

На правах рукописи

Мункуева Светлана Бадмаевна

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ  
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ,  
ВКЛЮЧАЮЩЕМ ОБЛАСТЬ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ-СТЕКЛО**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «**Институт физического материаловедения**» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор **Сандитов Дамба Сангадиевич**

**Официальные оппоненты:** **Егранов Александр Васильевич**,  
доктор физико-математических наук,  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
СО РАН (г. Иркутск),  
ведущий научный сотрудник

**Базаров Баир Гармаевич**,  
доктор физико-математических наук, доцент,  
Байкальский институт природопользования  
СО РАН (г. Улан-Удэ),  
ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:** Институт автоматизации и электрометрии СО РАН

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_20\_\_ года в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «**Иркутский государственный университет**» по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_20\_\_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук, доцент

**Б. В. Мангазеев**

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Вязкость стекол является принципиально важным свойством, определяющим специфику стеклообразного состояния. Поэтому описанию и интерпретации своеобразной температурной зависимости вязкости стеклообразующих расплавов посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные работы (значительный вклад внесли Тамман, Дуглас, Эйринг, Френкель, Андраде, Мюллер, Немилов, Мазурин, Филипович, Ферри, Маседо, Литовиц, Дулитл, Энкель, Бартенев, Шишкин и др.) [1-3]. Несмотря на это, данная задача не решена до конца. В частности, остается не совсем ясной причина резкого повышения вязкости жидкости в области ее стеклования. Между тем именно повышенная вязкость, замедляющая процесс кристаллизации, способствует переходу расплава в стеклообразное состояние.

В настоящее время нет общепризнанного представления о природе перехода жидкость-стекло [1-3]. С одной стороны, стеклование жидкости по ряду фундаментальных признаков похоже на фазовый переход второго рода (Гиббс, ДиМарцио, Ожован и др.). С другой стороны, переход аморфного вещества из жидкого в твердое стеклообразное состояние носит ярко выраженный релаксационный характер (Кобеко, Бартенев, Волькенштейн, Тул, Нарайанасвами, Мазурин и др.).

Тематика исследований, касающихся температурной зависимости вязкости стеклообразующих расплавов и перехода жидкость-стекло, относится к актуальным проблемам современной физики конденсированного состояния.

Диссертационная работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Грант №1932-014 «Проблемы молекулярной физики неупорядоченных структур», номер госрегистрации 11412150111), а также она выполнялась в рамках проекта Института физического материаловедения СО РАН «Флуктуационно-релаксационные и теплофизические процессы в нанокристаллических и аморфных системах» и проекта Бурятского госуниверситета «Модель делокализованных атомов и физико-механические свойства неупорядоченных систем» (номер госрегистрации 0121152349).

**Цель и задачи работы.** Диссертация посвящена развитию и применению модели делокализованных атомов к вязкому течению и переходу стекло-жидкость, разработке конфигурационно-активационной модели текучести стеклообразующих расплавов и стекол.

При этом ставились следующие основные **задачи**:

- с привлечением модели делокализованных атомов и активационной теории вязкого течения получить уравнение, описывающее вязкость стеклообразующих жидкостей в широком интервале температуры;
- на основе данного подхода описать и объяснить резкое повышение вязкости стеклообразующих жидкостей в области перехода жидкость-стекло;
- в рамках модели делокализованных атомов разработать критерий перехода стекло-жидкость.

### **Научная новизна работы**

1. Развита количественно идея Р.Л. Мюллера [4] о том, что переключению мостиковой связи (перескоку мостикового атома) «предшествует индукционный период времени низкоактивационного растяжения сетки с изменением углов между локализованными связями».

2. Предложена конфигурационно-активационная модель вязкого течения и получено уравнение, описывающее вязкость стеклообразующих расплавов в широком интервале температуры.

3. Установлено, что энтропия делокализации атома при температуре стеклования является постоянной величиной у стекол различной химической природы, что может служить в качестве критерия перехода жидкость-стекло.

**Практическая значимость работы.** Результаты исследований могут быть использованы при расчетах и прогнозировании ряда важных механических и тепловых свойств стеклообразных материалов. Полученные данные приведены в виде удобных таблиц и графиков, которые могут служить в качестве справочного материала, необходимого для решения как научных, так и практических задач.

Результаты найдут применение в учебном процессе ряда вузов. Они в настоящее время используются, например, в спецкурсах «Физика неупорядоченных систем», «Введение в физику конденсированного состояния» физико-технического факультета Бурятского государственного университета.

### **Защищаемые положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Предлагаемое уравнение конфигурационно-активационной модели текучести удовлетворительно описывает температурную зависимость вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температуры, включающем область перехода жидкость-стекло и область повышенных температур.

2. Энтропия делокализации атома при температуре стеклования является постоянной величиной у стекол различной химической природы, что может служить в качестве критерия перехода стекло-жидкость.

3. Перемещение мостикового атома кислорода (в мостике Si-O-Si) в процессе вязкого течения силикатных стекол состоит из двух этапов. Первый этап представляет собой его смещение, приводящее к локальной деформации кремнекислородной сетки. Второй этап связан с подъемом этого атома на вершину потенциального барьера, что соответствует переключению валентной связи по Немилову-Мюллеру.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались на международном научном семинаре «Физическая химия стекол и стеклообразующих расплавов» (Санкт-Петербург, СПбГУ, 2011), на всероссийской конференции «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», посвященной 100-летию со дня рождения М.В. Волькенштейна и А.А. Тагер (Москва, ИНЭОС РАН, 2012), на XXV сессии Российского акустического общества (Таганрог, ЮФУ, 2012), на Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика»

(Санкт-Петербург, ИХС РАН, 2013), на Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Современное состояние и проблемы естественных наук» (Юрга, ЮТИ при ТПУ, 2014), на III, IV и V всероссийской конференции с международным участием «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, БГУ, 2011, 2012, 2014), на ежегодных научно-практических конференциях преподавателей и сотрудников Бурятского государственного университета (Улан-Удэ, 2012, 2013, 2014, 2015) и Восточно-Сибирского государственного университета технологии и управления (Улан-Удэ, 2012, 2013, 2014, 2015), на научных семинарах Института физического материаловедения СО РАН (2011, 2012, 2013, 2014, 2015), Иркутского государственного университета (2015) и Института автоматики и электрометрии СО РАН (2015).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертаций.

**Достоверность результатов** исследований подтверждается согласием теоретических расчетов с экспериментальными данными, а также соответствием полученных результатов данным других исследователей.

**Личный вклад автора** состоит в участии в постановке цели и задач исследований, в их выполнении, в интерпретации и обобщении полученных результатов. В совместных опубликованных работах автору принадлежит доминирующий вклад.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 38 рисунков, 39 таблиц. Библиография включает 111 наименований. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

### **Основное содержание работы**

**Во Введении** обосновываются актуальность работы, цель и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость.

**В первой главе** рассмотрены существующие подходы к природе вязкого течения стекол и их расплавов в связи с особенностями атомно-молекулярного строения этих систем (активационная теория Френкеля, валентно-конфигурационная теория Немилова [2], свободнообъемная теория, дырочно-активационная модель [5]). Обсуждается строение жидкостей, неорганических стекол, аморфных органических полимеров [3].

**Вторая глава** посвящена развитию конфигурационно-активационной концепции вязкого течения стеклообразующих расплавов с привлечением модели делокализованных атомов [6].

В начале главы дается анализ эмпирических уравнений, описывающих температурную зависимость вязкости стеклообразующих жидкостей (Фогеля-Фульчера-Таммана, Уотертона, Корнелиссена и др.). Из них уравнение Энкеля [8,9] (Jenckel E.) лучше и более точно описывает экспериментальные данные о вязкости неорганических стекол в широком

интервале температуры (включая область стеклования). Поэтому представляет интерес выяснение природы этого уравнения.

**Уравнение вязкости.** При выводе уравнения для температурной зависимости вязкости мы используем представление Немилова о том, что в температурной зависимости вязкости стекол и их расплавов решающую роль играет локальное конфигурационное изменение структуры у кинетической единицы, ответственной за текучесть [2], а также идею Френкеля (1944), Маседо и Литовица (1965) (см. [3]) о том, что молекулярная подвижность в жидкостях определяется вероятностью образования дырки у молекулы и вероятностью ее перескока в эту дырку.

Модифицируя определенным образом эту идею с учетом указанного представления Немилова, примем, что вероятность перехода кинетической единицы  $W$  из одного равновесного положения в другое определяется, во-первых, вероятностью локального конфигурационного изменения структуры у данной кинетической единицы  $W_1$  и, во-вторых, вероятностью  $W_2$  того, что она обладает энергией  $\Delta F_\infty$ , необходимой для ее активированного перехода в новое положение,

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Такой подход назвали конфигурационно-активационной моделью вязкого течения.

При повышенных температурах молекулярная подвижность сводится к вероятности перескока кинетической единицы в одну из «готовых микрообластей структурного изменения», которые, как правило, имеются при повышенных температурах ( $W_1 \cong 1$ ),

$$W_2 = \exp\left(-\frac{\Delta F_\infty}{kT}\right). \quad (1)$$

С понижением температуры, в области стеклования, существенную роль начинает играть вероятность локального изменения структуры  $W_1$ . В этой главе подробно обсуждается это понятие с привлечением модели делокализованных атомов [6].

Под делокализацией атома в аморфной среде подразумевается его смещение из равновесного положения, обусловленное локальной деформацией межатомных связей. В силикатных стеклах и их расплавах процесс делокализации атома сводится к некоторому критическому смещению мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si, связанному с низкоактивационным растяжением кремнекислородной сетки. В результате делокализации атомов возникает флуктуационный объем аморфной системы [6]

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e, \quad (2)$$

где  $N_e$  - число делокализованных атомов,  $\Delta v_e$  - элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома. Молекулярная подвижность, характерная для таких атомов, определяется долей флуктуационного объема  $f = (\Delta V_e/V)$ .

Делокализация атома в стеклообразующих расплавах сопровождается локальной перегруппировкой соседних частиц и отражает локальное конфигурационное изменение структуры. Принимая это во внимание, под величиной  $W_1$  будем понимать вероятность делокализации атома [6]

$$W_1 = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right), \quad (3)$$

где  $v_f = (\Delta V_e / N)$  - средний флуктуационный объем, приходящийся на кинетическую единицу, а объем  $\Delta v_e$  из (2) равен  $\Delta v_e = \Delta V_e / N_e$ , откуда выражение (3) можно представить в виде

$$W_1 = \exp\left(-\frac{N}{N_e}\right). \quad (4)$$

Следуя известной квазирешеточной модели Я. И. Френкеля, предположим, что в решетке аморфной среды имеются основные и возбужденные узлы. Возбуждение атома сводится к процессу его делокализации, при котором в результате локальной деформации решетки соответствующий узел смещается из основного положения. Число таких смещенных возбужденных узлов решетки совпадает с числом делокализованных атомов  $N_e$ . Общее число узлов в решетке, как основных  $N$ , так и возбужденных  $N_e$ , равно  $(N+N_e)$ .

Принимая это во внимание, для составляющей свободной энергии  $\Delta F$ , связанной с наличием дефектов решетки, запишем соотношение

$$\Delta F = N_e \Delta \varepsilon_e - kT \ln \frac{(N + N_e)!}{N! N_e!},$$

где  $\Delta \varepsilon_e$  - энергия делокализации атома. Можно показать, что минимуму  $\Delta F$  соответствует следующее число делокализованных атомов

$$\frac{N_e}{N} = \left[ \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (5)$$

Подставив эту зависимость  $N_e(T)$  в показатель экспоненты (4), имеем

$$W_1 = \exp\left\{-\left[ \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]\right\}. \quad (6)$$

Далее, используя равенства (1) и (6), а также связь между вязкостью и величиной  $W$  в соответствии с теорией Стокса-Эйнштейна:  $\eta \sim 1/W = 1/W_1 W_2$ , получаем окончательно следующее уравнение вязкости как функции температуры

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{\Delta F_\infty}{kT} + \left[ \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]\right\}. \quad (7)$$

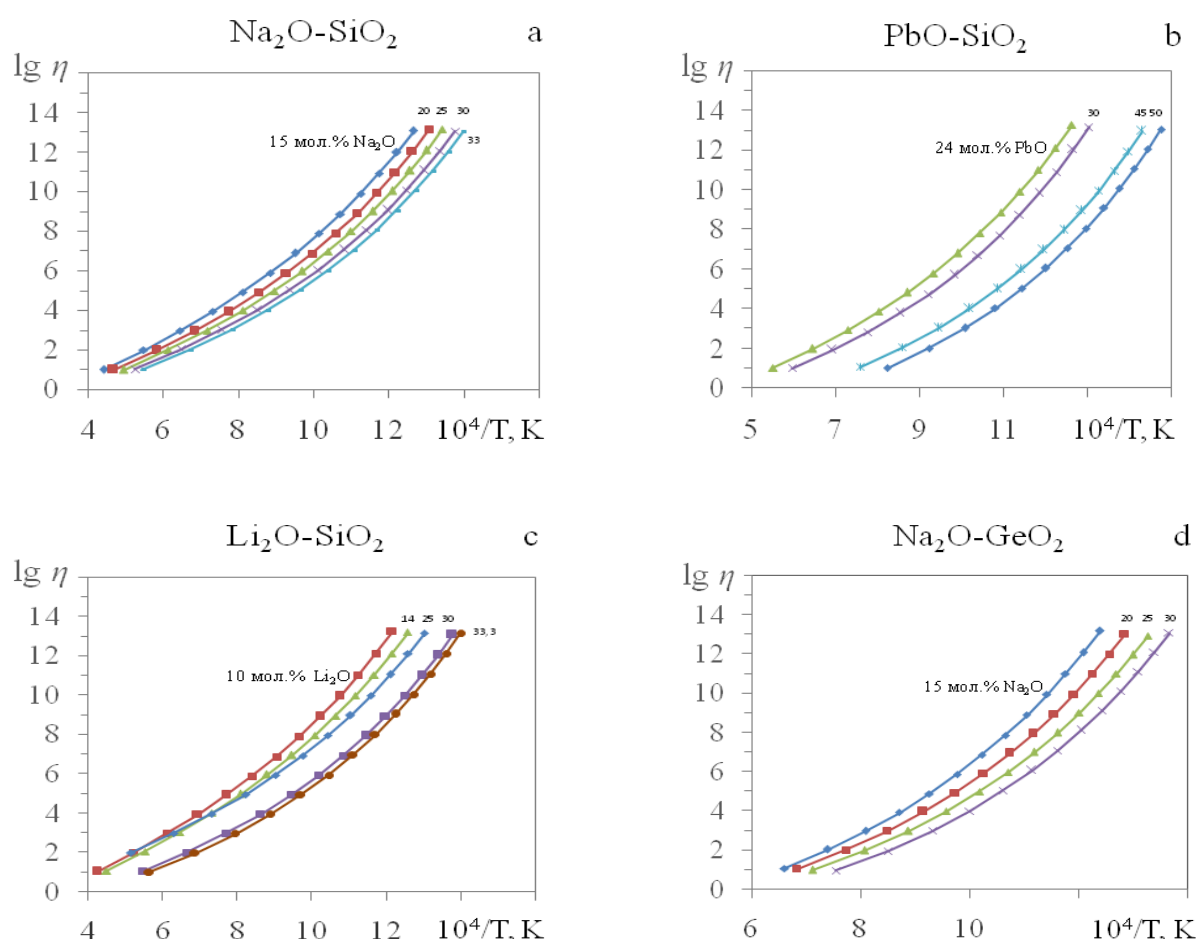
Полагаем, что коэффициент пропорциональности  $\eta_0$  совпадает с предэкспонентой в известном уравнении Эйринга (см. [2])

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{\Delta F_\eta}{kT} \right\}, \quad (8)$$

поскольку независимо от выбранной модели предэкспонента  $\eta_0$  в различных уравнениях вязкости определяется объемом кинетической единицы  $v_\eta$ , преодолевающей потенциальный барьер. По Эйрингу она равна:  $\eta_0 = h/v_\eta$ , где  $h$  – постоянная Планка [2].

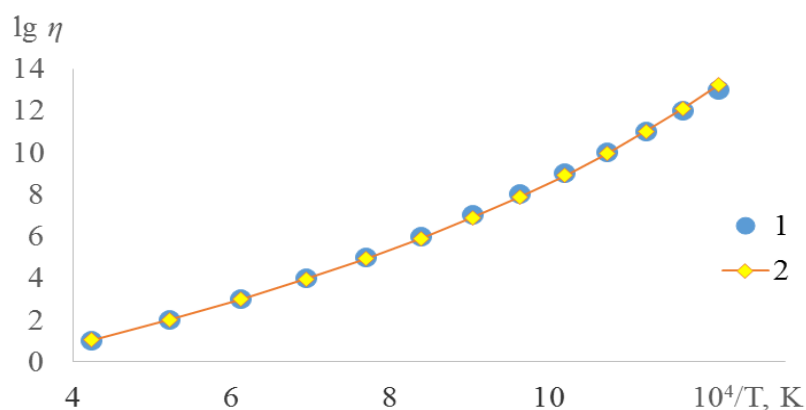
**Сравнение с экспериментом.** В уравнение (7) входят три параметра:  $\eta_0$ ,  $\Delta F_\infty$  и  $\Delta \varepsilon_e$ . Предэкспоненциальный множитель  $\eta_0$ , соответствующий вязкости при повышенных температурах, находится путем экстраполяции (с помощью полинома Лагранжа) кривой вязкости  $\lg \eta - 1/T$  к температуре  $T \rightarrow \infty$  [7]. Зная значение  $\eta_0$ , за счет подгонки оставшихся двух параметров  $\Delta F_\infty$  и  $\Delta \varepsilon_e$  по уравнению (7) можно рассчитать вязкость  $\eta$ .

В качестве объектов исследований выбрали двухкомпонентные силикатные, германатные и боратные стекла. На графиках в координатах  $\lg \eta - 1/T$  точки соответствуют экспериментальным данным, а сплошные кривые – расчету по уравнению (7). Как видно, теоретическая кривая хорошо



**Рис. 1.** Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов в координатах  $\lg \eta - 1/T$ . Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по уравнению (7).

а - натриевосиликатные, б - свинцовосиликатные, с – литиевосиликатные, d – натриевогерманатные стекла.



**Рис. 2.** Сравнение расчета с экспериментом. 1 - экспериментальные данные, 2 - расчет.

**Таблица 1.** Характеристики вязкого течения неорганических стекол  $R_2O-SiO_2$  ( $R = Li, Na, K$ ),  $PbO-SiO_2$ ,  $Na_2O-GeO_2$  и  $Na_2O-B_2O_3$

$R_2O$ , PbO, мол.%	$-\lg \eta_0$ [П]	$\Delta \varepsilon_e$ , кДж моль	$\Delta F_\infty$ , кДж моль	$T_g$ , К	$\Delta F_\eta(T_g)$ , кДж моль	$f_g$	$\Delta \varepsilon_e$ , кДж моль (11)
$Li_2O$	$Li_2O-SiO_2$						
10	2.55	20	127	814	245	0.028	24
14	2.57	20	120	788	237	0.028	23
25	2.41	19	91	738	219	0.028	22
30	2.25	19	78	721	212	0.028	21
33,3	2.23	19	71	708	208	0.028	21
$Na_2O$	$Na_2O-SiO_2$						
15	2.53	19	118	783	235	0.028	23
20	2.35	19	101	759	225	0.028	23
25	2.36	19	94	739	219	0.028	22
30	2.36	19	87	721	214	0.028	21
33	2.26	19	78	712	209	0.028	21
$K_2O$	$K_2O-SiO_2$						
13	2.33	19	121	795	235	0.028	24
15	2.31	19	117	793	232	0.028	24
20	2.14	19	100	759	222	0.025	23
25	2.22	19	90	739	217	0.025	23
PbO	$PbO-SiO_2$						
25	3.15	21	100	785	245	0.027	24
30	2.95	21	79	761	234	0.027	23
45	3.34	20	57	696	218	0.027	21
50	3.33	19	42	674	212	0.027	20
$Na_2O$	$Na_2O-GeO_2$						
15	3.81	22	79	801	259	0.026	24
20	3.21	22	58	773	241	0.027	23
25	3.10	21	49	749	232	0.027	22
30	3.12	21	40	727	225	0.027	22
$Na_2O$	$Na_2O-B_2O_3$						
10	3.45	18	47	618	194	0.026	19
15	3.93	20	44	680	221	0.026	21
20	3.41	21	26	727	229	0.026	22
25	3.77	22	19	735	237	0.026	22
30	4.45	23	3	748	250	0.025	23

ложится на экспериментальные точки (рис. 1, а, b, с, d). В табл. 1 приводятся значения параметров  $\eta_0$ ,  $\Delta F_\infty$  и  $\Delta \varepsilon_e$ , при которых расчет согласуется с экспериментом. Необходимые экспериментальные данные о температурной зависимости вязкости стеклообразующих расплавов  $\eta(T)$  брали из базы данных SciGlass. Расхождение между расчетом и экспериментом не превышает 1-3% (рис. 2).

Таким образом, полученное уравнение вязкости находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

**Сравнение с уравнением Энкеля.** Полученное выражение (7) практически совпадает с уравнением Энкеля [8,9]

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

где эмпирические постоянные  $B$  и  $D$  оказываются связанными с параметрами конфигурационно-активационной модели следующим образом

$$B = \frac{\Delta F_\infty}{R}, \quad (9)$$

$$D = \frac{\Delta \varepsilon_e}{R}. \quad (10)$$

Энергетические величины  $\Delta F_\infty = RB$  и  $\Delta \varepsilon_e = RD$  отнесены к молю ( $R$  - газовая постоянная).

Расчет энергии делокализации атома по формуле (10) из данных о постоянной  $D = 2500$  К для силикатного стекла №15 [9]

$$\Delta \varepsilon_e = RD = 21 \text{ кДж/моль}$$

находится в удовлетворительном согласии с результатами расчета  $\Delta \varepsilon_e$  по формуле модели делокализованных атомов для ряда силикатных стекол (табл. 1) [6]

$$\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) = 19 - 23 \text{ кДж/моль}, \quad (11)$$

где  $f_g = (\Delta V_e/V)_{T_g}$  - доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования  $T = T_g$ .

**В третьей главе** обсуждается природа температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения в широком интервале температуры.

Из сравнения (7) с уравнением Эйринга (8) следует, что свободная энергия активации вязкого течения  $\Delta F_\eta$  представляет собой сумму двух слагаемых

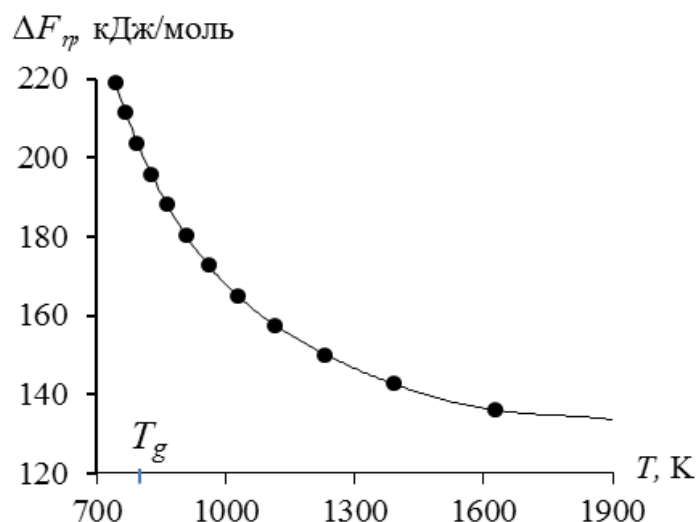
$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + kT \left[ \exp \left( \frac{\Delta \varepsilon_e}{kT} \right) - 1 \right], \quad (12)$$

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + \Delta F_s(T), \quad (13)$$

где  $\Delta F_\infty$  назван потенциалом перескока кинетической единицы, а  $\Delta F_s(T)$  - потенциалом локального конфигурационного изменения структуры, который оказывается функцией температуры,

$$\Delta F_s(T) = kT \left[ \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (14)$$

Формула свободной энергии активации вязкого течения (12) представляет собой уравнение с двумя подгоночными параметрами  $\Delta F_\infty$  и  $\Delta \varepsilon_e$ . Нам удалось успешно описать зависимость  $\Delta F_\eta(T)$  для 27 различных неорганических стекол в широком интервале температуры путем подбора параметров  $\Delta F_\infty$  и  $\Delta \varepsilon_e$ . В качестве примера на рис. 3 демонстрируется указанная зависимость для натриевосиликатного стекла.



**Рис. 3.** Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения натриевосиликатного стекла  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  (25 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Точки – экспериментальные данные, кривая – расчет по уравнению (12).  $\Delta F_\infty = 94$  кДж/моль,  $\Delta \varepsilon_e = 19$  кДж/моль.

Наша модель вязкого течения отличается от подходов к вязкости в диссертационных работах Машанова [11] и Мантатова [12], хотя есть общие публикации по этой теме. Во-первых, в отличие от нас в работах [11,12] используется дырочная модель, где понятие о дырке в стеклах и их расплавах остается не совсем ясным. В уравнение вязкости наряду с энергией образования дырки входит коэффициент  $b$ , учитывающий перекрытие объемов дырок (в нашем уравнении нет параметров типа  $b$ ). Во-вторых, уравнение вязкости в указанных работах [11,12] содержит четыре подгоночных параметра, а наше – три параметра, причем интерпретации этих параметров у них и у нас отличаются. И, наконец, Мантатов [12] и Машанов [11] не включали в защищаемые положения уравнение вязкости, ибо для них этот вопрос был второстепенным.

**В четвертой главе** нами развито представление о том, что в схеме Немилова (рис. 4) [13] перемещение мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si в процессе вязкого течения силикатных стекол состоит из двух этапов. Первый этап представляет собой его смещение (делокализацию), приводящее к локальному низкоактивационному растяжению сетки валентных связей (в соответствии с представлением Мюллера [4]) (рис. 4, переход А→В). Второй этап связан с подъемом мостикового атома кислорода

на вершину потенциального барьера, что соответствует переключению валентной мостиковой связи – перескоку мостикового атома (рис. 4, переход В→С).

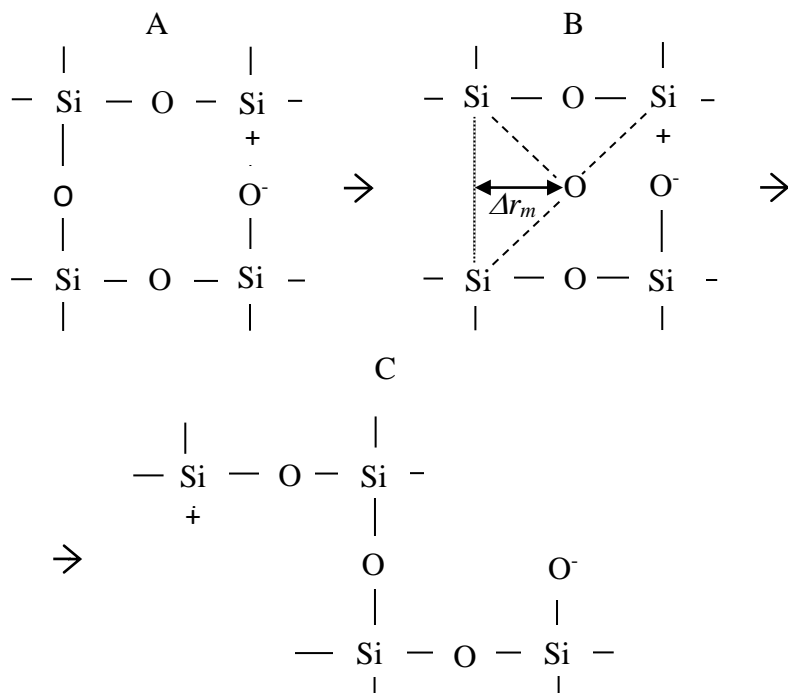
С этой точки зрения и в первом, и во втором этапах фигурирует одна и та же кинетическая единица - мостиковый атом кислорода в мостике Si-O-Si. Такой подход служит основанием для объяснения наличия определенной взаимосвязи между объемом делокализации атома  $\Delta v_e$  и объемом кинетической единицы (мостикового атома)  $v_\eta$ , преодолевающей потенциальный барьер при вязком течении. Показано, что отношение этих объемов является однозначной функцией коэффициента Пуассона  $\mu$

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} \cong \frac{3}{2} \left( \frac{1-2\mu}{1+\mu} \right). \quad (15)$$

Поскольку в первом приближении  $\mu \approx \text{const}$  у стекол одного класса, между  $\Delta v_e$  и  $v_\eta$  наблюдается линейная корреляция (табл. 2)

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} \approx \text{const} \approx 0.8. \quad (16)$$

В теории Немилова [2,13] допускается, что «эффективное переключение связи... может произойти лишь при дополнительном конфигурационном разупорядочении структуры в области вокруг места переключения...» [13]. Вместе с тем из других его работ можно сделать заключение, что процессы А→В и В→С (рис. 4) происходят одновременно при одном активационном акте. Поэтому предлагаемое деление перемещения мостикового атома на два этапа носит дискуссионный характер.



**Рис. 4.** Схема переключения валентной мостиковой связи в силикатных стеклах по Немилову [13].

Наряду с этим в данной главе установлено постоянство отношения энергии делокализации атома  $\Delta\varepsilon_e$  и свободной энергии активации вязкого течения при температуре стеклования  $\Delta F_\eta(T_g)$  (табл. 2)

$$\frac{\Delta\varepsilon_e}{\Delta F_{\eta g}} \approx \text{const} \approx 0.09, \quad (17)$$

что объясняется постоянством доли флуктуационного объема  $f_g$ , замороженной при температуре стеклования,

$$\frac{\Delta\varepsilon_e}{\Delta F_{\eta g}} = f_g \ln(1/f_g) \approx \text{const} \approx 0.09. \quad (18)$$

**Таблица 2.** Параметры валентно-конфигурационной теории вязкого течения [2,13] и конфигурационно-активационной модели текучести для стекол систем  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

Na <sub>2</sub> O мол. %	E, ГПа	$\mu$	$T_g$ , К	$f_g$	$\Delta v_e$ , 0 Å <sup>3</sup>	$v_\eta$ , 0 Å <sup>3</sup>	$\Delta\varepsilon_e$ ,	$\Delta F_{\eta g}$ ,	$\frac{\Delta v_e}{v_\eta}$	$\frac{\Delta\varepsilon_e}{\Delta F_{\eta g}}$
							кДж/моль			
10	29.04	0.280	614	0.024	16	19	19	216	0.8	0.09
15	35.35	0.281	679	0.024	15	18	21	246	0.8	0.09
20	41.67	0.285	726	0.024	13	16	22	255	0.8	0.09
25	47.92	0.282	735	0.024	12	14	23	264	0.8	0.09
30	53.96	0.281	747	0.022	11	13	24	278	0.8	0.09
35	56.05	0.276	750	0.020	12	13	24	285	0.9	0.08

**В пятой главе** введена энтропия делокализации атома или, иначе, энтропия квазифазового перехода стекло-жидкость (процесса, обратного стеклованию)  $\Delta S_e$  и установлено, что эта величина при  $T = T_g$  является константой у стекол различной химической природы, что может служить критерием перехода стекло-жидкость.

Доля флуктуационного объема  $f = \Delta V_e / V$ , образованного за счет делокализации атомов - смещений кинетических единиц из равновесных положений, является функцией давления и температуры [6]:

$$f = \left( \frac{\Delta v_e}{v} \right) \exp \left( - \frac{\Delta\varepsilon_e + p\Delta v_e}{kT} \right), \quad (19)$$

Записав это выражение при  $T = T_g$  ( $f = f_g$ ) и полагая независимость параметров  $\Delta\varepsilon_e$ ,  $\Delta v_e$  и  $f_g$  от температуры  $T_g$  и давления  $p$  стеклования, из него для зависимости  $T_g$  от давления  $p$  получаем выражение

$$\frac{dp}{dT_g} = \frac{k \ln(\Delta v_e / f_g v)}{\Delta v_e}. \quad (20)$$

Энтальпия процесса делокализации атома  $\Delta H_e$  равна работе, совершаемой против внутреннего  $p_i$  и внешнего  $p$  давлений ( $\Delta\varepsilon_e = p_i \Delta v_e$ ) [6]

$$\Delta H_e = (p_i + p) \Delta v_e = \Delta\varepsilon_e + p \Delta v_e. \quad (21)$$

Разрешив уравнение (19) относительно  $\Delta H_e$  с учетом (21), при  $T = T_g$  имеем  $\Delta H_e = kT_g \ln(\Delta v_e / f_g v)$ . Принимая во внимание данное выражение, равенство (20) окончательно можно представить в виде

$$\frac{dp}{dT_g} = \frac{\Delta H_e}{T_g \Delta v_e}. \quad (22)$$

Эта формула по внешнему виду совпадает с известным уравнением Клапейрона – Клаузиуса для фазовых переходов

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta q}{T \Delta v}, \quad (23)$$

в котором отношение скрытой теплоты фазового перехода  $\Delta q$  к температуре перехода  $T$  равно энтропии фазового перехода  $\Delta S = \Delta q/T$ . По аналогии отношение

$$\Delta S_e = \Delta H_e / T_g \quad (24)$$

в равенстве (22) мы назвали энтропией квазифазового перехода стекло-жидкость. Разделив  $\Delta S_e$  на постоянную Больцмана  $k$ , введем безразмерную относительную энтропию квазифазового перехода (делокализации атома)

$$g = \Delta S_e / k,$$

которую можно представить в виде следующего выражения

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g} = \frac{kT_g \ln(\Delta v_e / f_g v)}{kT_g} = \ln \left[ \frac{1}{f_g} \left( \frac{\Delta v_e}{v} \right) \right].$$

Отношение объемов  $\Delta v_e / v$  связано с параметрами потенциала Ми ( $U = - Ar^{-m} + Br^{-n}$ ) [14]:  $\Delta v_e / v \approx 9/mn$ , где произведение  $mn$  оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона  $\mu$  [2]. С учетом этих соображений для оценки  $g$  получаем окончательно формулу

$$g = \ln \left[ \frac{3(1-2\mu)}{2f_g(1+\mu)} \right], \quad (25)$$

где полагаем, что  $\mu < 0.5$ .

У стеклообразных систем различной химической природы значения  $g$  колеблются в узких пределах около  $g \approx 3$

$$g = \Delta S_e / k \approx \text{const} \approx 2.5 - 3.5. \quad (26)$$

У стекол определенной группы относительная энтропия квазифазового перехода  $g = \Delta S_e / k$  оказывается постоянной. В качестве примера в табл. 3 приводятся результаты расчета  $g$  по формуле (25) для сульфатно-фосфатных стекол ( $g \approx 3.4$ ). Для щелочносиликатных стекол величина  $g$  равна  $g \approx 3$ , для халькогенидных стекол As-S при разных содержаниях As и S имеем  $g \approx 2.8 - 3.3$ , а для металлических стекол:  $g \approx 3.0 - 3.2$ .

Приведенный выше результат можно сформулировать следующим образом: стекло размягчается, когда относительная энтропия делокализации атома становится меньше трех  $\Delta S_e / k \leq 3$ .

**Таблица 3.** Доля флуктуационного объема  $f_g$ , коэффициент Пуассона  $\mu$  и параметр  $g = \Delta S_e/k$  для стекол  $\text{NaPO}_3\text{-RSO}_4$  ( $R = \text{Zn, Li, Na, K}$ )

$\text{RSO}_4$ , мол. %	$T_g$ , К	$f_g$	$\mu$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\Delta H_e$ , кДж/моль	$g = \Delta S_e/k$
$\text{NaPO}_3$	523	0.016	0.294	16	15	3.4
$\text{ZnSO}_4$						
10	493	0.018	0.288	12	13	3.3
20	505	0.019	0.284	12	14	3.3
30	510	0.020	0.273	11	14	3.3
40	515	0.020	0.259	10	14	3.3
$\text{LiSO}_4$						
10	451	0.014	0.300	13	13	3.5
20	447	0.013	0.303	14	13	3.5
30	429	0.014	0.304	12	12	3.5
$\text{Na}_2\text{SO}_4$						
10	496	0.016	0.299	14	14	3.4
20	493	0.016	0.292	15	14	3.4
30	490	0.015	0.288	17	14	3.5
$\text{K}_2\text{SO}_4$						
10	444	0.013	0.316	16	13	3.5
20	453	0.014	0.316	15	13	3.4

### Основные результаты и выводы

1. Предложена конфигурационно-активационная модель вязкого течения стеклообразующих жидкостей. На ее основе получено уравнение вязкости, которое удовлетворительно описывает температурную зависимость вязкости этих систем в широком интервале температуры, включающем область перехода жидкость-стекло и область повышенных температур.

2. Из развиваемой модели вязкого течения следует формула свободной энергии активации текучести, содержащая два подгоночных параметра. При их соответствующем подборе формула успешно описывает температурную зависимость свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур.

3. Выдвинута идея о том, что перемещение мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si в процессе вязкого течения силикатных стекол состоит из двух этапов. Первый этап представляет собой его смещение, приводящее к локальному конфигурационному изменению структуры. Второй этап связан с подъемом мостикового атома кислорода на вершину потенциального барьера, что соответствует переключению мостиковой валентной связи Si-O-Si по Немилову-Мюллеру.

4. Из модели делокализованных атомов выводится формула, по внешнему виду совпадающая с известным уравнением Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов. На основе сравнения этих двух соотношений введено понятие об энтропии квазифазового перехода стекло-жидкость, которая оказывается постоянной величиной у стекол различной химической природы, что может служить критерием перехода стекло-жидкость.

### Список цитируемой литературы

1. Ojovan M.I., Review Article: Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides // *Adv. Cond. Matter Phys.* 2008. Article ID 817829. 23 p.
2. Nemilov S.V. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State.* Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press Inc, 1995. – P. 213.
3. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. - Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
4. Мюллер Р.Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования // В кн.: *Стеклообразное состояние. Тр. III всесоюзного совещания* - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 60-71.
5. Сандитов Д.С. Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость-стекло // *ЖЭТФ.* - 2010. - Т. 137. Вып. 4. - С. 767-782.
6. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // *ЖЭТФ.* - 2012. - Т. 142. Вып. 1(7). - С. 123-137.
7. Сандитов Д.С., Машанов А.А. Математическая обработка экспериментальных данных по вязкости расплавов стекол в широком интервале температуры // *Физ. и хим. стекла.* - 2010. - Т. 36, № 1. - С. 55-59.
8. Jenckel E. Zur temperaturabhängigkeit der Viskosität von schmelzen // *Z. Physik.Chem.* - 1939. - Bd. 184, no. 1. - P. 309-319.
9. Meerlender G. Die Erweiterte Jenckel-Gleichung, eine Leistungsfähige Viskositäts-Temperatur-Formel. I, II // *Rheol. acta.* - 1967. - Bd. 6, no. 4. - P. 309-317.
10. Мюллер Р.Л. Валентная теория вязкости и текучесть в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ // *Журн. прикл. химии.* - 1955. - Т. 28, № 10. - С. 1077-1082.
11. Машанов А.А. Ангармонизм колебаний решетки и вязкое течение стеклообразующих веществ в области перехода жидкость-стекло: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 01.04.14 / Машанов Алексей Алексеевич. - Улан-Удэ, 2009. - 23 с.
12. Мантатов В.В. Ангармонизм колебаний решетки и вязкоупругие свойства стеклообразующих систем в области перехода жидкость-стекло: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Мантатов Владимир Владимирович. - Улан-Удэ, 2010. - 38 с.
13. Немилов С.В. Природа вязкого течения стекол с замороженной структурой и некоторые следствия валентно-конфигурационной теории текучести // *Физ. и хим. стекла.* – 1978. – Т. 4, № 6. – С. 662-674.
14. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. К молекулярной интерпретации взаимосвязи между механическими и тепловыми характеристиками стекол и температурой их стеклования // *Журн. физ. химии.* – 1973. – Т. 47, № 9. – С. 2231-2235.

## Список основных публикаций по теме диссертации

### I. Статьи в периодических изданиях из Перечня ВАК

1. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А. О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол // Журнал технической физики. - 2011. - Т. 81, Вып. 10. - С. 40-43.
2. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Батлаев Д.З. Об энтропии квазифазового перехода стекло-жидкость // Журнал физической химии. - 2011. - Т. 85, № 12. - С. 2223-2226.
3. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Машанов А.А., Сандитов Б.Д. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // Физ. и хим. стекла. - 2012. - Т. 38, № 4. - С. 492-501.
4. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Батлаев Д.З., Сангадиев С.Ш. Параметр Грюнайзена и скорости распространения акустических волн в стеклообразных твердых телах // Физика твердого тела. - 2012. - Т. 54, Вып. 8. - С. 1540-1544.
5. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Машанов А.А. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих жидкостей // Вестник Бурятского государственного университета. Физика. Химия. – 2011. - Вып. 3. - С. 169-184.
6. Сандитов Б.Д., Мункуева С.Б., Чимитова О.Д., Сандитов Д.С. Роль делокализации атомов в процессе размягчения стеклообразных твердых тел // Вестник Бурятского государственного университета. Физика. Химия. - 2011. - Вып. 3. - С. 160-164.
7. Мункуева С.Б., Санжиев Ч.П., Сандитов Д.С. Ангармонизм колебаний решетки и отношение скоростей распространения продольной и поперечной акустических волн в стеклах // Вестник Бурятского государственного университета. Физика. Химия. - 2011. - Вып. 3. - С. 164-168.
8. Шагдаров В.Б., Батлаев Д.З., Сангадиев С.Ш., Мункуева С.Б. О природе скачка коэффициента теплового расширения стекол при переходе жидкость-стекло // Вестник Бурятского государственного университета. Физика. Химия. - 2012. - Вып. 3. - С. 151-154.
9. Бадмаев С.С., Мункуева С.Б., Сандитов Д.С. О механизме смещения мостикового атома в процессе вязкого течения стеклообразующих расплавов и стекол // Вестник Бурятского государственного университета. Физика. Химия. – 2014. – Вып. 3. – С. 130-133.

### II. Публикации в других изданиях

10. Машанов А.А., Мункуева С.Б., Санжиев Ч.П., Сандитов Д.С. Свободная энергия активации вязкого течения натриевосиликатных стекол в области перехода жидкость-стекло // В кн.: Наноматериалы и технологии - III. Сборник трудов 3-й научно-практической конференции с

- международным участием. - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. университета, 2010. - С. 73-84.
11. Мантатов В.В., Машанов А.А., Мункуева С.Б., Сандитов Д.С. Свободная энергия активации вязкого течения стеклообразующих жидкостей // В кн.: Наноматериалы и технологии - II. Сборник трудов 2-й научно-практической конференции с международным участием. - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. университета, 2009. - С. 59-67.
  12. Сангадиев С.Ш., Мункуева С.Б., Сандитов Д.С. Определение параметров уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана для температурной зависимости вязкости в области перехода жидкость-стекло // Вестник Бурятского государственного университета. Физика. Химия. - 2009. - № 3. - С. 153-157.
  13. Машанов А.А., Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Санжиев Ч.П. Температурная зависимость вязкости натриевосиликатных стекол в широком интервале температур // В кн.: Наноматериалы и технологии – III. Сборник трудов 3-й всероссийской научной конференции с международным участием. - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. университета, 2010. - С. 122-123.
  14. Бадмаев С.С., Мантатов В.В., Мункуева С.Б., Сандитов Д.С. Вязкость и флуктуационный объем в области стеклования жидкостей // В кн.: Наноматериалы и технологии – IV. Сборник трудов 4-й всероссийской научной конференции с международным участием. - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. университета, 2012. - С. 119-120.
  15. Сандитов Д.С., Мункуева С.В., Батлаев Д.З. Коэффициент Пуассона и критическое смещение атома в стеклообразных твердых телах // Сборник трудов научной конференции «Сессия научного совета РАН по акустике и XXV сессия Российского акустического общества». Т. 1. - Москва: ГЕОС, 2012. - С. 43-46.
  16. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Мункуева С.Б. Вязкое течение стеклообразующих расплавов // Стекло: наука и практика. Российская конференция с международным участием. Тезисы докладов. С.-Петербург: ИХС РАН, 2013. – С. 142.
  17. Машанов А.А., Мантатов В.В., Мункуева С.Б., Сандитов Д.С. Об уравнении Леонтьева для параметра Грюнайзена твердых тел // Вестник Бурятского государственного университета. Физика. Химия. - 2015. - Вып. 3. - С. 92-95.