

УДК 539.4: 541.64

ОБ ОДНОМ КРИТЕРИИ СТЕКЛОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Д. С. Сандитов

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 01.10.2018 г.

Поступило 29.10.2018 г.

Предлагается условие перехода аморфного вещества из жидкого в стеклообразное состояние, основанное на выключении пускового механизма текучести. Последний сводится к процессу делокализации атома, который в силикатных стёклах представляет собой предельное смещение мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si, связанное с локальной низкоактивационной упругой деформацией кремнекислородной сетки.

Ключевые слова: стеклование, критерий, вязкость, делокализация атома.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524856682-685>

Предполагается, что делокализация атома — предельное смещение атома из равновесного положения — служит необходимым условием реализации элементарного акта вязкого течения, например переключения валентной связи [3].

Без делокализации атома (пускового механизма текучести) невозможно вязкое течение. Поэтому замораживание — выключение процесса делокализации активного атома в области стеклования — приводит к прекращению вязкого течения и к переходу расплава в стеклообразное состояние.

Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решётки, отнесённая к атому, становится равной или меньше энергии делокализации атома: $(i/2)kT \leq \Delta\epsilon_e$, откуда следует условие перехода жидкость—стекло в виде (k — постоянная Больцмана)

$$\Delta\epsilon_e = \frac{i}{2}kT_g, \quad (1)$$

где i — число степеней свободы кинетической единицы, ответственной за стеклование, T_g — температура перехода. Энергия делокализации атома

$$\Delta\epsilon_e = p_i \Delta v_e \quad (2)$$

обусловлена упругой деформацией связей между атомами, и она равна работе по предельному смещению атома, совершаемой против внутреннего давления p_i , образованного за счёт сил межмолекулярного (межмолекулярного) притяжения. Здесь Δv_e — эле-

ментарный флуктуационный объём, необходимый для смещения атома (объём делокализации атома) [1, 2].

У стёкол одного класса в формуле энергии $\Delta\epsilon_e$ (2) величина Δv_e является постоянной $\Delta v_e \equiv \text{const}$ [1, 2] (у неорганических стёкол Δv_e определяется природой мостикового атома). Поэтому в соответствии с равенствами (1) и (2) можно ожидать пропорциональности не только между $\Delta\epsilon_e$ и T_g , но и между внутренним давлением p_i и температурой стеклования T_g . Давление p_i по величине совпадает с пределом текучести σ_y , выше которого наблюдается механическое размягчение стекла [4, 5]. Как видно из рис. 1, у стеклообразных органических полимеров зависимость σ_y от T_g выражается прямой, проходящей через начало координат [5]. Это обстоятельство с учётом $p_i \approx \sigma_y$ и $\Delta v_e = \text{const}$ подтверждает, что у указанных стеклообразных систем энергия $\Delta\epsilon_e$ пропорциональна температуре стеклования T_g , т.е. косвенно подтверждает справедливость для них критерия стеклования (1).

Дальнейшие исследования, однако, показали, что хотя у неорганических стёкол обнаруживается линейная корреляция между $\Delta\epsilon_e$ и T_g , но прямые $\Delta\epsilon_e - T_g$ не проходят через начало координат (в отличие от рис. 1). Остановимся на обсуждении данного вопроса.

Энергия делокализации атома $\Delta\epsilon_e$, определённая независимым способом (R — газовая постоянная):

$$\Delta\epsilon_e = RD \quad (3)$$

для натриево-силикатных стёкол линейно зависит от температуры стеклования T_g (рис. 2). Здесь D — эмпирический параметр уравнения Енкеля [6, 7]

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp \left(\frac{D}{T} \right) \right], \quad (4)$$

Бурятский государственный университет,
Улан-Удэ

Институт физического материаловедения
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Улан-Удэ

E-mail: sanditov@bsu.ru

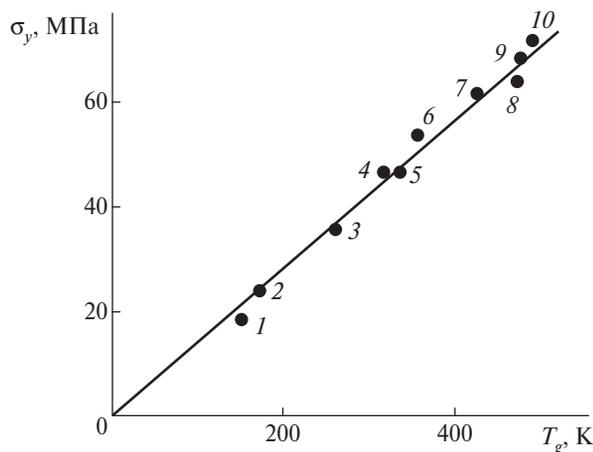


Рис. 1. Корреляция между пределом текучести σ_y и температурой стеклования T_g аморфных полимеров: 1 — политетрафторэтилен, 2 — полиэтилен, 3 — полипропилен, 4 — полиамид, 5 — полиэтилентерефталат, 6 — поливинилхлорид, 7 — поликарбонат, 8 — полиарилатсульфон, 9 — полисульфон, 10 — полиарилат.

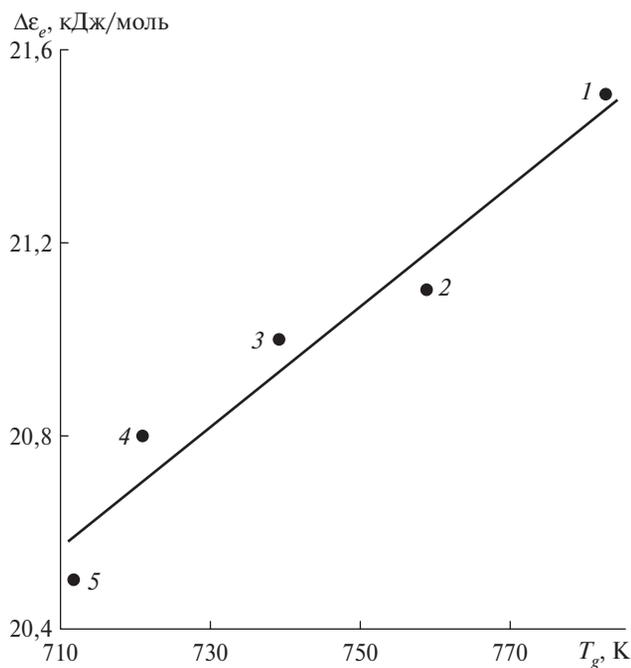


Рис. 2. Корреляция между энергией делокализации атома $\Delta \epsilon_e$ и температурой стеклования T_g натриево-силикатных стёкол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Содержание Na_2O , мол. %: 15 (1); 20 (2); 25 (3); 30 (4); 35 (5).

успешно описывающего температурную зависимость вязкости $\eta(T)$ стеклообразующих жидкостей в широком интервале температур. У сульфатно-фосфатных стёкол $\text{NaPO}_3-\text{MeSO}_4$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [8] между энергией $\Delta \epsilon_e$ и температурой стеклования T_g наблюдается также линейная корреляция (рис. 3). Величина $\Delta \epsilon_e$ рассчитана по формуле

$$\Delta \epsilon_e = Rc, \tag{5}$$

где c — эмпирическая постоянная в уравнении Брэдли—Шишкина [9, 10]

$$\eta = \eta_0 \exp \left[a \exp \left(\frac{c}{T} \right) \right], \tag{6}$$

которое описывает зависимость $\eta(T)$ в области стеклования.

При выводе уравнений вязкости (4) и (6) в рамках модели делокализованных атомов и активационной теории вязкости величины RD и Rc приобретают смысл энергии делокализации атома $\Delta \epsilon_e$ [2, 11]:

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{\Delta F_\infty}{kT} + \frac{\Delta v_e}{v} \left[\exp \left(\frac{\Delta \epsilon_e}{kT} \right) - 1 \right] \right\}, \tag{7}$$

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\left(\frac{v}{\Delta v_e} \right) \exp \left(\frac{\Delta \epsilon_e}{kT} \right) \right]. \tag{8}$$

Здесь $v = V/N$ — объём, приходящийся на один атом, ΔF_∞ — высокотемпературный предел свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих жидкостей.

Как видно из рис. 2 и 3, у рассмотренных двух классов неорганических стёкол прямые $\Delta \epsilon_e - T_g$ не проходят через начало координат, что означает некоторое отклонение критерия стеклования (1) от экспериментальных данных. Этот критерий (1) можно привести в соответствие с экспериментом, если ввести в него эмпирическое слагаемое $\Delta \epsilon_0$:

$$\Delta \epsilon_e = \frac{i}{2} k T_g + \Delta \epsilon_0, \tag{9}$$

физический смысл которого остаётся не совсем ясным и требует в дальнейшем детального исследования. Здесь ограничимся кратким обсуждением одного из возможных вариантов его интерпретации.

При более строгом подходе необходимо учесть, что работа по предельному смещению атома (его делокализации) совершается не только против внутреннего давления p_i , но и против внешнего давления p [1, 2]. Поэтому в критерии стеклования (1) энергию делокализации атома $\Delta \epsilon_e$ (2), вообще говоря, следует заменить энтальпией делокализации атома ΔH_e :

$$\Delta H_e = \frac{i}{2} k T_g, \tag{10}$$

где ΔH_e определяется соотношением [1]

$$\Delta H_e = (p_i + p) \Delta v_e = \Delta \epsilon_e + p \Delta v_e. \tag{11}$$

В этом случае критерий стеклования (10) с учётом (11) преобразуется в равенство (9)

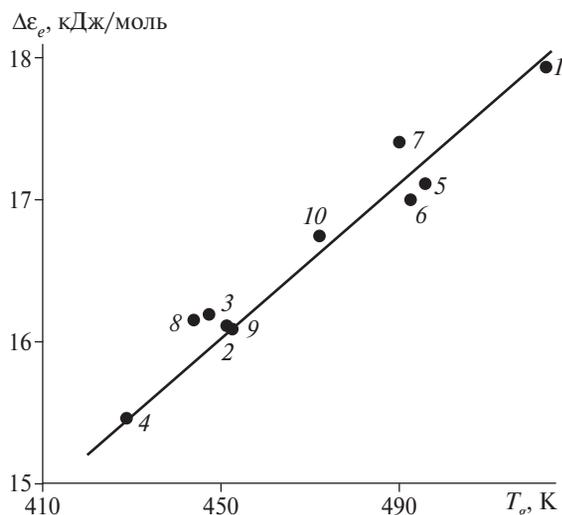


Рис. 3. Корреляция между энергией делокализации атома $\Delta \epsilon_e$ и температурой стеклования T_g сульфатно-фосфатных стёкол $\text{NaPO}_3\text{--MeSO}_4$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) при различных содержаниях окислов [8]: 1 — NaPO_3 ; 2 — 0,9 NaPO_3 — 0,1 Li_2SO_4 ; 3 — 0,8 NaPO_3 — 0,2 Li_2SO_4 ; 4 — 0,7 NaPO_3 — 0,3 Li_2SO_4 ; (5–7) — $\text{NaPO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ и (8–10) — $\text{NaPO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ при аналогичных содержаниях окислов.

$$\Delta \epsilon_e = \frac{i}{2} k T_g - p \Delta v_e \quad (12)$$

и эмпирическое слагаемое $\Delta \epsilon_0$ приобретает смысл работы, совершаемой против внешнего давления в процессе делокализации атома: $\Delta \epsilon_0 = -p \Delta v_e$.

Внутреннее давление жидкостей и твёрдых тел p_i существенно больше обычного атмосферного внешнего давления [4]. При малых внешних давлениях p в сравнении с p_i в равенстве (11) энтальпия ΔH_e приближается к энергии делокализации атома $\Delta \epsilon_e$ и разница между вариантами критерия стеклования (1) и (10) становится незначительной. У ряда стеклообразных систем, например у аморфных полимеров (рис. 1), по-видимому, она практически близка к нулю.

В результате делокализации (тепловых смещений) атомов в жидкостях и аморфных твёрдых телах возникает флуктуационный объём $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, где N_e — число делокализованных атомов. Доля флуктуационного объёма f_g , замороженная при температуре стеклования T_g , слабо зависит от природы стёкол [1, 2]:

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} \approx 0,025\text{--}0,030.$$

У стеклообразных систем одного типа она практически постоянна. Величина f_g определяется по данным о вязкости в области стеклования [1, 2] и входит в формулы модели делокализованных ато-

мов [1], например в формулу для расчёта энергии делокализации атома

$$\Delta \epsilon_e = k T_g \ln \left(\frac{1}{f_g} \right). \quad (13)$$

При размягчении стекла появляются состояния, не характерные для стеклообразных твёрдых тел [12, 13]. Было развито представление о том, что выше T_g в стеклообразующих жидкостях существует возбуждённое состояние, отличающееся от основного состоянием небольшим избытком энергии [13]. Исходя из такого представления, полагаем, что вязкое течение расплавов стёкол выше T_g реализуется за счёт возбуждённых делокализованных атомов с энергией возбуждения $\Delta \epsilon_e$. У щелочно-силикатных стёкол эта энергия, рассчитанная по формуле (13), составляет около [1, 2]

$$\Delta \epsilon_e \approx R T_g \ln \left(\frac{1}{f_g} \right) \approx 20 \text{ кДж/моль}. \quad (14)$$

Расчёт энергии $\Delta \epsilon_e$ по формуле (3) из данных об эмпирической постоянной уравнения вязкости $D = 2500 \text{ К}$ [7] для щелочно-силикатного стекла

$$\Delta \epsilon_e = R D = 21 \text{ кДж/моль}$$

находится в согласии с результатами расчёта по уравнению модели делокализованных атомов (14), которое справедливо не только при температуре стеклования, но и при других температурах, где “работает” уравнение Енкеля (5) [14].

При охлаждении стеклообразующего расплава относительное число делокализованных атомов (N_e/N), ответственных за вязкое течение выше T_g , в интервале стеклования уменьшается до ничтожно малого значения, порядка 3%, что равносильно их замораживанию [1, 2]. При $T = T_g$ замораживается процесс делокализации атома — переход активной частицы из основного состояния в возбуждённое. В процессе размягчения стекла при нагревании размораживается процесс делокализации атома и количество делокализованных атомов возрастает от малых значений в замороженном состоянии до концентрации (N_e/N), соответствующей жидкому состоянию.

Таким образом, развито представление о том, что замораживание процесса делокализации атома (“пускового механизма” текучести) приводит к прекращению вязкого течения и к переходу расплава в стеклообразное состояние. Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решётки, отнесённая к атому, становится равной или меньше энергии (энтальпии) делокализации атома, связанной с упру-

гой деформацией межатомных связей. Отсюда следует определённый критерий стеклования.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 3.5406.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сандитов Д.С.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. В. 1 (7). С. 123–137.
2. *Sanditov D.S., Ojovan M.I.* // Physica B. 2017. V. 523. P. 96–113.
3. *Немилов С.В.* // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662–674.
4. *Сандитов Д.С., Бартенов Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. 259 с.
5. *Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Сандитов Б.Д.* // Деформация и разрушение материалов. 2013. № 3. С. 2–7.
6. *Jenckel E.* // Z. Physik. Chem. 1939. Bd. 184. № 1. S. 309–319.
7. *Meerlender G.* // Rheol. acta. 1967. V. 6. № 4. S. 309–377.
8. *Сандитов Д.С., Мамошин В.Л., Архинов В.Г.* // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 4. С. 593–601.
9. *Bradbury D., Mark M., Kleinschmidt R.V.* // Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 1951. V. 73. № 5. P. 667–676.
10. *Шишкин Н.И.* // Журн. техн. физ. 1956. Т. 26. В. 7. С. 1461–1473.
11. *Сандитов Д.С.* // ДАН. 2013. Т. 451. № 6. С. 650–654.
12. *Немилов С.В.* // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6. № 3. С. 257–268.
13. *Leidecker H.W., Simmons J.H., Litovitz J.H., Macedo P.B.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 5. P. 2028–2031.
14. *Сандитов Д.С., Дармаев М.В., Машанов А.А.* // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 5. С. 25–30.

THE ONE GLASS TRANSITION CRITERION FOR LIQUIDS

D. S. Sanditov

*Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation
Institute of Physical Materials Science of SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin October 1, 2018

Received October 29, 2018

In this communication, a condition based on the deactivation of the trigger mechanism of creep is proposed for the liquid–glass transition of an amorphous substance. This mechanism is confined to the atom delocalization process, which in silicate glasses represents the ultimate displacement of the bridging oxygen atom in the Si–O–Si bridge due to the local low-activation elastic strain of the silicon–oxygen network.

Keywords: glass transition, criterion, viscosity, delocalization of atom.