

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова»

На правах рукописи



Сангадиев Сергей Шойжинимаевич

**ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ – СТЕКЛО И
ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ
В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

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

Улан-Удэ – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ. ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ АТОМОВ	14
§ 1.1. Неорганические стекла.....	14
§ 1.2. Процессы переходов жидкость – стекло и стекло – жидкость.....	15
§ 1.3. О плавлении.....	18
§ 1.4. Теории стеклования.....	20
§ 1.5. Коэффициент Пуассона.....	25
§ 1.6. Модель делокализованных атомов аморфных веществ.....	25
§ 1.6.1. Делокализация атома в стеклах. Флуктуационный объем.....	26
§ 1.6.2. Вероятность делокализации атома.....	28
§ 1.6.3. Формулы для расчета энергии и объема делокализации атома.....	29
§ 1.6.4. О природе делокализации атома.....	30
Заключение к главе 1.....	31
ГЛАВА 2. ИЗМЕРЕНИЕ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ АМОΡФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	32
§ 2.1. Ультразвуковая установка для исследования упругих свойств стекол и полимеров.....	33
§ 2.2. Измерение упругих модулей и коэффициента Пуассона аморфных полимеров.....	36
§ 2.3. Измерение модуля упругости и коэффициента Пуассона листового силикатного и кварцевого стекол.....	37
§ 2.4. Источники использованных экспериментальных данных о свойствах стекол и полимеров.....	38
Заключение к главе 2.....	38
ГЛАВА 3. СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ АМОΡФНЫХ ВЕЩЕСТВ В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ	39
§ 3.1. Коэффициент молекулярной упаковки в аморфных полимерах и стеклах.....	39
§ 3.2. Геометрический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу.....	41

§ 3.3. Флуктуационный свободный объем и модель делокализованных атомов	44
§ 3.3.1. Дырочная теория жидкости и модель делокализованных атомов	44
§ 3.3.2. Модуль упругости и коэффициент упругости	49
§ 3.4. Флуктуационный свободный объем и среднеквадратичные смещения атомов	50
§ 3.5. Кажущиеся противоречия между свободно-объемной теорией и экспериментальными данными	51
Заключение к главе 3	52
ГЛАВА 4. КРИТЕРИЙ ПЕРЕХОДА СТЕКЛО – ЖИДКОСТЬ	54
§ 4.1. Переходы жидкость–стекло и стекло–жидкость	54
§ 4.2. Правило Линдемана	54
§ 4.3. Формула для элементарного объема делокализации атома	56
§ 4.4. Вывод уравнения для критерия перехода стекло – жидкость	58
§ 4.5. Методика определения доли флуктуационного объема	62
§ 4.6. Сравнение с экспериментом. Обсуждение результатов	64
Заключение к главе 4	67
ГЛАВА 5. ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ – СТЕКЛО В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ	69
§ 5.1. Вводные замечания	69
§ 5.2. Типичные значения произведения $q\tau_g$	69
§ 5.3. Оценка полосы температур δT_g	70
§ 5.3.1. Методика расчета по Бартеневу	70
§ 5.3.2. Новый подход к расчету δT_g	71
§ 5.3.3. Методика расчета по Немилову	73
§ 5.3.4. Новый подход к обоснованию формулы Волькенштейна–Птицына (5.16)	74
§ 5.3.5. Расчет δT_g без привлечения эмпирического множителя	76
§ 5.4. Фрагильность и полоса температур δT_g	76
§ 5.5. Модель делокализованных атомов и уравнение стеклования	80
§ 5.6. Новый кинетический критерий стеклования	83
Заключение к главе 5	86

ГЛАВА 6. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ	89
§ 6.1. Эмпирические уравнения вязкости	89
§ 6.2. Вывод нового уравнения	90
§ 6.3. Проверка нового уравнения	92
Заключение к главе 6	94
ГЛАВА 7. МОДУЛЬ УПРУГОСТИ И ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ	
АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ.....	95
§ 7.1. Введение.....	95
§ 7.2. Линейная корреляция между модулем упругости и температурой размягчения	96
§ 7.3. Интерпретация природы отношения температуры размягчения и упругих модулей	103
§ 7.3.1. Отношение (kT_g/G) в валентно-конфигурационной теории вязкого течения	103
§ 7.3.2. Отношения (kT_g/G) и (kT_g/B) в модели делокализованных атомов ...	105
§ 7.4. Обсуждение результатов.....	108
§ 7.4.1. Отношение (kT_g/E) и критерий размягчения стекла	108
§ 7.5. Отношение T_g/E как мера классификации стекол	109
Заключение к главе 7	110
ГЛАВА 8. ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА И УПРУГИЕ СВОЙСТВА	
СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ.....	111
§ 8.1. Параметр Грюнайзена и модель делокализованных атомов	111
§ 8.2. Сравнение уравнений Леонтьева и Грюнайзена.....	113
§ 8.3. О природе связи между линейными и нелинейными характеристиками твердых тел	114
§ 8.4. Ангармонизм колебаний решетки и коэффициент Пуассона	116
§ 8.5. Параметр Грюнайзена и скорости распространения акустических волн..	121
§ 8.6. Эффективный модуль упругости	124
§ 8.7. Коэффициент Пуассона как структурно-чувствительное свойство	129
Заключение к главе 8	137
ГЛАВА 9. ЭФФЕКТ ПЛАСТИЧНОСТИ СТЕКОЛ И ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ	
АТОМА.....	138

§ 9.1. «Пластичность» стекол.....	138
§ 9.2. Анализ напряженного состояния при микровдавливании стекол алмазной пирамидкой.....	140
§ 9.3. Внутреннее давление и микротвердость неорганических стекол.....	145
§ 9.4. Предел текучести и температура стеклования в модели делокализованных атомов.....	148
§ 9.5. Структурные изменения вблизи температуры стеклования жидкостей ...	151
§ 9.6. Обсуждение механизма «пластичности» стеклообразных систем с привлечением результатов компьютерного моделирования.....	153
Заключение к главе 9	155
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ	156
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	158
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	160

Введение

Актуальность проблемы. Аморфное стеклообразное состояние вещества (как одна из форм твердого агрегатного состояния) широко распространено в природе. Все вещества, за исключением гелия, принципиально могут быть переведены в это состояние [1-3].

Исследования аморфных веществ развиваются применительно к трем основным классам стеклообразных систем практически независимо: неорганические стекла, аморфные органические полимеры и металлические стекла. Вместе с тем наблюдается много общего в процессе стеклования и вязкоупругих свойствах этих классов стекол, хотя они по морфологиям структур различны. Представляет интерес комплексный подход к проблеме стеклообразного состояния, основанный на совокупном рассмотрении различных классов стекол с единых позиций.

Как отметил один из авторитетных ученых в области физики неупорядоченных систем П. Андерсон [4], «самой глубокой и интересной нерешенной проблемой в физике твердого тела возможно является теория о природе стекла и переходе жидкость–стекло». Стеклообразное состояние вещества таит в себе много загадочного. Одно из интересных явлений заключается в том, что при определенных условиях силикатные и другие хрупкие стекла при 20 °С ведут себя как пластичные материалы (эффект пластичности стекла) [3-5]. Путем удаления поверхностных микротрещин удается получить бездефектные силикатные стекла, прочность которых при статических испытаниях намного превышает прочность современных сталей (эффект сверхпрочности стекла) [6]. До сих пор не достигнуто полной ясности в природе необычных свойств стеклообразных материалов и самого стеклообразного состояния, в частности, в природе стеклования.

Между тем свойства стекол определяются структурой жидкости, замороженной в области перехода из жидкого в твердое стеклообразное

состояние, о чем свидетельствует корреляция между температурой стеклования и пределом текучести. Поэтому исследование перехода жидкость – стекло имеет важное значение не только в теории стеклообразного состояния, но и при решении практических задач.

Одни авторы стеклование жидкости относят к фазовому переходу, а другие считают его чисто релаксационным, кинетическим процессом [1-3]. Дискуссия продолжается в течение многих десятилетий. В выяснении природы переохлажденных жидкостей и процесса стеклования, а также своеобразных вязкоупругих свойств аморфных веществ, связанных с процессами структурной релаксации, достигнут определенный прогресс в прошлом веке (Tamman G., Eyring H., Кобеко П.П., Волькенштейн М.В., Птицын О.Б., Мандельштам Л.И., Леонтович М.А., Мюллер Р.Л., Бартенев Г.М., Немилов С.В., Мазурин О.В., Филипович В.Н., Разумовская И.В., Розенберг Б.А., Иржак В.И., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Суровцев Н.В., Ferry J.D., Cohen M., Turnbull D., Macedo P., Litovitz T., Johari G., Гуцов И., Angell C., Doremus R.H., Ojovan M.I. и др.).

В настоящее время быстро накапливаются экспериментальные данные о физических свойствах известных и вновь создаваемых стеклообразных материалов, в том числе металлических стекол. Достижения теории неупорядоченных (некристаллических) систем имеют ограниченный характер, экспериментальные данные нуждаются в теоретических трактовках [1-6].

Ввиду беспорядочного расположения атомов и отсутствия дальнего порядка в структуре стекол дифракционные методы применительно к ним оказываются малоэффективными. Остается актуальным развитие модельных представлений, основанных на анализе и обобщении свойств этих систем. Одним из таких подходов, который не опирается на конкретную химическую природу стекол, является модель делокализованных атомов [7], развиваемая в Бурятском государственном университете.

В рамках этой модели удастся объяснить важные свойства стекол и их расплавов. Вместе с тем требуется её дальнейшее развитие.

Диссертационная работа выполнена при поддержке Грантов РФФИ (02-01-00007_a, 05-01-00071_a), гранта Министерства науки и высшего образования РФ №3.5406.2017/8.9 «Проблемы молекулярной физики неупорядоченных структур» и грантов ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова».

Цель диссертационной работы

В диссертации предлагается развитие указанной модели применительно главным образом к переходу жидкость – стекло и к вязкоупругим свойствам аморфных веществ в области стеклования – процесса, обратного размягчению стекла.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- изучение вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур;
- исследование природы полосы температур δT_g , характеризующей интервал перехода жидкость – стекло;
- разработка нового критерия перехода жидкость – стекло в рамках модели делокализованных атомов;
- исследование взаимосвязи модуля упругости и температуры стеклования;
- эффект пластичности стекол в модели делокализованных атомов.

Научная новизна

1. Дана принципиально новая интерпретация природы уравнения стеклования и предложена его модификация с привлечением модели делокализованных атомов, что позволило сформулировать обобщенный (фактически новый) кинетический критерий перехода жидкость – стекло, устанавливающий связь между скоростью охлаждения расплава,

температурой стеклования и временем структурной релаксации, а также предложить новый способ расчета полосы температур δT_g , характеризующей интервал перехода жидкость – стекло.

2. Впервые показано, что металлические стекла (аморфные сплавы) подчиняются такому же условию перехода жидкость – стекло, что и неорганические стекла и органические аморфные полимеры. Это подтверждает представление о том, что основные закономерности процесса стеклования в качественном отношении одинаковы у стеклующихся систем независимо от их природы.

3. Установлена линейная корреляция между модулем упругости E и температурой стеклования T_g . У стекол одного класса отношение (T_g/E) постоянно и определяется предельной деформацией межатомных и межмолекулярных связей, ответственной за процесс размягчения стеклообразных твердых тел.

4. Предложен новый подход к интерпретации эффекта пластичности стекол, основанный на модели делокализованных атомов. Развито представление, что пластическая деформация стекол при 20 °С и их размягчение при нагревании характеризуются одним и тем же элементарным актом, а именно делокализацией активного атома.

5. Получено уравнение, способное описать вязкость стеклообразующих жидкостей в широком интервале температур.

6. Вводится новая характеристика твердых тел, равная произведению плотности на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации и названная эффективным модулем упругости.

Научная и практическая значимость. Полученные результаты имеют не только научное значение в проблеме стеклообразного состояния, они могут быть использованы на практике, например, в качестве справочных материалов. Они найдут применение в учебном процессе вузов, например, в

спецкурсах «Физика неупорядоченных систем» и «Введение в физику твердого тела».

Научная достоверность результатов подтверждается согласием теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Личный вклад автора состоит в его участии в теоретических разработках, в обобщении полученных результатов. Он принимал активное участие в поисках необходимых экспериментальных данных, в их обработке, в сборке установки, в проведении измерений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В соответствии с моделью делокализованных атомов жидкость переходит в замороженное стеклообразное состояние, когда время структурной релаксации τ_g достигает определенной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g/q)$, тесно связанного со скоростью охлаждения расплава $q = (dT/dt)$ и температурой стеклования T_g ,

$$\frac{\tau_g}{(T_g/q)} = C_g \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}.$$

Величина C_g определена объемной долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования, и слабо зависит от природы аморфных веществ: $C_g = f_g / \ln(1/f_g)$. Данное соотношение представляет собой обобщенный кинетический критерий стеклования (Обобщение подходов Бартенева, Волькенштейна-Птицына и Шмельцера).

2. Относительный интервал температур $(\delta T_g/T_g)$, характеризующий область перехода жидкость-стекло, однозначно определяется параметром модели делокализованных атомов f_g (см. пункт 1). Между δT_g и T_g наблюдается линейная корреляция.

Доля флуктуационного объема f_g металлических стекол имеет практически такое же значение, как и у неорганических стекол и аморфных

органических полимеров, что подтверждает представление о том, что закономерности процесса стеклования в качественном отношении одинаковы у аморфных веществ независимо от их природы.

3. В области размягчения стекла – процесса, обратного стеклованию, – отношение предельного среднеквадратичного смещения атома к среднему межатомному расстоянию равно универсальной постоянной, что служит критерием размягчения стекла: при достижении среднеквадратичной амплитуды колебаний атома критической доли межатомного расстояния, атом теряет устойчивость, возникает колебательная нестабильность атомов в узлах решетки и начинается переход стекло–жидкость (по аналогии с правилом плавления Линдемана).

Отношение температуры стеклования к модулю упругости стекол одного класса является постоянной величиной, связанной с критерием перехода стекло – жидкость.

4. Делокализация атома – его предельное смещение из локального равновесного положения – служит элементарным актом пластической деформации стеклообразных систем. Модель делокализованных атомов предсказывает наличие линейной корреляции между температурой стеклования T_g и пределом текучести σ_y , выше которого наблюдается пластичность стекол. Данная модель успешно описывает зависимость скорости термостимулированного восстановления неупруго деформированных стеклообразных материалов от температуры и давления.

5. Плотность стекол, умноженная на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации, служит эффективным модулем упругости. Его отношение к модулю объемного сжатия является однозначной функцией коэффициента Пуассона твердых тел.

Относительная деформация межатомной связи $(\Delta r_m / r_0)$, реализуемая в результате делокализации атома, тесно связана с параметром Грюнайзена γ_D –

мерой ангармонизма: $(\Delta r_m / r_0) = 1/6\gamma_D$ и является однозначной функцией коэффициента Пуассона (коэффициента поперечной деформации).

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на X Совещании по стеклообразному состоянию (Санкт-Петербург, ИХС РАН, 1997), на Международной научной конференции «Стекла и твердые электролиты» (Санкт-Петербург, СПбГУ, 1999), на Второй Байкальской молодежной научной школе по фундаментальной физике (Иркутск, ИГУ, 1999), на Всероссийской научной конференции «Математическое моделирование процессов в синергетических системах (Улан-Удэ, БФ ТГУ, 1999), на I, II и VII международных конференциях «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 2006, 2007, 2017), на II научной конференции по фундаментальным и прикладным проблемам физики (Улан-Удэ, БНЦ СО РАН, 2003), на XX сессии Российского акустического общества (Москва, Акуст. ин-т РАН, 2008), на Международной конференции «Физика металлов и сплавов» (Екатеринбург, ИММ УрО РАН, 2009), 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 II Байкальском материаловедческом форуме (Улан-Удэ, БГУ и БИП СО РАН, 2015), на I Китайско–Монгольско–Российской международной научно-практ. конференции по материаловедению (Улан-Удэ, БГУ и ИФМ СО РАН, 2016), на I и II Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, ИХС РАН, 2013, 2017), на III, IV, V, IX всероссийской конференции с международным участием «Наноматериалы и

технологии» (Улан-Удэ, БГУ, 2011, 2013, 2015, 2019), на III всероссийской научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, БГУ и БИП СО РАН, 2017, 2018), на I Коршаковской Всероссийской конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, ИНЭОС РАН, 2019), на III Всероссийской акустической конференции (Санкт-Петербург, 2020), на 9th International Conference on Materials Science (ICMS2020) (Ulan-Bator, National University of Mongolia, 2020), на ежегодных научно-практических конференциях преподавателей и сотрудников Бурятского государственного университета (Улан-Удэ, 1997-2020).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 69 печатных изданиях, 43 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, девяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 184 страницы с 36 рисунками и 21 таблицами. Список литературы содержит 248 наименований.

Глава 1. Стеклообразное состояние. Делокализация атомов

§ 1.1. Неорганические стекла

Вопрос о природе стеклообразного состояния вещества дискутируется не одно десятилетие. Это сложная проблема, которая касается многих нерешенных задач физики и химии конденсированного состояния [1-17]. Различные представления о строении стекол и их свойствах изложены в ряде обзоров (см. [1-3, 8, 9, 12-15]). Здесь мы ограничимся краткими замечаниями.

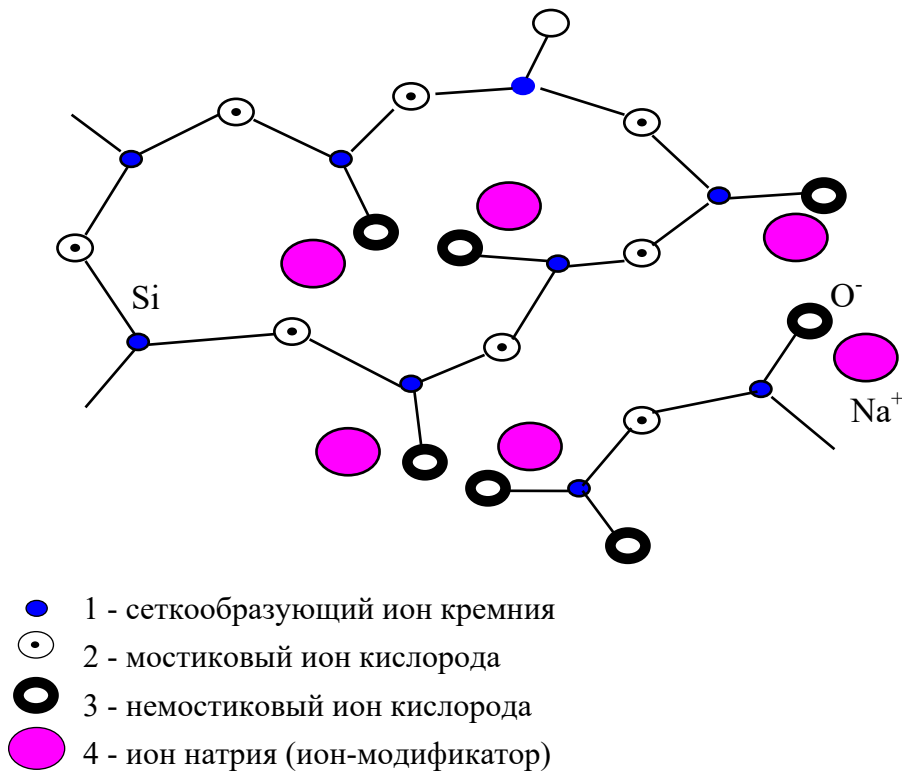
Все стеклообразователи представляют собой неорганические полимеры. Они отличаются от органических полимеров тем, что химические связи в цепях не являются чисто ковалентными. К сеточным пространственным полимерам относятся SiO_2 , GeO_2 и другие, а к линейным и линейно-разветвленным полимерам – B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 и другие.

К стеклообразователям добавляют компоненты – модификаторы. Обычно модификаторы – это окислы щелочных и щелочноземельных металлов, а также другие окислы.

Введение окиси щелочных металлов в кварцевое стекло SiO_2 приводит к появлению немостиковых ионов кислорода, с которыми связываются ионы щелочных металлов, например, ион натрия ($\text{Si-O}^-\text{Na}^+$, рис.1.1).

Таким образом, в щелочносиликатных стеклах имеются две основные системы межатомных связей: более прочные ионно-ковалентные связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ внутри кремнекислородной сетки и относительно слабое электростатическое взаимодействие между ионами щелочных металлов (R^+), находящихся в пустотах сетки, и немостиковыми «односвязанными» ионами кислорода ($\text{Si}-\text{O}^-$). Очевидно, что ангармонизм колебаний ионных связей в комплексах $\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$ выражен значительно сильнее, чем для ионов в кремнекислородной сетке ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$). Такая ситуация характерна для фосфатных, боратных, германатных и других неорганических стекол.

Рис.1.1. Беспорядочная сетка натриево-силикатного стекла. 1 – сеткообразующий атом, 2 – мостиковый ион кислорода, 3 – немостиковый ион кислорода, 4 – ион натрия (ион – модификатор).



Наряду с неорганическими стеклами к стеклообразным системам относятся большой класс органических стекол – аморфные органические полимеры и низкомолекулярные органические стекла – и аморфные металлические сплавы, которые называются металлическими стеклами.

§ 1.2. Процессы переходов жидкость – стекло и стекло – жидкость

Процесс перехода жидкость – стекло изучается по температурным зависимостям физических величин. Молекулярная подвижность не исчезает сразу при одной какой-либо определенной температуре, а изменяется в некоторой области ΔT_g , называемой областью стеклования.

В области стеклования наблюдаются изменения объема, вязкости, теплоемкости C_p , коэффициента теплового расширения (КТР) β и др. Как видно, из рис. 1.2 и 1.3 если объем жидкости плавно переходит в объем стекла, то коэффициент теплового расширения терпит скачок при температуре стеклования. КТР определяется производной при постоянном давлении $p=\text{const}$:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p.$$

На рис. 1.2 и 1.3 поясняется, как определяется температура стеклования жидкости.

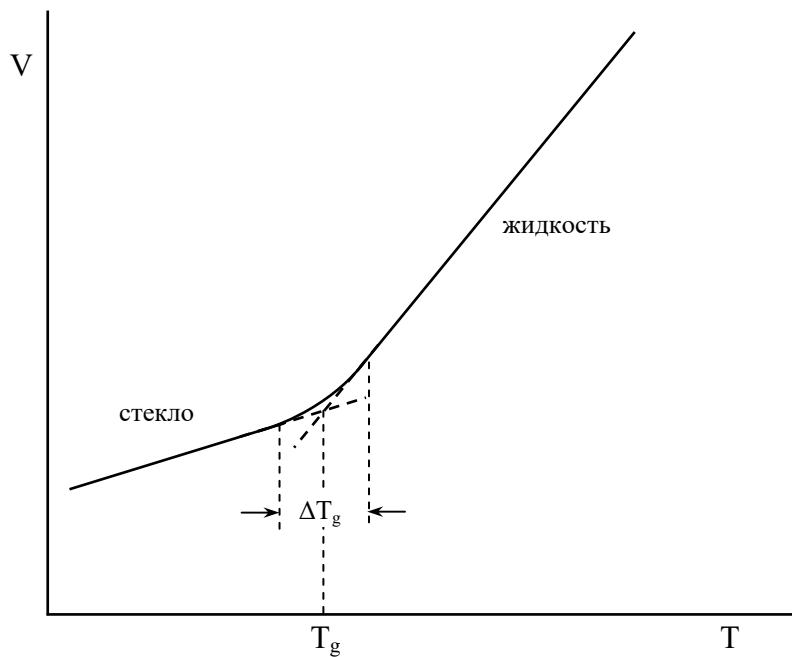


Рис.1.2. Температурная зависимость объема аморфного вещества. T_g — температура стеклования.

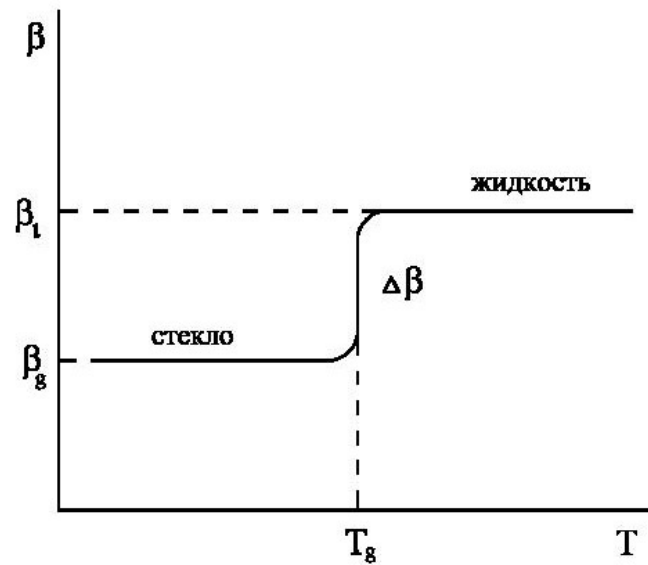


Рис.1.3. Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения (КТР) в области стеклования. $\Delta\beta = (\beta_l - \beta_g)$ – скачок КТР при $T=T_g$, β_l – КТР жидкости, β_g – КТР стекла.

Переход аморфного вещества из стеклообразного в жидкое состояние, т.е. процесс обратный стеклованию, называется размягчением стекла.

Как правило, температура T_g определяется в режиме нагревания, что объясняется рядом удобств и лучшей воспроизводимостью результатов измерений.

Закономерности стеклования жидкости и размягчения стекла по природе аналогичны, но легче изучать процесс размягчения.

§ 1.3. О плавлении

Плавление кристалла относится к фазовым переходам (I рода по Эренфесту). В стеклах молекулы расположены так же беспорядочно, как и в жидкостях – структура стекла представляет собой замороженную структуру жидкости. Поэтому они относятся к одной фазе – жидкому состоянию, хотя, ряд авторов стеклование рассматривает как фазовый переход (фазовый переход II рода по Эренфесту).

Плавление рассматривается как фазовый переход, а размягчение не является фазовым переходом, тем не менее существует известное эмпирическое приближенное правило «двух третей» [3] – корреляция между температурами стеклования T_g и плавления T_f :

$$T_g \approx \frac{2}{3} T_f.$$

На графике температурной зависимости объема при процессах плавления и кристаллизации наблюдается скачок (рис.1.4). На рис. 1.5 сравниваются на одном графике процессы стеклования и кристаллизации.

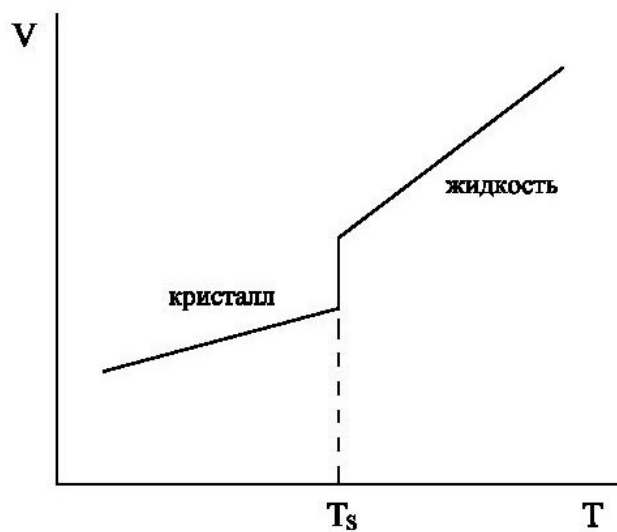


Рис.1.4. Температурная зависимость объема при кристаллизации.

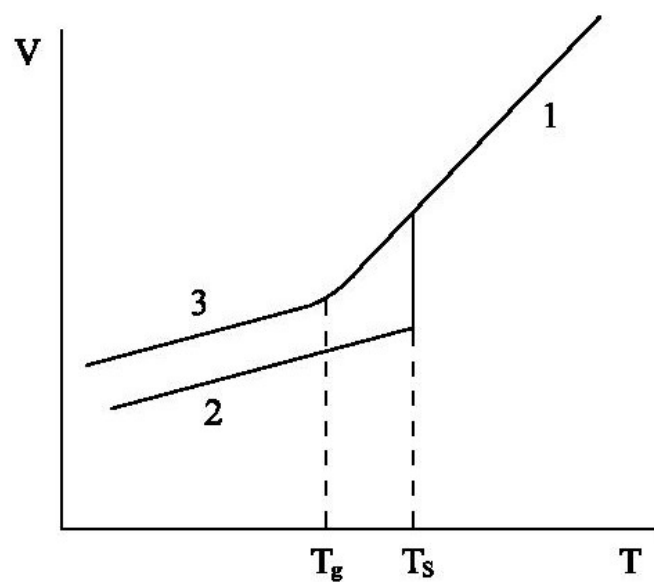


Рис.1.5. Сравнение стеклования с кристаллизацией. 1 – жидкое, 2 – кристаллическое, 3 – стеклообразное состояние вещества. T_g – температура стеклования. T_s – температура кристаллизации.

Линдеман [18, 19] предложил правило, согласно которому плавление кристалла начинается при температуре $T=T_f$, при которой среднеквадратическое смещение атома (амплитуда) $\langle \Delta r_m^2 \rangle^{1/2}$ – достигает примерно 10–15 % от характерного межатомного расстояния r_c

$$\left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_c^2} \right)_{T=T_f}^{1/2} \approx \text{const} \approx 0.1.$$

§ 1.4. Теории стеклования

Выяснение природы стеклования представляет собой сложнейшую проблему физики конденсированного состояния. Она до сих пор не решена до конца. Дискуссия продолжается, начиная с первой половины 20 века. Предлагаются различные подходы: релаксационная, термодинамическая теории, теория свободного объема, модель связанных мод и т.д. (см. обзоры [2, 12-15]).

1. Волькенштейн и Птицын [20] разработали релаксационную теорию стеклования. Предполагается, что молекулы жидкости могут находиться в двух состояниях: в основном и возбужденном, и характеризуются временем релаксации τ . Изменение концентрации частиц n в возбужденном состоянии определяется кинетическим уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -\left(\frac{1}{q\tau} \right) (n - n_0),$$

где n_0 – равновесное значение n , q – скорость охлаждения расплава. Теория приводит к заключению, что при некоторой температуре T_g происходит замораживание n – стеклование жидкости.

Для определения температуры стеклования T_g предложено соотношение:

$$\left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T=T_g} = -\frac{1}{|q|}. \quad (1.1)$$

Наряду с этим критерием стеклования в процессе охлаждения служит уравнение

$$|q|\tau_g = \frac{1}{\psi(T_g)}. \quad (1.2)$$

Здесь $[\psi(T_g)]^{-1}$ характеризует интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения.

2. Согласно теории Гиббс и ДиМарцио [21], стеклование жидкости представляет собой фазовый переход второго рода. Полагают, что T_2 является нижним пределом всех возможных температур стеклования, который может быть достигнут при бесконечно медленном охлаждении расплава. Однако экспериментально невозможно её обнаружить.

Адам и Гиббс [22] предположили, что зависимость времени структурной релаксации τ от температуры в области перехода жидкость – стекло определяется изменением размеров кооперативно перестраивающихся областей, причем размеры этих областей могут быть описаны в терминах конфигурационной энтропии S_c . Причиной резкого роста τ при приближении к T_2 является линейность зависимости минимального размера кооперативной области z^* от обратной величины конфигурационной энтропии $z^* \sim 1/S_c$, где S_c быстро стремится к нулю при T_2 , ибо $S_c \sim (T - T_2)$.

Таким образом, основным физическим объяснением поведения $\tau = A \exp(z^* \Delta\mu/kT)$ около и выше T_2 служит то обстоятельство, что равновесная конфигурационная энтропия стеклообразующей жидкости при T_2 приближается к нулю (или очень малой величине).

3. По теории свободного объема (см. [3, 23-26]) при температуре $T=T_g$ свободный объем достигает минимального значения, при котором прекращается поступательная молекулярная подвижность (молекулы могут только колебаться около фиксированного положения).

4. Теория Адама и Гиббса [22] постулирует существование промежуточного метастабильного состояния, в котором системе доступно

лишь несколько конфигураций. Вводится предельно достижимое значение конфигурационной энтропии $S_c^{lim}(T)$. В данной модели возникает дополнительный феноменологический параметр δ – отклонение метастабильного состояния от экстраполированного равновесного состояния (Brunacci A. (1996), Mano J.F. (2005), Boucher V.M. (2011), Koh Y.P., Simon S.L. (2013) и др.) [27, 28].

5. Остановимся кратко на описании стеклования с применением неравновесной термодинамики (де Донде [29], Пригожин и Дефей [30]).

Для описания стеклования жидкости вводится по крайней мере один дополнительный внутренний параметр ξ , описывающий переход системы в неравновесное состояние [31].

Задача описания процесса релаксации заключается в надлежащем выборе параметра ξ , способного характеризовать неравновесную структуру вещества в области стеклования, и в составлении уравнений, описывающих её релаксацию.

Мандельштам и Леонтович [31] рассмотрели периодическое (синусоидальное) механическое воздействие на равновесную жидкость, создаваемое звуковыми колебаниями с круговой частотой ω . Это воздействие создает области локального уплотнения и разрежения. Часть синусоиды на определенном отрезке времени t может рассматриваться как линейная зависимость T от времени t . На этом отрезке изменение температуры составляет примерно ΔT_0 .

Немилов [32] показал, что из теории Мандельштама–Леонтовича можно получить связь скорости охлаждения расплава q со временем структурной релаксации τ_g при температуре стеклования T_g ,

$$|q| \cdot \tau_g = \Delta T_0, \quad (1.3)$$

что совпадает с уравнением Волькенштейна–Птицына (1.2).

6. Предпринимаются микроскопические подходы к описанию стеклования [2]. Разработка теории перехода жидкости в стеклообразное

состояние, исходя из основных законов статистической физики – задача, вызывающая всё возрастающий интерес. В то же время проблема построения полной статистической теории переохлажденной жидкости и процесса стеклования до сих пор не решена. Отсутствует корректное количественное описание, приходится вводить в модели феноменологические поправки.

Одной из популярных теорий, развитых для описания динамики переохлажденных жидкостей, является теория взаимодействующих мод (ТВМ) (Mode–Coupling Theory – МСТ).

Важным предсказанием этой теории является значение критической температуры T_c , при которой наблюдается бесконечное возрастание времени релаксации процесса стеклования $\tau \sim 1/(T-T_c)^\gamma$, где $\gamma > 3/2$ (см.[2]).

Исходным для ТВМ служит уравнение движения для динамического структурного фактора $F(k,t)$ однокомпонентной жидкости. Для точного описания динамики системы задается ядро памяти $M(k,t)$ для частиц с заданной массой при данной температуре, а также статический структурный параметр $S(k) = F(k,0)$. Базовым предположением ТВМ является замыкание в выражении для $M(k,t)$ на автокорреляционные функции плотности $F(k,t)$ в квадратичной форме.

Таким образом, если задана зависимость $S(k)$ для рассматриваемой жидкости, то можно с помощью численных методов решить уравнение движения для динамического структурного фактора $F(k,t)$ (см., например, [2, 33]).

В целом следует отметить, что, хотя теория взаимодействующих мод имеет ряд ограничений, она позволяет получить общие закономерности поведения стеклообразующих систем, исходя из микроскопических потенциалов взаимодействия между атомами и молекулами этих систем [33].

7. Заслуживает внимания гипотеза о мозаичности, иначе, теория случайных переходов первого рода (см. ссылки в обзоре [2]), приводящая к набору «квазикристаллов», располагающихся в различных аморфных состояниях. Привлекается классическая теория нуклеации. Если при

нуклеации образование больших частиц новой фазы приводит к быстрому росту кластеров при заданной температуре, то в мозаичной модели охлаждаемой жидкости допустим процесс образования новой микрообласти («капли») аморфной фазы внутри уже существующей «капли». Это приводит к системе непрерывно перестраивающихся кластеров, размер которых l возрастает лишь с понижением температуры

$$l \sim \frac{1}{(T - T_k)^{2/d}},$$

где T_k – температура случайного фазового перехода первого рода (состояния «идеального» стекла), при которой конфигурационная энтропия, определяющая переход между аморфными состояниями, становится равной нулю. Несмотря на ряд недостатков, мозаичная теория имеет определенные преимущества, заключающиеся в ряде аналитических предсказаний. В частности, она связана с обнаруженными в стеклообразующих системах нетривиальными пространственно–временными флуктуациями, называемыми динамическими неоднородностями.

В целом необходимо отметить, что проблема стеклования жидкости (размягчения стекла) на сегодня не решена до конца (см., например, обзор [2]).

§ 1.5. Коэффициент Пуассона

Рассмотрим одноосное растяжение в однородном изотропном стержне длиной l_0 и диаметром d_0 . Упругое напряжение σ в стержне определяется силой растяжения, приходящейся на единицу площади поперечного сечения стержня S ,

$$\sigma = \frac{F}{S}.$$

Закон Гука записывается в виде:

$$\sigma = E \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right),$$

Коэффициент Пуассона μ определяется как отношение относительного поперечного сжатия ε_z к относительному удлинению стержня ε_x с обратным знаком

$$\mu = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x},$$

где $\varepsilon_x > 0$, $\varepsilon_z < 0$ (т.к. $d < d_0$). Поэтому в этом равенстве знак минус компенсируется отрицательным знаком ε_z и величина коэффициента Пуассона оказывается положительной $\mu > 0$.

Интересно отметить, что за последние десятилетия найдены изотропные твердые тела с отрицательным коэффициентом Пуассона $\mu < 0$ [см. обзор: Сандитов Д.С. // Деформация и разрушение материалов. 2015. №9. С.2-16].

§ 1.6. Модель делокализованных атомов аморфных веществ

В нашей работе используются основные положения модели делокализованных атомов [7], где развито представление о важной роли

предельного смещения частицы Δr_m в релаксационных процессах в аморфных веществах.

Ниже кратко излагается содержание этой модели.

§ 1.6.1. Делокализация атома в стеклах. Флуктуационный объем

Делокализацией атома называется его предельное смещение из локального равновесного положения Δr_m в результате флуктуации ближнего порядка. Предельное смещение атома Δr_m соответствует предельной упругой деформации связи между соседними атомами (Δr_m), при которой происходит локальный переход от упругой к неупругой деформации межатомной связи.

Например, в силикатных стеклах делокализации атома соответствует предельное смещение «шарнирного» мостикового атома кислорода в мостике $Si - O - Si$, связанное с локальной низкоактивационной деформацией кремнекислородной сетки [7] (рис.1.6).

В модели делокализованных атомов [7] флуктуационный объем аморфной среды ΔV_e определяется произведением числа делокализованных атомов N_e и элементарного флуктуационного объема Δv_e , необходимого для предельного смещения атома,

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e.$$

Молекулярная подвижность делокализованных атомов в стеклах и их расплавах зависит однозначно от доли флуктуационного объема f

$$f = \frac{\Delta V_e}{V}.$$

При охлаждении расплава величина f уменьшается и в области температуры стеклования T_g достигает некоторого минимального значения f_g , которое слабо зависит от природы стекол. У стеклообразных систем одного класса величина f_g практически постоянна

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} \approx \text{const}.$$

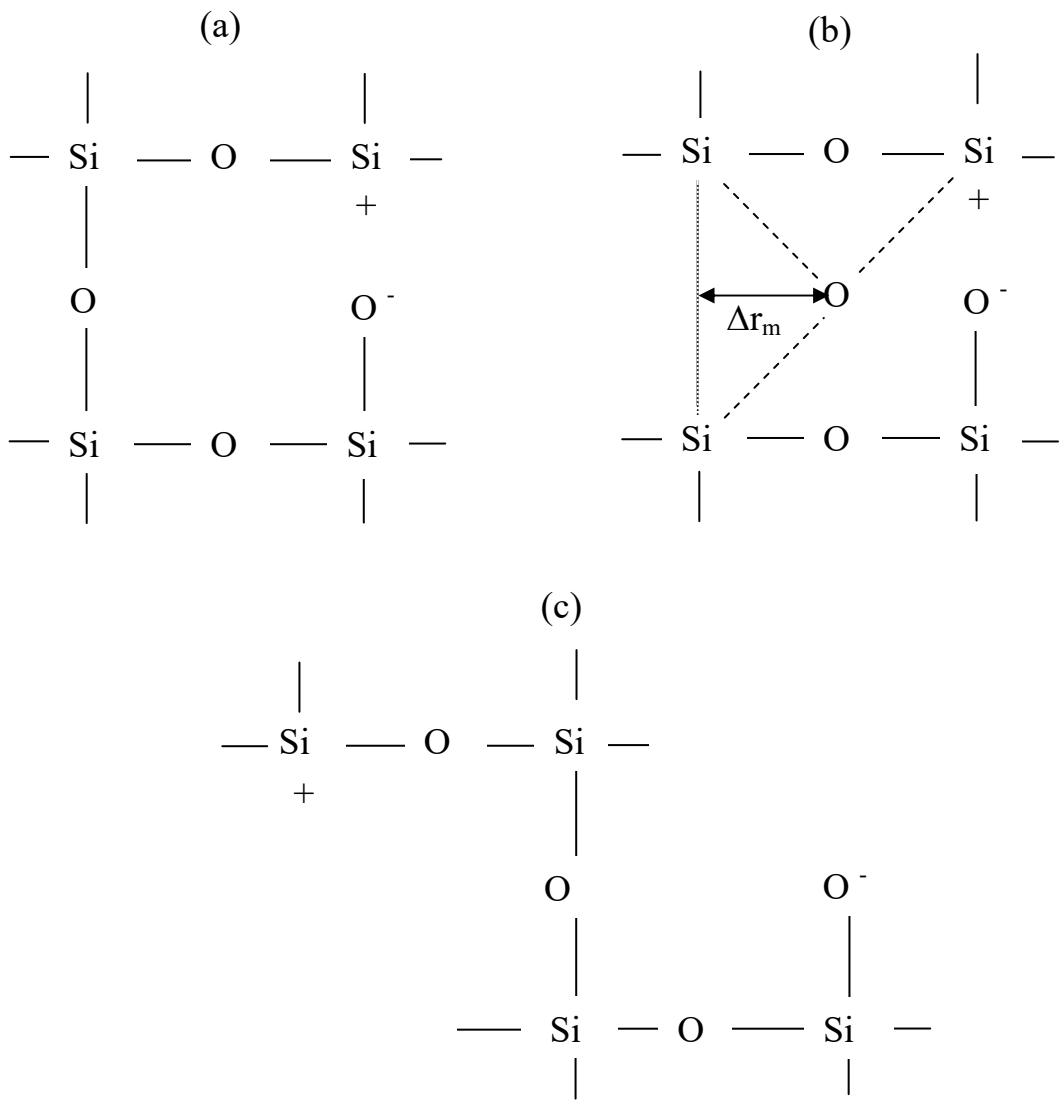


Рис.1.6. Элементарный акт вязкого течения силикатного стекла [34]. Предельное смещение мостикового атома Δr_m – делокализация атома – служит необходимым условием (первым этапом) переключения валентной связи Si–O–Si [7].

Обычно значения f_g определяются по данным о вязкости $\eta(T)$ в области стеклования с помощью уравнения Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) [23,24]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \quad (1.4)$$

При трактовке уравнения ВЛФ в рамках модели делокализованных атомов эмпирическая постоянная C_1 приобретает смысл обратной величины доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования [7]: $C_1 = 1/f_g$. У аморфных органических полимеров и ряда неорганических стекол (в том числе силикатных) значение f_g колеблется в небольших пределах [7]

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} \cong \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0.020 \div 0.030. \quad (1.5)$$

§ 1.6.2. Вероятность делокализации атома

Вероятность образования элементарного объема Δv_e , необходимого для делокализации атома, служит вероятностью его предельного смещения: $W_e = N_e / N$, N – число атомов в данном объеме [7].

Методами статистической физики выводится формула для относительного числа делокализованных атомов (N_e/N) – для вероятности делокализации атома W_e [7]

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_e + p_i \Delta v_e}{kT}\right), \quad (1.6)$$

где $\Delta \epsilon_e$ – энергия делокализации атома. Она равна работе образования микрообъема Δv_e , совершаемой против внутреннего давления p_i ,

$$\Delta \epsilon_e = p_i \Delta v_e. \quad (1.7)$$

Внутреннее давление p_i обусловлено силами межатомного притяжения.

Долю флуктуационного объема выразили через объем $v = V/N$, приходящийся на атом, и относительное число делокализованных атомов (N_e/N)

$$f = \frac{\Delta V_e}{V} = \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \frac{N_e}{N},$$

откуда с учетом (1.7) для величины f получаем равенство

$$f = \frac{\Delta v_e}{v} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT}\right). \quad (1.8)$$

§ 1.6.3. Формулы для расчета энергии и объема делокализации атома

Элементарный объем делокализации атома (кинетической единицы) определяется масштабом предельного смещения атома Δr_m и площадью его эффективного сечения $s_0 = \pi d^2$: $\Delta v_e = s_0 \Delta r_m$ и вычисляется по формуле, полученной в рамках модели с привлечением уравнений теории упругости [7]

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}, \quad (1.9)$$

где k – постоянная Больцмана, μ – коэффициент Пуассона, E – модуль упругости при одноосной деформации.

Формула для энергии $\Delta \varepsilon_e$ выводится из уравнения (1.8), записанного при $T \leq T_g$, с использованием ряда допущений

$$\Delta \varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g). \quad (1.10)$$

Здесь R – газовая постоянная, энергия делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ отнесена к одному молю (размерность Дж/моль). Предполагается, что $\Delta \varepsilon_e = p_i \Delta v_e \gg p \Delta v_e$ при обычном внешнем атмосферном давлении $p \approx 1$ атм, поскольку в этом случае внутреннее давление твердых тел $p_i \approx 10^4 \div 10^5$ атм намного больше внешнего давления p : $p_i \gg p$. Кроме того, принято, что элементарный объем Δv_e близок к объему $v = V/N$, приходящемуся на атом ($\Delta v_e/v \approx 1$).

§ 1.6.4. О природе делокализации атома

Обращает внимание то обстоятельство, что энергия делокализации атома, например, у силикатных стекол равна около

$$\Delta\varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) \approx 20 \text{ кДж/моль}$$

и она существенно ниже энергии активации вязкого течения этих стекол в области стеклования (около 250 кДж/моль). Объем делокализации атома в них составляет [7]

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E} \approx 8 \div 10 \text{ \AA}^3,$$

что по порядку величины совпадает с объемами атомов.

Известно, что в силикатных стеклах наблюдаются релаксационные процессы с низкой энергией активации, близкой к энергии делокализации атома в них [3,7]. Они обнаруживаются, например, в исследованиях внутреннего трения и диэлектрических потерь. Механизм указанных потерь связывают с локальной деформацией кремнекислородной сетки в результате смещения мостикового атома кислорода в мостике Si – O – Si.

Поэтому предполагается, что делокализация атома в неорганических стеклах сводится к предельному смещению мостикового атома типа атома кислорода в мостике Si – O – Si [7].

У органических аморфных полимеров значение $\Delta\varepsilon_e \approx 5 \div 10$ кДж/моль примерно совпадает с энергией межмолекулярного взаимодействия в этих системах. «Объем делокализации атома» у них существенно выше, чем у неорганических стекол: $\Delta v_e \approx 30 \text{ \AA}^3$ у линейных органических полимеров и $\Delta v_e \approx 50 \div 70 \text{ \AA}^3$ у сетчатых эпоксидных полимеров. По-видимому, «процесс делокализации атома» в них представляет собой предельное смещение небольшого участка основной цепи полимерной макромолекулы – вероятно, группы атомов в соединительном звене [7].

Заключение к главе 1

Остается дискуссионной природа перехода жидкость – стекло. Одни авторы относят его к фазовому переходу, а другие считают, что стеклование является чисто релаксационным процессом и подчиняется кинетическим закономерностям.

Разработка физической теории стеклообразного состояния в настоящее время представляет собой сложнейшую проблему физики конденсированного состояния. Поэтому используются приближенные подходы.

Среди них представляет интерес модель делокализованных атомов. Требуется её дальнейшее развитие.

Глава 2. Измерение упругих постоянных аморфных полимеров и неорганических стекол акустическим методом

Акустические методы позволяют быстро и точно измерять такие важнейшие параметры, характеризующие физические свойства аморфных полимеров и неорганических стекол, как модули упругости и коэффициент Пуассона. Эти параметры содержат информацию не только о важнейших физико-механических свойствах стеклообразных твердых тел, но и об их структуре. Акустические параметры дают сведения о структуре и свойствах, которыми действительно обладает материал и которые не изменяются в процессе измерений. Использование акустических методов не приводят к изменению структуры материалов и разрушению исследуемых образцов.

Среди различных акустических методов исследования аморфных полимеров и неорганических стекол широкое распространение получили ультразвуковые импульсные методы [23,39-49].

Основными параметрами, характеризующими вязкоупругое поведение стеклообразных твердых тел, являются динамические модули упругости и коэффициент Пуассона. Вязкоупругое поведение изотропного твердого тела будет достаточно полно охарактеризовано, если известны два каких-либо динамических модуля упругости или один динамический модуль упругости и коэффициент Пуассона

$$E = 3G(1 + \mu), \quad B = \frac{2}{3}G\left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}\right), \quad (2.1)$$

где E – динамический модуль Юнга, G – динамический модуль сдвига, B – динамический модуль всестороннего сжатия, μ – коэффициент Пуассона.

На основе измеренных значений продольной v_l и поперечной v_t скоростей ультразвука и плотности ρ можно вычислить динамический

модуль Юнга и коэффициент Пуассона по известным в молекулярной акустике формулам для изотропных сред

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{(v_l/v_t)^2 - 2}{(v_l/v_t)^2 - 1}, \quad E = 2\rho v_t^2(1 + \mu). \quad (2.2)$$

§ 2.1. Ультразвуковая установка для исследования упругих свойств стекол и полимеров

Экспериментальная установка, собранная нами на базе установки для измерения скорости ультразвука в жидкостях [47], позволяет измерять поперечную и продольную скорости ультразвука в твердых телах, в том числе в полимерах и стеклах [45,46].

Измерение скорости ультразвука мы производили импульсным методом. Сущность этого метода заключается в том, что исследуемый образец помещается между двумя буферными (металлическими или кварцевыми) стержнями, к внешним торцевым поверхностям которых крепятся пьезокварцевые преобразователи [39,44]. Измерение скорости ультразвука сводится к измерению времени пробега акустического импульса в исследуемом образце и измерению длины акустического пути.

Блок-схема данной установки приведена на рис.2.1.

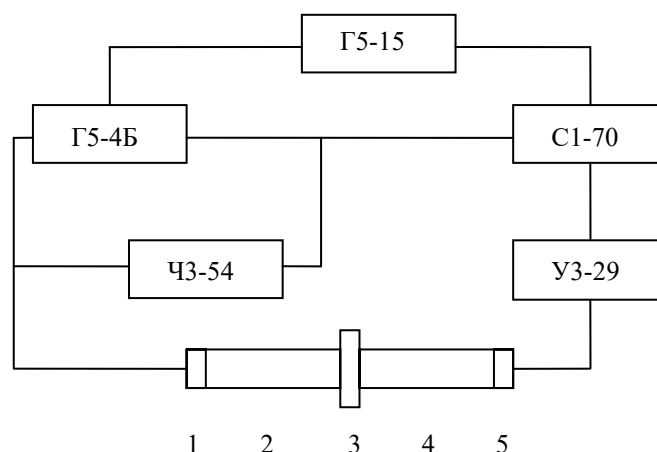


Рис.2.1. Г5-15, Г5-4Б - двухканальные генераторы прямоугольных импульсов, С1-70 - осциллограф с Z входом, УЗ-29 - широкополосный усилитель, ЧЗ-54 - кварцевый частотомер, 1, 5 - кварцевые пластины, 2, 4 - буферные стержни, 3 - исследуемый образец.

Генератор Г5-15 осуществляет одновременный запуск двухканального генератора прямоугольных импульсов Г5-4Б и ждущей развертки осциллографа С1-70. Прямоугольный импульс первого канала генератора Г5-4Б подается на излучающий пьезоэлемент и возбуждает его на собственной частоте. Ультразвуковой импульс, возбужденный излучателем, проходит через буферные стержни и исследуемый образец и поступает на приемный пьезопреобразователь, где вследствие прямого пьезоэффекта возникает электрический сигнал. Затем электрический сигнал усиливается широкополосным усилителем УЗ-29 и подается на Y вход электронного осциллографа. Генератор Г5-4Б позволяет задерживать импульс второго канала относительно первого, причем время задержки может быть измерено с высокой точностью (0,01 мкс) цифровым кварцевым частотомером ЧЗ-54. Задержанный импульс второго канала в отрицательной полярности подается на Z вход осциллографа и служит в качестве подвижной метки времени. При отсчете метка времени

совмещается с одним из максимумов высокочастотной составляющей импульса, наблюдаемого на экране осциллографа.

В качестве пьезопреобразователей электрических импульсов в продольные и поперечные акустические импульсы использованы кварцевые пластины 1, 5 (см. рис.2.1) соответствующих срезов с частотой колебаний 1МГц.

Буферные стержни 2, 4 (см. рис.2.1), выполненные из кварцевых стержней, используются для того, чтобы избежать наложения наведенного зондирующего импульса и ультразвукового импульса, прошедшего через исследуемый образец.

Торцы образцов и буферных стержней обрабатываются с высокой точностью, особые требования предъявляются к их параллельности (не более 1,5 мкм на диаметр). Длина образцов измерялась на оптическом катетометре В630 с точностью до 2 мкм.

Проведенные нами контрольные измерения, результаты которых приведены в табл.2.1, показывают хорошее совпадение с литературными данными других авторов.

Таблица 2.1

Вещество	T, °C	v_l , м/с	v_t , м/с	Литература
Бензол	14	1356	1360	[48]
	20	1326	1323	[48]
			1326	[49]

Относительная погрешность измерения величин v_l и v_t составляет $0,3 \div 0,4\%$.

Плотность ρ находилась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с точностью $\pm 0,001$ г/см³.

Измерения проводились при комнатной температуре. Образцы аморфных полимеров предоставлены Козловым Г.В.

§ 2.2. Измерение упругих модулей и коэффициента Пуассона аморфных полимеров

В аморфных полимерах очень высокое (по сравнению с твердыми телами, в том числе и с силикатными стеклами) поглощение ультразвука. Поэтому измерения проводились на плоскопараллельных образцах толщиной 5÷8 мм и диаметром 20÷30 мм. Для увеличения акустического пути использовались буферные кварцевые стержни. Измерив время пробега импульса в стержнях без образца, затем с образцом, заключенным между ними можно рассчитать скорость ультразвука по формуле [44]:

$$v = \frac{l}{t - t_0}, \quad (2.3)$$

где t_0 – время пробега ультразвукового импульса в буферных стержнях.

Экспериментальные данные о продольной и поперечной скоростях ультразвука различных аморфных полимеров и стекол приведены в табл.2.2.

Таблица 2.2

Вещество	v_l , м/с	v_t , м/с	ρ , кг/м ³	E, МПа	K, МПа	G, МПа	μ
ПС	2280	1155	1052	3691	2412	925	0,33
ПАр	2365	1000	1221	3424	3459	821	0,39
ПЭНП	2100	1125	-	-	-	-	0,30
МСП	2570	1040	1138	3508	3898	835	0,40
ПК	2290	800	1197	2205	3500	514	0,43
ПЭВП	2485	900	-	-	-	-	0,42
ПЭТФ	2485	1100	1352	4460	4130	1077	0,38
АВС	2240	820	1053	2070	2875	486	0,42
листовое силикатное стекло	5610	3360	2470	68000	26984	18579	0,22
кварцевое стекло ГСМ-700	5847	3607	-	-	-	-	0,19

Примечание: ПС - полистирол, ПАр - полиарилат, ПЭНП - полиэтилен низкой плотности, ПК - поликарбонат, ПЭВП - полиэтилен высокой плотности, ПЭТФ - полиэтилентерефталат, АВС – акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер, МСП – сополимер стирола, метаметилметакрилата и полибутадиенового каучука.

§ 2.3. Измерение модуля упругости и коэффициента Пуассона листового силикатного и кварцевого стекла

Небольшое поглощение акустических колебаний в силикатных стеклах позволяет удлинить образец, вследствие чего можно не применять буферные стержни. При небольшом поглощении на экране можно наблюдать не только первый "пакет" колебаний, но и последующие. Число колебаний в первом "пакете" составляет порядка 20, а во втором - 7÷8 и т.д., что определяется интенсивностью колебаний излучателя, соотношением акустических сопротивлений пьезокварца и образца, а также число колебаний зависит от способа крепления кварцевых пластин.

Расчет скорости звука проводится по формуле:

$$v = \frac{2l(j-i)}{t_j - t_i}, \quad (2.4)$$

где t_j , t_i – времена задержки соответствующих (i -го и последующего j -го) пакета импульсов, l - длина образца.

Время задержки сигнала в электронной части схемы исключается путем использования в расчетной формуле для скорости звука (2.4) разности времен прохождения двух последующих импульсов.

Исследуемые образцы имели прямоугольную форму размером $15 \times 15 \times (30 \div 40)$ мм.

Экспериментальные данные о скоростях v_l и v_t и о модуле Юнга и коэффициента Пуассона листового силикатного и кварцевого стекла ГСМ-700 приведены в табл. 2.2.

Таким образом, если известны плотности стеклообразных твердых тел, скорости продольных и поперечных звуковых волн, распространяющихся в них, то по формулам (2.1) и (2.2) можно легко рассчитать основные упругие характеристики.

§ 2.4. Источники использованных экспериментальных данных о свойствах стекол и полимеров

В нашей работе широко привлекались экспериментальные данные о свойствах аморфных полимеров и неорганических стекол других исследователей [50-54], в том числе данные многотомного справочника Мазурина с сотр. [53] и электронной базы данных SciGlass [54].

Заключение к главе 2

1. Собрана экспериментальная установка для измерения продольной и поперечной скоростей ультразвука в аморфных полимерах и неорганических стеклах.
2. Проведен расчет модулей упругости и коэффициента Пуассона на основе полученных экспериментальных данных о скоростях ультразвука v_l и v_t и плотности ряда аморфных полимеров и стекол.

Глава 3. Свободный объем аморфных веществ в модели делокализованных атомов

§ 3.1. Коэффициент молекулярной упаковки в аморфных полимерах и стеклах

Коэффициент упаковки структурных единиц определяется отношением собственного объема частиц V_d к объему вещества V

$$K = \frac{V_d}{V}.$$

Коэффициенты молекулярной упаковки для подавляющего большинства кристаллов лежат в пределах $K \approx 0.65 - 0.77$ и близки к коэффициенту плотной упаковки шаров и эллипсоидов.

А.И. Китайгородский [55, 56] разработал методику расчета коэффициента упаковки частиц в аморфных органических полимерах (и в других системах с валентно-связанными атомами)

$$K = \frac{V_d}{V} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M/\rho},$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – собственный занятый (ван-дер-ваальсов) объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов, входящих в это звено; M – молекулярная (молярная) масса повторяющегося звена; ρ – плотность полимера; N_A – число Авогадро.

Ван-дер-Ваальсов объем атома ΔV_i описывается сферой с межмолекулярным радиусом R . Если i -ый атом химически связан с другими атомами, эти соседние атомы отсекают от него часть сферы, поскольку сумма межмолекулярных радиусов двух валентно-связанных атомов всегда больше, чем расстояние между их центрами (рис.3.1). Это расстояние представляет собой длину химической связи d_i .

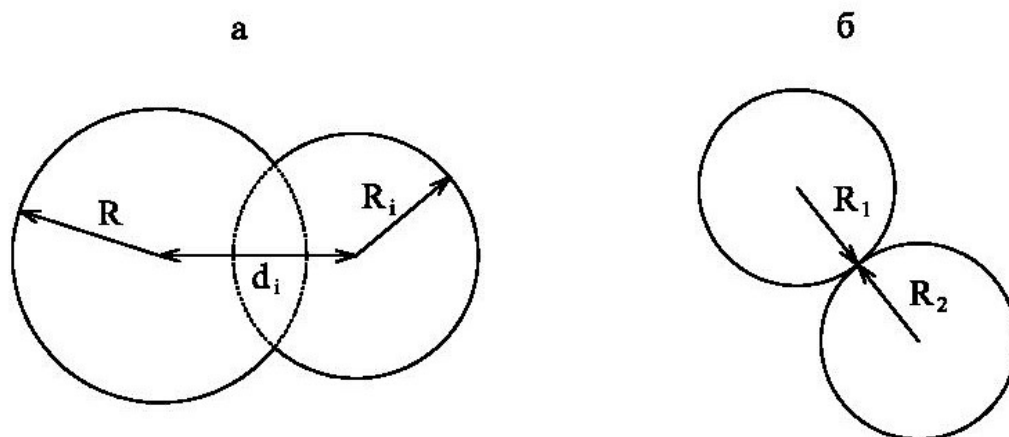


Рис. 3.1. Геометрические представления о химическом (а) и межмолекулярном (б) взаимодействии двух атомов.

При межмолекулярном взаимодействии атомы не спрессовываются, а касаются друг друга (рис. 3.1 б).

Инкремент объема ΔV_i рассматриваемого атома вычисляется как объем сферы этого атома минус объемы шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами [55-60]

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i),$$

где h_i – высота сегмента, которая рассчитывается по формуле

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}.$$

Слонимский, Аскадский и Китайгородский [58], а также Аскадский и Матвеев [57], вычислили коэффициент упаковки макромолекул аморфных

полимеров самого разного химического строения. Для большинства полимеров значение K колеблется около среднего значения $K \approx 0.68$:

$$K \approx 0.67 - 0.69.$$

Химический состав неорганических стекол выражается обычно в окислах с использованием молярных процентов и долей. В них возможно любое соотношение между окислами, но не между ионами. Поэтому формула для коэффициента упаковки атомов записывается следующим образом [3, 59, 60]

$$K = \frac{V_d^0}{V} = \frac{N_A \sum_i \gamma_i \Delta V_i^0}{\sum_i \gamma_i M_i^0 / \rho},$$

где V_d^0 – собственный объем окислов; M_i^0 – молярная масса i -го окисла; γ_i – содержание i -го окисла в стекле в молярных долях; ΔV_i^0 – инкременты объемов окислов; ρ – плотность стекла.

Для щелочно-силикатных стекол R_2O-SiO_2 ($R = Li, Na, K$) при различных содержаниях окислов R_2O были получены значения коэффициента упаковки атомов

$$K \approx 0.67 - 0.74,$$

что примерно совпадает с данными для аморфных полимеров.

§ 3.2. Геометрический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу

Свободный объем V_F по Ван-дер-Ваальсу представляет собой объем «пустого пространства между атомами» и входит в состав атомных комплексов структуры. Его называют геометрическим [3], структурно-обусловленным [61] свободным объемом, который является элементом структуры, а не ее дефектом.

Геометрический свободный объем равен разности объема вещества V и занятого объема V_d (собственного объема частиц)

$$V_F = V - V_d.$$

Его объемная доля (V_F/V) выражается через коэффициент упаковки атомов K

$$\frac{V_F}{V} = \frac{V - V_d}{V} = \left(1 - \frac{V_d}{V}\right) = (1 - K).$$

Таблица 3.1. Коэффициент упаковки атомов K и доля геометрического свободного объема $(1-K)$ щелочно-силикатных стекол

Состав стекла, мол. %		ρ , г/см ³	$\sum_i \gamma_i \Delta V_i^0$, см ³ /моль	$\frac{\sum_i \gamma_i M_i^0}{\sum_i \gamma_i \Delta V_i^0}$, г/см ³	K	$\frac{V_F}{V} = (1 - K)$
R ₂ O	SiO ₂					
Li ₂ O						
10	90	2.231	18.77	3.04	0.73	0.27
25	75	2.302	16.97	3.09	0.74	0.26
Na ₂ O						
14.3	85.7	2.328	18.7	3.22	0.72	0.28
37.1	62.9	2.508	16.7	3.64	0.69	0.31
41.7	58.3	2.533	16.3	3.73	0.68	0.32
K ₂ O						
13.5	86.5	2.342	19.73	3.27	0.72	0.28
31.4	68.6	2.466	19.43	3.64	0.68	0.32
35.6	64.4	2.497	19.36	3.72	0.67	0.33

Из опытных данных следует, что длины связей d_i между одними и теми же атомами в огромном количестве органических соединений, в том числе и органических полимеров, меняются незначительно. В первом приближении эти длины d_i можно принять постоянными, равными усредненным значениям. То же самое относится и к ван-дер-ваальсовым (межмолекулярным) радиусам атомов R . Эти величины также в первом приближении являются константами, характерными для каждого атома.

Доля геометрического свободного объема аморфных полимеров и стекол меняется в небольших пределах (см., например, табл.3.1) [3, 57-60]

$$\frac{V_F}{V} = (1 - K) \approx 0.27 - 0.33,$$

т.е. составляет около 30%. У аморфных органических полимеров при приближенных оценках принимаются усредненные «универсальные» значения K и (V_F/V) [58]: $K \approx 0.68$ и $(V_F/V)=(1-K) \approx 0.32$.

На основе представлений о коэффициенте молекулярной упаковки, о межмолекулярных радиусах и длинах связей рассчитывают плотность, температуру стеклования и другие характеристики аморфных полимеров [57].

Многими исследователями [3, 62-66] понятие о свободном объеме привлекалось для описания и объяснения молекулярно-кинетических процессов в жидкостях.

Бачинский [62,63] предложил эмпирическую формулу вязкости жидкости η , согласно которой вязкость обратно пропорциональна свободному объему $(V-V_0)$

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

Мак-Леод [64] предложил следующее уравнение

$$\eta = \left(\frac{KM_0}{V - V_0} \right) \cdot e^{\frac{C}{VT}}.$$

Широкое распространение получило уравнение Дулитла [65, 66]

$$\eta = A \exp \left(\frac{BV_0}{V - V_0} \right).$$

Важно здесь отметить, что во всех уравнениях вязкости, подобных приведенных выше [62-66], под свободным объемом подразумевается классический ван-дер-ваальсов свободный объем – «пустое пространство между атомами» (геометрический свободный объем).

Наряду с определенными успехами обнаруживаются противоречия между свободно-объемной теорией и экспериментальными данными [2, 3, 13, 67-69].

Далее покажем, что молекулярно-кинетические процессы в жидкостях и аморфных веществах зависят не от ван-дер-ваальсова свободного объема, а главным образом от флуктуационного свободного объема, обусловленного делокализацией атомов [68]. При таком подходе снимаются многие противоречия между теорией и опытом.

§ 3.3. Флуктуационный свободный объем и модель делокализованных атомов

§ 3.3.1. Дырочная теория жидкости и модель делокализованных атомов

В физике жидкостей, аморфных полимеров и стекол широкое распространение получили различные варианты теории свободного объема, в основе которых лежат по существу основные положения дырочной теории Френкеля [70, 71].

Свободный объем жидкостей V_f по Френкелю определяется как суммарный объем дырок

$$V_f = (V - V_0) = v_h N_h, \quad (3.1)$$

где N_h – число дырок, v_h – объем дырки, V_0 – занятый объем. Для относительного числа дырок (N_h/N) используется соотношение, заимствованное из теории кристаллической решетки [70, 71],

$$\frac{N_h}{N} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h P}{kT}\right). \quad (3.2)$$

Здесь ε_h – энергия образования дырки, N – число атомов (молекул).

Таким образом, зависимость свободного объема жидкости от температуры и давления выражается соотношением [70, 71]

$$V - V_0 = N v_h \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h P}{kT}\right), \quad (3.3)$$

которое рассматривается как уравнение состояния жидкости, связывающее её объем с температурой и давлением.

Определенный таким образом свободный объем, как увидим ниже, принципиально отличается от геометрического свободного объема по Ван-дер-Ваальсу [68].

Однако Я.И. Френкель под ним подразумевал именно ван-дер-ваальсов свободный объем, ибо в его известной книге «Кинетическая теория жидкостей» [70 с.161] в том месте, где дается пояснение уравнения (3.3) находим выражение о том, что разность объемов ($V-V_0$) есть «... свободный объем $V-V_0$, где V_0 – минимальный объем, который может быть отождествлен с постоянной b в теории Ван-дер-Ваальса».

Следуя за ним, многие исследователи под френкелевским свободным объемом до сих пор продолжают понимать ван-дер-ваальсов геометрический свободный объем, что приводит иногда к путанице и противоречиям между свободно-объемной теорией и экспериментальными данными.

Нами, начиная с конца 1990-х годов и начала 2000-х годов, были начаты систематические исследования природы свободного объема в аморфных веществах [68, 72-82]. Было четко указано на необходимость введения двух видов свободного объема: геометрического (ван-дер-ваальсова) и флуктуационного (френкелевского) свободных объемов.

В 1999 году в работе «Новый подход к интерпретации флуктуационного свободного объема аморфных полимеров и стекол» [68] нами было развито представление о том, что «образование дырки» в жидкостях по Френкелю обусловлено некоторым критическим флуктуационным смещением атома из равновесного положения, которое позже названо «процессом делокализации атома» [7, 79-84]. Были заложены основы «модели делокализованных атомов» аморфных веществ.

Свободный объем, образованный из таких «френкелевских» дырок назван флуктуационным свободным объемом.

Методами статистической физики (независимо от равенства (3.2)) выводится формула для относительного числа делокализованных атомов [7]

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_e + p\Delta v_e}{kT}\right), \quad (3.4)$$

где $\Delta\varepsilon_e = p_i \Delta v_e$ – энергия делокализации атома, она равна работе смещения атома из локального равновесного состояния, которая совершается против внутреннего давления p_i , обусловленного силами межатомного притяжения, Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для предельного смещения атома.

Из соотношений (3.2) и (3.4) следует, что математический аппарат модели делокализованных атомов совпадает с формализмом теории флуктуационного свободного объема. Число дырок N_h соответствует числу делокализованных атомов N_e , энергия образования дырки ε_h – энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, объем дырки v_h – объему делокализации атома Δv_e . Флуктуационный свободный объем по Френкелю $V_f = v_h N_h$ приобретает смысл флуктуационного объема $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$.

С точки зрения модели делокализованных атомов флуктуационный свободный объем образуется в результате делокализации атомов, поэтому его целесообразно было бы переименовать на «флуктуационный объем» без прилагательного «свободный», ибо он по существу не является свободным объемом, а термин «свободный объем» - сохранить для традиционного ван-дер-ваальсова свободного объема (геометрического свободного объема).

В любом случае свободный объем по Френкелю (3.3) необходимо отличать от ван-дер-ваальсова свободного объема [68, 79-84].

Когда Я.И. Френкель в свою дырочную теорию жидкости вводит вероятность образования дырки (N_h/N) в виде «больцмановской» экспоненты (3.2), тем самым допускает, что образование дырки в жидкостях происходит в результате тепловой флуктуации, т.е. носит флуктуационный характер. Поэтому свободный объем по Френкелю естественно назвать флуктуационным (динамическим) свободным объемом.

Остановимся на оценке Френкеля Я.И. доли флуктуационного свободного объема. Из уравнения состояния (3.3) он выводит формулу для обратной величины модуля объемного сжатия жидкости В

$$\frac{1}{B} = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{dV}{dp}\right)_T.$$

Путем дифференцирования объема по давлению при постоянной температуре (см.(3.3)), имеем

$$\frac{dV}{dp} = \frac{d(V - V_0)}{dp} = -(V - V_0)\frac{v_h}{kT}.$$

Разделив обе части этого равенства на объем V , получаем обратную величину модуля объемного сжатия $1/B$.

Таким образом, для B приходим к следующему выражению [71]

$$B = \frac{V}{V - V_0} \frac{kT}{v_h} = \left(\frac{V}{V - V_0}\right) \frac{RT}{V_h}, \quad (3.5)$$

где $V_h = N_A v_h$ – молярный объем дырок, $R = kN_A$ – газовая постоянная.

Далее Я.И. Френкель рассуждает следующим образом.

Полученное выражение (3.5) напоминает формулу давления газа ($p = RT/V$). Модуль объемного сжатия газа численно равен его давлению. Фактический модуль B больше, чем газовое давление, соответствующее тому же объему жидкости, в $V/(V - V_0)$ раз. Давление газа, обладающего плотностью жидкости имеет порядок величины $3 \cdot 10^9$ (дин/см²), тогда как модуль объемного сжатия B в случае жидкости равен примерно 10^{11}

(дин/см²); «таким образом, отношение $V/(V-V_0)$ оказывается приблизительно равным 30» [71, с.187].

Окончательно приходим к заключению, что приблизительная оценка объемной доли флуктуационного свободного объема жидкости по Френкелю составляет около 3%

$$f = \frac{V_f}{V} = \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right) \approx 0.03, \quad (3.6)$$

что по порядку величины совпадает с долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g (см. табл.1.1, 1.2)

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.03, \quad (3.7)$$

Как отмечалось выше, V_f совпадает с флуктуационным объемом ΔV_e в модели делокализованных атомов. Поэтому отношения (V_f/V) и $(\Delta V_e/V)$ обозначаем одинаковым символом f

$$f = \frac{V_f}{V} \quad \text{и} \quad f = \frac{\Delta V_e}{V}.$$

Ранее, согласно уравнению Дулитла [3, 65],

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{1}{f}\right), \quad (3.8)$$

предполагалось, что вязкость жидкости однозначно определяется долей флуктуационного свободного объема f .

Опыт показывает, что вязкость стеклообразующей жидкости η_g при температуре стеклования T_g слабо зависит от природы жидкостей [3, 8, 15, 32]

$$\eta_g \approx \text{const} \approx 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с} = 10^{13} \text{ П}. \quad (3.9)$$

Предэкспоненциальный множитель η_0 в уравнении вязкости равен высокотемпературному пределу и является практически константой [3, 8, 13] (соответствует вязкости газов)

$$\eta_0 \approx \text{const} \approx 10^{-2,5} \text{ Па} \cdot \text{с} \approx 10^{-3,5} \text{ П}. \quad (3.10)$$

Оценка доли флуктуационного свободного объема f_g по уравнению Дулитла (3.8)

$$f_g = \left(\ln \frac{\eta_g}{\eta_0} \right)^{-1} \cong \ln \left(\frac{10^{13}}{10^{-3}} \right) \approx 0.027$$

совпадает с данными (табл.1.1, 1.2), полученными по значениям параметра уравнения ВЛФ C_1 (табл.1.1, 1.2)

$$f_g = \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0.025 - 0.035. \quad (3.11)$$

Таким образом, флуктуационный свободный (френкелевский) объем на порядок величины меньше геометрического ван-дер-ваальсового свободного объема (§3.2)

$$\frac{V_F}{V} \approx 0.25 - 0.35$$

и по физическому смыслу отличается от последнего.

§ 3.3.2. Модуль упругости и коэффициент упругости

Рассмотрим одноосное растяжение твердого тела. Приложив внешнюю силу одноосного растяжения \tilde{f} , выведем атом из положения равновесия r_0 . Сила \tilde{f} при малых деформациях прямо пропорциональна его смещению из положения равновесия $x = r - r_0$

$$\tilde{f} = ax,$$

где a – коэффициент упругости. Обе части равенства разделим на площадь сечения атома r_0^2

$$\frac{\tilde{f}}{r_0^2} = \frac{a}{r_0} \frac{x}{r_0}. \quad (3.12)$$

Отношение (\tilde{f}/r_0^2) можно принять за механическое напряжение σ , а (x/r_0) – за одноосную деформацию ϵ ,

$$\sigma = \left(\frac{a}{r_0} \right) \epsilon.$$

Сравним это выражение с законом Гука $\sigma = E\varepsilon$. Видно, что модуль упругости E связан с коэффициентом упругости следующим образом

$$E \cong \frac{a}{r_0}. \quad (3.13)$$

Это приближенное соотношение будет использовано нами в одном из разделов диссертации.

§ 3.4. Флуктуационный свободный объем и среднеквадратичные смещения атомов

Объем флуктуационной дырки v_h в модели делокализованных атомов зависит от модуля упругости E и коэффициента Пуассона μ [3, 85] (k – постоянная Больцмана)

$$v_h = \frac{3(1-2\mu)}{f_g} \frac{kT_g}{E}, \quad (3.14)$$

что согласуется с представлением о том, что образование дырки обусловлено локальной деформацией сетки связей при делокализации (смещении) атома.

Легко убедиться, что отношение (kT_g/E) в этой формуле связано со среднеквадратичным смещением атома – одномерного гармонического осциллятора – $\langle \Delta r_m^2 \rangle$ [68]. При температуре размягчения стекла T_g размораживается процесс делокализации атома, когда его средняя кинетическая энергия становится равной потенциальной энергии межатомного взаимодействия (см. главу 4)

$$\frac{1}{2}kT_g = \frac{a \langle \Delta r_m^2 \rangle}{2}.$$

Выразив коэффициент упругости (коэффициент квазиупругой силы) a через модуль упругости E и среднее межатомное расстояние r_0 (3.13), получаем соотношение

$$\frac{kT_g}{E} = r_0 \langle \Delta r_m^2 \rangle. \quad (3.15)$$

Комбинация равенств (3.14) и (3.15) позволяет выразить долю флуктуационного свободного объема f_g , замороженную при температуре стеклования, через среднеквадратичное смещение атома [68]

$$f_g = \left[\frac{3(1-2\mu)r_0^3}{v_h} \right] \frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2}. \quad (3.16)$$

Полагая $v_h \approx r_0^3$ и $\mu \approx 0.25$, получаем приближенную связь между f_g и $\langle \Delta r_m^2 \rangle$

$$f_g \approx 1.5 \frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2}.$$

Таким образом, эти результаты подтверждают развиваемое нами представление о том, что флуктуационный свободный объем жидкостей и аморфных веществ обусловлен тепловыми смещениями (делокализацией) атомов из равновесных положений.

§ 3.5. Кажущиеся противоречия между свободно-объемной теорией и экспериментальными данными

Представление о том, что образование дырки в жидкостях и стеклах обусловлено делокализацией атома, позволяет устранить ряд противоречий между свободно-объемной теорией и экспериментальными данными.

С точки зрения теории свободного объема вязкость жидкости, измеренная при её постоянном объеме $V=\text{const}$, не должна меняться с изменением температуры, поскольку свободный объем остается без изменения. Однако, согласно опытным данным, вязкость уменьшается при нагревании при постоянном объеме. Такое же явление наблюдается и для других молекулярно-кинетических процессов [13, 67, 69].

Данное кажущееся противоречие возникает из-за ошибочной трактовки свободного объема как структурно-обусловленного ван-дер-

ваальсова свободного объема, который практически не меняется при изменении температуры при $V=\text{const}$. В соответствии с предлагаемым механизмом образования дырки вполне возможно изменение флуктуационного свободного объема с изменением температуры при $V=\text{const}$, ибо локальные тепловые смещения (делокализации) атомов могут происходить в принципе и при неизменном объеме системы. Нагревание жидкости при $V=\text{const}$ сопровождается ростом числа делокализованных атомов («дырок»), что приводит к снижению вязкости.

Другой аналогичный пример кажущегося противоречия встречается в работе [86], где утверждается, что исследование массивных и ленточных металлических стекол (состава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$), отличающихся на четыре порядка по скорости закалки и имеющих поэтому примерно вдвое различающийся свободный объем, не выявило сколько-нибудь заметной разницы их сдвиговых вязкостей, что противоречит теории свободного объема. Здесь авторы [86] под свободным объемом подразумевают структурно-обусловленный свободный объем, который практически не оказывает влияния на вязкость.

Очевидно, что процесс делокализации атома в локальных областях как массивных, так и ленточных металлических стекол (с разными геометрическими свободными объемами) происходит одинаково, поэтому доли флуктуационного свободного объема и значения сдвиговых вязкостей должны быть близки в обоих случаях, что и подтверждает эксперимент [86].

Заключение к главе 3

Предложен новый подход к интерпретации свободного объема аморфных полимеров и стекол, основанный на модели делокализованных атомов. Показано, что молекулярно-кинетические процессы, протекающие

в жидкостях и аморфных твердых телах, определяются не классическим вандерваальсовым свободным объемом – «пустым пространством между атомами» - а флуктуационным свободным объемом, который совпадает с флуктуационным объемом, обусловленным делокализацией атомов.

Глава 4. Критерий перехода стекло – жидкость

§ 4.1. Переходы жидкость–стекло и стекло–жидкость

Как отмечалось в главе 1, природа стеклования жидкости до конца не выяснена [13-15, 87]. Процесс, обратный стеклованию, называется размягчением стекла.

Экспериментально удобнее исследовать размягчение стекла (стекло – жидкость) в режиме его нагревания, чем обратный процесс – стеклование жидкости в режиме его охлаждения. Например, для определения температуры стеклования данного стекла, как правило, находят температуру размягчения этого стекла и принимают её за температуру стеклования. У переходов жидкость – стекло и стекло – жидкость наблюдаются фактически одни и те же закономерности.

В данной главе предлагается новый критерий процесса размягчения, аналогичный правилу плавления кристалла по Линдеману [18].

Сначала дается краткое изложение правила Линдемана (§4.2), а затем рассматривается вспомогательный материал, а именно формула объема делокализации атома (§4.3), который с привлечением взаимосвязи между модулем упругости и гармоническим коэффициентом (§3.3.2) используется далее при выводе основного соотношения, характеризующего размягчения стекла.

§ 4.2. Правило Линдемана

Плавление кристалла и обратный ему процесс кристаллизации жидкости относятся к фазовым переходам первого рода. Предложены различные подходы к природе этих переходов. Подробные обзоры по

данной проблеме можно найти в книге Убеллоде [19] и в других источниках.

Одно общее соображение вытекает из рассмотрения термодинамических величин в кристаллическом и жидком состояниях различных веществ. Как правило, в точке плавления, при температуре плавления кристалла T_f , энтропия жидкого состояния выше, чем в кристаллическом. Если изменение энтропии при плавлении представить в виде

$$\Delta S_f = R \ln \frac{W_L}{W_S},$$

то увидим, что переход из кристаллического в жидкое состояние сопровождается увеличением энтропии $\Delta S_f > 0$. Здесь W_L и W_S – числа независимых способов реализации жидкого и кристаллического состояний. Следовательно, плавление кристалла характеризуется появлением какого-то рода неупорядоченности. Одна термодинамика не в состоянии дать ответ на вопрос, какова природа этой неупорядоченности.

Второй общий термодинамический вывод касается увеличения объема при плавлении кристалла $\Delta V_f > 0$ (у некоторых веществ $\Delta V_f < 0$). У большинства металлов и других кристаллических тел при их плавлении объем увеличивается примерно на 3 %. Расширение тела при плавлении Френкель [71] связывал с резким увеличением числа дырок. При этом дополнительный объем распределен в виде отдельных дырок. Он предложил дырочный механизм плавления кристаллов.

Колебательные теории плавления основаны на представлении о том, что плавление кристалла обусловлено усилением теплового движения атомов в узлах решетки, что в конечном итоге приводит к неустойчивости кристаллической решетки, ведущей к её разрушению

Широкое распространение получил линдеммановский вариант колебательных теорий плавления. Используя простейшую модель твердого

тела, все атомы которого в узлах решетки совершают колебания с одинаковой частотой ν_E (модель Эйнштейна), Линдеман [18] получил следующую формулу для температуры плавления

$$T_f \approx C \nu_E^2 V_S^{2/3} M,$$

где M – масса атома, V_S – молярный объем, C – постоянная.

При температуре плавления кристалла T_f среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов достигает предельной величины $\langle \Delta r_m^2 \rangle^{1/2}$, при этом её отношение к характерному межатомному расстоянию r_c есть универсальная постоянная (правило Линдемана) [18]

$$\delta_L = \left(\frac{\langle r_m^2 \rangle}{r_c^2} \right)_{T=T_f}^{1/2} \approx \text{const}, \quad (4.1)$$

где δ_L – параметр Линдемана. Использование модели Дебая приводит к следующему значению [88]

$$\delta_L = \left(\frac{\langle r_m^2 \rangle_D}{r_c^2} \right)_{T=T_f}^{1/2} \approx 0.13. \quad (4.2)$$

Значения δ_L , полученные методом молекулярной динамики,

$$\delta_L \approx \text{const} \approx 0.15 - 0.17, \quad (4.3)$$

несколько выше, но примерно согласуются с приведенными оценками.

Постоянство δ_L означает, что среднеквадратичное смещение атома из узла решетки составляет определенную долю δ_L характерного межатомного расстояния. Когда данное отношение превышает δ_L , происходит плавление кристалла – наступает колебательная неустойчивость решетки.

§ 4.3. Формула для элементарного объема делокализации атома

В модели делокализованных атомов аморфных веществ флуктуационный объем системы ΔV_e , обусловлен предельными тепловыми смещениями атомов из локальных равновесных положений (глава 1)

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e,$$

объем, необходимый для делокализации атома. Доля флуктуационного объема $f = \Delta V_e / V$ определяется по формуле [7]

$$f = \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \exp \left(- \frac{\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e}{kT} \right), \quad (4.4)$$

где $\Delta \varepsilon_e$ – энергия, необходимая для делокализации атома, $v = V / N$ – объем, приходящийся на атом.

Коэффициент сжимаемости стеклующейся жидкости χ представляется в виде [3, 70]

$$\chi = \chi_g + \chi_f,$$

где χ_g – сжимаемость твердого стекла, а структурное слагаемое χ_f связано с изменением взаимных локальных расположений частиц. Наличием структурной составляющей χ_f , объясняется существенно большая сжимаемость жидкостей в сравнении с твердыми телами.

Поэтому принимается вполне приемлемое приближение $\chi_f \gg \chi_g$, откуда полагая $\chi \approx \chi_f$ и используя зависимость $f(p)$ из уравнения (4.4), для сжимаемости $\chi = - (df/dp)_T$ выводится соотношение [7]

$$\chi = f \frac{\Delta v_e}{kT}. \quad (4.5)$$

Коэффициент сжимаемости является обратной величиной изотермического модуля всестороннего сжатия $B = 1 / \chi$. С учетом этого разрешим уравнение (4.5) относительно объема Δv_e

$$\Delta v_e = \frac{kT}{f B}.$$

В области стеклования при $T \leq T_g$ доля флуктуационного объема остается практически постоянной $f_g \approx \text{const}$ [7]

$$\Delta v_c = \frac{kT_g}{f_g B}. \quad (4.6)$$

С учетом известной формулы теории упругости

$$B = \frac{E}{3(1-2\mu)}.$$

Формулу (4.6) запишем в удобном виде для расчета [7, 85]

$$\Delta v_c = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}. \quad (4.7)$$

§ 4.4. Вывод уравнения для критерия перехода стекло – жидкость

В аморфных твердых телах отсутствует дальний порядок. В них существует упорядоченность в расположении атомов и молекул лишь в пределах ближайших соседей – в ближнем порядке [89].

Тепловое движение в аморфном теле реализуется главным образом в виде колебаний частиц около равновесных положений, как и в кристалле. В жидкостях наряду с колебаниями происходят непрерывные поступательные перемещения атомов и молекул [37, 70]. И в твердых телах можно найти некоторые атомы, которые покидают узлы решетки и смещаются в соседние вакантные узлы («дырки») [37]. Однако такие «поступательные перемещения» частиц в масштабах межатомного расстояния являются редкими событиями. Тепловое движение частиц в кристаллах и стеклах сводится в основном к беспорядочным колебаниям в узлах решетки (у стекол в узлах квазирешетки). Чем выше температура, тем больше амплитуда колебаний атомов.

Будем полагать, что при температуре размягчения делокализуется группа возбужденных атомов решетки, приводящая к её неустойчивости [90].

Колеблющийся атом в узле решетки в первом приближении можно рассматривать как гармонический осциллятор, колебательные движения

которого сопровождаются периодическими превращениями его кинетической энергии в потенциальную энергию и обратно. При этом полная механическая энергия сохраняется и средняя кинетическая энергия осциллятора равна его средней потенциальной энергии

$$\frac{m \langle v_k^2 \rangle}{2} = \frac{a \langle x^2 \rangle}{2},$$

где m – масса осциллятора, v_k – его среднеквадратичная скорость, a – гармонический коэффициент (коэффициент упругости в законе Гука). При больших отклонениях осциллятора от равновесного положения нарушается линейная зависимость возвращающей силы от смещения x и колебания становятся ангармоническими. Мы будем пренебрегать явлением ангармонизма и считать, что вплоть до температуры размягчения колебания атома в первом приближении остаются гармоническими.

Средняя кинетическая энергия осциллятора, движущегося вдоль одного направления, пропорциональна абсолютной температуре

$$\frac{m \langle v_k^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT.$$

В приближении модели гармонического осциллятора при температуре размягчения энергия теплового движения возбужденного атома $(1/2)kT_g$ становится равной (или больше) потенциальной энергии предельной упругой деформации межатомной связи $(1/2)a\langle \Delta r_m^2 \rangle$, равной работе критического смещения атома,

$$\frac{1}{2} a \langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{1}{2} kT_g.$$

Отсюда квадрат среднеквадратичного смещения возбужденного атома выражается формулой

$$\langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{kT_g}{a}. \quad (4.10)$$

Если принять во внимание приближенную связь a с модулем упругости при одноосной деформации $E = a/r_0$ (§3.3.2), равенство (4.10) записывается в виде (r_0 – среднее межатомное расстояние)

$$\langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{kT_g}{Er_0}. \quad (4.11)$$

Воспользуемся элементарным флуктуационным объемом, необходимым для делокализации атома [7] (§4.3),

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}. \quad (4.12)$$

Если разделим обе части равенства (4.11) на r_0^2 и подставим в него kT_g/E из соотношения (4.12), получим следующую формулу

$$\left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{\Delta r_0^2} \right)_{T=T_g} = \frac{f_g}{3(1-2\nu)} \left(\frac{\Delta v_e}{r_0^3} \right). \quad (4.13)$$

По аналогии с параметром Линдемана δ_L при плавлении кристалла (см. выше) введем «параметр размягчения» δ_g , характеризующий переход стекло – жидкость,

$$\delta_g = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{\Delta r_0^2} \right)_{T=T_g}^{1/2}.$$

Этот параметр δ_g можно оценить по правой части полученного равенства (4.13). Здесь величина f_g определяется по экспериментальным данным о вязкости в области стеклования с помощью уравнения Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) [7] (§4.5). Коэффициент Пуассона μ – параметр теории упругости (§1.5 и глава 2) – измеряется методом молекулярной акустики. У большинства стекол значения μ приводятся в справочниках [54].

Для оценки отношения $(\Delta v_e/r_0^3)$ используем следующие два приближения.

1. Более грубое приближение основано на представлении о том, что элементарный объем Δv_e , необходимый для делокализации атома, должен

быть близок к элементарному объему v , куда может сместиться данный атом [16]. Поэтому полагаем, что объем Δv_e по порядку величины совпадает с атомным объемом $v \approx r_0^3$ ($v = V / N$):

$$\Delta v_e \approx r_0^3. \quad (4.14)$$

В этом случае параметр размягчения δ_g можно оценить по формуле (см. (3.13) и (3.14))

$$\delta_g \cong 0.33 \frac{f_g}{(1-2\mu)}. \quad (4.15)$$

2. Более или менее строгий подход к оценке $(\Delta v_e / r_0^3)$ заключается в использовании формулы Сандитова и Бартенева [91]

$$\frac{\Delta v_e}{r_0^3} \approx \frac{162}{(mn+3)(m+n+3)}, \quad (4.16)$$

где m и n – параметры известного потенциала Ми

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

Для каменной соли, например, $m = 1$, $n = 10$, откуда имеем $(\Delta v_e / r_0^3) \approx 0.8$. У щелочносиликатных стекол [92] $m + n \approx 14$, а произведение mn можно рассчитать по данным о коэффициенте Пуассона μ по формуле Немилова [93]

$$mn = \frac{6(1+\mu)}{1-2\mu} \approx 14.$$

Подстановка этих значений в соотношение (4.16) приводит к оценке

$$\frac{\Delta v_e}{r_0^3} \approx 0.8, \quad (4.17)$$

Использование данного приближения для неорганических стекол приводит к следующей формуле для оценки δ_g

$$\delta_g \cong 0.27 \frac{f_g}{(1-2\mu)}. \quad (4.18)$$

Прежде чем перейти к расчету δ_g рассмотрим определение доли флуктуационного объема f_g по данным о вязкости в области стеклования.

§ 4.5. Методика определения доли флуктуационного объема

В формулы расчета параметра размягчения δ_g (4.15) и (4.18) входит доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования. Она обычно определяется с помощью уравнения ВЛФ (Вильямса-Ландела-Ферри) (1.24) [23]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}. \quad (1.24)$$

Величина a_T представляет собой относительную вязкость (относительное время релаксации)

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \cong \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)},$$

C_1 и C_2 – эмпирические параметры.

Уравнение ВЛФ представим в виде уравнения прямой

$$-\frac{(T - T_g)}{\ln a_T} = \frac{1}{C_1}(T - T_g) + \frac{C_2}{C_1}$$

и построим график в координатах $[-(T - T_g)/\ln a_T] - (T - T_g)$. Указанная зависимость в этих координатах оказывается линейной в достаточно широком интервале температур (рис.4.1), что подтверждает справедливость уравнения ВЛФ. Из этих графиков определяются значения C_1 и C_2 [3].

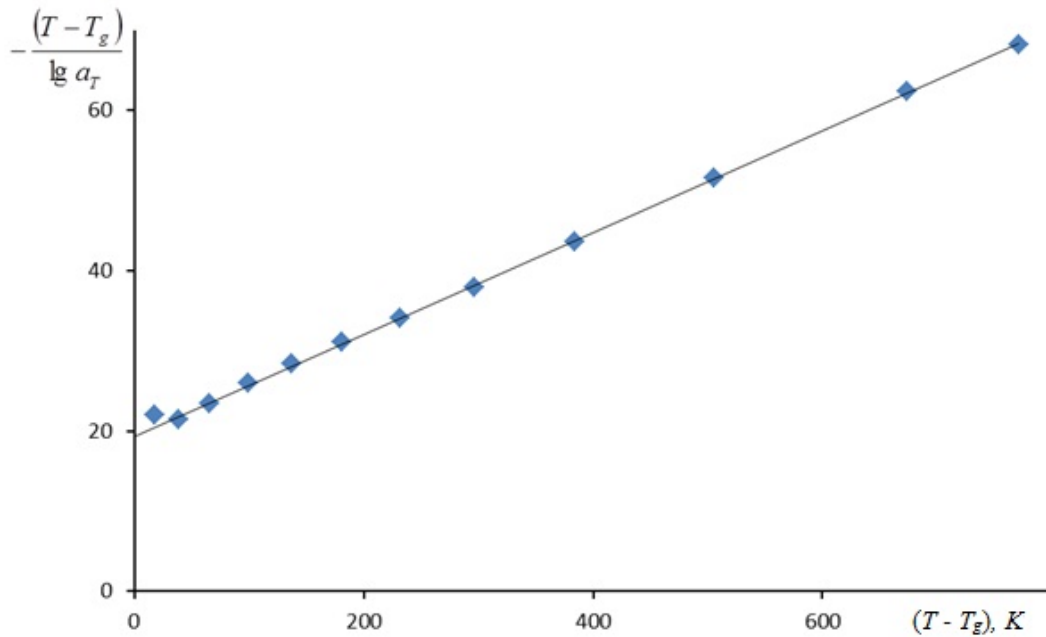


Рис.4.1. Температурная зависимость вязкости листового силикатного стекла в координатах уравнения Вильямса-Ландела-Ферри (1.24). $a_T = \eta(T) / \eta(T_g)$.

Постоянные C_1 и C_2 имеют следующий физический смысл [7]

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad (4.19)$$

$$C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (4.20)$$

где $\beta_f = (df/dT)_{T=T_g}$ – коэффициент теплового расширения флуктуационного объема при T_g .

Значение f_g можно рассчитать по формуле (4.19) по данным о параметре C_1 (табл. 4.1 – 4.3)

$$f_g = \frac{1}{C_1}. \quad (4.21)$$

По известным данным о параметрах C_1 и C_2 определяется коэффициент теплового расширения β_f

$$\beta_f = \frac{1}{C_1 C_2}. \quad (4.20)$$

§ 4.6. Сравнение с экспериментом. Обсуждение результатов

У стекол одного класса значение f_g в первом приближении оказывается практически постоянной величиной (табл.4.1, 4.2, 4.3)

$$f_g \approx \frac{1}{C_1} \approx \text{const}.$$

Так, например, у щелочносиликатных стекол имеем – $f_g \cong 0.027\text{--}0.029$ (табл.4.3), а у калиевоборатных стекол при изменении содержания K_2O от 1.1 до 33.5 мол.% величина f_g колеблется в небольших пределах около значения $f_g \cong 0.030$ (табл.4.1).

Таблица 4.1. Калиево-боратные стекла

$K_2O\text{--}B_2O_3$, K_2O , мол. %	μ	f_g	δ_g
1.1	0.292	0.034	0.15
2.5	0.293	0.033	0.14
3.9	0.293	0.032	0.14
8.5	0.293	0.030	0.14
13.0	0.295	0.030	0.14
18.0	0.301	0.029	0.14
22.8	0.295	0.028	0.14
28.2	0.288	0.027	0.14
33.5	0.303	0.026	0.14

Таблица 4.2. Сульфатно-фосфатные стекла

Стекло	μ	f_g	δ_g
$NaPO_3$	0.294	0.016	0.10
$NaPO_3\text{--}Na_2SO_4$, Na_2SO_4 , мол. %			
10	0.299	0.016	0.11
20	0.292	0.016	0.10
30	0.288	0.015	0.10
40	0.320	0.011	0.09
$NaPO_3\text{--}K_2SO_4$, K_2SO_4 , мол. %			
10	0.316	0.013	0.10
20	0.316	0.014	0.10
30	0.313	0.014	0.10

Как видно из табл. 4.1, 4.2, 4.3, у исследованных стекол параметр размягчения (4.18) в первом приближении оказывается универсальной величиной,

$$\delta_g = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)^{1/2} \approx const \approx 0.11 - 0.14. \quad (4.23)$$

Таблица 4.3. Щелочно-силикатные стекла

Стекло	μ	f_g	δ_g
Li ₂ O-SiO ₂ , Li ₂ O, мол. %			
28.6	0.205	0.029	0.12
30.0	0.208	0.027	0.11
32.6	0.213	0.029	0.12
35.9	0.220	0.029	0.12
41.3	0.231	0.029	0.12
Na ₂ O-SiO ₂ , Na ₂ O, мол. %			
19.6	0.234	0.029	0.12
29.45	0.254	0.028	0.13
30.1	0.255	0.028	0.13
32.9	0.255	0.028	0.13
36.3	0.255	0.029	0.13
K ₂ O-SiO ₂ , K ₂ O, мол. %			
16.7	0.236	0.030	0.13
18.8	0.244	0.029	0.13
21.4	0.254	0.029	0.13
26.9	0.275	0.028	0.13
28.7	0.281	0.028	0.14
33.0	0.295	0.027	0.14

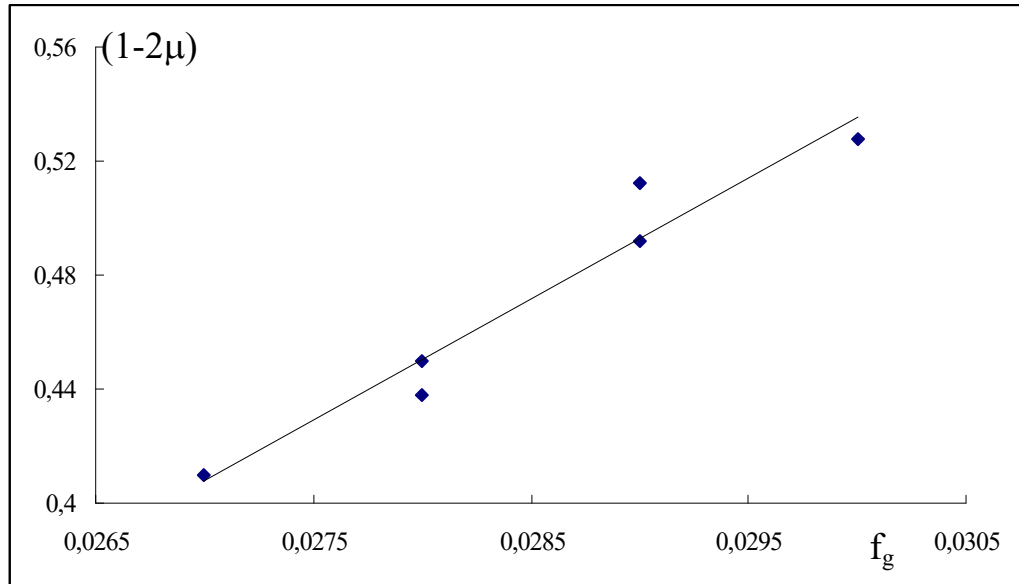


Рис.4.2. Зависимость $(1-2\mu)$ от f_g для стекол K_2O-SiO_2 . содержание K_2O , мол.‰: 1 – 16.7, 2 – 18.8, 3 – 21.4, 4 – 26.9, 5 – 28.7, 6 – 33.

Если для расчета δ_g используем более грубое приближение (4.15), то получим по порядку величины такой же результат

$$\delta_g = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)^{1/2} \approx const \approx 0.13 - 0.17. \quad (4.24)$$

Необходимые экспериментальные данные взяты из справочника [54] и других источников [7, 16, 94].

Соотношение (4.23) представляет собой полуэмпирический критерий элементарного акта процесса размягчения стекол: когда среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атома $\langle \Delta r_m^2 \rangle^{1/2}$ достигает определенной доли среднего межатомного расстояния r_0 (около 10-15%), возбужденный атом теряет устойчивость и начинается переход стекло – жидкость.

С этой точки зрения размягчение стекла обусловлено возникновением колебательной неустойчивости атомов [19, 88].

Представляет интерес работа Магазу и Миглиардо [95], где с помощью методов упругого рассеяния нейтронов и позитронной

аннигиляционной спектроскопии установлена связь между вязкостью и среднеквадратичным смещением атома и между вязкостью и флуктуационным свободным объемом. У глицерина на температурной зависимости среднеквадратичного смещения атома $\langle u^2 \rangle$, определенной по данным упругого рассеяния нейтронов, при повышенной температуре наблюдается динамический переход, отражающий размораживание элементарного акта вязкого течения. При этом происходит смена гармонической области на ангармоническую, где активируются новые степени свободы атомов. Если амплитуда колебаний атома превышает его критическое смещение из равновесного положения u_0 , то происходит локальная структурная перестройка (α – релаксация), связанная с вязким течением. Для вязкости предложено соотношение [95]

$$\eta = \eta_0 \exp(u_0^2 / \langle u^2 \rangle_{loc}),$$

где среднеквадратичная амплитуда колебаний атома $\langle u^2 \rangle_{loc}$ определяется разницей между среднеквадратичным смещением атомов в упорядоченной (гармонической) и неупорядоченной (ангармонической) областях

$$\langle u^2 \rangle_{loc} = \langle u^2 \rangle_{anharm} - \langle u^2 \rangle_{harm}.$$

Здесь сохранены обозначения работы [95]. Для глицерина наблюдается линейная зависимость $\log \eta$ от $1/\langle u^2 \rangle_{loc}$.

При температуре размягчения стекла T_g размораживается элементарный акт вязкого течения. По-видимому, критерий размягчения (4.23) определенным образом связан с результатами работы Магазу и Миглиардо [95], в частности, с указанным выше динамическим переходом.

Заключение к главе 4

Предлагается критерий (перехода стекло – жидкость): возбужденный атом теряет устойчивость и начинается переход стекло – жидкость, когда

среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атома достигает определенной доли межатомного расстояния. Процесс размягчения стекла обусловлен возникновением колебательной неустойчивости атомов в узлах решетки.

Глава 5. Переход жидкость – стекло в модели делокализованных атомов

§ 5.1. Вводные замечания

В данной главе предлагается новое условие перехода жидкость–стекло, рассмотрим интерпретацию уравнения стеклования в рамках модели делокализованных атомов.

Разработан новый способ расчета температурной полосы δT_g , характеризующей переход от жидкости к стеклу в процессе охлаждения расплава. Обсуждаются причины расхождения в оценках δT_g у разных авторов.

§ 5.2. Типичные значения произведения $q\tau_g$

Немилов [32] для правых частей соотношений (1.2) и (1.3) вводит единое обозначение δT_g

$$\Delta T_0 \equiv \frac{1}{\Psi(T_g)} = \delta T_g .$$

Тогда уравнение стеклования записывается в виде [32]:

$$q \tau_g = \delta T_g , \tag{5.1}$$

Эмпирический вариант такого уравнения (5.1)

$$q \tau_g = C \tag{5.2}$$

был предложен из общих соображений Бартеневым [96] еще 1951 году.

Важно найти методы расчета величины δT_g – полосы температур, характеризующей интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения.

Вследствие зависимости температуры T_g от скорости охлаждения q было предложено [3,5,14,97,98] пользоваться стандартной скоростью охлаждения

$$q = 3 \text{ К/мин} = 0.05 \text{ К/с}. \tag{5.3}$$

При стандартных значениях $q = 0.05 \text{ K/c}$ и времени релаксации $\tau_g \approx (1-2) \cdot 10^2 \text{ c}$ произведение $q\tau_g$ – левая часть уравнения стеклования (5.1) – для силикатных стекол по порядку величины составляет

$$q\tau_g \approx (5 \div 10) \text{ K}. \quad (5.4)$$

Поэтому для полосы температур δT_g при стандартных условиях для них можно ожидать такие же значения: $\delta T_g \approx (5-10) \text{ K}$.

§ 5.3. Оценка полосы температур δT_g

§ 5.3.1. Методика расчета по Бартеневу

Для температурной зависимости $\tau(T)$ Волькенштейн и Птицын [20] ограничились простейшим случаем, когда зависимость $\tau(T)$ выражается уравнением Френкеля [70]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (5.5)$$

где τ_0 – период колебания атома (молекулы) около локального положения равновесия, U – энергия активации стеклования.

Подставив $\tau(T)$ из уравнения (5.5) в условие стеклования [20] при допущении $U = \text{const}$,

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T=T_g} = -\frac{1}{|q|}, \quad (5.6)$$

они получили соотношение

$$q\tau_g = \frac{RT_g^2}{U}. \quad (5.7)$$

При таком приближении параметр уравнения (5.1) приобретает следующий физический смысл

$$\delta T_g = \left(\frac{RT_g}{U}\right) T_g. \quad (5.8)$$

Бартенев [5,97] использовал это соотношение для расчета $C = \delta T_g$. Отношение (RT_g/U) определялось из уравнения (5.5)

$$\frac{RT_g}{U} = \frac{1}{\ln(\tau_0/\tau_g)} \approx \text{const} \approx 0.03,$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с, $\tau_g \approx 10^2$ с, R – газовая постоянная. Отсюда он получил следующий способ расчета δT_g

$$\delta T_g \approx 0.03 T_g. \quad (5.9)$$

Оценка по этой формуле для силикатных стекол ($T_g \approx 800$ К)

$$\delta T_g \approx 20 \text{ К}, \quad (5.10)$$

существенно выше произведения $q\tau_g \approx (5-10) \text{ К}$ (см. (5.4)).

Такое завышенное значение объясняется допущением $U = \text{const}$.

§ 5.3.2. Новый подход к расчету δT_g

Широкое распространение получило уравнение Вильямса – Ландела – Ферри (ВЛФ) [23, 24] для времени релаксации $\tau(T)$ и вязкости $\eta(T)$ в области стеклования [99-101]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}. \quad (5.11)$$

Мы установили, что подстановка $\tau(T)$ из этого уравнения в условие стеклования (5.6) приводит следующему равенству (Приложение)

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (5.12)$$

Тем самым мы получили новый способ для расчета δT_g по данным об эмпирических параметрах уравнения ВЛФ C_1 и C_2

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (5.13)$$

Примечательно, что оценка по этому соотношению для силикатных стекол (табл. 5.1)

$$\delta T_g = (8 \div 12) \text{ К} \quad (5.14)$$

находится в хорошем согласии с произведением $q\tau_g$ (5.4) [99-101].

Приложение к разделу 5.3.2. Вывод соотношения (5.12)

Из уравнения ВЛФ

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_g}\right) = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}$$

выразим явный вид функции $\tau = \tau(T)$

$$\tau = \tau_g \exp\left[-C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}\right].$$

Берем производную ($d\tau/dT$)

$$\begin{aligned} \frac{d\tau}{dT} &= \left\{ \tau_g \exp\left[-C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}\right] \right\} \frac{d}{dT} \left[-C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}\right] = \\ &= \left\{ -C_1 \frac{1}{T - T_g + C_2} - C_1 (T - T_g) \left[-\frac{1}{(T - T_g + C_2)^2}\right] \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ \tau_g \exp\left[-C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}\right] \right\}. \end{aligned}$$

Подставляя $T = T_g$ в это выражение, имеем

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T=T_g} = -\left(\frac{C_1}{C_2}\right) \tau_g,$$

откуда, принимая во внимание условие стеклования (5.6),

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T=T_g} = -\frac{1}{q}, \tag{5.6}$$

приходим к равенству (5.12)

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}. \tag{5.12}$$

Таблица 5.1. Расчет полосы температур δT_g для силикатных стекол и аморфных полимеров различными способами

Стекло (состав стекла, мол. %)	T_{12}, K	T_{13}, K	$\delta T_g, K$ (5.19)	$\delta T_g, K$ (5.25)	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}, K$ (5.13)	C_1	C_2, K	τ_g, c
Натриево-силикатные стекла $Na_2O - SiO_2$ [54]								
15 $Na_2O - 85 SiO_2$	819	790	29	13	12	36	430	239
20 $Na_2O - 80 SiO_2$	792	766	26	11	11	36	390	217
25 $Na_2O - 75 SiO_2$	769	745	24	10	10	35	355	202
30 $Na_2O - 70 SiO_2$	749	727	22	10	9	35	322	184
33 $Na_2O - 67 SiO_2$	738	717	21	9	9	35	304	174
35 $Na_2O - 65 SiO_2$	726	705	21	9	8	35	291	166
Оконное стекло [102]	846	825	21	9	8	36	305	160
Полищелочные силикатные стекла [103]								
69.04 $SiO_2 \cdot 30.96 Na_2O$	736	718	18	8	7	46	340	147
79.29 $SiO_2 \cdot 12.97 Na_2O \cdot 7.75 Li_2O$	700	683	17	7	7	45	315	140
43.22 $SiO_2 \cdot 9.55 Na_2O \cdot 47.23 CsO$	721	704	17	7	6	31	200	129
71.59 $SiO_2 \cdot 24.4 Na_2O \cdot 4.01 Li_2O$	695	681	14	6	6	36	231	128
Аморфные полимеры [23]								
Полиизобутилен	-	202	6	-	2.7	38	104	54
Поливинилацетат	-	305	9	-	1.3	36	47	26
Поливинилхлорацетат	-	296	9	-	1.0	40	40	20
Полиметилакрилат	-	276	8	-	1.1	42	45	22
Полиуретан	-	238	7	-	0.9	36	33	18
Натуральный каучук	-	300	9	-	1.4	38	54	57
Метакрилатные полимеры								
этиловый	-	335	10	-	1.6	40	65	32
н-бутиловый	-	300	9	-	2.5	39	97	50
н-октиловый	-	253	8	-	2.9	37	107	58

Примечание: Состав оконного стекла (вес. %) [102]: $SiO_2 - 72.7$; $CaO - 8.6$; $MgO - 3.4$; $Al_2O_3 - 1.3$; $Na_2O - 13.6$; $K_2O - 0.4$; $\tau_g = C_2 / qC_1$, C_1 и C_2 – параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри, $q = 0.05 K/c$.

§ 5.3.3. Методика расчета по Немилову

Для расчета δT_g Немилов [32] использует формулу Волькенштейна-Птицына [20]

$$\delta T_g = - \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g} . \quad (5.16)$$

Знак равенства в этой формуле он предлагает заменить на знак пропорциональности, поскольку в теории Волькенштейна-Птицына вместо спектра времен релаксации рассматривается единственное время τ . Далее, коэффициент пропорциональности несколько произвольно принимается равным $\ln 10 = 2.3$:

$$\delta T_g = -2.3 \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g} . \quad (5.17)$$

С учетом $\ln \tau = 2.3 \lg \tau$ соотношение (5.17) переписывается в виде [32]

$$\delta T_g = - \left(\frac{\partial T}{\partial \lg \eta} \right)_{T=T_g} . \quad (5.18)$$

Откуда

$$\delta T_g = - \left(\frac{\partial T}{\partial \lg \eta} \right)_{T=T_g} = - \left(\frac{\Delta T}{\Delta \lg \eta} \right) = \frac{T_{12} - T_{13}}{\lg \eta_{12} - \lg \eta_{13}} ,$$

где T_{12} и T_{13} – температуры, соответствующие логарифмам вязкости $\lg \eta_{12} = 12$ и $\lg \eta_{13} = 13$. Немилев [32] окончательно пришел к соотношению

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13} .$$

Расчет для 13 силикатных стекол [32] приводит к значению

$$\delta T_g = (T_{12} - T_{13}) \cong 20 \text{ K} , \quad (5.19)$$

что примерно в 2 раза превышает типичные значения произведения $q\tau_g \cong (5-10) \text{ K}$.

§ 5.3.4. Новый подход к обоснованию формулы Волькенштейна–Птицына (5.16)

В выводе формулы (5.16) создается впечатление, что не учитывается температурная зависимость энергии активации процесса стеклования. С другой стороны, конечная формула Волькенштейна – Птицына (5.16) не

зависит от того, меняется или не меняется величина U , поскольку в производной (5.18) зависимость $\eta(T)$ является непрерывной монотонной функцией. Таким образом, наблюдается как бы противоречие между процедурой вывода и конечным результатом.

В связи с этим мы предложили новый способ вывода данной формулы.

Обратимся к уравнению Разумовской – Бартенева [104] для времени релаксации $\tau(T)$ в области стеклования:

$$\ln \frac{\tau}{\tau_g} = - \left(\frac{A^2}{B} \right) \frac{T - T_g}{T - T_g \left(1 - \frac{A}{B} \right)}, \quad (5.20)$$

где параметры A и B определяются производными

$$A = - \left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial (T/T_g)} \right|_{T=T_g}, \quad (5.21)$$

$$B = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \tau}{\partial (T/T_g)^2} \right|_{T=T_g}, \quad (5.22)$$

Можно убедиться, что подстановка $\tau(T)$ из этого уравнения (5.20) в условие стеклования (5.6)

$$\left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T=T_g} = - \frac{1}{q} \quad (5.6)$$

дает соотношение

$$q\tau_g = \frac{T_g}{A}, \quad (5.23)$$

откуда принимая во внимание выражение (5.21) для A , получаем формулу Волькенштейна – Птицына (5.16) для параметра уравнения стеклования $q\tau_g = \delta T_g$

$$\delta T_g = \frac{T_g}{A} = - \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g}. \quad (5.24)$$

Важно отметить, что предложенный нами вывод данной формулы носит общий характер и не зависит от конкретного вида функциональной зависимости $\tau(T)$.

§ 5.3.5. Расчет δT_g без привлечения эмпирического множителя

На наш взгляд, причина расхождения оценки δT_g по Немилову с произведением $q\tau_g$ заключается во введении эмпирического множителя 2.3.

Можно убедиться, что процедура расчета по С.В. Немилову без введения эмпирического коэффициента пропорциональности 2.3. приводит к следующим значениям для ряда силикатных стекол (табл. 6.1).

$$\delta T_g = \frac{1}{2.3}(T_{12} - T_{13}) = (6-13) \text{ К}, \quad (5.25)$$

которые находятся в согласии с произведением $q\tau_g$ и с данными, полученными с помощью уравнения ВЛФ (5.14) (табл. 5.1).

Таким образом, можно полагать, что завышенные значения (5.19) объясняются введением в формулу (5.18) эмпирического множителя 2.3. Поиски корректных методов расчета δT_g находятся фактически на начальной стадии [32,106,107].

§ 5.4. Фрагильность и полоса температур δT_g

Так называемая фрагильность определяется зависимостью вязкости от температуры вблизи T_g [108,109]

$$m = \left. \frac{d \ln \eta(T)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}.$$

Нами показано, что подстановка зависимости $\eta(T)$ из уравнения ВЛФ (5.11) в это выражение приводит к соотношению

$$m = \frac{C_1}{C_2} T_g. \quad (5.26)$$

Откуда с учетом равенства (5.13) $\delta T_g = C_2/C_1$ при $m = const$ вытекает линейная корреляция между δT_g и температурой стеклования T_g

$$\delta T_g = \left(\frac{1}{m}\right) T_g, \quad (5.27)$$

что подтверждается экспериментальными данными для стекол одного класса (рис.5.1-5.3).

Приложение. Вывод формулы (5.26).

С целью введения относительной обратной температуры

$$x = \frac{T_g}{T}$$

преобразуем уравнение ВЛФ (5.11)

$$\ln \frac{\tau}{\tau_g} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2} = \frac{-C_1 T \left(1 - \frac{T_g}{T}\right)}{T \left(1 - \frac{T_g}{T} + \frac{T_g}{T} \cdot \frac{C_2}{T_g}\right)} = \frac{-C_1(1-x)}{1-x(1-C)},$$

где введено обозначение

$$C = \frac{C_2}{T_g}.$$

Принимая это во внимание, запишем уравнение ВЛФ в виде

$$\ln \tau = \ln \tau_g - C_1 \frac{1-x}{1-x(1-C)}.$$

Возьмем производную от $\ln \tau$ по $x = T_g/T$

$$\frac{d \ln \tau}{dx} = C_1 \frac{1}{1-x(1-C)} + C_1(1-x) \frac{1-C}{[1-x(1-C)]^2}$$

При $x=1$ имеем

$$\left. \frac{d \ln \tau}{dx} \right|_{x=1} = \frac{C_1}{C}.$$

Подставив $x = T_g/T$ и $C = C_2/T_g$, получаем окончательно равенство

$$\left. \frac{d \ln \tau}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} = \frac{C_1 T_g}{C_2}.$$

Таким образом, приходим к следующей связи фрагильности с параметрами уравнения ВЛФ

$$m = \frac{C_1}{C_2} T_g. \quad (5.26)$$

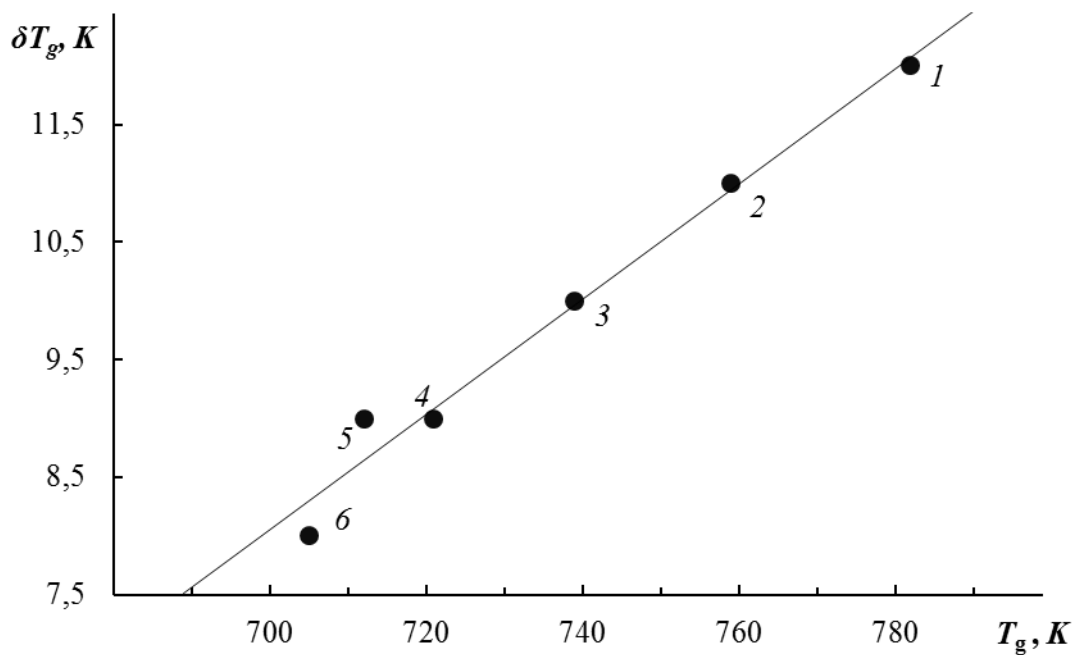


Рис. 5.1. Линейная корреляция между δT_g и T_g для натриево-силикатных стекол. Содержание Na_2O , мол. %: 1 - 15, 2 - 20, 3 - 25, 4 - 30, 5 - 33, 6 - 35. Используются данные [54].

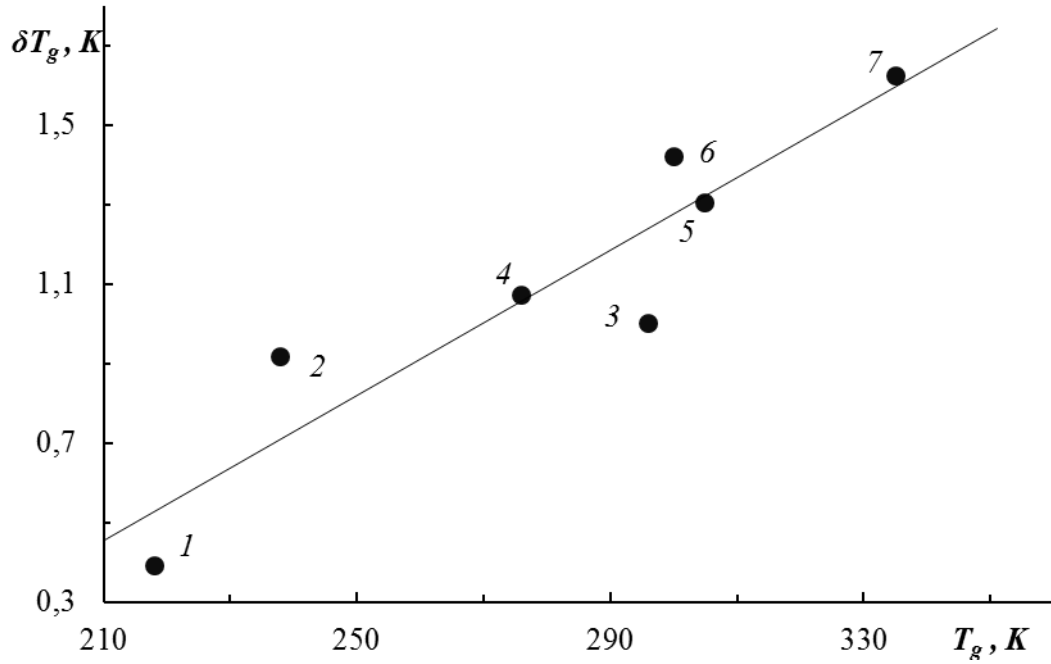


Рис. 5.2. Линейная корреляция между δT_g и T_g для аморфных полимеров. 1 - полигексен-1, 2 - полиуретан, 3 - поливинилхлорацетат, 4 - полиметилакрилат, 5 - поливинилацетат, 6 - натуральный каучук, 7 - метакрилат этиловый. Использованы данные [23].

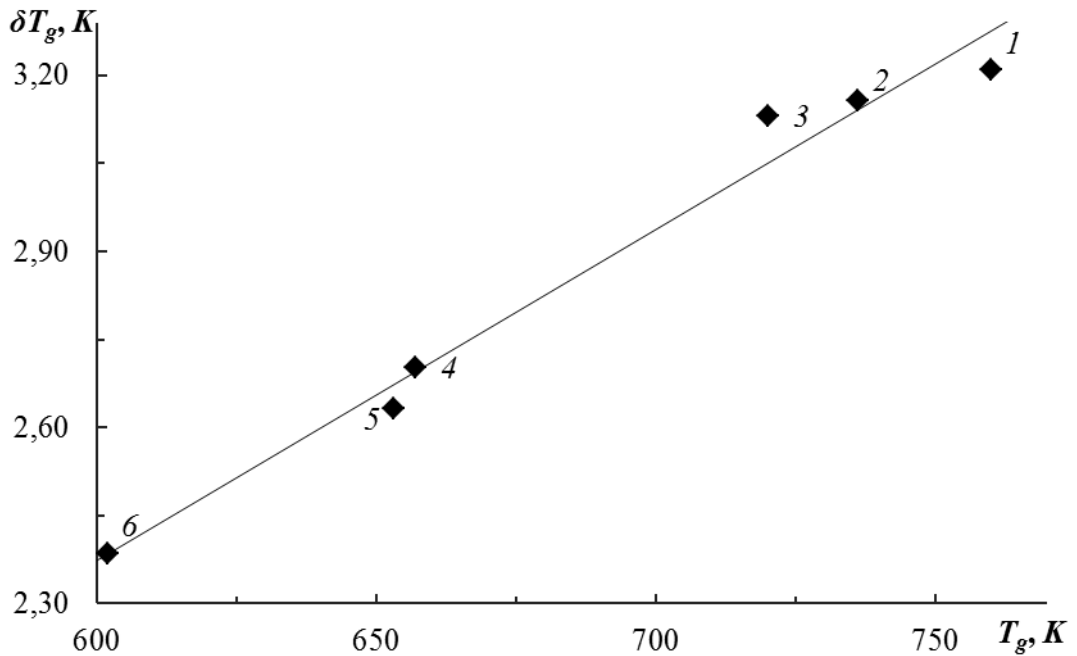


Рис. 5.3. Корреляция между δT_g и T_g для металлических стекол. Использованы данные [77]. 1 - $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, 2 - $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, 3 - $\text{Fe}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{B}_{17}$, 4 - $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$, 5 - $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$, 6 - $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$.

§ 5.5. Модель делокализованных атомов и уравнение стеклования

С точки зрения модели делокализованных атомов [7] параметры уравнения ВЛФ (5.11) имеют следующий физический смысл [7] (см. §1.6)

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (5.28)$$

При этом произведение коэффициента теплового расширения флуктуационного объема β_f и температуры стеклования T_g зависит только от величины f_g [81] (Приложение, с.104)

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g) \quad (5.29)$$

Легко убедиться, что $(\delta T_g/T_g)$ является однозначной функцией f_g , что вытекает из выражений (5.28) и (5.29) с учетом $\delta T_g = C_2/C_1$ (см.(5.13))

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \cong \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \quad (5.30)$$

Таким образом, в рамках модели делокализованных атомов уравнение стеклования (5.1) получает следующую трактовку

$$q\tau_g = \left[\frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \right] T_g. \quad (5.31)$$

Выше отмечалось постоянство доли флуктуационного объема $f_g = 1/C_1$ (см. (5.28)) (табл. 5.2) у стекол одного класса

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_c}{V} \right)_{T=T_g} = \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0.024 \div 0.028.$$

При $f_g \approx \text{const}$ из равенства (5.30) следует линейная корреляция между δT_g и T_g (рис. 5.1 – 5.3).

По формуле (5.30) мы оценили величину интервала температур δT_g по данным о величинах f_g и T_g (табл. 5.2). Результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с произведением $q\tau_g$.

У исследованных аморфных веществ относительный интервал температур $(\delta T_g/T_g)$ при $f_g \approx 0.025$ оказывается практически универсальным (табл. 5.2)

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \approx \text{const} \approx 0.006 \div 0.008. \quad (5.32)$$

У стекол одного структурного типа $(C_2/T_g) \approx \text{const}$ (табл. 5.2). Поэтому уравнение ВЛФ (5.11) можно записать в модифицированном виде

$$\ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - C_0 T_g},$$

где величина C_0

$$C_0 = \left(1 - \frac{C_2}{T_g}\right),$$

слабо зависит от природы стекол: $C_0 \approx \text{const}$ (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Параметры уравнения ВЛФ C_1 , C_2 и характеристики стеклования аморфных веществ

Аморфное вещество	T_g, K	C_1	C_2, K	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}, K$	f_g	$C_g \cdot 10^3$	$\delta T_g, K$ (5.3 0)	τ_g, c	C_0	$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g}, \%$
Натриевосиликатные стекла Na_2O-SiO_2										
Na_2O , мол. %										
15	782	36	430	12	0.028	7.8	6.1	240	0.5	3.5
20	759	36	390	11	0.028	7.8	5.9	220	0.5	3.4
25	739	35	355	10	0.028	7.8	5.8	200	0.5	3.5
30	721	35	322	9	0.028	7.8	5.6	180	0.5	3.5
33	712	35	304	9	0.028	7.8	5.6	180	0.6	3.5
35	705	35	291	8	0.028	7.8	5.5	160	0.6	3.5
Металлические стекла (аморфные сплавы)										
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	602	39	93	2.4	0.026	7.1	4.3	48	0.8	3.6
$Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$	500	37	95	2.6	0.027	7.5	3.7	52	0.8	3.6
$Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.026	7.1	4.6	52	0.8	3.7
$Fe_{80}P_{13}C_7$	736	38	120	3.2	0.026	7.1	5.2	64	0.8	3.6
Аморфные органические полимеры и селен										
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	0.028	7.8	2.4	61	0.8	3.5
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	0.026	7.1	2.1	57	0.8	3.6
Метакрилат этиловый	335	40	65	1.6	0.025	6.8	2.3	50	0.8	3.6
Селен	303	32	58	1.8	0.031	8.9	2.7	44	0.8	3.6
Низкомолекулярные органические стекла										
Пропанол	98	41	25	0.6	0.024	6.4	0.6	12	0.7	3.6
Протиленгликоль	160	44	40	0.9	0.023	6.1	1.0	18	0.7	3.7
Глицерин	185	42	53	1.3	0.024	6.4	1.2	26	0.7	3.9

Примечание: $f_g=1/C_1$, $\tau_g=C_2/C_1q$.

Приложение. Вывод формулы (5.29)

Долю флуктуационного объема $f=(\Delta V_e/V)$ в модели делокализованных атомов [7] (см. раздел 1)

$$f = \left(\frac{\Delta v_e}{v}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_e + p\Delta v_e}{kT}\right)$$

представим в виде

$$f = \left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{kT} \right), \quad (\text{п1})$$

где $\Delta H_e = (\Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e)$ – энтальпия делокализации атома.

Берем производную $(df/dT)_p$ при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{df}{dT} \right)_p = \left[\left(\frac{\Delta v_e}{v} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{kT} \right) \right] \cdot \left(\frac{\Delta H_e}{kT^2} \right) = f \frac{\Delta H_e}{kT^2}, \quad (\text{п2})$$

откуда приходим к соотношению

$$T \left(\frac{df}{dT} \right)_p = f \left(\frac{\Delta H_e}{kT} \right). \quad (\text{п3})$$

Из зависимости (п1) выразим $(\Delta H_e/kT)$

$$\left(\frac{\Delta H_e}{kT} \right) \cong \ln\left(\frac{1}{f} \right), \quad (\text{п4})$$

где учли, что объем делокализации атома Δv_e близок к объему v , приходящемуся на один атом.

Подставляя (п4) в равенство (п3), для величины $\beta_f = (df/dT)_{T=T_g}$ при $T=T_g$ получаем искомую формулу (5.29)

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (5.29)$$

§ 5.6. Новый кинетический критерий стеклования

Исходя из общих соображений, Шмельцером [2,27,28] был постулирован следующий критерий стеклования

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \tau \right| \right) \Bigg|_{T=T_g} = C_3, \quad C_3 \approx 1. \quad (5.33)$$

Как показал Немиллов [32], у оксидных (например, силикатных) стекол при $T=T_g \approx 800$ К произведение $q\tau_g$, согласно (5.33), принимает значение, равное T_g ,

$$q\tau_g \approx 800 \text{ К},$$

что противоречит классическим релаксационным теориям стеклования [20, 31] и типичным значениям произведения $q\tau_g \approx (5-10) K$ [см. (5.4)].

Покажем, как в рамках модели делокализованных атомов можно устранить недостаток условия стеклования Шмельцера (5.33).

Если разделим обе части уравнения стеклования (5.31) на температуру T_g , придем к новому кинетическому критерию стеклования

$$\frac{q\tau_g}{T_g} = C_g, \quad (5.34)$$

где величина C_g оказывается фактически универсальной постоянной [уравнения (5.30) и (5.32)] (табл.5.2)

$$C_g = \frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 0.007, \quad (5.35)$$

при оценке C_g принято усредненное значение $f_g \approx 0.025$.

Соотношение (5.34) можно записать в обобщенном виде

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \tau \right| \right)_{T=T_g} = C_g, \quad C_g \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (5.36)$$

Для произведения $q\tau_g$ применительно к оксидным стеклам ($T_g \approx 700 - 800 K$) предлагаемое условие стеклования (5.36) дает следующее значение

$$q\tau_g = C_g T_g \approx (5-6) K, \quad (5.37)$$

которое находится в удовлетворительном согласии с типичными данными для $q\tau_g$ и не противоречит классическим релаксационным теориям [20, 31].

Множитель C_g в данном равенстве (5.37) показывает, какую долю от температуры стеклования составляет полоса температур δT_g

$$\delta T_g = C_g T_g.$$

Примечательно, что C_g слабо зависит от природы стекол (5.35).

Таким образом, нами предложен новый критерий стеклования (5.34), устанавливающий связь между скоростью охлаждения, временем структурной релаксации и температурой стеклования. Параметр C_g , входящий в это условие стеклования, определяется долей

флуктуационного объема f_g , замороженной при $T=T_g$ и слабо зависит от природы стеклующихся систем. У стекол одного класса он является постоянной безразмерной величиной (табл. 5.2).

Полученное обобщенное условие стеклования (5.36) можно рассматривать как обобщение кинетических критериев Бартенева (5.2), Волькенштейна – Птицына (5.1) и Шмельцера (5.33).

Новый критерий стеклования можно сформулировать следующим образом: жидкость переходит в замороженное стеклообразное состояние, когда время структурной релаксации τ_g достигает определенной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T=(T_g/q)$, тесно связанного со скоростью охлаждения расплава $q=(dT/dt)$ и температурой стеклования T_g ,

$$\frac{\tau_g}{(T_g/q)} = C_g, \quad C_g \approx 7 \cdot 10^{-3}.$$

Возможна аналогичная, но несколько другая формулировка: жидкость стеклует, когда скорость её охлаждения q достигает доли C_g от характерной скорости охлаждения $q_g = (T_g / \tau_g)$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g .

Заключение к главе 5

1. Предложен новый критерий стеклования жидкостей, устанавливающий связь между скоростью охлаждения расплава $q=(dT/dt)$, временем структурной релаксации τ_g при T_g и самой температурой стеклования

$$\frac{q\tau_g}{T_g} = C_g,$$

где C_g оказывается фактически универсальной безразмерной постоянной

$$C_g = \frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}.$$

Можно сформулировать его следующим образом: жидкость переходит в стеклообразное состояние, когда время структурной релаксации τ_g достигает определенной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T=(T_g/q)$, тесно связанного со скоростью охлаждения расплава $q=(dT/dt)$ и температурой стеклования T_g :

$$\frac{\tau_g}{(T_g/q)} = C_g, \quad C_g \approx 7 \cdot 10^{-3}.$$

2. Проведен анализ существующих способов расчета δT_g – параметра уравнения стеклования $q\tau_g=\delta T_g$. Показано, что методы расчета Бартенева и Немилова приводят к завышенным значениям δT_g . Г.М. Бартеневым используется расчетная формула, при выводе которой не учитывается температурная зависимость энергии активации процесса стеклования, а завышенная оценка С.В. Немилова объясняется введением в расчетную формулу Волькенштейна–Птицына эмпирического множителя, который не имеет достаточного обоснования.

Предложен новый способ расчета δT_g , основанный на применении известного уравнения ВЛФ (Вильямса-Ландела-Ферри) для температурной зависимости времени структурной релаксации $\tau(T)$.

Разработан новый подход к интерпретации формулы Волькенштейна–Птицына для параметра уравнения стеклования δT_g . Предлагаемый вывод этой формулы не зависит от конкретного вида зависимости $\tau(T)$.

Показано, что способ нахождения δT_g по Волькенштейну–Птицыну [$\delta T_g = (9-13) \text{ K}$] и метод оценки δT_g с привлечением уравнения ВЛФ [$\delta T_g = (8-12) \text{ K}$] у различных силикатных стекол находятся в согласии с произведением $q\tau_g$ – с левой частью уравнения стеклования $q\tau_g = (8-12) \text{ K}$.

3. Установлена связь температурного интервала δT_g с так называемой «фрагильностью» m , которая определяется температурной зависимостью вязкости вблизи температуры стеклования и служит мерой классификации стекол,

$$\delta T_g = \left(\frac{1}{m} \right) T_g.$$

У ряда неорганических стекол, аморфных органических полимеров и металлических стекол величина δT_g линейно зависит от температуры стеклования T_g .

4. Из существующих методов расчета δT_g , на наш взгляд, наиболее приемлемым является предлагаемый нами способ расчета с привлечением уравнения ВЛФ.

Проведен расчет δT_g для различных аморфных веществ (табл. 5.1 и 5.2).

5. С привлечением уравнения ВЛФ проведен расчет времени структурной релаксации натриево-силикатных стекол $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ при

изменении содержания окиси натрия Na_2O в значительных пределах [от 15 до 35 мол.% (табл.5.2)]: $\tau_g = (160 \div 240)$ с, что находится в удовлетворительном согласии с имеющимися данными для силикатных стекол. Отсюда при $q = 0.05$ К/с получаем приведенную выше оценку левой части уравнения стеклования: $q\tau_g = (8 \div 12)$ К.

Глава 6. Температурная зависимость вязкости

§ 6.1. Эмпирические уравнения вязкости

Поскольку зависимость вязкости от температуры $\eta(T)$ стеклообразующих жидкостей не описывается экспоненциальной формулой, были предложены различные эмпирические соотношения.

Мауро и др. [112], изучив уравнения ряда исследователей [113-117], остановились на формуле Уотертона

$$\eta = A \exp\left[\frac{B_1}{T} \exp\left(\frac{D_1}{T}\right)\right]. \quad (6.1)$$

Брэдбури и др. [118] и Шишкин [119] предлагают соотношение

$$\eta = A \exp\left[B_2 \exp\left(\frac{D_2}{T}\right)\right]. \quad (6.2)$$

Поспелов [120] дает предпочтение формуле типа (6.1).

Меерлендер [121] считает лучшим уравнение Енкеля [122], если его немного модифицировать:

$$\eta = A \exp\left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp\left(\frac{D}{T}\right)\right]. \quad (6.3)$$

Таким образом, из различных эмпирических соотношений наиболее предпочтительным является уравнение Енкеля (6.3).

Данный раздел диссертации посвящен его обоснованию.

Уравнение Енкеля в оригинале выглядит следующим образом [122]

$$\eta = A \exp\left\{\frac{Q}{RT} \left[1 + \alpha \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)\right]\right\}, \quad (6.4)$$

где Q – энергия распада ассоциатов (кластеров) молекул. Енкелем предполагается, что зависимость $\eta(T)$ обусловлена диссоциацией и ассоциацией частиц.

§ 6.2. Вывод нового уравнения

Основываясь на известных представлениях [127-131], полагаем, что молекулярная подвижность – вероятность перехода молекулы в новое положение W – определяется вероятностью локального конфигурационного изменения структуры W_1 у данной частицы и вероятностью W_2 того, что она обладает энергией ΔF_∞ , необходимой для перескока в новое положение

$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (6.5)$$

При повышенных температурах $W_1=1$ и молекулярная подвижность определяется вероятностью W_2

$$W_2 = \exp\left(-\frac{\Delta F_\infty}{kT}\right). \quad (6.6)$$

С понижением температуры важную роль начинает играть вероятность локального изменения структуры W_1 . Для рассмотрения этого понятия привлечем модель делокализованных атомов [7].

Делокализация связанного атома – его смещение из локального равновесного положения отражает локальное конфигурационное изменение структуры [130]. Поэтому под вероятностью W_1 будем понимать вероятность делокализации атома [7]

$$W_1 = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right), \quad (6.7)$$

где Δv_e - объем делокализации атома, $v_f = (\Delta V_e/N)$ - средний флуктуационный объем, приходящийся на частицу (см. раздел 1).

Явный вид температурной зависимости флуктуационного объема $v_f(T)$ можно раскрыть с помощью квазирешеточной модели [132]. Предполагаем, что при делокализации связанного атома соответствующий узел смещается из основного положения. Такой дефектный узел решетки

назовем возбужденным узлом. Общее число узлов в решетке, как основных (N), так и возбужденных (N_e), равно $(N + N_e)$ [130].

Для составляющей свободной энергии системы, связанной с наличием дефектов решетки, записываем соотношение

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

где $\Delta \varepsilon_e$ - энергия делокализации атома.

Минимуму ΔF соответствует следующее число делокализованных атомов

$$\frac{N_e}{N} = \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (6.8)$$

Доля флуктуационного объема

$$f = \frac{\Delta v_e}{V} = \frac{\Delta v_e}{v} \left(\frac{N_e}{N} \right)$$

с учетом (6.8) определяется формулой ($v = V/N$)

$$f = \frac{\Delta v_e}{v} \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (6.9)$$

Подставив $f(T)$ в равенство (6.7),

$$\frac{\Delta v_e}{v_f} = \frac{\Delta v_e/v}{v_f/v} = \frac{\Delta v_e}{v} \cdot \frac{1}{f},$$

приходим к выражению для вероятности $W_1(T)$ [130]

$$W_1 = \exp\left\{ - \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (6.10)$$

Далее, используя соотношения (6.6) и (6.10), а также известную связь между вязкостью η и величиной W в соответствии с теорией Стокса-Эйнштейна (см., например, [3]),

$$\eta \sim \frac{1}{W} = \frac{1}{W_1 W_2},$$

окончательно получаем следующее уравнение вязкости [130, 131]

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{\Delta F_\infty}{kT} + \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1\right]\right\}, \quad (6.11)$$

которое фактически совпадает с эмпирическим уравнением Енкеля (6.3). Здесь η_0 – коэффициент пропорциональности (вязкость η при $T \rightarrow \infty$).

§ 6.3. Проверка нового уравнения

Предэкспоненциальный множитель η_0 находится путем экстраполяции кривой вязкости $\lg \eta - 1/T$ к температуре $T \rightarrow \infty$ [83]. Зная значение η_0 , за счет подгонки оставшихся двух параметров ΔF_∞ и $\Delta \varepsilon_e$ по уравнению (6.11) можно рассчитать вязкость η [130, 131].

Как видно, теоретическая кривая ложится на экспериментальные точки (рис. 6.1, 6.2 *a, b, c, d*).

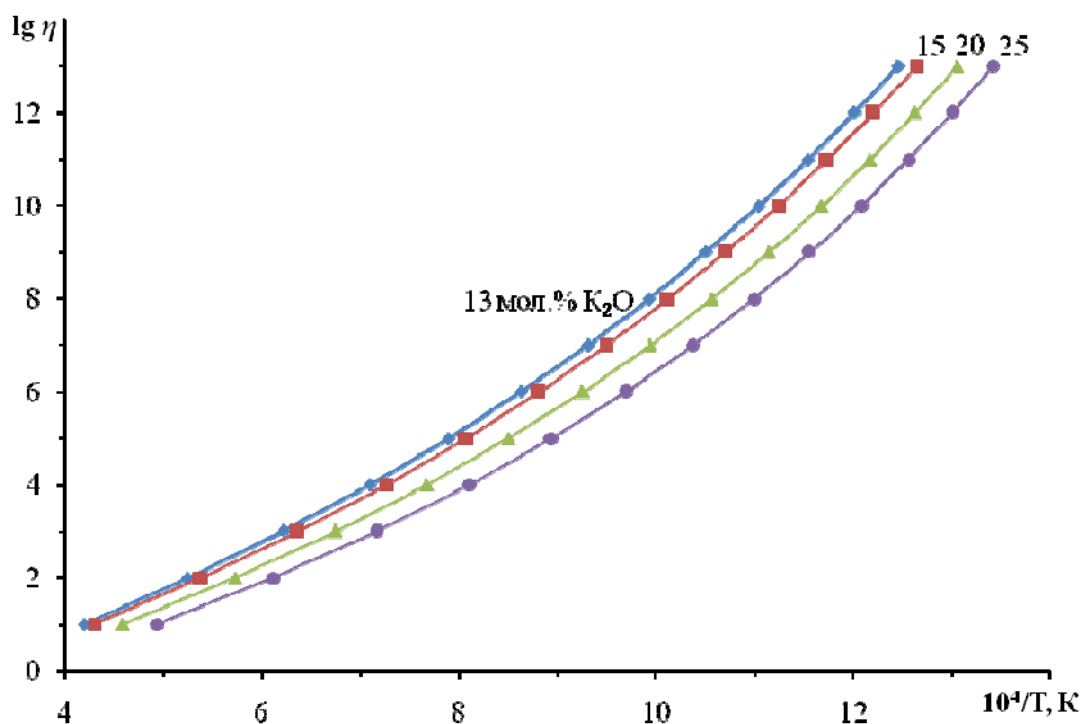


Рис. 6.1. Температурная зависимость вязкости калиевосиликатных стекол. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по уравнению (6.11).

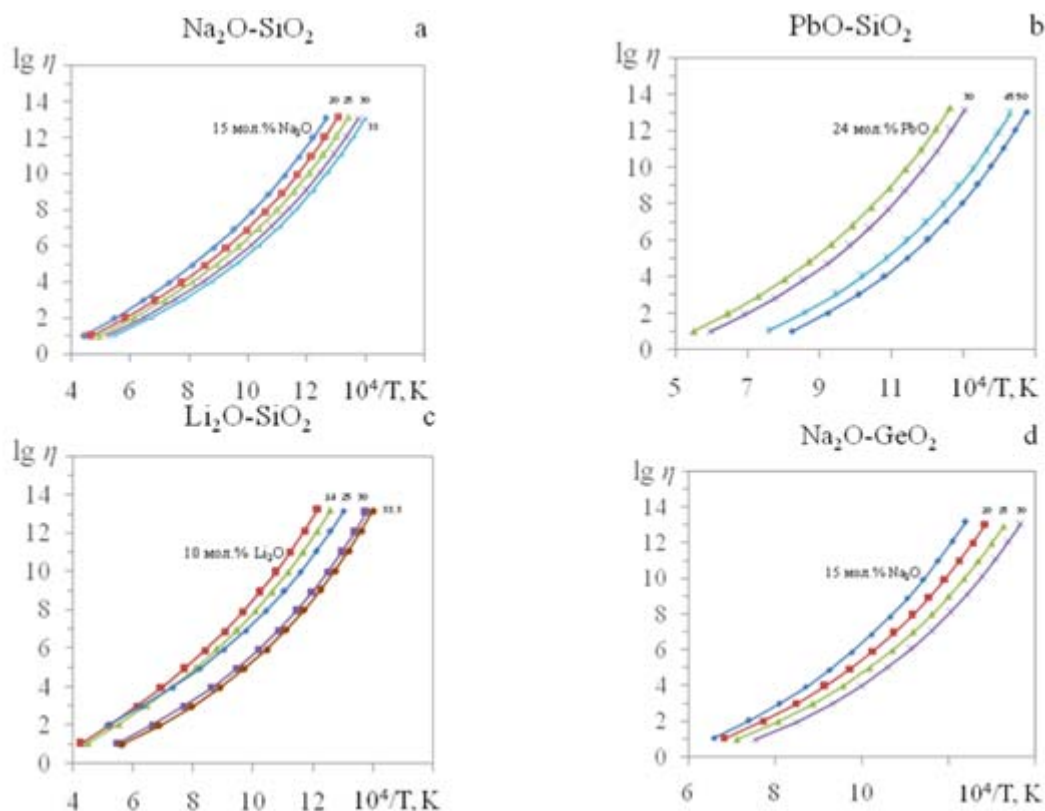


Рис. 6.2. Температурная зависимость вязкости натриевосиликатных (а), свинцовосиликатных (b), литиевосиликатных (с) и натриевогерманатных (d) стекол. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по уравнению (6.11).

Таким образом, уравнение вязкости (6.11) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для стеклообразующих расплавов [130, 131]. Локальное конфигурационное структурное изменение описывается в рамках модели делокализованных атомов и оказывается ответственным за своеобразную температурную зависимость вязкости стекол и их расплавов.

Заключение к главе 6

1. Из анализа эмпирических уравнений для температурной зависимости вязкости стеклообразующих жидкостей следует, что наиболее предпочтительным является уравнение Энкеля (6.3)

$$\eta = A \exp\left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp\left(\frac{D}{T}\right)\right]. \quad (6.3)$$

2. На основе активационной теории с привлечением модели делокализованных атомов получено новое уравнение вязкости (6.11)

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{\Delta F_\infty}{kT} + \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1\right]\right\}, \quad (6.11)$$

которое практически совпадает с уравнением Енкеля. Здесь $\Delta \varepsilon_e$ – энергия делокализации атома, ΔF_∞ – потенциал перескока кинетической единицы (мостикового атома) в новое положение, η_0 – предэкспоненциальный множитель, равный предельному значению вязкости при $T \rightarrow \infty$.

Показано, что это уравнение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными $\eta(T)$ для различных стеклообразующих расплавов (силикатных, германатных и боратных стекол).

3. При высоких температурах $RT \gg \Delta \varepsilon_e$ второе слагаемое в уравнении вязкости (6.11) обращается в нуль и уравнение (6.11) переходит в обычную экспоненциальную (аррениусовскую) зависимость

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

4. За своеобразную температурную зависимость вязкости стеклообразующих жидкостей отвечает конфигурационное изменение структуры, которое описывается с помощью модели делокализованных атомов (см. [130, 131, 142-149]).

Глава 7. Модуль упругости и температура размягчения аморфных полимеров и стекол

§ 7.1. Введение

В этой главе показано, что у стекол одного класса, например, у линейных аморфных полимеров, отношение температуры стеклования (температуры размягчения) и мгновенного модуля упругости оказывается постоянным $T_g/E \approx \text{const}$ и между T_g и E наблюдается линейная зависимость. Отношение T_g/E определяется предельной упругой деформацией межатомной (межмолекулярной) связи, характеризующей переход микрообласти структуры из упругого в вязкотекучее состояние [150, 151].

Данные о модуле упругости относятся к комнатной температуре, а о величине T_g – к стандартной температуре стеклования по Бартеневу.

Поскольку у подавляющего большинства стеклообразных систем значения T_g и E известны (и сравнительно легко измеряются), по отношению (T_g/E) можно классифицировать стекла. Например, у силикатных неорганических стекол с сеточной структурой величина (T_g/E) составляет $(T_g/E) \approx 1.5$ К/Па, а у линейных аморфных органических полимеров с цепочечной структурой (преимущественно с межмолекулярным взаимодействием) имеем $(T_g/E) \approx 7$ К/Па.

При интерпретации природы взаимосвязи между температурой стеклования и модулем упругости стекол привлекаются модель делокализованных атомов [7, 111] и валентно-конфигурационная теория вязкого течения [8, 34].

Развивая представление о линейной корреляции между температурой размягчения и модулями упругости стеклообразных систем [150, 151], мы отдаем себе отчет в том, что в силу отмеченных выше моментов данная

корреляция может наблюдаться при выполнении следующих условий: (1) температуры стеклования относятся к стандартной скорости охлаждения; (2) температурная зависимость мгновенных модулей упругости является слабой; (3) модули упругости и температуры размягчения стекол одного класса определяются одними и теми же силами межмолекулярного (межатомного) взаимодействия (одними и теми же особенностями структуры и ее динамики). Эти условия в подавляющем большинстве случаев выполняются.

§ 7.2. Линейная корреляция между модулем упругости и температурой размягчения

Как видно из рис.7.1, 7.2, между модулями упругости (E , G) и температурой размягчения T_g полимерных стекол наблюдается линейная зависимость. Здесь использованы экспериментальные данные работ [152-155]. Аналогичная линейная корреляция обнаруживается и для неорганических стекол (рис.7.3) [53, 54, 156].

У линейных органических полимеров имеем (табл.7.1)

$$\frac{T_g}{E} \approx const \approx (6 \div 8) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}, \quad (7.1)$$

а у силикатных (табл.7.2), германатных (табл.7.3) и сульфатно-фосфатных (табл.7.4) стекол

$$\frac{T_g}{E} \approx const \approx (1 \div 1.5) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}. \quad (7.2)$$

У боратных и боросиликатных стекол это отношение в два раза выше (табл.7.5), чем у предыдущих неорганических стекол,

$$\frac{T_g}{E} \approx const \approx (2 \div 3) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}. \quad (7.2a)$$

Отношение T_g к начальному модулю упругости E_0 ряда пластифицированных аморфных полимеров (табл.7.6, рис.7.4)

$$\frac{T_g}{E_0} \approx \text{const} \approx (20 \div 30) \cdot 10^{-8} \text{ K/Па}, \quad (7.3)$$

превышает T_g/E у неорганических стекол на порядок. E_0 определяется из начального линейного участка диаграммы напряжение–деформация [154,155].

Ниже рассмотрены возможные варианты интерпретации линейной корреляции между температурой размягчения и упругими модулями органических и неорганических стекол [150,151].

Таблица 7.1. Отношение T_g/E и параметры модели делокализованных атомов для аморфных полимеров [152,153]

Полимер	$E \cdot 10^{-10}$, Па	T_g , К	μ	f_g	Δv_e , Å^3	$\Delta \epsilon_e$, кДж/моль	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$, К/Па
полипропилен	0.43	258	0.32	0.035	26	7	6.0
полистирол	0.41	363	0.34	0.030	39	10	8.8
полиметилметакрилат	0.69	373	0.33	0.030	25	11	5.4
ПЭНП	0.30	248	0.36	0.032	30	7	8.2
ПЭВП	0.36	253	0.36	0.030	28	7	7.0

Примечание: ПЭНП – полиэтилен низкой плотности, ПЭВП – полиэтилен высокой плотности.

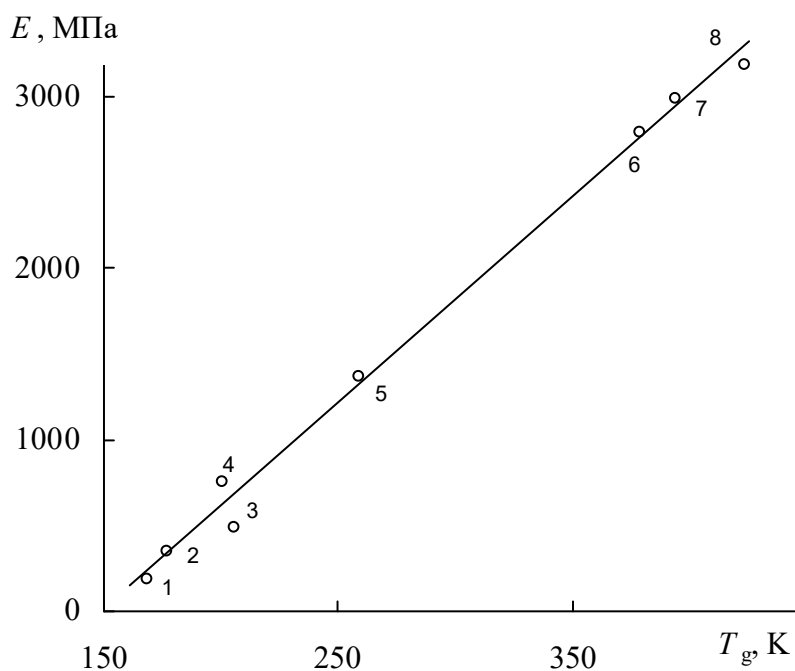


Рис.7.1. Линейная корреляция между модулем упругости и температурой стеклования аморфных полимеров. 1 – полибутадииен; 2 – фторпласт; 3 – полиэтилен высокой плотности; 4 – полиизопрен; 5 – полипропилен; 6 – полиметилметакрилат; 7 – эпоксидная смола; 8 – полиимид [152,153].

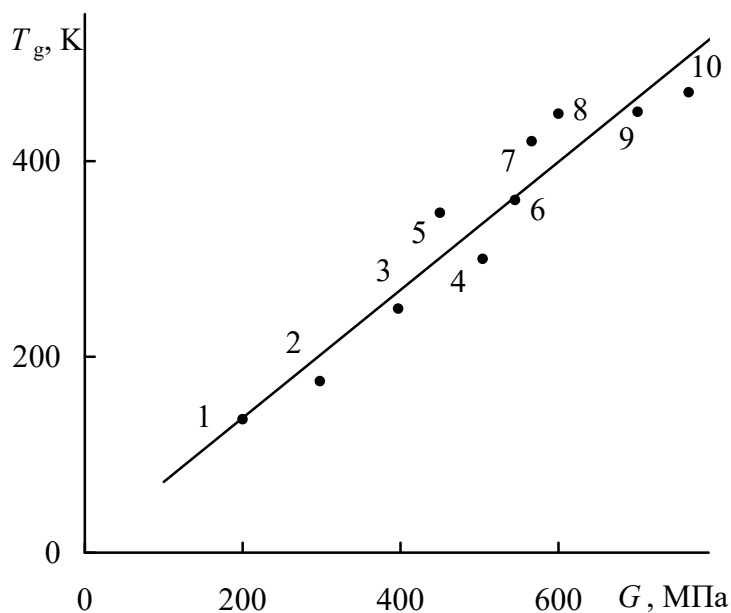


Рис.7.2. Корреляция между модулем сдвига и температурой стеклования аморфных полимеров. 1 – политетрафторэтилен, 2 – полиэтилен, 3 – полипропилен, 4 – полиамид, 5 – полиэтилентерефталат, 6 – поливинилхлорид, 7 – поликарбонат, 8 – полиарилатсульфон, 9 – полисульфон, 10 – полиарилат.

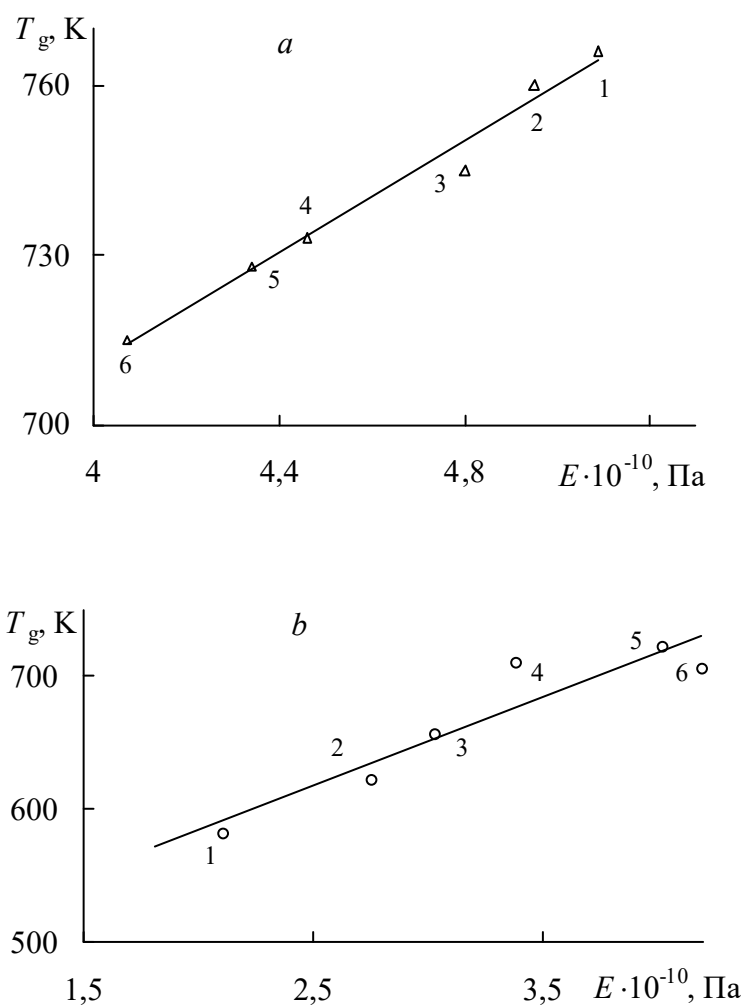


Рис.7.3. Корреляция между температурой стеклования и модулем упругости калиево-силикатных (*a*) и калиево-боратных (*b*) стекол. Содержание K_2O , мол. %: *a*, 1 – 16.7, 2 – 18.8, 3 – 21.4, 4 – 26.9, 5 – 28.7, 6 – 33; *b*, 1 – 2.5, 2 – 8.5, 3 – 13, 4 – 22.8, 5 – 27.5, 6 – 33.5 [53,54].

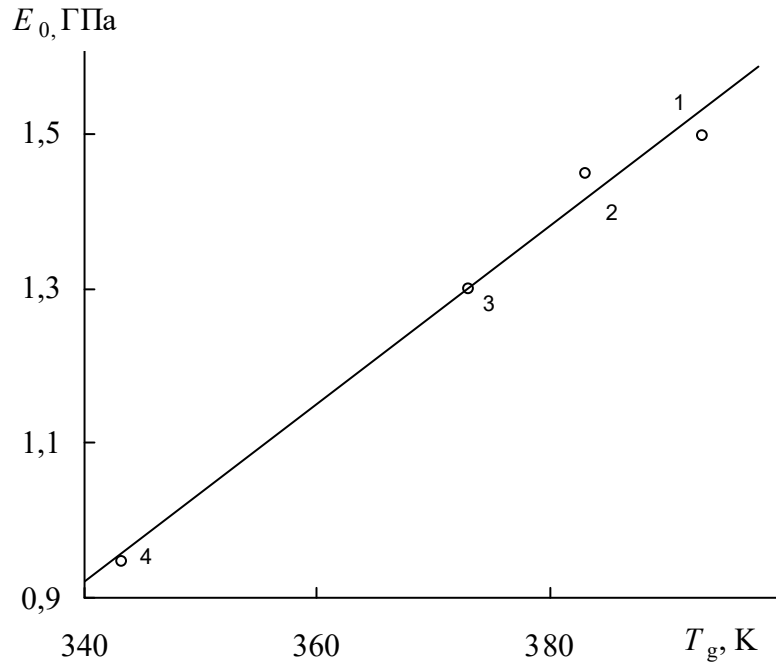


Рис.7.4. Корреляция между начальным модулем упругости и температурой стеклования пластифицированного полиметилметакрилата [154,155].

1 – полиметилметакрилат; 2, 3, 4 – полиметилметакрилат, пластифицированный диоктилфталатом (2 – 5, 3 – 10, 4 – 20 масс. %).

Таблица 7.2. Температура стеклования и модуль упругости щелочно-силикатных стекол [53,54]

Состав стекла. мол. %		f_g	μ	$E \cdot 10^{-10}$, Па	T_g , К	Δv_e , Å^3	Δv_η , Å^3	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$, К/Па	γ
R_2O	SiO_2								
Na ₂ O									
19.6	80.4	0.029	0.234	5.67	744	9.8	15.5	1.3	1.43
29.45	70.55	0.028	0.254	5.67	714.6	9.2	15.6	1.3	1.52
30.1	69.9	0.028	0.255	5.68	712.7	9.3	15.6	1.2	1.52
32.9	67.1	0.028	0.255	5.84	704.3	8.8	15.0	1.2	1.52
36.3	63.8	0.029	0.255	6.05	694.4	8.0	13.8	1.1	1.52
K ₂ O									
16.7	83.3	0.030	0.236	5.09	766	11.2	17.2	1.5	1.43
18.8	81.2	0.029	0.244	4.95	760	11.3	18.2	1.5	1.47
21.4	78.6	0.029	0.254	4.80	745	10.8	18.6	1.5	1.52
26.9	73.1	0.028	0.275	4.46	733	11.0	20.7	1.6	1.63
28.7	71.3	0.028	0.281	4.34	728	10.8	21.2	1.7	1.66
33.0	67.0	0.027	0.295	4.07	715	11.2	23.3	1.8	1.74

Таблица 7.3. Температура стеклования и модуль упругости германатных стекол [53,54]

Стекло	T_g , К	$E \cdot 10^{-10}$, Па	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$, К/Па
$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ Na_2O , мол.%			
5	729	5.04	1.45
20	793	6.72	1.18
25	755	6.19	1.22
30	716	5.53	1.29
$\text{PbO}-\text{GeO}_2$ PbO , мол.%			
10	728	5.05	1.44
20	723	5.51	1.31
30	709	5.63	1.26
40	682	5.32	1.28

Таблица 7.4. Температура стеклования и модуль упругости сульфатно-фосфатных стекол [156]

Стекло	f_g	μ	$E \cdot 10^{-10}$, Па	T_g , К	Δv_e , Å^3	Δv_η , Å^3	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$, К/Па	γ
NaPO_3	0.016	0.294	3.54	523	15.8	33.1	1.48	1.74
$\text{NaPO}_3-\text{ZnSO}_4$ ZnSO_4 , мол.%								
10	0.018	0.288	3.98	493	12.1	24.5	1.24	1.70
20	0.019	0.284	4.14	505	11.5	22.8	1.22	1.68
30	0.020	0.273	4.44	510	10.8	20.2	1.15	1.62
40	0.020	0.259	5.11	515	10.1	17.6	1.01	1.54
$\text{NaPO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ Li_2SO_4 , мол.%								
10	0.014	0.300	4.06	451	13.2	28.6	1.11	1.77
20	0.013	0.303	4.13	447	13.6	30.0	1.08	1.79
30	0.014	0.304	4.15	429	12.0	26.7	1.03	1.80
$\text{NaPO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$ Na_2SO_4 , мол.%								
10	0.016	0.299	3.66	496	14.1	30.5	1.36	1.77
20	0.016	0.292	3.48	493	15.3	31.7	1.42	1.72
30	0.015	0.288	3.47	490	16.6	33.6	1.41	1.70
$\text{NaPO}_3-\text{K}_2\text{SO}_4$ K_2SO_4 , мол.%								
10	0.013	0.316	3.31	444	15.8	37.6	1.34	1.88
20	0.014	0.316	3.29	453	15.0	35.8	1.38	1.88
30	0.014	0.313	3.28	473	16.0	37.4	1.44	1.86
$0.4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 0.6\text{ZnSO}_4$	0.011	0.320	2.74	425	21.1	51.5	1.55	1.90

Таблица 7.5. Температура стеклования и модуль упругости боратных стекол [53,54]

Стекло	T_g , К	$E \cdot 10^{-10}$, Па	$\frac{T_g}{E} \cdot 10^8$, К/Па
$K_2O-B_2O_3$ K_2O , мол.%			
0	578	1.73	3.34
2.5	583	2.11	2.76
8.5	623	2.75	2.27
13.0	658	3.03	2.17
22.8	711	3.38	2.10
27.5	723	4.02	1.80
33.5	706	4.19	1.68
$SiO_2-B_2O_3$ SiO_2 , мол.%			
10	543	2.11	2.57
20	560	2.31	2.42
30	564	2.44	2.31
40	581	2.36	2.46

Таблица 7.6. Начальный модуль упругости E_0 , температура стеклования T_g , предел текучести σ_y и параметры модели возбужденного состояния для ряда аморфных полимеров [154,155]

Полимер	E_0 , ГПа	T_g , К	σ_y , ГПа	$\frac{T_g}{E_0} \cdot 10^8$, К/Па	Δu_e , $\frac{o}{A^3}$	$\Delta \epsilon_e$, кДж/моль
Полиметилметакрилат	1.5	393	0.124	26	29	12.0
Полиметилметакрилат, пластифицированный 5 масс.% диоктилфталата	1.45	383	0.102	26	34	11.7
10	1.30	373	0.086	29	39	11.4
20	0.95	343	0.065	36	48	10.5
Сополимер метакрилат (ММА)-бутилметакрилат (ВМА) (80 – 20 мол.%)	1.80	363	0.119	20	28	11.1
(70 – 30)	1.75	353	0.107	20	30	10.8
(50 – 50)	1.20	333	0.085	27	36	10.2
Сополимер ММА- лаурилметакрилат (LMA)						
95 – 5	1.75	368	0.110	21	30	11.3
90 – 10	1.65	353	0.091	21	35	10.8
85 – 15	1.47	338	0.082	23	37	10.3
Сополимер ММА- октилметакрилат (ОМА)						
90 – 10	1.60	363	0.112	23	29	11.1
80 – 20	1.50	343	0.086	23	36	10.5
Полистирол	1.70	363	0.112	21	29	11.1

§ 7.3. Интерпретация природы отношения температуры размягчения и упругих модулей

§ 7.3.1. Отношение (kT_g/G) в валентно-конфигурационной теории вязкого течения

Из уравнения Эйринга для вязкости [140] свободная энергия активации текучести $\Delta F_\eta(T_g)$ при температуре стеклования выражается соотношением

$$\Delta F_\eta = kT_g \ln(\eta_g/\eta_0), \quad (7.4)$$

где η_g – вязкость при T_g , $\eta_0 \approx \text{const}$ – предэкспоненциальный множитель. У оксидных стекол $\eta_0 \approx \text{const} \approx 10^{-3}$ П.

В валентно-конфигурационной теории вязкого течения [157] величина $\Delta F_\eta(T_g)$ равна произведению мгновенного модуля сдвига G и объема частицы Δv_η , участвующей в вязком течении,

$$\Delta F_\eta = G\Delta v_\eta. \quad (7.5)$$

Из формул (7.4) и (7.5) получаем равенство

$$\frac{kT_g}{G} = \left[\ln\left(\frac{\eta_g}{\eta_0}\right) \right]^{-1} \Delta v_\eta. \quad (7.6)$$

Подставив $1/f_g$ из уравнения вязкости (1.20) [7]

$$\frac{1}{f_g} = \ln(\eta_g/\eta_0)$$

в равенство (7.6), приходим окончательно к соотношению

$$\frac{kT_g}{G} = f_g \Delta v_\eta, \quad (7.7)$$

которое устанавливает связь между температурой размягчения и модулем сдвига.

В этой формуле (7.7) величина $f_g \cong 1/C_1$, определенная по "универсальному" параметру C_1 уравнения Вильямса-Ландела-Ферри [23], оказывается практически постоянной величиной у стеклообразных систем одного класса (табл.7.1, 7.2) [7]

$$f_g \approx const. \quad (7.8)$$

Объем кинетической единицы Δv_η , преодолевающей барьер при вязком течении, у стекол одного класса оказывается также постоянной величиной (табл.7.2) [157]

$$\Delta v_\eta \approx const. \quad (7.9)$$

Для силикатных стекол объем Δv_η характеризует масштаб критического смещения мостикового атома кислорода в мостике Si-O-Si перед переключением мостиковой связи в направлении сдвигающего напряжения (рис.7.5). Для всего многообразия этих стекол значение Δv_η совпадает с объемом мостикового атома кислорода: $\Delta v_\eta \approx const \approx 14 \div 15 \text{ \AA}^3$ (табл.7.2). У халькогенидных стекол значения Δv_η оказываются примерно в 2 раза большими и соответствуют объему халькогена в мостиках As-S-As, As-Se-As и т.д. Таким образом, величина Δv_η в неорганических стеклах определяется объемом "шарнирного" мостикового атома (-O-, -S-, -Se- и т.д.).

В аморфных органических полимерах объем Δv_η близок к объему единичного соединительного звена цепной полимерной макромолекулы [157].

Согласно равенствам (7.7), (7.8) для стеклообразных систем одного класса должна наблюдаться линейная корреляция между T_g и G (рис.7.2): $T_g/G \approx const.$

Из соотношений (7.5) и (7.7) следует, что температура стеклования пропорциональна свободной энергии активации вязкого течения при этой

температуре $\Delta F_{\eta}(T_g)$, характеризующей межатомное (межмолекулярное) взаимодействие (табл.7.1, 7.2),

$$\frac{kT_g}{\Delta F_{\eta}} \approx f_g \approx const \approx 0.02 \div 0.03 .$$

Это означает, что жидкость переходит в стекло, когда средняя энергия теплового движения kT_g уменьшается до 2÷3 % от $\Delta F_{\eta}(T_g)$.

§ 7.3.2. Отношения (kT_g/G) и (kT_g/B) в модели делокализованных атомов

Элементарный флуктуационный объем Δv_e , необходимый для делокализации атома, определяется по формуле [7]

$$\Delta v_e = \frac{kT_g}{f_g B}, \quad (7.10)$$

где $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$, B – изотермический модуль объемного сжатия.

Из равенства (7.10) вытекает выражение для отношения kT_g/B

$$\frac{kT_g}{B} = f_g \Delta v_e, \quad (7.11)$$

что аналогично соотношению (7.7). Из сравнения выражений (7.7) и (7.11) видно, что элементарный объем делокализации атома Δv_e фактически пропорционален объему частицы Δv_{η} , преодолевающей барьер при вязком течении,

$$\Delta v_e = \left(\frac{G}{B} \right) \Delta v_{\eta}, \quad (7.12)$$

где отношение упругих модулей G/B слабо зависит от природы стекол. В частности, у сульфатно-фосфатных стекол ($\mu \approx 0.270 \div 0.300$, табл.7.4) имеем

$$\frac{G}{B} = \frac{3}{2} \left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right) \approx const \approx 0.5 .$$

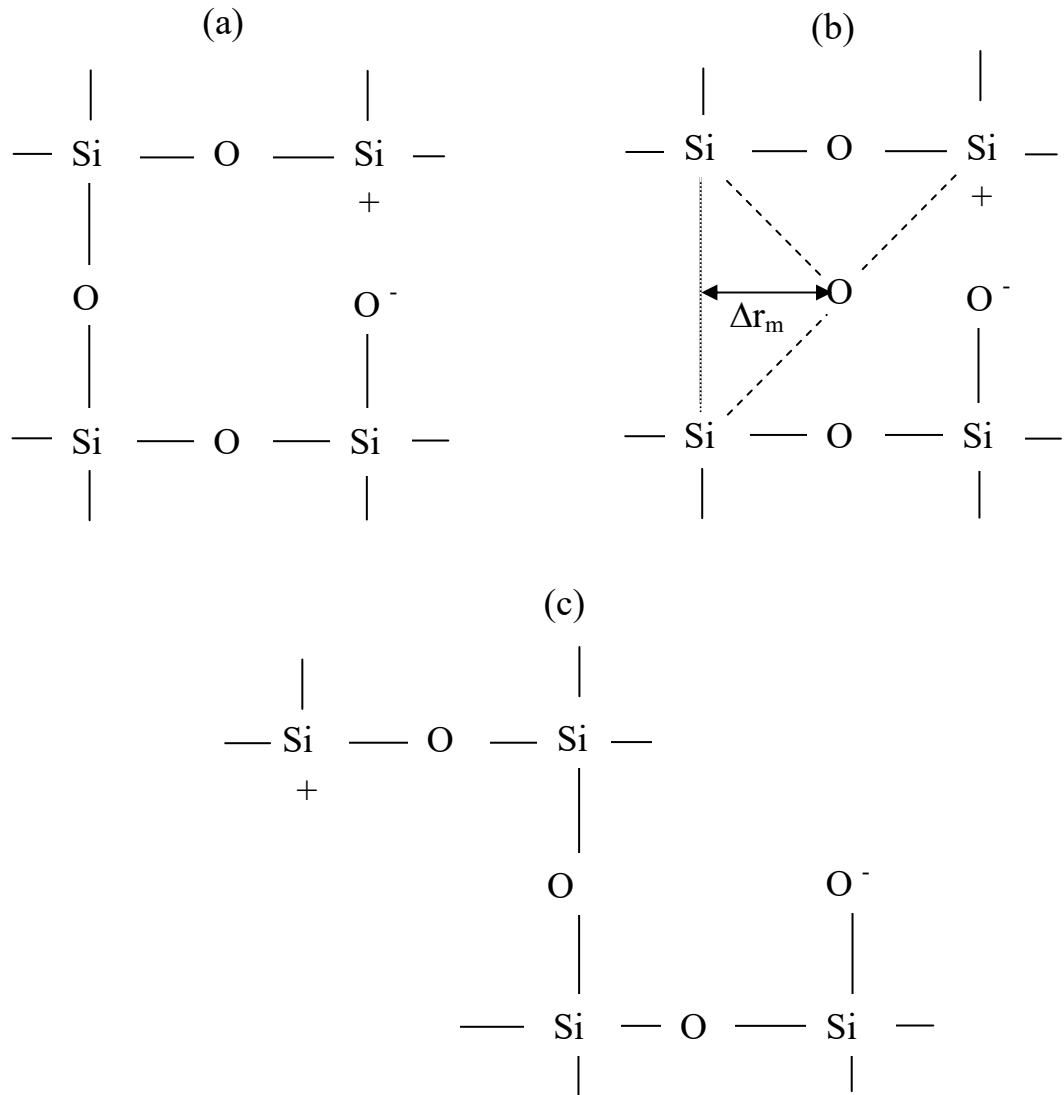


Рис.7.5. Схема переключения мостиковой связи Si-O-Si в силикатных стеклах [34]. Δr_m – предельное смещение (делокализация) мостикового атома кислорода, необходимое для переключения валентной связи.

Следовательно, так же, как и Δv_{η} , величина Δv_e является постоянной величиной (табл.7.1, 7.2): $\Delta v_e \approx \text{const}$.

Величину Δv_e можно рассчитать по соотношению [12]

$$\Delta v_e \cong 0.66 \cdot \frac{kT_g}{\sigma_y}, \quad (7.13)$$

где k – постоянная Больцмана, σ_y – предел текучести – механическое напряжение, выше которого наблюдается пластическая деформация стекол. Расчет приводит также к выводу, что $\Delta v_e \approx \text{const}$.

Рассмотрим отношение kT_g к модулю упругости при одноосной деформации E .

Постоянство отношения kT_g/E является следствием критерия размягчения стекла [158 (см. главу 4)]

$$\frac{3kT_g}{\Delta H_e} \approx \text{const} \approx 1. \quad (7.14)$$

Энтальпия делокализации атома $\Delta H_e = (\Delta \varepsilon_e + p \Delta v_e)$ при нормальном внешнем давлении $p = 1$ атм совпадает с энергией делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$

$$\Delta H_e \approx \Delta \varepsilon_e = p_i \Delta v_e. \quad (7.15)$$

Максимальное внутреннее давление p_i пропорционально модулю упругости [161]

$$p_i = \left(\frac{1}{6\gamma} \right) E, \quad (7.16)$$

где параметр Грюнайзена у стекол одного структурного типа слабо зависит от их природы $\gamma \approx \text{const}$ (табл.7.2).

Подставив (7.16) в (7.15), а затем и (7.15) в критерий размягчения (7.14), приходим к соотношению

$$\frac{kT_g}{E} = \left(\frac{1}{18\gamma} \right) \Delta v_e \approx \text{const}, \quad (7.17)$$

где $\gamma \approx \text{const}$ и $\Delta v_e \approx \text{const}$.

§ 7.4. Обсуждение результатов

§ 7.4.1. Отношение (kT_g/E) и критерий размягчения стекла

Из установленных выше соотношений для отношений (T_g/G) , (T_g/B) и (T_g/E) следует основное заключение о том, что отношения температуры размягчения к упругим модулям определяются предельной деформацией межатомной (межмолекулярной) связи Δr_m , характеризующей переход структуры стекол из упругого в вязкотекучее состояние.

Такое заключение находится в согласии с установленным в главе 4 критерием размягчения стекла, основанным на аналогии с правилом плавления Линдемана [158-160].

В самом деле, разделив обе части равенства (3.11)

$$\langle \Delta r_m^2 \rangle = \frac{kT_g}{Er_0},$$

на r_0^2 , приходим к результату, что отношение (T_g/E) тесно связано с критерием размягчения δ_g

$$\frac{T_g}{E} = \left(\frac{r_0^3}{k} \right) \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)_{T=T_g}, \quad (7.18)$$

т.е. определяется главным образом квадратом относительной предельной деформации [ибо $r_0^3 \approx \text{const}$ (атомный объем)], характеризующей переход стекло – жидкость: $\delta_g = \left(\langle \Delta r_m^2 \rangle / r_0^2 \right)_{T=T_g} \approx \text{const}$ (гл. 4).

§ 7.5. Отношение T_g/E как мера классификации стекол

Как видно из табл.7.1-7.6, отношение температуры размягчения (температуры стеклования) и модуля упругости для стекол одного класса оказывается практически постоянной величиной

$$\frac{T_g}{E} \approx \text{const}$$

и определяется предельной упругой деформацией межатомной (межмолекулярной) связи, характеризующей переход микрообласти структуры стекол из упругого в вязкотекучее состояние.

У линейных аморфных органических полимеров с линейной цепочечной структурой из межмолекулярных связей данное отношение составляет (табл.7.1)

$$\frac{T_g}{E} \approx 7 \text{ К/Па},$$

а у силикатных, германатных и других неорганических стекол с сеточной структурой из химических валентных связей (табл.7.2-7.4)

$$\frac{T_g}{E} \approx 1.5 \text{ К/Па}.$$

Боратные стекла с линейно-разветвленной структурой по значениям отношения (T_g/E) занимают промежуточное положение между предыдущими двумя классами стекол (табл.7.5)

$$\frac{T_g}{E} \approx 2 \div 3 \text{ К/Па}.$$

Поскольку у подавляющего большинства стекол значения T_g и E , как правило, известны и сравнительно легко измеряются, отношение (T_g/E), на наш взгляд, может быть использовано на практике в качестве меры классификации стеклообразных твердых тел.

Заключение к главе 7

Из существующих экспериментальных данных следует линейная корреляция между температурой размягчения (температурой стеклования) и модулями упругости стеклообразных систем одного класса.

Отношение T_g/E определяется главным образом предельной упругой деформацией связи, соответствующей максимуму силы взаимодействия между атомами. Величина T_g/E (или T_g/G) определяется предельной деформацией, характеризующей переход микрообласти структуры из упругого в вязкотекучее состояние. Отношение (T_g/E) у стекол одного класса практически постоянно и оно может быть использовано в качестве меры классификации стеклообразных систем.

Глава 8. Параметр Грюнайзена и упругие свойства стеклообразных и кристаллических тел

В данной главе вводится эффективный (характерный) модуль упругости твердых тел, который может оказаться полезным при анализе ангармонизма колебаний решетки деформируемых тел.

Установлена линейная корреляция между параметром Грюнайзена и долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования. Величина f_g является параметром модели делокализованных атомов, поэтому указанная корреляция объясняется в рамках данной модели.

Обсуждается природа взаимосвязи между гармоническими и ангармоническими свойствами твердых тел, в частности, между коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена. Наличие корреляции между этими линейной и нелинейной величинами объясняется с помощью модели Пинеда и других подходов [167-177].

§ 8.1. Параметр Грюнайзена и модель делокализованных атомов

Параметр Грюнайзена входит в уравнение состояния твердого тела и характеризует ангармонизм колебаний решетки и нелинейность силы межатомного взаимодействия. Он определяется следующим соотношением [178,179]

$$\gamma_D = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} = -\frac{V}{\omega} \left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right), \quad (8.1)$$

где ω - частота колебаний решетки.

Обычно γ_D определяется по уравнению Грюнайзена

$$\gamma_D = \frac{\beta BV}{C_V}, \quad (8.2)$$

где β - коэффициент объемного теплового расширения, B - изотермический модуль объемного сжатия, V - молярный объем, C_V - молярная теплоемкость.

Используя теорию упругости, молекулярную акустику и термодинамику, Леонтьеву удалось получить новое соотношение для параметра Грюнайзена [180]:

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{\rho \bar{v}_k^2} \right), \quad (8.3)$$

где B_A – адиабатический модуль объемного сжатия, ρ - плотность, \bar{v}_k - среднеквадратичная скорость звука

$$\bar{v}_k^2 = \frac{v_l^2 + 2v_s^2}{3}. \quad (8.4)$$

Здесь v_l и v_s – продольная и поперечная скорость звука.

Нелинейность силы межатомного взаимодействия играет важную роль не только в агармонических тепловых свойствах типа теплового расширения и теплопроводности, но и в таких механических свойствах как пластическая деформация и разрушение твердых тел [179,181-186]. Пластическая деформация твердых тел ε_y оказывается обратно пропорциональной параметру Грюнайзена [179,181]; например, для стекол предложено следующее соотношение [183]

$$\varepsilon_y = \frac{\ln(1/f_g)}{9} \frac{1}{\gamma_D},$$

Данное соотношение находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [183].

§ 8.2. Сравнение уравнений Леонтьева и Грюнайзена

На рис.8.1 сопоставляются результаты расчета γ_D по уравнениям Грюнайзена (8.2) и Леонтьева (8.3) для ряда кристаллов [162,184,185]. Видно, что наблюдается согласие между этими соотношениями (табл.8.1).

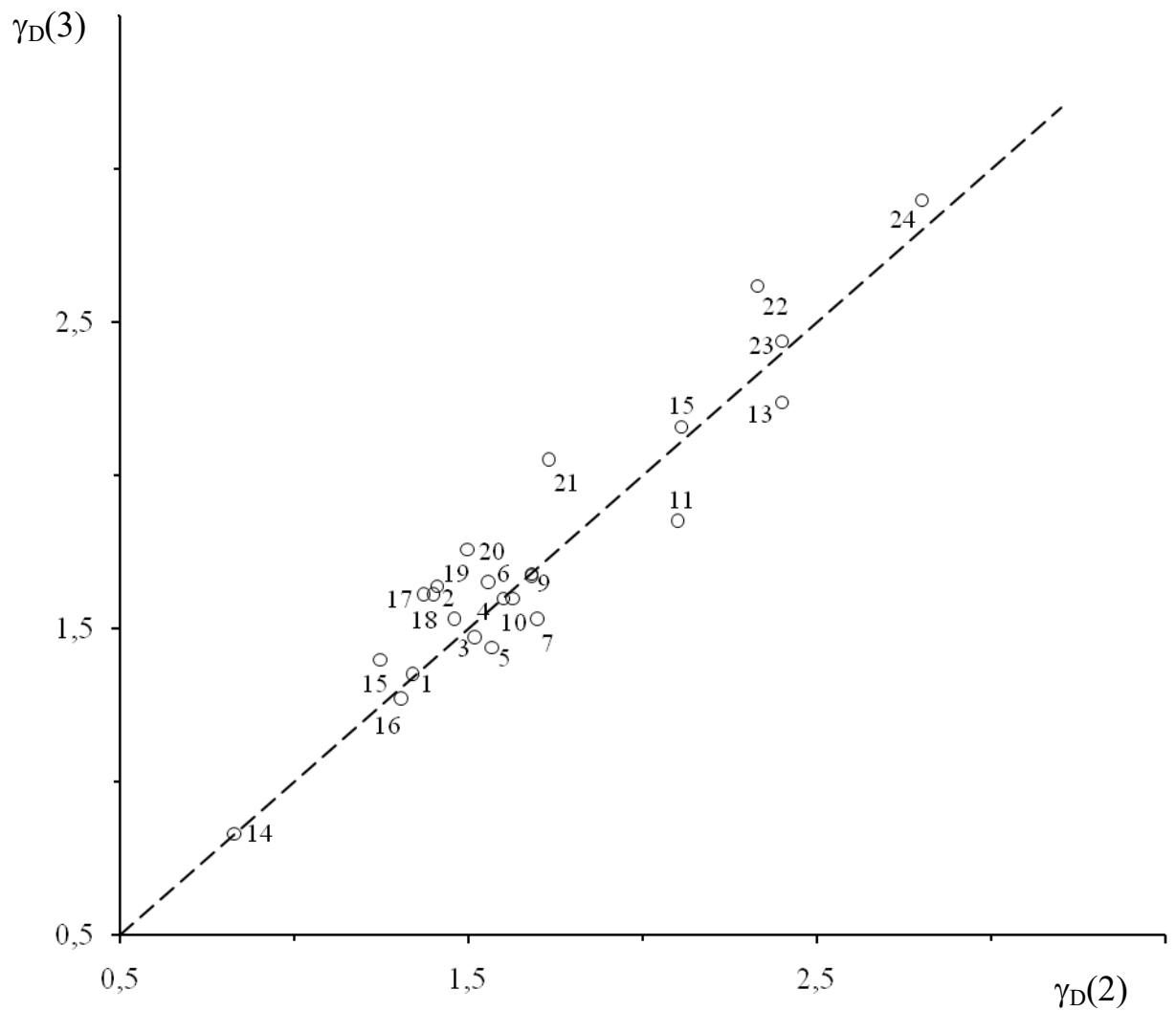


Рис. 8.1. Сравнение значений параметра Грюнайзена, рассчитанных по уравнению Грюнайзена γ_D (8.2) и по формуле Леонтьева γ_D (8.3), для различных кристаллов. Номера точек соответствуют номерам твердых тел в табл.8.1.

Таблица 8.1. Сопоставление результатов расчета параметра Грюнайзена γ_D по уравнениям (8.2), (8.3) и (8.7) (использованы данные [162,185]).

№	Элементы и соединения	μ	γ_D		
			Грюнайзен (8.2)	Леонтьев (8.3)	Беломестных – Теслева (8.7)
1	LiF	0.214	1.34	1.35	1.34
2	NaCl	0.243	1.46	1.53	1.47
3	LiCl	0.245	1.52	1.47	1.48
4	KCl	0.259	1.60	1.60	1.54
5	NaF	0.234	1.57	1.44	1.43
6	NaBr	0.270	1.56	1.65	1.60
7	LiBr	0.256	1.70	1.53	1.53
8	KBr	0.283	1.68	1.67	1.67
9	Fe	0.292	1.68	1.68	1.72
10	KI	0.265	1.63	1.60	1.57
11	Co	0.357	2.10	1.85	2.19
12	Al	0.340	2.11	2.16	2.05
13	Ag	0.379	2.40	2.24	2.40
14	Be	0.034	0.83	0.83	0.82
15	Y	0.245	1.25	1.40	1.48
16	NaNO ₃	0.257	1.31	1.27	1.53
17	NaClO ₃	0.270	1.37	1.61	1.60
18	Th	0.254	1.40	1.61	1.52
19	Mg	0.270	1.41	1.64	1.60
20	RbBr	0.267	1.50	1.76	1.59
21	Ta	0.337	1.73	2.05	2.03
22	AgBr	0.396	2.33	2.65	2.58
23	Pd	0.374	2.40	2.44	2.35
24	Au	0.420	2.80	2.90	2.88

§ 8.3. О природе связи между линейными и нелинейными характеристиками твердых тел

Формула Леонтьева (8.3) устанавливает однозначную связь между ангармонической величиной как параметр Грюнайзена и линейными гармоническими характеристиками – модулем упругости и скоростями распространения упругих волн. Наряду с соотношением Леонтьева известны другие подобные корреляции (см. [162, 185-188]), в частности, правило Баркера [187].

Конторова [189-191] объясняет данное явление наличием определенной взаимосвязи между гармоническим и ангармоническим коэффициентами разложения в ряд энергии решетки по деформации и зависимостью линейных и нелинейных свойств от этих коэффициентов. Кратко остановимся на этом подходе.

В рамках одномерной модели твердого тела потенциальная энергия $U(x)$ межатомного взаимодействия двух смежных частиц приближенно записывается в виде [189]

$$U \cong \frac{ax^2}{2} - \frac{bx^3}{3},$$

где a – гармонический, b – ангармонический коэффициенты в разложении $U(x)$ в ряд Тейлора по смещениям частиц $x=(r-r_0)$

$$a = \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0}, \quad b = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=r_0}.$$

Конторова [189] использует в этих производных зависимость $U(r)$ из уравнения Ми

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n},$$

и получает следующую связь между указанными коэффициентами

$$b = \left(\frac{m+n+3}{2r_0} \right) a.$$

Таким образом, исходя из простейшей модели твердого тела, Конторова [189-191] на качественном уровне объясняет некоторые наблюдаемые закономерности, в частности, корреляции между теплопроводностью, коэффициентом теплового расширения и рядом механических характеристик твердых тел (модулем упругости, микротвердостью). Эти свойства выражаются через коэффициенты a и b .

В качестве примера ниже остановимся на обсуждении взаимосвязи между коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена.

§ 8.4. Ангармонизм колебаний решетки и коэффициент Пуассона

Если преобразуем формулу Леонтьева (8.3)

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{\rho v_S^2} \right) \frac{v_S^2}{v_K^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{B_A}{G} \right) \frac{3}{(v_L/v_S)^2 + 2}$$

и используем соотношения теории упругости [192]

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right), \quad (8.5)$$

$$\left(\frac{v_L}{v_S} \right)^2 = \left(\frac{2 - 2\mu}{1 - 2\mu} \right), \quad (8.6)$$

то в приближении $B_A \approx B$ придем к формуле Беломестных–Теслевой [162]

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (8.7)$$

это соотношение было получено авторами [162] из иных исходных посылок (G – модуль сдвига, μ - коэффициент Пуассона) без привлечения уравнения Леонтьева.

Как видно из табл.8.1, формула (8.7) находится в удовлетворительном согласии с уравнением Грюнайзена (8.2).

С целью детальной проверки соответствия этой формулы уравнению Грюнайзена мы построили график зависимости γ_D от функции коэффициента Пуассона $(3/2)(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для различных кристаллов (рис.8.2). Сплошной линией на нем представлена теоретическая зависимость $\gamma_D(\mu)$ в соответствии с зависимостью (8.7).

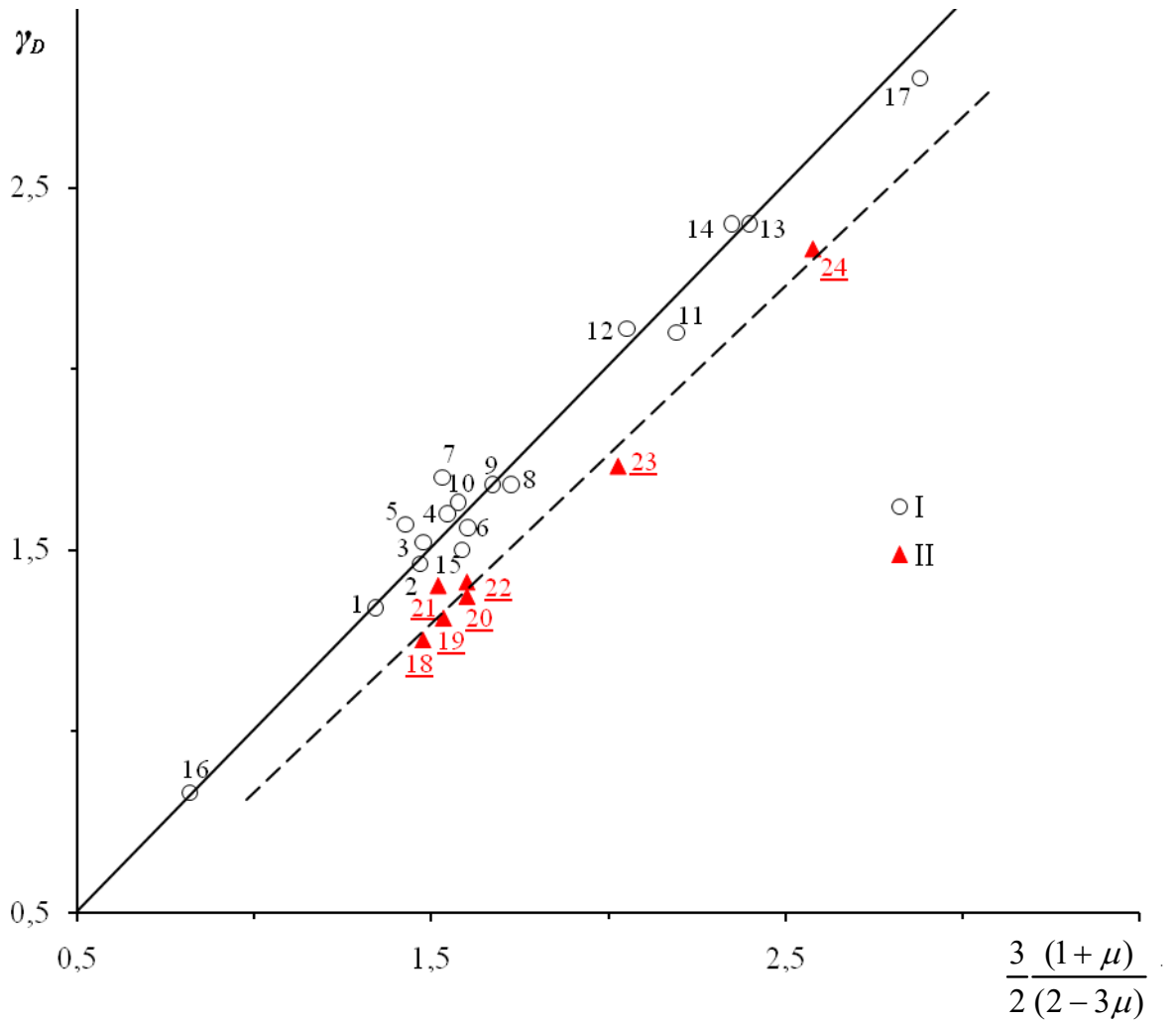


Рис. 8.2. Зависимость параметра Грюнайзена γ_D от $\frac{3}{2} \frac{(1+\mu)}{(2-3\mu)}$ для различных кристаллов. Используются данные [162,185].

Группа I: 1- LiF, 2- NaCl, 3- LiCl, 4- KCl, 5- NaF, 6- NaBr, 7- LiBr, 8- KBr, 9- Fe, 10- KI, 11- Co, 12- Al, 13- Ag, 14- Pd, 15- RbBr, 16- Be, 17- Au; Группа II: 18- Y, 19- NaNO₃, 20- NaClO₃, 21- Th, 22- Mg, 23- Ta, 24- AgBr.

На этот график – прямую ложатся экспериментальные данные в основном щелочногалоидных кристаллов с решеткой типа ионного кубического кристалла NaCl, которые характеризуются преимущественно квазиизотропной структурой и центральными силами взаимодействия частиц (группа тел I). Данные для второй группы кристаллов располагаются на пунктирной прямой, проходящей несколько ниже теоретической прямой.

С помощью формулы Леонтьева (8.3) для различных стекол были рассчитаны параметры Грюнайзена и построены аналогичные графики в соответствии с соотношением (8.7). Установлено, что все исследованные стекла хорошо описываются данным выражением. В качестве примера на рис.8.3 приводится рассматриваемая зависимость для натриево-алюмосиликатных стекол (табл.8.2) [193].

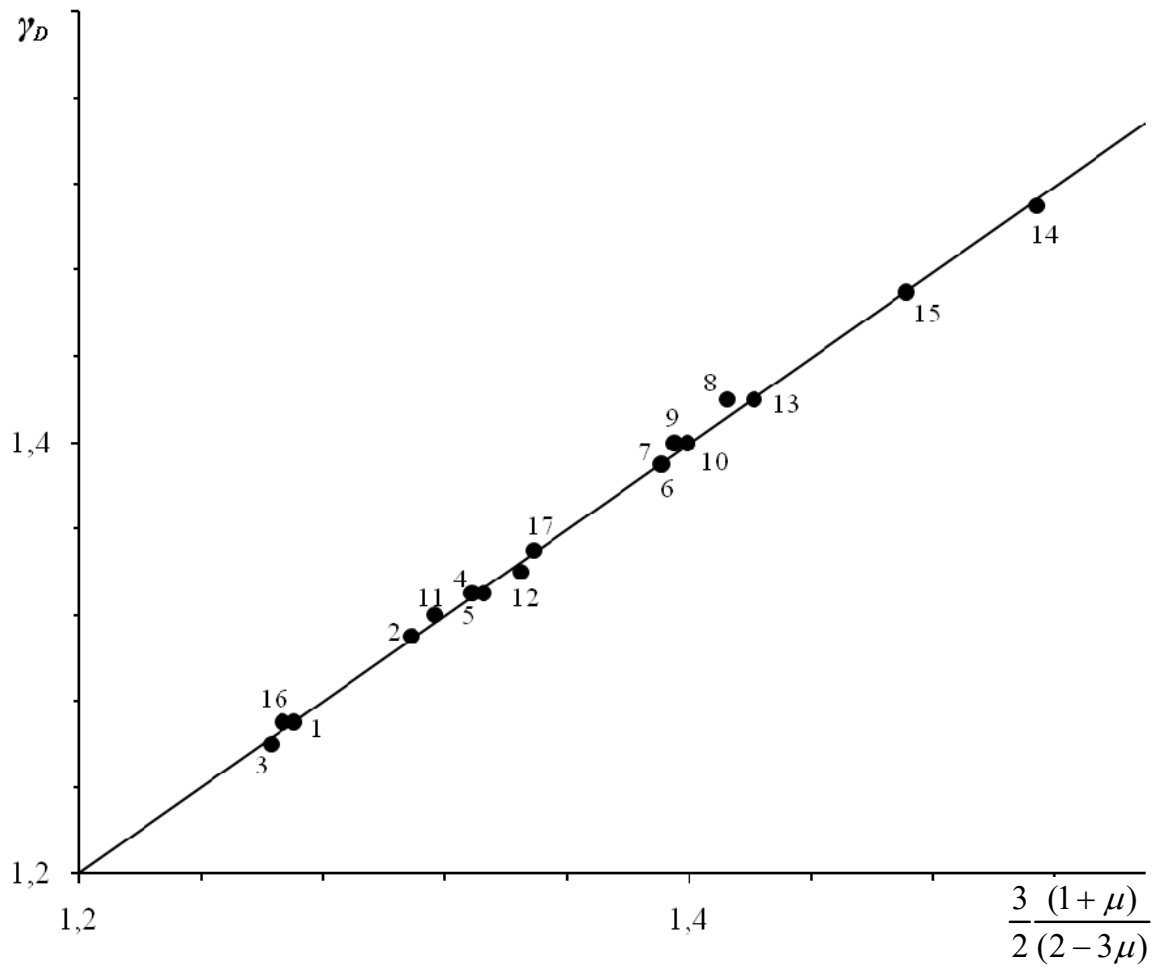


Рис. 8.3. Зависимость параметра Грюнайзена γ_D от $\frac{3}{2} \frac{(1+\mu)}{(2-3\mu)}$ для натриевоалюмосиликатных стекол. Использованы данные [193].
 Номера точек соответствуют номерам стекол в табл.8.2.

Таблица 8.2. Эффективный модуль упругости и параметр Грюнайзена натриевоалюмосиликатных стекол (использованы данные [193]).

№	Состав по синтезу, мол. %			$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	ν_L , м/с	ν_S , м/с	$B \cdot 10^{-8}$, Па	μ	γ_D	$K \cdot 10^{-8}$, Па
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
1	15	0	85	2.339	5430	3340	342	0.196	1.28	404
2	15	5	80	2.358	5570	3390	370	0.206	1.31	425
3	15	10	75	2.410	5697	3510	386	0.194	1.26	459
4	15	15	70	2.465	5737	3469	416	0.212	1.34	468
5	15	20	65	2.428	5850	3540	425	0.211	1.34	480
6	15	25	60	2.472	6000	3568	470	0.226	1.40	506
7	25	0	75	2.439	5280	3140	359	0.226	1.40	387
8	25	5	70	2.455	5480	3240	394	0.231	1.41	418
9	25	10	65	2.461	5610	3330	411	0.228	1.40	440
10	25	15	60	2.480	5640	3350	418	0.227	1.39	449
11	25	20	55	2.470	5680	3450	405	0.208	1.32	462
12	25	25	50	2.499	5790	3490	432	0.215	1.35	482
13	25	30	45	2.519	6026	3556	490	0.233	1.43	517
14	35	0	65	2.497	5340	3070	398	0.253	1.52	394
15	30	5	65	2.486	5500	3200	413	0.244	1.47	420
16	20	15	65	2.450	5670	3490	390	0.195	1.28	461
17	17.5	17.5	65	2.447	5746	3458	418	0.216	1.35	464

§ 8.5. Параметр Грюнайзена и скорости распространения акустических волн

Для изотропных тел коэффициент Пуассона (коэффициент поперечной деформации) является однозначной функцией отношения скоростей распространения продольной и поперечной звуковых волн [192], поэтому естественно ожидать определенной взаимосвязи между параметром Грюнайзена и отношением этих скоростей v_L/v_S [185].

В самом деле, на основе экспериментальных данных [162,185] для ряда кристаллов была обнаружена линейная зависимость между этими величинами [169]

$$\gamma_D = C_3 \left(\frac{v_L}{v_S} \right) - C_4, \quad (8.8)$$

где γ_D вычислен по уравнению Грюнайзена (8.2), C_3 и C_4 – эмпирические постоянные. По отношению к данной зависимости (8.8) исследованные кристаллы [162,185] делятся на две группы [169]: экспериментальные данные на графиках зависимости γ_D от v_L/v_S выражаются двумя прямыми с разными наклонами.

Были использованы данные из работ [193-195]. Как видно (рис.8.4), зависимость γ_D от (v_L/v_S) оказывается линейной. В отличие от кристаллов [169] для всех рассмотренных групп стекол экспериментальные точки ложатся на одну прямую (рис.8.4).

У кристаллических твердых тел одного класса выражение (8.8) принимает вид

$$\gamma_D = C \left(\frac{v_L - v_S}{v_S} \right),$$

ибо $C \approx \text{const} \approx C_3 \approx C_4$ (рис.8.5).

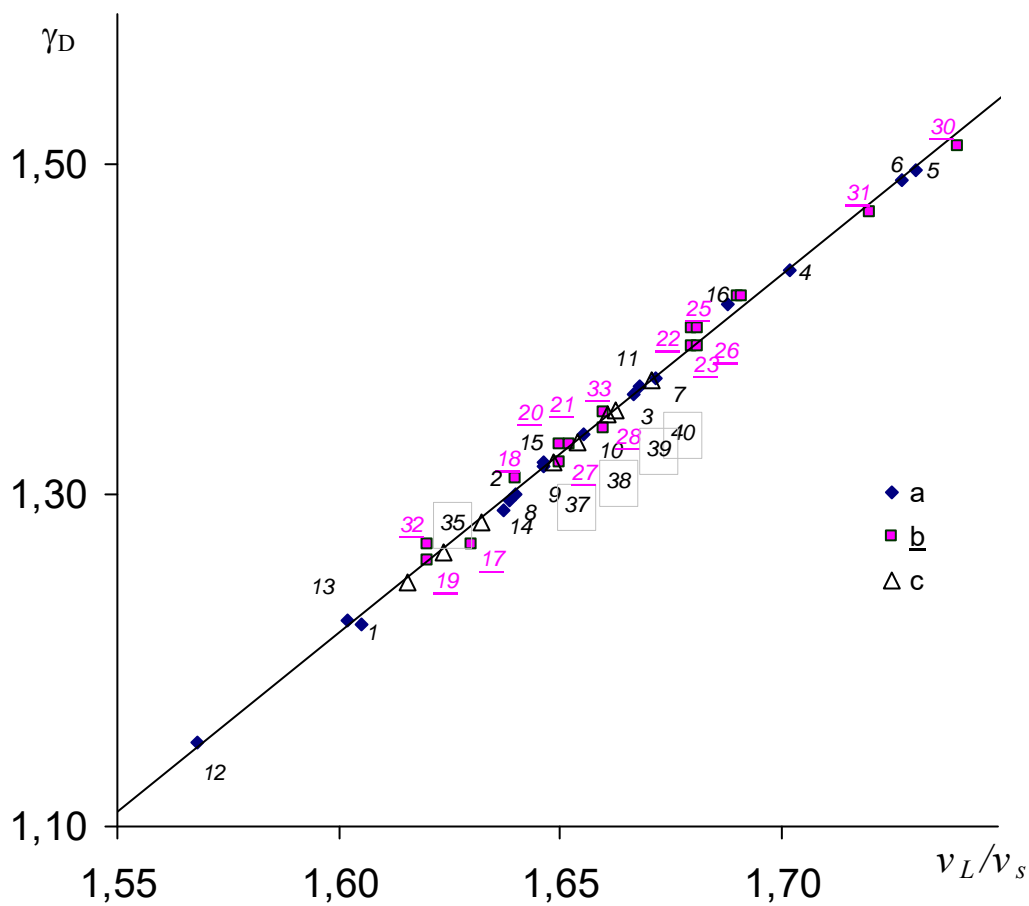


Рис. 8.4. Корреляция между γ_D и (v_L/v_s) для ряда стеклообразных систем.

а – стекла $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, содержание SiO_2 , Na_2O и Li_2O , мол. %: 1- 85/15/0, 2- 80/20/0, 3- 75/25/0, 4- 70/30/0, 5- 67/33/0, 6- 65/35/0, 7- 67/0/33, 8- 75/5/20, 9- 75/10/15, 10- 75/15/10, 11- 75/20/5; 12- SiO_2 ; $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, содержание Li_2O , мол. %: 13- 16, 14- 26, 15- 32, 16- 40 [195].

б – натриевоалюмосиликатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, номера точек соответствуют номерам стекол в табл.2 [193].

с – стекла $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, содержание Li_2O , Al_2O_3 и SiO_2 , мол. %: 34- 15/4/81, 35- 15/6/79, 36- 15/8/77, 37- 15/10/75, 38- 15/12/73, 39- 15/15/70, 40- 15/16/69, 41- 15/18/67, 42- 15/22/63, 43- 33/2/65, 44- 31/4/65, 45- 29/6/65, 46- 27/8/65, 47- 25/10/65, 48- 23/12/65, 49- 21/14/65, 50- 19/16/65, 51- 17,5/17,5/65, 52- 17/18/65, 53- 15/20/65, 54- 13/22/65, 55- 20/20/60, 56- 19/20/61, 57- 17/20/63, 58- 13/20/67, 59- 11/20/69 [194]. Точки 41-59 ложатся на прямую. Они не нанесены на график из-за загромождения точек.

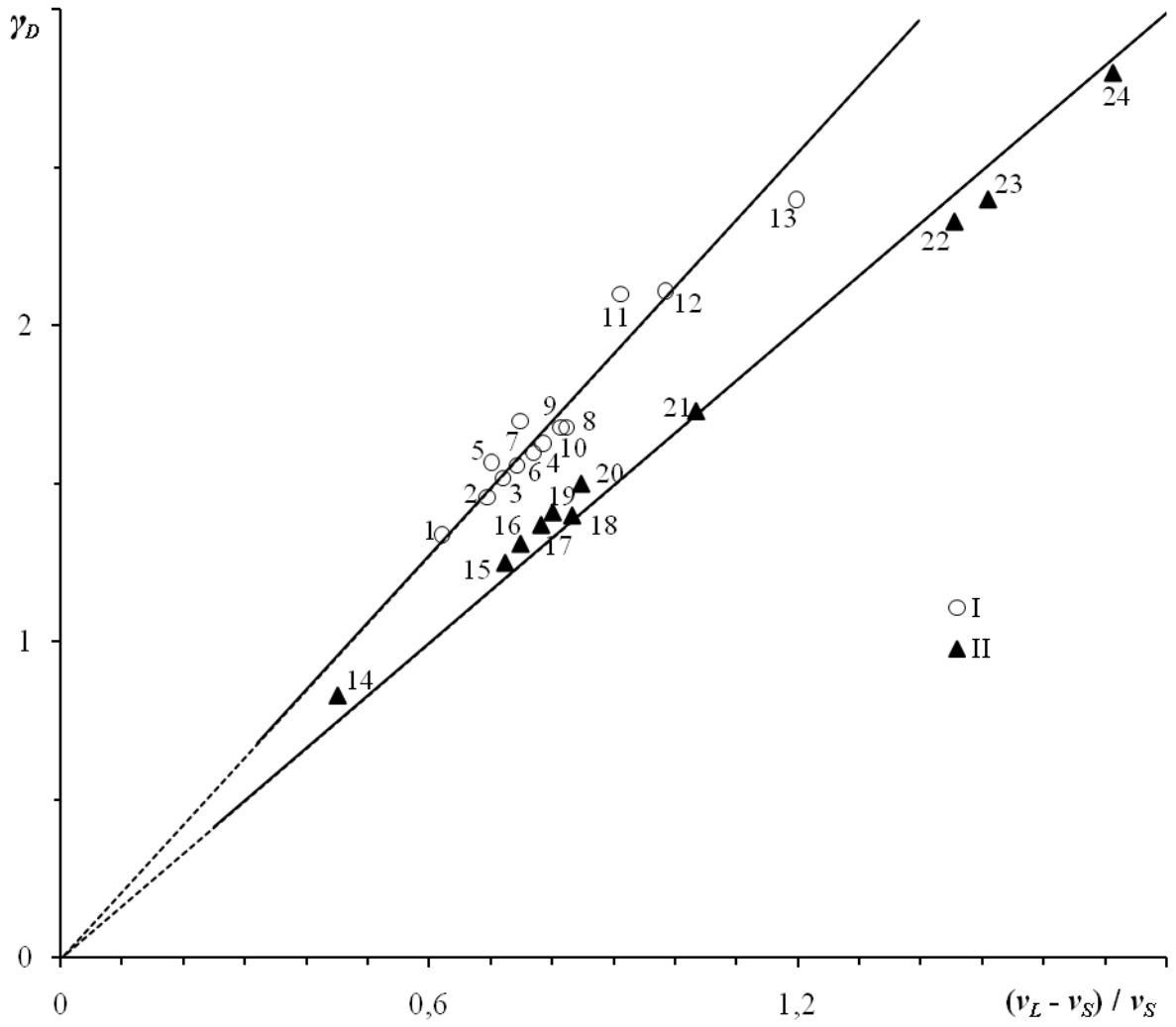


Рис. 8.5. Зависимость γ_D от $(v_L - v_S) / v_S$ для кристаллов.

Группа I: 1- LiF, 2- NaCl, 3- LiCl, 4- KCl, 5- NaF, 6- NaBr, 7- LiBr, 8- KBr, 9- Fe, 10- KI, 11- Co, 12- Al, 13- Ag, 14- Be; Группа II: 15- Y, 16- NaNO₃, 17- NaClO₃, 18- Th, 19- Mg, 20- RbBr, 21- Ta, 22- AgBr, 23- Pd, 24- Au [185].

§ 8.6. Эффективный модуль упругости

Рассмотрим формулу среднеквадратичной скорости звука $\overline{v_k}$ [180,196]

$$\overline{v_k} = \left(\frac{C_{11} + 2C_{44}}{3\rho} \right)^{1/2},$$

где C_{11} и C_{44} – упругие постоянные второго порядка. Это соотношение представим в виде

$$\rho \overline{v_k}^2 = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3}, \quad (8.9)$$

и сравним его с формулой модуля объемного сжатия

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

При выполнении условия Коши $C_{12}=C_{44}$ произведение $\rho \overline{v_k}^2$ совпадает с модулем объемного сжатия $\rho \overline{v_k}^2 = B$. Во всех других случаях произведение $\rho \overline{v_k}^2$ отлично от B . Обозначим его через K

$$K = \rho \overline{v_k}^2. \quad (8.10)$$

Сравнение уравнений (8.3) и (8.7) с учетом обозначения (8.10) приводит к равенству, согласно которому отношение B/K является однозначной функцией коэффициента Пуассона,

$$\frac{B}{K} = \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu}. \quad (8.11)$$

Возникает вопрос, не является ли данное равенство (8.11) тождеством, поскольку оно получено из сравнения уравнений, одно из которых (8.7) является следствием другого (8.3). При выводе формулы (8.7) из уравнения Леонтьева (8.3) использованы независимые от них соотношения (8.5) и (8.6). Поэтому считаем, что эти два уравнения не есть одно и то же выражение и равенство (8.11) не является тождеством.

Об этом свидетельствует также другой способ вывода равенства (8.11). Действительно, если подставим $(v_L/v_S)^2$ из известной формулы теории упругости (8.6) в соотношение среднеквадратичной скорости (8.4), а затем и (8.4) в выражение (8.10) с учетом $G = \rho v_S^2$ и B/G из (5), получим указанное равенство (8.11) без привлечения уравнений (8.3) и (8.7).

И для кристаллов (рис. 8.6), и для стекол (рис. 8.7, 8.8) зависимость отношения B/K от $(1+\mu)/(2-3\mu)$ является линейной. Для кристаллических твердых тел использованы данные Андерсона [184], а для стекол – данные [193,197]. Как и следовало ожидать, для исследованных нами аморфных органических полимеров (табл.2.2) удовлетворительно выполняется зависимость (8.11) (рис.8.9).

Таким образом, величина $K = \rho \overline{v_k^2}$ обладает общими признаками, характерными для упругих модулей. Поэтому на основе полученных выше результатов предлагаем ее назвать эффективным или характерным модулем упругости.

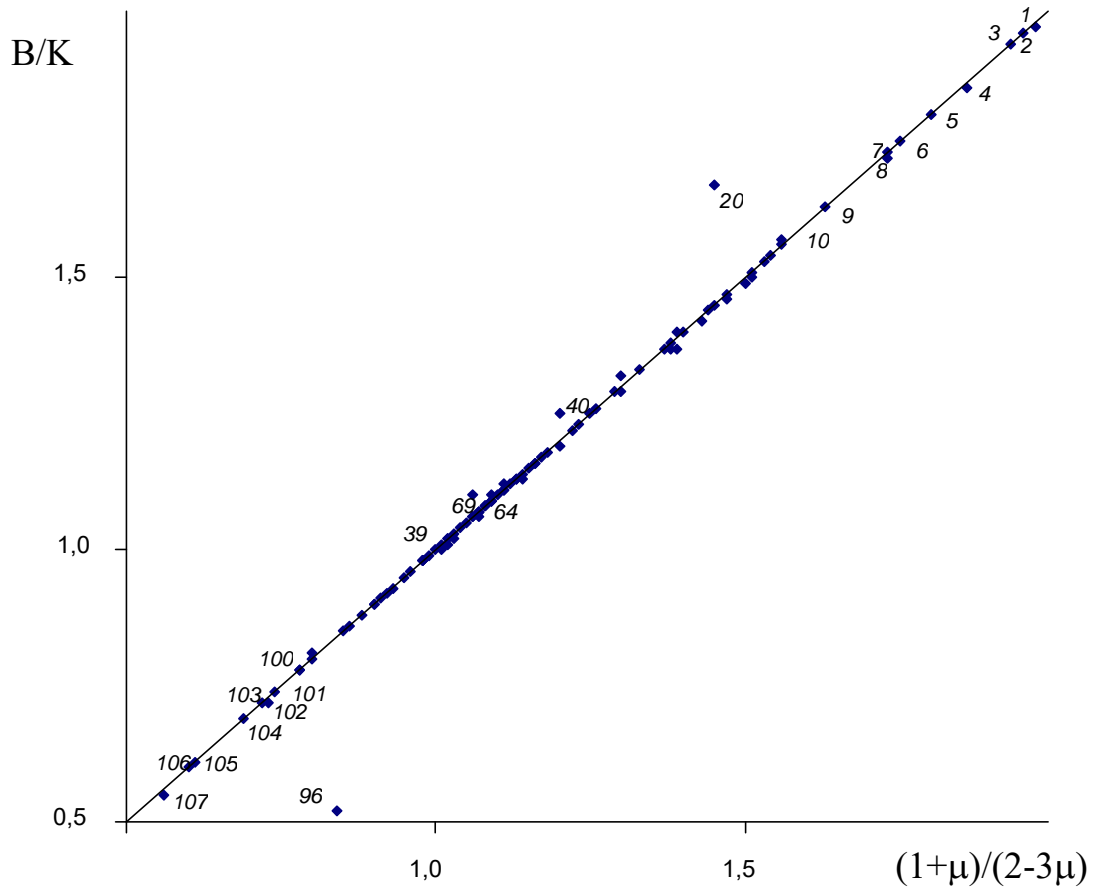


Рис. 8.6. Зависимость отношения (V/K) от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$ для кристаллических твердых тел. Использованы данные [184]. 1- In, 2- SrSO_4 , 3- Au, 4- AgCl , 5- NaA тартрат, 6- AgBr , 7- Na тартрат, 8- сегнетовая соль, 9- Pd, 10- CdS , 20- ZnO , 39- CsBr , 40- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 69- NaBr , 96- Sr дигидрат, 100- HIO_3 , 101- турмалин, 102- $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 103- Fe_2O_3 , 104- ZrSiO_4 , 105- SiO_2 , 106- алмаз, 107- Be. Практически для всех 107 кристаллов [184] данные ложатся на одну прямую.

Одна из его особенностей заключается в том, что он является функцией параметра Грюнайзена γ_D

$$K = \left(\frac{3}{2\gamma_D} \right) B_A. \quad (8.12)$$

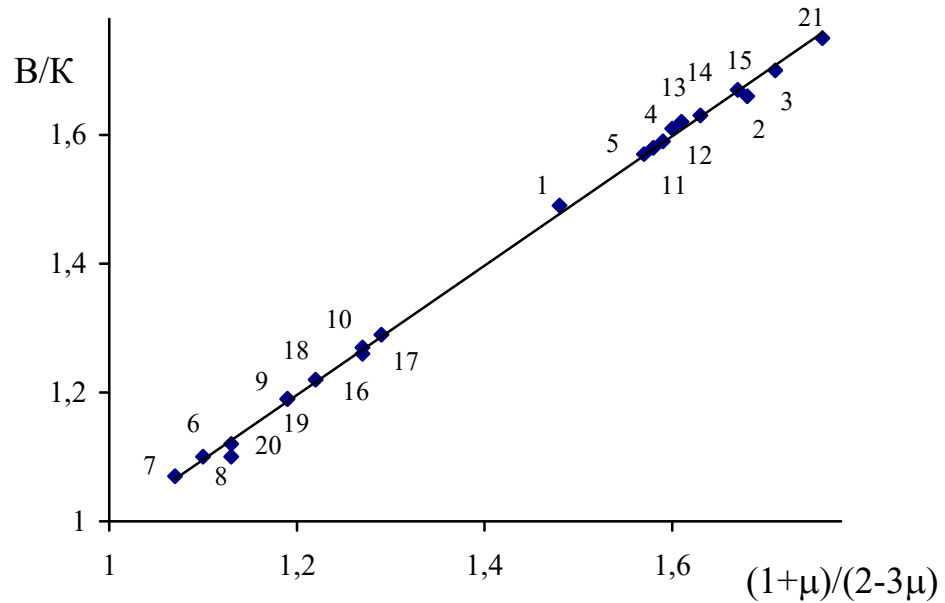


Рис. 8.7. Зависимость отношения (V/K) от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$ для сульфатно-фосфатных серебряных стекол. Использованы данные [197]. 1 - AgPO_3 , 2 - $(\text{Ag}_2\text{SO}_4)_{0.1}(\text{AgPO}_3)_{0.9}$, 3 - $(\text{Ag}_2\text{SO}_4)_{0.3}(\text{AgPO}_3)_{0.7}$, 4 - $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{AgPO}_3)_{0.9}$, 5 - $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.3}(\text{AgPO}_3)_{0.7}$, 6 - $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.09}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.91}$, 7 - $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.11}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.89}$, 8 - $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.14}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.86}$, 9 - $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.2}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.8}$, 10 - $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.33}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.67}$, 11 - AgPO_3 , 12 - $(\text{AgI})_{0.11}(\text{AgPO}_3)_{0.89}$, 13 - $(\text{AgI})_{0.21}(\text{AgPO}_3)_{0.79}$, 14 - $(\text{AgI})_{0.31}(\text{AgPO}_3)_{0.69}$, 15 - $(\text{AgI})_{0.39}(\text{AgPO}_3)_{0.61}$, 16 - $(\text{Ag}_2\text{O})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7}$, 17 - $(\text{AgI})_{0.1}((\text{Ag}_2\text{O})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7})_{0.9}$, 18 - $(\text{AgI})_{0.2}((\text{Ag}_2\text{O})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7})_{0.8}$, 19 - $(\text{AgI})_{0.6}((\text{Ag}_2\text{O})_{0.3}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7})_{0.4}$, 20 - $(\text{AgI})_{0.2}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.2}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.8}$, 21 - $(\text{AgI})_{0.75}(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_{0.25}$.

Таблица 8.3. Характеристики натриевосиликатных стекол (использованы данные [193])

Na_2O	SiO_2	γ_D	$K \cdot 10^{-8}$, Па	μ
0	100	1.20	—	0.170
15	85	1.28	404	0.196
25	75	1.40	387	0.226
35	65	1.52	394	0.253

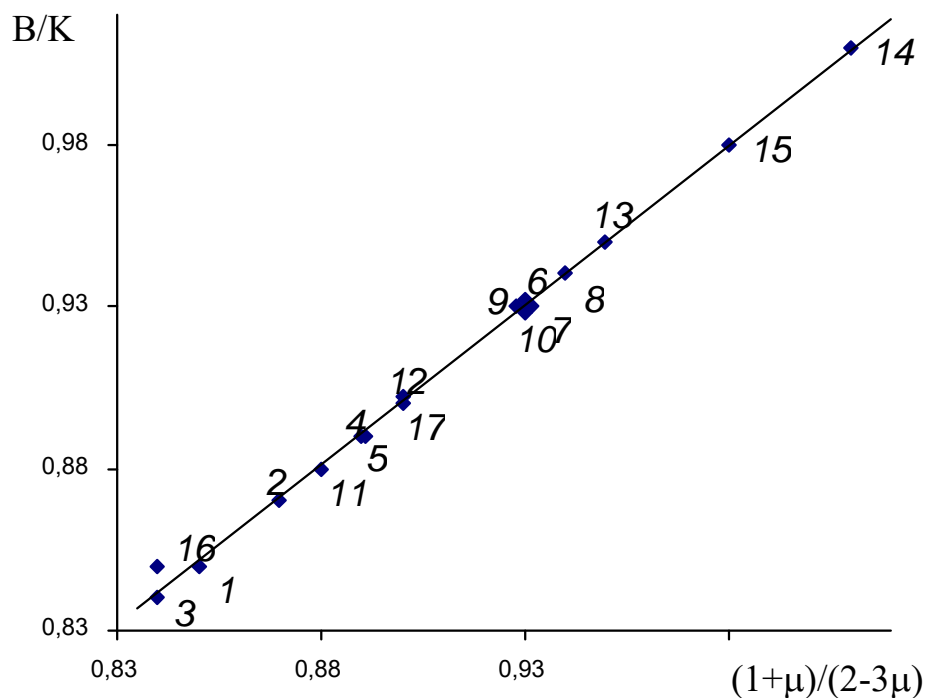


Рис. 8.8. Зависимость отношения (V/K) от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)/(2-3\mu)$ для натриевоалюмосиликатных стекол (номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 8.1). Использованы данные [193].

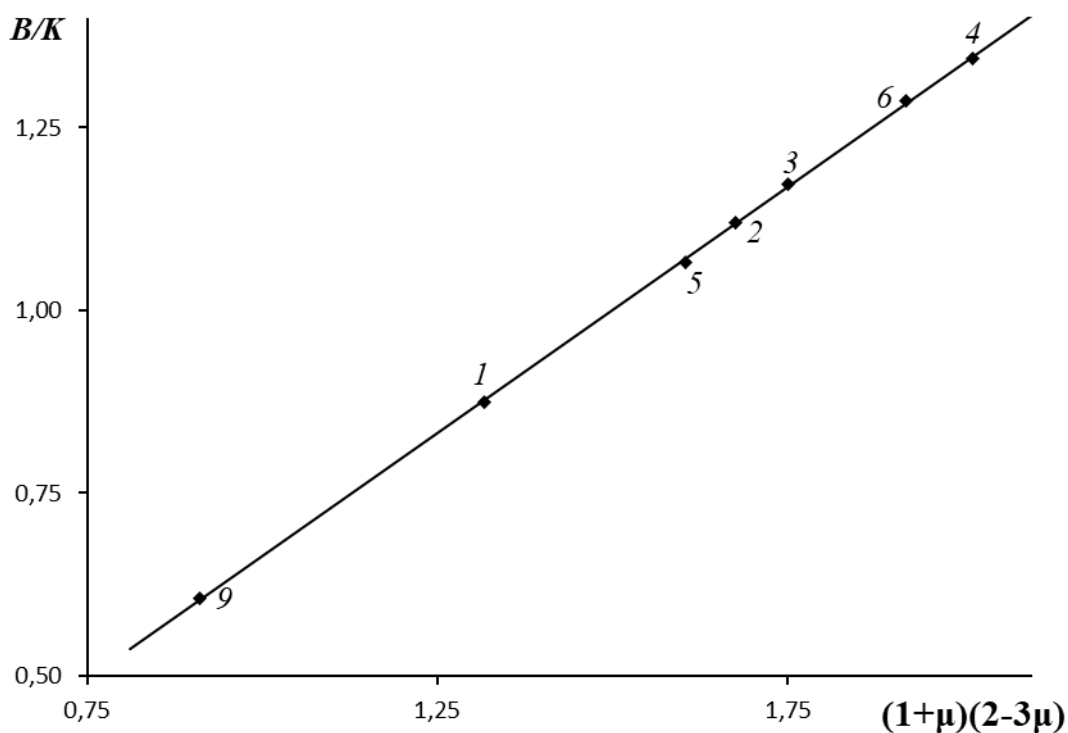


Рис. 8.9. Зависимость отношения (V/K) от функции коэффициента Пуассона $(1+\mu)(2-3\mu)$ для аморфных полимеров. Номера точек соответствуют номерам полимеров (1-6) и листового стекла (9) в табл. 2.2.

§ 8.7. Коэффициент Пуассона как структурно-чувствительное свойство

Коэффициент Пуассона μ (коэффициент поперечной деформации) определяется как отношение поперечной деформации тела к его продольному удлинению при одноосном растяжении [192]

$$\mu = -\frac{\Delta r/r}{\Delta l/l}.$$

Прямая деформация характеризует непосредственное сопротивление тела в направлении действия деформирующей силы, а поперечная деформация зависит от того, как это тело передает внешнее воздействие в других направлениях. Последнее определяется особенностями атомно-молекулярного строения тела и динамикой решетки. По этим и другим причинам коэффициент Пуассона оказывается более выраженным структурно-чувствительным свойством, чем упругие модули, хотя меняется в небольших пределах [198-203].

Разберем связь коэффициента поперечной деформации μ с предельной упругой деформацией межатомной связи.

В модели ангармонического одномерного твердого тела – в линейной цепочке связанных осцилляторов с кубическим потенциалом – сила, возвращающая атом в локальное равновесное положение, выражается приближенным соотношением [3,36,71,178] ($F = - (dU / dx)$)

$$F = -ax + \frac{b}{2}x^2,$$

где гармонический a и ангармонический b коэффициенты определяются соответственно второй и третьей производными потенциальной энергии межатомного взаимодействия $U(r)$ в точке равновесия $r = r_0$ (в разложении функции $U(r)$ в ряд Тейлора), $x = \Delta r = (r - r_0)$ – смещение атома. В области перегиба кривой $U(x)$ величина силы $F(x)$ при $r = r_m$ проходит через

максимум. Отсюда предельное удлинение межатомной связи $x_m = (r_m - r_0)$, соответствующее максимуму силы F_m , определяется отношением гармонического a и ангармонического b коэффициентов: $x_m = \Delta r_m = a/b$. Отнесем его к равновесному межатомному расстоянию r_0

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{a}{br_0}. \quad (8.13)$$

Относительная предельная деформация межатомной связи $(\Delta r_m/r_0)$ оказывается тесно связанной с параметром Грюнайзена γ_D , характеризующим нелинейность силы межатомного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки:

$$\gamma_D = \frac{br_0}{6a}. \quad (8.14)$$

Эта формула выводится достаточно строго [36,71,178,181]; имеется вариант ее вывода с привлечением квантовой механики, включая область низких температур ($T < \Theta_D$) [36]. Она остается справедливой при переходе к трехмерному твердому телу [3,71,178].

Из последних двух выражений (8.13) и (8.14) следует, что предельная деформация межатомной связи обратно пропорциональна параметру Грюнайзена

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma_D}. \quad (8.15)$$

Как отмечалось выше, для расчета γ_D наряду с известным уравнением Грюнайзена (см. §8.4) используются другие соотношения, например, формула Беломестных–Теслевой [162] (8.7) установленная с привлечением молекулярной акустики, термодинамики и теории упругости. Примечательно то обстоятельство, что это сравнительно простое соотношение находится в удовлетворительном согласии с уравнением Грюнайзена для различных твердых тел [162,163].

Подстановка γ_D из формулы Беломестных–Теслевой (8.7) в равенство (8.15) приводит к заключению, что относительная деформация связи ($\Delta r_m/r_0$) является однозначной функцией коэффициента Пуассона

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{2 - 3\mu}{9(1 + \mu)}. \quad (8.16)$$

Мы рассчитали по этой формуле величину ($\Delta r_m/r_0$) для исследованных нами полимеров (табл.2.2). Она колеблется в небольших пределах (табл.8.4)

$$\left(\frac{\Delta r_m}{r_0} \right) \approx 0.05 - 0.08$$

и согласуется с имеющимися данными [5,6,181]. Величина ($\Delta r_m/r_0$) представляет собой деформацию, при которой происходит переход от упругой к неупругой деформации.

Остановимся на связи коэффициента поперечной деформации с потенциалом межатомного взаимодействия Ми

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

Данный потенциал справедлив для центральносимметричного потенциального поля, например, для ионных кубических кристаллов. Тем не менее, он вполне успешно используется для стеклообразных систем.

Таблица 8.4. Коэффициент Пуассона μ и рассчитанные на его основе предельная деформация межатомной связи ($\Delta r_m / r_0$), критическая деформация сдвига ε_c и объемная плотность энергии межмолекулярного взаимодействия аморфных органических полимеров

Полимеры	μ	$\left(\frac{\Delta r_m}{r_0} \right)$	$\varepsilon_c = \frac{1}{mn}$	$\frac{U}{V}, \text{МПа}$
ПС	0.33	0.08	0.08	1845
ПЭТФ	0.38	0.07	0.06	2081
Пар	0.39	0.07	0.05	1650
МСП	0.40	0.06	0.05	1684
АВС	0.42	0.06	0.04	957
ПК	0.43	0.05	0.03	1039

Примечание: расшифровка названий полимеров даны в табл.2.2.

Немилов [93] для неорганических стекол различного состава установил эмпирическое соотношение, связывающее однозначно коэффициент Пуассона μ с произведением параметров потенциала Ми mn

$$\mu = \frac{mn - 3}{2mn + 3} \quad (8.17)$$

Лазаревым с соавторами [204] показано, что обратная величина произведения mn имеет смысл критической деформации ε_c , при которой твердое тело теряет устойчивость при сдвиге,

$$\varepsilon_c = \frac{1}{mn}. \quad (8.18)$$

При выводе этого равенства было использовано приближение упругоизотропного поликристаллического тела с модифицированным потенциалом Ми, который не связан с представлениями о парности и центральности межатомного взаимодействия [204].

Полагая применимыми указанные соотношения к исследуемым нами полимерным стеклам, по формуле (8.17) рассчитали для них произведение mn как функцию μ , а затем – критическую деформацию $\varepsilon_c = 1/mn$

$$\varepsilon_c = \frac{(1 - 2\mu)}{3(1 + \mu)}. \quad (8.19)$$

Результаты расчета приведены в таблице 8.4. Данная критическая деформация ε_c по порядку величины близка к относительной предельной деформации межатомных (межмолекулярных) связей ($\Delta r_m/r_0$).

Для объемного упругого модуля B , согласно [93], для стекол справедливо соотношение Грюнайзена

$$B = \frac{mn}{9} \left(\frac{U}{V} \right).$$

Располагая данными о величинах B и mn , мы рассчитали объемную плотность энергии межмолекулярного взаимодействия (U / V) для наших полимеров (табл. 8.4).

Обращает внимание то обстоятельство, что в определении коэффициента Пуассона речь идет об обычных «тихих» статических упругих деформациях, однако величина μ оказывается однозначной функцией параметров, характеризующих динамические и критические процессы.

Среди работ, посвященных природе коэффициента Пуассона, на наш взгляд, заслуживает особого внимания подход Берлина, Ротенбурга и Басерста [205], где предложена модель случайно упакованных атомов в виде сфер, взаимодействующих друг с другом в месте контакта двумя видами сил: нормальных к плоскости контакта (центральных сил) и тангенциальных (сил трения), действующих по касательной к данной плоскости. Назовем ее моделью БРБ. Предполагается, что нормальные f_n и тангенциальные f_t силы пропорциональны соответствующим смещениям атома x_n и x_t из равновесного положения:

$$f_n = a_n x_n, \quad f_t = a_t x_t,$$

где a_n и a_t – нормальная и тангенциальная жесткости, соответственно. Из модели БРБ следует, что коэффициент Пуассона определяется отношением этих сдвиговой и изгибной жесткостей $\lambda = a_t/a_n$ [205]

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda}. \quad (8.20)$$

Важно то, что в эту формулу входит микроскопический параметр λ , анализ содержания которого может дать некоторую полезную информацию о природе коэффициента поперечной деформации. При $\lambda = 0$ имеем $\mu = 0.25$, что соответствует ансамблю частиц с центральными силами ($a_n \gg a_t$). С ростом λ величина μ уменьшается и при $\lambda = 1$ $\mu = 0$, а в пределе при $\lambda \rightarrow \infty$ ($a_t \gg a_n$) $\mu = -1$. Как видим, модель БРБ предсказывает возможность существования тел с отрицательным коэффициентом Пуассона $\mu < 0$ и приводит к нижнему теоретическому пределу $\mu = -1$ [192]. Примечательно, что в последнее время получены изотропные

твердые тела с отрицательным коэффициентом поперечной деформации ($\mu < 0$) [205-208]. В 1987 году впервые был синтезирован полимерный изотропный пеноматериал с коэффициентом Пуассона $\mu = -0.7$ (см. [205,207]).

Поскольку сдвиговая жесткость a_t связана с силой трения, можно ожидать зависимость $\lambda = a_t/a_n$ от нелинейных эффектов, в частности, от ангармонизма, мерой которого служит параметр Грюнайзена γ_D . В самом деле, из соотношения (8.20) и формулы Беломестных-Теслевой вытекает однозначная связь λ с параметром Грюнайзена

$$\lambda = \frac{1.5 - \gamma_D}{\gamma_D}. \quad (8.21)$$

Следовательно, в уравнении БРБ (8.36) в неявном виде заложена зависимость коэффициента Пуассона от ангармонизма.

Как отмечалось выше, в аморфных органических полимерах на коэффициент Пуассона μ заметное влияние оказывают боковые разветвления основной цепи макромолекулы («боковые привески» главной цепи) [50]. Минимальными значениями μ и γ_D обладает полиэтилен, у которого роль «боковой привески» выполняет легкий атом водорода. Замещение атомов водорода более крупными и тяжелыми атомами фтора при переходе от полиэтилена к политетрафторэтилену приводит к росту γ_D и соответственно увеличению μ . Далее, при замене фтора в повторяющемся соединительном звене политетрафторэтилена атомом хлора и при переходе к политетрафторхлорэтилену наблюдается еще больший рост μ [50].

При замещении легких атомов более крупными и тяжелыми атомами на боковых (а также концевых) участках цепей усиливается нелинейность силы межмолекулярного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки (γ_D), что снижает относительную сдвиговую жесткость связей λ . В

свою очередь снижение λ приводит к возрастанию коэффициента Пуассона μ (см. (8.20) и (8.21)).

Очевидна зависимость относительной тангенциальной жесткости λ от плотности поперечных связей, определяемой как число валентных связей на один катион n у ряда полимеров и стекол (рис.8.10) [209]. У линейных аморфных полимеров (резина, полистирол), имеющих связанность 2 (рис.8.13 *A*), $n = 0$ и $\mu \approx 0.40\text{--}0.45$; для линейно-разветвленных структур со связанностью 3 (B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3) имеем $n = 1$ (рис.8.13 *B*) и $\mu \approx 0.3$; для структурных сеток со связностью 4 (SiO_2 , GeO_2) эти характеристики равны $n = 2$ (рис.8.13 *C*) и $\mu \approx 0.15$ (т.е. примерно $0.3:2 = 0.15$). Ясно, что с ростом плотности поперечных валентных связей ослабляется нелинейность силы взаимодействия атомов, убывает ангармонизм (γ_D) и в соответствии с зависимостью (8.21) растет относительная сдвиговая жесткость связей λ , что, согласно формуле БРБ (8.20), приводит к снижению коэффициента поперечной деформации μ .

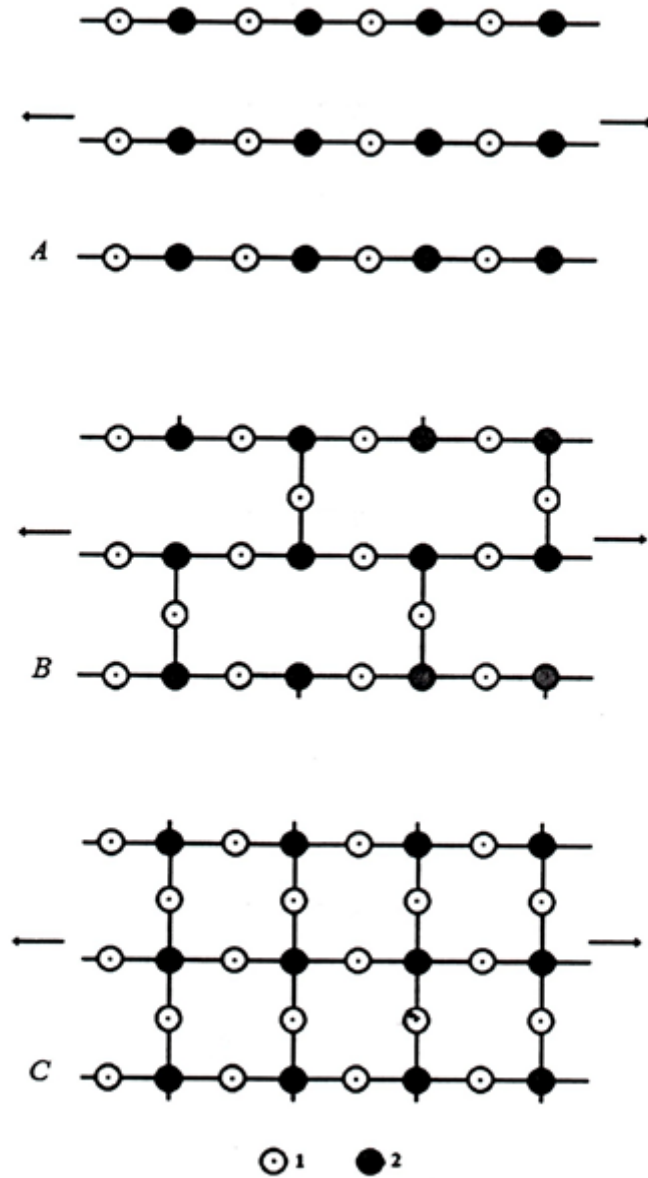


Рис. 8.10. Схемы линейной (A), линейно-разветвленной (B) и сетчатой (C) структур аморфных веществ [209].

1 – анионы, 2 – катионы. $A - n = 0$, $\mu \approx 0.4$; $B - n = 1$, $\mu \approx 0.3$; $C - n = 2$, $\mu \approx 0.15$. n – плотность поперечных связей. Стрелки – напряжения растяжения.

Заключение к главе 8

Применение уравнения Леонтьева к кристаллам приводит к вполне разумным значениям параметра Грюнайзена, которые удовлетворительно согласуются с результатами расчета по уравнению Грюнайзена.

Из соотношения Леонтьева с привлечением известных уравнений теории упругости выводится формула Беломестных–Теслевой (8.7), которая однозначно связывает коэффициент Пуассона и параметр Грюнайзена. Она находится в согласии с уравнением Грюнайзена (8.2). С помощью соотношения Леонтьева рассчитан параметр Грюнайзена неорганических стекол.

Произведение плотности на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации обладает всеми признаками, характерными для упругих модулей твердых тел. Приведены аргументы для названия этого произведения эффективным или характерным модулем упругости. Он обратно пропорционален параметру Грюнайзена.

Показано, что относительная предельная деформация межатомной связи ($\Delta r_m/r_0$) является однозначной функцией коэффициента Пуассона μ . Проведен расчет для исследованных полимеров, результаты которого находятся в согласии с имеющимися данными. Установлено, что по данным о коэффициенте Пуассона можно оценить также критическую деформацию, при которой твердое тело теряет устойчивость при сдвиге.

Глава 9. Эффект пластичности стекол и делокализация атома

§ 9.1. «Пластичность» стекол

Как при одноосном, так и при всестороннем сжатии при 20 °С неорганические стекла могут «пластически» уплотняться, если механическое напряжение превышает некоторый порог σ_y , который для силикатных стекол составляет около [3,210-213]

$$\sigma_y \approx 500 \text{ кгс/мм}^2 (5 \cdot 10^4 \text{ атм}).$$

Таким образом, при напряжениях $\sigma > \sigma_y$ происходит «пластическая» деформация стекол, которая сохраняется сколь угодно долго.

Однако при нагревании (ниже температуры стеклования T_g , а также вблизи T_g) «пластическая» деформация релаксирует до исчезновения. Следовательно, она оказывается замороженной обратимой деформацией (см. [3]). Тем не менее, будем пользоваться термином «пластическая», а величину σ_y назовем пределом текучести.

Аналогичная замороженная обратимая деформация (по ранней терминологии – вынужденноэластическая деформация [214]) наблюдается у аморфных органических полимеров [152, 154, 215, 216], а также у массивных металлических стекол [217].

При вдавливании алмазной пирамидки Виккерса в силикатное стекло при 20 °С образуется «пластическая» лунка – микроотпечаток (рис. 9.1). При этом микротвердость по Виккерсу H_V у неорганических стекол совпадает с пределом текучести $H_V \approx \sigma_y$ [161, 219].

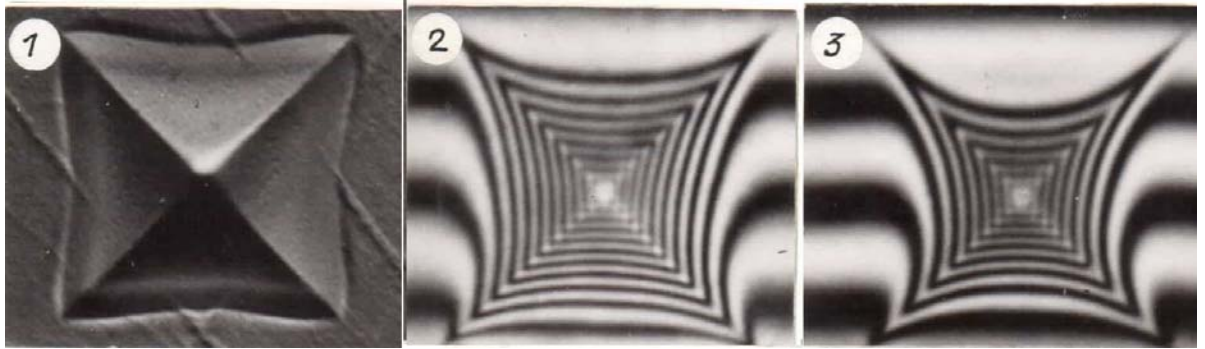


Рис. 9.1. Микроотпечатки Виккерса на листовом силикатном стекле: 1 – при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2, 3 – виды в интерференционном микроскопе после нагрева, соответственно при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин; $P = 150\text{ г}$. $T_g = 620\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как и следовало ожидать, при нагревании (ниже T_g) микроотпечаток уменьшается и постепенно исчезает (залечивается) (рис. 9.1). Энергия активации этого процесса у силикатных стекол составляет $\Delta U \approx 20$ кДж/моль [3].

Из изложенного ясно, что микроотпечаток образуется вследствие локального уплотнения стекла в микрообъеме под индентором. При внедрении в стекло индентора напряженное состояние локализуется в достаточно малом микрообъеме, линейные размеры которого меньше среднего расстояния между дефектами. Поэтому на результат измерения микротвердости не влияют дефекты (поверхностные микротрещины) [3].

В настоящее время нет общепризнанного представления о природе эффекта пластичности стеклообразных твердых тел [3, 213-222]. По мнению Э.Ф. Олейника с сотр. [215,223,224] механизм «пластической» деформации стекол связан с появлением под действием механического напряжения неких мелкомасштабных структурных дефектов в виде элементарных локальных сдвигов, получивших названия «пластических сдвиговых трансформаций», «дислокаций Сомилианы», «незавершенных сдвигов». Макроскопическая деформация складывается из таких локальных смещений.

Согласно Луковкину и Аржакову [154, 216], «пластическая» деформация стекла связана с последовательным размягчением структурных микрообластей, характеризующихся различной плотностью упаковки и собственными локальными температурами размягчения T_g , что является следствием исходной структурной неоднородности аморфных веществ. В другом варианте объяснения [222] важное значение придается возникновению поверхности раздела в деформированной структуре и залечиванию этих межфазных границ при термостимулируемой релаксации деформации.

§ 9.2. Анализ напряженного состояния при микровдавливании стекол алмазной пирамидкой

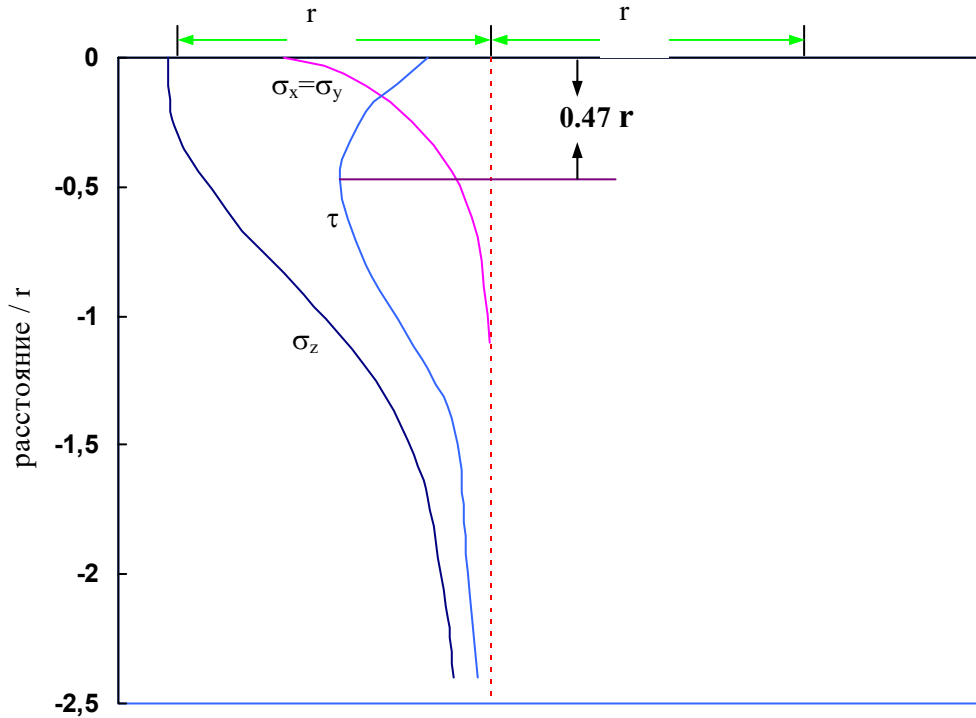
Для определения микротвердости стекол обычно используют микротвердомер ПМТ-3, снабженный четырехгранной алмазной пирамидкой Виккерса. Микротвердость по Виккерсу равна отношению приложенной нагрузки к площади отпечатка $H_v = F/S$ и вычисляется по формуле

$$H_v = 1854 \frac{F}{d^2}, \quad (9.1)$$

где нагрузка на индентор F выражена в граммах силы, диагональ микроотпечатка d – в микронах, а микротвердость H_v - в килограммах силы на 1 мм^2 (кгс/мм^2).

Известно, что в случаях вдавливания пирамиды Виккерса с углом при вершине 136° и вдавливания сферы в плоскую поверхность в упругой области напряженные состояния под этими двумя инденторами в первом приближении подобны [225-227]. Поэтому для анализа распределения упругих напряжений под пирамидой Виккерса можно привлечь решение контактной задачи Герца о вдавливании сферы в плоскую поверхность. По

Рис. 9.3. Распределение напряжений по оси симметрии при вдавливании сферы для $\mu=0,3$; τ - касательное напряжение.



Давление по плоскости контакта для случая сферы распределяется по закону [225-227]

$$p = \frac{3}{2} \frac{F}{\pi r^3} \sqrt{r^2 - x^2}, \quad (9.2)$$

где F - сила давления на сферу, r - радиус круга давления (круга контакта сферы с поверхностью), x - расстояние данной точки от центра круга давления. Распределение давления по поверхности контакта имеет вид полуокружности (рис.9.4). При $x=0$ давление максимально $p_i=p_o$:

$$p_o = \frac{3}{2} \frac{F}{\pi r^2}. \quad (9.3)$$

Нормальное напряжение σ_z , действующее вдоль оси симметрии круга давления, определяется соотношением [225]

$$\sigma_z = -p_0 \frac{r^2}{z^2 + r^2} \quad (9.4)$$

На поверхности образца (при $z=0$) $\sigma_z = -p_0$. Напряжения вдоль осей x и y на оси симметрии z равны

$$(\sigma_x)_z = (\sigma_y)_z = -(1 - \mu)p_0 \left(1 - \frac{z}{r} \operatorname{arctg} \frac{r}{z} \right) + \frac{p_0}{2} \left(\frac{r^2}{z^2 + r^2} \right),$$

где μ - коэффициент Пуассона.

При $z = 0$ имеем

$$(\sigma_x)_{z=0} = (\sigma_y)_{z=0} = -\frac{p_0}{2}(1 + 2\mu) \quad (9.5)$$

У всех материалов $\mu < 0,5$, поэтому $(\sigma_x)_{z=0} = (\sigma_y)_{z=0} < p_0$, и в центре площади контакта возникают касательные напряжения [221, 225]

$$\tau = \frac{\sigma_x - \sigma_z}{2}, \quad (9.6)$$

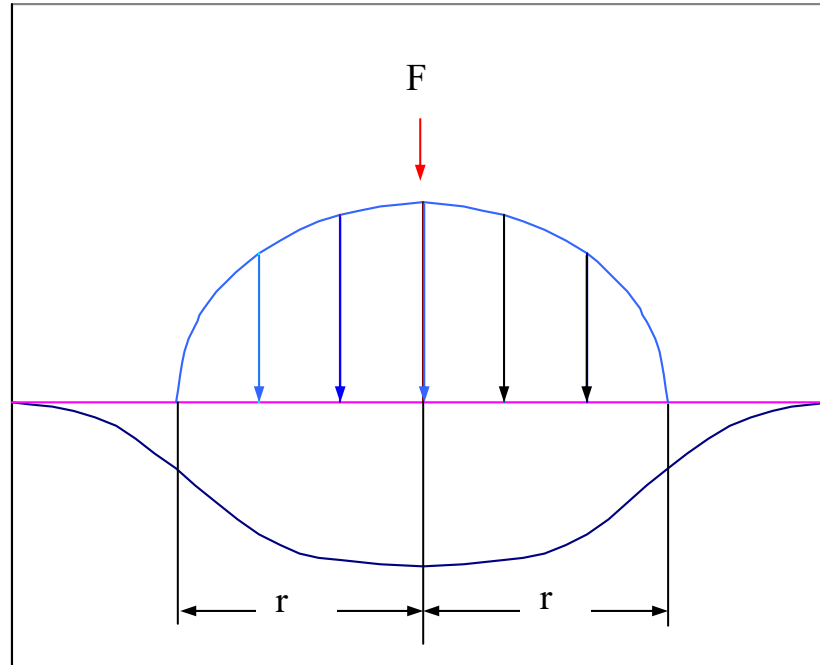
Для пластичных тел основное значение имеет распределение касательных напряжений в объеме тела в области отпечатка. Наибольшего значения касательное напряжение достигает в центре поверхности контакта, и для материалов с коэффициентом Пуассона $\mu=0,3$ оно равно

$$\tau = \frac{(\sigma_x)_{z=0} - (\sigma_z)_{z=0}}{2} = \frac{p_0}{4}(1 - 2\mu) = 0,1p_0, \quad (9.7)$$

Так как $(\sigma_z)_{z=0} = -p_0$ и $(\sigma_x)_{z=0} = -(p_0/2)(1 + 2\mu)$.

Легко убедиться, что касательное напряжение максимально в объеме тела по оси симметрии на расстоянии от поверхности $z = 0,47r$ (рис. 9.3). На этой глубине касательное напряжение в 3 раза превышает наибольшее касательное напряжение на поверхности контакта (9.7): $\tau_{\max} = 0,3p_0$.

Рис. 9.4. Распределение давлений по поверхности контакта при вдавливании сферы.



Таким образом, процесс пластической деформации начинается внутри тела и только затем достигает поверхности. С этих позиций микротвердость является характеристикой сопротивления материала сдвигу и должна определяться максимальным значением касательного напряжения.

Подставив (9.4) и (9.5) в соотношение (9.6) при $z=0$, имеем

$$\tau_m = (1 - 2\mu) \frac{P_0}{4}. \quad (9.8)$$

Далее, используя уравнение (9.3) для p_0 и принимая для пирамиды Виккерса в первом приближении $r=0,35d$ [225], окончательно получаем следующее выражение для максимального касательного напряжения [221]:

$$\tau_m = 2925(1 - 2\mu) \frac{F}{d^2}, \text{ кгс/мм}^2. \quad (9.9)$$

Это выражение является теоретически более обоснованным, чем применяемая в настоящее время выражение для определения среднего нормального напряжения H_V (9.1). Из соотношений (9.1) и (9.9) следует, что величины H_V и τ_m связаны следующим образом:

$$H_V = \frac{0,6338}{(1-2\mu)} \tau_m. \quad (9.10)$$

В табл. 9.1 приведены значения отношения H_V/τ_m , рассчитанные по соотношению (9.10) с использованием указанных в этих таблицах коэффициентов Пуассона. Как следует из этих данных, у оптических стекол с коэффициентом Пуассона $\mu=0,22-0,26$ величины H_V и τ_m примерно совпадают (табл.9.1): $H_V / \tau_m \cong 1,1$ [221].

Таблица 9.1. Механические свойства оптических стекол

Стекло	μ	E,	$H_V,$	$\tau_m,$	H_V / τ_m	$p_i,$ кгс·мм ⁻²	p_i / H_V
К8	0,225	7920	579	503	1,1	593	1,0
БК10	0,250	7516	553	435	1,3	501	0,9
БФ12	0,262	6107	461	347	1,3	384	0,8
ТФ3	0,219	5469	424	326	1,1	420	1,0
Ф2	0,220	5473	412	365	1,1	419	1,0
Ф4	0,223	5466	412	361	1,1	413	1,0
ТФ1	0,225	5355	392	341	1,1	401	1,0

§ 9.3. Внутреннее давление и микротвердость неорганических стекол

В модели делокализованных атомов (§1.6) величина внутреннего давления p_i равна отношению $\Delta\varepsilon_e$ и Δv_e

$$p_i = \frac{\Delta\varepsilon_e}{\Delta v_e}.$$

Подставив сюда $\Delta\varepsilon_e$ и Δv_e из соотношений (1.28) и (1.29)

$$\Delta\varepsilon_e = kT_g \ln(1/f_g), \quad (1.28)$$

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}, \quad (1.29)$$

получаем следующее уравнение для внутреннего давления

$$p_i = \frac{f_g \ln(1/f_g)}{3(1-2\mu)} E, \quad (9.11)$$

где f_g – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования T_g , E – продольный модуль упругости, μ – коэффициент Пуассона.

В термодинамике внутреннее давление определяется как производная от внутренней энергии $U(V)$ по объему при постоянной температуре.

$$p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T.$$

Величина $U(V)$ складывается из энергий связи, объединивших атомы в твердое тело, поэтому внутреннее давление представляет собой по существу упругую реакцию решетки на деформацию всестороннего растяжения или сжатия [202], что отражается в зависимости p_i от упругих постоянных μ и E в формуле (9.11).

Исходя из известных положений физики твердого тела, нами выведена аналогичная формула для внутреннего давления [161]

$$p_i = A \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E, \quad (9.12)$$

где A – коэффициент порядка единицы (табл.9.3)

$$A = \frac{9}{2 \ln(1/f_g)} \approx 1 \div 1.1, \quad (9.13)$$

Результаты расчета p_i по уравнениям (9.11) и (9.12) при $A \approx 1$ находятся в удовлетворительном согласии (табл.9.2).

Как и следовало ожидать, внутреннее давление неорганических стекол, против которого совершается работа делокализации атома, совпадает с микротвердостью этих систем H_v – с пределом текучести $\sigma_y \cong$

H_V , выше которого наблюдается «пластическая» деформация (табл. 9.2 и 9.3).

Таблица 9.2. Внутреннее давление и микротвердость

Стекло	E , $\frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2}$	μ	f_g	A	H_V $\frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2}$	p_i , $\frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2}$		$\frac{p_i}{H_V}$
						(9.11)	(9.12)	
NaPO_3	3610	0.294	0.016	1.08	175	195	194	1.11
$0.9\text{NaPO}_3 0.1\text{ZnSO}_4$	4060	0.288	0.018	1.12	210	231	223	1.06
$0.8\text{NaPO}_3 0.2\text{ZnSO}_4$	4220	0.284	0.019	1.13	225	248	237	1.05
$0.7\text{NaPO}_3 0.3\text{ZnSO}_4$	4530	0.273	0.020	1.15	235	260	269	1.14
$0.6\text{NaPO}_3 0.4\text{ZnSO}_4$	5210	0.259	0.020	1.15	260	286	332	1.28
$0.9\text{NaPO}_3 0.1\text{Li}_2\text{SO}_4$	4140	0.300	0.014	1.05	200	206	212	1.06
$0.8\text{NaPO}_3 0.2\text{Li}_2\text{SO}_4$	4210	0.303	0.013	1.04	200	205	212	1.06
$0.7\text{NaPO}_3 0.3\text{Li}_2\text{SO}_4$	4230	0.304	0.014	1.05	215	212	212	0.99
$0.9\text{NaPO}_3 0.1\text{Na}_2\text{SO}_4$	3730	0.299	0.016	1.08	195	207	192	0.98
$0.8\text{NaPO}_3 0.2\text{Na}_2\text{SO}_4$	3550	0.292	0.016	1.08	190	191	190	1.00
$0.7\text{NaPO}_3 0.3\text{Na}_2\text{SO}_4$	3540	0.288	0.015	1.07	180	172	194	1.08
$0.9\text{NaPO}_3 0.1\text{K}_2\text{SO}_4$	3380	0.316	0.013	1.04	210	175	157	0.75
$0.8\text{NaPO}_3 0.2\text{K}_2\text{SO}_4$	3350	0.316	0.014	1.05	205	185	156	0.76
$0.7\text{NaPO}_3 0.3\text{K}_2\text{SO}_4$	3340	0.313	0.014	1.05	200	180	158	0.79
$0.4\text{K}_2\text{SO}_4 0.6\text{ZnSO}_4$	2790	0.320	0.011	1.00	115	132	127	1.10

Было показано, что для 79 силикатных, германатных и фосфатных стекол величина p_i практически совпадает с их микротвердостью по Виккерсу $p_i \cong H_V$ (табл. 9.2 и 9.3) [161]. С этих позиций микротвердость и, следовательно, максимальное касательное напряжение $\tau_m \approx H_V$ этих стекол могут служить мерой предела текучести $\tau_m \approx \sigma_y$.

Таблица 9.3. Внутреннее давление и микротвердость силикатных стекол

Стекло	μ	E , кгс/мм ²	H_V , кгс/мм ²	p_i , кгс/мм ²	p_i / H_V
SiO ₂	0,017	7450	693	700	1,01
K ₂ O-SiO ₂ K ₂ O, мол.%					
12,1	0,230	5412	406	396	0,98
15,8	0,225	5323	374	398	1,06
19,6	0,250	4848	364	330	0,91
26,4	0,270	4821	337	291	0,86
К 8	0,225	7920	579	593	1,02
БК 6	0,212	7640	500	605	1,21
БК 10	0,250	7516	553	501	0,91
БФ 12	0,262	6107	461	384	0,83
ТФ 3	0,219	5469	424	420	0,99
Ф 2	0,220	5473	412	419	1,02
Ф 4	0,223	5466	412	413	1,00
ТФ 1	0,225	5355	392	401	1,02
ТФ 4	0,257	5980	400	385	0,96
20SiO ₂ +80PbO, вес. %	0,255	5030	290	327	1,13
12Na ₂ O·18RO·70SiO ₂					
CaO	0,218	7930	530	612	1,15
SrO	0,232	7650	530	555	1,05
BaO	0,252	7510	510	496	0,97
ZnO	0,222	6700	510	508	1,00
CdO	0,247	6810	510	461	0,90
PbO	0,217	5450	450	422	0,94

§ 9.4. Предел текучести и температура стеклования в модели делокализованных атомов

Нами развито представление о том, что элементарный акт «пластической» деформации стекол сводится к делокализации атома (кинетической единицы) [219]. Энергия активации «пластической» деформации силикатных стекол $\Delta u \approx 20$ кДж/моль совпадает с энергией делокализации атома в них $\Delta u \approx \Delta \varepsilon_e$.

Предел текучести σ_y по величине совпадает с внутренним давлением

$$p_i = \Delta \varepsilon_e / \Delta v_e.$$

С помощью модели делокализованных атомов нами установлена следующая связь между пределом текучести σ_y и температурой размягчения (температурой стеклования) T_g

$$\sigma_y = \frac{k \ln(1/f_g)}{\Delta v_e} T_g. \quad (9.14)$$

У стекол одного класса объем делокализации атома Δv_e фактически одинаков: $\Delta v_e \approx const$ [7, 12].

В соответствии с формулой (9.14) при $f_g \approx const$ и $\Delta v_e \approx const$ для стекол одного типа наблюдается линейная корреляция между величинами σ_y и T_g , а также между H_V и T_g [179, 219]. Как видно из рис. 9.5 и 9.6, микротвердость (предел текучести) ряда стекол линейно зависит от температуры стеклования T_g .

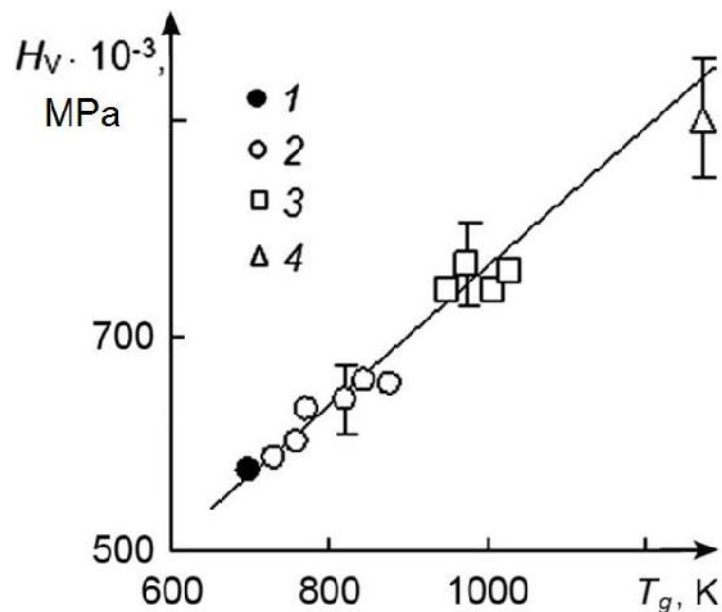


Рис. 9.5. Корреляция между микротвердостью H_V и температурой стеклования силикатных стекол. 1 – свинцовосиликатное, 2 – щелочносиликатное, 3 – алюмосиликатное, 4 – кварцевое.

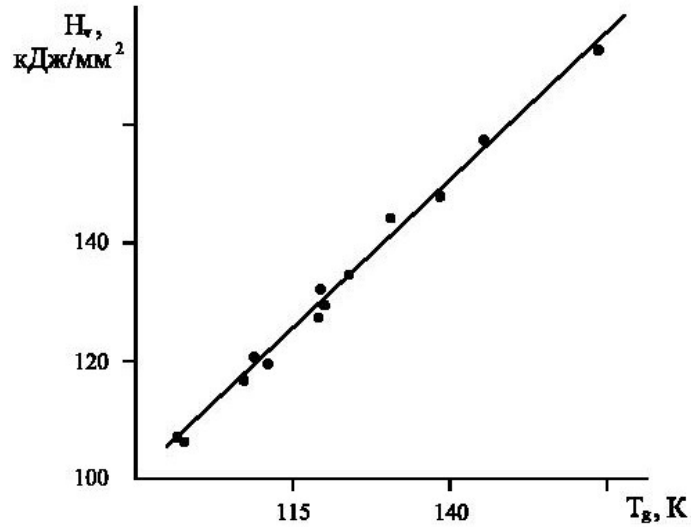


Рис. 9.6. Линейная корреляция между H_v и T_g для бескислородных халькогенидных стекол системы мышьяк-теллур-алюминий при различных содержаниях компонентов. Используются данные [228].

Скорость термостимулированного восстановления «пластически» деформированных стеклообразных полимеров v_{rel} описывается формулой [218]

$$v_{rel} = A \exp\left(-\frac{\Delta u + p\Delta v_y}{kT}\right). \quad (9.15)$$

Для эпоксидного сеточного аморфного полимера получено следующее значение активационного объема данного релаксационного процесса

$$\Delta v_y = (55 \pm 8) \text{ \AA}^3. \quad (9.16)$$

В рамках модели делокализованных атомов скорость термостимулированного восстановления исходного недеформированного

состояния стекла (9.15) определяется скоростью изменения (уменьшения) числа делокализованных атомов в данном процессе

$$v_{rel} \sim (dN_e / dt),$$

откуда зависимость (9.15) выводится из уравнения модели (1.6).

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_e + p_i \Delta v_e}{kT}\right).$$

При этом активационный объем Δv_y получает следующую трактовку: $\Delta v_y = \Delta v_e$. У сетчатых эпоксидных полимеров значения объема делокализации атома Δv_e , рассчитанные по формуле модели [7, 12]:

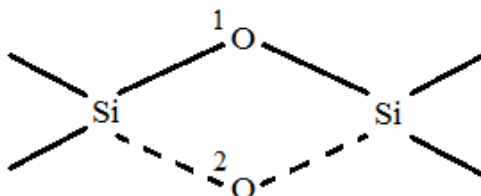
$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E} \approx 45 - 74 \text{ \AA}^3,$$

где μ – коэффициент Пуассона, E – модуль упругости при одноосной деформации, имеют такой же порядок величины, что и приведенное выше значение активационного объема Δv_y (9.16). Для указанных эпоксидных полимеров для расчета Δv_e приняты данные [229]: $T_g = 358 \text{ K}$, $\mu = 0.33 - 0.37$, $E = (28 - 35) \cdot 10^8 \text{ Pa}$, $f_g = 0.025$.

§ 9.5. Структурные изменения вблизи температуры стеклования жидкостей

В формировании представления о том, как происходит переход стеклообразующей жидкости в твердое стекло с точки зрения внутренних изменений на атомно-молекулярном уровне, важную роль играет подход Кауцмана [230], в соответствии с которым при переходе через T_g замораживаются внутренние степени свободы кинетических единиц. Как считает Немилов [231], этими степенями свободы являются конфигурационные степени свободы.

Аналогичную идею высказал Дуглас [232], в соответствии с которой в силикатных стеклах в твердом состоянии каждый мостиковый атом кислорода занимает одно из двух положений 1 и 2, разделенных небольшим потенциальным барьером (инверсионным перебросом через него)



В жидком состоянии оба положения 1 и 2 равновероятны; мостиковый атом кислорода может находиться как в том, так и в другом положении. Как отмечено выше, подобный подход предложен в работе [233].

Исходя из этих работ [233, 234], полагаем, что вязкое течение стеклообразующих расплавов выше T_g реализуется благодаря наличию возбужденных делокализованных атомов с энергией возбуждения $\Delta\epsilon_e$.

В области стеклования замораживается процесс делокализации атома – локальное конфигурационное изменение структуры. При нагреве стекла до T_g процесс делокализации атома размораживается и атом возвращается в равновесное положение. Следовательно, вблизи T_g происходят обратимые конфигурационные изменения, реализуемые при небольших смещениях атомов [234].

Такие же обратимые конфигурационные изменения структуры происходят при «пластической» деформации стекол, а также при ее термостимулируемой релаксации, что подтверждается линейной корреляцией между пределом текучести σ_y и температурой размягчения (температурой стеклования) T_g .

Таким образом, можно высказать предположение, что в окрестности температуры стеклования происходят изменения, определяющие различия взаимных расположений атомов в стекле и его расплаве.

§ 9.6. Обсуждение механизма «пластичности» стеклообразных систем с привлечением результатов компьютерного моделирования

В физике «пластичности» стекол в последние 20-25 лет большое распространение получило компьютерное моделирование (см. ссылки, например, в обзоре Олейника Э.Ф. и др. [223]). Компьютерное моделирование в основном правильно отражает физические процессы, происходящие в стеклах при «пластической» деформации.

Экспериментальные исследования и компьютерное моделирование показали [223, 236-240], что процесс «пластичности» в стеклах развивается в них как зарождение локализованных сдвиговых трансформаций (локальных сдвигов). Структуры типа сдвиговой трансформации впервые наблюдали в 1979-1983 годах (Argon A.S., Kuo H.Y., Shi L.T.) (см. [237]) в экспериментах по моделированию деформации мыльных пузырей на поверхности воды. Затем они были обнаружены в моделировании металлических стекол в 1986-1989 годах (Argon A.S., Deng D.) [237].

Избыточная запасенная потенциальная энергия и остаточная деформация сохраняются при температуре деформации (20 °C) в разгруженных после «пластического» течения стеклах. При этом в образце идет «бесконечно медленная» вязкоупругая релаксация, связанная с атомной перестройкой структуры. Она ускоряется лишь при термостимулировании (при нагревании) неупруго деформированного стекла (в конечном итоге образец возвращается в начальное недеформированное состояние).

Следуя Олейнику с соавторами [223, 236], приведем один из вариантов описания механизма «пластической» деформации стеклообразных систем. В настоящее время можно считать установленным тот факт, что для всех неупорядоченных твердых тел, в том числе для

неорганических стекол, для аморфных органических полимеров, для массивных металлических стекол, независимо от их химического строения существует в качественном отношении единый механизм «пластичности». Качественная общность механизма «пластичности» неупорядоченных твердых тел определяется отсутствием трансляционной периодичности в их структуре.

Компьютерное моделирование и эксперимент показали, что концентрация носителей возрастает до стадии стационарного пластического течения, после чего выходит на постоянный стационарный уровень. Для возникновения такого уровня стекло должно накопить критическую, характерную для него концентрацию структурных трансформаций.

Таким образом, из изложенного выше следует, что носителями «пластической» деформации в неупорядоченных твердых телах (по Олейнику и Аргону) являются сдвиговые трансформации.

Как мы уже отметили, в целом, несмотря на заметные достижения, в настоящее время нет общепризнанного представления о природе и механизме «пластичности» стеклообразных систем.

Если «делокализацию атома» рассматривать как аналог «сдвиговой трансформации», прослеживается определенная связь между моделью делокализованных атомов и подходом Олейника Э.Ф. с соавторами.

Представляет интерес работа Бэнзайн (Benzine O., Adv. Science, 2018), где локальную пластичность сравнивают с другим универсальным для стекол явлением – наличием в спектре комбинационного рассеяния света низкочастотного бозонного пика, который связывают с радиусом корреляции неупорядоченной структуры стекол $R_c = v_s / \omega_m$, где v_s – скорость звука, ω_m – частота, соответствующая данному пику [17, 241]. Прослеживается определенная связь между энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ и частотой максимума ω_m : $\Delta\varepsilon_e = C \cdot h \cdot \omega_m$, C – коэффициент

пропорциональности, h – постоянная Планка. Так, линейная корреляция между ω_m и T_g [17] находится в согласии с линейной корреляцией между $\Delta\epsilon_e$ и T_g [5] (см. (1.10)). Бозонный пик характеризуется низкой энергией активации, близкой к $\Delta\epsilon_e$.

Заключение к главе 9

1. Образование «пластического» микроотпечатка – лунки при микровдавливании алмазной пирамидкой Виккерса и других заостренных инденторов в неорганические стекла обусловлено их локальным «пластическим» уплотнением в микрообъеме под индентором (при 20 °С).

Анализ напряженного состояния стекол при микровдавливании пирамидки Виккерса позволяет заключить, что их микротвердость H_v является мерой сопротивления «пластической» деформации сдвига и совпадает с пределом текучести σ_y , выше которого наблюдается «пластичность» стекла.

2. Предел текучести стекол σ_y совпадает с внутренним давлением p_i , против которого совершается работа делокализации атома – его предельного смещения из локального равновесного положения.

Развито представление, что элементарный акт «пластической» деформации стеклообразных твердых тел сводится к делокализации атома, что согласуется с экспериментальными данными.

3. Установлена линейная корреляция между температурой стеклования T_g и пределом текучести стекол σ_y , что находит обоснование в рамках модели делокализованных атомов.

Размягчение стекла при нагревании в области $T=T_g$ и его обратимая «пластическая» деформация при 20 °С характеризуются общим молекулярным механизмом – делокализацией атома.

Заключительные замечания

В рамках одной диссертации трудно охватить все аспекты перехода жидкость–стекло и вязкоупругих свойств аморфных веществ. Поэтому в работе приняты определенные ограничения. Из разнообразных высокомолекулярных и низкомолекулярных аморфных веществ выбраны в качестве объектов исследований главным образом неорганические (силикатные, германатные, фосфатные, боратные) стекла, небольшой класс органических аморфных полимеров и металлических стекол.

Из различных процессов структурной релаксации в неупорядоченных системах рассмотрены в основном релаксационные процессы в области стеклования жидкостей и ниже этой области в интервале от комнатной температуры (20°C) до температуры стеклования. Лишь вязкое течение стеклообразующих расплавов исследовано при повышенных температурах выше T_g .

При анализе и интерпретации полученных результатов использована в основном модель делокализованных атомов, развиваемая в БГУ имени Доржи Банзарова, хотя известно большое количество теоретических разработок (теорий, моделей) по процессу стеклования и вязкоупругим свойствам стекол и их расплавов. Они отражены кратко в обзорной главе.

В обзорной части отражены не все исследования по тематике диссертации, заслуживающие внимания. Большая часть исследований процессов структурной релаксации в области стеклования и ниже этой области проведены на макроуровне такими макроскопическими методами как дилатометрия, визкозиметрия и т.д.

Одной из причин того, что в настоящее время отсутствует достаточно адекватное общепризнанное теоретическое описание процессов структурной релаксации в стеклообразных системах, является практическое отсутствие экспериментальной информации об указанных

процессах на микроскопическом уровне. Вопрос о микроскопической природе процессов релаксации структуры в неупорядоченных системах, несмотря на многочисленные исследования, остается невыясненным.

В связи с этим представляет несомненный интерес исследования релаксационных процессов в неупорядоченных твердотельных средах на микроуровне, проводимые в Институте спектроскопии РАН (г. Троицк, Московская область) и в Московском педагогическом государственном университете (г. Москва) [242-244]. В этих научных учреждениях с привлечением спектроскопии одиночных молекул и методики температурных циклов разработан способ, позволяющий проводить исследования микроскопической природы структурных релаксационных процессов в широком температурном интервале от нескольких градусов Кельвина до температуры стеклования.

Разработанная методика позволяет исследовать локальные модификации структуры и параметров низкоэнергетических элементарных возбуждений. Показано, что локальные релаксационные процессы могут приводить к необратимым изменениям индивидуальных параметров одиночных низкоэнергетических элементарных возбуждений – двухуровневых систем и квазилокализованных низкочастотных колебательных мод [242].

Основные выводы и результаты

1. В результате интерпретации в рамках модели делокализованных атомов и модификации основного уравнения стеклования получено новое условие для перехода жидкости в стекло, устанавливающее взаимосвязь времени структурной релаксации, скорости охлаждения расплава и температуры стеклования.

2. Предложен новый способ расчета полосы температур δT_g , характеризующей интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе её охлаждения. Проведен расчет δT_g для различных классов аморфных веществ: неорганических стекол, органических аморфных полимеров и металлических аморфных сплавов (металлических стекол). Относительный интервал температур ($\delta T_g/T_g$), является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g . В свою очередь величина f_g служит характеристикой состояния замороженной неравновесной аморфной системы.

3. Установлено постоянство отношения температуры стеклования к модулю упругости: $(T_g/E) \cong \text{const}$ (у стекол одного класса). Из модели делокализованных атомов следует, что отношение (T_g/E) определяется предельной межатомной деформацией, ответственной за размягчение стекла.

Показано, что при температуре T_g отношение среднеквадратичного смещения атома к среднему межатомному расстоянию является универсальной постоянной. Размягчение стекол обусловлено возникновением колебательной неустойчивости атомов в узлах решетки.

4. Делокализация атома – его предельное смещение из локального равновесного положения – служит элементарным актом пластической деформации стеклообразных систем. Развито представление, что пластическая деформация стекла при 20 °С и его размягчение при

нагревании в области стеклования определяются одним и тем же молекулярным механизмом, а именно делокализацией атома.

5. Показано, что произведение плотности на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации обладает свойствами, характерными для упругих модулей. Это произведение названо эффективным модулем упругости. Его характерной особенностью является связь с параметром Грюнайзена. Он может быть использован при рассмотрении физико-механических свойств стекол с учетом ангармонизма колебаний решетки и нелинейности силы межатомного взаимодействия.

6. Разработан новый подход к интерпретации свободного объема аморфных веществ. Показано, что молекулярно-кинетические процессы в жидкостях, аморфных полимерах и стеклах зависят не от вандерваальсова свободного объема – «пустого пространства между атомами», а от флуктуационного свободного объема, который совпадает с флуктуационным объемом, обусловленным делокализацией атомов.

7. Впервые показано, что доля флуктуационного объема f_g металлических стекол, замороженная при температуре стеклования, имеет такое же значение, как и у аморфных полимеров и неорганических стекол. Этот факт подтверждает представление, что основные закономерности стеклования в качественном отношении одинаковы для аморфных веществ независимо от их природы.

8. Получено уравнение вязкости, способное описать температурную зависимость вязкого течения стеклообразующих жидкостей в широком интервале температур, включающем область стеклования и область повышенных температур.

Список литературы

1. Varshneya, A. Fundamentals of inorganic glasses / A. Varshneya – Sheffield: Society of Glass Technology, 2006. – 236 p.
2. Тропин, Т.В. Современные аспекты кинетической теории стеклования / Т.В. Тропин, Ю.В.П. Шмельцер, В.Л. Аксенов // Успехи физических наук. – 2016. – Т.18. – №1. – С.47–73.
3. Сандитов, Д.С. Физические свойства неупорядоченных структур / Д.С. Сандитов, Г.М. Бартнев – Новосибирск: Наука, 1986. – 259 с.
4. Anderson, P. Through the glass lightly / P. Anderson // Science. – 1995. – V.267. – P.1615–1629.
5. Бартнев, Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол / Г.М. Бартнев – М.: Стройиздат, 1966. – 216 с.
6. Бартнев, Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. / Г.М. Бартнев – М.: Стройиздат, 1974. – 240 с.
7. Сандитов, Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния / Д.С. Сандитов // ЖЭТФ. – 2012. – Т.142. – №1. – С.123–137.
8. Nemilov, S.V. Thermodynamic and Kinetic Aspect of the Vitreous State / S.V. Nemilov – Boca Raton. Ann Arbor. London. Tokyo: CRC Press, 1995. – 213 p.
9. Шульц, М.М. Современные представления о строении стекол и их свойствах / М.М. Шульц, Мазурин О.В. – Ленинград: Наука, 1988. – 198 с.
10. Немиллов, С.В. К определению понятия «стеклообразное состояние» / С.В. Немиллов // Физика и химия стекла. – 1991. – Т.17. – №3. – С.511–514.
11. Малиновский, В.К. Неоднородность в наноразмерном масштабе как универсальное свойство стекол / В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев // Физика и химия стекла. – 2000. – Т.26. – №3. – С.315–321.

12. Sanditov, D.S. On relaxation nature of glass transition in amorphous materials / D.S. Sanditov, M.I. Ojovan // *Physika B.* – 2017. – Vol.523. – P.96–113.
13. Ростиашвили, В.Г. Стеклование полимеров / В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг – Л.: Наука, 1987. – 189 с.
14. Berthier, L. Theoretical Perspective on the Glass Transition and Amorphous Materials / L. Berthier, G. Birolli // *Rev. Modern Physics.* – 2011. – V83. – N2. – P.587–645.
15. Ojovan, M.I. Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides / M.I. Ojovan // *Adv. Cond. Matter Phys.* – 2008. – Article ID 817829.
16. Сандитов, Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел / Д.С. Сандитов // *ЖЭТФ.* – 2009. – Т.135. – №1. – С.108–121.
17. Малиновский, В.К. Особенности динамики и пространственных корреляций в генезисе стеклообразного состояния / В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов // *Физика и химия стекла.* –1996. – Т.22. – №3. – С.204–221.
18. Lindemann, F. The calculation of molecular vibration frequencies / F. Lindemann // *Phys. Z.* – 1910. – Vol.11. – P.609–619.
19. Убеллоде, А. Плавление и кристаллическая структура / А. Убеллоде – Москва: Мир, 1969. – 312 с.
20. Волькенштейн, М.В. Релаксационная теория стеклования. I. Решение основного уравнения и его исследование / М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын // *ЖТФ.* – 1956. – Т.26. – №10. – С.2204–2222.
21. Gibbs, J.H. Nature of the glass transition and the glassy state / J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V.28. – N3. – P.373–383.
22. Adam, J. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids / J. Adam, J.H. Gibbs // *J. Chem. Phys.* –1965. – V.43. – N1. – P.139–146.
23. Ферри, Дж. Вязкоупругие свойства полимеров / Дж. Ферри – М.: ИЛ, 1963. – 535 с.

24. Williams, M. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids / M. Williams, R. Landel, J. Ferry // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1955. – Vol.77. – N14. – P.3701–3707.
25. Cohen, M. Molecular transport in liquids and glasses / M. Cohen, D. Turnbull // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V.31. – N5. – P.1164–1169.
26. Simha, R. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers / R. Simha, R. Boyer // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V.37. – N5. – P.1003–1007.
27. Schmelzer, J.W.P. Glasses and the Glass Transition / J.W.P. Schmelzer, I.S. Gutzow, O.V. Mazurin, A.I. Priven, S.V. Todorova, B.P. Petroff – Weinheim: Wiley–VCH, 2011. – 312 p.
28. Gutzov, I.S. The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization / I.S. Gutzov, J.W.P. Schmelzer – Berlin: Springer, 2013. – 428 p.
29. De Donder, T. Thermodynamic Theory of Affinity / T. De Donder, P. Van Russelberghe – London: Stanford Univ. Press, 1936. – 362 p.
30. Prigogine, I. Chemical Thermodynamics / I. Prigogine, R. Defay – London; New York; Toronto: Longmans Green and Co, 1950. – 430 p.
31. Мандельштам, Л.И. К теории поглощения звука в жидкостях / Л.И. Мандельштам, М.А. Леонтович // *ЖЭТФ.* – 1937. – Т.7. – №3. – С.438–449.
32. Немилов, С.В. Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования / С.В. Немилов // *Физика и химия стекла.* – 2013. – Т.39. – №6. – С.857–878.
33. Гётце, В. Фазовые переходы жидкость–стекло / В. Гётце – М.: Наука, 1992. – 216 с.
34. Немилов, С.В. Природа вязкого течения стекол с замороженной структурой и некоторые следствия валентно–конфигурационной теории текучести / С.В. Немилов // *Физика и химия стекла.* – 1978. – Т.4. – №6. – С.662–674.

35. Соловьев, А.Н. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей / А.Н. Соловьев, А.Б. Каплун – Новосибирск: Наука, 1979. – 112 с.
36. Бурштейн, А.И. Молекулярная физика / А.И. Бурштейн – Новосибирск: Наука, 1986. – 288 с.
37. Сандитов, Д.С. Флуктуационный свободный объем металлических стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Физика и химия стекла. – 2000. – Т.26. – №1. – С.84–90.
38. Сандитов, Д.С. Модель вязкого течения стеклюющихся жидкостей и стекол / Д.С. Сандитов // Доклады АН. – 2013. – Т.451. – №6. – С.553–564.
39. Мак–Скимин, Г. В кн.: Физическая акустика. Под ред. Мэзона У. Т.1. Ч.А. Методы и приборы ультразвуковых исследований. Пер. с англ. / Г. Мак–Скимин – М.: Мир, 1966. – С.327.
40. Михайлов, И.Г. Основы молекулярной акустики / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников – М.: Наука, 1964. – 514с.
41. Бергман, Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. Пер. с нем. Изд. 2–е. / Л. Бергман – М.: Издательский центр «Издательство «Издательство», 1957. – 395 с.
42. Ноздрев, В.Ф. Применение ультразвука в молекулярной физике / В.Ф. Ноздрев – М.: Физматгиз, 1958. – 452 с.
43. Ноздрев, В.Ф. Молекулярная акустика / В.Ф. Ноздрев, Н.В. Федорищенко – М.: Высшая школа, 1974. – 287 с.
44. Перепечко, И.И. Акустические методы исследования полимеров / И.И. Перепечко – М.: Химия, 1973. – 296 с.
45. Сангадиев, С.Ш. Ультразвуковая установка для исследования упругих свойств полимеров. В кн.: Научные труды молодых ученых / С.Ш. Сангадиев, Ш.Б. Цыдыпов – Улан–Удэ: БГУ, 1996. Часть 1. – С.15–18.
46. Сангадиев, С.Ш. Определение упругих постоянных аморфных полимеров методом молекулярной акустики. В кн.: Сборник научных трудов. Серия Физико–математические науки. Часть 2. Физика / С.Ш. Сангадиев – Улан–Удэ: ВСГТУ, 1998. – С.82–86.

47. Цыдыпов, Ш.Б. Внутреннее давление и вязкость стеклообразных твердых тел и их расплавов. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук / Ш.Б. Цыдыпов – Иркутск: ИГУ, 1997. – 148 с.
48. Заварыкина, Л.Н. Рекомендуемые значения некоторых термодинамических свойств алкилбензолов на линии насыщения. В кн.: Ультразвук и физико-химические свойства вещества. Вып.12. / Л.Н. Заварыкина, В.В. Зотов, Ю.А. Неручев – Курск, 1978. – С.7–12.
49. Маринин, В.А. Определение упругих постоянных алкилбензолов акустическим методом / В.А. Маринин // Журнал физической химии. – Т.25. – 1951. – С.641–645.
50. Перепечко, И.И. Свойства полимеров при низких температурах / И.И. Перепечко – М.: Химия, 1977. – 272 с.
51. Перепечко, И.И. Введение в физику полимеров / И.И. Перепечко – М.: Химия, 1978. – 312 с.
52. Калинин, Э.Л. Свойства и переработка термопластов / Э.Л. Калинин, М.Б. Саковцева – М.: Химия, 1983. – 288 с.
53. Мазурин, О.В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1–6. / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская – Л.: Наука, 1973–1997.
54. SciGlass 6.6. 2006 Institute of Theoretical Chemistry. – Shewsbury. MA (www.sciglass.info).
55. Китайгородский, А.И. Органическая кристаллохимия / А.И. Китайгородский – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 347 с.
56. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский – М.: Наука, 1971. – 424с.
57. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев – М.: Химия, 1983. – 248 с.
58. Слонимский, Г.Л. Об упаковке макромолекул в полимерах / Г.Л. Слонимский, А.А. Аскадский, А.И. Китайгородский // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1970. – Т.12. – №3. – С.494–512.

59. Сандитов, Д.С. О свободном объеме и плотности молекулярной упаковки аморфных веществ / Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенев // Журнал физической химии. – 1972. – Т.46. – №9. – С.2214–2218.
60. Мухина, Л.Л. О структуре и релаксационных свойствах неорганических стекол / Л.Л. Мухина, А.А. Аскадский, Г.М. Бартенев, И.В. Разумовская, Г.Л. Слонимский // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1973. – Т.15. – №3. – С.641–645.
61. Бетехтин, В.И. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов / В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова // Физика твердого тела. – 1998. – Т.40. – Вып.1. – С.85–89.
62. Бачинский, А.И. Исследование внутреннего трения жидкостей. Временник об-ва им. Х.С. Леденцова. Приложение №3. / А.И. Бачинский – М., 1913.
63. Batschinski, A.I. Uber die innere Reibung der Flussigkeiten / A.I. Batschinski // Z. Phys. Chem. – 1913. – Bd.84. – N6. – S.643–706.
64. McLeod, D.B. On a relation between the viscosity of a liquid and its coefficient of expansion / D.B. McLeod // Trans. Farad. Soc. – 1923. – V.19. – P.6–16.
65. Doolittle, A.K. Studies in Newtonian flow. III. The dependence of the viscosity of liquids on molecular weight and free space (in homologous series) / A.K. Doolittle // J. Appl. Phys. – 1952. – V.23. – №2. – P.236–239.
66. Doolittle, A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free space / A.K. Doolittle // J. Appl. Phys. – 1951. – V.22. – №12. – P.1471–1475.
67. Аграфонов, Ю.В. Физика классических неупорядоченных систем / Ю.В. Аграфонов, Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. – 234 с.
68. Сандитов, Д.С. Новый подход к интерпретации флуктуационного свободного объема аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1999. – Т.41. – №6. – С.977–1000.

69. Кобеко, П.П. Аморфные вещества / П.П. Кобеко – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1952. – 432 с.
70. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель – М.–Л.: Наука, 1975. – 434 с.
71. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
72. Сандитов, Д.С. Условие стеклования в теории флуктуационного свободного объема и критерий плавления Линдемана / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. – 1998. – Т.24. – №4. – С.417–428.
73. Сандитов, Д.С. Коэффициент Пуассона и флуктуационный свободный объем аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1998. – Т.40. – №12. – С.1996–2003.
74. Сандитов, Д.С. Коэффициент Пуассона и среднеквадратичные смещения атомов неорганических стекол / Д.С. Сандитов, М.А. Хинданов, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. – 1998. – Т.24. – №6. – С.752–757.
75. Сандитов, Б.Д. Интерпретация зависимости температуры стеклования от давления в рамках теории флуктуационного свободного объема / Б.Д. Сандитов, С.С. Бадмаев, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Физика и химия стекла. – 1999. – Т.25. – №4. – С.417–423.
76. Сандитов, Д.С. Расчет коэффициента поверхностного натяжения силикатных стекол в рамках дырочной модели / Д.С. Сандитов, С.С. Бадмаев, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. – 1999. – Т.25. – №6. – С.699–702.
77. Сангадиев, С.Ш. Флуктуационный объем аморфных веществ и его зависимость от скорости охлаждения расплава / С.Ш. Сангадиев // Журнал физической химии. – 2012. – Т.86. – №8. – С.716–718.
78. Сандитов, Д.С. Дырочно–кластерная модель стеклообразных твердых тел и их расплавов / Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Физика и химия стекла. – 2000. – Т.26. – №3. – С.322–325.

79. Сандитов, Д.С. Параметр Грюнайзена и скорости распространения акустических волн в стеклообразных твердых телах / Д.С. Сандитов, С.Б. Мункуева, Д.З. Батлаев, С.Ш. Сангадиев // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54. – Вып.8. – С.1540–1544.
80. Сандитов, Б.Д. Взаимосвязь модуля упругости и температуры размягчения стекол в модели делокализованных атомов / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т.142. – Вып.3(9). – С.498–510.
81. Сандитов, Д.С. Критерий стеклования и скорость охлаждения стеклообразующих жидкостей / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.Б. Шагдаров // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 4. – С. 402–407.
82. Сангадиев, С.Ш. Энергия возбуждения атома в стеклах / С.Ш. Сангадиев // Вестник БГУ. Химия. Физика. – 2012. – Вып.3. – С.141–145.
83. Сангадиев, С.Ш. Об интерпретации зависимости температуры стеклования от давления в рамках теории флуктуационного свободного объема / С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов, Д.С. Сандитов, С.С. Бадмаев // Тезисы докладов международной конференции "Стекла и твердые электролиты". – С.–Петербург: Изд–во С.–Петербургского гос. ун–та, 1999. – С.54.
84. Сангадиев, С.Ш. Об основном уравнения стеклования / С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов, С.С. Бадмаев, А.Б. Баинова // Современные проблемы совершенствования системы обучения по физико–математическим и общеинженерным дисциплинам. Материалы региональной научно–методической конференции. – Улан–Удэ: Изд–во Бурятского госуниверситета, БГУ, 2000. – С.5.
85. Сандитов, Д.С. Оценка объема флуктуационных микропустот в силикатных стеклах / Д.С. Сандитов // Физика и химия стекла. – 1977. – Т.3. – №6. – С.580–584.
86. Лысенко, А.В. Сдвиговая вязкость металлического стекла $Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$ в условиях изохронного нагрева ниже температуры стеклования / А.В.

- Лысенко, С.А. Ляхов, В.А. Хоник, М.Ю. Язвицкий // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51. – Вып.2. – С.209–212.
87. Stanzione, J. Observing the twinkling fractal nature of the glass transition / J. Stanzione, K. Strawhecker, R. Wool // J. Non-Crys. Solids. – 2011. – Vol.357. – P.311–319.
88. Магомедов, М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
89. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
90. Магомедов, М.Н. Об изменении коэффициента самодиффузии при фазовом переходе кристалл – жидкость / М.Н. Магомедов // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т.35. – №14. – С.67–75.
91. Сандитов, Д.С. К молекулярной интерпретации взаимосвязи между механическими и тепловыми характеристиками стекол и температурой их стеклования / Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенев // Журнал физической химии. – 1973. – Т.47. – №9. – С.2231–2235.
92. Демишев, Г.К. Микронеоднородное строение и физико–механические свойства неорганических стекол. Автореферат дисс. докт. ф.–м.н. / Г.К. Демишев – Москва: ГИС, 1970. – 45 с.
93. Немилов, Г.В. Взаимосвязь между скоростью распространения звука, массой и энергией химического взаимодействия / Г.В. Немилов // Доклады АН СССР. – 1968. – Т.181. – №6. – С.1427–1429.
94. Сандитов, Д.С. Применение теории флуктуационного свободного объема к сульфатно–фосфатным стеклам / Д.С. Сандитов, В.Л. Мамошин, В.Г. Архипов // Физика и химия стекла. – 1993. – Т.19. – №4. – С.593–601.
95. Magazu, S. Study of the correlation between the temperature dependence of viscosity and excess quantities in glycerol / S. Magazu, F. Migliardo // J. Phys. Condens. Matter. – 2008. – Vol.20. – P.104202 (5pp).

96. Бартнев, Г.М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания / Г.М. Бартнев // Доклады АН СССР. – 1951. – Т.76. – №2. – С.227–230.
97. Бартнев, Г.М. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации / Г.М. Бартнев, И.А. Лукьянов // Журнал физической химии. – 1955. – Т.29. – Вып.8. – С.1486-1498.
98. Бартнев, Г.М. О некоторых закономерностях стеклования каучуков / Г.М. Бартнев, Ю.А. Горбаткина // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – Т.29. – №5. – С.769-775.
99. Сандитов, Б.Д. Время релаксации и скорость охлаждения жидкости в области стеклования / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Физика и химия стекла. – 2007. – Т.33. – №5. – С.615-627.
100. Сандитов, Д.С. Критерий стеклования и скорость охлаждения стеклообразующих жидкостей / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.Б. Шагдаров // Физика и химия стекла. – 2014. – Т.40. – № 4. – С.402-407.
101. Сандитов, Д.С. О релаксационной теории стеклования жидкостей / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.Н. Цыденова // Журнал физической химии. – 2006. – Т.80. – №4. – С.737-742.
102. Бартнев, Г.М. Релаксационные процессы в стеклообразных системах / Г.М. Бартнев, Д.С. Сандитов - Новосибирск: Наука, 1986. – 238 с.
103. Столяр, С.В. Температурная зависимость изоструктурной вязкости полищелочных стекол / С.В. Столяр, С.А. Беседина // Физика и химия стекла. – 1992. – Т.18. – №3. – С.88-95.
104. Разумовская, И.В. Стеклование жидкости как процесс вымерзания акустических частот. В кн. Стеклообразное состояние. Тр. V Всес. совещ. / И.В. Разумовская, Г.М. Бартнев - Л.: Наука, 1971. – С.34-38.
105. Бартнев, Г.М. Релаксационные свойства полимеров / Г.М. Бартнев, А.Г. Бартнева - М: Химия, 1992. – 384 с.
106. Сандитов, Д.С. О природе уравнения перехода жидкость–стекло / Д.С. Сандитов // ЖЭТФ. – 2016. – Т.150. – Вып.3(9). – С.501-515.

107. Simon, F. Uder den Zustand der unterkühlten Flüssigkeiten und Glaser / F. Simon // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1931. - B.203. - N.1-2. - S.219-227.
108. Angell, C.A. Perspective on the glass transition / C.A. Angell // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1988. - V.49. - N8. - P.836-871.
109. Сандитов, Д.С. Фрагильность и ангармонизм колебаний решетки стеклообразных систем / Д.С. Сандитов, А.А. Машанов, Б.Д. Сандитов, В.В. Сандитов // *Физика и химия стекла.* - 2008. - Т.34. - №4. - С.512-517.
110. Сандитов, Д.С. Температура стеклования и скорость охлаждения расплава / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, М.В. Дармаев // *Физика твердого тела.* - 2016. - Т.58. - Вып.10. - С.2005-2007.
111. Сандитов, Д.С. Делокализация атома в стеклах и их расплавах / Д.С. Сандитов, С.С. Бадмаев // *Физика и химия стекла.* - 2015. - Т.40. - №5. - С.621-630.
112. Mauro, J.C. Viscosity of glass-forming liquids / J.C. Mauro, Y. Mauro, A.J. Ellison, P.K. Gupta, D.C. Allan // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* - 2009. - Vol.106. - N47. - P.19780-19784.
113. Waterton, S.C. The viscosity-temperature relationship and Some inferences on the nature of molten and of plastic glass / S.C. Waterton // *J. Soc. Glass Techn.* - 1932. - Vol.16. - P.244-249.
114. Vogel, H. Das Temperaturab-Hangigkeitgesetz der Viskosital von Flüssigkeiten / H. Vogel // *Z. Phys.* - 1921. - Vol.22. - P.648-651.
115. Fulcher, G.S. Analysis of Recent Measurement of the Viscosity of glasses / G.S. Fulcher // *J. Amer. Ceram. Soc.* - 1925. - Vol.8. - P.789-794.
116. Тамман, Г. Стеклообразное состояние / Г. Тамман - М.: ОНТИ, 1935. - 193 с.
117. Avramov, I. Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems / I. Avramov, A. Milchev // *J. Non-Cryst. Solids.* - 1988. - Vol.104. - P.253-260.
118. Bredbury, D. Viscosity and Density of Lubricating Oils from 0 to 150000 Psig and 32 to 425 F / D. Bredbury, M. Mark, R.V. Kleinschmidt // *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.* - 1951. - Vol.73. - N5. - P.667-676.

119. Шишкин, Н.И. Зависимость кинетических свойств жидкостей и стекол от температуры, давления и объема / Н.И. Шишкин // ЖТФ. - 1956. - Т.26. - С.1461-1473.
120. Поспелов, Б.А. Вязкость стекол в интервале размягчения и отжига. II. Зависимость вязкости стекол от температуры / Б.А. Поспелов // Журнал физической химии. - 1955. - Т.29. - Вып.1. - С.70-75.
121. Meerlender, G. Die erweiterte Jenckel-Gleichung eine leistungsfähige Viskositats-temperatur-formel. I, II / G. Meerlender // Rheol. Acta. - 1967. - Vol.6. - N4. - S.359-377.
122. Jenckel, E. Zur temperaturabhängigkeit der Viskosität von schmelzen / E. Jenckel // Z. Physik. Chem. - 1939. - Bd.184. - N1. - S.309-319.
123. Сандитов, Д.С. К теории молекулярной подвижности в жидкостях и стеклах в широком интервале температуры и давления / Д.С. Сандитов // Изв. Вузов. Физика. - 1971. - №2. - С.18-23.
124. Сандитов, Д.С. Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость–стекло / Д.С. Сандитов // ЖЭТФ. - 2010. - Т.137. - Вып.4. - С.767-782.
125. Сандитов, Д.С. О механизме вязкого течения стекол / Д.С. Сандитов // Физика и химия стекла. - 1976. - Т.2. - №6. - С.515-519.
126. Sanditov, D.S. Deformation-activation model of viscous flow of glass-forming liquids / D.S. Sanditov // J. Non-Crys. Solid. - 2014. - Vol.400. - P.12-20.
127. Френкель, Я.И. Соотношение между различными теориями вязкости жидкостей. В кн.: Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. Т.2. / Я.И. Френкель - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1944. - С.24-29.
128. Macedo, P.B. On the Relative Role of free Volume and Activation Energy in the Viscosity of Liquids / P.B. Macedo, T.A. Litovitz // J. Chem. Phys. - 1965. - Vol.42. - N1. - P.245-256.
129. Мюллер, Р.Л. Химические особенности стеклообразующих веществ и природа стеклообразования. В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. III

- Всесоюзн. Сопещания / Р.Л. Мюллер - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. - С.61-71.
130. Сандитов, Д.С. Вязкое течение стеклообразующих расплавов. В кн.: Стекло: наука и практика. Российская конф. с междунар. участием. Тезисы конф. / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, С.Б. Мункуева - С.-Петербург: Изд-во ИХС РАН, 2013. - С.142-143.
131. Сангадиев, С.Ш. Конфигурационно-активационная теория вязкого течения / С.Ш. Сангадиев, С.Б. Мункуева, Д.С. Сандитов // Вестник Бурятского госуниверситета. Физика. Химия. - 2016. - Вып.1. - С.60-69.
132. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель - М.-Л.: Наука, 1975. - 424 с.
133. Douglas, R.W. Viscosity of associated liquids / R.W. Douglas // Nature. - 1946. - V.158. - N4012. - P.415-423.
134. Смит, Х.Т. Теория вязкого течения стекол. В кн.: Некоторые вопросы строения стекла в связи с его свойствами / Х.Т. Смит - Л., 1959. - С.12-19. (Инф. бюл. ГОИ им. С.И. Вавилова, №7 (30)).
135. Мюллер, Р.Л. Валентная теория вязкости и текучести в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ / Р.Л. Мюллер // Журнал прикладной химии. - 1955. - Т.28. - №10. - С.1077-1082.
136. Филипович, В.Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и применение к кварцевому стеклу / В.Н. Филипович // Физика и химия стекла. - 1975. - Т.1. - №3. - С.256-264.
137. Немилов, С.В. Анализ энергетических параметров активации и природа вязкого течения неорганических стекол. В кн.: Успехи реологии полимеров / С.В. Немилов - М.: Химия, 1970. - С.241-252.
138. Немилов, С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразных жидкостей и ее экспериментальное обоснование / С.В. Немилов // Физика и химия стекла. - 1978. - Т.4. - №2. - С.129-148.

139. Сандитов, Д.С. Делокализация атомов и вязкое течение стеклообразующих расплавов / Д.С. Сандитов - LAP Lambert Academic Publishing, 2016. - 51с. (Германия: международный издательский дом).
140. Глесстон, С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг - М.: ИЛ, 1948. - 673 с.
141. Сандитов, Д.С. Энергия смещения атомов в аморфных веществах / Д.С. Сандитов, А.А. Машанов // Журнал физической химии. - 2016. - Т.90. - №12. - С.1905-1908.
142. Сандитов, Б.Д. О молекулярной подвижности в аморфных полимерах, неорганических стеклах и металлических аморфных сплавах в области стеклования / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2006. - Т.48. - №12. - С.2129-2137.
143. Сангадиев, С.Ш. Определение параметров уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана для температурной зависимости вязкости в области перехода жидкость-стекло / С.Ш. Сангадиев, С.Б. Мункуева, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2009. - Вып.3. - С.153-157.
144. Сандитов, Б.Д. Вывод уравнения вязкости в рамках модели возбужденного состояния / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2012. - Вып.3. - С.140-141.
145. Сангадиев, С.Ш. Энергия возбуждения атома в стеклах / С.Ш. Сангадиев // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2012. - Вып.3. - С.141-145.
146. Сангадиев, С.Ш. Взаимосвязь температуры стеклования и параметров уравнения Вильямса-Ландела-Ферри / С.Ш. Сангадиев, Б.С. Сыдыков, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2014. - Вып.3. - С.117-122.
147. Бадмаев, С.С. Температурно-временная зависимость молекулярной подвижности аморфных веществ в области стеклования / С.С. Бадмаев, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. - 2015. - Вып.3. - С.123-131.

148. Сангадиев, С.Ш. Дырочно-кластерная модель и универсальные свойства стеклообразных твердых тел и их расплавов. В кн.: Материалы Второй Байкальской школы по фундаментальной физике. Т.2. / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, Б.Д. Сандитов - Иркутск: СиЛаП, 1999. - С.349-356.
149. Сангадиев, С.Ш. Дырочно-кластерная модель стеклообразных твердых тел и их расплавов. В кн.: Тезисы докладов международной конференции «Стекла и твердые электролиты» / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов, Б.Д. Сандитов - С.–Петербург: Изд-во С.–Петербургского гос. ун-та, 1999. - С.13.
150. Сандитов, Б.Д. Взаимосвязь модуля упругости и температуры размягчения стекол в модели делокализованных атомов / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2012. - Т.142. - Вып.3(9). - С.498-510.
151. Сандитов, Д.С. О взаимосвязи модуля упругости стеклообразных твердых тел и температуры стеклования расплавов / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Г.В. Козлов // Физика и химия стекла. - 1998. - Т.24. - №6. - С.758-766.
152. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев - М.: Высшая школа, 1966. - 313 с.
153. Перепечко, И.И. Свойства полимеров при низких температурах / И.И. Перепечко - М.: Химия, 1977. - 272 с.
154. Arzhakov, M.S. Physical and Mechanical Behavior of Polymer Glasses. VI. The Role of Free Volume / M.S. Arzhakov, S.A. Arzhakov, Z.K. Suptel, I.B. Kevdina, V.P. Shantarovich // Intern. J. Polymeric Mater. - 2000. - Т.47. - С.169-194.
155. Аржаков, М.С. Особенности физико-механического поведения полиметилметакрилата при компрессионном сжатии / М.С. Аржаков, Г.М. Луковкин, С.А. Аржаков // Доклады АН. - 2002. - Т.382. - №1. - С.62-65.

156. Сандитов, Д.С. Применение теории свободного объема к сульфатно-фосфатным стеклам и их расплавам / Д.С. Сандитов, В.Л. Мамошин, В.Г. Архипов // Физика и химия стекла. - 1993. - Т.19. - №4. - С.593-601.
157. Немилов, С.В. Вязкое течение стекол в связи с их структурой. Применение теории скоростей процессов / С.В. Немилов // Физика и химия стекла. - 1992. - Т.18. - №1. - С.3-10.
158. Сангадиев, С.Ш. Упругие модули и коэффициент Пуассона аморфных органических полимеров / С.Ш. Сангадиев, М.В. Дармаев, Д.С. Сандитов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2020. - Т.62. - №3. - С.170-180.
159. Сангадиев, С.Ш. Критерий плавления Линдемана и условие стеклования жидкостей. В кн.: Тезисы докладов I региональной конференции по фундаментальным и прикладным проблемам физики / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра (БНЦ) СО РАН, 1999. - С.88-89.
160. Сангадиев, С.Ш. Вывод соотношения, связывающего условие стеклования жидкости с критерием плавления кристаллов. В кн.: Сборник трудов молодых ученых Байкальского региона. Физика. Химия / С.Ш. Сангадиев, С.С. Бадмаев - Улан-Удэ: БГУ, 1999. - С.14-21.
161. Сандитов, Д.С. О внутреннем давлении и микротвердости неорганических стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. - 1998. - Т.24. - №6. - С.741-751.
162. Беломестных, В.Н. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазиизотропных поликристаллических тел / В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева // ЖТФ. - 2004. - Т.74. - Вып.8. - С.140-148.
163. Сандитов, Д.С. Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль упругости твердых тел / Д.С. Сандитов, В.Н. Беломестных // ЖТФ. - 2011. - Т.81. - Вып.11. - С.77-83.
164. Немилов, С.В. Релаксационные процессы в неорганических расплавах и стеклах: модель упругого континуума как перспективная основа

- описания вязкости и электропроводности / С.В. Немилев // Физика и химия стекла. - 2010. - Т.36. - №3. - С.315.
165. Nemilov, S.V. Interrelation between shear modulus and the molecular parameters of viscous flow for glass forming liquids / S.V. Nemilov // J. Non-Cryst. Solids. - 2006. - V.352. - N26-27. - P.2715.
166. Кобеко, П.П. Аморфные вещества / П.П. Кобеко - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952. – 432 с.
167. Сандитов, Д.С. Параметр Грюнайзена и флуктуационный объем аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Физика и химия стекла. - 2013. - Т.39. - №4. - С.553-564.
168. Сангадиев, С.Ш. Анггармонизм колебаний решетки и флуктуационный объем аморфных веществ / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Журнал физической химии. - 2012. - Т.86. - №7. - С.1291-1293.
169. Сангадиев, С.Ш. Анггармонизм колебаний решетки и скорости распространения акустических волн в квазиизотропных твердых телах / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, А.А. Машанов, Б.Д. Сандитов // Журнал технической физики. - 2011. - Т.81. - №5. - С.44-48.
170. Сангадиев, С.Ш. Расчет параметра Грюнайзена натриевогерманатных и ванадиевофосфатных стекол / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов // Физика и химия стекла. - 1996. - Т.22. - №5. - С.660-662.
171. Сандитов, Д.С. Упругие модули и коэффициент Пуассона аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, П.Д. Голубь, С.Ш. Сангадиев // Журнал технической физики. - 2013. - Т.83. - Вып.9. - С.154-156.
172. Сандитов, Б.Д. Анггармонизм и пластичность аморфных полимеров и стекол / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.В. Мантатов, Д.С. Сандитов // Деформация и разрушение материалов. - 2006. - №12. - С.2-8.
173. Сандитов, Д.С. Коэффициент Пуассона и флуктуационный свободный объем аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 1998. - Т.40. - №12. - С.1996-2003.

174. Сандитов, Д.С. Коэффициент Пуассона и среднеквадратичные смещения атомов неорганических стекол / Д.С. Сандитов, М.А. Хинданов, С.Ш. Сангадиев // Физика и химия стекла. - 1998. - Т.24. - №6. - С.752-757.
175. Сангадиев, С.Ш. Термодинамический и решеточный параметры Грюнайзена фосфатных и германатных стекол. В кн.: Научные труды молодых ученых. Часть 1 / С.Ш. Сангадиев - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 1996. - С.6-10.
176. Дармаев, М.В. Ангармонизм колебаний решетки стеклообразных твердых тел и температура стеклования. В кн.: Наноматериалы и технологии. Сборник трудов II научно-практической конференции с международным участием / М.В. Дармаев, С.Ш. Сангадиев, С.С. Бадмаев - Улан-Удэ: БГУ, 2009. - С.68-73.
177. Сангадиев, С.Ш. Среднеквадратичная скорость волн деформации и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел. В кн.: Наноматериалы и технологии. Сборник трудов III всероссийской научной конференции с международным участием / С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов, Д.З. Батлаев - Улан-Удэ: БГУ, 2010. - С.123-125.
178. Лейбфрид, Г. Теория ангармонических эффектов в кристаллах / Г. Лейбфрид, В. Людвиг - М.: ИИЛ, 1963. - 294 с.
179. Козлов, Г.В. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов - Новосибирск: Наука, 1994. - 261 с.
180. Леонтьев, К.Л. О связи упругих и тепловых свойств веществ / К.Л. Леонтьев // Акустический журнал. - 1981. - Т.27. - Вып.4. - С.554-561.
181. Петров, В.А. Физические основы прогнозирования и долговечности конструкционных материалов / В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттергенъ - С.-Петербург: Политехника, 1993. - 475 с.
182. Петров, В.А. К дилатонной модели термофлуктуационного зарождения трещин / В.А. Петров // Доклады АН. - 1988. - Т.301. - №5. - С.1107-1110.

183. Сандитов, Д.С. Пластичность и вязкость стеклообразных материалов / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Деформация и разрушение материалов. - 2013. - №3. - С.2-7.
184. Андерсон, А. Определение и некоторые применения изотропных упругих постоянных поликристаллических систем, полученных из данных для монокристаллов. В кн.: Физическая акустика. Т.III. Часть Б. Динамика решетки. Под ред. У. Мэзона / А. Андерсон - М.: Мир, 1968. - С.62-121.
185. Беломестных, В.Н. Акустический параметр Грюнайзена твердых тел / В.Н. Беломестных // Письма в ЖТФ. - 2004. - Т.30. - Вып.3. - С.15-19.
186. Сандитов, Д.С. Взаимосвязь параметров теории упругости и усредненный модуль объемного сжатия твердых тел / Д.С. Сандитов, В.Н. Беломестных // ЖТФ. - 2011. - Т.81. - Вып.11. - С.77-83.
187. Barker, R.E. An approximate relation between module and thermal expansivities / R.E. Barker // J. Appl.Phys. - 1963. - Vol.34. - N1. - P.107-116.
188. Сандитов, Б.Д. Поперечная деформация и температура размягчения стеклообразных материалов / Б.Д. Сандитов, М.В. Дармаев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов // Деформация и разрушение материалов. - 2008. - №4. - С.18-23.
189. Конторова, Т.А. О связи между механическими и тепловыми характеристиками кристаллов. В кн.: Некоторые проблемы прочности твердых тел / Т.А. Конторова - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - С.99-107.
190. Жузе, В.П. О корреляции между твердостью и теплопроводностью неметаллических кристаллов / В.П. Жузе, Т.А. Конторова // ЖТФ. - 1958. - Т.28. - Вып.8. - С.727-732.
191. Конторова, Т.А. О тепловом расширении и теплопроводности некоторых кристаллов / Т.А. Конторова // ЖТФ. - 1956. - Т.26. - Вып.9. - С.2021-2028.
192. Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц - М.: Наука, 1987. - 248 с.

193. Лифшиц, В.Я. Акустические и упругие свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / В.Я. Лифшиц, Д.Г. Теннисон, С.Б. Гукасян, А.К. Костанян // Физика и химия стекла. - 1982. - Т.8. - №6. - С.688-696.
194. Карапетян, Г.О. Энергетика щелочносиликатных стекол по данным акустических измерений / Г.О. Карапетян, В.Я. Лифшиц, Д.Г. Теннисон // Физика и химия стекла. - 1981. - Т.7. - №7. - С.188-194.
195. Карапетян, Г.О. Исследование упругих свойств литиевосиликатных стекол / Г.О. Карапетян, В.Я. Лифшиц, Д.Г. Теннисон // Физика и химия стекла. - 1979. - Т.5. - №3. - С.314-319.
196. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель - М.: Физматгиз, 1962. – 436 с.
197. Saunders, G.A. Elastic and anelastic properties, vibrational anharmonicity and fractal bond connectivity of superionic glasses / G.A. Saunders, R.D. Metcalfe // Phys. Rev. - 1996. - V.B53. - P.5287-5300.
198. Кузьменко, В.А. Новые схемы деформирования твердых тел / В.А. Кузьменко - Киев: Наукова думка, 1973. - 200 с.
199. Кузьменко, В.А. Развитие представлений о природе деформирования материалов / В.А. Кузьменко - Киев: Укр. НИИТИ, 1968. - 94 с.
200. Pineda, E. Theoretical approach to Poisson ratio behavior during structural changes in metallic glasses / E. Pineda // Phys. Rev. - 2006. - V.B73. - P.104109-1-104109-6.
201. Сандитов, Д.С. Ангармонизм межатомных и межмолекулярных связей и физико-механические свойства полимерных систем / Д.С. Сандитов, Г.В. Козлов // Физика и химия стекла. - 1995. - Т.21. - №6. - С.549-578.
202. Бурштейн, А.И. Молекулярная физика / А.И. Бурштейн - Новосибирск: Наука, 1986. – 287 с.
203. Coenen, M. Sprung im Ausdehnungs Koeffizienten und Leerstellenkonzentration ration bei Tg von glasigen Systemen / M. Coenen // Glastechn. Ber. - 1977. - B50. - N4. - S.74-78.

204. Лазарев, В.Б. Структурная устойчивость и динамическая прочность неорганических материалов / В.Б. Лазарев, А.С. Баланкин, А.Д. Изотов, А.А. Кожушко - М.: Наука, 1993. - 175 с.
205. Берлин, А.А. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона / А.А. Берлин, Л. Ротенбург, Р. Басэрст // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 1991. - Т.33. - №8. - С.619-621.
206. Конёк, Д.А. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (обзор) / Д.А. Конёк, К.В. Войцеховски, Ю.М. Плескачевский, С.В. Шилько // Механика композитных материалов и конструкций. - 2004. - Т.10. - №1. - С.35-69.
207. Lakes, R. Foam Structure with a negative Poisson's ratio / R. Lakes // Science. - 1987. - V.235. - P.1038-1040.
208. Сандитов, Д.С. Структура стекол с отрицательным коэффициентом поперечной деформации / Д.С. Сандитов, Т.Д. Мельниченко, В.В. Мантатов, О.В. Петрушова, Т.Н. Мельниченко // Деформация и разрушение материалов. - 2009. - №4. - С.11-17.
209. Bridge, B. On the Elastic Constants and Structure of the Pure Inorganic Oxide Glasses / B. Bridge, N.D. Patel, D.N. Waters // Physica Status Solidi. - 1983. - V.A77. - №2. - P.655-663.
210. Bridgman, P.W. Effects of very high pressures on glass / P.W. Bridgman, I. Simon // J. Appl. Phys. - 1953. - Vol.24. - P.405-413.
211. Шишкин, Н.И. Стеклование жидкостей и полимеров под давлением. V. Образование уплотненных стекол / Н.И. Шишкин // Физика твердого тела. - 1960. - Т.2. - С.350-357.
212. Anderson, O.L. Effects of pressures on glass structure / O.L. Anderson // J. Appl. Phys. - 1956. - Vol.27. - P.943-949.
213. Mackenzie, J.D. High-pressure effects on oxide glasses. II. Subsequent heat treatment / J.D. Mackenzie // J. Amer. Ceram. Soc. - 1963. - Vol.46. - P.470-476.

214. Лазуркин, Ю.С. О природе больших деформаций высокомолекулярных веществ в стеклообразном состоянии / Ю.С. Лазуркин, Р.Л. Фогельсон // ЖТФ. - 1954. - Т.21. - С.267-279.
215. Олейник, Э.Ф. Механизм неупругой деформации в твердых полимерах: твердотельные и жидкоподобные процессы / Э.Ф. Олейник, С.Н. Руднев, О.Б. Саламатина, М.И. Котелянский // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2008. - Т.50. - №5. - С.773-788.
216. Аржаков, М.С. О природе термостимулированной низкотемпературной релаксации деформации полимерных стекол / М.С. Аржаков, Г.М. Луковкин, С.А. Аржаков // ДАН. - 1999. - Т.369. - №5. - С.629-631.
217. Чах, К. Обратимая вязкоупругая деформация массивного металлического стекла / К. Чах, С.А. Ляхов, В.А. Хоник // Деформация и разрушение материалов. - 2006. - №8. - С.22-25.
218. Магафуров, И.Ш. Восстановление размеров деформированных полимерных стекол под давлением / И.Ш. Магафуров, В.А. Тополкараев, Р.Е. Маркарян, А.Л. Коварский, Э.Ф. Олейник // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 1991. - Т.32. - №2. - С.147-150.
219. Сандитов, Д.С. Пластичность и вязкость стеклообразных материалов / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов // Деформация и разрушение материалов. - 2013. - №3. - С.2-7.
220. Сандитов, Б.Д. Анггармонизм и пластичность аморфных полимеров и стекол / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.В. Мантатов, Д.С. Мантатов // Деформация и разрушение материалов. - 2006. - №12. - С.2-8.
221. Сандитов, Б.Д. Анализ напряженного состояния и пластической деформации аморфных полимеров и стекол при микровдавливании / Б.Д. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.В. Мантатов, Д.С. Сандитов // Деформация и разрушение материалов. - 2006. - №10. - С.41-45.
222. Волынский, А.Л. Структурные аспекты неупругой деформации стеклообразных полимеров / А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения. Серия С. - 2005. - Т.47. - №7. - С.1332-1367.

223. Олейник, Э.Ф. Механизм пластичности стеклообразных полимеров: картина по результатам компьютерного моделирования / Э.Ф. Олейник, М.А. Мазо, И.А. Мазо, С.Н. Мазо, О.Б. Саламатина // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2018. - Т.60. - №1. - С.3-57.
224. Олейник, Э.Ф. Ступенчатый механизм зарождения пластической деформации в стеклообразных полимерах / Э.Ф. Олейник, С.Н. Руднев, О.Б. Руднев // Доклады АН. - 2015. - Т.465. - №1. - С.46-49.
225. Шрейнер, Л.А. Твердость хрупких тел / Л.А.Шрейнер - Л.-М.: ОГИЗ, 1949. - 193 с.
226. Дертев, Н.К. Некоторые механические свойства поверхностного слоя стекла. Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. Наук / Н.К. Дертев - Л.: ИХС АН СССР, 1951. - 459 с.
227. Balta, F.J. The microhardness of non-crystalline materials / F.J. Balta, D.S. Sanditov, V.P. Privalko // J. of Mat. Sci. - 2002. - Vol.37. - P.4507-4516.
228. Дунаев, А.А. Синтез свойства стекол системы мышьяк-теллур-алюминий / А.А. Дунаев, З.У. Борисова, М.Д. Михайлов, А.В. Братов // Физика и химия стекла. - 1980. - Т.6. - №2. - С.174-178.
229. Филянов, Е.М. Активационные параметры пластической деформации и структура стеклообразных сетчатых полимеров / Е.М. Филянов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 1987. - Т.29. - №5. - С.975-982.
230. Kauzman, W. The nature of the glassy state and the behavior liquids at low temperatures / W. Kauzman // Chem. Rev. - 1948. - Vol.49. - N2. - P.219-256.
231. Немилов, С.В. Развитие представлений о характере внутренних изменений систем при переходе стекло – жидкость / С.В. Немилов // Физика и химия стекла. - 1980. - Т.6. - №3. - С.257-268.
232. Douglas, R.W. The flow of glass / R.W. Douglas // J. Soc. Glass Techn. - 1949. - Vol.33. - N152. - P.138-162.
233. Leidecker, H.W. Degenerate excited state in the structure of B_2O_3 / H.W. Leidecker, J.H. Simmons, T.A. Litovitz, P.B. Masedo // J. Chem. Phys. - 1971. - Vol.55. - N5. - P.2028-2031.

234. Беленький, А.Я. Обратимые структурные изменения в аморфных металлических сплавах вблизи точки стеклования / А.Я. Беленький // ЖФХ. - 1983. - Т.57. - №4. - С.950-953.
235. Сангадиев, С.Ш. Микротвердость и пластическая деформация стекла при микровдавливании / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов // Физика и химия стекла. - 2004. - Т.30. - №5. - С.565-571.
236. Oleinik, E.F. Plastic Deformation: Processes, Properties and Application. Ed. by Hubbard D. / E.F. Oleinik, S.N. Rudnev, O.B. Salamatina, M.A. Mazo, I.A. Strel'nikov, M.I. Kotljansky - New York: Nova Sci. Publ., 2016. Ch.2.
237. Argon, A.S. The Physics of Deformation and Fracture of Polymers / A.S. Argon - New York: Cambridge Univ. Press, 2013. - 342 p.
238. Стрельников, И.А. Накопление энергии при пластической деформации стеклообразного полиметилена / И.А. Стрельников, М.А. Мазо, Н.К. Балабаев, Э.Ф. Олейник, А.А. Берлин // Доклады АН. - 2014. - Т.457. - №2. - С.193-196.
239. Стрельников, И.А. Анализ локальных перестроек в цепях при моделировании пластической деформации стеклообразного полиметилена / И.А. Стрельников, Н.К. Балабаев, М.А. Мазо, Э.Ф. Олейник // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2014. - Т.56. - №2. - С.222-231.
240. Балабаев, Н.К. Пластическая деформация стеклообразного полиметилена. Компьютерное молекулярно–динамическое моделирование / Н.К. Балабаев, М.А. Мазо, А.В. Люлин, Э.Ф. Олейник // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2010. - Т.52. - №6. - С.969-981.
241. Суровцев, Н.В. Релаксационная и колебательная динамика стекол в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света: автореферат дис. ... доктора физико-матем. наук / Н.В.Суровцев - Новосибирск, ИАиЭ СО РАН 2004. - 34 с.
242. Ерёмчев, И.Ю. Наблюдение структурных релаксаций в неупорядоченных твердых телах по спектральным историям одиночных примесных

- молекул / И.Ю. Ерёмчев, Ю.Г. Вайнер, А.В. Наумов, L. Kador. // ФТТ. - 2013. - Т.55. - Вып.4. - С.652-660.
243. Наумов, А.В. Одиночные молекулы как спектральные нанозонды для диагностики динамических процессов в твердых телах / А.В. Наумов, Ю.Г. Вайнер // УФН. - 2009. - Т.179. - Вып.3. - С.322-328.
244. Eremchev, I.Y. Low-temperature dynamics in amorphous polymers and low-molecular-weight glasses – what is the difference? / I.Y. Eremchev, Y.G. Vainer, A.V. Naumov, L. Kador // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2011. - V.13. - N5. - P.1843-1848.
245. Сандитов, Д.С. Упругие модули и коэффициент Пуассона аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, П.Д. Голубь, С.Ш. Сангадиев // Журнал технической физики. - 2013. - Т.83. - Вып.9. - С.154-156.
246. Сандитов, Д.С. Критерий стеклования и скорость охлаждения стеклообразующих жидкостей / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, В.Б. Шагдаров // Физика и химия стекла. - 2014. - Т.40. - №4. - С.402-407.
247. Сангадиев, С.Ш. Микротвердость и пластическая деформация стекла при микровдавливании / С.Ш. Сангадиев, Д.С. Сандитов, В.В. Сандитов // Физика и химия стекла. - 2004. - Т.30. - №5. - С.565-571.
248. Сандитов, Д.С. Обобщенный кинетический критерий перехода жидкость – стекло / Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов, С.Ш. Сангадиев // Физика твердого тела. - 2020. - Т.62. - Вып.10. - С.1706-1709.