

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ»
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Мункуева Светлана Бадмаевна

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

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Иркутск - 2016

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Стеклообразное состояние и вязкое течение стеклообразующих расплавов и стекол	10
1.1. Классификация стекол. Склонность к стеклообразованию.....	10
1.2. Особенности строения неорганических стекол.....	14
1.3. Силикатные стекла как ионные твердые тела.....	16
1.4. Стеклообразные органические полимеры.....	21
1.5. Активационная теория вязкого течения жидкостей	24
1.6. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения стеклообразующих расплавов	25
1.7. Вязкость и свободный объем жидкостей	28
1.8. Вязкое течение стекол с фиксированной структурой	30
Заключение к главе 1.....	34
Глава 2. Конфигурационно-активационная модель вязкого течения стекол и их расплавов.....	35
2.1. Низкоактивационное растяжение структурной сетки как предвестник переключения валентной мостиковой связи в тугоплавких стеклообразующих расплавах	35
2.2. Анализ эмпирических уравнений вязкости стеклообразующих жидкостей.....	38
2.3. Уравнение для температурной зависимости вязкости стеклообразующих жидкостей в конфигурационно-активационной модели текучести.....	42
2.4. Сравнение с экспериментом.....	46
2.5. Сравнение полученного уравнения вязкости с эмпирическим соотношением Энкеля.....	53
2.6. Сравнение с работами Машанова и Мантатова.....	55
Заключение к главе 2.....	57

Глава 3. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температуры.....	59
3.1. Определение свободной энергии активации вязкого течения по экспериментальным данным о вязкости.....	59
3.2. Природа температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения стекол и их расплавов в рамках конфигурационно-активационной модели текучести.....	62
3.3. Сравнение полученной формулы свободной энергии активации вязкого течения с экспериментом.....	64
3.4. О методике расчета предэкспоненциального множителя в уравнении вязкости.....	79
Заключение к главе 3.....	81
Глава 4. Конфигурационно-активационная модель и валентно-конфигурационная теория вязкого течения стеклообразующих расплавов..	82
4.1. Природа кинетической единицы, ответственной за текучесть, в конфигурационно-активационной модели вязкого течения.....	82
4.2. О механизме смещения мостикового атома в процессе вязкого течения неорганических стекол и их расплавов.....	85
4.3. Взаимосвязь между объемом делокализации атома и объемом частицы, преодолевающей потенциальный барьер в процессе вязкого течения стеклообразующих расплавов.....	87
Заключение к главе 4.....	92
Глава 5. Некоторые аспекты перехода жидкость-стекло.....	94
5.1. Вводные замечания.....	94
5.2. Стеклование жидкости как следствие замораживания процесса делокализации атомов.....	94
5.3. Закон Дюлонга и Пти и понятие о числе степеней свободы молекул аморфных веществ.....	99

5.4. Энтропия квазифазового перехода стекло-жидкость.....	100
Заключение к главе 5.....	107
Основные результаты и выводы.....	107
Список литературы.....	109

Введение

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, Бартнев, 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, Бартнев, 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 государственного университета «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 данной модели 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

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.

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 «Нanomатериалы 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.

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.

Аннотация глав

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

В первой главе обсуждается современное состояние физики стеклообразного состояния и основные подходы к интерпретации температурной зависимости вязкости стеклообразующих жидкостей.

Во второй главе предложена конфигурационно-активационная модель вязкого течения стекол и их расплавов с привлечением модели делокализованных атомов. Установлено, что в необычной температурной зависимости вязкого течения тугоплавких стеклообразующих расплавов решающую роль играет локальное конфигурационное изменение структуры у кинетической единицы, ответственной за текучесть.

Третья глава посвящена обсуждению природы температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения в широком интервале температуры в рамках конфигурационно-активационной модели текучести стеклообразующих расплавов.

В четвертой главе на основе сравнения развиваемой модели с валентно-конфигурационной теорией текучести показано, что кинетической единицей, ответственной за вязкое течение, в конфигурационно-активационной модели текучести стеклообразующих расплавов и стекол является мостиковый атом (типа мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si).

Пятая глава посвящена обсуждению в рамках модели делокализованных атомов природы перехода жидкость-стекло. Предлагается определенный критерий стеклования жидкостей.

Глава 1

Стеклообразное состояние и вязкое течение стеклообразующих расплавов и стекол

1.1. Классификация стекол. Склонность к стеклообразованию

Стеклообразное состояние обычно определяют как неравновесное метастабильное состояние жидкости с замороженной структурой, а под стеклом понимают любой изотропный материал неорганического или органического происхождения, у которого отсутствует дальний порядок в структуре и вязкость выше 10^{13} П (10^{12} Па·с).

Практически невозможно дать определение стекла, которое охватывало бы все возможные составы и условия его образования (см., например, [1-17]). Наиболее часто используется определение Комиссии по терминологии АН СССР (1939 г.): «Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава независимо от химического состава и температурной области затвердевания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел; процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обязательно обратимым» (см. [8, с. 188]).

Это определение исходит из принципа получения стекла из расплава путем его переохлаждения без кристаллизации. Между тем в настоящее время известны способы получения стеклообразных веществ без предварительного получения расплава: с помощью нейтронного облучения кристаллических тел, за счет конденсации паров в вакууме, при высушивании гелей. Путем сверхбыстрого охлаждения расплавов металлов (скорость охлаждения около 10^6 град/с [16]) получают так называемые металлические стекла (стекловидные металлы, метглассы [9, с. 408]).

В стеклообразном состоянии находятся как простые вещества (S, Se, As), так и окислы (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2), водные растворы (H_3PO_4 , HClO_4 , H_2SeO_4), халькогениды ряда элементов (As, Ge, P), некоторые галогениды и карбонаты.

Многие из этих веществ составляют основу сложных по составу неорганических стекол. Органические стекла образуются из некоторых низкомолекулярных и из большого числа высокомолекулярных веществ.

Бонди (см. [17]) предлагает различать три класса стекол:

Стекла	T_g , К	$T_g/T_{пл}$	Стекла	T_g , К	$T_g/T_{пл}$
<u>Молекулярные</u>			<u>Ковалентные</u>		
S ₈	245	0,63	GeO ₂	800	0,57
Se ₆	304	0,63	SiO ₂	1463	0,73
P ₄ O ₁₀	537	0,63	<u>Ионные</u>		
H ₂ O	135	0,50	NaPO ₃	563	0,63
Метанол	102	0,58	Na ₂ Si ₂ O ₅	732	0,66
3-Метилгексан	85	0,55			
Глюкоза	290	0,69			
<u>Полимерные</u>	350-700	0,60-0,70			

Данная классификация стекол, как и всякая другая, носит условный характер. Например, к какому классу стекол отнести такие густосшитые аморфные вещества, как эпоксидные стекла [13]? С одной стороны, они являются молекулярными стеклами, но с другой - по структуре и многим свойствам они примыкают к ковалентным стеклам. По-видимому, их надо называть молекулярно-ковалентными стеклами. Кроме того, остается дискуссионным вопрос о том, можно ли металлические стекла в виде тонких пленок отнести к стеклам. Во многих отношениях они подобны и обычным стеклам, и жидким металлам [16].

В данной диссертации мы основное внимание будем уделять ковалентным и ионным неорганическим стеклам, которые получают путем охлаждения соответствующих стеклообразующих расплавов при обычных скоростях охлаждения. Органические полимерные стекла рассматриваются главным образом для сравнения, ибо релаксационные явления в них имеют более

законченную трактовку и, кроме того, в настоящее время для полимеров разработана релаксационная спектрометрия [17,18].

Температуру стеклования T_g обычно определяют как температуру, при которой физические свойства вещества изменяются в интервале стеклования наиболее резко [2]. Распространенным способом измерения температуры стеклования является дилатометрический метод. Величина T_g определяется пересечением прямолинейных участков кривой расширения (или касательных) выше и ниже области стеклования (рисунок 1.1). Процесс, обратный стеклованию, называется размягчением.

Предложены различные качественные и количественные критерии склонности веществ к стеклообразованию (см., например, [2,8]). Жидкости, склонные к стеклообразованию, как правило, отличаются достаточно большим временем оседлой жизни частицы и, следовательно, высокой вязкостью, которая снижает скорость кристаллизации. Согласно Мюллеру [19], причина различных значений вязкости у разных веществ тесно связана с их химическим строением. Наиболее склонны к стеклообразованию системы с мостиковыми ковалентными связями и сложным строением молекул и макромолекул, где стеклование определяется межмолекулярными взаимодействиями.

Каждый из существующих критериев склонности к стеклообразованию охватывает большинство известных стеклообразователей, но ни один из них не может быть признан универсальным (см. [11,17]).

Дембовский и Чечеткина (см. [17]) считают, что первопричиной стеклообразования являются так называемые квазиатомные и квазимолекулярные дефекты, которые обеспечивают разрыхление структуры в расплаве, дополнительную полимеризацию и вследствие этого сохранение неупорядоченной структуры стеклообразующего расплава при его охлаждении (без кристаллизации).

Ю.Р. Закис [7] развивает единый подход к проблеме дефектов в твердых телах, который в одинаковой степени применим как к кристаллам, так и к стеклам. Предложено разграничить два уровня введения понятия

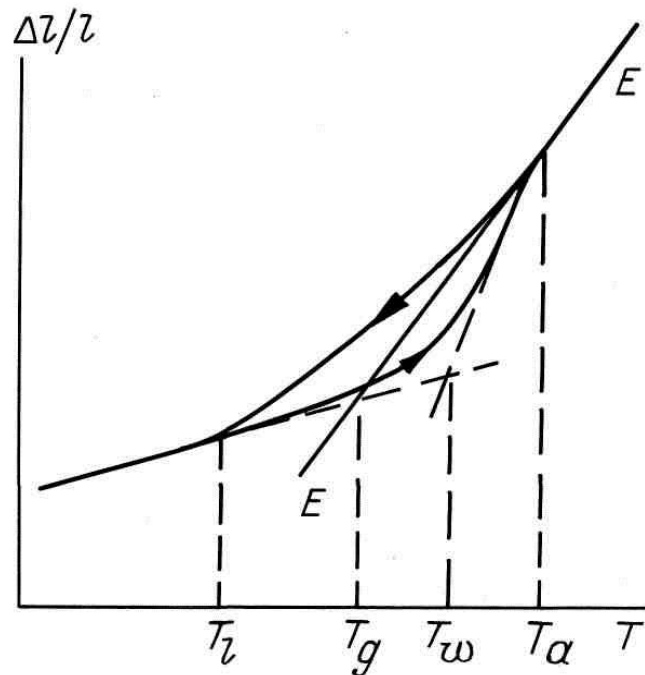


Рисунок 1.1. Температурная зависимость относительного линейного размера аморфной системы (дилатометрических кривых) в условиях равенства скоростей охлаждения и нагревания.

T_g – температура стеклования, T_ω – температура размягчения,
 T_l и T_α – нижняя и верхняя границы области стеклования.

дефекта. На первом, термодинамическом, возможно выделение некоторой подсистемы, называемой дефектностью. Только на втором уровне, используя метод, названный автором методом частиц, дефектность можно представить состоящей из более или менее пространственно разграниченных микрообластей, называемых дефектами. Ю.Р. Закис с сотр. приводит общую схему применения понятия дефекта в стеклах [7].

1.2. Особенности строения неорганических стекол

Различные представления о строении стекла изложены, например, в монографии Бартенева [2] и в учебном пособии Бобковой [8]. Здесь мы ограничимся кратким рассмотрением отдельных концепций.

Микронеоднородное строение неорганических стекол подтверждается результатами исследований самых разнообразных свойств простых и сложных, кислородосодержащих и бескислородных стекол. Представление о микронеоднородном строении стекол последовательно развито Порай-Кошицем с сотр. (см. [20]). Методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) показано, что даже однофазное кремнеземистое стекло имеет микронеоднородное строение, поэтому микрогетерогенность структуры надо считать характерной чертой строения любых стекол. Электронно-микроскопические исследования Фогеля [15] и других авторов подтверждают микронеоднородное строение стекол, особенно ликвирующих, склонных к микрорасслоению.

Немилов [21] в результате расчета и анализа термодинамических функций при 0 К и их приращений для различных неравновесных неупорядоченных систем в интервале от 0 К до температуры равновесия фаз приходит к выводу о том, что реальное стекло следует рассматривать как систему, стремящуюся к такому состоянию метастабильной жидкости, которое по энергии практически не отличается от кристалла. Предполагается, что в стеклах существует упорядочение

типа упорядочения в кристаллах, которое связано с флуктуационными отклонениями от структуры метастабильной жидкости, уменьшающими избыток энергии жидкого состояния. Однако при этом данный вид упорядочения нельзя отождествлять с кристаллитами, имеющими все термодинамические признаки равновесной кристаллической фазы. Например, области упорядочения по Немилову не имеют фазовых границ.

Вопрос о природе и степени многообразия микронеоднородных областей в стеклах остается нерешенным. Остается надеяться, что развитие структурных методов в дальнейшем позволит более определенно трактовать количественную сторону вопроса о природе микронеоднородностей в неорганических стеклах.

Полимерная концепция, развитая Стевелсом [22], Тарасовым [4], Бартневым [2], Мюллером [19] и другими учеными, исходит из факта полимерного строения стеклообразователей. Поэтому ее можно рассматривать как дальнейшее развитие известных представлений Захариазена (см. [2]) о неупорядоченной структурной сетке стекла. Полимерная концепция подтверждается данными, полученными при исследовании электрических, тепловых и механических свойств стекол.

Все стеклообразователи представляют собой линейные, разветвленные или сетчатые неорганические полимеры, которые отличаются от обычных органических полимеров тем, что химические связи в цепях не являются чисто ковалентными (например, связь Si-O в кварцевом стекле примерно на 50% ковалентная и на 50% ионная). К сеточным пространственным полимерам относятся SiO₂ - кварцевое стекло, GeO₂ в стеклообразном состоянии и другие, а к линейным и линейно-разветвленным полимерам - B₂O₃, As₂O₃, P₂O₅, а также селен, полимерная сера и др. Окислы играют важную роль в получении различных технических стекол, вследствие чего и называются стеклообразователями.

Для придания стеклам, наиболее широко применяемым в технике и народном хозяйстве, необходимых свойств к стеклообразователям (главным образом к SiO₂) добавляют компоненты, которые называют модификаторами, так

как они модифицируют структуру и свойства стекла. В результате промышленные стекла становятся практически ионными аморфными твердыми телами. Обычно модификаторы - это окислы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na_2O , K_2O , MgO , CaO и др.), а также другие окислы (PbO , SnO , Al_2O_3).

По Захариазену [2], кварцевое стекло состоит из непрерывной и беспорядочной сетки, образованной тетраэдрами SiO_4 , которые связаны между собой мостиковыми ионами кислорода, расположенными в углах тетраэдров. Введение окиси щелочных металлов R_2O приводит к разрыву части связей Si-O с появлением немостиковых ионов кислорода, с которыми связываются ионы щелочных металлов (рисунок 1.2). Таким образом, сетка Захариазена принимает разреженный характер.

При этом обычно предполагается, что щелочные ионы, например ионы натрия, более или менее равномерно распределяются в пустотах между тетраэдрами. Однако ряд исследователей считают, что ионы-модификаторы играют более активную роль, чем просто заполнение пустот структуры.

Концепция слабых связей, основанная на предположении о том, что ионы щелочных металлов ослабляют химические связи Si-O , естественно объясняет резкое падение температуры стеклования и энергии разрыва химических связей в щелочно-силикатных стеклах по отношению к кварцевому стеклу.

1.3. Силикатные стекла как ионные твердые тела

Многие физико-химические свойства стекол удается более или менее успешно описать в рамках концепции, согласно которой стекло рассматривается как ионное твердое тело или как ионный полимер (см., например, [23,24]).

Одна из разновидностей ионной концепции строения стекла развита в работах академика Белова [23,24]. При расшифровке ряда силикатных структур с крупными катионами (Ca и Na) было показано, что в них, несмотря на ортосиликатную брутто-формулу, основным кремнекислородным радикалом является диортогруппа Si_2O_7 , а не SiO_4 , как в брэгговских силикатах с более мелкими катионами. Эти структурные результаты приводят к заключению о том,

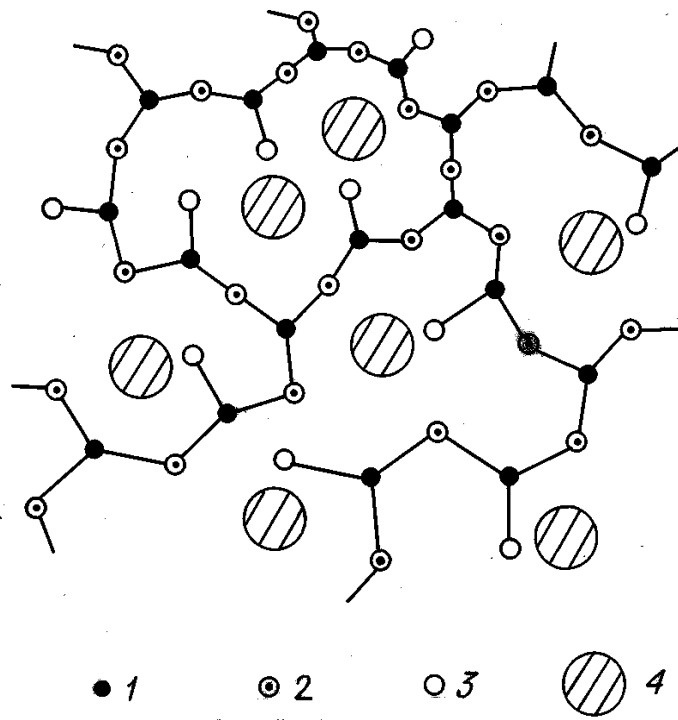


Рисунок 1.2. Беспорядочная сетка натриево-силикатного стекла по Захариазену и Уоррену (см. [2]).

1 - сеткообразующий атом, 2 - мостиковый ион кислорода,
3 - немостиковый ион кислорода, 4 - ион-модификатор.

что не кремнезем, не кремнекислородные радикалы являются строительной основой силикатов, а катионы, обычно укладываемые просто в стержни из кислородных октаэдров (вокруг каждого катиона); к подобным архитектурным конструкциям лишь приспособляются кремнекислородные радикалы.

В качестве примера крайней инертности кремнезема в силикатах и его легкой приспособляемости к обстановке, создаваемой катионами, Белов [23] приводит тот факт, что коэффициент теплового расширения силикатных стекол практически полностью определяется вкладом катионов и почти совсем не зависит от концентрации SiO_2 .

«Итак, - пишет Белов [23, с. 96], - во всех «кристаллохимических» трактовках, или точнее угадываниях процессов, происходящих в стеклах, нужно учитывать, что основным «форм-фактором» являются не кремнекислородные цепочки, а скорее стержни из Ca- и Na-октаэдров, которые столь характерны для большинства расшифрованных структур из второй главы кристаллохимии силикатов, и к ним только приспособляются прочные, но отнюдь не жесткие кремнекислородные радикалы».

По данным Такахаси (см. [25, с. 138]), значения аддитивных коэффициентов из эмпирических формул расчета коэффициента теплового расширения (КТР) силикатных стекол, характеризующие удельный вклад каждого окисла в общее расширение стекла, линейно зависят от обратной величины напряженности поля катиона. Известно, что КТР щелочно-галогидных кристаллов определяется также силой связи между образующими кристалл катионами и анионами.

В приближенных расчетах в качестве характеристики прочности ионной связи обычно используется (по Дитцелю) напряженность электростатического поля катиона q/r^2 , где q - валентность катиона (его заряд), r - расстояние между центрами катиона и аниона (в кислородных стеклах оно равно сумме ионных радиусов катиона и кислорода). Иногда q/r^2 заменяют потенциалом поля катиона q/r .

Милуков и др. [26] установили линейную зависимость микротвердости фосфатных, германатных, боратных и силикатных стекол от напряженности поля катиона. Линейно зависят от потенциалов поля катиона q/r и температуры размягчения ряда фосфатных и силикатных стекол (рисунок 1.3). Предполагается, что механизм размягчения этих стекол сводится к ослаблению электростатических катион-анионных взаимодействий между цепями [27].

Для расчета и интерпретации различных свойств стекол часто используется потенциал Ми:

$$U = -Ar^{-m} + Br^{-n},$$

где U - потенциальная энергия взаимодействия атомов твердого тела; r - расстояние между атомами; m, n - показатели, характеризующие силы притяжения и отталкивания атомов; A, B - коэффициенты, получающиеся из суммирования энергии взаимодействия пары атомов по всему объему.

Уравнение Ми, по существу, справедливо в приближении центрально-симметричных потенциальных полей и применимо, строго говоря, только к ионным структурам. Успешное применение этого уравнения в расчетах механических и тепловых свойств стекол свидетельствует в пользу ионной теории строения неорганических стекол (см., например, [5,6]).

Согласно Немилову [21], одна из упругих постоянных, а именно коэффициент Пуассона μ , определяется лишь произведением параметров m и n в уравнении Ми:

$$\mu = \frac{(mn-3)}{(2mn+3)}.$$

Значение mn , рассчитанное Карапетяном с сотр. [28] по этой формуле, растет с увеличением содержания ионов щелочных металлов и для натриево-силикатных стекол больше, чем для литиевых эквимольного состава. Для щелочно-галогенидных соединений в пределах одного аниона переход от литиевых галогенидов к натриевым сопровождается также увеличением mn и ионности межатомных связей.

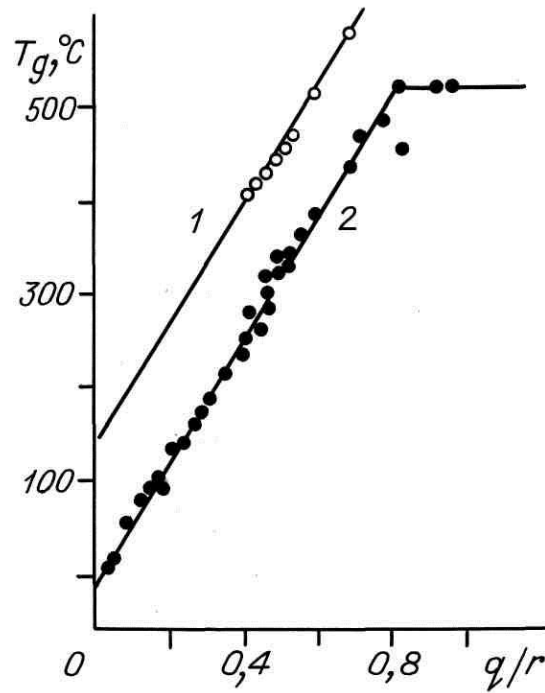


Рисунок 1.3. Зависимость температуры стеклования силикатных (1) и фосфатных (2) стекол от отношения заряда катиона к расстоянию между катионом и анионом [27].

На ионных представлениях о строении силикатных стекол основана ионно-координационная теория А.А. Аппена [3].

Стекло рассматривается как сочетание ионно-координационных полиэдров. На основе ионно-координационных представлений о структуре стекол Аппен разработал метод расчета физических свойств стекол по их химическому составу [3].

Берштейн и др. [29] рассматривают силикатные стекла, содержащие не менее 15 мол.% модифицирующих окислов, как ионные полимеры и предлагают полианионную интерпретацию релаксационных переходов в этих системах.

Таким образом, рассмотрение стекла как ионного твердого тела или как ионного полимера несомненно заслуживает внимания.

1.4. Стеклообразные органические полимеры

Полимерами называют соединения, молекулы которых представляют собой последовательность большого числа повторяющихся одинаковых атомных группировок - звеньев, соединенных химическими связями.

Вследствие гибкости макромолекулы принимают в процессе теплового движения различные пространственные конформации (конфигурации). Мерой гибкости или жесткости полимерной цепи служит величина сегмента. Под сегментом полимерной цепи понимают последовательность из звеньев цепи, на протяжении которой утрачивается корреляция между ориентацией первого (i -го) и последнего ($(i + n)$ -го) звена. Чем больше n , тем выше жесткость макромолекулы. Сегменты гибкоцепных полимеров включают 5-10 звеньев, а сегменты жесткоцепных полимеров состоят из нескольких сотен звеньев [10-14].

Полимеры могут находиться в кристаллическом и трех некристаллических физических состояниях - стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В кристаллическом и стеклообразном состояниях полимера движение сегментов затруднено, а в высокоэластическом совершается свободно; в вязкотекучем состоянии движение сегментов приводит к перемещению макромолекул.

Дальнейшее развитие физики полимеров связано с переходом от представлений о хаотически перепутанных гибких цепях к рассмотрению надмолекулярных и надсегментальных упорядоченных структур. Дело в том, что модель хаотически перепутанных цепей не описывает процессы, которые не зависят от подвижности свободных сегментов и связаны с большой длительностью релаксации.

Бартеневым [12,17,18] выдвинута идея о существовании в полимерах упорядоченных областей в виде физических «микрообъемных» узлов. Согласно этой модели хаотически перепутанные макромолекулы в отдельных местах образуют друг с другом физические узлы - структурные микроблоки флуктуационной природы, которые связывают макромолекулы в единую пространственную молекулярную сетку. Линейные размеры таких физических узлов значительно меньше, чем контурная длина макромолекул, поэтому одна и та же макромолекула многократно проходит через различные микроблоки, т. е. через большое число физических узлов, вследствие чего образуется молекулярная сетка. Наряду с «микрообъемными» существуют «точечные» физические узлы, например, в виде локальных диполь-дипольных связей, водородных связей и т. д.

Предложенная модель молекулярной сетки не противоречит представлениям о свернутых конформациях макромолекул и статистической теории высокой эластичности, ибо лишь небольшие участки цепей, входящие в микроблоки, имеют практически выпрямленные конформации. Большая же часть макромолекулы находится в свободном состоянии. Быстрая высокоэластическая деформация в эластомерах обусловлена изменением конфигураций свободных цепей между физическими узлами и подвижностью свободных сегментов, а медленные физические релаксационные процессы и вязкое течение - временами жизни физических узлов сетки эластомера. С повышением температуры время жизни микроблоков уменьшается, и за время наблюдения эти флуктуационные структуры могут многократно распадаться в одних местах и возникать в других. Кинетическая стабильность физических узлов - микроблоков - определяется методами релаксационной спектроскопии.

Таким образом, представления о стеклообразном состоянии основываются на двух факторах: 1) с изменением температуры в стеклообразующих расплавах протекают процессы, непрерывно изменяющие их структуру; 2) между ионами или молекулами в стекле и теми же частицами в кристаллическом состоянии возникают в основном связи одной и той же природы. В зависимости от точки зрения на роль этих факторов предложены различные взгляды на строение неорганических стекол.

Анализ этих представлений и данных, полученных как структурными методами, так и путем изучения физических свойств, чувствительных к структуре, позволяет сформулировать следующие общие положения:

1) стекла в ближнем атомном окружении (первые координационные сферы) напоминают структуру соответствующих кристаллов того же химического состава, но отличаются от них отсутствием дальнего порядка и симметрии;

2) стекла не являются кристаллическими материалами, а представляют собой зафиксированную при температуре стеклования структуру жидкого состояния, которая до стеклования в процессе охлаждения непрерывно и постоянно изменяется;

3) неорганические стекла - это сложные многокомпонентные системы, что обуславливает наличие в них связей различного типа, главными из которых являются кремнекислородные, борокислородные и другие ионноковалентные связи, образующие полимерную структуру;

4) многокомпонентность стекол и их расплавов приводит к образованию на разных стадиях микрорасплаивающихся систем, вследствие чего в их структуре проявляется микронеоднородность.

В связи с этими важнейшими особенностями строения стекол на первый план выдвигаются ионная и полимерная концепции и представление о микронеоднородности структуры. Наблюдается много общего в особенностях строения неорганических стекол и аморфных органических полимеров.

1.5. Активационная теория вязкого течения жидкостей

Основы теории вязкости жидкостей были заложены Я.И. Френкелем [30] на основе разработанного им механизма теплового движения частиц, который представляет собой колебательно-поступательные перемещения кинетических единиц (атомов, молекул, сегментов полимерной цепи). Частица или кинетическая единица некоторое время находится в положении равновесия, совершая колебательные движения, а затем вследствие тепловых флуктуаций перемещается в новое равновесное положение, преодолевая некоторый энергетический барьер U , обусловленный наличием соседних частиц и силами взаимодействия. Длительность пребывания кинетической единицы в положении равновесия, иначе время «оседлой жизни» частицы, определяется уравнением Больцмана-Аррениуса [2]

$$\tau_n = B_n \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1.1)$$

где U - энергия активации перехода частицы из одного равновесного положения в другое, $B_n \approx 10^{-12}$ с - период колебания частицы около положения равновесия.

Согласно релаксационной спектроскопии ($\eta = \sum_{i=1}^n G_i \tau_i$) [3], за вязкое течение ответственен самый медленный релаксационный процесс со временем «оседлой жизни» частиц, которое мы обозначили через τ_n .

Время τ_n можно назвать временем релаксации, определяющим вязкое течение. По Максвеллу коэффициент вязкости η равен произведению τ_n на модуль сдвига G :

$$\eta = \tau_n G,$$

откуда с учетом (1.1) приходим к следующему уравнению вязкости:

$$\eta = GB_n \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$$

Вывод этого соотношения на основе диффузионной модели приводит к выражению [30]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где η_0 - коэффициент пропорциональности с размерностью вязкости

$$\eta_0 = \frac{6kTB_n}{r^3}.$$

Здесь r - радиус частицы (молекулы).

Вязкость при различных температурах соответствует различным структурам жидкости, поэтому энергия активации зависит от температуры. Для равновесной вязкости стеклообразующих расплавов и стабилизированных стекол предложено много эмпирических формул, неявно учитывающих это обстоятельство [31-35].

Эйринг [36] с помощью теории абсолютных скоростей реакции вывел следующее уравнение вязкости:

$$\eta = \frac{Nh}{V_\eta} \exp\left(\frac{\Delta F_\eta}{kT}\right), \quad (1.3)$$

где N - число молекул, h - постоянная Планка, V_η - активационный объем, ΔF_η - свободная энергия активации вязкого течения, которая выражается через теплоту ΔU_η и энтропию ΔS_η активации вязкого течения:

$$\Delta F_\eta = \Delta U_\eta - T\Delta S_\eta.$$

Эйринг пользовался бимолекулярным механизмом вязкого течения, согласно которому две молекулы вращаются в смежных слоях относительно друг друга на 90° . При этом для перемещения частицы требуется дырка объемом меньше объема молекулы и энергия активации вязкого течения, составляющая некоторую долю энергии испарения.

1.6. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения стеклообразующих расплавов

Атомный механизм вязкого течения в неорганических стеклах описан в работах Дугласа, Смита, Финлейсона, Ремде и Мюллера (см. ссылки в [6]). Механизм, основанный на активированном переключении мостиковых связей,

т. е. на обмене местами мостиковых атомов, предложен впервые Рудольфом Людвиговичем Мюллером [37].

Идея Мюллера о решающей роли переключения мостиковых связей в вязком течении стекол получила дальнейшее развитие в работах Немилова [21,38].

Комбинируя известные уравнения Эйринга (1.3), Дашмена (см. [21]) и Максвелла, Немилов [21,38] получил простое выражение

$$GV_{\eta} = \Delta F_{\eta}, \quad (1.4)$$

которое дает возможность оценить молярный или атомный объем частиц V_{η} , преодолевающих потенциальный барьер ΔF_{η} . Здесь G - мгновенный модуль сдвига. Оказалось, что свободная энергия активации ΔF_{η} вязкого течения при переходе от размягченного состояния стекла в твердое ($\eta \geq 10^{13}$ П) становится близкой к энергии разрыва единичных мостиковых связей (Si-O, O-Ge, Se-As, Se-Ge) или энергии когезии, определенной по теплоте сублимации. Активационный объем $V_{\eta} = \frac{\Delta F_{\eta}}{G}$ при этих же условиях соответствует объему мостиковых атомов (-O-, -S-, -Se-, -F-) в твердых стеклах. Например, у многокомпонентных силикатных стекол он равен $V_{\eta} \approx 10.1 \pm 0.5$ см³/г - атом, что примерно совпадает с объемом иона кислорода, связанного с кремнием в мостике Si-O-Si. Этот результат подтверждает основную идею Мюллера об определяющей роли мостиковых связей в процессе вязкого течения стекол.

Немилов [21] показал, что для стекол различной природы приращение конфигурационной (термодинамической) энтропии в интервале $T_{пл} - T_g$ пропорционально средней энтропии активации ΔS_{η} в области температуры стеклования T_g , если приращение конфигурационной энтропии отнести к числу молей структурных звеньев (мостиковых атомов - в неорганических стеклах, структурных групп - в органических стеклах), содержащихся в моле вещества. Химические связи этих звеньев могут легко исказить валентные углы и

приводить к беспорядку структуры. Эти данные позволяют детально сформулировать соотношения теории вязкого течения. Свою теорию Немиллов [21,38] называет валентно-конфигурационной, так как она учитывает валентную структуру вещества и конфигурационные изменения, происходящие в ней при активации. Окончательным уравнением для вязкости, следующим из указанных представлений, является

$$\eta = \frac{Nh}{V_\eta} \exp \left[\frac{\Delta F_\eta^0 + \Delta F_{\eta k}(T)}{NkT} \right], \quad (1.5)$$

где ΔF_η^0 - потенциал переключения мостиковых связей, $\Delta F_{\eta k}(T)$ - потенциал конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей.

Таким образом, свободная энергия активации ΔF_η в уравнении Эйринга (1.3) рассматривается как сумма двух членов:

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\eta^0 + \Delta F_{\eta k}(T). \quad (1.6)$$

Вероятность флуктуационного приращения термодинамического потенциала $\Delta\mu$ единичного структурного звена (соединительное структурное звено), обуславливающего структурный беспорядок, определена выражением

$$w_1 = \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right).$$

Если в некоторой области пространства одновременно таким же образом изменяется состояние нескольких (z) соединительных звеньев, которыми могут быть отдельные атомы или группы атомов, то вероятность этого события можно представить как

$$w_k = w_1^z = \exp\left(-\frac{z\Delta\mu}{kT}\right).$$

Потенциал конфигурационного изменения структуры в некоторой локальной области, содержащей z звеньев, есть $\Delta F_{\eta k} = \Delta\mu z N = -z N k T \ln w_1$. Тогда

$$\Delta F_\eta(T) = \Delta F_\eta^0 + \Delta\mu \cdot z \cdot N.$$

Поскольку предполагается, что ΔF_η^0 и z постоянны, то

$$\Delta S_{\eta} = -\frac{d\Delta F_{\eta}(T)}{dT} = -\frac{d\Delta F_{\eta k}(T)}{dT} = -\frac{zNd(\Delta\mu)}{dT} = zN\Delta s_k, \quad (1.6a)$$

где $\Delta s_k = -\frac{d(\Delta\mu)}{dT}$ - флуктуационное изменение конфигурационной энтропии, приходящееся на единичное структурное звено, вызывающее беспорядок жидкости. Термодинамические данные, однако, позволяют пользоваться только молярными величинами, поэтому для расчета приращений, обусловленных теми или иными структурными звеньями, необходимы сведения о структуре вещества.

Если известно молярное приращение конфигурационной энтропии ΔS_k то $\Delta s_k = \frac{\Delta S_k}{pN}$, где p - число соединительных структурных звеньев на молекулу. Аналогично из молярного приращения свободной энергии $\Delta F_{\eta k}$ находится величина $\Delta\mu = \frac{\Delta F_{\eta k}}{pN}$. Отношение z/p равно числу молекул, или структурных единиц, попадающих в область конфигурационного преобразования структуры.

Немилов [21,38] подробно анализирует возможность применения уравнения Эйринга к описанию температурной зависимости вязкости, если $\Delta F_{\eta}(T)$ и ее температурный коэффициент определены соотношениями (1.6) и (1.6a). Предполагается, что флуктуации конфигурационной энтропии и свободной энергии могут определять ход кривой вязкости.

Для веществ самой разнообразной природы, от стеклообразного кремнезема ($T_g \approx 1460$ К) до одноатомных спиртов ($T_g \approx 100$ К), расчеты вязкости по этой теории в интервале ее изменения до 15 порядков находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

1.7. Вязкость и свободный объем жидкостей

А.И. Бачинский [39] предложил простую эмпирическую формулу вязкости жидкости, смысл которой заключается в том, что текучесть $1/\eta$ определяется только свободным объемом $V_f = V - V_0$, т. е. тем «простором» в движении

молекул, которым обеспечивается возможность их перемещения по отношению друг к другу. Следовательно, вязкость обратно пропорциональна свободному объему:

$$\eta = \frac{C}{V - V_0},$$

где C , V_0 - эмпирические постоянные; величину V_0 можно рассматривать как занятый молекулами объем.

В дальнейшем широкое распространение получило эмпирическое уравнение Дулитла [40], где свободный объем входит в показатель экспоненты:

$$\eta = A \exp\left(\frac{bV_0}{V_f}\right), \quad (1.7)$$

а занятый объем V_0 равен объему жидкости, экстраполированному к абсолютному нулю 0 К. Определив по данным плотности объемы V_0 и V , а также соответствующую вязкость, Дулитл строит графики в координатах $\ln \eta - V_0/V_f$ согласно уравнению (1.7), где $V_f = (V - V_0)$. Для большинства исследованных жидкостей зависимость $\ln \eta$ от V_0/V_f оказалась линейной в достаточно широком интервале вязкости. Из этих графиков определяются постоянные $\ln A$ и B .

Уравнение Дулитла более точно описывает опытные данные по сравнению с формулой Бачинского и может быть выведено как в рамках конфигурационной теории полимеров, так и на основе дырочной теории жидкостей [41,42].

Свободный объем в жидкости распределен между всеми частицами в самых различных дозах. Упорядочение небольшой группы молекул может так уплотнить его, что свободное пространство, принадлежащее всем его членам, аккумулируется в одном месте. При этом перескок частицы определяется вероятностью образования в ее окрестности достаточного свободного микрообъема, куда она может переместиться. Эта вероятность W равна доле частиц, располагающих свободным объемом v_h , равным по порядку величины

объему молекулы v_0 . Чтобы установить, насколько велика такая доля, Коэн и Тернбулл [41] вывели распределение частиц по доставшемуся им свободному объему, руководствуясь одними энтропийными соображениями:

$$W = \exp\left(-\frac{bv_0}{v_f}\right) \quad (1.8)$$

где $\bar{v}_f = \frac{V_f}{N}$ - средний свободный объем, приходящийся на одну частицу; b - коэффициент, учитывающий перекрытие свободных объемов, v_0 - объем молекулы, близкий объему дырки v_h .

Согласно уравнению Стокса - Эйнштейна, вязкость выражается через коэффициент самодиффузии $D = ga^2W$ следующим образом:

$$\eta = \frac{kT}{3\pi aD} = \frac{kT}{3\pi a^2 g v} \cdot \frac{1}{W}, \quad (1.9)$$

где g - геометрический фактор, a - диаметр кинетической единицы, v - газовая кинетическая скорость $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, m - масса кинетической единицы. Подставив сюда величину W , получаем следующее уравнение вязкости:

$$\eta = A\sqrt{T} \exp\left(\frac{bV_0}{V_f}\right),$$

где $A = (mk/3)^{1/2} / 3\pi ga^2$; $V_f = \bar{v}_f N$; $V_0 = Nv_0$. Это выражение с точностью до множителя \sqrt{T} совпадает с уравнением Дулитла (1.7).

1.8. Вязкое течение стекол с фиксированной структурой

Безбородов [43] приводит краткий обзор работ, посвященных исследованию вязкости стекол при низких температурах. Многие исследователи наблюдали при комнатной температуре вязкое течение стекла под действием сравнительно небольших напряжений, действующих в течение 5-10 лет.

Немилов и Сарингюлян [44] с помощью валентной теории дали количественную оценку хода вязкости при температуре ниже температуры

стеклования для листового стекла. Ожидаемый ход изменения вязкости листового стекла при этом описывается уравнением

$$\ln \eta = \ln A_3 + \frac{\Delta F_\eta^0}{2.3kT},$$

где $\ln A_3 = -3.5$ и $\Delta F_\eta^0 = 64$ ккал/моль.

Немилов [45] рассмотрел природу вязкого течения стекол с замороженной структурой с точки зрения валентно-конфигурационной теории текучести [21]. Эта теория количественно описывает изменение вязкости при $T < T_g$ на основе определенных предположений относительно различного характера флуктуаций, характеризующих переключение связей, в системах с замороженной и метастабильной структурами.

На рисунке 1.4. приводится схема переключения связей в кремнекислородном каркасе по Немилову [45].

Немилов различает два случая, отличающихся последовательностью распределения энергии активации. В первом ($T > T_g$) вся энергия ΔF_η сосредоточена в области переключения связей. Происходит конфигурационная перестройка структуры, а переключение облегчается тем, что при атомных смещениях существенно изменяются координаты атомов, и барьер снижается до некоторого минимального уровня ΔF_η^0 . Во втором случае предварительного конфигурационного разрыхления не происходит. Смещение атома в упругой среде приводит к упругой деформации в области, окружающей этот атом. Из-за отсутствия предварительного разрыхления структуры координаты окружающих атомов изменяются незначительно, поэтому энергия переключения ΔF_η^0 должна быть велика.

Второй случай реализуется при $T < T_g$. При смещении атома в упругой среде на расстоянии Δr упругая сила равна $\beta \Delta r$, а произведенная работа

$$\Delta U = \Delta F_\eta^0 = \frac{1}{2} \beta (\Delta r)^2, \quad (*)$$

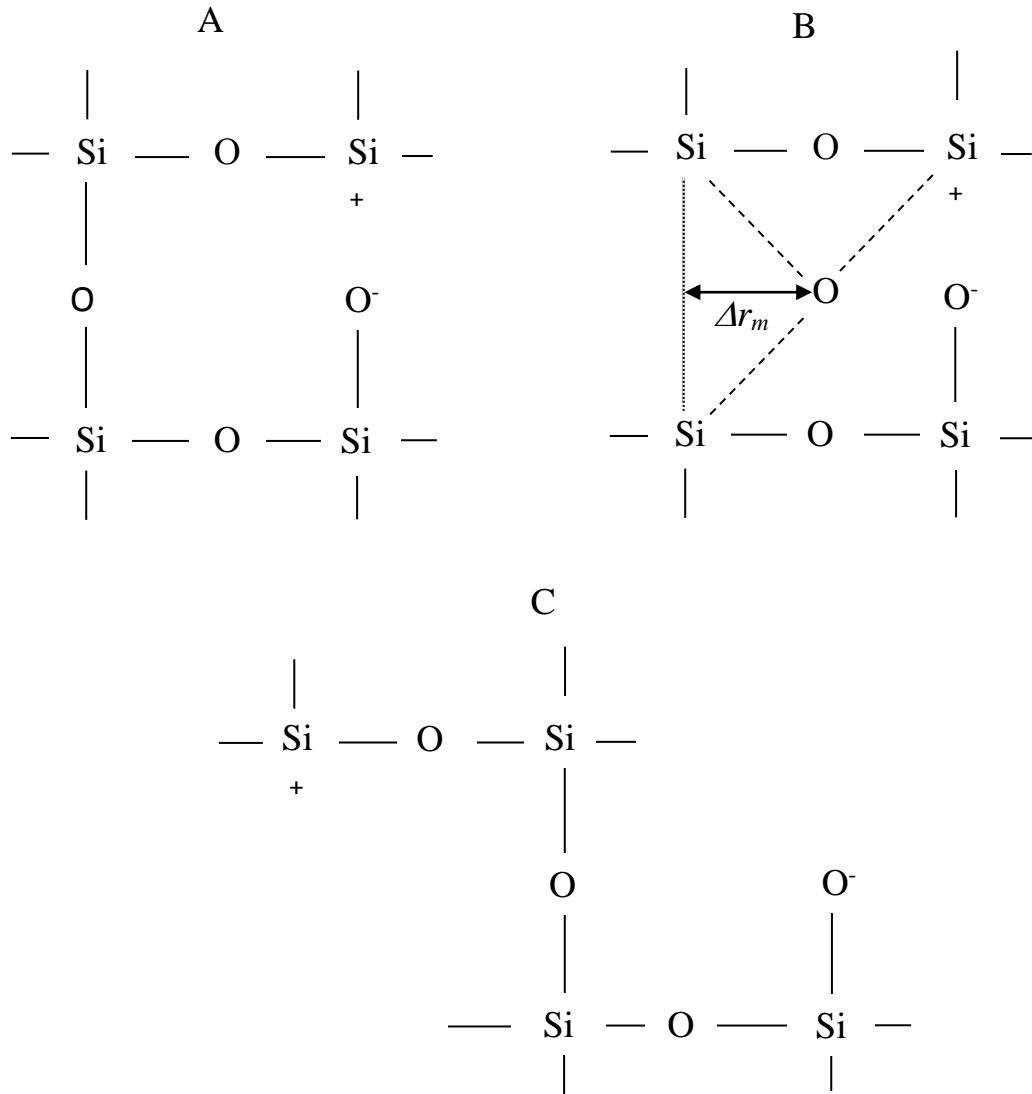


Рисунок 1.4. Схема переключения валентной связи в кремнекислородном каркасе [45].

где $\beta = (\partial^2 U / \partial r^2)_{r_0}$ - постоянная межатомной упругой силы, которая выражается через модуль сдвига G , атомный объем $V_0 = Nr_0^3$ и равновесное межатомное расстояние r_0 приближенной формулой

$$\beta \cong 5GV_0/r_0^2. \quad (1.10)$$

Немилов считает, что атом смещается почти в центр слегка деформированного куба (см. рисунок 1.4, б), поэтому в соотношении (*) можно положить приближенно

$$\Delta r \approx (0.6 \div 0.7)r_0. \quad (1.11)$$

С учетом (1.10) и (1.11) уравнение (*) принимает вид

$$\Delta U = \Delta F_\eta^0 = \xi GV_0, \quad (1.12)$$

где ξ - геометрический фактор, близкий к 1. Это уравнение соответствует соотношению $\Delta F_\eta^0 = GV_\eta^*$, полученному Немиловым из уравнений вязкости и частоты релаксации; активационный объем вязкого течения трактуется как атомный объем $V_\eta^* = V_0$.

Для нахождения связи между ΔF_η^0 и энергией взаимодействия частиц U Немилов выводит соотношение типа (1.4)

$$GV_0 \approx \xi' U, \quad (1.13)$$

где ξ' близко к 1. Из (1.12) и (1.13) следует близость ΔF_η^0 к U или к энергии разрыва связи E_d , если рассматривать только мостиковые атомы.

Теоретические представления Немилова основаны на рассмотрении теплоемкости при стекловании без использования предположения о соответствии свободной энергии активации энергии разрыва химических связей. Он также отмечает, что близость энергий ΔF_η^0 и E_d , вероятнее всего, обусловлена специфической формой межатомного потенциала и значительными смещениями атомов при флуктуации энергии во время колебаний, поэтому она, возможно, и не отражает реального процесса разрыва связей.

Заключение к главе 1

1. В настоящее время нет общепризнанного представления о стеклообразном состоянии вещества. Существующие теории, с одной стороны, тесно связаны с теориями строения жидкостей, из которых получается стекло, с другой - с кристаллохимическими данными, поскольку межатомные связи в стекле имеют ту же природу, что и в кристаллическом состоянии.

2. Имеющиеся молекулярно-кинетические теории вязкого течения могут быть разделены на две основные группы: активационную теорию и теорию свободного объема (дырочную модель). В настоящее время трудно отдать предпочтение какой-либо из этих теорий.

3. Из активационных теорий наиболее детально разработана валентно-конфигурационная теория вязкого течения стеклующихся веществ (Немилов С.В., 1978). Показано, что за температурную зависимость вязкого течения стеклообразующих жидкостей отвечает конфигурационное изменение структуры этих систем. При этом не раскрывается явный вид температурной зависимости потенциала конфигурационного изменения структуры $\Delta F_{\eta k}(T)$.

Глава 2

Конфигурационно-активационная модель вязкого течения стекол и их расплавов

2.1. Низкоактивационное растяжение структурной сетки как предвестник переключения валентной мостиковой связи в тугоплавких стеклообразующих расплавах

Как отмечено в главе 1, задача теоретического описания сложной температурной зависимости вязкости стекол и их расплавов не решена до конца.

Из известных соотношений для коэффициента вязкого течения жидкостей наиболее популярно уравнение Эйринга [36] (1.3)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta F_\eta}{RT}\right), \quad (2.1)$$

где ΔF_η - свободная энергия активации текучести, η_0 - предэкспоненциальный множитель

$$\eta_0 = \frac{Nh}{V_\eta}, \quad (2.2)$$

V_η - активационный объем, h - постоянная Планка, N - число молекул. Величина η_0 слабо зависит от природы аморфных веществ. Для оксидных стекол она равна $\lg \eta_0 \approx -3.5$.

Для стеклообразующих жидкостей величина $\Delta F_\eta(T)$ существенно зависит от температуры, особенно резко в области перехода жидкость-стекло. В настоящее время нет общепризнанной формулы, выражающей явный вид функции $\Delta F_\eta(T)$.

В отечественной научной литературе из существующих подходов к природе вязкости стекол и их расплавов наиболее широкое распространение получила валентно-конфигурационная теория Немилова [21,46,47], основанная на уравнении Эйринга и на механизме переключения мостиковых валентных связей по Мюллеру [19,37] как основного элементарного акта вязкого течения.

Многие зарубежные ученые [48-53] придерживаются представления о том, что элементарный акт вязкого течения стеклообразующих расплавов обусловлен активационным разрывом валентных связей (см. обзор [51]). Например, по Доремусу [48] текучесть силикатных стекол связана с разрывом связи Si-O. Разрыв связей способствует появлению пятикоординированного кремния, что подтверждается экспериментально [49]. Основным недостатком уравнения Доремуса является наличие пяти подгоночных параметров, хотя они и получают определенную трактовку:

$$\eta = A_1 T \left[1 + A_2 \exp\left(\frac{B}{RT}\right) \right] \left[1 + C \exp\left(\frac{D}{RT}\right) \right].$$

Здесь

$$A_1 = \frac{k}{6\pi r D_0}, \quad A_2 = \exp\left(\frac{-S_m}{R}\right),$$

$$B = H_m, \quad C = \exp\left(\frac{-S_d}{R}\right), \quad D = H_d,$$

S_m и H_m - энтропия и энтальпия движения дефектов, S_d и H_d - энтропия и энтальпия разрыва межатомных связей, k - постоянная Больцмана, r - линейный размер дефекта, $D_0 = f\alpha\lambda^2\nu$, f - корреляционный фактор, α - параметр симметрии, λ - длина прыжка дефекта, ν - частота колебаний. Дефект (конфигурон) представляет собой разорванную связь.

В теории Немилова [46] свободная энергия активации $\Delta F_\eta(T)$ представляется в виде суммы потенциала переключения мостиковых связей ΔF_η^0 и потенциала конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей $\Delta F_{\eta k}(T)$

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\eta^0 + \Delta F_{\eta k}(T). \quad (2.3)$$

При этом явный вид функции $\Delta F_{\eta k}(T)$ не раскрывается и, кроме того, предполагается, что при флуктуации свободной энергии переключение мостиковой связи и конфигурационное изменение структуры вокруг места переключения связи происходят одновременно.

Мюллер [19] считал, что переключению валентной связи «предшествует индукционный период времени низкоактивационного растяжения сетки с изменением углов между локализованными связями». «После достижения известного растяжения сетки наступает взаимодействие вращательно-колеблющихся кислородных перемычек», которое «приводит к переключению связей с образованием новой перемычки» (см. рисунок 4 в работе [19]). Однако данная идея не была оформлена количественно, в частности, не приводилась оценка «низкой энергии активации» растяжения сетки валентных связей.

На наш взгляд, представление Мюллера о низкоактивационном растяжении структурной сетки как о предвестнике переключения валентной мостиковой связи заслуживает более детального рассмотрения.

В настоящей главе предлагается конфигурационно-активационная модель, согласно которой предварительная локальная низкоактивационная деформация сетки валентных связей (конфигурационное изменение структуры) служит необходимым условием реализации основного элементарного акта вязкого течения стекол и их расплавов. Именно такое локальное конфигурационное изменение структуры у кинетической единицы, ответственной за текучесть, играет решающую роль в необычной температурной зависимости вязкого течения тугоплавких стелобразующих систем. Кроме того, тот факт, что локальное конфигурационное изменение структуры предшествует переключению связи, имеет важное значение в механизме стеклования жидкостей (см. главу 5).

На основе сравнения развиваемой модели с валентно-конфигурационной теорией текучести высказано предположение, что кинетической единицей, ответственной за вязкое течение и перескакивающей из одного равновесного положения в другое, является мостиковый атом (типа атома кислорода в мостике Si-O-Si), активированный перескок которого сопровождается переключением мостиковой валентной связи (см. главу 4).

2.2. Анализ эмпирических уравнений вязкости стеклообразующих жидкостей

Ввиду отсутствия общепризнанной теоретической зависимости $\eta(T)$ неоднократно предпринимались попытки установить, какое из эмпирических соотношений лучше всего описывает температурную зависимость вязкости [35,34].

Меерлендер [34] провел сравнение следующих наиболее распространенных эмпирических уравнений вязкости:

Энкеля [33]

$$\eta = A \exp \left[\frac{D}{T} + \frac{C}{T} \exp \left(\frac{D}{T} \right) \right], \quad (2.4)$$

Уотертона [31]

$$\eta = A \exp \left[\frac{D_1}{T} \exp \left(\frac{C_3}{T} \right) \right], \quad (2.5)$$

Брэдбури и др. [54]

$$\eta = A \exp \left[B_1 \exp \left(\frac{C_4}{T} \right) \right], \quad (2.6)$$

Корнелиссена и др. [55]

$$\eta = A \exp \left(\frac{B_2}{T^n} \right), \quad (2.7)$$

Фогеля-Фульчера-Таммана [56,57,58]

$$\eta = A \exp \left(\frac{B_0}{T - T_0} \right). \quad (2.8)$$

Он пришел к выводу, что из приведенных соотношений уравнение Энкеля (2.4) лучше и более точно описывает экспериментальные данные в широком интервале температур, если внести в него небольшое изменение и записать в обобщенном виде [34]

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp \left(\frac{D}{T} \right) \right]. \quad (2.9)$$

«Двойная экспонента» типа формул Уотертона (2.5) и Брэдбури (2.6) предлагалась Евстропьевым [59], она подробно анализирована Поспеловым [35]. Экспериментальные данные о вязкости неорганических стекол в указанных работах 1920-1960 годов находятся в удовлетворительном согласии с современными данными, имеющимися, например, в справочнике «SciGlass» [60].

Вблизи области стеклования используются соотношения:

Шишкина [32]

$$\eta = \eta_0 \exp \left[b_0 \exp \left(\frac{b_1}{T} \right) \right], \quad (2.9a)$$

и Вильямса-Ландела-Ферри [61]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2},$$

где $a_T = \eta(T)/\eta(T_g)$ - относительная вязкость.

Легко видеть, что из уравнения Энкеля (2.9) при определенных условиях вытекает соотношение Уотертона (2.5). В свою очередь из формулы типа Уотертона-Брэдбури-Шишкина (2.6) выводится уравнение Вильямса-Ландела-Ферри [61], которое эквивалентно соотношению Фогеля-Фульчера-Таммана (2.8).

В самом деле, для логарифма относительной вязкости из уравнения Шишкина следует выражение (при $P \approx 0$)

$$\ln a_T = b \exp \left(\frac{b_1}{T_g} \right) \left[\exp \left(-b_1 \frac{T - T_g}{TT_g} \right) - 1 \right].$$

Если вблизи $T \approx T_g$ принять обозначение $b_1(T - T_g)/TT_g = x$ и при $x \ll 1$ положить

$$e^x \cong 1 + x + \frac{x^2}{2}, \quad 1 + \frac{x}{2} \cong \left(1 - \frac{x}{2} \right)^{-1}, \quad TT_g \approx T_g^2,$$

то это равенство переходит в уравнение Вильямса-Ландела-Ферри

$$\ln a_T \cong \left(-2be^{b_1/T_g} \right) \frac{T - T_g}{T - T_g + (2T_g^2/b_1)}.$$

Легко видеть, что из уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана выводится формула Вильямса-Ландела-Ферри и их параметры связаны следующими соотношениями [3]

$$C_1 = \frac{B_0}{T_g - T_0}, \quad C_2 = T_g - T_0.$$

Таким образом, формула Энкеля (2.9) является одним из наиболее предпочтительных обобщенных вариантов основных эмпирических уравнений вязкости стеклообразующих жидкостей. Поэтому в дальнейшем представляет интерес выяснение ее природы.

В работе Энкеля [33] изменение вязкости жидкостей с температурой объясняется температурной зависимостью процессов диссоциации и ассоциации молекул. Предполагается, что с изменением температуры меняется степень ассоциации, что сопровождается разрывами и восстановлениями связей в окружении частицы. Из этих представлений Энкель получил следующее уравнение вязкости [33]

$$\eta = A \exp \left\{ \frac{Q}{RT} \left[1 + \alpha \exp \left(\frac{Q}{RT} \right) \right] \right\}, \quad (2.10)$$

где выражение в квадратных скобках отражает изменение степени ассоциации.

Таким образом, в теории Энкеля рассматривается лишь одна энергетическая величина, а именно энергия диссоциации молекул Q , которая связана с разрывом межмолекулярной связи. Для ряда жидкостей величина Q близка к энергии водородной связи; например, для глюкозы получено значение около $Q \approx 16$ кДж/моль [33]. Поэтому образование флуктуационной дырки в таких жидкостях по Энкелю обусловлено разрывом водородной связи. Однако остается неясным, почему у расплавов неорганических стекол (B_2O_3 и $Na_2O \cdot 3SiO_2$) значения Q оказываются такими же низкими, как и у простых жидкостей [33].

Обобщенный вариант уравнения Энкеля (2.9), который в отличие от оригинала лучше согласуется с экспериментом, содержит две энергетические

величины RB и RD (R - газовая постоянная). Естественно, представляет интерес природа этих энергетических активационных параметров.

С одной стороны, очевидно, что дыркообразование с обрывами валентных связей не может служить механизмом вязкого течения тугоплавких стеклообразующих расплавов [37]. С другой стороны, дырочные теории жидкостей как в классических вариантах Френкеля [30] и Эйринга [36], так и в виде их модификаций и аналогов [6,39-42,61-64] достаточно широко используются при формальном описании вязкого течения расплавов аморфных органических полимеров и неорганических стекол, причем вполне успешно. При этом, однако, остается неясным физический смысл понятий «дыркообразование» и «перескок частицы в дырку», а также их роль в вязком течении таких систем со сложной структурой.

Рассмотрим сравнение уравнений Эйринга и Энклея. Немиловым [21,65] установлено, что независимо от выбранной модели предэкспоненциальный множитель в различных уравнениях вязкого течения определяется молекулярным или атомным объемом кинетических единиц, участвующих в вязком течении, а наиболее общим выражением для η_0 является соотношение Эйринга (2.1). В ряде работ в равенстве (2.1) появляется множитель порядка единицы, связанный с коэффициентом упаковки молекул.

Поэтому примем, что параметр A в соотношении Энклея (2.9) совпадает с предэкспонентой в уравнении Эйринга

$$A = \frac{Nh}{V_\eta}. \quad (2.11)$$

Сравнение этих уравнений (2.1) и (2.9) при условии (2.11) приводит к следующей температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения

$$\Delta F_\eta = RB + RC \exp\left(\frac{D}{T}\right), \quad (2.12)$$

где R - газовая постоянная.

Можно убедиться, что соотношение (2.12) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для $\Delta F_\eta(T)$, полученными с помощью уравнения Эйринга (2.1) из опытных значений вязкости $\eta(T)$ (см. ниже)

$$\Delta F_\eta = 2.3RT(\lg \eta - \lg \eta_0). \quad (2.13)$$

При повышенных температурах $T \gg D$ второе слагаемое в формуле (2.12) обращается в константу и свободная энергия активации вязкого течения практически не зависит или слабо зависит от температуры

$$\Delta F_\eta(T \rightarrow \infty) = \Delta F_\infty \cong \text{const}.$$

На основе сравнения соотношения валентно-конфигурационной теории (2.3) с зависимостью (2.12) можно предположить, что потенциал локального конфигурационного изменения структуры $\Delta F_{\eta k}$ с большой вероятностью экспоненциально зависит от температуры

$$\Delta F_{\eta k} = RC \exp\left(\frac{D}{T}\right), \quad (2.14)$$

а потенциал переключения мостиковых связей ΔF_η^0 соответствует пределу свободной энергии активации ΔF_∞ при $T \rightarrow \infty$.

2.3. Уравнение для температурной зависимости вязкости стеклообразующих жидкостей в конфигурационно-активационной модели текучести

Мы исходим из представления Немилова [21,45,46] о том, что в температурной зависимости вязкости стекол и их расплавов решающую роль играет конфигурационное изменение структуры этих систем при изменении температуры.

Модифицируя определенным образом известную идею [66,67], примем, что вероятность перехода W кинетической единицы из одного равновесного положения в другое определяется, во-первых, вероятностью W_l локального конфигурационного изменения структуры (локальной предельной упругой

деформации сетки связей) у данной кинетической единицы и, во-вторых, вероятностью W_2 того, что она обладает энергией ΔF_∞ , необходимой для ее активированного перескока в деформированную разрыхленную микрообласть,

$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (2.15)$$

Локальное конфигурационное изменение структуры у кинетической единицы предшествует ее активированному перескоку и служит необходимым условием для реализации последнего.

При повышенных температурах ($T \rightarrow \infty$) в стеклообразующих расплавах, как правило, имеется достаточное количество разрыхленных деформированных микрообластей: $W_1 \approx 1$, поэтому молекулярная подвижность определяется вероятностью перескока кинетической единицы в одну из таких «готовых микрообластей»

$$W_2 = \exp\left(-\frac{\Delta F_\infty}{kT}\right). \quad (2.16)$$

С понижением температуры, в области стеклования, структура расплава уплотняется и в подвижности молекул существенную роль начинает играть вероятность локального изменения структуры W_1 . Остановимся на этом понятии более подробно с привлечением модели делокализованных атомов [68-70].

Одним из важных параметров данной модели является флуктуационный объем аморфной среды ΔV_e , возникающий в результате делокализации атомов: $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, где N_e - число делокализованных атомов, Δv_e - элементарный флуктуационный объем, необходимый для этого процесса. Под делокализацией атома подразумевается его смещение из одного равновесного положения в другое.

Делокализация атома связана с перегруппировкой соседних частиц и отражает локальное конфигурационное изменение структуры. Принимая это во внимание, под вероятностью локального конфигурационного структурного изменения W_1 будем понимать вероятность делокализации атома, которая выражается формулой [68]

$$W_1 = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right), \quad (2.17)$$

где $v_f = (\Delta V_e/N)$ - средний флуктуационный объем, приходящийся на кинетическую единицу, а объем делокализации атома равен $\Delta v_e = \Delta V_e/N_e$ (см. выше), откуда равенство (2.16) можно представить в виде

$$W_1 = \exp\left(-\frac{N}{N_e}\right) \quad (2.18)$$

На основе приближенной квазирешеточной модели аморфной среды [30] раскроем температурную зависимость числа делокализованных атомов $N_e(T)$.

Будем полагать, что при делокализации атома в результате локальной деформации решетки соответствующий узел может сместиться из основного (нормального) положения. Такой смещенный дефектный узел назовем возбужденным узлом решетки. Их число равно числу делокализованных атомов N_e , ибо атом, располагающийся в дефектном узле, относится к делокализованным атомам. Вблизи возбужденного узла образуется деформированная разрыхленная микрообласть (типа «междоузлия» [30]).

Таким образом, общее число узлов в решетке как основных N , так и возбужденных N_e , равно их сумме $(N+N_e)$, а число способов размещения делокализованных атомов по возможным для них узлам составляет $(N+N_e)!/N!N_e!$. Логарифм этого выражения, умноженный на постоянную Больцмана k , равен конфигурационной энтропии перемешивания делокализованных атомов.

Принимая энергию делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ за постоянную величину, для составляющей свободной энергии системы, связанной с наличием дефектов решетки, можно записать соотношение

$$\Delta F = N_e \Delta\varepsilon_e - kT \ln \frac{(N + N_e)!}{N!N_e!}. \quad (2.19)$$

Можно убедиться, что минимуму ΔF соответствует значение N_e , выражаемое формулой

$$\frac{N_e}{N} = \left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2.20)$$

Подставив эту зависимость $N_e(T)$ в показатель экспоненты (2.17), для вероятности локального конфигурационного изменения структуры $W_1(T)$ получаем выражение в виде

$$W_1 = \exp\left\{-\left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right) - 1\right]\right\}. \quad (2.21)$$

Далее, используя равенства (2.16) и (2.21), а также известную связь между вязкостью η и величиной W в соответствии с теорией Стокса-Эйнштейна (см., например, [6,63]),

$$\eta \sim \frac{1}{W} = \frac{1}{W_1 W_2}, \quad (2.22)$$

получаем следующее уравнение вязкости как функции температуры

$$\eta = \eta_o \exp\left\{\frac{\Delta F_\infty}{kT} + \left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right) - 1\right]\right\}. \quad (2.23)$$

Полагаем, что коэффициент пропорциональности η_o совпадает с предэкспонентой в уравнении Эйринга (2.1), поскольку, как показано Немиловым [21,65], независимо от выбранной модели предэкспоненциальный множитель η_o в различных уравнениях вязкости определяется молекулярным или атомным объемом кинетической единицы, ответственной за вязкое течение, а наиболее общим выражением для η_o является соотношение (2.2).

Важным моментом в выводе уравнения вязкости (2.23) служит представление о локальном конфигурационном изменении структуры (о локальной низкоактивационной упругой деформации структурной сетки) перед началом вязкого течения. Данный подход предлагаем назвать конфигурационно-активационной моделью вязкого течения стеклообразующих расплавов и стекол, поскольку она учитывает деформацию сетки валентных связей (конфигурационное структурное изменение) и активированный перескок кинетической единицы в деформированную микрообласть.

2.4. Сравнение с экспериментом

В уравнение (2.23) входят три параметра: η_0 , ΔF_∞ и $\Delta \varepsilon_e$. Предэкспоненциальный множитель η_0 , соответствующий вязкости при повышенных температурах, находится путем экстраполяции (с помощью полинома Лагранжа) кривой вязкости $\lg \eta - 1/T$ к температуре $T \rightarrow \infty$. Зная значение η_0 , за счет подгонки оставшихся двух параметров ΔF_∞ и $\Delta \varepsilon_e$ по уравнению (2.23) можно рассчитать вязкость η .

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 (2.23). Как видно, теоретическая кривая хорошо ложится на экспериментальные точки (рисунки 2.1, 2.2 а, b, с, d). В таблице 2.1 приводятся значения параметров η_0 , ΔF_∞ 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 [60] и справочника [71].

Расхождение между расчетом и экспериментом не превышает 1-3% (рис. 2.3).

Таким образом, уравнение вязкости (2.23), выведенное из конфигурационно-активационной модели, находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для стеклообразующих расплавов.

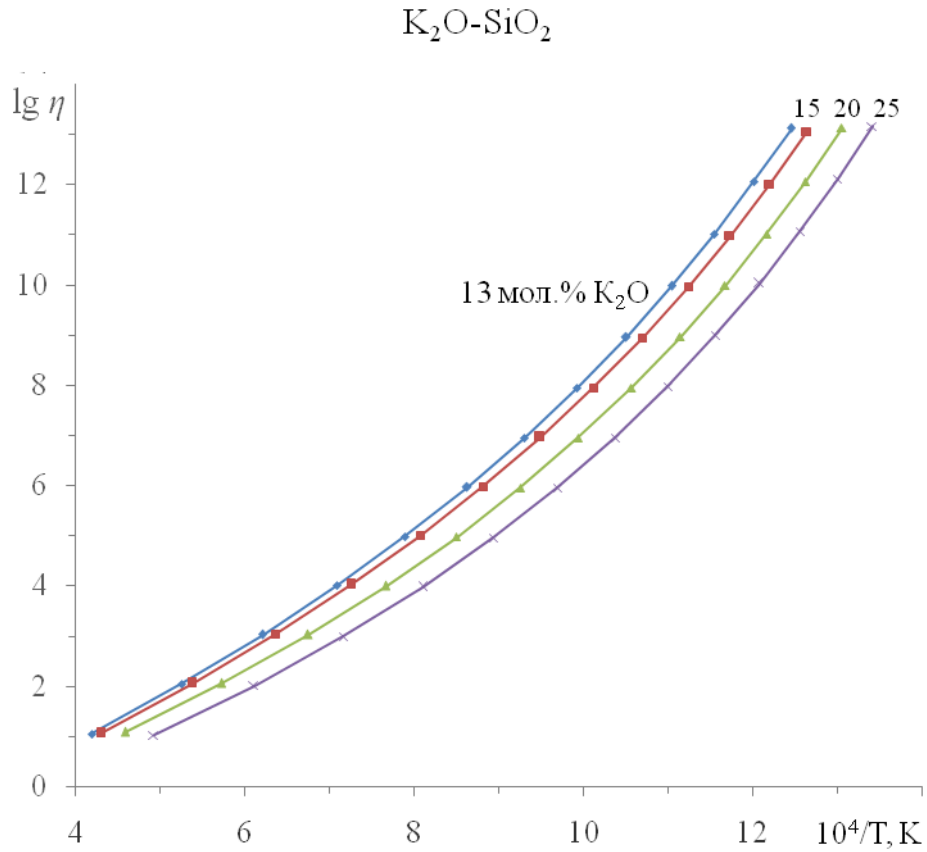


Рисунок 2.1. Температурная зависимость вязкости калиевосиликатных стекол в координатах $\lg \eta - 1/T$.

Точки – экспериментальные данные, сплошные кривые – результат расчета по уравнению (2.23). Значения параметров этого уравнения $\lg \eta_0$, $\Delta \varepsilon_e$ и ΔF_∞ приведены в таблице. 2.1.

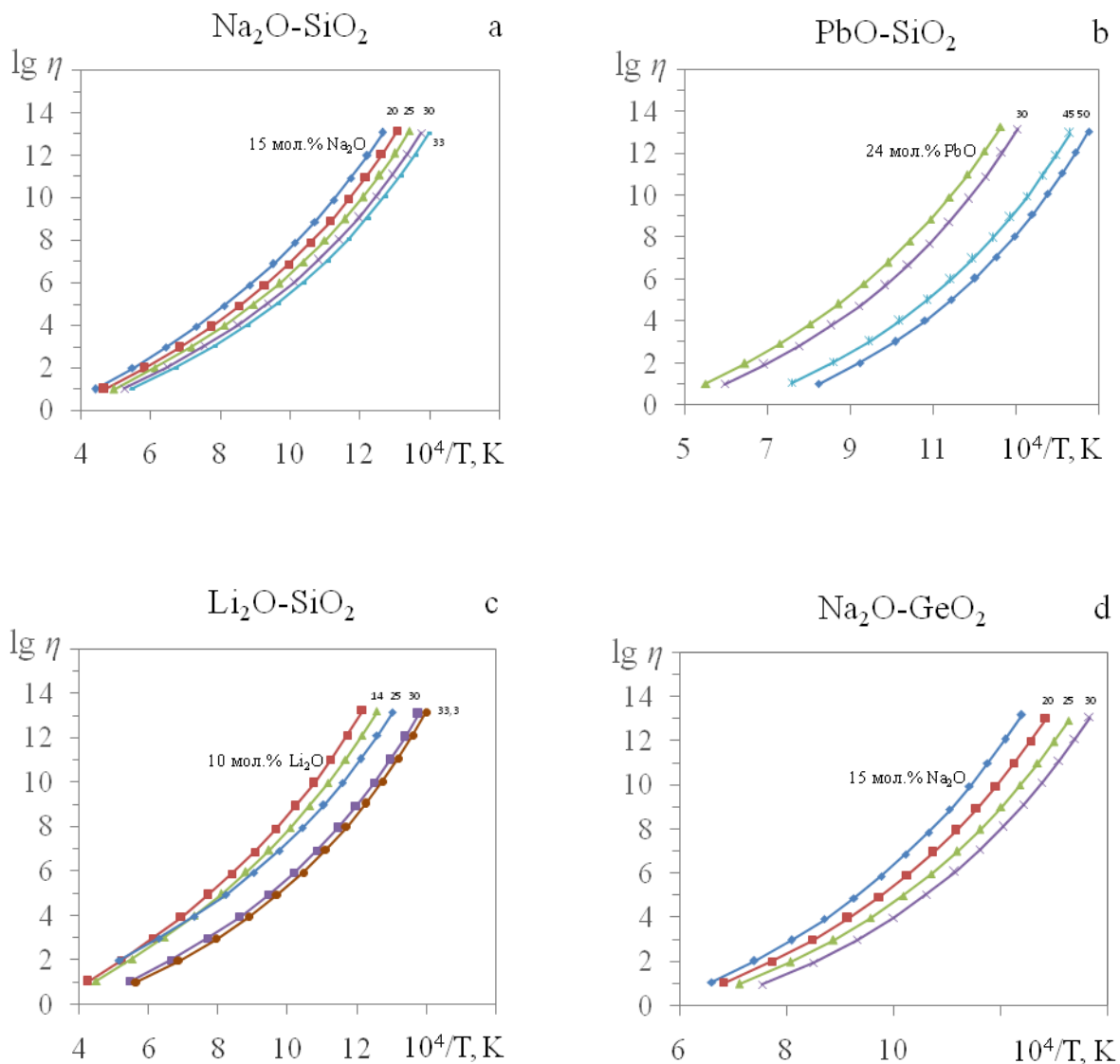


Рисунок 2.2. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов в координатах $\lg \eta - 1/T$. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по уравнению (2.23).

а - натриевосиликатные, б - свинцовосиликатные, с – литиевосиликатные, д - натриевогерманатные.

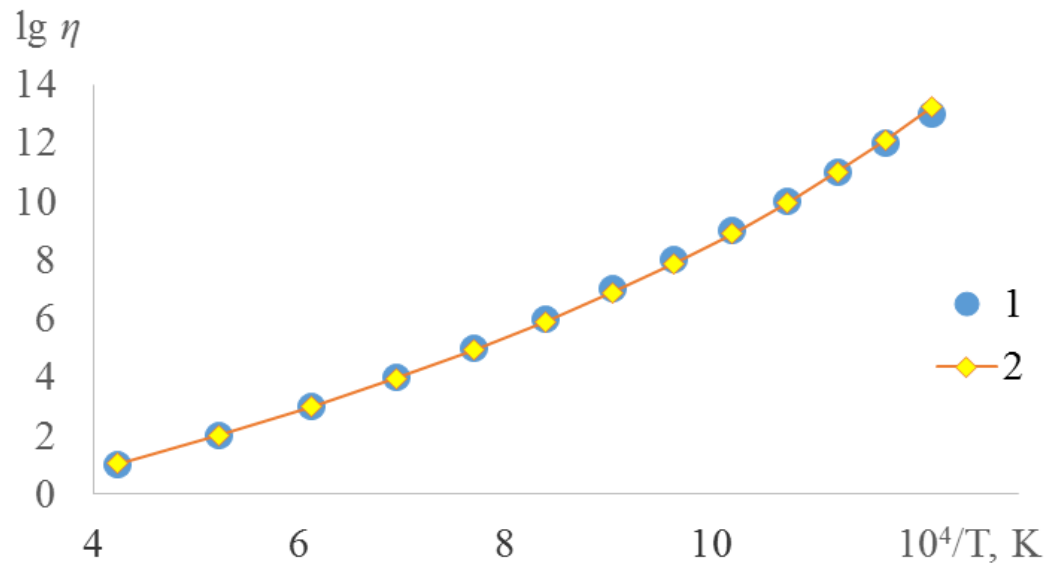


Рисунок 2.3. Сравнение расчета с экспериментом.

1 - экспериментальные данные, 2 - расчет.

Таблица 2.1

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]	$\Delta\varepsilon_e$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔF_∞ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	T_g , К	$\Delta F_\eta(T_g)$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	f_g	$\Delta\varepsilon_e$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ (2.27)
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

Остановимся на двух отличиях полученного выражения (2.23) от эмпирического уравнения Энкеля (2.24).

Первое отличие сводится к «лишней» единице в квадратных скобках соотношения (2.23). При сравнительно низких температурах $kT < \Delta\varepsilon_e$ можно пренебречь этой единицей в сравнении с экспонентой. Поэтому при $kT < \Delta\varepsilon_e$ наличие «лишней» единицы в нем не играет существенной роли при его сравнении с уравнением Энкеля. При высоких температурах $kT \gg \Delta\varepsilon_e$ имеем $\exp(\Delta\varepsilon_e/kT) \approx 1$, в результате чего квадратная скобка обращается в нуль и уравнение (2.23) переходит в обычную «аррениусовскую экспоненту» с постоянной энергией активации

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

что соответствует экспериментальным данным для стеклообразующих расплавов при повышенных температурах (см., например, [37]). Здесь присутствие единицы в квадратных скобках уравнения (2.23) оказывается важным, чтобы второе слагаемое в фигурных скобках обратилось в нуль.

Другое отличие касается наличия предэкспоненты (C/T) в квадратных скобках уравнения Энкеля (2.24). В соответствии с теоретическим уравнением (2.23) она должна быть равна единице: $C/T \approx 1$. По экспериментальным данным постоянная C оказывается близкой к температуре стеклования T_g . Так, у силикатных стекол имеем $C \approx 700-800$ К, а у органических стекол - $C \approx 150-300$ К (таблица 2.2) [33,34]. Например, у силикатного стекла №18 [34] она равна $C = 727$ К и в достаточно широком интервале температур (727-1300) К отношение (C/T) по порядку величины близко к единице: $C/T \approx 0.6-1.0$.

При низких температурах, как отмечалось выше, уравнение Энкеля (2.24) переходит в соотношение Брэдбури-Шишкина (2.9а) и отношение C/T совпадает с параметром b_0

$$b_0 = \frac{C}{T}.$$

Таблица 2.2

Эмпирические постоянные уравнения Энкеля (2.24) и вычисленные из них характеристики вязкого течения аморфных веществ.

Вещество	lg A, (П)	B, К	C, К	D, К	ΔF_∞	$\Delta \varepsilon_e$	Лите- ратура
					$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$		
Силикатное стекло №15	- 4.98	13226	787	2500	110	21	[34]
№18	- 4.95	13348	727	2500	111	21	[34]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	- 2	-	-	1840	-	15	[33]
Минеральное масло XII	- 3.21	1195	78	800	10	7	[34]
XIII	- 2.86	928	139	700	8	6	[34]
XIV	- 2.63	741	235	600	6	5	[34]
XV	- 2.49	686	260	600	6	5	[34]
XVI	- 2.38	615	295	600	5	5	[34]
Глицерин	- 3.4	-	-	920	-	8	[33]
Полиизобутилен	- 2.4	-	-	460	-	4	[33]

Таблица 2.3.

Параметры уравнения Шишкина (2.9а)

Аморфные вещества	b_1 , К	b_0	$\Delta \varepsilon_e = Rb_1$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Стеклообразный борный ангидрид	1620	1.4	13
Изобутиловый спирт	430	1.0	4
н-пропиловый спирт	343	1.2	3

Примечание: Здесь приведены значения b_0 , полученные по данным о вязкости. При использовании метода электропроводности величина b_0 оказывается существенно ниже единицы [32].

Величина b_0 у исследованных Шишкиным [32] стеклообразующих жидкостей равна около единицы (таблица 2.3): $b_0 \approx 1$.

На основе идеи Коэна и Тернбулла [41] в уравнение вязкости (через соотношение (2.17)) можно ввести параметр b , учитывающий перекрытие объемов делокализации атома Δv_e ,

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

Значение b по Коэну и Тернбуллу составляет $b = 0.5-1.0$, т.е. по порядку величины этот параметр близок к единице $b \approx 1$, что согласуется с данными для b_0 и C/T .

Выше нами установлено, что уравнение (2.23) успешно описывает температурную зависимость вязкости $\eta(T)$ расплавов стекол при $b = 1$ (рисунки 2.1, 2.2, a-d). При выводе соотношения (2.23) в принципе не требуется введение коэффициента b (см. выше). Поэтому нет надобности в введении параметра b в уравнение вязкости.

2.5. Сравнение полученного уравнения вязкости с эмпирическим соотношением Энкеля

Полученное выражение для вязкости (2.23) практически совпадает с уравнением Энкеля [33,34]

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp \left(\frac{D}{T} \right) \right], \quad (2.24)$$

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

$$B = \frac{\Delta F_\infty}{R}, \quad (2.25)$$

$$D = \frac{\Delta \varepsilon_e}{R}, \quad (2.26)$$

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

Таблица 2.4

Параметры модели делокализованных атомов для аморфных органических полимеров, натриевосиликатных стекол и металлических аморфных сплавов.

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	f_g	$\Delta\varepsilon_e$, кДж/моль	ΔV_e^0 , Å ³	$\ln\left(\frac{1}{f_g}\right)$
Поливинилацетат	305	36	0.028	9	-	3.6
Натуральный каучук	300	38	0.026	9	-	3.6
Полистирол	363	33	0.030	7	39	3.5
Полиэтилен	248	31	0.032	5	30	3.4
Na ₂ O-SiO ₂ , Na ₂ O, мол. %						
19.0	746	38	0.026	19	10	3.6
26.1	721	39	0.026	20	9	3.6
32.9	704	36	0.028	18	9	3.6
Fe ₈₃ B ₁₇	760	38	0.026	23	-	3.6
Fe _{41.5} Ni _{41.5} B ₁₇	720	38	0.026	22	-	3.6
Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	818	38	0.026	25	-	3.6
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	736	38	0.026	22	-	3.6
Pb ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	602	39	0.026	18	-	3.6

Примечание: $f_g = 1/C_1$, где C_1 - «универсальный» параметр уравнения Вильямса-Ландела-Ферри (см. [68]).

Меерлендер [34] в результате сравнения наиболее распространенных эмпирических уравнений вязкости (Фогеля-Фульчера-Таммана, Уотертона и т.д.) пришел к выводу, что из них соотношение Энкаля (2.24) более точно и лучше описывает опытные данные в широком интервале температуры. Кроме того, это соотношение представляет собой обобщенный вариант ряда эмпирических уравнений вязкости [72,73].

Расчет энергии делокализации атома по формуле (2.26) из данных о постоянной $D = 2500$ К [34] для щелочносиликатного стекла (таблица 2.2)

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

находится в удовлетворительном согласии с результатами расчета $\Delta\varepsilon_e$ для ряда щелочносиликатных стекол $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K}$) по соотношению модели делокализованных атомов [68] (таблицы 2.1, 2.4)

$$\Delta\varepsilon_e = RT_g \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = 19 - 23 \text{ кДж/моль}, \quad (2.27)$$

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

Следовательно, температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов (2.23), следующая из конфигурационно-активационной модели, согласуется с экспериментальной закономерностью в виде наиболее предпочтительного эмпирического уравнения.

2.6. Сравнение с работами Машанова и Мантатова

Конфигурационно-активационная модель вязкого течения отличается от подходов Машанова [74] и Мантатова [75].

1. Основное внимание этих авторов было направлено на ангармонизм колебаний решетки и на его связь с вязкостью [74] и вязкоупругими характеристиками [75] стекол и их расплавов. Поэтому природа вязкого течения стеклообразующих расплавов находилась на втором плане и полученные

уравнения вязкости они не включали в защищаемые положения своих диссертаций [74,75].

В этих работах не проверялось соответствие полученных уравнений экспериментальной температурной зависимости вязкости в широком интервале температур, например, в координатах $\lg \eta - 1/T$. Они ограничились лишь рассмотрением зависимости свободной энергии активации текучести от температуры в области стеклования.

2. Машановым [74] и Мантатовым [75] используется дырочная модель, где понятие о дырке в стеклах и их расплавах остается не совсем ясным. В уравнение вязкости Машанова наряду с энергией образования дырки ε_h входит коэффициент b , учитывающий перекрытие объемов дырок [74],

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{U_\infty}{RT} + b \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_h}{RT} \right) - 1 \right] \right\}, \quad (2.28)$$

а в уравнение Мантатова еще входят средний объем дырки v_h и минимальный объем дырки v_o , куда может перескочить молекула [75],

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{U_\infty}{RT} + b \left(\frac{v_o}{v_h} \right) \left[\exp \left(\frac{\varepsilon_h}{RT} \right) - 1 \right] \right\} \quad (2.29)$$

3. Как видим, уравнения Машанова (2.28) и Мантатова (2.29) содержат четыре и более подгоночных параметров, а наше соотношение (2.23) – три параметра, причем интерпретации этих параметров у них и у нас отличаются. В отличие от них мы пользовались активационной теорией и моделью делокализованных атомов; дырочную модель не привлекали.

4. По аналогии с уравнением Коэна и Тернбулла [41]

$$W_1 = \exp \left(-b \frac{v_o}{v_f} \right)$$

ранее через соотношение (2.17)

$$W_1 = \exp \left(-\frac{\Delta v_e}{v_f} \right) \quad (2.17)$$

мы в уравнение вязкости вводили параметр b [73]. Теперь мы убедились (см. выше уравнение (2.23)), что нет надобности в введении параметра b в соотношение (2.17).

В самом деле, в модели делокализованных атомов соотношение (2.17) выводится без коэффициента b [68]. Число атомов dn , обладающих флуктуационным объемом от v до $v+dv$, описывается функцией

$$dn = \frac{(p_i + p)N}{kT} \exp\left[-\frac{(p_i + p)v}{kT}\right] dv, \quad (2.30)$$

где p_i и p – внутреннее и внешнее давления, соответственно.

Флуктуационный объем аморфной системы ΔV_e как сумма элементарных флуктуационных объемов v равен

$$\Delta V_e = \int_0^N v dn = \int_0^{\infty} \frac{(p + p_i)}{kT} \exp\left[-\frac{(p_i + p)v}{kT}\right] v dv = \frac{NkT}{(p_i + p)}, \quad (2.31)$$

откуда для среднего флуктуационного объема $v_f = \Delta V_e / N$, приходящегося на атом, получаем соотношение

$$v_f = \frac{kT}{(p_i + p)}.$$

Используя это выражение в уравнении числа делокализованных атомов N_e [68]

$$N_e = N \exp\left[-\frac{(p_i + p)\Delta v_e}{kT}\right],$$

приходим к формуле (2.17) без коэффициента b [68]

$$W_1 = \frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right).$$

Заключение к главе 2

1. Проведен анализ основных эмпирических уравнений вязкости стеклообразующих расплавов и стекол. Из них соотношение Энкеля более точно и лучше описывает экспериментальные данные о вязкости в широком интервале температур.

Показано, что из «двойной экспоненты» типа формул Уотертона, Брэдбури и Шишкина выводится уравнение Вильямса-Ландела-Ферри, которое эквивалентно соотношению Фогеля-Фульчера-Таммана.

2. Развито представление о том, что локальная низкоактивационная деформация сетки валентных связей (локальное конфигурационное изменение структуры) у данной кинетической единицы, ответственной за текучесть, служит необходимым условием реализации основного элементарного акта вязкого течения стекол и их расплавов - активированного перехода кинетической единицы в деформированную разрыхленную микрообласть.

3. Из этих соображений получено уравнение вязкости, которое совпадает с соотношением Энкеля - наиболее предпочтительным эмпирическим уравнением вязкости. Данный подход предлагается назвать конфигурационно-активационной моделью вязкого течения стеклообразующих расплавов и стекол.

Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов (2.23), следующая из конфигурационно-активационной модели, находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

4. Показано, что конфигурационно-активационная модель существенно отличается от дырочно-активационной модели вязкого течения, использованной в диссертационных работах Машанова [74] и Мантатова [75].

Глава 3

Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температуры

3.1. Определение свободной энергии активации вязкого течения по экспериментальным данным о вязкости

Разрешим уравнение Эйринга (2.1)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta F_\eta}{RT}\right)$$

относительно свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T)$

$$\Delta F_\eta = RT(\ln \eta - \ln \eta_0) \quad (3.1)$$

где предэкспоненциальный множитель η_0 слабо зависит от природы стекол. У силикатных стекол он примерно равен

$$\eta_0 \approx 10^{-3.5} \text{ П} = 10^{-2.5} \text{ Па}\cdot\text{с}. \quad (3.2)$$

Полагая $\eta_0 \approx \text{const}$ и равным (3.2), по формуле (3.1) можно вычислить значения $\Delta F_\eta(T)$ по данным о вязкости $\eta(T)$ при разных температурах.

Средние значения энтропии активации вязкого течения можно определить по данным о свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T)$ (таблица 3.1)

$$\Delta S_\eta = -\frac{\Delta(\Delta F_\eta)}{\Delta T}. \quad (3.3)$$

В таблице 3.1 приводятся значения $\Delta F_\eta(T)$ и $\Delta S_\eta(T)$, вычисленные по формулам (3.1) и (3.3) для ряда силикатных стекол с номерами 2, 34, 25 и 6. Содержание окиси кремния SiO_2 в этих стеклах равно: № 2 - SiO_2 , 66.7 мол.%, № 34 - SiO_2 , 64.2 мол.%, № 25 - SiO_2 , 61.1 мол.%, № 6 - SiO_2 , 50 мол.%. В соотношении (3.1) приближенное значение η_0 принято равным $\eta_0 \approx 10^{-3} \text{ П}$ [37].

Таблица 3.1

Свободная энергия активации ΔF_{η} (кДж/моль) и энтропия активации ΔS_{η} (Дж/(моль·К)) вязкого течения силикатных стекол.

Использованы данные [37].

T, К	Номера силикатных стекол							
	2		34		25		6	
	ΔF_{η}	ΔS_{η}	ΔF_{η}	ΔS_{η}	ΔF_{η}	ΔS_{η}	ΔF_{η}	ΔS_{η}
773	191		165		158		151	
823	179	248	155	197	149	176	136	307
873	166		146		140		121	
923	163	67	143	59	136	80	113	147
973	160		140		132		106	
1023	156	63	138	38	130	46	103	50
1073	153		136		128		101	
1123	152	29	135	21	-	0	99	29
1173	150		134	0	126		98	
1223	150	17	-	-	-	-	-	0
1273	149		134	0	126		98	
1323	148	17	-	-	-	-	-	-
1373	147	0	134	0	127	0	98	0
1473	147	0	135	0	128	0	98	0
1573	147	0	135	0	128	0	98	0
1673	-	-	-	-	-	-	97	0

Примечание: Содержание окиси кремния SiO_2 равно: стекло № 2 - 66.7 мол.%, стекло № 34 - 64.2 мол.%, стекло № 25 - 61.1 мол.%, стекло № 6 - 50 мол.%.

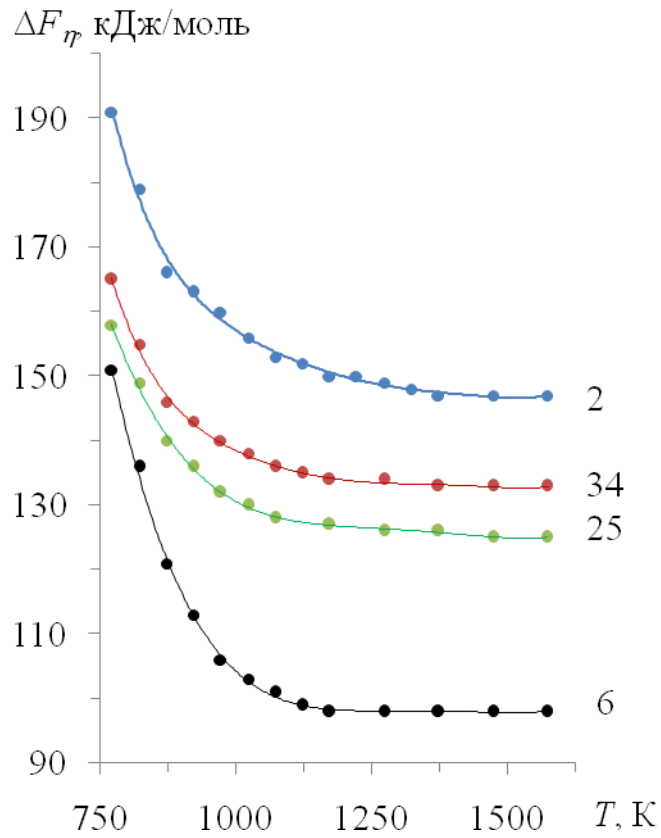


Рисунок 3.1. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения ряда силикатных стекол. Используются данные работы [37].

Номер у кривых соответствует номерам стекол в таблице 3.1.

По данным таблицы 3.1 построены графики зависимости ΔF_η от температуры (рисунок 3.1).

Как видно из рисунка 3.1, при повышенных температурах (1200-1600 К) свободная энергия активации вязкого течения практически не зависит от температуры, например, у стекла № 2

$$\Delta F_\eta(T \rightarrow \infty) \approx \text{const} \approx 147 \text{ (кДж/моль)},$$

а энтропия активации вязкого течения равна нулю (таблица 3.1)

$$\Delta S_\eta(T \rightarrow \infty) = -\frac{d(\Delta F_\eta)}{dT} \approx 0.$$

При низких температурах, в области стеклования (800-1000 К), величина $\Delta F_\eta(T)$ резко возрастает (рисунок 3.1). Также быстро увеличивается $\Delta S_\eta(T)$.

Свободная энергия активации вязкого течения силикатных стекол заметно повышается при увеличении содержания окиси кремния SiO_2 (в мол.%) (рисунок 3.1).

На основе модели, развитой в главе 3, ниже даются описание и интерпретация $\Delta F_\eta(T)$ для ряда неорганических стекол.

3.2. Природа температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения стекол и их расплавов в рамках конфигурационно-активационной модели текучести

Из сравнения (2.23) с уравнением Эйринга (2.1) следует, что свободная энергия активации вязкого течения представляет собой сумму двух слагаемых

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + kT \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right], \quad (3.4)$$

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + \Delta F_s(T), \quad (3.5)$$

где ΔF_∞ можно назвать потенциалом перескока частицы в разрыхленную микрообласть, а $\Delta F_s(T)$ - потенциалом локального конфигурационного изменения структуры, который оказывается функцией температуры,

$$\Delta F_s(T) = kT \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (3.6)$$

Величина ΔF_∞ представляет собой высокотемпературный предел свободной энергии активации текучести

$$\Delta F_\infty = \Delta F_\eta(T \rightarrow \infty),$$

поскольку при $kT \gg \Delta \varepsilon_e$ второе слагаемое в равенстве (3.5) обращается в нуль ($\Delta F_s(T) \approx 0$). Оценка ΔF_∞ по формуле (2.25) для щелочносиликатного стекла ($B = 13226$ К [34]) (таблица 3.2)

$$\Delta F_\infty = RB = 110 \text{ кДж/моль}$$

согласуется с предельными значениями свободной энергии активации вязкого течения силикатных стекол при повышенных температурах (до $T = 1573$ К) [37]: $\Delta F_\infty = 110 \div 140$ кДж/моль (таблица 3.1, рисунок 3.1).

Равенство нулю потенциала локального изменения структуры $\Delta F_s(T) \approx 0$ при высоких температурах означает, что для реализации элементарного акта вязкого течения не требуется предварительное локальное структурное изменение, ибо тепловое движение частиц достигает предельного беспорядочного характера и перескоки кинетических единиц, ответственных за текучесть, происходят самопроизвольно при «готовых разрыхленных микрообластях». Свободная энергия активации вязкого течения практически не зависит или слабо зависит от температуры: $\Delta F_\eta = \Delta F_\infty$.

При низких температурах, в области стеклования, энергия делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ (энергия локальной низкоактивационной деформации структурной сетки) становится сравнимой с энергией тепловых колебаний решетки ($\sim 3kT$) и число делокализованных атомов существенно уменьшается (по закону $\exp(-\Delta \varepsilon_e/kT)$), поэтому для процесса перескока кинетической единицы требуется предварительная локальная деформация сетки связей: потенциал локального конфигурационного изменения структуры $\Delta F_s(T)$ резко возрастает.

Этим объясняется экспоненциальный рост свободной энергии активации текучести с понижением температуры в области стеклования (рисунок 3.1).

Как видно из равенств (2.19) и (3.4), температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения (3.4) определена зависимостью от температуры относительного числа делокализованных атомов (2.19). Удовлетворительное согласие (3.4) с экспериментальными данными (см. ниже) подтверждает оправданность формулы (2.19) для концентрации делокализованных атомов N_h/N , хотя она получена на основе грубо приближенной квазирешеточной модели аморфных веществ.

3.3. Сравнение полученной формулы свободной энергии активации вязкого течения с экспериментом

Соотношение свободной энергии активации вязкого течения (3.4)

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + RT \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{RT}\right) - 1 \right] \quad (3.7)$$

представляет собой уравнение с двумя подгоночными параметрами ΔF_∞ и $\Delta \varepsilon_e$, которые можно подобрать так, чтобы расчетная кривая $\Delta F_\eta(T)$ в координатах $\Delta F_\eta - T$ «легла» на экспериментальные точки, полученные из данных о вязкости $\eta(T)$ с помощью равенства (3.1). R – газовая постоянная.

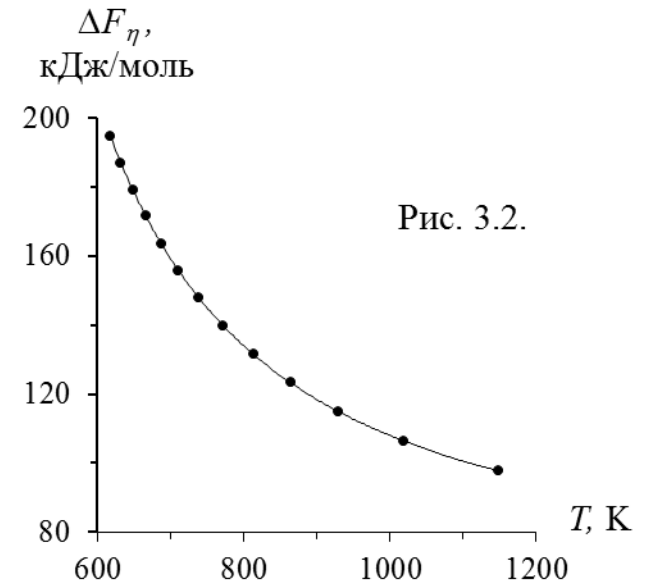
В самом деле, нам удалось успешно описать зависимость $\Delta F_\eta(T)$ в широком интервале температуры путем такого подбора параметров ΔF_∞ и $\Delta \varepsilon_e$. Результаты приведены на рисунках 3.2-3.28 и в таблицах 3.2-3.28. На этих рисунках точки соответствуют экспериментальным данным, а кривая - расчету по формуле (3.7). Как видно, наблюдается хорошее согласие.

Экспериментальные данные $\eta(T)$ взяты из справочников [60,71]. Рассмотрены стекла: $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{PbO}-\text{SiO}_2$.

Таблица 3.2

Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения для различных классов стекол.
Стекло $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ (90 мол.% B_2O_3 , 10 мол.% Na_2O)

$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} - 90/10$							
T, K	$\lg \eta$	$\lg \eta_0$	$\Delta \varepsilon_e / RT$	$\Delta F_\eta,$ кДж/(моль) (3.1)	ΔF_η	$\Delta \varepsilon_e,$ кДж моль	$\Delta F_\infty,$ кДж моль
1147,7	1		1,83	97,78	97,180		
1019,3	2		2,07	106,33	105,35		
930,2	3		2,26	114,82	113,59		
864,3	4		2,44	123,22	121,88		
813,3	5		2,59	131,50	130,20		
772,5	6		2,72	139,67	138,54		
739,1	7	-3,45	2,85	147,77	146,86	17,5	47
711	8		2,96	155,74	155,22		
687,1	9		3,06	163,65	163,54		
666,5	10		3,16	171,49	171,82		
648,4	11		3,25	179,23	180,12		
632,5	12		3,33	186,93	188,35		
618,2	13		3,40	194,52	196,62		



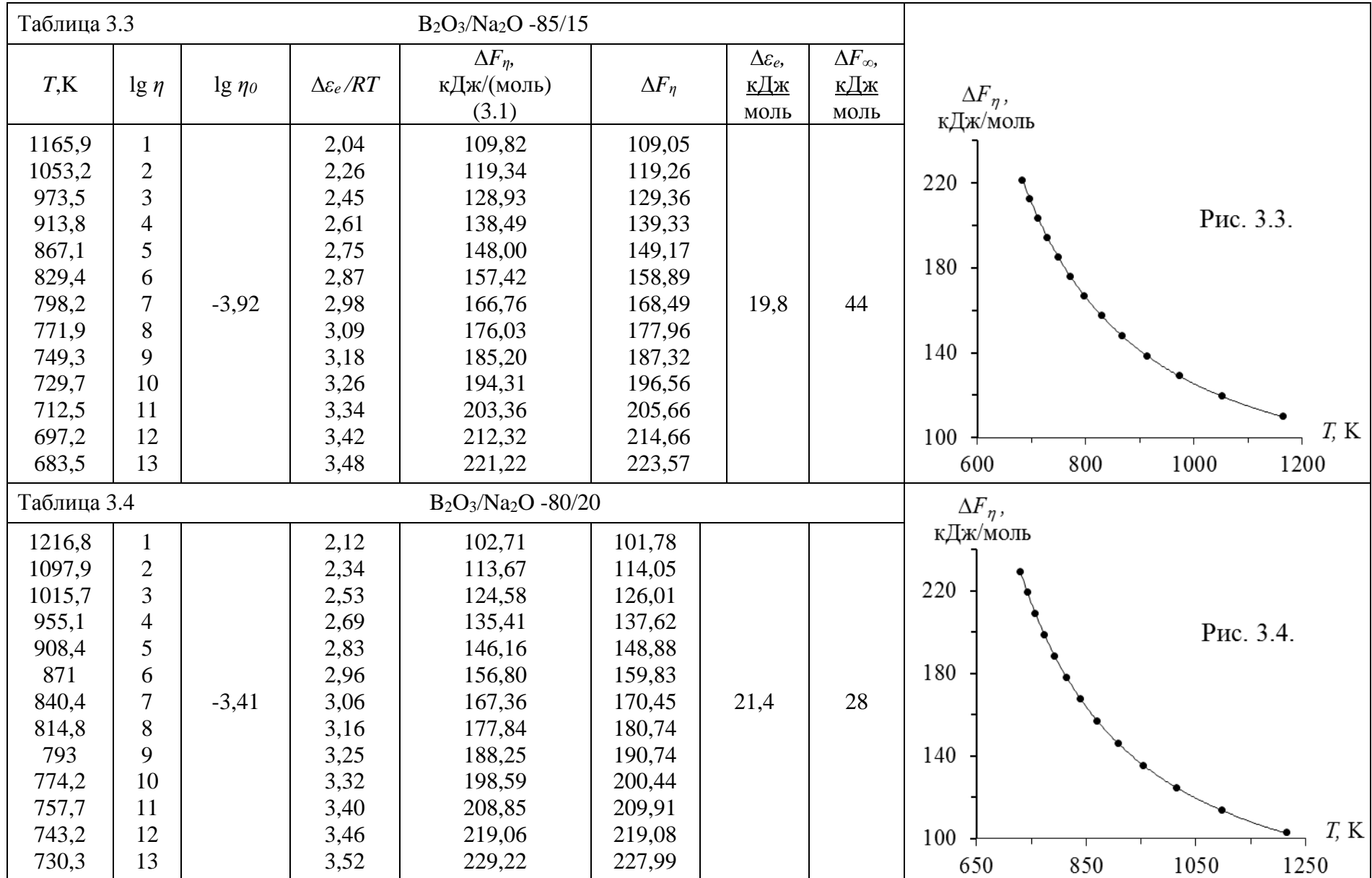


Таблица 3.5		В ₂ О ₃ /Na ₂ О -75/25					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF _η , кДж/(моль) (3.1)	ΔF _η	Δε _e , кДж/ моль	ΔF _∞ , кДж/ моль
1158,2	1		2,28	105,68	103,96		
1058,2	2		2,50	116,80	117,45		
998,2	3		2,68	127,97	130,34		
936,1	4		2,83	139,12	142,67		
895,6	5		2,95	150,23	154,47		
863,1	6		3,07	161,28	165,77		
836,3	7	-3,77	3,16	172,26	176,61	22	19
813,8	8		3,25	183,19	187,01		
794,5	9		3,33	194,04	197,05		
777,8	10		3,40	204,83	206,70		
763,2	11		3,47	215,58	215,99		
750,3	12		3,53	226,29	224,94		
738,7	13		3,58	236,91	233,65		

Таблица 3.6		В ₂ О ₃ /Na ₂ О -70/30					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF _η , кДж/(моль)	ΔF _η	Δε _e , кДж/ моль	ΔF _∞ , кДж/ моль
1074,0	1		2,55	111,96	112,82		
1004,6	2		2,73	123,93	126,69		
953,7	3		2,88	135,89	139,69		
914,3	4		3,00	147,76	151,99		
882,7	5		3,11	159,53	163,68		
856,7	6		3,20	171,21	174,80		
834,8	7	-4,45	3,29	182,80	185,44	22,8	7
816,0	8		3,36	194,29	195,67		
799,7	9		3,43	205,70	205,48		
785,3	10		3,49	217,01	214,98		
772,5	11		3,55	228,25	224,16		
761,1	12		3,60	239,43	232,99		
750,7	13		3,65	250,52	241,63		

Рис. 3.5.

Рис. 3.6.

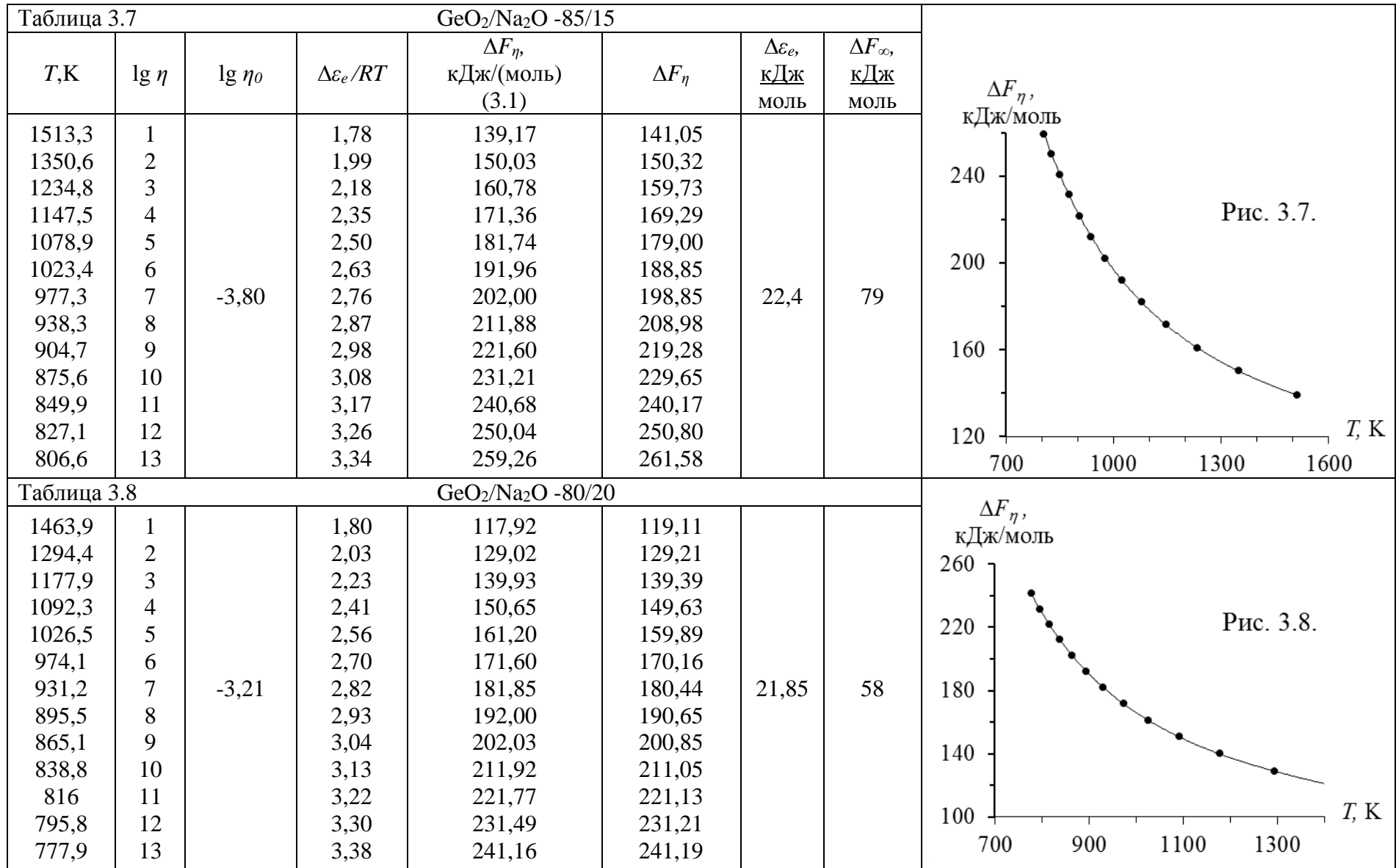


Таблица 3.9								GeO ₂ /Na ₂ O -75/25	
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/моль}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$	<p>Рис. 3.9.</p>	
1405,4	1	-3,103	1,83	110,28	110,26	21,4	49		
1238,9	2		2,08	120,90	120,26				
1126,2	3		2,29	131,44	131,69				
1044,5	4		2,46	141,88	142,40				
982,4	5		2,62	152,23	153,03				
933,3	6		2,76	162,47	163,58				
893,5	7		2,88	172,63	174,01				
860,4	8		2,99	182,68	184,32				
832,4	9		3,09	192,66	194,51				
808,5	10		3,18	202,58	204,51				
787,6	11		3,27	212,41	214,42				
769,3	12		3,35	222,18	224,15				
753,1	13		3,42	231,91	233,73				

Таблица 3.10								GeO ₂ /Na ₂ O -70/30	
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/моль}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$	<p>Рис. 3.10.</p>	
1324,9	1	-3,121	1,91	104,41	103,11	21	40		
1174,7	2		2,15	115,03	114,10				
1072,7	3		2,35	125,56	125,03				
998,4	4		2,53	135,95	135,89				
941,7	5		2,68	146,24	146,62				
896,9	6		2,82	156,43	157,17				
860,4	7		2,94	166,52	167,58				
830,1	8		3,04	176,53	177,79				
804,4	9		3,14	186,45	187,83				
782,3	10		3,23	196,28	197,71				
763,2	11		3,31	206,08	207,34				
746,3	12		3,38	215,79	216,86				
731,3	13		3,45	225,44	226,20				

Таблица 3.11			SiO ₂ /K ₂ O -87/13				
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF _η , кДж/(моль) (3.1)	ΔF _η	Δε _e , кДж/ моль	ΔF _∞ , кДж/ моль
2387	1		0,98	152,13	154,17		
1906,2	2		1,23	157,94	159,40		
1610,4	3		1,46	164,22	165,06		
1410,9	4		1,66	170,86	171,11		
1267,5	5		1,85	177,73	177,51		
1159,5	6		2,02	184,76	184,23		
1075,2	7	-2,332	2,18	191,89	191,25	19,5	121
1007,6	8		2,33	199,09	198,53		
952,1	9		2,46	206,33	206,06		
905,7	10		2,59	213,59	213,81		
866,3	11		2,71	220,87	221,77		
832,4	12		2,82	228,14	229,92		
802,9	13		2,92	235,41	238,24		

Таблица 3.12			SiO ₂ /K ₂ O -85/15				
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF _η , кДж/(моль) (3.1)	ΔF _η	Δε _e , кДж/ моль	ΔF _∞ , кДж/ моль
2329,2	1		0,99	147,59	149,83		
1860,1	2		1,24	153,43	155,06		
1572,4	3		1,47	159,77	160,71		
1378,8	4		1,67	166,46	166,73		
1239,8	5		1,86	173,39	173,08		
1135,4	6		2,03	180,50	179,72		
1053,9	7	-2,313	2,19	187,70	186,63	19,2	117
988,6	8		2,34	194,97	193,76		
935	9		2,47	202,28	201,12		
890,2	10		2,59	209,61	208,67		
852,3	11		2,71	216,98	216,36		
819,6	12		2,82	224,33	224,24		
791,2	13		2,92	231,69	232,24		

Рис. 3.11.

Рис. 3.12.

Таблица 3.13		SiO ₂ /K ₂ O - 80/20					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF _η , кДж/(моль) (3.1)	ΔF _η	Δε _e , кДж/ моль	ΔF _∞ , кДж/ моль
2183,2	1		1,06	131,08	134,12		
1748,3	2		1,32	138,40	139,93		
1482,8	3		1,56	145,74	146,19		
1304,6	4		1,77	153,17	152,84		
1176,9	5		1,96	160,68	159,84		
1081,1	6		2,14	168,27	167,11		
1006,5	7	-2,139	2,29	175,91	174,63	19,2	100
946,7	8		2,44	183,56	182,38		
897,7	9		2,57	191,23	190,30		
856,8	10		2,70	198,90	198,38		
822,1	11		2,81	206,56	206,59		
792,3	12		2,91	214,23	214,91		
766,3	13		3,01	221,85	223,35		

Таблица 3.14		SiO ₂ /K ₂ O - 75/25					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF _η , кДж/(моль)	ΔF _η	Δε _e , кДж/ моль	ΔF _∞ , кДж/ моль
2031,2	1		1,13	124,91	125,44		
1637,5	2		1,40	132,01	131,76		
1396,9	3		1,64	139,33	138,53		
1235,2	4		1,86	146,82	145,69		
1119,3	5		2,05	154,45	153,16		
1032,2	6		2,23	162,17	160,88		
964,3	7	-2,21	2,38	169,94	168,81	19,1	90
909,9	8		2,52	177,75	176,91		
865,2	9		2,66	185,56	185,16		
827,9	10		2,77	193,39	193,50		
796,3	11		2,89	201,24	201,91		
769,1	12		2,99	209,07	210,38		
745,5	13		3,08	216,91	218,88		

Рис. 3.13.

Рис. 3.14.

Таблица 3.15			SiO ₂ /Li ₂ O - 90/10				
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/(моль)}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
2360,8	1	-2,552	1,02	160,36	162,03	20,1	127
1916,9	2		1,26	166,86	167,32		
1635,4	3		1,48	173,63	173,03		
1441,3	4		1,68	180,58	179,14		
1299,4	5		1,86	187,65	185,63		
1191,1	6		2,03	194,79	192,48		
1105,7	7		2,19	201,97	199,66		
1036,4	8		2,33	209,13	207,18		
979,2	9		2,47	216,31	215,01		
931	10		2,60	223,46	223,14		
889,8	11		2,72	230,59	231,57		
854,1	12		2,83	237,67	240,30		
823	13		2,94	244,75	249,27		

Таблица 3.16			SiO ₂ /Li ₂ O - 86/14				
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/(моль)}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
2227,1	1	-2,568	1,05	151,96	154,56	19,5	120
1812	2		1,29	158,29	159,90		
1549,6	3		1,51	165,00	165,65		
1369,1	4		1,71	171,96	171,75		
1237,3	5		1,90	179,06	178,19		
1136,8	6		2,06	186,26	184,94		
1057,6	7		2,22	193,50	191,98		
993,5	8		2,36	200,77	199,29		
940,4	9		2,49	208,03	206,87		
895,8	10		2,62	215,29	214,67		
857,7	11		2,73	222,53	222,71		
824,7	12		2,84	229,74	230,97		
795,9	13		2,95	236,94	239,42		

Рис. 3.15.

Рис. 3.16.

Таблица 3.17			SiO ₂ /Li ₂ O - 75/25				
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF_{η} , кДж/(моль) (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$
1940,9	1	-2,408	1,19	126,50	127,90	19,2	91
1588,7	2		1,45	133,92	134,30		
1368,2	3		1,69	141,92	141,14		
1217,6	4		1,90	149,21	148,33		
1108,1	5		2,08	156,98	155,83		
1024,9	6		2,25	164,79	163,59		
959,5	7		2,41	172,62	171,56		
906,6	8		2,55	180,44	179,73		
863,1	9		2,68	188,29	188,03		
826,4	10		2,79	196,08	196,49		
795,2	11		2,90	203,89	205,04		
768,2	12		3,01	211,65	213,69		
744,7	13		3,10	219,42	222,39		

Таблица 3.18			SiO ₂ /Li ₂ O - 70/30				
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF_{η} , кДж/(моль)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$
1836,4	1	-2,248	1,25	114,06	116,08	19,1	78
1506,2	2		1,53	122,36	123,03		
1300,9	3		1,77	130,55	130,03		
1161,1	4		1,98	138,73	138,16		
1060	5		2,17	146,92	146,16		
983,3	6		2,34	155,09	154,38		
923,1	7		2,49	163,25	162,77		
874,7	8		2,63	171,41	171,26		
834,7	9		2,75	179,54	179,86		
801,2	10		2,87	187,65	188,51		
772,6	11		2,97	195,73	197,22		
748	12		3,07	203,80	205,92		
726,5	13		3,16	211,83	214,64		

Рис. 3.17.

Рис. 3.18.

Таблица 3.19			SiO ₂ /Li ₂ O - 66,7/33,3				
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/(моль)}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
1771,2	1		1,29	109,59	109,78		
1454,8	2		1,57	117,83	117,09		
1258,9	3		1,82	126,04	124,83		
1126,1	4		2,03	134,27	132,88		
1030,1	5		2,22	142,53	141,17		
957,5	6		2,39	150,79	149,63		
900,7	7	-2,235	2,54	159,07	158,20	19	71
854,9	8		2,67	167,33	166,85		
817,2	9		2,80	175,57	175,54		
785,7	10		2,91	183,83	184,21		
758,8	11		3,01	192,05	192,90		
735,7	12		3,11	200,27	201,52		
715,5	13		3,19	208,45	210,11		

Таблица 3.20			SiO ₂ /Na ₂ O - 85/15				
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/(моль)}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
2255,7	1		1,04	152,41	152,29		
1820,5	2		1,29	157,81	157,76		
1549,3	3		1,51	163,93	163,65		
1364,7	4		1,72	170,49	169,93		
1230,9	5		1,91	177,32	176,56		
1129,6	6		2,08	184,32	183,51		
1050,2	7	-2,533	2,23	191,45	190,74	19,5	118
986,1	8		2,38	198,62	198,25		
933,4	9		2,51	205,85	206,00		
889,1	10		2,64	213,09	213,99		
851,5	11		2,75	220,36	222,16		
819	12		2,86	227,61	230,54		
790,1	13		2,97	234,86	239,09		

Рис. 3.19.

Рис. 3.20.

Таблица 3.21		SiO ₂ /Na ₂ O - 80/20					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/(моль)}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
2130,3	1		1,10	136,36	136,25		
1720	2		1,36	142,98	142,23		
1466,3	3		1,59	149,93	148,67		
1294,5	4		1,80	157,12	155,51		
1170,6	5		1,99	164,47	162,70		
1077	6		2,17	171,91	170,20		
1003,8	7	-2,347	2,32	179,42	177,97	19,4	101
944,9	8		2,47	186,96	185,97		
896,5	9		2,60	194,53	194,18		
856	10		2,73	202,11	202,56		
821,5	11		2,84	209,67	211,12		
791,8	12		2,95	217,23	219,81		
765,9	13		3,05	224,77	228,64		

Таблица 3.22		SiO ₂ /Na ₂ O - 75/25					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/(моль)}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
2017,4	1		1,13	129,63	129,30		
1630,2	2		1,40	135,93	135,51		
1392,6	3		1,64	142,75	142,17		
1232,6	4		1,85	149,91	149,19		
1117,6	5		2,04	157,30	156,51		
1031,1	6		2,22	164,84	164,07		
963,6	7	-2,36	2,37	172,48	171,83	19	94
909,4	8		2,51	180,16	179,75		
864,9	9		2,64	187,89	187,80		
827,7	10		2,76	195,63	195,96		
796,2	11		2,87	203,41	204,16		
769	12		2,97	211,17	212,45		
745,4	13		3,07	218,94	220,75		

Рис. 3.21.

Рис. 3.22.

Таблица 3.23		SiO ₂ /Na ₂ O - 70/30					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF_{η} , кДж/(моль) (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
1901,1	1	-2,356	1,17	122,03	122,14	18,5	87
1541,2	2		1,44	128,40	128,47		
1321,4	3		1,68	135,36	135,19		
1173,9	4		1,90	142,69	142,20		
1068,1	5		2,08	150,26	149,44		
988,7	6		2,25	157,99	156,82		
926,7	7		2,40	165,81	164,32		
877,1	8		2,54	173,71	171,89		
836,4	9		2,66	181,64	179,50		
802,4	10		2,77	189,60	187,13		
773,6	11		2,88	197,59	194,73		
748,8	12		2,97	205,57	202,32		
727,3	13		3,06	213,58	209,85		

Таблица 3.24		SiO ₂ /Na ₂ O - 67/33					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	ΔF_{η} , кДж/(моль) (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
1837,1	1	-2,261	1,22	114,57	114,69	18,7	78
1491,8	2		1,51	121,57	121,61		
1281,7	3		1,75	128,95	128,96		
1141	4		1,97	136,62	136,62		
1040,3	5		2,16	144,45	144,50		
964,8	6		2,33	152,42	152,53		
906	7		2,48	160,45	160,65		
859	8		2,62	168,56	168,80		
820,4	9		2,74	176,67	176,98		
788,3	10		2,85	184,83	185,12		
761	11		2,96	192,98	193,24		
737,6	12		3,05	201,15	201,27		
717,2	13		3,14	209,30	209,27		

Рис. 3.23.

Рис. 3.24.

Таблица 3.25		SiO ₂ /PbO - 75,4/24,6					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/моль}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
1809,5	1	-3,151	1,38	143,64	144,91	20,8	100
1547,8	2		1,62	152,46	151,92		
1371,2	3		1,82	161,29	159,28		
1243,6	4		2,01	170,06	166,96		
1146,7	5		2,18	178,73	174,95		
1070,3	6		2,34	187,29	183,25		
1008,5	7		2,48	195,76	191,81		
957,3	8		2,61	204,13	200,64		
914,1	9		2,74	212,40	209,73		
877,1	10		2,85	220,57	219,07		
845	11		2,96	228,66	228,65		
816,8	12		3,06	236,65	238,47		
791,9	13		3,16	244,58	248,48		

Таблица 3.26		SiO ₂ /PbO - 70/30					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/моль}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
1674,4	1	-2,954	1,51	126,61	128,00	21	79
1442,2	2		1,75	136,63	136,11		
1285,3	3		1,97	146,35	144,57		
1171,6	4		2,16	155,80	153,38		
1085,2	5		2,33	165,07	162,48		
1017	6		2,48	174,14	171,88		
961,7	7		2,63	183,06	181,54		
915,8	8		2,76	191,83	191,46		
877,1	9		2,88	200,50	201,59		
843,9	10		2,99	209,05	211,94		
815	11		3,10	217,47	222,52		
789,7	12		3,20	225,82	233,26		
767,3	13		3,29	234,09	244,18		

Рис. 3.25.

Рис. 3.26.

Таблица 3.27		SiO ₂ /PbO - 55/45					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/моль}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
1316,7	1		1,78	109,28	111,05		
1163,5	2		2,02	118,82	119,95		
1058,3	3		2,22	128,31	128,91		
981,2	4		2,39	137,73	137,91		
922	5		2,54	147,05	146,91		
874,9	6		2,68	156,27	155,90		
836,5	7	-3,34	2,80	165,40	164,86	19,5	57
804,4	8		2,92	174,44	173,79		
777,2	9		3,02	183,40	182,66		
753,7	10		3,11	192,27	191,50		
733,2	11		3,20	201,06	200,29		
715,2	12		3,28	209,80	208,99		
699,1	13		3,35	218,44	217,68		

Таблица 3.28		SiO ₂ /PbO - 50/50					
T, К	lg η	lg η ₀	Δε _e /RT	$\frac{\Delta F_{\eta}}{\text{кДж/моль}}$ (3.1)	ΔF _η	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta F_{\infty}}{\text{кДж/моль}}$
1214,5	1		1,92	100,67	100,87		
1082,7	2		2,16	110,45	110,68		
991,8	3		2,35	120,14	120,45		
924,9	4		2,52	129,72	130,16		
873,4	5		2,67	139,20	139,77		
832,3	6		2,80	148,57	149,28		
798,7	7	-3,334	2,92	157,84	158,67	19,4	42
770,6	8		3,03	167,02	167,94		
7466,7	9		3,12	176,12	177,08		
726,1	10		3,21	185,15	186,09		
708	11		3,30	194,07	195,04		
692,2	12		3,37	202,98	203,76		
678	13		3,44	211,78	212,44		

Рис. 3.27.

Рис. 3.28.

3.4. О методике расчета предэкспоненциального множителя в уравнении вязкости

В разделе 3.1 (иначе, в параграфе § 3.1) при определении экспериментальных данных о зависимости $\Delta F_\eta(T)$ полагали, что в равенстве (3.1) предэкспоненциальный множитель в уравнении вязкости η_0 в первом приближении является постоянной величиной $\eta_0 \approx \text{const}$ (3.2).

А в случае построения графиков на рисунках 3.2-3.28 значения η_0 находили для каждого стекла путем экстраполяции кривой $\lg \eta - 1/T$ к повышенным температурам $T \rightarrow \infty$ ($1/T \rightarrow 0$) с помощью интерполяционной формулы Лагранжа по методике, предложенной Сандитовым и Машановым [76]. В качестве примера на рисунке 3.29 приводится указанная экстраполяция для одного из составов стекол.

В нашей задаче использование полиномов Лагранжа от 6-ой до 13-ой степени привело к выводу, что для экстраполяции кривой вязкости $\lg \eta - 1/T$ рассмотренных нами стекол в интервале от $\lg \eta = 1$ до $\lg \eta = -7$ достаточно ограничиться полиномом 6-ой степени.

В таблицах 3.2-3.28 приведены результаты расчета η_0 для всех составов исследованных стекол. Предэкспонента в уравнении вязкости, хотя и слабо, но зависит от природы стекол. Например, при росте содержания оксида натрия Na_2O от 15 до 30 мол.% в натриевогерманатных стеклах $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ значение η_0 возрастает от $\eta_0 = 10^{-4.359}$ П до $\eta_0 = 10^{-3.121}$ П (таблицы 3.7-3.10).

Поскольку способ экстраполяции по Лагранжу является точным математическим методом, следует принять, что разброс значений предэкспоненты в уравнении вязкости (см. таблицы 3.2-3.28) обусловлен ее зависимостью от природы стекол, а не приближенностью способа определения η_0 путем экстраполяции кривой вязкости $\lg \eta - 1/T$ на широкий интервал (на 5-10 порядков величины).

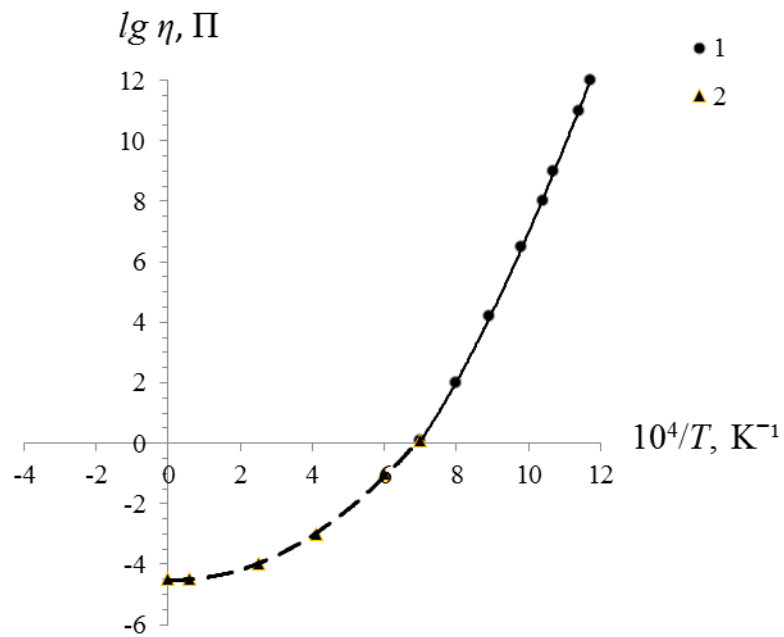


Рисунок 3.29. Экстраполяция зависимости $\lg \eta - 1/T$ для натриевооборотных стекол (40 мол.% Na_2O) к значению $\lg \eta_0 = -4.7$ при $1/T = 0$.

1 - экспериментальные данные, 2 - расчет по методу Лагранжа (экстраполяция).

Заключение к главе 3

Получена формула для свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих жидкостей, которая находится в согласии с экспериментальными данными в широком интервале температуры, включающем область стеклования.

Свободная энергия активации вязкого течения ΔF_η состоит из потенциала перескока частицы в деформированную микрообласть ΔF_∞ и потенциала локального конфигурационного изменения структуры $\Delta F_s(T)$, который оказывается функцией температуры:

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + \Delta F_s(T).$$

Из развиваемого подхода следует, что при повышенных температурах величина $\Delta F_\eta(T)$ не зависит или слабо зависит от температуры, а при низких T , в области перехода жидкость-стекло, она резко возрастает, что согласуется с экспериментальными данными.

Глава 4

Конфигурационно-активационная модель и валентно-конфигурационная теория вязкого течения стеклообразующих расплавов

4.1. Природа кинетической единицы, ответственной за текучесть, в конфигурационно-активационной модели вязкого течения

Сравнение соотношений (1.6) и (3.5) для свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T)$

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\eta^0 + \Delta F_{\eta k}(T), \quad (1.6)$$

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + \Delta F_s(T) \quad (3.5)$$

наводит на мысль, что потенциал локального изменения структуры $\Delta F_s(T)$ соответствует потенциалу конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связи $\Delta F_{\eta k}(T)$, а потенциал перескока кинетической единицы ΔF_∞ - потенциалу переключения валентной связи ΔF_η^0 в валентно-конфигурационной теории вязкого течения (см. §1.6).

Если такое предположение приемлемо, в конфигурационно-активационной модели под кинетической единицей, ответственной за текучесть и локальное конфигурационное изменение структуры, следует понимать мостиковый атом (типа атома кислорода в мостике Si-O-Si), поскольку в валентно-конфигурационной теории переключение валентной мостиковой связи сопровождается активированным смещением (перескоком) мостикового атома, соответствующим достижению вершины потенциального барьера (рисунок 4.1) [45].

Достаточно сложной проблемой оказывается количественное описание локального конфигурационного изменения структуры. В валентно-конфигурационной теории [21,46] потенциал $\Delta F_{\eta k}(T)$ рассчитывается из экспериментальных данных о конфигурационной составляющей теплоемкости $C_{p \text{ конф}}(T)$ и по ней воспроизводится кривая вязкости $\eta(T)$ при переохлаждении

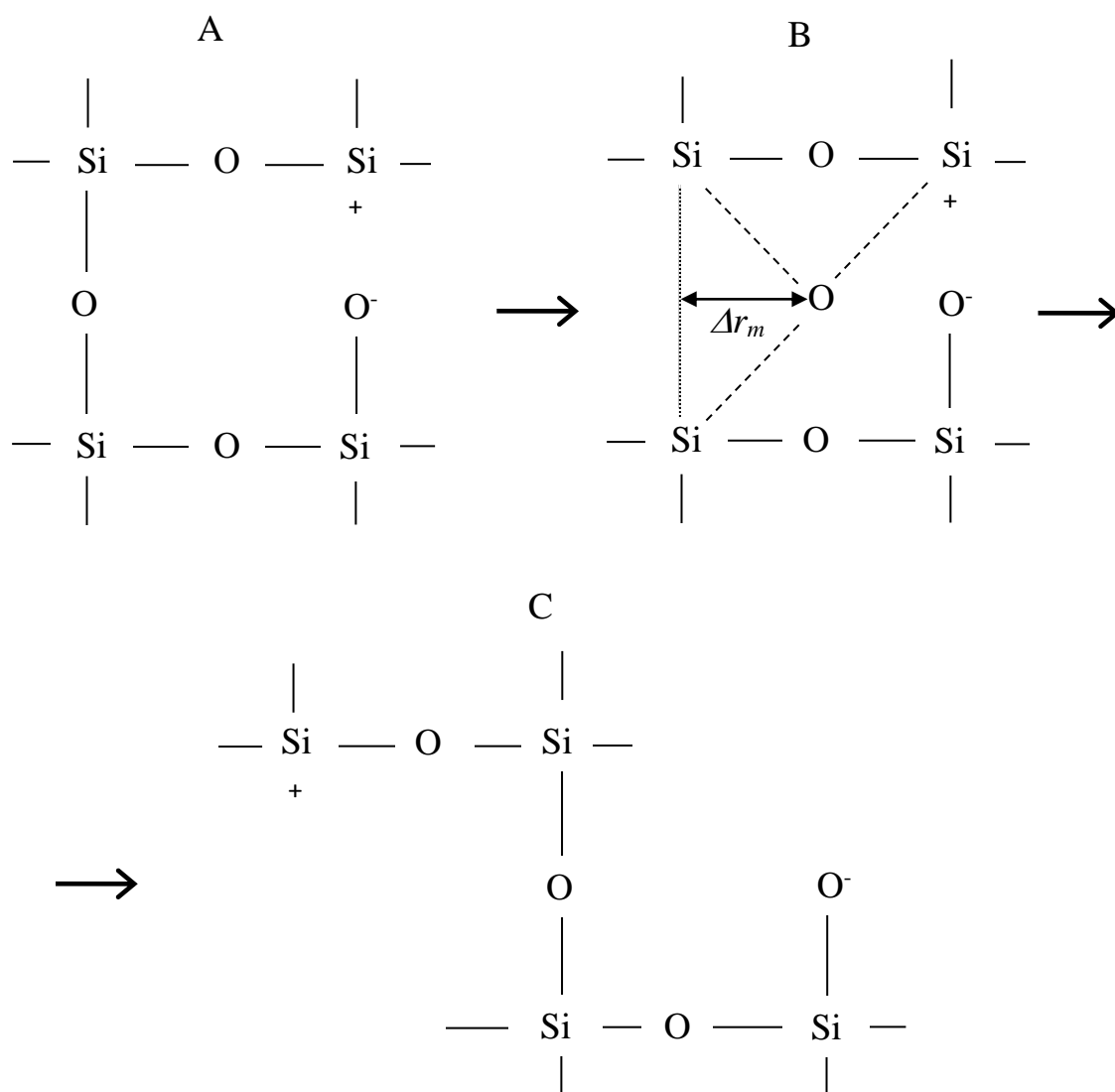


Рисунок 4.1. Схема переключения валентной мостиковой связи в силикатных стеклах по Немилову [45]. Δr_m - смещение мостикового атома кислорода, приводящее к локальной деформации кремнекислородной сетки (связи Si-O-Si).

ниже температуры плавления $T_{пл}$. Следовательно, температурная зависимость $\Delta F_{\eta k}(T)$ определяется главным образом зависимостью $C_{p\text{ конф}}$ от температуры.

В конфигурационно-активационной модели температурная зависимость потенциала локального конфигурационного изменения структуры $\Delta F_s(T)$ обусловлена зависимостью от температуры числа делокализованных атомов и определяется формулой (3.6). Например, для натриевосиликатного стекла (26.1 мол.% Na_2O), подставив в (3.6) данные $T_g=721$ К, $\Delta\varepsilon_e = 20$ кДж/моль (таблица 2.4), получаем следующую оценку при $T = T_g$

$$\Delta F_s(T_g) = RT_g \left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{RT_g}\right) - 1 \right] \approx 114 \text{ кДж/моль}, \quad (4.1)$$

что составляет примерно половину свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T_g)$, следующей из уравнения Эйринга (3.1),

$$\Delta F_\eta(T_g) = RT_g \ln \left[\frac{\eta(T_g)}{\eta_0} \right] \approx 214 \text{ кДж/моль}.$$

Здесь использованы значения величин $T_g = 721$ К, $\eta_0 \approx 10^{-2.5}$ Па·с, $\eta(T_g) \approx 10^{12}$ Па·с.

Согласно формуле (3.5), для этого стекла потенциал перескока кинетической единицы (потенциал переключения валентной связи) равен

$$\Delta F_\infty = \Delta F_\eta(T_g) - \Delta F_s(T_g) \approx 100 \text{ кДж/моль},$$

что находится в удовлетворительном согласии с оценкой ΔF_∞ для щелочносиликатного стекла по данным об эмпирическом параметре уравнения Энкаля B (таблица 2.1): $\Delta F_\infty = RB \approx 100$ кДж/моль.

Потенциал локального изменения структуры $\Delta F_s(T)$ определяется главным образом энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ (см. (3.5)), которая в свою очередь равна работе локальной низкоактивационной деформации сетки межатомных связей [68,69]. Хотя она невелика, например, для рассматриваемого стекла $\Delta\varepsilon_e = 20$ кДж/моль, но подстановка ее в экспоненциальную зависимость (3.6) при

$T = T_g$ приводит к довольно высокому значению потенциала $\Delta F_s(T_g)$ (4.1), что в 5-6 раз превышает $\Delta \varepsilon_e$.

Из равенства (4.1) видно, что величина $\Delta F_s(T_g)$ в первом приближении пропорциональна температуре стеклования T_g , поскольку $\Delta \varepsilon_e / RT_g \approx \text{const}$ (см. главу 5),

$$\Delta F_s(T_g) \sim T_g. \quad (4.2)$$

Если отмеченное выше предположение $\Delta F_s(T) \approx \Delta F_{\eta k}(T)$ справедливо, то явный вид температурной зависимости потенциала конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения валентной связи $\Delta F_{\eta k}(T)$ приближенно может быть выражен с помощью соотношения (3.6)

$$\Delta F_{\eta k}(T) \approx RT \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{RT}\right) - 1 \right]. \quad (4.3)$$

В дальнейшем представляет интерес сравнение результатов расчета $\Delta F_{\eta k}(T)$ по этой формуле (4.3) с данными, полученными по методике определения $\Delta F_{\eta k}(T)$ в валентно-конфигурационной теории [21,46]. В частности, следует ожидать, что для потенциала $\Delta F_{\eta k}(T_g)$ при $T = T_g$ имеет место закономерность (4.2): чем больше температура стеклования аморфных веществ, тем выше у них потенциал локального конфигурационного изменения структуры.

4.2. О механизме смещения мостикового атома в процессе вязкого течения неорганических стекол и их расплавов

В валентно-конфигурационной теории вязкого течения [21,46] предполагается, что переключение мостиковой валентной связи и конфигурационное изменение структуры вокруг места переключения связи происходят одновременно (см. главу 2).

Выше нами, следуя Мюллеру [37], развито представление о том, что переключению связи предшествует конфигурационное изменение структуры.

Более того, последнее служит необходимым условием реализации первого. Без предварительного конфигурационного изменения структуры не может происходить переключение мостиковой связи (перескок мостикового атома). На этом положении построена предлагаемая нами конфигурационно-активационная модель вязкого течения (глава 2).

Возникает вопрос: в чем конкретно заключается локальное конфигурационное изменение структуры, обеспечивающее переключение валентной мостиковой связи?

В конфигурационно-активационной модели вязкого течения под локальным конфигурационным структурным изменением подразумевается низкоактивационная локальная упругая деформация сетки валентных связей.

Тогда возникает второй вопрос: в чем заключается конкретный молекулярный механизм локального низкоактивационного растяжения сетки валентных связей?

На наш взгляд, ответ на этот вопрос имеется в модели делокализованных атомов стекол [68], если под делокализованным атомом понимать мостиковый атом.

Ответ на поставленный вопрос можно сформулировать следующим образом.

Делокализацией атома в стеклах и их расплавах называется флуктуационное смещение мостикового атома, как это демонстрируется на рисунке 4.1. Поскольку мостиковый атом связан с соседними атомами валентными связями, его смещение в свою очередь приводит к локальной предельной деформации сетки валентных связей.

Таким образом, с этой точки зрения локальное конфигурационное изменение структуры, необходимое для переключения валентной мостиковой связи, сводится к локальной предельной упругой деформации сетки валентных связей, происходящей в результате делокализации мостикового атома - его смещения из равновесного состояния.

С этих позиций подойдем к анализу схемы переключения валентной мостиковой связи Si-O-Si в силикатных стеклах по Немилову [45] (рисунок 4.1).

Перемещение мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si в процессе вязкого течения силикатных стекол предлагаем разбить на два этапа. Первый этап представляет собой его смещение, приводящее к локальному низкоактивационному растяжению сетки валентных связей (рисунок 4.1, переход A→B). Второй этап связан с подъемом мостикового атома кислорода на вершину потенциального барьера, что соответствует переключению валентной мостиковой связи Si-O-Si (рисунок 4.1, переход B→C).

При этом первый этап служит необходимым условием реализации второго этапа.

Необходимо здесь еще раз отметить, что в теории Немилова [45] предполагается, что процессы A→B и B→C (рисунок 4.1) происходят одновременно при одном активационном акте.

Поэтому предполагаемое деление перемещения мостикового атома кислорода на два этапа носит дискуссионный характер.

4.3. Взаимосвязь между объемом делокализации атома и объемом частицы, преодолевающей потенциальный барьер в процессе вязкого течения стеклообразующих расплавов

Как следует из предыдущего раздела (4.2), как в процессе делокализации атома (первый этап перемещения мостикового атома), так и в переключении валентной связи (второй этап смещения мостикового атома, связанный с преодолением барьера) в качестве кинетической единицы выступает мостиковый атом.

Поэтому следует ожидать определенной взаимосвязи между объемом, необходимым для делокализации атома [68],

$$\Delta v_e = \frac{kT_g}{f_g B}, \quad (4.4)$$

и объемом кинетической единицы (мостикового атома) v_η , преодолевающей потенциальный барьер при вязком течении [21,46],

$$v_\eta = \frac{\Delta F_{\eta g}}{G}, \quad (4.5)$$

где k - постоянная Больцмана, f_g - доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования T_g , B - изотермический модуль объемного сжатия, $\Delta F_{\eta g} = \Delta F_\eta(T_g)$ - свободная энергия активации вязкого течения при температуре стеклования, G - модуль сдвига.

Согласно (4.4) и (4.5), отношение $\Delta v_e/v_\eta$ равно

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} = \left(\frac{kT_g}{f_g \Delta F_\eta} \right) \frac{G}{B}. \quad (4.6)$$

Принимая во внимание известную формулу теории упругости, которая справедлива для изотропных тел,

$$\frac{G}{B} = \frac{3}{2} \left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right),$$

имеем

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} = \left(\frac{kT_g}{f_g \Delta F_\eta} \right) \frac{3}{2} \left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right). \quad (4.7)$$

Из сравнения уравнений Эйринга [36]

$$\eta_g = \eta_0 \exp \left(\frac{\Delta F_{\eta g}}{RT_g} \right)$$

и формулы [68]

$$\eta_g = A \exp \left(\frac{1}{f_g} \right),$$

записанных при температуре стеклования $T=T_g$ вытекает соотношение, связывающее долю флуктуационного объема f_g со свободной энергией вязкого течения $\Delta F_{\eta g} = \Delta F_\eta(T_g)$ при T_g

$$\Delta F_{\eta g} \cong \frac{RT_g}{f_g}. \quad (4.8)$$

Таблица 4.1

Параметры модели делокализованных атомов и валентно-конфигурационной теории для стекол системы $B_2O_3-Na_2O$

B_2O_3 , мол. %	E , ГПа	μ	T_g , К	f_g	Δv_e Å^3	v_η Å^3	$\frac{\Delta v_e}{v_\eta}$	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$	$\frac{\Delta F_{ng}}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta F_\eta}$	$\lg \eta_0$
90	29,04	0,280	614	0,024	15,9	19,1	0,8	19	216	0,09	-3,45
85	35,35	0,281	679	0,024	14,6	17,8	0,8	21,1	246	0,09	-3,93
80	41,67	0,285	726	0,024	12,7	15,7	0,8	22,4	255	0,09	-3,41
75	47,92	0,282	735	0,024	11,6	14,1	0,8	22,8	264	0,09	-3,77
70	53,96	0,281	747	0,022	11,3	13,2	0,9	23,7	278	0,09	-4,45
65	56,05	0,276	750	0,020	12,1	13,1	0,9	24,3	285	0,09	-4,89
60	53,39	0,270	731	0,020	12,9	13,2	1,0	23,8	276	0,09	-4,77

Таблица 4.2

Параметры модели делокализованных атомов и валентно-конфигурационной теории для стекол системы $Na_2O-SiO_2-GeO_2$

Na_2O	SiO_2	GeO_2	E , ГПа	μ	T_g , К	f_g	Δv_e Å^3	v_η Å^3	$\frac{\Delta v_e}{v_\eta}$	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$	$\frac{\Delta F_{ng}}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta F_\eta}$	$\lg \eta_0$
мол. %													
7,17	6,95	85,87	70,5	0,21	822	0,023	7,4	10,5	0,7	25,9	296	0,08	-3,84
6,55	15,04	78,41	70,3	0,227	841	0,024	6,8	10,4	0,7	26,1	297	0,08	-3,49
6,11	20,75	73,14	69,8	0,223	845	0,024	7	10,5	0,7	26,2	300	0,08	-3,56
5,81	24,68	69,52	69,2	0,215	847	0,024	7,2	10,5	0,7	26,3	298	0,08	-3,39
5,58	27,57	66,85	68,1	0,218	849	0,024	7,3	10,9	0,7	26,4	303	0,08	-3,66

Таблица 4.3

Параметры модели делокализованных атомов и валентно-конфигурационной теории натриевогерманатных стекол Na_2O-GeO_2

Na_2O , мол. %	E , ГПа	μ	T_g , К	f_g	Δv_e Å^3	v_η Å^3	$\frac{\Delta v_e}{v_\eta}$	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$	$\frac{\Delta F_{ng}}{\text{кДж}} \cdot \text{МОЛЬ}$	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta F_\eta}$	$\lg \eta_0$
5	48,7	0,23	847	0,022	10,5	15,1	0,7	27	314	0,09	-4,35
10	50,3	0,25	831	0,022	9,4	14,4	0,7	26	306	0,09	-4,23
15	53,8	0,26	801	0,023	7,6	12,8	0,6	25	288	0,09	-3,8
20	54,9	0,265	773	0,025	6,6	11,8	0,6	24	269	0,09	-3,21
25	54,5	0,269	748	0,025	6,3	11,5	0,5	23	259	0,09	-3,1
30	53	0,273	727	0,025	6,1	11,6	0,5	22	252	0,09	-3,12

Таблица 4.4

Параметры модели делокализованных атомов и валентно-конфигурационной теории щелочно-силикатных стекол R_2O-SiO_2 ($R = Na, K$)

R_2O , мол. %	E , ГПа	μ	T_g , К	f_g	Δv_e Å ³	v_η Å ³	$\frac{\Delta v_e}{v_\eta}$	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\Delta F_\eta}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta F_\eta}$	$\frac{RT_g}{f_g \Delta F_\eta}$
Li_2O	Li_2O-Si_2O										
20	73,4	0,207	731	0,031	8	12	0,6	21	221	0,09	0,9
25	76,5	0,222	742	0,026	9	12	0,7	21	221	0,1	1,1
30	76,3	0,234	736	0,03	7	12	0,6	21	226	0,09	0,9
33,3	75,6	0,221	747	0,029	8	12	0,6	21	300	0,09	0,7
35	81,2	0,228	733	0,03	7	11	0,6	21	300	0,09	0,7
Na_2O	Na_2O-Si_2O										
16	61	0,208	770	0,033	9	17	0,6	21	255	0,09	0,8
16	60,3	0,218	770	0,033	9	17	0,5	21	255	0,09	0,8
17	59,1	0,225	765	0,032	9	16	0,6	21	238	0,09	0,8
20	56,5	0,235	752	0,029	10	17	0,6	21	238	0,09	0,9
26	56	0,245	731	0,032	9	17	0,5	21	234	0,09	0,8
28	60,3	0,235	722	0,024	11	16	0,7	21	300	0,1	0,8
K_2O	K_2O-Si_2O										
13	53,1	0,23	786	0,03	11	19	0,6	21	251	0,09	0,9
15	52,2	0,225	775	0,03	11	19	0,6	21	246	0,09	0,9
16	52,4	0,226	769	0,03	11	19	0,6	21	246	0,09	0,9
20	48,5	0,25	754	0,029	11	20	0,5	21	242	0,09	0,9
25	47,3	0,27	735	0,03	10	21	0,5	21	238	0,09	0,9
32	38,8	0,25	713	0,023	16	26	0,6	21	242	0,09	1

Здесь учтено, что предэкспоненциальные множители в уравнениях Эйринга и Дулитла примерно совпадают: $A \approx \eta_0$.

Подстановка (4.8) в равенства (4.6) и (4.7) приводит к приближенным выражениям

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} \approx \frac{G}{B}, \quad (4.9)$$

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} \approx \frac{3}{2} \left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right), \quad (4.10)$$

согласно которым отношение объемов $\Delta v_e/v_\eta$ в первом приближении является однозначной функцией коэффициента Пуассона.

У стекол одного класса, как правило, $\mu \approx \text{const}$ (таблицы 4.1-4.4). Поэтому отношение $\Delta v_e/v_\eta$ оказывается практически постоянным

$$\frac{\Delta v_e}{v_\eta} \approx \text{const} \approx 0.6 - 0.8. \quad (4.11)$$

Таким образом, как и следовало ожидать на основе представлений, приведенных выше (раздел 4.2), между объемом делокализации атома Δv_e и объемом мостикового атома v_η , преодолевающим барьер при вязком течении, наблюдается вполне определенная взаимосвязь.

Объем Δv_e относится к деформации всестороннего (объемного) сжатия (или всестороннего растяжения), а объем v_η - к деформации сдвига. Поэтому отношение $\Delta v_e/v_\eta$ определяется отношением модуля сдвига к модулю объемного сжатия G/B .

Наряду с определенной взаимосвязью между параметрами конфигурационно-активационной модели и валентно-конфигурационной теории вязкого течения, а именно между элементарными объемами Δv_e и v_η , нами установлена линейная корреляция между энергией делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ и свободной энергией активации вязкого течения $\Delta F_{\eta g} = \Delta F_\eta(T_g)$ (таблицы 4.1-4.4)

$$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta F_{\eta g}} \approx \text{const} \approx 0.08 - 0.09. \quad (4.12)$$

Наличие такой корреляции можно пояснить следующим образом. Принимая во внимание формулу энергии делокализации атома (2.27)

$$\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln \left(\frac{1}{f_g} \right),$$

преобразуем соотношение (4.8)

$$\Delta F_{\eta g} = \frac{RT_g}{f_g} = \frac{RT_g \ln(1/f_g)}{f_g \ln(1/f_g)} = \frac{\Delta \varepsilon_e}{f_g \ln(1/f_g)}, \quad (4.13)$$

откуда приходим к заключению, что отношение энергии ($\Delta \varepsilon_e / \Delta F_{\eta g}$) является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования,

$$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta F_{\eta g}} = f_g \ln(1/f_g) \quad (4.14)$$

Оценка с привлечением среднего «универсального» значения $f_g \approx \text{const} \approx 0.025$ (таблицы 4.1-4.4) [69]

$$\frac{\Delta \varepsilon_e}{\Delta F_{\eta g}} = f_g \ln(1/f_g) \approx 0.09$$

согласуется с установленной корреляцией (4.12).

Заключение к главе 4

1. Развито представление 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 критическое смещение (делокализация) до точки перегиба кривой потенциала $U(r)$, приводящее к локальному низкоактивационному растяжению сетки валентных связей (рисунок 4.1, переход А→В). Второй этап связан с подъемом мостикового атома кислорода на вершину потенциального барьера, что непосредственно соответствует переключению валентной мостиковой связи Si-O-Si (рисунок 4.1,

переход В→С). При этом первый этап служит необходимым условием реализации второго этапа.

2. Установлена вполне определенная взаимосвязь между объемом делокализации атома Δv_e и объемом кинетической единицы (мостикового атома) v_η , преодолевающей потенциальный барьер при вязком течении. В первом приближении отношение объемов $\Delta v_e/v_\eta$ является однозначной функцией коэффициента Пуассона.

3. Показано, что между энергией делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ и свободной энергией активации вязкого течения при температуре стеклования $\Delta F_\eta(T_g)$ существует линейная корреляция.

Глава 5

Некоторые аспекты перехода жидкость-стекло

5.1. Вводные замечания

Физические свойства стеклообразных твердых тел во многом определяется структурой жидкости, которая фиксируется в области стеклования. Поэтому выяснение природы перехода жидкость-стекло имеет первостепенное значение (см. [77-92]). Между тем, несмотря на огромное число публикаций, посвященных данной проблеме, она не решена до конца.

Одна группа ученых (см. [77,78,80]) переход жидкость-стекло рассматривает как фазовый переход второго рода (по классификации Эренфеста), поскольку по ряду фундаментальных признаков он напоминает фазовый переход второго рода, например, по скачку теплоемкости при температуре стеклования. Другая группа специалистов доказывает, что переход жидкость-стекло является ярко выраженным релаксационным, кинетическим процессом, не имеющим никакого отношения к фазовым переходам (см. [1,2,6]). Об этом свидетельствует, в частности, зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения расплава [2,6], тогда как температуры фазового перехода являются константами для данного вещества и не зависят от скорости охлаждения жидкости.

В данной главе развивается представление о том, что в механизме стеклования жидкости важную роль играет локальное конфигурационное изменение структуры (делокализация атома) у кинетической единицы, ответственной за вязкое течение.

5.2. Стеклование жидкости как следствие замораживания процесса делокализации атомов

Из конфигурационно-активационной модели вязкого течения, развитой выше (глава 2 и 3) следует, что без делокализации атома, иначе, без включения «пускового механизма» текучести, невозможен перескок кинетической единицы, а без последнего не реализуется вязкое течение.

Поэтому замораживание процесса делокализации атома при низких температурах приводит к прекращению вязкого течения и переходу расплава в стеклообразное состояние. Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки выше температуры Дебая $\sim 3kT$, отнесенная к кинетической единице, становится равной или меньше энергии делокализации атома: $3kT \leq \Delta\varepsilon_e$, откуда вытекает следующее приближенное условие стеклования жидкости

$$3kT_g \approx \Delta\varepsilon_e \quad (5.1)$$

Как и следовало ожидать на основе данного равенства (5.1), между энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, рассчитанной независимым способом по формуле (2.26), и температурой стеклования T_g наблюдается линейная корреляция (рисунок 5.1)

$$\Delta\varepsilon_e = RD \sim T_g. \quad (5.2)$$

В соответствии с выражениями (2.27):

$$\Delta\varepsilon_e = kT_g \ln\left(\frac{1}{f_g}\right)$$

и (5.1) доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования, должна быть постоянной величиной: $f_g \approx \text{const}$, причем логарифм $\ln(1/f_g)$ должен быть близок к трем. В самом деле, значение f_g у неорганических стекол, аморфных органических полимеров и металлических аморфных сплавов (металлических стекол) оказывается в первом приближении одинаковым (таблица 5.1) [68,69]:

$$f_g \approx \text{const} \approx 0.025 - 0.030, \quad \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \approx \text{const} \approx 3.6.$$

Однако при более строгом подходе необходимо учитывать, что f_g , хотя и слабо, но зависит от природы стеклообразных систем [93]. Постоянство f_g

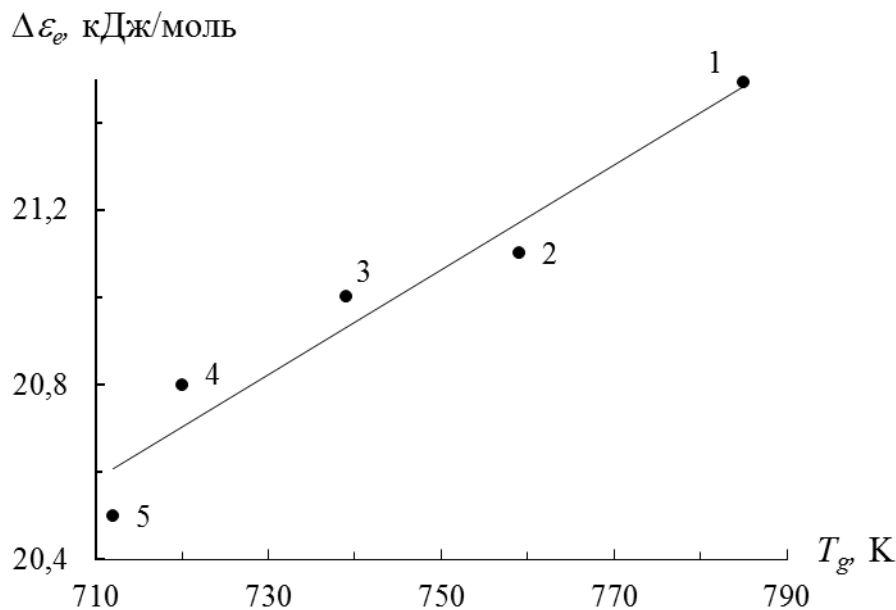


Рисунок 5.1. Линейная корреляция между энергией делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ и температурой стеклования T_g натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Величина $\Delta \varepsilon_e = RD$ определена через эмпирический параметр D уравнения (3.7) независимо от равенства (5.1) и теоретического соотношения (2.27). R – газовая постоянная. Содержание Na_2O , мол.‰: 1 - 15; 2 - 20; 3 - 25; 4 - 30; 5 – 33.3.

Таблица 5.1

Параметры модели делокализованных атомов для аморфных органических полимеров, натриевосиликатных стекол и металлических аморфных сплавов (металлических стекол).

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	f_g	$\Delta\varepsilon_e$, кДж/моль	$\Delta\nu_e$, А ³	$\ln\left(\frac{1}{f_g}\right)$
Поливинилацетат	305	36	0,028	9	-	3,6
Натуральный каучук	300	38	0,026	9	-	3,6
Полистирол	363	33	0,030	7	39	3,5
Полиэтилен	248	31	0,032	5	30	3,4
Na ₂ O-SiO ₂ , Na ₂ O, мол.%						
19.0	746	38	0,026	19	10	3,6
26.1	721	39	0,026	20	9	3,6
32.9	704	36	0,028	18	9	3,6
Fe ₈₃ B ₁₇	760	38	0,026	23	-	3,6
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	736	38	0,026	22	-	3,6
Pb ₈₂ Si ₁₈	657	37	0,027	20	-	3,6
Pb ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	602	39	0,026	18	-	3,6

Примечание: $f_g = 1/C_1$, где C_1 – «универсальный» параметр уравнения Вильямса-Ландела-Ферри (см. [68]). Величина $\Delta\varepsilon_e$ рассчитана по соотношению (2.27), а $\Delta\nu_e$ - по формуле [68]: $\Delta\nu_e = kT_g/f_g B$, где B - модуль объемного сжатия.

лучше выполняется у стекол одного структурного типа (одного класса). Величина f_g определяется из данных об «универсальной» постоянной уравнения Вильямса-Ландела-Ферри(см. [68]): $f_g = 1/C_1$.

Проведенный анализ приводит к заключению о том, что температура стеклования определяется главным образом энергией локальной предельной упругой деформации сетки связей $\Delta\varepsilon_e$ и долей флуктуационного объема f_g

$$T_g = \frac{\Delta\varepsilon_e}{k \ln(1/f_g)}, \quad (5.3)$$

где k - постоянная Больцмана.

Таким образом, локальное конфигурационное изменение структуры (локальная предельная деформация сетки связей) служит необходимым условием реализации элементарного акта вязкого течения стеклообразующих расплавов. Стеклование жидкостей обусловлено замораживанием процесса локального структурного изменения, которое приводит к прекращению вязкого течения расплава.

Предложенный выше подход к стеклованию, вообще говоря, справедлив при фиксированной скорости охлаждения расплава $q = \frac{dT}{dt}$, поскольку температура стеклования, хотя и слабо, но зависит от скорости охлаждения (см. [6])

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - a_2 \lg q, \quad (5.4)$$

где a_1 и a_2 – эмпирические постоянные.

Известно, что подавляющее большинство стеклующихся жидкостей переходит в твердое стеклообразное состояние фактически при одной и той же вязкости

$$\eta(T_g) = \eta_g \approx \text{const} \approx 10^{13} \text{ П (} 10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с)}.$$

Температуру, соответствующую данной вязкости, можно принять за «стандартную» температуру стеклования, которой соответствует в свою очередь скорость охлаждения [2,6,18]

$$q \approx 3 \text{ К/мин.} \quad (5.5)$$

Эту величину можно назвать «стандартной» скоростью охлаждения, связанной с указанной вязкостью стеклования $\eta_0 \approx 10^{13}$ П.

Практически такая же скорость охлаждения ($q \approx 2-4$ К/мин) используются в дилатометрии стекол и аморфных полимеров как в России, так и за рубежом. Поэтому имеющиеся в научной литературе данные о величине T_g относятся практически к «стандартной» скорости охлаждения (5.5).

Когда говорим о замораживании процесса делокализации атома и прекращении вязкого течения, приводящем к стеклованию расплава, подразумеваем, что эти процессы происходят при «стандартной» скорости охлаждения расплава (5.5). Дело в том, что в принципе вязкое течение может происходить и ниже «стандартной» температуры стеклования, если уменьшим скорость охлаждения ниже «стандартного» значения (5.5).

Следует заметить, что в уравнение (5.4) для зависимости $T_g(q)$ скорость охлаждения входит под логарифмом $\lg q$ и данная зависимость оказывается слабой: при изменении скорости охлаждения расплава в 10 раз, температура стеклования смещается лишь на малую величину $\Delta T_g \approx 0.03T_g$ [2,6].

5.3. Закон Дюлонга и Пти и понятие о числе степеней свободы молекул аморфных веществ

Тепловое движение атомов в кристаллических твердых телах выше температуры Дебая описывается законом Дюлонга и Пти, который сводится к тому, что молярная теплоемкость при постоянном объеме C_V для изотропных кубических и других кристаллов составляет $3R$

$$C_V = 3R \approx 25 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

где R – газовая постоянная.

Внутренняя энергия системы в количестве одного моля в соответствии с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул определяется формулой

$$U = \frac{i}{2} k T N_A,$$

где i – число степеней свободы молекулы, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро. Число степеней свободы атома в узле кристаллической решетки изотропного кубического кристалла равно $i = 6$. Поэтому молярная теплоемкость равна

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} k N_A = \frac{6}{2} R = 3R, \quad (5.6)$$

что совпадает с законом Дюлонга и Пти.

Можно предположить, что число степеней свободы кинетической единицы в узле квазирешетки аморфного вещества в первом приближении равно числу степеней свободы атома в узле кристаллической решетки кубического кристалла

$$i \approx 6.$$

Поэтому среднюю энергию тепловых колебаний решетки, приходящуюся на атом, для аморфных веществ выше приняли равной $\approx 3kT$ (см. (5.1)).

С этих позиций равенство (5.1) можно представить в виде

$$\frac{i}{2} k T \approx \Delta \varepsilon_e, \quad (5.7)$$

откуда с учетом соотношения (2.27) следует, что логарифм доли флуктуационного объема $\ln(1/f_g)$ связан с числом степеней свободы молекул аморфного вещества

$$\frac{i}{2} \approx \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \approx 3.6. \quad (5.8)$$

5.4. Энтропия квазифазового перехода стекло-жидкость

Размягчение стекла (процесс, обратный стеклованию жидкости) не является строго равновесным процессом и фазовым переходом. Ниже размягчение стекла

рассматривается как квазифазовый переход, который описывается соотношением, аналогичным уравнению Клапейрона-Клаузиуса. Приводится расчет энтропии квазифазового перехода стекло-жидкость и предлагается определенный вариант ее трактовки.

Предположим, что элементарным актом размягчения стекла служит предельная упругая деформация межатомной связи, соответствующая максимуму квазиупругой силы (иными словами, делокализация атома). Она происходит в результате тепловых флуктуаций под действием теплового давления, обусловленного беспорядочным тепловым движением атомов (колебанием решетки). С этой точки зрения критерием перехода стекло-жидкость может служить соотношение между энтальпией делокализации атома ΔH_e , связанной с предельной деформацией межатомной связи, и средней энергией теплового движения частиц при температуре стеклования kT_g .

Доля флуктуационного объема $f = \Delta V_e/V$, образованного за счет критических смещений кинетических единиц из равновесных положений, является функцией давления и температуры [68]:

$$f = \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \exp \left(- \frac{\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT} \right), \quad (5.9)$$

Записав это выражение при $T = T_g$ ($f = f_g$) и полагая независимость параметров $\Delta \varepsilon_e$, Δv_e и f_g от температуры T_g и давления p стеклования, из уравнения состояния (5.9) для зависимости T_g от давления p получаем выражение

$$\frac{dp}{dT_g} = \frac{k \ln(\Delta v_e / f_g v)}{\Delta v_e}. \quad (5.10)$$

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

$$\Delta H_e = (p_i + p) \Delta v_e = \Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e. \quad (5.11)$$

Разрешив уравнение (5.9) относительно ΔH_e с учетом (5.11), при $T = T_g$ имеем $\Delta H_e = kT_g \ln(\Delta v_e / f_g v)$. Принимая во внимание данное выражение, равенство (5.10) окончательно можно представить в виде

$$\frac{dp}{dT_g} = \frac{\Delta H_e}{T_g \Delta v_e}. \quad (5.12)$$

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta q}{T \Delta v}, \quad (5.13)$$

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

$$\Delta S_e = \frac{\Delta H_e}{T_g} \quad (5.14)$$

в равенстве (5.12) мы назвали энтропией квазифазового перехода стекло-жидкость. Введем безразмерную относительную энтропию квазифазового перехода

$$g = \frac{\Delta S_e}{k}.$$

Величину g можно выразить в виде следующего равенства:

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

Отношение объемов $\Delta v_e / v$ связано с параметрами потенциала Ми ($U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$) [94]: $\Delta v_e / v \approx 9/mn$, где произведение mn оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона μ [95]. С учетом этих соображений для оценки g получаем окончательно формулу

$$g = \ln \left[\frac{3(1-2\mu)}{2f_g(1+\mu)} \right], \quad (5.15)$$

где полагаем, что $\mu < 0.5$.

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

$$g = \frac{\Delta S_e}{k} \approx \text{const} \approx 2.5 - 3.5. \quad (5.16)$$

У стекол определенной группы относительная энтропия квазифазового перехода $g = \Delta S_e/k$ оказывается постоянной. В качестве примеров в таблицах 5.2 и 5.3 приводятся результаты расчета g по формуле (5.15) для сульфатно-фосфатных ($g \approx 3.4$) и калиевоборатных ($g \approx 2.8$) стекол. Для щелочносиликатных стекол величина $g \approx 3$, для халькогенидных стекол As-S при разных содержаниях As и S имеем $g \approx 2.8 - 3.3$, а для металлических стекол $g \approx 3.0 - 3.2$.

Если выше температуры Дебая среднюю энергию тепловых колебаний решетки, отнесенную к атому, принять равной $3kT_g$, приведенный выше результат можно сформулировать следующим образом: стекло размягчается, когда средняя энергия теплового движения решетки $3kT_g$ становится равной или больше работы предельной упругой деформации межатомной связи $3kT_g \geq \Delta H_e$ или, иначе, когда $\Delta S_e/k \leq 3$.

Постоянство энтропии квазифазового перехода стекло-жидкость у разных стекол означает общность у них природы локальной перегруппировки кинетических единиц, обеспечивающих предельную упругую деформацию межатомной связи или, иными словами, критическое смещение кинетической единицы, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения.

Таблица 5.2

Доля флуктуационного объема f_g , коэффициент Пуассона μ и параметр

$g = \Delta S_e / k$ для сульфатно-фосфатных стекол $\text{NaPO}_3\text{-RSO}_4$

(R = Zn, Li, Na, K)

RSO_4 , мол. %	T_g , К	f_g	μ	Δv_e , \AA^3	ΔH_e , кДж/моль	g
NaPO_3	523	0.016	0.294	16	15	3.4
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
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
Na_2SO_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
K_2SO_4						
10	444	0.013	0.316	16	13	3.5
20	453	0.014	0.316	15	13	3.4

Таблица 5.3

Параметры модели возбужденного состояния для
калиевооборотных стекол $K_2O-B_2O_3$

K_2O , мол. %	T_g , К	f_g	μ	Δv_e , \AA^3	ΔH_e , кДж/моль	g
0	578	0.034	0.262	20	13	2.8
1.1	582	0.034	0.292	16	13	2.6
2.5	588	0.0333	0.293	15	13	2.7
3.9	597	0.032	0.293	14	13	2.7
8.5	623	0.030	0.293	13	14	2.8
13.0	658	0.030	0.295	13	15	2.8
18.0	685	0.029	0.301	13	16	2.8
22.8	711	0.028	0.295	13	16	2.8
28.2	723	0.027	0.288	12	17	2.9
33.5	706	0.026	0.303	11	17	2.9

Тот факт, что процесс размягчения по ряду признаков оказывается аналогичным плавлению, по-видимому, объясняется близостью ближних порядков стекол и кристаллов и одинаковым элементарным механизмом перегруппировки атомов в них как при плавлении кристалла, так и при размягчении стекла. Основа обоих процессов (плавления и размягчения), несмотря на их существенное различие, заложена в известном критерии Линдемана, предполагающем предельные деформации межатомных связей и среднеквадратичные смещения кинетических единиц из равновесных положений (см. [70,96]).

Таким образом, в рамках модели делокализованных атомов переход стекложидкость можно рассматривать как квазифазовый переход: стекло размягчается, когда относительная энтропия квазифазового перехода, отнесенная к кинетической единице, становится равной или меньше трех $\Delta S_e/k \leq 3$. При температуре размягчения стекла под действием теплового давления происходит делокализация атома, связанная с предельной деформацией межатомной (межмолекулярной) связи.

Рассматриваемый здесь критерий размягчения стекла (обратного процесса стеклования)

$$3kT_g \geq \Delta H_e$$

фактически эквивалентен критерию стеклования (5.1)

$$3kT_g \leq \Delta H_e \approx \Delta \varepsilon_e,$$

поскольку при атмосферном давлении $p=1$ атм в равенстве (5.11)

$$\Delta \varepsilon_e = p_i \Delta v_e \gg p \Delta v_e.$$

Внутреннее давление жидкостей и твердых тел $p_i \approx 10^5$ атм, обусловленное силами межатомного взаимодействия, при этих условиях ($p = 1$ атм) значительно больше внешнего давления $p_i \gg p$.

Заключение к главе 5

1. Замораживание процесса делокализации атома (локального конфигурационного изменения структуры) приводит к переходу расплава в стеклообразное состояние. Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки, отнесенная к атому, становится равной или меньше энергии делокализации атома.

2. По аналогии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса вводится энтропия квазифазового перехода стекло-жидкость как процесс, обратный стеклованию. Показано, что при температуре размягчения (температуре стеклования) энтропия квазифазового перехода оказывается постоянной величиной у различных стеклующихся веществ, что можно рассматривать как критерий перехода стекло-жидкость.

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобеко П.П. Аморфные вещества. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952. - 432 с.
2. Бартнев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. - М.: Стройиздат, 1966. - 216 с.
3. Аппен А.А. Химия стекла. - Л.: Химия, 1974. - 352 с.
4. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. 2-е изд. - М.: Стройиздат, 1979. - 255 с.
5. Бартнев Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. - М.: Стройиздат, 1974. - 240 с.
6. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. - Новосибирск: Наука, 1982. - 259 с.
7. Закис Ю.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. - Рига: Зинатне, 1984. - 202 с.
8. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. - Минск: Высшая школа, 1984. - 256 с.
9. Физический энциклопедический словарь/Под ред. А.М. Прохорова. - М.: Сов.энциклопедия, 1984. - 944 с.
10. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. - М.: Химия, 1967. - 232 с.
11. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. - М.: Высшая школа, 1994. - 367 с.
12. Бартнев Г.М., Зеленец Ю.В. Курс физики полимеров. - Л.: Химия, 1976. - 288 с.
13. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). - М.: Наука, 1979. - 248 с.
14. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
15. Vogel W. Glaschemie. - Leipzig, 1979. - 436 p.

16. Металлические стекла/Под ред. Г.-И. Гюнтеродта и Г. Бека. – М.: Мир, 1983. – 376 с.
17. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. - Новосибирск: Наука, 1986. – 238 с.
18. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. - М.: Химия, 1992. – 384 с.
19. Мюллер Р.Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования // В кн.: Стеклообразное состояние. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. - С.60-71.
20. Порай-Кошиц Е.А. Дифракционные методы исследования стеклообразных веществ // В кн.: Стеклообразное состояние. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. - С.14-24.
21. Nemilov S.V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press Inc, 1995. – P. 213.
22. Stevels J.M. Progress in the theory of physical properties of glass. – New York, 1948. – P. 76.
23. Белов Н.В. Строение стекол в свете кристаллохимии силикатов // В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. III Всесоюз. совещ. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – С.91-98.
24. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. - М.: Недра, 1976. - 344 с.
25. Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Г.П. Тепловое расширение стекла. - Л.: Наука, 1969. - 216 с.
26. Милюков Е.М., Державин С.Н., Иванов А.В. Зависимость микротвердости стекол от напряженности поля катиона // Физ. и хим. стекла. – 1979. – Т. 5, № 5. – С.552-555.
27. Eisenberg A., Takahashi K. Viscoelasticity of silicate polymers and its structural implications // J. Non-Cryst.Solids, - 1970. – Vol. 3. – P. 279-293.
28. Карапетян Г.О., Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г. Энергетика щелочносиликатных стекол по данным акустических измерений // Физ. и хим. стекла. – 1981. – Т. 7, № 2. – С.188-194.

29. Берштейн В.А. Механо-гидролитические процессы и прочность твердых тел. - Л.: Наука, 1987. – 320 с.
30. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1975. – 592 с.
31. Waterton S.C. The viscosity-temperature relationship and some inferences on the nature of molten and of plastic glass // J. Soc. Glass Techn. - 1932. Vol. 16. - P. 244-253.
32. Шишкин Н.И. Зависимость кинетических свойств жидкостей и стекол от температуры, давления и объема // ЖТФ. - 1956. - Т. 26. - С.1461-1473.
33. Jenckel E. Zur temperaturabhängigkeit der Viskosität von schmelzen // Z. Physik. Chem. - 1939. - Bd. 184, N 1. - P. 309-319.
34. Meerlender G. Die erweiterte Jenckel-Gleichung, eine leistungsfähige Viskosität-temperatur-formel. I, II // Rheol. acta. - 1967. - Vol. 6, N 4. - P. 359-377.
35. Поспелов Б.А. Вязкость стекол в интервале температур размягчения и отжига. II Зависимость вязкости стекол от температуры // ЖФХ. - 1955. - Т. 29, Вып. 1. - С.70-75.
36. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. - М.: ИЛ, 1948. – 583 с.
37. 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.
38. Немилов С.В. Вязкое течение стекол в связи с их структурой. Применение теории скоростей процессов // Физ. и хим. стекла. - 1992. - Т. 18, № 1. - С.3-44.
39. Batschinski A.I. Über die innere Reibung der Flüssigkeiten // Z. Physik. Chem. - 1913. - Bd. 84, N 6. - P. 643-706.
40. Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow // J. Appl. Phys. - 1951. - Vol. 22, N 12. - P. 1471-1475.
41. Cohen M.N., Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses // J. Chem. Phys. - 1959. - Vol. 31, N 5. - P. 1164-1169.
42. Берштейн А.И. Молекулярная физика. - Новосибирск: Наука, 1986. – 284 с.

43. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол. – Минск: Наука и техника, 1975. – 352 с.
44. Немилов С.В., Сарюнгюлян Р.С. Об изменении вязкости стекол ниже температуры стеклования // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1972. - Т. 8, № 11. – С.2005-2010.
45. 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.
46. Немилов С.В. Вязкое течение стекол в связи с их структурой. Применение теории скоростей процессов // Физ. и хим. стекла. - 1992. - Т. 18, № 1. - С.3-44.
47. Nemilov S.V. Interrelation between shear modulus and the molecular parameters of viscous flow for glass forming liquids // J. Non-Cryst. Solids. - 2006. - Vol. 352, N 26-27. - P. 2715-2725.
48. Doremus R.H. Melt viscosities of silica glasses // American Ceramic Society Bulletin. - 2003. - Vol. 82, N 3. - P. 59-63.
49. Doremus R.H. Viscosity of silica // J. Appl. Phys. - 2002. - Vol. 92, N 12. - P. 7619-7629.
50. Mauro J.C., Yue Y., Ellison A.J., Gupta P.K., Allan D.C. Viscosity of glass-forming liquids // Proc.Nat. Acad. Sci. USA. - 2009. - Vol. 106, N 7. - P. 19780-19784.
51. Ojovan M.I., Travis K.P., Hand R.J. Thermodynamic parameters of bond in glassy materials from viscosity-temperature relationships // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2007. - Vol. 19. Article ID 415107, 12 pages.
52. Dure J.C. Solidity of viscous liquids // Phys. Rev. - 2006. E 73. 021502.
53. Avramov I. Viscosity in disordered media // J. Non-Cryst. Solids. - 2005. - Vol. 351, N 40-42. - P. 3163-3173.
54. Bredbury D., Mark M., Kleinschmidt R.V. Viscosity and Density of Lubricating Oils from 0 to 150000 Psig and 32 to 425 F // Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. - 1951. - Vol.73, N 5. - P. 667-676.

55. Cornelissen J., van Leeuwen J.V., Watterman H. La Viscosite des Verres Fondus en Fonction de la Temperature // Chem. et Ind (London). - 1957. - Vol. 77, N 1. - P. 69-78.
56. Vogel H. Das Temperaturab-Hangigkeitgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten // Z. Physic. - 1921. - Vol. 22. - P. 648-651.
57. Fulcher G.S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses // J. Amer. Ceram. Soc. - 1925. - Vol. 8. - P. 789-794.
58. Tamman G. Steклоobreznoesostoyanie (The Vitreous State). Moskow: ONTI, 1935 [in Russian].
59. Евстропьев К.С. О вязкости и электропроводности расплавленных солей и стекол // Изв. АН СССР. Сер. физ. - 1937. - № 3. - С.359-375.
60. SciGlass 6.6: Glass Property Information System, Shrensbury (Massachusetts, United States) Institute of Theoretical Chemistry. 2006.
61. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of polymers, New York: Interscience, 1962. Translated under the title Vyazkoupругие svoistva polimerov, Moscow: Inostrannaya Literatura, 1963.
62. Hirai N., Eyring H. Bulk Viscosity of Polymeric Systems // J. Polymer Sci. - 1959. - Vol. 37, N 1. - P. 51-70.
63. Kumar S. Viscosity and Free Volume of Fused Borates and Silicates // Phys. Chem. Glasses. - 1963. - Vol. 4, N 3. - P. 106-111.
64. Сандитов Д.С. О механизме вязкого течения стекол // Физ. и хим. стекла. - 1976. - Т. 2, № 6. - С.515-519.
65. Немилов С.В. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии. II Сдвиговая релаксация и уравнение состояния твердых тел // Журн. физ. химии. - 1968. - Т. 42, № 6. - С.1391-1396.
66. Френкель Я.И. Соотношение между различными теориями вязкости жидкостей // В кн.: Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. Т. 2. - М.-Л.: Изд. АН СССР, - 1944. - С.24-29.

67. Macedo P.B., Litovitz T.A. On the Relative Roles of free Volume and Activation Energy in the Viscosity of Liquids // J. Chem. Phys. - 1965. - Vol. 42, N 1. - P. 245-256.
68. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. - 2012. - Т. 142. Вып. 1(7). - С.123-137.
69. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел // ЖЭТФ. - 2009. - Т. 135. Вып. 1. - С.108-121.
70. Сандитов Д.С. Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденного состояния // ДАН. - 2003. - Т. 390, № 2. - С.209-213.
71. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1. - Л.: Наука, 1973. – 444 с.
72. Сандитов Д.С. Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость-стекло // ЖЭТФ. - 2010. - Т. 137. Вып. 4. - С.767-782.
73. 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.
74. 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.
75. 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.
76. Сандитов Д.С., Машанов А.А. Математическая обработка экспериментальных данных по вязкости расплавов стекол в широком интервале температур // Физ. и хим. стекла. - 2010. - Т. 36, № 1. - С.55-59.

77. Гетце В. Фазовые переходы жидкость-стекло. - М.: Наука, 1992. – 276 с.
78. Gibbs J.H., DiMarzio E.A. Nature of the glass transition and the glassy state // J. Chem. Phys. - 1958. - Vol. 28, N 3. - P. 373-383.
79. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. - Л.: Химия, 1987. – 192 с.
80. Ожован М.И. Топологические характеристики связей в окисных системах SiO_2 и GeO_2 при переходе стекло-жидкость // ЖЭТФ. - 2006. - Т. 130. Вып. 5(11). - С.944-956.
81. Олемской А.И., Хоменко А.В. Синергетическая теория стеклования жидкостей // Журн. техн. физики. - 2000. - Т. 70, № 6. - С.10-13.
82. Saunders G.A. Phonon anharmonicity near the melting point and the glass transition // Phil. Mag. - 1989. - Vol. 59B, N 1. - P. 179-190.
83. Немилов С.В. Развитие представлений о характере внутренних изменений систем при переходе стекло-жидкость // Физ. и хим. стекла. - 1980. - Т. 6, № 3. - С.257-268.
84. Angell C.A. Perspective on the glass transition // J. Phys. Chem. Solids. - 1988. - Vol. 49, N 8. - P. 836-871.
85. Порай-Кошиц Е.А., Шульц М.М., Мазурин О.В. Проблемы физики и химии стекла // Физика и химия стекла. - 1975. - Т. 1, № 1. - С.3-10.
86. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. - Л.: Наука, 1988. - 198 с.
87. Немилов С.В. К определению понятия «стеклообразное состояние» // Физ. и хим. стекла. - 1991. - Т. 17, № 3. - С.511-514.
88. Мазурин О.В. В защиту традиционного подхода к определению термина «стекло» // Физ. и хим. стекла. - 1991. - Т. 17, № 3. - С.514-517.
89. Клингер М.И. Стекло и стеклообразное состояние // Физ. и хим. стекла. - 1991. - Т. 17, № 4. - С.680-681.
90. Минаев В.С. К определению некристаллического вещества и его разновидностей // Физ. и хим. стекла. - 1992. - Т. 18, № 1. - С.175-179.
91. Мазурин О.В. Стеклование. - Л.: Наука, 1986. - 156 с.

92. Сандитов Д.С. Переход жидкость- стекло как процесс вымораживания характерных акустических частот // ЖЭТФ. - 2010. - Т. 138, Вып. 5(11). - С.850-861.
93. Сангадиев С.Ш., Сандитов Д.С. Ангармонизм колебаний решетки и флуктуационный объем аморфных веществ // Журн. физ. химии. - 2012. - Т. 86, № 7. - С.1291-1293.
94. 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.
95. Немилов С.В. Взаимосвязь между скоростью распространения звука, массой и энергией химического взаимодействия // Докл. АН СССР. - 1968. - Т. 181, № 6. - С.1427-1429.
96. Убеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. - М.: Мир, 1969. - 419 с.
97. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А. О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол // Журн. технической физики. - 2011. - Т. 81, Вып. 10. - С.40-43.
98. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Батлаев Д.З., Сандитов Б.Д. Об энтропии квазифазового перехода стекло-жидкость // Журнал физической химии. - 2011. - Т. 85, № 12. - С.2223-2226.
99. 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.
100. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Машанов А.А. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих жидкостей // Вестник Бурятского государственного университета. - 2011. - Вып. 3. - С.169-184.
101. 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. - 2011. - Вып. 3. - С.160-164.

102. 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. - 2012. - Вып. 3. - С.151-154.
103. Мункуева С.Б., Санжиев Ч.П., Сандитов Д.С. Параметр Грюнайзена и отношение скоростей распространения продольной и поперечной акустических волн в стеклах // Вестник Бурятского государственного университета. - 2011. - Вып. 3. - С.164-168.
104. 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.
105. 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. Сборник трудов 3-й научно-практической конференции с международным участием. - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос.университета, 2010. - С.73-84.
106. 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.
107. 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. Химия. Физика. - 2009. - № 3. - С.153-157.
108. 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.
109. 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.
110. 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.
111. 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.