

УДК 541.64:539.199:537.3

ОБОСНОВАНИЕ ВВЕДЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО СЛАГАЕМОГО В КРИТЕРИЙ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2020 г. Д. С. Сандитов^{1, 2, *}, С. С. Бадмаев¹

¹Бурятский государственный университет, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия

²Институт физического материаловедения СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: sanditov@bsu.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 06.09.2019 г.

Принята к публикации 01.10.2019 г.

В рамках модели делокализованных атомов рассмотрена модификация критерия стеклования, предложенного ранее. Дается ее обоснование. Установлена линейная корреляция между энергией делокализации атома и температурой стеклования натриевогерманатных, щелочносиликатных и натриевооборотных стекол.

Ключевые слова: стеклование, делокализация атома, уравнение вязкости, неорганические стекла

DOI: 10.31857/S0002337X20040132

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] предложено следующее условие перехода жидкость–стекло

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

где i – число степеней свободы кинетической единицы, ответственной за стеклование; k – постоянная Больцмана; T_g – температура перехода; $\Delta\varepsilon_e$ – энергия делокализации атома, равная работе по предельному упругому смещению атома из локального равновесного положения, совершаемой против внутреннего давления p_i , обусловленного силами межатомного (межмолекулярного) притяжения,

$$\Delta\varepsilon_e = p_i\Delta v_e. \quad (2)$$

Здесь Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для смещения атома (объем делокализации атома).

Критерий стеклования (1) основан на следующем представлении. Делокализация атома служит необходимым условием реализации элементарного акта вязкого течения стеклообразующих жидкостей (например, переключения межатомной связи [2]). Замораживание процесса делокализации атома в области стеклования [3] приводит к прекращению вязкого течения и к переходу расплава в стеклообразное состояние. Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки в расчете на атом становится

равной или меньше энергии делокализации атома [1].

Настоящее сообщение посвящено видоизменению критерия (1) и объяснению появления в нем дополнительного слагаемого.

ЛИНЕЙНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Ранее было показано, что вывод уравнения Енкеля для вязкости [4] с привлечением модели делокализованных атомов дает возможность однозначно связать эмпирический параметр D в этом уравнении с энергией делокализации атома [3, 5]

$$\Delta\varepsilon_e = kD. \quad (3)$$

Из данных о вязкости [6] методом подгонки мы определили значения D для различных неорганических стекол и проверили линейность зависимости D от T_g . Как и следовало ожидать на основе соотношений (1) и (3), у силикатных, германатных и боратных стекол параметр D действительно линейно зависит от T_g , но описывается уравнением прямой (рис. 1 и 2), не проходящей через начало координат,

$$D = aT_g + b. \quad (4)$$

У натриевооборотных стекол с линейно-разветвленной структурой наклон прямой заметно больше ($a = dD/dT_g \approx 4.7$), чем у натриевогерманатных ($a \approx$

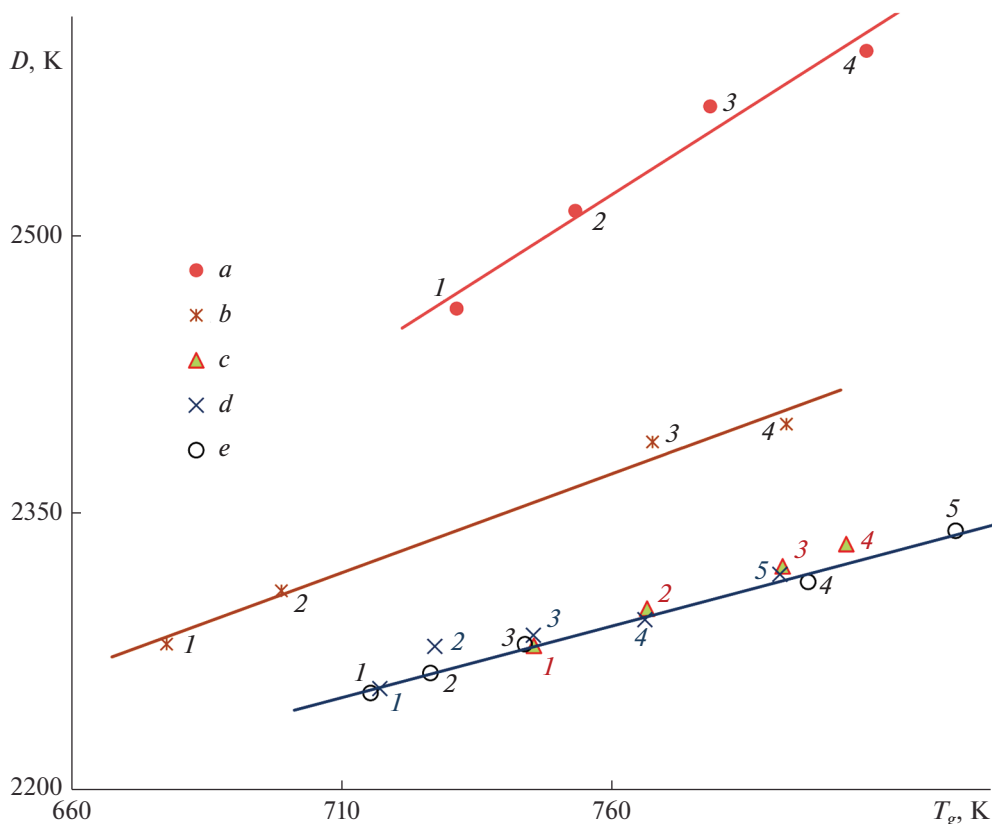


Рис. 1. Линейная корреляция между эмпирическим параметром уравнения Енкеля D и температурой стеклования T_g для двухкомпонентных силикатных и германатных стекол при различных содержаниях оксидов: a – $\text{GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ (содержание Na_2O , мол. %: 1 – 30, 2 – 25, 3 – 20, 4 – 15); b – $\text{SiO}_2\text{--PbO}$ (PbO , мол. %: 1 – 50, 2 – 45, 3 – 30, 4 – 24,6); c – $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$ (K_2O , мол. %: 1 – 25, 2 – 20, 3 – 15, 4 – 13); d – $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ (Na_2O , мол. %: 1 – 33, 2 – 30, 3 – 25, 4 – 20, 5 – 15); e – $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$ (Li_2O , мол. %: 1 – 33.3, 2 – 30, 3 – 25, 4 – 14, 5 – 10).

≈ 1.9) и щелочносиликатных ($a \approx 0.9$) стекол с сеточной структурой. Постоянная $b \approx -902$ К у натриевооборотных стекол, наоборот, по величине существенно меньше, чем у германатных ($b \approx 1097$ К) и силикатных ($b \approx 1696$ К) стекол. Обращает внимание то обстоятельство, что у трех щелочносиликатных стекол экспериментальные точки ложатся практически на одну прямую (рис. 1).

Таким образом, из соотношений (3) и (4) следует, что у исследованных стекол энергия делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ линейно зависит от температуры стеклования, однако прямые $\Delta\varepsilon_e\text{--}T_g$ не проходят через начало координат, что означает некоторое отклонение от условия перехода жидкость–стекло (1). В этих случаях критерий стеклования (1) можно привести в соответствие с экспериментом, если ввести в него эмпирическое слагаемое $\Delta\varepsilon_0$

$$\Delta\varepsilon_e = \frac{i}{2}kT_g + \Delta\varepsilon_0, \tag{5}$$

физический смысл которого остается не совсем ясным. Рассмотрим один из возможных вариантов его качественной интерпретации.

ОБОСНОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ (5)

При более общем подходе необходимо учесть, что работа по делокализации атома совершается не только против внутреннего давления p_i , но и против внешнего давления p [7] (например, атмосферного давления). Поэтому в равенстве (1) энергию $\Delta\varepsilon_e$ следует заменить энтальпией делокализации атома ΔH_e

$$\Delta H_e = \frac{i}{2}kT_g, \tag{6}$$

где ΔH_e определяется работой, совершаемой против внутреннего p_i и внешнего p давлений [7]

$$\Delta H_e = (p_i + p)\Delta v_e = \Delta\varepsilon_e + p\Delta v_e. \tag{7}$$

Условие стеклования (6) с учетом (7) преобразуется в равенство, совпадающее с соотношением (5),

$$\Delta\varepsilon_e = \frac{i}{2}kT_g - p\Delta v_e, \tag{8}$$

и эмпирическое слагаемое $\Delta\epsilon_e$ оказывается связанным с работой, совершаемой против внешнего давления: $\Delta\epsilon_0 = -p\Delta v_e$.

О ПРОЦЕССЕ СТЕКЛОВАНИЯ

Природа перехода аморфного вещества из жидкого в стеклообразное состояние остается одной из актуальных нерешенных проблем физики конденсированного состояния (см. обзоры [3, 8–12]).

В качественном отношении стеклование практически всех аморфных веществ характеризуется общими закономерностями: зависимостью температуры стеклования от скорости охлаждения расплава, характерной своеобразной температурной зависимостью вязкости и времени релаксации в области стеклования, приближенным универсальным правилом Симхи–Бойера, а также “правилом двух третей” и т.д. (см., например, [9–11]). Вместе с тем необходимо отметить, что для разных классов стекол при T_g замораживается подвижность различных кинетических единиц, связанных с различным характером взаимодействий между частицами.

Стеклование линейных аморфных органических полимеров является процессом физической релаксации, связанным с потерей сегментальной подвижности при температуре стеклования [12], а стеклование неорганических стекол с сеточной структурой относится к процессам химической релаксации и обусловлено замораживанием процессов разрыва и рекомбинации валентных связей типа кремний–кислород–кремний [12, 13]. Стеклование густосшитых сетчатых полимеров (например, эпоксидов) также имеет свою специфику [12], хотя в качественном отношении они подчиняются общим универсальным закономерностям стеклования, как и указанные выше стеклообразные системы.

Расчет энергии делокализации атома $\Delta\epsilon_e$ с помощью формулы (4) из данных об эмпирическом параметре уравнения вязкости $D = 2500$ [14] для силикатных стекол № 15 и № 18 (табл. 1) (R – газовая постоянная)

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

находится в согласии с результатами расчета $\Delta\epsilon_e$ по формуле модели делокализованных атомов для этого же класса стекол [3, 7]: $\Delta\epsilon_e \approx 18–23$ кДж/моль. Обращает внимание то обстоятельство, что энергия делокализации атома $\Delta\epsilon_e$, которая близка к энтальпии ΔH_e при $p_i > p$ [см. (7)], по порядку величины сравнима со средней энергией теплового колебательного движения решетки в области стеклования. Последняя, например, по закону равнораспределения энергии по степеням свободы (согласно классическому выражению $\epsilon_D = 3N_a kT = 3RT$) для силикатных сте-

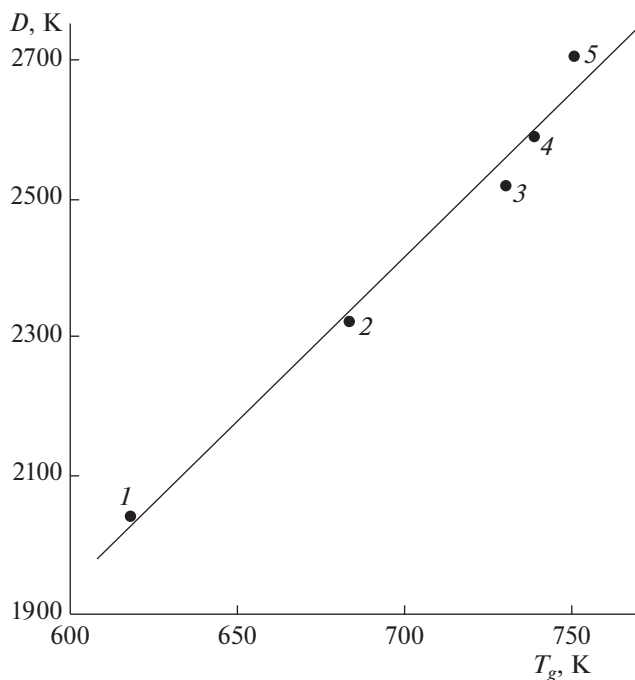


Рис. 2. Зависимость параметра уравнения Енкеля D от температуры стеклования T_g для натриевоборатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (содержание Na_2O , мол. %: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20, 4 – 25, 5 – 30).

кол, у которых $T_g \approx 700–900$ К, составляет около $3RT_g \approx 17–22$ кДж/моль.

У низкомолекулярных и высокомолекулярных органических стекол ($D = 460–800$ К) величина $\Delta\epsilon_e$ (табл. 1)

$$\Delta\epsilon_e = RD \approx 4–7 \text{ кДж/моль}$$

также близка к энергии теплового движения в области стеклования этих систем ($T_g \approx 200–300$ К): $3RT_g \approx 5–7$ кДж/моль, причем здесь энергия делокализации атома $\Delta\epsilon_e$ по величине практически совпадает с высокотемпературным пределом свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\infty \approx 5–10$ кДж/моль (табл. 1), которая вычисляется по данным о втором параметре B уравнения Енкеля [4, 14]: $\Delta F_\infty = RB$ [3, 5]. Отсюда можно предположить, что в отличие от неорганических стекол вязкое течение и стеклование органических стекол и их расплавов тесно связано со сравнительно слабым межмолекулярным взаимодействием в этих системах.

В неорганических силикатных стеклах свободная энергия активации вязкого течения $\Delta F_\infty = RB = 110$ кДж/моль (табл. 1) рассматривается как потенциал переключения валентной химической связи [3]. Она заметно больше энергии делокализации атома $\Delta\epsilon_e$. Элементарный акт вязкого тече-

Таблица 1. Эмпирические постоянные уравнения Енкаля [4, 14] и вычисленные из них характеристики вязкого течения и стеклования аморфных веществ ($\Delta F_\infty = RB$ и $\Delta \epsilon_e = RD$)

Вещество	B , К	D , К	ΔF_∞ , кДж/моль	$\Delta \epsilon_e$, кДж/моль	Источник
Силикатное стекло					
№ 15	13226	2500	110	21	[14]
№ 18	13348	2500	111	21	[14]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	—	1840	—	15	[4]
Минеральное масло:					
XII	1195	800	10	7	[14]
XIII	928	700	8	6	[14]
XIV	741	600	6	5	[14]
XV	686	600	6	5	[14]
XVI	615	600	5	5	[14]
Глицерин	—	920	—	8	[4]
Полиизобутилен	—	460	—	4	[4]

Примечание. ΔF_∞ – высокотемпературный предел свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих жидкостей [5, 16]; уравнение Енкаля: $\eta = A \exp[(B/T) + (C/T) \exp(D/T)]$.

ния этих стекол сводится к переключению валентной связи [2, 15] (см. [1]). Необходимым условием переключения валентной связи Si–O, как мы считаем, служит делокализация атома кислорода в мостике Si–O–Si [1]. Поэтому замораживание процесса делокализации мостикового атома в области стеклования приводит к прекращению вязкого течения и к переходу расплава неорганических стекол в стеклообразное состояние. Следовательно, у них переход жидкость–стекло лимитируется низкоактивационным процессом делокализации атома [1, 3, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с критерием стеклования (1) у германатных, боратных и силикатных стекол энергия делокализации атома $\Delta \epsilon_e$ линейно зависит от температуры стеклования T_g . Однако прямые $\Delta \epsilon_e - T_g$ не проходят через начало координат. Чтобы привести данный критерий в соответствие с экспериментом, в него введено эмпирическое слагаемое. Введение данного слагаемого качественно обосновано в рамках модели делокализованных атомов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 3.5406.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. Стеклование жидкости и замороженная деформация стекол // Неорг. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1108–1115.
2. Мюллер Р.Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования // Стеклообразное состояние. Тр. III Всесоюз. совещ. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 61–71.
3. Sanditov D.S., Ojovan M.I. On Relaxation Nature of Glass Transition in Amorphous Materials // Physica B. 2017. V. 523. P. 96–113.
4. Jenckel E. Zur temperaturabhängigkeit der Viskosität Von Schmelzen // Z. Phys. Chem. 1939. B. 184. № 1. S. 309–319.
5. Сандитов Д.С. Модель вязкого течения стеклообразующих жидкостей и стекол // ДАН. 2013. Т. 451. № 6. С. 650–654.
6. MDL® SciGlass – 7.8. Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2012. www.sciglass.info.

7. *Сандитов Д.С.* Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // *ЖЭТФ*. 2012. Т. 142. Вып. 1(7). С. 123–137.
8. *Тропин Т.В., Шмельцер Ю.В.П., Аксенов В.Л.* Современные аспекты кинетической теории стеклования // *Успехи физ. наук*. 2016. Т. 186. № 1. С. 47–73.
9. *Сандитов Д.С., Бартенов Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
10. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
11. *Мазурин О.В.* Стеклование. Л.: Наука, 1986. 158 с.
12. *Бартенов Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.
13. *Бартенов Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 238 с.
14. *Meerlender G.* Die erweiterte Jenckel-Gleichung, eine leistungsfähige Viskositäts–temperature–formel. I, II // *Rheol. Acta*. 1967. В. 6. № 4. S. 309–377.
15. *Мюллер Р.Л.* Валентная теория вязкости и текучесть в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ // *Журн. прикл. химии*. 1955. Т. 28. № 10. С. 1077–1087.
16. *Сандитов Д.С., Ожован М.И.* Релаксационные аспекты перехода жидкость–стекло // *Успехи физ. наук*. 2019. Т. 189. № 2. С. 113–133.