

01;03;05

Сдвиговая вязкость в бинарной системе, имеющей спинодаль

© Е.В. Калашников, А.Г. Амброк

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 15 июня 1998 г.

Анализируется температурно-концентрационная зависимость вязкости бинарной жидкости, контактирующей с твердой стенкой. Область контакта "жидкость-стенка" рассматривается в рамках многослойной модели Оно и Кондо. Показано, что в температурно-концентрационной области, ограниченной спинодалью, вязкость резко возрастает.

1. Одной из величин, связанных с необратимыми явлениями и, в частности, с явлениями диссипации энергии, является вязкость. Диссипация энергии сопровождается различного рода внутренними движениями в системе, а также процессы, связанные с возникновением и развитием в ней структур. В этом отношении вязкость не может рассматриваться вне зависимости от внутреннего строения системы. Структура определяет вязкость системы, а вязкость — развитие в ней структуры. Особенно ярко эта взаимосвязь проявляется в сильно коррелированных системах. (Для определенности ниже будем говорить о бинарной жидкости, состоящей из атомов двух типов A и B). В критических явлениях, при приближении к критической температуре "сверху", как известно, корреляционная длина растет. При этом вязкость также возрастает [1,2]. Однако вычисление вязкости в системах вблизи критических температур основано на флуктуационной теории, применимость которой контролируется соотношением Гинзбурга [3]:

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle \ll x_0^2, \quad (1)$$

где x — параметр порядка — концентрация компонента B в бинарной системе $A-B$. Оно утверждает, что отклонение флуктуирующей величины x должно быть очень мало по сравнению со средним значением x этой величины. В таком случае выражение для вязкости η сводится к

хорошо известному соотношению Эйнштейна–Стокса [1,2]:

$$\eta = T/(6RD\pi), \quad (2)$$

связывающему вязкость с диффузией (T — абсолютная температура, R — корреляционная длина, D — коэффициент взаимной диффузии). Однако в ряде случаев, условие (1) нарушается и соотношение (2) не выполняется [4]. Нарушаются такие условия при наличии в системе спинодали [5], в границах которой система оказывается неустойчивой. Действительно, коэффициент диффузии D , в общем случае, может быть выражен через вторую производную от термодинамического потенциала G по концентрации [6,7]:

$$D \sim \partial^2 G / \partial x^2. \quad (3)$$

Под спинодалью $D < 0$. Это в соответствии с (2) приводит к отрицательным значениям вязкости, что оказывается лишенным физического смысла [8]. Соотношение (1) не определяет температурно-концентрационных границ, в пределах которых реализуется условие малости флуктуаций. А рассмотрение вязкости в условиях сильной неустойчивости, каковыми являются условия попадания системы под спинодаль, требуют иных подходов, позволяющих анализировать поведение вязкости независимо от диффузии.

На наш взгляд, возможен подход, основанный на законе Ньютона [8]. Согласно ему, между слоями жидкости, движущимися с разными скоростями, возникают силы вязкого трения ΔF . Эти силы пропорциональны разности скоростей ($V_2 - V_1$) и обратно пропорциональны расстоянию между слоями ($n_2 - n_1$). В таком случае вязкость η можно рассматривать как реакцию системы на внешнее возмущение ΔF :

$$\eta = \Delta(n_2 - n_1)/(V_2 - V_1)\Delta f, \quad (4)$$

здесь (Δf) — площадь соприкосновения слоев.

2. Сам вид соотношения (4) подсказывает модель (рис. 1), в рамках которой вязкость η как функция температуры и состава может быть проанализирована. Это модель моноатомных слоев Оно и Кондо [9], используемая для анализа особенностей формирования границы раздела [5]. Пусть бинарная жидкость, находящаяся в покое, ограничена твердой плоской стенкой. Тогда область жидкости, прилегающую к

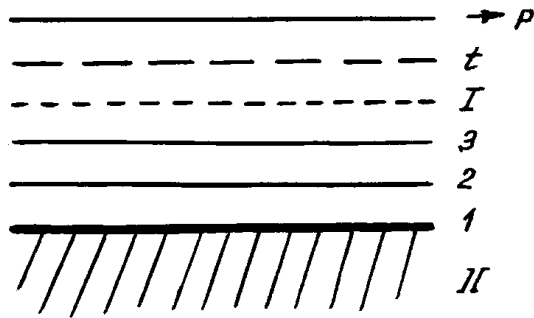


Рис. 1. Модель контакта жидкого раствора и стенки: *I* — жидкость; *II* — стенка. Граничный слой жидкости разбит на t моноатомных слоев; слой при $t = 1$ соприкасается со стенкой.

стенке, разобьем на слои так, чтобы в каждом таком моноатомном слое атомы компонентов *A* и *B* распределялись хаотически. В зависимости от величины энергии межатомного взаимодействия и его отношения к температуре число моноатомных слоев, заполняющих область жидкости, образует переходную зону [5]. Она описывается зависимостью концентрации атомов компонента *B* в t -м слое от концентрации атомов того же компонента в объеме (или средней концентрации) [5]. В $(t + 1)$ -м слое концентрация совпадает с объемной. На рис. 2, *a, b* приведены изотермы числа слоев, формирующих переходную зону и γ -энергии "межфазного" натяжения между жидкостью и твердой стенкой в зависимости от средней концентрации x . По изотермам γ построены спинопаль и бинопаль. Эти кривые разграничивают термодинамические состояния однородного жидкого раствора на устойчивые, метастабильные и неустойчивые (лабильные). Будем сдвигать жидкость (рис. 1) с одним и тем же импульсом $p = \Delta F / (V \Delta f)$ для каждого среднего состава и температуры. Тогда выражение, позволяющее рассчитать вязкость системы при условии, что скорость V_1 первого слоя ($t = 1$), прилегающего к стенке, равна нулю, запишется в виде

$$\eta = (n_t - n_1)p. \quad (5)$$

На рис. 2, *d* приведены температурно-концентрационные зависимости вязкости (3), рассчитанной по температурно-концентрационным

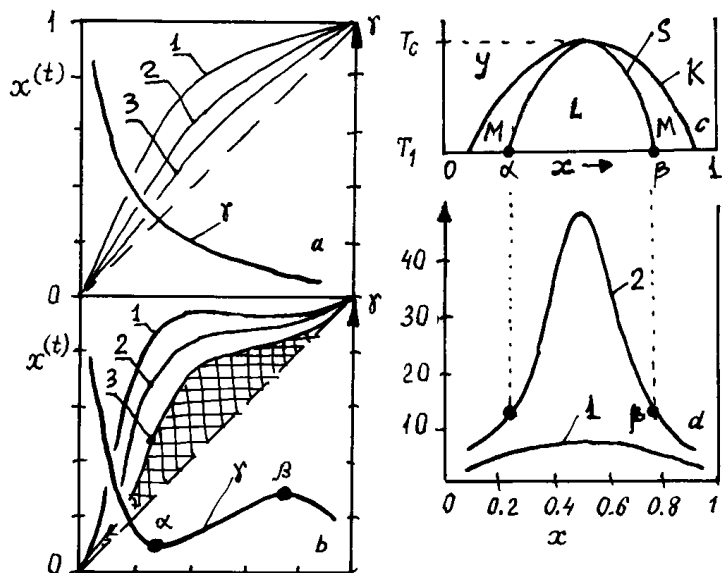


Рис. 2. Распределение концентрации $x^{(t)}$ компонента B по моноатомным слоям t , поверхностное натяжение γ и вязкость η в зависимости от концентрации x того же компонента в объеме системы для разных температур (γ и η приведены в условных единицах): a — $T > T_c$; b — $T < T_c$. Концентрации приведены в атомных долях; номера моноатомных слоев t обозначены цифрами: $t = 1, 2, 3, \dots$; заштрихованная часть рисунка соответствует резкому возрастанию числа моноатомных, формирующих переходную область, которая при $T < T_c$ охватывает всю систему. c — границы различной термодинамической устойчивости системы; K — купол распада (бинодаль); S — спиноподаль; $У, М, Л$ — устойчивые, метастабильные, лабильные состояния однородного распределения компонентов; d — концентрационная зависимость вязкости η : кривая 1 — при $T > T_c$, кривая 2 — при $T < T_c$. Точки α и β соответствуют спиноподали при $T < T_c$.

зависимостям чисел моноатомных слоев, формирующих переходную зону (рис. 2, a, b). Из сопоставления зависимостей рис. 2 следует, что в температурно-концентрационной области, захваченной спиноподалью, вязкость резко возрастает, приблизительно на порядок. В этой обла-

сти система оказывается сильно коррелированной [10]. Возникающая концентрационная неоднородность охватывает всю систему сразу, не образуя границ раздела. При этом не возникают не только границы раздела, которые бы соответствовали равновесному сосуществованию растворов, описываемому бинадалью, но и нарушается граница раздела между стенкой и жидкостью. Запрет на образование границ раздела следует из характерного вида ван-дер-ваальсовой зависимости γ (рис. 2) при температурах ниже критической T_c (под спинадалью, $\partial\gamma/\partial x > 0$). Возросшая вязкость при этом препятствует выходу системы из-под спинодали, оставляя систему сильно коррелированной, без границ раздела и неоднородной. Если же система оказывается в области метастабильных или устойчивых состояний, то корреляционная длина мала [10]. Вязкость при этом вполне подчиняется соотношению Эйнштейна–Стокса [4,6]. В этих условиях существует ”хорошая” граница раздела ”бинарная жидкость–стенка”. Это означает, что $\partial\gamma/\partial x < 0$ и для каждого состава x первый слой ($t = 1$) зацеплен за стенку и $V_1 = 0$. В области метастабильных состояний, помимо этой границы раздела, возможно возникновение границ раздела между растворами, равновесие между которыми описывается бинадалью.

3. Наличие в системе температурно-концентрационных областей различной термодинамической устойчивости оказывается чрезвычайно существенным в явлениях структурообразования. В частности, сильное увеличение вязкости в рамках, ограниченных спинадалью, является важным критерием для стеклообразующих систем [11]. Наличие спинодали ведет к сильной концентрационной неоднородности, а рост вязкости предотвращает образование поверхностей раздела, связанных с расслоением и кристаллизацией. Проведенное рассмотрение вязкости не ограничивается только системой ”бинарный жидкий раствор–стенка”. Такая модель применима для многокомпонентной и однокомпонентной системы, рассматриваемой в ”дырочном” приближении [9]. Последнее предполагает применимость модели к системе ”насыщенный пар–подложка”.

Первый из авторов пользовался частичной поддержкой РФФИ (код 96–03–32396) и гранта Интеграция (№ 589, головная организация ИПМаш РАН), второй — поддержкой РФФИ (код 98–03–32791).

Список литературы

- [1] *Fixman M.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 2. P. 310–318.
- [2] *Kawasaki K., Tanaka M.* // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 90. P. 791–800.
- [3] *Binder K.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. N 1. P. 341–349.
- [4] *Тверьянович Ю.С., Калашиников Е.В., Ильченко О.В., Амброк А.Г.* // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. В. 3. С. 291–298.
- [5] *Амброк А.Г., Калашиников Е.В.* // Расплавы. 1997. В. 4. С. 41–50.
- [6] *Калашиников Е.В., Амброк А.Г.* // Расплавы. 1996. В. 5. С. 13–15.
- [7] *Марч Н., Тоси М.* Движение атомов жидкости. М.: Металлургия, 1980. 296 с.
- [8] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
- [9] *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963. 291 с.
- [10] *Калашиников Е.В., Амброк А.Г.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 3. С. 84–88.
- [11] *Калашиников Е.В., Тверьянович Ю.С., Ильченко О.В.* // Расплавы. 1996. В. 5. С. 80–84.