

О вязкости расплавов окислов в модели Доремуса

М. И. Ожован¹⁾

Sir Robert Hadfield Building, Sheffield, S1 3JD, UK

Поступила в редакцию 18 ноября 2003 г.

После переработки 4 декабря 2003 г.

Показано, что предложенная недавно Доремусом (R. H. Doremus) модель вязкости расплавов окислов ведет к правильной двухэкспоненциальной зависимости вязкости, наблюдаемой в экспериментах. В пределах низких или высоких температур зависимость вязкости от температуры носит аррениусовский характер. При низких температурах энергия активации вязкости высокая и равна сумме энтальпий образования и движения дефектов, в то время как при высоких температурах энергия активации низкая и равна энтальпии движения дефектов. Температура перехода вязкости от высокого значения энергии активации к низкому определяется энтальпией и энтропией образования дефектов и не связана с конфигурационными изменениями.

PACS: 66.20.+d, 66.30.Lw, 82.60.Cx

Природа вязкого течения в расплавах окислов имеет отношение не только к технологическим процессам, например варки стекол, но и к изменениям в глубинах Земли, например течению магмы и передвижению континентов, а также безопасности захоронения ядерных отходов и структуре эмульсий [1–6]. Однако температурная зависимость вязкости расплавов окислов остается не до конца понятой. Вязкость расплавов окислов имеет активационный или аррениусовский характер, однако энергия активации остается постоянной только в пределах низких или высоких температур. С повышением температуры энергия активации вязкости уменьшается, причем изменения происходят как раз в наиболее интересном для технологических целей интервале температур. Для описания вязкости расплавов окислов в этой области наиболее популярной стала формула Вогеля—Таммана—Фалчера, эмпирически описывающая изменение энергии активации с температурой и содержащая три подбираемых на основе экспериментальных данных параметра [1, 2]. Однако эта формула, хотя и подобрана, чтобы описывать экспериментальные данные, во-первых, не обеспечивает правильного асимптотического поведения вязкости и, во-вторых, содержит нефизические параметры, изменяющиеся от расплава к расплаву непредсказуемо и необъяснимо.

Недавно Доремус критически проанализировал существующие модели вязкости окислов, показав, что ни один из существующих теоретических подходов не дает удовлетворительного объяснения температурного поведения вязкости [7]. Несмотря на обши-

рае работ в этой области, прогресса немного. Наиболее популярные сейчас подходы эксплуатируют поведение энтропии расплавов с температурой, однако эти модели не дают правильных асимптотических значений вязкости. Кроме того, вязкость в отличие от энтропии не имеет никаких скачков вблизи температуры перехода в стеклообразное состояние [7].

Известно, что наиболее точно вязкость расплавов окислов описывается двухэкспоненциальной зависимостью [7, 8]:

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

где T – температура, R – молярная газовая постоянная, A , B , C и D – некоторые эмпирически подбираемые постоянные. Постоянная B в этой эмпирической формуле имеет смысл энергии активации вязкости при высоких температурах, в то время как $(B + D)$ – энергии активации вязкости при низких температурах. Для расплавов окислов $B = 80–300$ кДж/моль для $\log \eta < 3$ и $(B + D) = 400–800$ кДж/моль для $\log \eta > 10$ [8].

Доремус в [7] попытался дать объяснение наблюдаемой эмпирической зависимости (1) на основе модели Мотта о формирующей роли дефектов в структуре расплавов. Однако полученная им зависимость вязкости от температуры содержала только один экспоненциальный член. Для объяснения наблюдаемой зависимости (1) Доремус предположил возможную конденсацию дефектов при высоких температурах с образованием более сложных структур типа дислокаций в кристаллах, облегчающих вязкое течение. Цель настоящей работы – показать, что модель Доремуса на самом деле ведет к двухэкспоненциальной зависи-

¹⁾e-mail: M.Ojovan@sheffield.ac.uk

мости вязкости от температуры (1), наблюдаемой в экспериментах.

Вязкость расплавов связана с коэффициентом диффузии соотношением Стокса–Эйнштейна: $\eta(T) = kT/6\pi rD$, поэтому, следуя Доремусу, мы проследим за температурным поведением коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии посредством дефектов с концентрацией C_d , возникающих на решетке с концентрацией C_0 , равен [9–11]

$$D(T) = f\alpha\lambda^2\nu \left(\frac{C_d}{C_0}\right) \exp\left(\frac{S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{H_m}{RT}\right), \quad (2)$$

где f – фактор корреляции ($f = 1$ для некоррелированных прыжков), α – параметр решетки ($\alpha = 1/6$ для ГЦК решетки), λ – длина прыжка ($\lambda = a\sqrt{3}/4$ в ГЦК решетке с ребром a), ν – частота вибраций, S_m и H_m – энтропия и энтальпия движения дефектов.

Примем во внимание, что, согласно распределению Гиббса, концентрация дефектов, определяющих диффузию, равна:

$$C_d = C_0 \frac{\exp(S_d/R) \exp(-H_d/RT)}{1 + \exp(S_d/R) \exp(-H_d/RT)}, \quad (3)$$

где H_d – энтальпия, S_d – энтропия образования дефектов. Энтропия образования дефектов не ассоциирована с конфигурацией, а является энтропией беспорядка и соотносена к колебаниям решетки [9].

Определим температуру Доремуса T_D из формулы

$$T_D = H_d/(R + S_d). \quad (4)$$

Если $T \ll T_D$, то формула (3) упрощается до выражения, использованного Доремусом в [7] и ведущего к одноэкспоненциальной формуле вязкости. Таким образом, Доремус получил в работе [7] асимптотическую формулу вязкости на низких температурах, которая имеет высокое значение энергии активации. Формула вязкости в этом пределе соответствует случаю малой концентрации дефектов.

Подставляя выражение (3) в (2) и используя соотношение Стокса–Эйнштейна, мы получаем формулу вязкости в модели Доремуса, верную при всех температурах:

$$\eta(T) = \frac{kT}{6\pi rD_0} \exp\left(-\frac{S_m}{R}\right) \times \exp\left(\frac{H_m}{RT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{S_d}{R}\right) \exp\left(\frac{H_d}{RT}\right)\right], \quad (5)$$

где $D_0 = f\alpha\lambda^2\nu$. Сравнивая (5) и (1), мы получаем следующие выражения для коэффициентов A , B , C и D в эмпирической формуле (1):

$$A = \frac{kT}{6\pi rD_0} \exp\left(-\frac{S_m}{R}\right), \quad B = H_m,$$

$$C = \exp\left(-\frac{S_d}{R}\right) \quad D = H_d. \quad (6)$$

Формула (5) может быть упрощена в пределах низких и высоких температур. При $T \ll T_D$ из (5) мы получаем одноэкспоненциальную формулу вязкости, выведенную Доремусом, причем в этом пределе энергия активации вязкости высокая и равна $(H_m + H_d)$. В пределе $T \gg T_D$ из (5) следует также одноэкспоненциальная формула вязкости, но уже с низкой энергией активации, равной H_m . Вязкость расплавов окислов во всем температурном интервале определяется согласно (5). Именно T_D определяет область перехода вязкости от одной энергии активации к другой. Таким образом, модель вязкости Доремуса в точности приводит к эмпирическому выражению для зависимости вязкости от температуры (1), правильно описывающему эксперимент.

Двухэкспоненциальная формула вязкости, как мы видим, вытекает из модели Доремуса без учета агрегации дефектов в линейные структуры. Тем не менее, предположение о конденсации дефектов в расплаве нельзя полностью исключить. Более того, конденсация возбуждений с образованием конденсированных возбужденных состояний известна давно и интенсивно изучается в последнее время [12–15]. Линейные структуры из дефектов могут способствовать вязкому течению расплавов, подобно тому, как это происходит в кристаллических веществах при образовании дислокаций. Действительно, при высоких температурах концентрация дефектов в расплаве растет, так что вероятность образования кластерных структур из нескольких элементарных дефектов также растет. Однако с ростом температуры устойчивость таких образований не может возрасти, так что рост температуры расплава не может приводить к монотонному росту концентрации линейных структур. В связи с этим учет конденсации дефектов требует более детального рассмотрения.

Из (5) и (6) видно, что температурная зависимость вязкости расплавов определяется энтальпией и энтропией образования и движения дефектов, способствующих вязкому течению. В зависимости от природы расплава, в качестве дефектов могут выступать различные структуры, например, в силикатных расплавах это немостиковые кислороды или молекулы SiO [7]. Используя (5) и (6), из экспериментальных данных по температурной зависимости вязкости можно найти основные термодинамические параметры дефектов: H_d , S_d , H_m и S_m . Заметим также, что модель Доремуса объясняет непрерывность вязкости стекол в отличие от вязкости кристаллических веществ вблизи температуры плавления. При плав-

лении кристаллических веществ свободная энергия Гиббса движения дефектов $G_m = H_m - TS_m$ скачкообразно уменьшается, что проявляется в скачкообразном уменьшении вязкости. В противоположность этому, при расплавлении стекол скачкообразных изменений в G_m нет, что и объясняет непрерывность вязкости согласно (5).

Автор благодарит Р. Доремуса (R. H. Doremus) и У. Ли (W. E. Lee) за ценные замечания и поддержку работы.

1. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Ленинград: Наука, 1975.
2. А. А. Аппен, *Химия стекла*, Ленинград: Химия, 1974.
3. A. V. Byalko, *Nuclear waste disposal: geophysical safety*, CRC Press, London, 1994.
4. L. Vocaldo and D. Dobson, *Phil. Trans. R. Soc. London*

A357, 3335 (1999).

5. A. Sipp, Y. Bottinga, and P. Richet, *J. Non-Cryst. Solids* **288**, 166 (2001).
6. М. И. Ожован, *ЖЭТФ* **104**, 4021 (1993).
7. R. H. Doremus, *J. Appl. Physics* **92**, 7619 (2002).
8. M. B. Volf, *Mathematical approach to glass*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
9. S. Mrowec, *Defects and diffusion in solids*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.
10. P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 289 (1989).
11. F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht et al., *Rev. Mod. Phys.* **75**, 237 (2003).
12. Э. А. Манькин, М. И. Ожован, П. П. Полуэктов, *ЖЭТФ* **102**, 804 (1992).
13. Г. Э. Норман, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 13 (2001).
14. L. Holmlid, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13469 (2002).
15. E. A. Manykin, *Laser Physics* **12**, 435 (2002).