамической вязкости и энергий их вязкого течения. Обнаруженные эффекты объяснены в рамках структурно-микронеоднородной (квазиполикристаллической) модели жидкости явлением полиморфного превращения в кластерах (микрोगруппировках с упорядоченной кристаллоподобной упаковкой частиц) соединения $Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$.

При изучении металлических расплавов [1—3] было показано, что структурные превращения в металлических жидкостях проявляются в скачкообразном изменении всех их структурно-чувствительных свойств при температуре превращения. При этом также скачком изменяются и количественные характеристики температурных зависимостей указанных свойств (например, энергии активации процессов вязкого течения расплавов [1, 3]). В работах других авторов наблюдались скачки на политермах различных свойств у расплавленных алюминия [4], олова, свинца, висмута и их сплавов [5], у кремния [6].

Для объяснения механизма структурных превращений в жидкости в [1, 2] впервые высказано предположение о существовании в жидких фазах явления кластерного полиморфизма (явления полиморфных превращений в упорядоченных микрोगруппировках жидкости с кристаллоподобной упаковкой атомов). Возможность проявления кластерного полиморфизма логически следовала из основных положений квазиполикристаллической модели расплавов, предложенной в [7] и экспериментально разрабатываемой в последующих работах применительно как к металлическим [1, 2, 8, 9], так и к ионным расплавам [10—14]. В рамках основных понятий и терминов этой модели находит успешное объяснение экспериментальный материал последующих работ по металлическим расплавам и других авторов (см., например, [15—18]).

Однако до последнего времени оставался неизученным вопрос о существовании структурных превращений в ионных жидкостях. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения о скачкообразном изменении каких-либо свойств ионных расплавов. С другой стороны, экспериментально уже показано [12, 13], что квазиполикристаллическая модель в полной мере приложима для описания тонкой структуры и ионных расплавов. Существование структурных составляющих (с кристаллоподобной и газоподобной структурами) в последних двух

непосредственно следует из опытных данных по изучению спектров ЯМР для PbF_2 и расплавов системы $PbF_2 - PbSiO_3$ [12, 13], а также из данных по аннигиляции позитронов в стекловидном кремнеземе [19]. Последнее обстоятельство свидетельствовало о том, что структурные превращения, связанные с кластерным полиморфизмом, должны наблюдаться и у ионных расплавов. Целенаправленный поиск этого явления позволил нам впервые обнаружить ожидаемый эффект у некоторых расплавов системы $Na_2O - PbO - SiO_2$.

Экспериментальная часть

В качестве измеряемого структурно-чувствительного свойства в данной работе выбрана динамическая вязкость η . Сдвиговая вязкость вообще, а применительно к силикатным расплавам в особенности, является исключительно чувствительной к структурным изменениям в жидкости, происходящим в ней при изменении температуры. Использовали резонансный вибрационный вискозиметр, описанный ранее [20]. Измерения вязкости проводили с применением платиновых тигля и шпинделя вискозиметра в проточной атмосфере кислорода (для подавления процессов термической диссоциации Na_2O и PbO). Температуру расплава измеряли (погрешность $\pm 5^\circ$) с помощью $Pt - Pt/Rh$ (5 %) -термопары, обнаженный конец которой погружался непосредственно в расплав на глубину 5—8 мм.

Расплавы готовили из химически чистых окислов, содержание которых варьировалось в следующих пределах (мол%): 0-50% Na_2O , 0-50% PbO , 50-70% SiO_2 . Исследуемые расплавы вначале опыта нагревали до 1200-1300° С и выдерживали при этой температуре ~1 час для достижения расплавом равновесной структуры. Затем расплавы медленно (со скоростью 3-5 град/мин) охлаждались до температур, близких к температурам их ликвидуса, после чего вновь нагревались в том же темпе при непрерывном измерении вязкости как в прямом, так и в обратном ходе опыта. При такой организации опыта значения η для прямого и обратного хода для одинаковых температур различались не более чем на 3%. Общая погрешность в измерении η оценивалась в 3—5%.

Обсуждение результатов

Для большинства исследованных расплавов (около двадцати составов) температурные зависимости вязкости имели вид непрерывных кривых, типичных для такого рода жидкостей. Для пяти же расплавов, составы которых приведены в таблице, политермы вязкости имели разрывы при температурах, зависящих от состава расплава (см. таблицу).

Составы исследованных расплавов, температуры структурных превращений

в них $t_{превр.}$ значения динамической вязкости и энергий активации

вязкого течения до (η_1, E_1) и после (η_2, E_2) структурного превращения

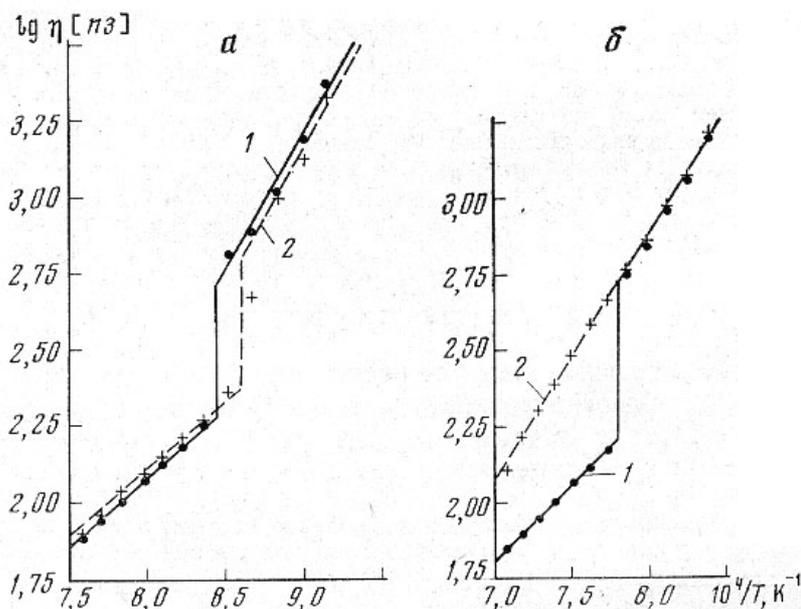
в ходе прямого опыта

Номер	Составы расплавов,			$t_{превр.}$, °C	η_1	η_2	η_2/η_1	E_1	E_2	E_2/E_1
	мол. %									
	SiO_2	PbO	Na_2O							
1	64	27	9	910±30	214	724	3,4	20,4	41,1	2,0
2	64	25	11	1010±30	158	512	3,2	22,8	35,8	1,6
3	64	20	16	930±30	148	512	3,5	20,8	35,6	1,7
4	60	20	20	840±30	308	512	1,7	22,5	60,2	2,7
5	65	15	20	1030±30	95	493	4,9	23,3	32,9	1,4

Минимальной (840° C) эта температура оказалась у состава 4, максимальной (1030° C) — у состава 5. У всех исследованных расплавов скачкообразное изменение вязкости происходило в сравнительно узком (~30°С) интервале температур. Поэтому значения η_1 и η_2 , определяемые величину скачка вязкости при структурном превращении, получены экстраполяцией опытных зависимостей $\lg \eta - (1/T)$ до средней температуры этого интервала ($t_{превр.}$).

Указанные разрывы воспроизводимо наблюдались для всех расплавов при прямом ходе опыта (при охлаждении), а для составов 1 и 4 — и при обратном (нагревании). На рисунке приведены типичные температурные изменения $\lg \eta$ для расплавов обеих групп. Последнее обстоятельство свидетельствует, по-видимому, о том, что расплавы составов 2, 3 к 5 склонны к образованию метастабильных структур выше температур, отвечающих структурным превращениям в них. Поскольку образование метастабильных структур чаще всего обусловлено сравнительно высокими значениями времен релаксации структуры в жидкости, возможно, в рассматриваемых силикатных расплавах скорости формирования равновесных структур при охлаждении значительно превышают таковые при их нагревании. Склонность составов 2, 3 и 5 к сохранению метастабильных структур при охлаждении может быть следствием и низких энергетических эффектов наблюдаемых в них в равновесных условиях структурных превращений. Из опытных данных, представленных в таблице и на рисунке, следует также, что при температурах скачкообразного изменения η расплавов скачком изменяются и величины энергий активации вязкого течения их. При этом отношения η_1/η_2 и E_1/E_2 при температурах структурных превращений изменяются соответственно в пределах 1,7—4,9 и 1,4—2,7. Такие

значительные скачкообразные изменения количественных характеристик процессов вязкого течения в исследованных силикатных расплавах, несомненно, являются следствием значительных скачкообразных структурных изменений в них при соответствующих температурах.



Температурная зависимость динамической вязкости для расплава составов 1 (а) и 2 (б) в прямом (1) и обратном (2) опытах

Экспериментальный материал, полученный в данной работе, можно объяснить в рамках квазиполикристаллической модели явлением кластерного полиморфизма в жидкости, подобно тому как это допускается в металлических расплавах [1—3].

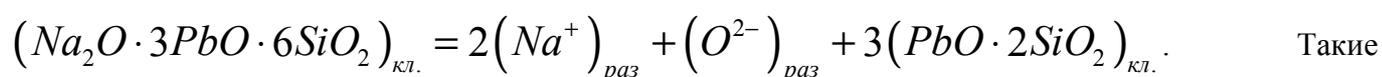
Указанная модель представляет собой один из вариантов дальнейшего развития идей сиботаксической модели, предложенной в [21]. Однако неявно заданное в сиботаксической теории [22] предположение об относительно малой продолжительности жизни упорядоченных по структуре микрообластей ($\tau \approx h/kT$) в рамках квазиполикристаллической теории заменено новым постулатом. Согласно последнему, продолжительность жизни упорядоченных микрообластей расплава (кластеров) много больше продолжительности одного цикла термических колебаний атомов в нем ($\tau \geq h/kT$), а следовательно, и продолжительности элементарных актов диффузии, вязкого течения, теплопроводности и других процессов, определяющих динамические свойства жидкости. Кроме того, в квазиполикристаллической модели в отличие от сиботаксической межкластерная зона с хаотическим расположением атомов рассматривается как отдельная структурная составляющая жидкости. Полагается далее, что как кластеры (с кристаллоподобной упаковкой частиц), так и разупорядоченная зона (с газоподобной структурой) при температурах ниже температуры полного разупорядочения расплава $T_{раз}$ являются

метастабильными микрообразованиями, непрерывно локально перерождающимися друг в друга благодаря флуктуациям энергии.

Из основных положений квазиполикристаллической модели вытекает ряд важных следствий. Одним из них является возможность существования в жидкостях явления кластерного полиморфизма. Это явление должно проявляться в скачкообразном изменении всех свойств жидкости и характера их температурных зависимостей при температурах, отвечающих указанным превращениям.

Согласно диаграмме фазовых равновесий системы $Na_2O - PbO - SiO_2$ [23], исследованные нами составы 1, 2, 3 и 5 лежат внутри треугольника, ограниченного SiO_2 и двумя конгруэнтно плавящимися соединениями $Na_2O \cdot 2SiO_2$ и $Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$. Это дает основание допускать одновременное существование в этих расплавах кластеров этих трех соединений. Аналогичным образом возможно допускать в расплаве 4 существование кластеров соединений $Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$ и $Na_2O \cdot SiO_2$. Общим для всех исследованных составов, таким образом, являются кластеры $Na_2O \cdot 2SiO_2$ и $Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$. С другой стороны, расплавы частной системы $Na_2O \cdot SiO_2 - Na_2O \cdot 2SiO_2$, содержащие кластеры $Na_2O \cdot 2SiO_2$, не обнаруживают скачкообразного изменения вязкости от температур ликвидуса до $T_{раз.}$. Из этого следует, что кластеры соединения $Na_2O \cdot 2SiO_2$ (как впрочем и кластеры $Na_2O \cdot SiO_2$) не склонны к полиморфным превращениям в силикатных расплавах. В связи с этим можно допустить, что наблюдаемые в расплавах 1—5 структурные превращения связаны с полиморфным превращением в них кластеров ионного соединения $Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$. Такое предположение хорошо согласуется и с тем обстоятельством, что из двух конгруэнтно плавящихся тройных соединений, образующихся в исследованной системе, только у соединения $Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$ наблюдается полиморфное превращение (при $510^\circ C$) в твердой фазе [23].

Менее вероятной представляется возможность скачкообразного изменения свойств исследованных силикатных расплавов вследствие процессов термического распада одного из кластеров по реакции, например, типа



процессы, протекающие по типу химических реакций, не могут скачком изменять свойства жидкой фазы: при взаимной растворимости реагентов при изменениях температуры в таких

системах могут наблюдаться лишь смещения равновесий с монотонным изменением состава и структуры жидкости.

Одесский политехнический институт

Поступила 1.III.1976

Донецкий физико-технический институт

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Новохатский, В. И. Архаров, В. З. Кисунько, Докл. АН СССР, 208, 334, 1973.
2. В. З. Кисунько, В. И. Ладьянов, В. И. Архаров, И. А. Новохатский, Физ. мет. и металловед., 36, 529, 1973.
3. В. З. Кисунько, И. А. Новохатский, В. И. Архаров, Б. Ф. Белов, Изв. АН СССР. Металлы, № 2, 176, 1975.
4. F. Lihl, A. Schwaiger, Z. Metallkunde, 58, 777, 1967.
5. Е. С. Филиппов, А. К. Нестеренко, Изв. вузов. Черная металлургия, № 1, 119, 1974.
6. В. М. Туровский, И. И. Иванова, Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 10, 2А. Q8, 1974.
7. В. И. Архаров, И. А. Новохатский, Докл. АН СССР, 185, 1069, 1969.
8. И. А. Новохатский, В. И. Архаров, Докл. АН СССР, 201, 905, 1971.
9. И. А. Новохатский, В. И. Ладьянов, В. И. Архаров, В. П. Велюханов, Докл. АН СССР, 211, 814, 1973.
10. В. И. Архаров, В. Г. Скрябин, И. А. Новохатский, Г. С. Ершов, Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 12, № 9, 1971. 275
11. В. Г. Скрябин, И. А. Новохатский, Е. Д. Котельникова, Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 10, 956, 1974.
12. В. К. Прокопенко, И. А. Новохатский, В. И. Архаров, Физика тв. тела, 16, 583, 1974.
13. И. А. Новохатский, В. К. Прокопенко, В. И. Архаров, Фиалка тв. тела, 17, № 5, 1520, 1975.
14. В. Г. Скрябин, И. А. Новохатский, Ж. физ. химии, 49, 2759, 1975.
15. Е. С. Левин, П. В. Гельд, В. П. Якубчик, Изв. АН СССР. Металлы, № 5, 80, 1971.
16. Н. А. Ватолин, 9. А. Пастухов, Э. М. Керн, Докл. АН СССР, 217, 127, 1974.
17. И. В. Гаверилов, Г. С. Ершов, Изв. АН СССР, Металлы, № 2, 72, 1974.
18. Е. С. Филиппов, Изв. вузов. Черная металлургия, № 11, 126, 1974.
19. Р. Белл, Р. Грэм, В сб. Аннигиляция позитронов в твердых телах, Изд-во иностр. лит., М., 1960, стр. 167.
20. В. Г. Скрябин, И. А. Новохатский, Ж. физ. химии, 46, 784, 1972.
21. G. W. Stewart, Rev. Modern Physics, 2, 116, 1934.
22. Н. Ашкрофт, Успехи физ. наук, 101, 519, 1970.
23. К. А. Кракау, Е. Я. Мухин, М. С. Генрих, В сб. Физико-химические свойства тройной системы окись натрия — окись свинца — кремнезем, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 15.