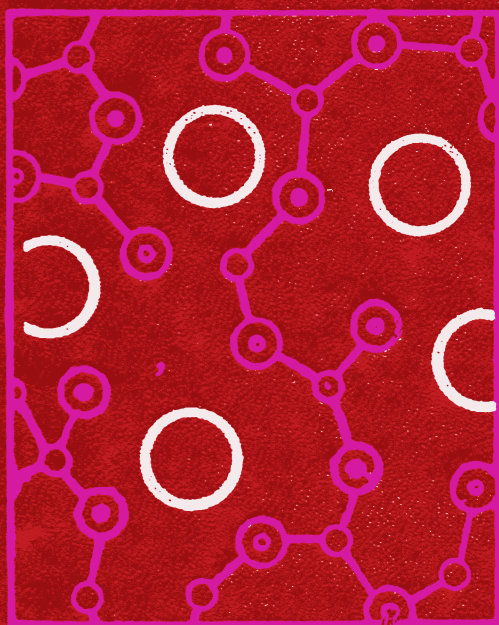

Д.С.Сандитов · Г.М.Бартенев



Физические
СВОЙСТВА
неупорядоченных
СТРУКТУР

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
БУРЯТСКИЙ ФИЛИАЛ
БУРЯТСКИЙ ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Д. С. САНДИТОВ,
Г. М. БАРТЕНЕВ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

*(молекулярно-кинетические
и термодинамические процессы
в неорганических стеклах и полимерах)*

Ответственный редактор
канд. физ.-мат. наук Д. Б. Чимитдоржиев



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1982

УДК 661.11.01 : 539.4 : 541.161.6

Д. С. Сандитов, Г. М. Бартенев. Физические свойства неупорядоченных структур.— Новосибирск: Наука, 1982.

В книге рассматриваются термодинамические, кинетические, механические, релаксационные и реологические свойства стекол и их расплавов. Особое внимание обращено на природу стеклования жидкостей, вязкого течения и эффекта пластичности неорганических стекол. Показаны возможности применения релаксационной спектроскопии полимеров к неорганическим стеклам.

Монография рассчитана на научных работников в области физики и химии стекла, инженеров стекольной и других отраслей промышленности. Она может быть полезна аспирантам и студентам старших курсов вузов.

Ил. 82. Табл. 17. Библиогр. 453.

В последнее время большое внимание уделяется новому направлению физики твердого тела — физике стеклообразного (неупорядоченного) состояния. Физические свойства неупорядоченных структур — тема необъятная, поэтому в монографии она ограничена определенными рамками. Наша книга посвящена главным образом исследованию молекулярной подвижности и релаксационных процессов в неорганических и органических стеклах и их расплавах, структуры которых представляют собой основную разновидность неупорядоченных структур в конденсированном состоянии [1—26]. Обсуждаются термодинамические, механические, реологические и другие физические свойства стекол. Электрические и оптические свойства стекол не рассматриваются. Исчерпывающую информацию по этим вопросам читатель найдет в соответствующих монографиях [5, 8, 13, 16—18]. В книге не затрагиваются также методы расчета релаксации свойств стекол [14].

При изложении релаксационных процессов в основном уделяется внимание неорганическим стеклам, поскольку релаксационные свойства некристаллических полимеров сравнительно подробно изучены и обобщены в монографиях и учебных пособиях [20—22, 24—26, 27].

У неорганических стекол обнаружены необычные деформационные, прочностные и реологические свойства [6, 9—11]. Одно из интересных явлений заключается в том, что при испытаниях на микротвердость, а также при сжатии под высоким давлением силикатные и другие стекла при 20°C ведут себя как пластичные материалы (эффект «пластичности» стекла). Путем удаления поверхностных микротрещин удалось получить стекла, прочность которых превышает прочность современных сталей. В этой связи весьма актуальное значение приобретает более глубокое знание природы стеклообразного состояния вещества.

Низко- и высокомолекулярные стекла представляют собой вещества с очень широким диапазоном структур, находящихся между идеально неупорядоченным состоянием (аморфным) и идеально упорядоченным (кристаллическим). Поэтому стекла иногда называют некристаллическими твердыми телами, подчеркивая возможность широкого разнообразия структур. Последнее связано не только с различием в химическом составе, но и с

различием структур в ближнем порядке и особенно с микро-неоднородностью этих систем. В высокомолекулярных стеклах, кроме структуры в ближнем порядке, микронеоднородность характеризуется наличием флуктуационных и стабильных надмолекулярных структур.

Известно, что неорганические стекла могут быть отнесены к неорганическим полимерам, так как их строение определяется преимущественно ковалентным характером межатомных связей и непрерывной полимерной структурой. Однако физика и химия стекла развиваются во многом независимо от физикохимии полимеров. Между тем в поведении неорганических стекол и некристаллических полимеров наблюдается много общего [3, 6]. В изучении молекулярной подвижности в полимерах достигнуты определенные успехи. Поэтому естественно использовать эти достижения применительно к неорганическим стеклам. Именно с этой точки зрения в книге приводятся некоторые сведения о релаксационных свойствах полимеров. Одновременное обсуждение природы релаксационных процессов в жидкостях, неорганических стеклах и некристаллических полимерах представляет интерес в связи с общностью молекулярных механизмов ряда кинетических процессов в конденсированных средах.

Ввиду специфических трудностей первые исследования строения стекла прямыми дифракционными методами оказались малоэффективными. Лишь в последние годы такие прямые структурные методы, как рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов под малыми углами, рассеяние видимого света, электронная микроскопия, аннигиляция позитронов и другие, позволили получить данные о структуре стекол: о ближнем порядке, об областях неоднородности, электронной плотности, о степени ковалентности химических связей и т. д. [28,29].

Вместе с тем накоплен обширный экспериментальный материал о свойствах стекол. Поэтому на данном этапе на первый план выдвигается развитие модельных представлений о структуре стекол, основанных на анализе их свойств. Известны случаи, когда основополагающие идеи об особенностях строения стекол возникли именно в результате обобщения данных о свойствах. В нашей работе используется один из подобных модельных подходов, основанный главным образом на развитии теории свободного объема жидкостей применительно к некристаллическим твердым телам.

Физические свойства некристаллических твердых тел во многом определяются структурой жидкости, которая фиксируется в области стеклования. О стекловании жидкостей нет сейчас законченного представления, но известно, что оно является ярко выраженным релаксационным процессом замораживания той сравнительно рыхлой структуры, которую имеет жидкость вблизи температуры стеклования. Поэтому по сравнению с соответствующими кристаллическими твердыми телами для стекол характерны

большой удельный объем и, следовательно, более рыхлая структура. Последняя, в частности, определяет повышенную сжимаемость силикатных стекол при высоких давлениях и диффузию в них таких газов, как гелий, кислород и азот, диаметры молекул которых составляют несколько ангстремов. Поэтому применение теории свободного объема жидкости к стеклообразному состоянию вещества вполне естественно. В рамках концепции свободного объема удастся приближенно описать на молекулярном уровне многие закономерности, наблюдаемые в стеклах и их расплавах, а также установить связь между различными свойствами стеклообразных систем.

Авторы выражают искреннюю признательность С. В. Немилову за участие в обсуждении данной работы, а также Д. Г. Дамдинову за помощь в подготовке рукописи книги. Они сознают, что в предлагаемом труде возможны существенные упущения, а потому готовы принять с благодарностью все критические замечания и советы, которые поступят к ним. Просим направлять их по адресу: 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, Бурятский государственный педагогический институт им. Доржи Банзарова, кафедра общей физики, Д. С. Сандитову.

ГЛАВА 1

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОНЯТИЯ

Понятие «физическая структура» вещества, находящегося в одном из агрегатных состояний, включает: 1) набор элементов структуры различных типов, из которых состоит данная система; 2) морфологию данной системы, т. е. относительное взаимное расположение структурных элементов в пространстве; 3) характер теплового движения и других форм движения.

Атомы в кристаллах с точки зрения морфологии расположены в геометрически правильном порядке, образуя кристаллическую решетку, где соблюдается дальний порядок. Такие структуры называют упорядоченными или периодическими. В ряде случаев дальний порядок наблюдается и в жидкой фазе. Это так называемое жидкокристаллическое, или мезоморфное, состояние. Упорядоченное расположение структурных элементов в жидких кристаллах имеет место лишь по одному направлению (одноосный дальний порядок).

К неупорядоченным структурам относятся структуры всех веществ в некристаллическом состоянии: газообразном, жидком, стеклообразном и высокоэластическом. В данной монографии рассматриваются неупорядоченные структуры в конденсированном состоянии, главным образом в жидком и стеклообразном.

1.2. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

Жидкое состояние вещества является промежуточным между твердым и газообразным. Если для газов и кристаллов имеются простые модели, соответствующие предельным случаям — идеальному газу и идеальному кристаллу, то для жидкости в силу таких ее особенностей, как большая плотность, сильные межмолекулярные взаимодействия и одновременно отсутствие упорядоченной структуры, не существует общей сравнительно простой и в то же время достаточно оправданной модели, на основе которой можно было бы строить теорию. Поэтому строгие результаты в области теории жидкого состояния получены лишь для простых жидкостей типа сжиженных благородных газов. По существу, пройден лишь начальный этап развития теории,

несмотря на огромное число работ, посвященных проблеме жидкого состояния вещества.

Теория Ван-дер-Ваальса явилась первой попыткой объяснить свойства газов и жидкостей с единой точки зрения на базе определенной модели межмолекулярных взаимодействий. Эта теория успешно объяснила непрерывный переход от жидкого состояния к газообразному, однако оказалась малопригодной для описания свойств самой жидкости. В теории Ван-дер-Ваальса подчеркивалась общность свойств жидкости и газа.

Открытие ближней упорядоченности в жидкостях в 30-х годах XX в. дало качественно новую основу для построения теории жидкого состояния. Появились теории жидкого состояния, основанные на квазикристаллической модели (Френкель, Эйринг, Леннард-Джонс и Девоншайр и др.). Использование квазикристаллической, или решеточной, модели значительно упрощает задачу статистического расчета термодинамических функций и позволяет получить результат при использовании весьма скромных математических средств. Однако следует иметь в виду, что решеточные теории преувеличивают степень упорядоченности в жидкостях. В результате энтропия жидкости, являющаяся непосредственной мерой степени неупорядоченности, при расчете по решеточным теориям всегда оказывается заниженной по сравнению с экспериментальной. В то же время энергетические характеристики системы с помощью решеточных теорий могут быть описаны сравнительно хорошо. Эти характеристики определяются средними межмолекулярными расстояниями в системе, для оценки которых квазикристаллическая модель оказывается не столь грубой.

В настоящее время метод молекулярных функций распределения (функции распределения положений групп частиц) интенсивно развивается. Знание функций распределения позволяет строго без каких-либо приближенных гипотез решить задачу расчета термодинамических функций. Однако строгое ее решение встречает огромные математические трудности. Чтобы упростить задачу, вводят определенные приближения в основном математического характера. В связи с этим уместно привести остроумное высказывание Эйринга (см. [30]) о том, что выбор между математическими и модельными подходами сводится к выбору времени, когда вводить приближения. При модельном подходе приближения делаются в начале, при формальном — в конце. Расчеты с помощью строгих теорий выполнены в настоящее время для систем твердых шаров и жидкого аргона.

В жидкостях тепловое движение реализуется в виде непрерывных сочетаний колебательного и трансляционного движений частиц. Поэтому в отличие от кристалла в жидкостях имеются только временные положения равновесия. Атомы или молекулы жидкости колеблются со средним периодом $\tau_0 = 10^{-12} \div 10^{-13}$ с, близким к периоду колебаний атомов в твердых телах. Центр

колебаний определяется положениями соседних частиц, но время от времени смещается вместе с колеблющейся частицей [2, 31].

Тепловое движение атомов или молекул в жидкости во многих случаях можно упрощенно представить в виде перескоков частиц из одних временных положений равновесия в другие и тепловых колебаний в промежутках между скачками. Такой механизм теплового движения качественно подтверждается экспериментальными данными, а также результатами расчета на ЭВМ. Так, расчет с помощью вычислительной машины траектории движения 864 атомов аргона, взаимодействующих между собой по закону Леннарда — Джонса (модель одноатомной жидкости), показывает, что за время перемещения на одно межатомное расстояние частица успевает совершить 10—100 колебаний относительно некоторых точек равновесия, положение которых меняется по вероятностному закону [32].

В различных веществах атом, ион, молекула или ее часть (например, сегмент) могут представлять собой отдельную перемещающуюся частицу. Такие частицы получили название кинетических единиц. Зависимость «времени оседлой жизни» частицы [31], т. е. длительность пребывания кинетической единицы во временном положении равновесия, от температуры определяется уравнением [31]

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (1.1)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; U — энергия активации, зависящая от давления P и температуры T в связи с тем, что равновесная структура жидкости непрерывно меняется с изменением температуры и давления.

Существование равновесной структуры, например в расплавах силикатных стекол, доказано классическими опытами Лебедева [33], Стожарова [34] и Лилли [35]. Стеклообразующие расплавы вблизи температуры стеклования являются удачной моделью для наблюдения релаксационных процессов в жидкостях. В этом случае времена релаксации становятся сопоставимыми с обычными временами наблюдения. Так, Лилли [35] обнаружил, что у стеклообразующего расплава, охлажденного от высоких температур, вязкость с течением времени увеличивается до некоторого вполне определенного равновесного значения, соответствующего температуре выдержки. В этом же стекле, отожденном при температуре ниже исследуемой и затем нагретом до той же температуры выдержки, вязкость с течением времени уменьшается, стремясь к тому же равновесному значению. Из опытов следует, что каждой температуре соответствует определенная структура жидкости.

Для исследуемых физических свойств всех жидкостей и стекол наблюдается асимметрия приближения к равновесию «сверху» и «снизу» при противоположных отклонениях от равновесия. Приближение к равновесию «сверху» (со стороны высоких тем-

ператур) осуществляется быстрее, чем «снизу» (со стороны низких температур). Это объясняется тем, что энергия активации для «рыхлой» структуры стекла меньше, чем для «плотной», получаемой при отжиге. Поэтому, согласно формуле (1.1), время структурной релаксации будет меньше для процесса приближения к равновесию «сверху», чем «снизу».

Колебательное тепловое движение в жидкостях обычно описывают, как и для твердых тел, на основе фононной модели, рассматривая колебания каждой частицы как суперпозицию колебания всего объема (модель Дебая). Для определения теплопроводности эта схема, по-видимому, достаточна. Что касается таких свойств, как диффузия, вязкость, то пока еще не ясно, какие особенности движения частиц жидкости ответственны за них в первую очередь.

Интересны особенности строения ассоциированных жидкостей. С помощью рентгеновского анализа показано, что жидкий селен сохраняет цепочечную структуру, аналогичную структуре твердого селена. Цепочки располагаются беспорядочно по отношению друг к другу на расстоянии около $3,7 \text{ \AA}$, т. е. значительно дальше, чем в твердом селене ($3,46 \text{ \AA}$). При плавлении расстояния между ближайшими соседями в цепочке мало меняются ($2,32 \text{ \AA}$ у твердого и $2,36 \text{ \AA}$ у жидкого селена). Плотность селена при плавлении уменьшается на 13%. Таким образом, жидкий селен можно рассматривать как молекулярную жидкость, построенную из молекул-цепочек [32].

Весьма своеобразны особенности жидкой серы. При температурах ниже 160°C сера ассоциирована в кольца S_8 , а выше 160°C появляются цепочки серы различной длины. Такие цепочки состоят в среднем из $10^3 - 10^4$ атомов серы; при нагревании длина их уменьшается.

Другой пример ассоциированных жидкостей — расплавы окислов стеклообразователей типа SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , где каждый из атомов Ge, Si, B ковалентно связан с четырьмя или тремя атомами кислорода, а каждый атом кислорода имеет двух соседей — ионы металла. Молекулярное движение в таких жидкостях может осуществляться как вследствие переключения соседних мостиковых связей типа $\text{Si} - \text{O}$, так и в результате разрыва этих связей (см. гл. 3).

Интересным и малоизученным является вопрос о свойствах переохлажденных жидкостей. В частности, существуют разногласия относительно того, каким образом меняются свойства жидкости при переходе через точку плавления в область переохлаждения. Имеющиеся данные указывают на непрерывность перехода и плавность изменения физических свойств жидкости при переохлаждении. Например, ближний порядок в переохлажденном на 10°C олове оказался близким к расположению атомов в твердом белом олове [32].

Большие перспективы для расчета свойств жидкостей открывает применение численных методов — Монте-Карло и молекулярной динамики [30, 36]. Метод Монте-Карло используется для непосредственного расчета канонических средних на быстродействующих машинах при генерировании цепи очень большого числа конфигураций, а метод молекулярной динамики состоит в численном решении уравнений движения. Подробную информацию читатель сможет найти в обзорах [2, 30—32, 36—40], посвященных природе жидкого состояния вещества.

1.3. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Строение стекла стало изучаться еще в прошлом веке. Представление о стекле как о сложном расплаве высокой вязкости было сформулировано Д. И. Менделеевым. В настоящее время существует ряд определений понятия стеклообразного вещества [1, 6, 28, 41, 42].

Под стеклом будем понимать [42] любой материал неорганического или органического происхождения, у которого отсутствует дальний порядок в структуре и вязкость которого выше 10^{13} — 10^{14} П. Д. И. Менделеев отмечал, что стекла представляют собой однообразный вид той жидкости, из которой они образовались. Идея об идентичности структуры стекла и перешедшего в стекло переохлажденного расплава развивалась Тамманом [41], которому принадлежат первые систематические исследования стеклообразного состояния вещества.

Стеклообразное состояние можно определить как неравновесное метастабильное состояние жидкости с замороженной структурой. Существует иное, альтернативное определение стеклообразного состояния как состояния, имеющего геометрическую структуру жидкости и механические свойства твердого тела [25]. Такое определение предполагает выполнение двух физических условий, связанных с понятиями собственно структуры и подвижности: 1) в системе должен отсутствовать дальний порядок, никакие ограничения в отношении ближнего порядка не вводятся; 2) движение эффективных кинетических единиц настолько замедленно (ограничено временами релаксации $\tau \geq 10^2$ с), что за время механического воздействия структура системы не меняется.

Неоднократно делались попытки выяснить, какими структурными и физическими признаками должны обладать стеклующиеся вещества; почему некоторые жидкости при охлаждении не кристаллизуются, а превращаются в стекло, тогда как другие жидкости при соответствующих условиях могут быть получены как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии.

Согласно молекулярно-кинетическим представлениям [31, 43, 44], в принципе все вещества могут быть получены в стеклообразном состоянии, если этому переходу не помешает кристаллизация. Френкель [31] отмечал, что можно было бы осуществить переохлаждение и переход в стекло даже расплавов металлов. Однако в случае расплавленных металлов добиться значительно переохлаждения расплавленного металла и приостановки кристаллизации оказывается невозможно. Поэтому жидкости, склонные к стеклообразованию, должны отличаться достаточно большим временем оседлой жизни частицы и, следовательно, высокой вязкостью, которая снижает скорость кристаллизации.

Причина различных значений вязкости у разных веществ теснейшим образом связана с химической природой материала. Известно, что наиболее склонны к стеклообразованию системы с мостиковыми ковалентными связями. Заторможенность кристаллизации веществ, склонных к стеклообразованию, объясняется замедленностью процессов перегруппировки атомов, необходимой для подготовки расплава к выделению кристаллов определенного состава и строения. Заниженная скорость таких процессов определяется высокой энергией активации смещения ковалентно увязанных атомов в поле локализованных химических сил, исключающих обычное для ионов перекрытие полей на значительных расстояниях. Этим определяется большое время оседлой жизни атома и значительная вязкость у таких веществ [45]. Подобные соображения хорошо подтверждаются сопоставлением соответствующих данных легко кристаллизующихся ионных соединений и ковалентных соединений, легко дающих стекла.

Определенный вклад в решение вопроса об условиях стеклообразования внесли Вейль и Марбо [46, 47], которые все жидкости разбивают на три группы, соответствующие трем структурным моделям Бернала, Френкеля и Стюарта.

Различные представления о строении неорганических стекол в историческом аспекте подробно изложены в книге Бартенева [6]. По-видимому, наиболее физически обоснованы две модели — кристаллитная теория [33] и теория неупорядоченной сетки [48, 49].

Кварцевое стекло, по Захариазену и Уоррену, состоит из непрерывной и беспорядочной пространственной сетки, образованной тетраэдрами SiO_4 , которые связаны между собой мостичными атомами кислорода, расположенными в углах тетраэдров. По современным представлениям, кварцевое стекло представляет собой менее плотную, чем по Захариазену, пространственную сетку, отдельными элементами которой могут быть различные короткие цепочки, состоящие из тетраэдров.

Такие окислы, как SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 и B_2O_3 , которые легко образуют стекла, называются «стеклообразователями», а другие вещества, такие, как окислы щелочноземельных металлов Na_2O , K_2O , MgO , CaO , которые сами по себе не образуют стекла, —

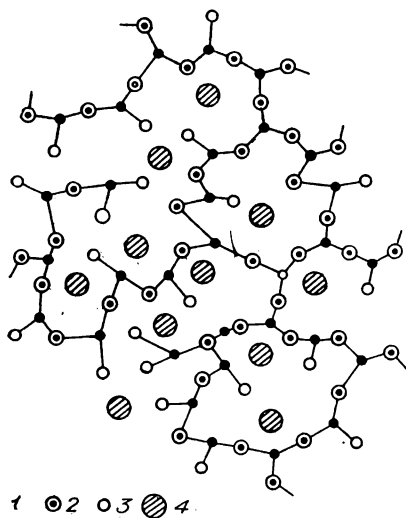


Рис. 1.1. Беспорядочная сетка натриево-силикатного стекла, по Захариазену и Уоррену.

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

«модификаторами», так как путем добавления их к стеклообразователям можно модифицировать структуру и свойства стекла. Данная классификация стеклообразователей и модификаторов, как и всякая классификация, страдает некоторой неполнотой, однако она весьма удобна и получила широкое распространение.

При переходе от кварцевого стекла к силикатным стеклам отношение числа атомов кислорода к числу атомов кремния R становится больше 2. В результате пространственная сетка разрыхляется. Например, добавление Na_2O к кварцевому стеклу SiO_2 приводит к постепенному беспорядочному разрушению трехмерной структуры путем разрыва связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с образованием связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-$, имеющих мостичный ион кислорода. С этими ионами кислорода связываются в первую очередь ионы щелочных металлов, так как взаимодействие их с мостиковыми ионами кислорода значительно затруднено вследствие жесткости кремнекислородного каркаса (рис. 1.1). Отсюда следует, что силикатные стекла состоят из частично открытой пространственной беспорядочной сетки стеклообразователей, которая является «каркасом» структуры стекла. Ионы металлов заполняют микропустоты сетки стеклообразователя; находясь в таком положении, они обладают большой подвижностью и оказывают влияние на многие физические свойства стекла.

Согласно кристаллитной гипотезе строения стекла, сетка из тетраэдров не является полностью беспорядочной. Стекло неоднородно по своей структуре и химическому составу. Внутри областей локальной неоднородности существуют зоны с упорядоченным расположением атомов, сходным с расположением их в кристаллической решетке кремнезема или силикатов, т. е. кристаллиты кремнезема и силикатов. Соотношение в стекле между количеством упорядоченной и неупорядоченной структур зависит от состава и теплового прошлого стекла. «Кристаллитная» гипотеза сыграла важную роль в развитии науки о стекле, и основная идея Лебедева о микронеоднородной структуре стекла в дальнейшем получила детальное развитие [13].

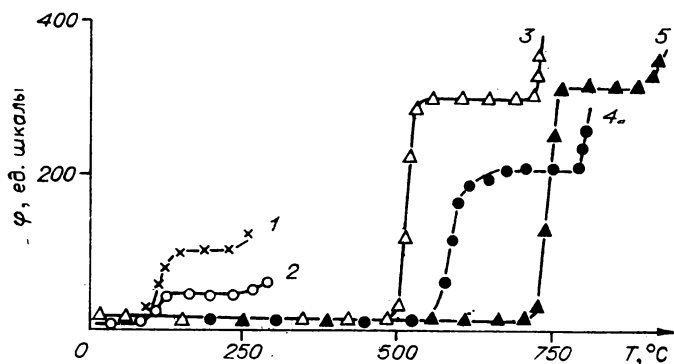


Рис. 1.2. Зависимость угла кручения от температуры при постоянном моменте.

1 — плексиглас; 2 — эбонит; 3 — свинцовое стекло; 4 — щелочное стекло; 5 — малощелочное стекло [6, 53].

Полимерная концепция, развитая Стевелсом [16, 50], Тарасовым [3], Бартевым [6] и другими, исходит из факта полимерного строения стеклообразователей. Поэтому ее в некотором смысле можно рассматривать как дальнейшее развитие гипотезы В. Х. Захариазена о неупорядоченной структурной сетке стекла. Полимерная концепция подтверждается данными, полученными при исследовании электрических, тепловых и механических свойств стекол.

Для метасиликата натрия Na_2SiO_3 отношение R достигает 3, и это стекло можно считать линейным или линейно-разветвленным полимером, лишенным сплошной сетки. Большинство же стекол характеризуется числом R , лежащим между 2 и 3. Поэтому неорганические стекла являются сеточными или разветвленными полимерами и обладают, как и органические полимеры, высокоэластичными свойствами [6].

Высокоэластичная деформация обнаружена Келером и Козловской [51], а также Бартевым [52]. На рис. 1.2 представлены термомеханические кривые [53], которые указывают на существование у силикатных стекол выше температуры стеклования высокоэластичных свойств (см. § 1.4). Кривые на рис. 1.2 выражают зависимость угла кручения круглого стержня от температуры в процессе нагревания с постоянной скоростью при заданном моменте кручения. Подобные кривые получаются также при других видах деформации [54, 55]. При определенных условиях у неорганических стекол наблюдается вынужденноэластичная деформация [6, 56—58].

Представления о стеклообразном состоянии, с одной стороны, неразрывно связаны с теориями строения жидкостей, из которых получается стекло; с другой — с кристаллохимическими данны-

ми, поскольку межатомные связи в стекле имеют в основном ту же природу, что и в кристаллическом состоянии. Основные гипотезы строения стекла [6, 9] в той или иной мере учитывают эти положения, отражая только отдельные стороны сложной проблемы строения стекла.

1.4. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ

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

Строение таких веществ отличается двумя важными особенностями. Во-первых, при образовании полимерных молекул большое число атомов или групп атомов связывается прочными химическими связями — ковалентными или координационными, которые имеют определенное направление в пространстве. Вторая особенность полимерных молекул — их гигантские размеры. Каждая цепочка макромолекулы может содержать десятки, сотни и десятки тысяч атомов или звеньев. Обычно принято относить соединения с молекулярной массой $M < 5000$ к низкомолекулярным, с M от 500 до 5000 — к олигомерам, с $M > 5000$ — к полимерам. Это разделение по молекулярной массе условно, в ряде случаев к полимерам относятся соединения с молекулярной массой $2 \cdot 10^3$ и выше [19—26]. Полимеры состоят из совокупности линейных, разветвленных или спитых макромолекул. Сшитые полимеры могут представлять собой как макросетчатые (редкие сетки), так и микросетчатые (густые сетки) системы.

По составу все полимеры можно разделить на органические, элементоорганические и неорганические, а по происхождению — на природные и синтетические. К неорганическим полимерам относят неорганические высокомолекулярные вещества, состоящие из большого числа атомов или групп атомов, соединенных между собой ковалентными или координационными связями. Неорганические макромолекулы, естественно, не должны включать органические группы. Этим они отличаются от элементоорганических полимеров, где такие группы включены непосредственно в макромолекулярную цепь или присоединены к ней в виде боковых и концевых групп.

В цепных и слоистых полимерах связи между атомами в макромолекулах по своей прочности и характеру резко отличаются от связей между самими макромолекулами. Межмолекулярные взаимодействия обычно гораздо слабее взаимодействия атомов в цепи или слое. Тонкие, очень длинные и слабо связанные между собой макромолекулы обладают большой гибкостью, этим и

объясняются специфические полимерные свойства, в частности высокоэластичность.

Гибкость полимерных цепей связана с явлением внутреннего вращения [59]. Это явление наблюдается как в низкомолекулярных, так и в высокомолекулярных соединениях (рис. 1.3), между атомами которых имеются простые химические связи, например С—С в карбоцепных полимерах. Соседние связи С—С расположены по отношению друг к другу под некоторым углом φ , называемым валентным. В принципе расположение соседних связей под

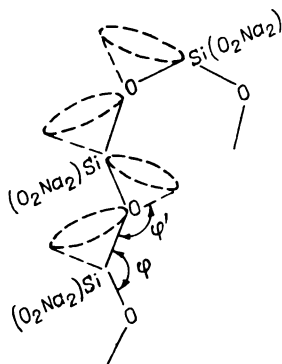


Рис. 1.3. Схематическое изображение участка кремнекислородной цепи.

валентным углом на конусе, ось которого совпадает по направлению с предыдущей связью, возможно множеством способов. Однако реально это осуществляется благодаря тепловому движению. Соседние связи вращаются вместе с боковыми группами, принадлежащими этим связям. При сближении групп вращение тормозится вследствие их взаимодействия, т. е. возникают препятствия внутреннему вращению — потенциальные барьеры. Иногда это торможение столь сильно, что вращение переходит в крутильные колебания вокруг положения, характеризуемого минимумом потенциальной энергии. Чем выше температура и интенсивнее тепловое движение, тем «свободнее» вращение.

Потенциальный барьер вращения U_0 , ограничивающий внутреннее вращение кинетических единиц, определяется энергией внутри- и межмолекулярного взаимодействия и для большинства органических и неорганических полимеров составляет около 1—5 ккал/моль [24, 26]:

	U		U_0
H_3C-CH_3	2,8	H_3C-CF_3	3,7
$H_3C-C_2H_5$	3,4	H_3C-OH	1,07
$H_3C-CH=CH_2$	1,95	H_3C-CH_2C	3,7
$H_3C-CH(CH_3)_2$	3,90	H_3C-NH_2	1,9
$H_3C-C(CH_3)_3$	4,4	H_3C-SiH_3	1,7
F_3C-CF_3	4,35	$H_3Si-SiH_3$	1,0

Из приведенных данных видно, что повышенные значения потенциального барьера вращения наблюдаются при увеличении числа групп CH_3 в молекуле, а также в присутствии атомов хлора и фтора (полярных заместителей). Значения U_0 понижаются, если рядом с ординарной связью, вокруг которой происходит вращение, находится двойная связь. Потенциальные барьеры вращения вокруг связей $C-Si$, $Si-Si$, $C-O$ сравнительно невелики.

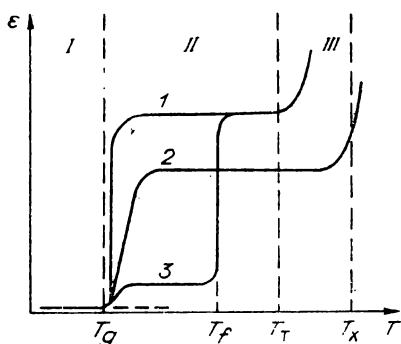


Рис. 1.4. Термомеханические кривые полимеров различного типа.

1 — некристаллический линейный; 2 — некристаллический спитый; 3 — кристаллический линейный; T_g — температура стеклования; T_f — температура плавления; T_t — температура физического течения; T_x — температура химического течения; I — стеклообразное состояние; II — высокоэластичное; III — вязкотекучее.

Вследствие гибкости макромолекулы принимают в процессе теплового движения различные пространственные формы-конфор-

мации. Мерой гибкости полимерной цепи или ее жесткости служит величина сегмента. Под сегментом полимерной цепи понимается последовательность из n звеньев цепи, на протяжении которой практически полностью утрачивается корреляция между ориентацией первого (i -го) и последнего ($(i+n)$ -го) звена. Чем больше n , тем выше жесткость макромолекулы. Сегменты гибкоцепных полимеров включают 5—10 звеньев цепи, а сегменты жесткоцепных полимеров состоят из нескольких сотен звеньев.

Полимеры могут находиться в кристаллическом и трех некристаллических физических состояниях — стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. Для изучения этих состояний и границ их существования чаще всего используется термомеханический метод [19, 60], который заключается в следующем. Образец полимера помещают в термостат и нагревают с постоянной скоростью. Периодически на определенное время образец подвергают действию строго определенной нагрузки и каждый раз измеряют величину его деформации. На основе этих данных строят термомеханические кривые, выражающие зависимость относительной деформации ϵ полимера от температуры t .

В общем случае на термомеханической кривой аморфного полимера (рис. 1.4) имеются три области, отвечающие трем физическим состояниям: стеклообразному, высокоэластичному и вязкотекучему. Все три области обусловлены различным характером теплового движения. В стеклообразном состоянии полимера движение сегментов затруднено, а в высокоэластичном — совершается свободно; в вязкотекучем состоянии движение сегментов приводит к перемещению макромолекулы.

В стеклообразном состоянии полимера нагрузка вызывает незначительную упругую деформацию, и ее величина практически не зависит от продолжительности действия нагрузки; после снятия нагрузки тело сразу же восстанавливает первоначальную форму. Время релаксации мало, а энергия теплового движения в данном температурном интервале недостаточна для свободного

перемещения сегментов. Однако если тепловому движению помочь путем увеличения нагрузки, то и при этой же температуре можно вызвать заметную деформацию, обусловленную изменением конформации молекул, т. е. так называемую вынужденную высокоэластическую деформацию. При достаточно низкой температуре напряжение, необходимое для проявления вынужденной высокоэластичности, повышается до предела прочности материала, и он разрушается после небольшой упругой деформации. Температуру, при которой это произойдет, называют температурой хрупкости $T_{\text{хр}}$.

Вблизи температуры стеклования T_g энергия теплового движения уже достаточна для того, чтобы небольшая внешняя сила вызывала перемещение сегментов. Выше T_g движение сегментов становится свободным, и полимер переходит в высокоэластическое состояние, где он легко и обратимо деформируется. Величина T_g тем выше, чем жестче цепи макромолекул полимера и чем сильнее их взаимодействие. В области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние энергии теплового движения еще не хватает для быстрого перемещения сегментов, и этой области свойствен замедленный, релаксационный характер развития деформаций. Высокоэластическое состояние присуще только цепным полимерным веществам, и поэтому наличие на термомеханической кривой площадки высокоэластичности в интервале $T_{\text{хр}} \div T_g$ позволяет сделать заключение о полимерном строении тела.

В вязкотекучем состоянии наблюдается необратимая деформация, которая сопровождается не только перемещением сегментов, но и самих макромолекул. С увеличением молекулярного веса вязкость системы увеличивается, и это затрудняет перемещение макромолекул. Следовательно, увеличивая длину полимерной цепи, можно сдвинуть температуру текучести $T_{\text{т}}$ в область более высокой температуры и тем самым удлинить площадку высокоэластичности. В сетчатых полимерах течение сопровождается разрушением химических связей. Этот процесс носит название химического течения. Под действием внешней силы сетки разрушаются и происходит перемещение химически активных обрывков макромолекул. Однако после снятия напряжения сетка может частично восстановиться, следовательно, химическое течение сопровождается более или менее обратимой механической деструкцией.

Термомеханические исследования позволили выяснить полимерную природу и строение многих неорганических соединений. Показано, например, что аморфный борный ангидрид построен из полимерных цепей (B_2O_3) и может находиться в трех физических состояниях [6, 60]. Площадка высокоэластичности у него невелика, а температура T_g близка к 300°C . Сильное межмолекулярное взаимодействие и жесткость цепей многих неорганических полимеров объясняют тот факт, что они существуют при обычной

температуре в виде кристаллических веществ или хрупких стекол и приобретают высокоэластические свойства лишь вблизи температуры размягчения (см. § 1.3).

ГЛАВА 2

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕОРИЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ЖИДКОСТЕЙ

2.1. ФОНОНЫ И ИХ ТЕПЛОВОЕ ДАВЛЕНИЕ

Рассмотрим сначала двухатомную модель твердого тела. Пусть два атома (или две молекулы) находятся в равновесных положениях, причем левый атом закреплен, а правый свободен. Если вывести правый атом из положения равновесия, он будет колебаться. Сила, которая действует на него, при малых отклонениях от положения равновесия прямо пропорциональна смещению из этого положения $q = r - r_0$:

$$F \simeq -\beta_0 q, \quad (2.1)$$

где β_0 — постоянная межатомной упругой силы (силовая постоянная). Линейной зависимости силы от смещения соответствует параболический ход кривой для потенциальной энергии

$$\Delta U = \beta_0 q^2 / 2. \quad (2.2)$$

Однако при более значительных смещениях q предположение о линейной зависимости (2.1) не оправдывается: сила отталкивания между атомами при их сближении растет быстрее, нежели сила притяжения при их удалении друг от друга. В этом заключается, например, причина теплового расширения [61—67].

С точностью до членов третьего порядка энергия ΔU выражается через смещение q формулой

$$\Delta U = \beta_0 q^2 / 2 - g_0 q^3 / 3, \quad (2.3)$$

которой соответствует сила, действующая со стороны неподвижного на подвижный атом:

$$F = -d(\Delta U)/dq = -\beta_0 q + g_0 q^2, \quad (2.4)$$

где g_0 — коэффициент ангармоничности колебаний, учитывающий асимметрию кривых $F(r)$ и $U(r)$.

Коэффициенты β_0 и g_0 имеют простой физический смысл. Разлагая энергию $U(r)$ в ряд Тейлора по степеням разности $q = r - r_0$, имеем

$$U(r) = U_0 + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} q^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0} q^3 + \dots \quad (2.5)$$

Сравнивая это выражение с (2.3), с учетом $(dU/dr)_{r_0} = 0$ получаем (при $r = r_0$)

$$\beta_0 = (d^2U/dr^2)_{r_0}; \quad (2.6)$$

$$g_0 = \left(-\frac{1}{2}\right)(d^3U/dr^3)_{r_0}. \quad (2.7)$$

Перейдем от двухатомной модели к линейной цепочке атомов. «Период решетки» — расстояние между соседними атомами — обозначим через a . Качественное представление о потенциале, в котором движутся атомы такой цепи, можно получить [66], складывая потенциальные кривые, характеризующие взаимодействие атома с соседями справа и слева: U_- и U_+ . Хотя каждая из них имеет свой собственный минимум (при $r = a_0$), вблизи которого

$$U(r) = U_0 + \frac{\beta_0}{2}(r-a_0)^2 - \frac{g_0}{3!}(r-a_0)^3 + \dots, \quad (2.8)$$

в сумме они дают потенциал

$$\Phi(x_n) = U_- + U_+ = U(x_n - x_{n-1}) + U(x_{n+1} - x_n), \quad (2.9)$$

симметричный смещению от положения, равностоящего от обоих соседей.

Возвращающее усилие, приложенное к n -му атому:

$$F_n = -d\Phi/dx_n = -f(x_n - x_{n-1}) + f(x_{n+1} - x_n) = f_- + f_+, \quad (2.10)$$

также складывается из сил, действующих на него слева и справа. Каждая из них определяется одной и той же силовой характеристикой

$$f(r) = dU/dr, \quad (2.11)$$

о которой легко составить представление, мысленно дифференцируя $U(r)$. Используя разложение (2.8), нетрудно установить, что вблизи узла решетки ($r = a$)

$$f(r) \simeq \beta_0(r - a_0) - \frac{g_0}{2}(r - a_0)^2 \simeq l\Delta a + \beta(r - a) - \frac{g}{2}(r - a)^2, \quad (2.12)$$

где $\Delta a = a - a_0$; $l = \beta_0 - g_0\Delta a/2$;

$$\beta = \beta_0 - g_0\Delta a; \quad g = g_0. \quad (2.13)$$

Вообще говоря, $\Delta a \neq 0$, так как решетка может быть как в сжатом, так и в растянутом состоянии. Отношение $\Delta a/a_0 = (a - a_0)/a_0$ как раз и характеризует относительную линейную деформацию кристалла по сравнению с его идеальной упаковкой ($a = a_0$), когда минимумы U_{\pm} совпадают с минимумом Φ .

Обычно $\Delta a/a_0$ настолько мало, что несовпадение минимумов U_- и U_+ не мешает иметь по сумме при малых смещениях параболическую форму, присущую гармоническому потенциалу. Это видно из того, что силы, действующие на атом с разных сторон, при малых смещениях, в пренебрежении квадратичными членами

в (2.12), равны

$$\begin{aligned} f_- &= -l\Delta a - \beta(x_n - x_{n-1} - a); \\ f_+ &= l\Delta a + \beta(x_{n+1} - x_n - a). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Слагаясь, они образуют общее усилие $F_n = f_- + f_+$:

$$F_n = -2\beta q, \quad (2.15)$$

в котором постоянные напряжения, обусловленные деформацией решетки ($l\Delta a$), взаимоуничтожаются, а оставшиеся величины линейны по q -отклонению n -го атома от среднего положения между своими соседями:

$$q = x_n - (x_{n+1} + x_{n-1})/2. \quad (2.16)$$

В этом смысле сила F_n ничем не отличается от своего аналога (2.1), действующего в двухатомной модели. Появление двойки обусловлено тем, что коэффициент квазиупругой силы в рассматриваемом случае, т. е. при наличии двух соседей и сложении усилий партнеров, равен не β , а 2β .

Такая аналогия с гармоническим осциллятором значительно упрощает дальнейший анализ. Становится очевидным, что слабые перемещения атомов в твердом теле должны носить характер гармонических колебаний вблизи положений равновесия. Нетрудно убедиться в этом [66], решая систему уравнений движения N атомов $m\ddot{x}_n = F_n$, причем оказывается, что частота колебаний атомов ν и волновой вектор k связаны соотношением

$$\nu = \pm \frac{1}{\pi} \sqrt{\beta/m} \sin \pi ka = \nu_m |\sin \pi ka|. \quad (2.17)$$

Волновые числа всех независимых решений уравнений $m\ddot{x}_n = F_n$ заключены в интервале $(-1/2a, 1/2a)$, поэтому достаточно ограничиться областью определения $-1/2a \leq k \leq 1/2a$. В пределах этой области частота колебаний монотонно растет и при $|k| = 1/2a$ достигает максимума, равного

$$\nu_m = (1/\pi) \sqrt{\beta/m}. \quad (2.18)$$

Таким образом, вместо одной-единственной частоты колебаний, присущей двухатомной модели твердого тела, в связанной цепочке атомов возможны колебания со множеством частот, спектр которых простирается от 0 до ν_m .

Не вдаваясь в детальный анализ колебаний решетки [61—67], остановимся на выводе теплового давления фононов p_T , обусловленного тепловыми колебаниями атомов. Следуя Френкелю [65], легко показать, что в случае линейной модели кристалла тепловое давление определяется соотношением

$$p_T = g_0 \bar{q}^2. \quad (2.19)$$

Заметим, что силе (2.15) соответствует потенциал $\Delta\Phi_n = \beta q^2 \approx$

$\simeq \beta_0 q^2$. Здесь полагаем $\beta = \beta_0 - g_0 \Delta a \simeq \beta_0$, считая $\Delta a = a - a_0 \simeq 0$. Поскольку средняя потенциальная энергия тепловых колебаний $\Delta \bar{\Phi}_n = \beta_0 \cdot q^2$ составляет $kT/2$, имеем $\overline{q^2} = kT/2\beta_0$, откуда интересующее нас тепловое давление (2.19) можно представить в виде

$$p_T = g_0 kT/2\beta_0. \quad (2.20)$$

Для перехода к трехмерному телу представим себе модель системы из трех слоев, причем крайние слои образованы неподвижными атомами, а атомы среднего слоя колеблются свободно. Тогда давление, производимое средним слоем на единицу площади одного из крайних, получится умножением силы (2.20), относящейся к одному атому, на число атомов $(1/a_0^2)$, приходящихся на единицу площади:

$$p_T = g_0 kT/2\beta_0 a_0^2. \quad (2.21)$$

Это и есть искомое трехмерное тепловое давление твердого тела [65]. Его можно записать в виде

$$p_T = \gamma(E_D/V), \quad (2.22)$$

где $E_D = 3RT$; $V = Na_0^3$; $R = k N_0$;

$$\gamma = a_0 g_0/6\beta_0. \quad (2.23)$$

Бурштейн [66], исходя из других посылок, предлагает более строгий вывод формулы теплового давления фононов (2.22). При этом E_D равна дебаевской энергии движения решетки, включая и квантовую область ($T \ll \Theta$), а коэффициент γ приобретает смысл постоянной Грюнайзена:

$$\gamma = -d \ln \Theta / d \ln V, \quad (2.24)$$

где $\Theta = \hbar \nu_m / k$ — температура Дебая. Действительно, легко убедиться [66], что постоянная Грюнайзена может быть выражена через параметры парного взаимодействия β_0 и g_0 . Для этого используем в (2.24) формулу максимальной частоты из (2.18):

$$\gamma = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln \beta}{d \ln V} = -\frac{V}{2\beta} \cdot \frac{d\beta}{dV}, \quad (2.25)$$

где $\beta = \beta_0 - g_0(a - a_0)$ и при изотропной деформации $dV/V \simeq 3da/a$. Выполняя дифференцирование в (2.25) с учетом этих соотношений, находим

$$\gamma = -\frac{a}{6\beta} \cdot \frac{d\beta}{da} = \frac{ag_0}{6\beta} \simeq \frac{a_0 g_0}{6\beta_0}, \quad (2.26)$$

что совпадает с (2.23).

Полученная оценка свидетельствует о том, что тепловое давление, вообще говоря, не является следствием только тепловых колебаний решетки. Оно возникает лишь в меру ангармоничности связей. Если бы существовал кристалл, атомы которого колебались в строго гармоническом потенциале ($g_0 = 0$), то при той же самой плотности тепловой энергии $E_D/V \neq 0$ давление $p_T = 0$, ибо $\gamma = 0$.

2.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При повышении температуры в твердом теле увеличивается интенсивность теплового движения частиц и производимое им тепловое давление p_t , которое, однако, практически полностью компенсируется в такой же мере возросшим внутренним давлением p_i , обусловленным силами сцепления между частицами. В твердых телах и жидкостях давления p_t и p_i оказываются порядка $10^4 - 10^5$ атм. В балансе этих огромных противоборствующих сил совершенно теряется внешнее атмосферное давление $p \simeq 1$ атм, сжимающее кристалл извне. С учетом сказанного уравнение состояния есть просто условие баланса, которое требует, чтобы внешнее давление p совместно с внутренним p_i уравновешивало тепловое давление p_t , действующее на поверхность кристалла изнутри [61, 66]:

$$p + p_i = p_t. \quad (2.27)$$

Для термодинамического определения слагаемых уравнения (2.27) в случае твердых тел обычно их полную энергию разлагают на энергию покоя U и энергию движения решетки E_D :

$$E = U + E_D, \quad (2.28)$$

где энергия U равна потенциальной энергии кристалла, все атомы которого неподвижно расположены в узлах решетки; она является функцией объема $U = U(V)$. Такое же разделение можно осуществить и в свободной энергии кристалла:

$$F = E - TS = U + F_D, \quad (2.29)$$

причем между ее дебаевской частью и E_D сохраняется обычное термодинамическое соотношение $F_D = E_D - TS$. Используя (2.29) в общем определении давления $P = -(\partial F / \partial V)_T$, имеем

$$p + (dU/dV) = -(\partial F_D / \partial V)_T. \quad (2.30)$$

Почленно отождествляя этот результат с (2.27), получаем следующие определения остальных слагаемых уравнения состояния:

$$p_i = dU/dV; \quad (2.31)$$

$$p_t = -(\partial F_D / \partial V)_T. \quad (2.32)$$

Исходя из определения (2.32), Бурштейн [66] получил формулу теплового давления (2.22).

Теперь мы располагаем всем необходимым для записи уравнения состояния твердого тела

$$p + \frac{dU}{dV} = \gamma \frac{E_D}{V}, \quad (2.33)$$

которое называют уравнением Ми — Грюнайзена. Оно впервые было предложено Ми [63] в классическом варианте при $T \gg \Theta$, а затем Грюнайзеном [64] распространено на квантовую область ($T \ll \Theta$).

Поскольку $U(V)$ складывается из энергий связей, объединивших атомы (молекулы) в твердое тело, внутреннее давление $p_i = -dU/dV$ представляет собой упругую реакцию решетки на ее всестороннее растяжение или сжатие. Поэтому величину $|p_i|$ можно определять по формулам [65, 66]

$$p_i = K(\Delta V/V); \quad (2.34)$$

$$p_i = E\Delta a/a, \quad (2.35)$$

где K и E — модули упругости соответственно при всестороннем и одноосном растяжениях. Следуя Бурштейну [66], для изотропно-го твердого тела p_i можно выразить через квазиупругую силу:

$$p_i = f(a)/a^2. \quad (2.36)$$

Это соотношение вытекает из определения (2.34).

Очевидно, что $p_i(a)$ в точности повторяет зависимость $f(a)$. Если же к p_i добавляется внешнее давление p , то изобарическая силовая характеристика просто смещается вдоль оси ординат на величину p . Тепловое давление p_T как функция объема кристалла (периода решетки) убывает так же, как в идеальном газе: $p_T \sim \sim 1/V \sim 1/a^3$, если не принимать во внимание слабой зависимости $\beta(a)$. Поэтому изотермы $p_T(a)$ представляют собой семейство гипербол, наинизшая из которых отвечает нулевой энергии кристалла.

Если совместить на одной диаграмме кривые $p + p_i = \varphi(a)$ и $p_T = p_T(a)$, то каждая точка на такой диаграмме представляет собой состояние равновесия лишь при пересечении в ней указанных кривых, т. е. фононной изотермы и силовой характеристики. Легко убедиться, что устойчивое равновесие реализуется только при пересечении фононных изотерм с восходящей ветвью силовой характеристики [66].

Кроме того, ясно, что при всяком внешнем давлении силовая характеристика $p + p_i = \varphi(a)$ имеет максимум, выше которого равновесие вообще не реализуется, так как изотермам не с чем пересекаться. Это значит, что твердое тело способно выдержать не любые нагрузки и температуры. При заданном давлении максимально возможная температура не больше той, при которой изотерма касается максимума силовой характеристики. А при изотермическом растяжении тела максимальная нагрузка та, при которой максимум силовой характеристики опускается ниже изотермы процесса.

В обоих случаях предельное удлинение кристалла должно быть порядка расстояния до максимума p_i , отнесенного к периоду решетки. Его нетрудно оценить, используя разложение (2.12). Из условия $(df/dr)_{a_m} = 0$ следует, что максимальное удлинение

$$\Delta a_m = (a_m - a_0) = \beta_0/g_0, \quad (2.37)$$

откуда с учетом равенства (2.23) имеем

$$\Delta a_m/a_0 = 1/6\gamma. \quad (2.38)$$

Если принять обычное значение постоянной Грюнайзена $\gamma \simeq 2$ для твердых тел, то приходим к оценке $\Delta a_m/a_0 \simeq 0,08$.

При $a = a_m$, когда величина $|p| + p_T$ сравнивается с максимальным возможным внутренним напряжением решетки p_{im} , решетка разрушается. Следовательно, подставив (2.38) в (2.35), можно получить верхнюю оценку величины предельной нагрузки (прочности твердого тела):

$$p_{im} = (1/6\gamma)E, \quad (2.39)$$

где E — модуль упругости, который у металлов имеет порядок $E \sim 5 \cdot 10^5$ атм, откуда $p_{im} \sim 4 \cdot 10^4$ атм.

Значение постоянной Грюнайзена, как правило, слабо зависит от природы твердых тел: $\gamma \simeq 2 \div 3$, в приближенных расчетах обычно полагают ее равной $\gamma \simeq 2$. Вместе с тем надо отметить, что в последние годы получены экспериментальные данные [68, 69], свидетельствующие о том, что постоянная Грюнайзена для ряда стекол может быть меньше единицы ($\gamma < 1$) и даже отрицательной ($\gamma < 0$). Отрицательное значение γ противоречит формуле (2.22), ибо это означает, что $p_T < 0$, т. е. тепловое движение частиц сжимает, а не растягивает вещество. В общем случае постоянная Грюнайзена определяется вкладами оптических и акустических мод [68—73], а приближение (2.23), по-видимому, претендует только на выражение вклада в величину γ от акустических мод. Однако и для «акустической» постоянной Грюнайзена для ряда стеклообразователей экспериментально получены отрицательные значения [68]. Согласно определению, величина $\gamma = -d \ln v / d \ln V$ может принимать отрицательные значения, когда $dv < 0$ при $dV > 0$, что также противоречит обычным представлениям физики твердого тела. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Температурная зависимость постоянной Грюнайзена $\gamma(T)$ в области размягчения стекла представляет собой, согласно данным ряда исследователей (в частности, Голдштейна), принципиальный вопрос физики стекла.

2.3. ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ЖИДКОСТЕЙ

Основой расчета термодинамических функций является уравнение для свободной энергии Гельмгольца F :

$$F = -kT \ln Z, \quad (2.40)$$

где Z — так называемый статистический интеграл [30]:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} \int \dots \int_V e^{-\frac{U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{kT}} dr_1 \dots dr_N. \quad (2.41)$$

Здесь $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ — потенциальная энергия частиц системы, находящейся в конфигурации, определяемой координатами $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$. Для простоты опускаем здесь множители, учитывающие внутренние степени свободы молекулы $Q_{\text{вн}}^N$ и неразличимость частиц $1/N!$, которые для нашего обсуждения не имеют принципиального значения.

Вычисление статистического интеграла для реальных систем представляет чрезвычайно трудную задачу. Чисто математическая трудность состоит в том, что интеграл Z очень большой кратности. Не менее существенная трудность физического характера связана с тем, что наши знания о взаимодействиях частиц в реальных телах весьма ограничены и функция $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ у реальных систем не всегда известна даже приближенно. Поэтому при расчетах статистического интеграла жидкостей широкое применение находят модельные представления, в частности концепция свободного объема. Рассмотрим известные положения этой квазикристаллической концепции [30, 37, 61, 66].

Предполагается, что движение каждой частицы жидкости ограничено некоторой ячейкой, размеры которой определяются самосогласованным полем, создаваемым окружающими ее соседями. Положение частицы в i -й ячейке определим радиусом-вектором \vec{r}_i с началом в центре этой ячейки. Поскольку все ячейки выбираются одинаковым образом, то вид функции $\varphi(\vec{r}_i)$, выражающей потенциальную энергию частицы, одинаков для всех ячеек ($i = 1, \dots, N$). Величина $\varphi(0)$ равна потенциальной энергии частицы в центре ячейки. Полная энергия взаимодействия частиц, когда все они находятся в центрах своих ячеек, составляет $N\varphi(0)/2$.

Введем потенциальную энергию частицы в заданном положении, отсчитываемую от энергии частицы в центре ячейки $E(\vec{r}_i) = \varphi(\vec{r}_i) - \varphi(0)$. Очевидно, что $E(0) = 0$. Тогда потенциальная энергия частиц при заданной конфигурации системы записывается в виде

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} N \varphi(0) + \sum_{i=1}^N E(\vec{r}_i). \quad (2.42)$$

Поскольку потенциальная энергия представляет собой сумму слагаемых, каждое из которых зависит от координаты лишь одной частицы, соответствующее разделение переменных произойдет и под знаком статистического интеграла; задача вычисления значительно упрощается.

После подстановки выражения (2.42) и небольших преобразований статистический интеграл (2.41) принимает вид

$$Z = \frac{(2\pi m k T)^{3N/2}}{h^{3N}} e^{-\frac{N\varphi(0)}{2kT}} \left(\int e^{-\frac{E(\vec{r}_1)}{kT}} d\vec{r}_1 \right)^N. \quad (2.43)$$

Мы учли, что функция $\varphi(\vec{r}_i)$ для всех $i=1, \dots, N$ одинакова. Следовательно, одинаковы и интегралы по ячейкам. Индекс ячейки далее будем опускать.

Свободный объем v_f для частицы определяется соотношением

$$v_f = \int_v e^{-\frac{E(\vec{r})}{kT}} d\vec{r}. \quad (2.44)$$

По аналогии с конфигурационным интегралом системы, входящим в Z ,

$$Z_{\text{конф}} = \int \dots \int e^{-\frac{U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{kT}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

величину v_f можно назвать конфигурационным интегралом по ячейке. При отсутствии поля в ячейке, когда $E(\vec{r})=0$, свободный объем равен объему ячейки $v_f = v = V/N$, т. е. объему, приходящемуся на одну частицу. У реальных систем всегда $E(\vec{r}) > 0$ и $v_f < V/N$.

Таким образом, свободный объем (2.44) есть пространство, в котором могут перемещаться центры тяжести молекул. Его иногда называют флуктуационным свободным объемом. Расчет свободного объема по формуле (2.44) требует знания потенциала $E(\vec{r})$, создаваемого окружающими соседями.

Более строгий вариант теории свободного объема [74], применимый к твердому, жидкому и газообразному состояниям, приводит к следующему статистическому интегралу:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{h^{3N}} e^{-\frac{N\varphi(0)}{2kT}} (v_f \sigma)^N; \quad (2.45)$$

$$\sigma^N = \sum_{\substack{m_1, \dots, m_N=0 \\ \left(\sum_{s=1}^N m_s = N \right)}} \frac{1}{\prod_{s=1}^N m_s!} \frac{Z_{\text{конф}}^{(m_1, \dots, m_N)}}{Z_{\text{конф}}^{(1)}}, \quad (2.46)$$

где $Z_{\text{конф}}^{(m_1, \dots, m_N)}$ — конфигурационный интеграл для случая, когда в ячейке 1 находится m_1 молекул, в ячейке 2 — m_2 молекул и т. д., в ячейке N содержится m_N молекул; $Z_{\text{конф}}^{(1)}$ — конфигурационный интеграл, соответствующий распределению, когда в каждой ячейке находится по одной молекуле.

В кристаллическом состоянии межмолекулярные силы отталкивания исключают возможность размещения в какой-либо из ячеек двух, трех и т. д. молекул, откуда все $Z_{\text{конф}}^{(m_1, \dots, m_N)} = 0$, кроме $Z_{\text{конф}}^{(1)}$, поэтому у кристаллов $\sigma = 1$ и статистический интеграл

(2.45) совпадает с приведенным выше вариантом (2.43). В другом крайнем случае — в газообразном состоянии, когда плотность стремится к нулю, все $Z_{\text{конф}}^{(m_1, \dots, m_N)}$, включая $Z_{\text{конф}}^{(1)}$, стремятся к $v^N = (V/N)^N$, откуда $\sigma^N \rightarrow (1/N!)N^N = e^N$ или $\sigma = e$. Значение параметра σ для жидкого состояния лежит между этими пределами: $1 < \sigma < e$. Методика расчета σ для жидкостей, к сожалению, не разработана, и поэтому в первом приближении, как и для газа, обычно принимают $\sigma \simeq e$.

Подставив Z из выражения (2.45) в формулу (2.40) для свободной энергии жидкости, получим следующее соотношение:

$$F = \frac{N\Phi(0)}{2} - NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - NkT \ln(v_f \sigma). \quad (2.47)$$

Располагая формулой свободной энергии, можно рассчитать различные термодинамические функции и параметры, например давление $p = -(\partial F / \partial V)_{T, N}$:

$$p = -\frac{N}{2} \left(\frac{\partial \Phi(0)}{\partial V} \right)_{T, N} + NkT \left(\frac{\partial \ln(v_f \sigma)}{\partial V} \right)_{T, N}. \quad (2.48)$$

Это соотношение представляет собой уравнение состояния жидкости $p = p(T, V)$. Свойства жидкости, обусловленные взаимодействием между частицами, проявляются через величины $\Phi(0)$ и v_f .

Уравнение состояния (2.48) записывают в виде [66]

$$p + p_i = \Gamma(kT/v), \quad (2.49)$$

где

$$p_i = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\Phi(0)}{dv}; \quad \Gamma = \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial \ln v} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln v} \right)_T, \quad (2.50)$$

а v_f определяется соотношением (2.44).

Считая молекулы жесткими сферами объема v_d , нетрудно установить простое соотношение [38, 75]

$$v_f = \text{const} [v^{1/3} - v_d^{1/3}]^3 \simeq \text{const} (v - v_d)^3 / v_d^2, \quad (2.51)$$

из которого (при $\sigma = \text{const}$) вытекает известный результат [76]

$$\Gamma = \frac{v}{v_f} \left(\frac{\partial v_f}{\partial v} \right) = \frac{3v}{v - v_d}. \quad (2.52)$$

Подставляя его в уравнение состояния (2.49), находим соотношение

$$(p + p_i)(v - v_d) = 3 \kappa T, \quad (2.53)$$

которое аналогично уравнению Ван-дер-Ваальса. Практически такой же результат можно получить, следуя Эйрингу [38], на основе нескольких иных приближений. Более строгим является метод расчета свободного объема в теории Леннарда — Джонса и Девоншайра [37].

Таким образом, теория свободного объема хотя и преувеличивает подобие твердого тела и жидкости, однако дает реальный шанс продвинуться в область настоящего жидкого состояния, а не просто в высококонденсированный газ. Особенно привлекательно, что границы этой теории могут быть феноменологически раздвинуты так, чтобы уравнение состояния приобрело общий для всех фаз вид (2.49). Как показал Бурштейн [66], при должном определении p_i и Γ данное уравнение распространяется на реальные газы (уравнение Ван-дер-Ваальса), на кристаллы (уравнение Ми — Грюнайзена) и на высокотемпературные жидкости (уравнения Цванцига и Бурштейна [66, 77]). Место теории свободного объема среди других определяется тем, что она предлагает физически осмысленную оценку $p_i(v)$ и $p_r(V, T)$ вблизи кривой плавления, по соседству с твердым телом [66].

Раньше выдвигалось серьезное возражение против теории свободного объема из-за отсутствия определенной связи между физическим правдоподобной моделью, выбранной в качестве исходного положения, и строгой статистической механикой. Интересным достижением последних лет в этой области является вывод теории свободного объема из общих принципов статистической физики с использованием вполне естественных приближений [74].

В заключение кратко остановимся на классификации свободного объема жидкостей. Дело в том, что кроме рассмотренного выше определения флуктуационного свободного объема имеются другие подходы к понятию свободного объема. Разные авторы, вообще говоря, по-разному определяют свободный объем и соответственно этому получают несовпадающие между собой численные оценки [21, 31, 78—84].

Обозначим через V_d собственный объем частиц, который в первом приближении можно отождествить с постоянной Ван-дер-Ваальса $b/4$, а через V_0 — объем жидкости при 0° по Кельвину, полученный путем экстраполяции кривой $V-T$ на абсолютный нуль. Тогда следует различать по крайней мере три способа определения свободного объема [82, 83]: 1) $V_F = (V - V_d)$ — геометрический свободный объем, характеризующий «пустое» пространство между молекулами; 2) $V_r = (V - V_0)$ — свободный объем, обусловленный тепловым расширением; 3) описанный выше флуктуационный свободный объем V_f , связанный со смещением центра тяжести частиц из равновесного положения (из центра ячейки) вследствие теплового движения; он определяется решеточными теориями жидкости, в том числе теорией свободного объема и дырочной теорией. Очевидно, флуктуационный свободный объем V_f и свободный объем теплового расширения V_r взаимосвязаны; V_f выражается через геометрический свободный объем в первом приближении соотношением (2.51). Ясно, что $V_f < V_r < V_F$.

Бонди [82] предлагает следующий приближенный способ вычисления флуктуационного свободного объема:

$$V_f = (4\pi/3)(V_F/S_m)^3 N_0, \quad (2.54)$$

где N_0 — число Авогадро; S_m — площадь поверхности одного моля молекул; $2V_F/S_m$ — средняя амплитуда тепловых колебаний частиц, так как «пустое пространство», или геометрический свободный объем на единицу площади поверхности молекулы, определяет радиус ячейки, внутри которой она перемещается. Как показал Бонди [82], оценка V_f по этой формуле находится в согласии с теорией свободного объема жидкости Леннарда — Джонса и Де-Воншайра. Флуктуационный свободный объем, который мы далее называем просто свободным объемом, играет важную роль во многих молекулярно-кинетических процессах в стеклах и стеклообразующих расплавах (см. гл. 3 и 4).

При температурах ниже температуры стеклования ($T \leq T_g$) объемные доли геометрического свободного объема, свободного объема теплового расширения и флуктуационного свободного объема для большинства стеклующихся систем [83] составляют соответственно около 30, 10 и 3%. Следовательно, флуктуационный свободный объем примерно на порядок меньше «пустого» геометрического свободного объема.

2.4. ДЫРОЧНАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Дырочная теория, как и теория свободного объема, основана на предположении о квазикристаллической структуре жидкости, и поэтому она является разновидностью решеточных теорий жидкости. Если в теории свободного объема число ячеек решетки B считают равным числу частиц N , то в дырочной теории число ячеек, на которые подразделяют объем жидкости, больше числа частиц ($B \geq N$), так что имеются ячейки, занятые молекулами, и пустые («дырки»), причем каждая ячейка занята не более чем одной молекулой [30, 74]. Таким образом, вообще говоря, нет принципиальной разницы между теорией свободного объема и дырочной теорией жидкости. Строгое обсуждение дырочных теорий (Чернуши и Эйринга, Оно, Пик и Хилл, Раулинсон и Кертисс) приводятся в книге Хилла [74]. Здесь мы рассмотрим главные положения, в основном дырочной теории Френкеля [31, 65].

Основные отличия жидкостей от соответствующих кристаллов обусловлены их относительно большим удельным объемом. При плавлении таких металлов, как олово, серебро, золото, свинец и медные сплавы, относительное увеличение объема составляет около 3—5%, что связано с «разрыхлением» структуры или иначе образованием флуктуирующих микропустот — «дырок», т. е. очень маленьких атомных полостей, которые открываются и захлопываются благодаря тепловым флуктуациям.

Если объем каждой микропустоты обозначить через v_h , а число микропустот — через N_h , то увеличение объема тела при плавлении равняется сумме объемов возникающих новых микропустот

(флуктуационному свободному объему):

$$V - V_0 = N_h v_h, \quad (2.55)$$

где V_0 — объем тела при отсутствии флуктуационных микропустот. Здесь под v_h Френкель [31] понимает минимальный объем дырок, так как экспериментальные данные могут быть объяснены с точки зрения теории дырок лишь в том случае; если допустить, что для образования дырок в жидкости необходима затрата некоторой минимальной работы, практически не зависящей от температуры, подобно тому, как это имеет место в кристаллах. Если трактовать дырки как кавитационные флуктуации, то для получения отмеченного выше результата приходится предположить, что радиусы дырок должны быть больше некоторого минимального значения. Обозначим через E_h энергию образования минимальной дырки объемом v_h . Далее Френкель отмечает, что при таких условиях размеры большинства дырок должны быть близкими к минимальным, а число дырок N_h составлять лишь небольшую долю порядка $\exp(-E_h/kT)$ от общего числа молекул N :

$$N_h = N \exp(-E_h/kT), \quad (2.56)$$

тогда для добавочного («свободного») объема жидкости получается выражение $V - V_0 = v_h N \exp(-E_h/kT)$. Если жидкость находится под давлением p , то энергия образования дырки равна $E_h + v_h p$. Окончательно уравнение состояния жидкости, по Френкелю, записывается в виде

$$V - V_0 = N v_h e^{-(E_h + v_h p)/kT}. \quad (2.57)$$

Френкель отмечает, что его уравнение имеет такой же вид, как и в случае кристаллических тел, если подразумевать в нем под v_h минимальный объем дырок.

Уравнение Френкеля вполне удовлетворительно характеризует свойства жидкостей в обычном «рыхлом» состоянии, объясняя их аномально большую сжимаемость κ_l по сравнению с твердыми телами, а также большой коэффициент теплового расширения α_l . Для κ_l и α_l получаются из уравнения состояния Френкеля (2.57) соответственно выражения

$$\kappa_l = [(V - V_0)/V_0](v_h/kT); \quad (2.58)$$

$$\alpha_l = \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right) \frac{E_h}{kT^2}. \quad (2.59)$$

При более строгом рассмотрении сжимаемость жидкостей следует представить в виде суммы ($\kappa_l = \kappa_g + \kappa_f$) «геометрической» (или «твердоподобной») сжимаемости κ_g , обусловленной пропорциональным сокращением всех межчастичных расстояний при сжатии, и «структурной» сжимаемости κ_f , зависящей от изменения в относительном расположении частиц в сторону их более компактной упаковки, т. е. от уменьшения числа дырок при сжа-

тии жидкости. То же самое можно сказать и о тепловом расширении жидкости: $\alpha_i = \alpha_s + \alpha_f$, где α_s — коэффициент теплового расширения («структуры твердого тела»), обусловленный увеличением среднего расстояния между частицами, а α_f — коэффициент теплового расширения, связанный с увеличением числа микропустот (или флуктуационного свободного объема) при нагревании жидкости.

Френкель [31] пишет, что в области не слишком высоких температур и давлений пренебрегается тем обстоятельством, что свободный объем, представляющий собой основной параметр, характеризующий свойства жидкостей при рассматриваемых условиях, реализуется не только в виде дырок, но отчасти и в виде общего расширения пронизываемой ими относительно компактной системы частиц. Иными словами, в дырочной теории Френкеля предполагается $\alpha_f \gg \alpha_s$ и $\kappa_f \gg \kappa_s$, что равносильно допущению $(dV_0/dp)_T = 0$ и $(dV_0/dT)_p = 0$. Поэтому формулы (2.58) и (2.59) выражают фактически сжимаемость и тепловое расширение флуктуационного свободного объема жидкости ($\kappa_f \simeq \kappa_i$ и $\alpha_f \simeq \alpha_i$):

$$\kappa_f \simeq f v_h / kT; \quad (2.60)$$

$$\alpha_f \simeq f E_h / kT^2, \quad (2.61)$$

где f — объемная доля флуктуационного свободного объема:

$$f = (V - V_0)/V_0 = V_f/V_0. \quad (2.62)$$

Объем микропустоты v_h должен быть порядка объема частицы v_0 , следовательно, произведение Nv_h в формуле (2.57) практически равно объему системы в отсутствие микропустот $Nv_h \simeq Nv_0 = V_0$. Поэтому доля флуктуационного свободного объема $f \simeq (V - V_0)/Nv_h$ как функция температуры и давления выражается из (2.57) следующим образом:

$$f \simeq \exp [(E_h + v_h p)/kT]. \quad (2.63)$$

Если отсюда при $p = 0$ принять $E_h/kT = \ln(1/f)$, то, согласно (2.61), произведение коэффициента теплового расширения флуктуационного свободного объема на абсолютную температуру $\alpha_f T$ является функцией только доли флуктуационного свободного объема:

$$\alpha_f T \simeq f \ln(1/f). \quad (2.64)$$

В теории Френкеля пропорция дырок в жидкости по отношению к числу атомов вычисляется по формуле (2.56), которая используется при вычислении числа дырок в кристаллической решетке [31]. При выводе этой формулы предполагается, что число дырок в кристалле значительно меньше числа атомов: $N_h \ll N$.

В жидкости число дырок N_h может быть сравнимо с числом частиц N , и формула (2.56) требует небольшого уточнения. Будем считать, что общее число узлов в решетке как занятых, так и вакантных равно $N + N_h$. Поэтому если в кристалле при определе-

нии равновесного числа дырок берется распределение их по N узлам решетки, то в жидкостях они могут быть размещены по $N + N_h$ узлам. Отсюда конфигурационная энтропия перемешивания дырок по возможным для них узлам определяется выражением

$$S = k \ln \frac{(N + N_h)!}{N!N_h!}. \quad (2.65)$$

Та часть термодинамического потенциала Φ , которая обусловлена присутствием дырок, записывается в виде

$$\Phi = N_h E - TS; \quad (2.66)$$

$$E = E_h - Ts + v_h p, \quad (2.67)$$

где E, E_h, s, v — изменения термодинамического потенциала, энергии, энтропии и объема жидкости, обусловленные изменениями в структуре и динамике внутреннего движения жидкости в целом, вызванными образованием дырок. Здесь s учитывает все прочие изменения энтропии жидкости, которые не входят в конфигурационную энтропию S , отражающую лишь различные возможности размещения дырок [85].

Требую минимума Φ в состоянии термодинамического равновесия между актами образования и исчезновения дырок, из условия

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial N_h} dN_h = 0 \quad (2.68)$$

с учетом (2.66) — (2.68) нетрудно найти N_h :

$$N_h = (N + N_h) \exp(-E^*/kT); \quad (2.69)$$

$$E^* = E + N_h \partial E / \partial N_h, \quad (2.70)$$

где учтено, что $E = E(N_h, T)$ может зависеть от $N_h(T)$. Эта зависимость при достаточно высоких температурах, по-видимому, не играет существенной роли, поэтому далее для простоты будем полагать $E^* = E$. Окончательно для относительного равновесного числа дырок в жидкости из (2.69) получаем следующую формулу:

$$N_h/N = 1/(e^{E/kT} - 1), \quad (2.71)$$

где $E = E_h - Ts + p v_h$. Уравнение состояния жидкости (2.55) принимает вид

$$V - V_0 = N v_h (e^{E/kT} - 1)^{-1}. \quad (2.72)$$

Доля флуктуационного свободного объема как функция температуры и давления выражается следующей формулой:

$$f(T, p) = 1/(e^{E/kT} - 1). \quad (2.73)$$

Интересно отметить, что уравнение состояния (2.72) при достаточно высоких температурах и небольших давлениях, когда экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться первыми дву-

мя членами разложения

$$e^{E/kT} \simeq 1 + (E/kT), \quad (2.74)$$

принимает вид, аналогичный уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{E_h - Ts}{v_h}\right)(V - V_0) = NkT. \quad (2.75)$$

Величину $p_i = (E_h - Ts)v_h$ можно рассматривать как внутреннее давление жидкости, обусловленное межмолекулярным притяжением. По-видимому, в большинстве случаев степень упорядоченности структуры при образовании дырки ($s = 0$) существенно не меняется, тогда можно считать $E_h - Ts \simeq E_h$ и

$$p_i = E_h/v_h. \quad (2.76)$$

Долю свободного объема можно оценить следующим образом [65]. На основе формулы (2.58) для объемного модуля сжатия $K = 1/\kappa$ можно записать соотношение [65]:

$$K = [V_0/(V - V_0)]/(kT/v_h), \quad (2.77)$$

которое сходно с выражением для давления газа. Известно, что модуль сжимаемости газа численно равен его давлению. Фактический модуль сжимаемости больше, чем газовое давление, в $1/f$ раз. Давление газа, обладающего плотностью жидкости, имеет порядок $3 \cdot 10^9$ дин/см², тогда как модуль K для жидкостей равен около 10^{11} дин/см², откуда $f = (V - V_0)/V_0$ составляет примерно $f \simeq 0,03$. Таким образом, объемная доля флуктуационного свободного объема, согласно оценке Френкеля, лишь около 3%.

Соловьев [78, 79] свободный объем жидкости определяет как совокупность микропустот, появляющихся в ней при тепловом расширении. Предполагается, что число микрополостей объемом от \tilde{v} до $\tilde{v} + d\tilde{v}$ описывается функцией

$$dn = A e^{-E/kT} d\tilde{v}, \quad (2.78)$$

где энергия E , необходимая для образования микропустоты объемом \tilde{v} , равна произведению внутреннего давления жидкости p_i на \tilde{v} :

$$E = p_i \tilde{v}. \quad (2.79)$$

Нормировка производится так, чтобы полное число микропустот было равно числу частиц N в выделенном объеме $\int_0^N dn = N$, откуда $A = Np_i/kT$.

Перемещение частицы может произойти, если в момент нахождения ее на наибольшем расстоянии от центра ячейки в этом месте появится микропустота с размером v_h порядка объема частицы. Число молекул, имеющих объем больше v_h ,

$$N_h = \int_{v_h}^{\infty} \frac{N p_i}{kT} \exp\left(-\frac{p_i \tilde{v}}{kT}\right) d\tilde{v} = N e^{-p_i v_h/kT} = N e^{-E_h/kT}, \quad (2.80)$$

где $E_h = p_i v_h$ — энергия образования минимальной микропустоты объемом v_h . Сумма микрополостей любых размеров дает общий свободный объем (теплового расширения)

$$V_f = \int_0^N \tilde{v} dn = \int_0^{\infty} \frac{N p_i}{kT} e^{-p_i \tilde{v}/kT} \tilde{v} d\tilde{v} = \frac{N kT}{p_i}. \quad (2.81)$$

Следовательно, вероятность образования микрополости объемом v_h , близким объему частицы $v_h \simeq v_0$,

$$P_V = \frac{N_h}{N} = \exp\left(-\frac{p_i v_h}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{v_h}{\bar{v}_f}\right), \quad (2.82)$$

где $\bar{v}_f = V_f/N = kT/p_i$ — средний объем микропустоты. Полагая $V_f = V - V_0$, где V_0 — объем при $T \rightarrow OK$, Соловьев [79] записывает для внутреннего давления выражение

$$p_i = NkT/(V - V_0). \quad (2.83)$$

Далее, используя формулы (2.81) и (2.83), он находит зависимость различных свойств жидкости от плотности. Его расчеты для плотности и давления насыщенных паров, для поверхностного натяжения и вязкости ряда простых жидкостей, в частности расплавов металлов, хорошо согласуются с экспериментальными данными [79]. Это свидетельствует об оправданности допущений, на которых основана теория Соловьева [78, 79].

Заметим, что формула для числа дырок (2.80) совпадает с зависимостью (2.56) в дырочной теории Френкеля. С этой точки зрения в теории Френкеля фигурируют лишь те «дырки», которые могут принять участие в перемещении кинетических единиц жидкости.

2.5. О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА К НЕОРГАНИЧЕСКИМ СТЕКЛАМ

Ряд свойств стекол в рамках теории свободного объема интерпретируется в последующих главах. Здесь с точки зрения этой концепции кратко рассмотрим внутреннее давление и понятие флуктуационной микропустоты в неорганических стеклах.

В теории свободного объема [86, 87] максимальное внутреннее давление определяется отношением [см. (2.76)]

$$p_{im} = E_h/V_h, \quad (2.84)$$

где энергия образования и объем микропустоты рассчитываются

Т а б л и ц а 2.1

Внутреннее давление p_{im} , рассчитанное по формуле (2.87), и микротвердость H щелочно-силикатных стекол (использованы данные справочника [117, 118])

Состав стекла, мол. %		f_g	μ	E	p_{im}	H	p_{im}/E	H/E
R ₂ O	SiO ₂			кгс/мм ²				
Li ₂ O								
28,6	71,4	0,028	0,205	7905	446	—	0,06	—
32,6	67,4	0,029	0,213	8015	478	468	0,06	0,06
Na ₂ O								
19,6	80,4	0,029	0,234	5787	372	405	0,06	0,07
30,1	69,9	0,028	0,255	5793	394	354	0,07	0,06
K ₂ O								
16,7	83,3	0,03	0,235	5190	345	359	0,07	0,07
26,9	73,1	0,028	0,275	4550	337	337	0,07	0,07

по формулам (см. гл. 3)

$$E_h = \ln(1/f_g)RT_g; \quad (2.85)$$

$$V_h = [3(1 - 2\mu)/f_g](RT_g/E). \quad (2.86)$$

Здесь f_g — доля флуктуационного свободного объема при температуре стеклования; μ — коэффициент Пуассона; E — модуль упругости при одноосном растяжении; R — газовая постоянная. Соотношения (2.85) и (2.86) следуют [88] из выражений (2.63) и (2.77) при $T = T_g$, $f = f_g$, $K = E/3(1 - 2\mu)$ и $k = R/N$.

Предполагается (см. гл. 4), что ниже T_g доля флуктуационного свободного объема не меняется: $f_g \approx \text{const}$. Значение f_g вычисляется по методу Ферри [21], а также с помощью формулы (2.64): $\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)$, где $\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_g)$ — скачок коэффициента теплового расширения при T_g . У различных аморфных веществ величина f_g меняется (см. гл. 3) в небольших пределах ($f_g \approx 0,02 \div 0,04$), среднее «универсальное» значение равно $f_g \approx 0,025$.

Подстановка выражений (2.85) и (2.86) в (2.84) показывает, что для стекол одного класса, у которых $f_g \approx \text{const}$ и $\mu \approx \text{const}$, внутреннее давление пропорционально модулю упругости [86, 87]:

$$p_{im} = \frac{f_g \ln(1/f_g)}{3(1 - 2\mu)} E. \quad (2.87)$$

У силикатных стекол значение p_{im} , рассчитанное по данной формуле, совпадает с микротвердостью этих стекол H (табл. 2.1).

Образование микроотпечатка при испытании силикатных стекол на микротвердость главным образом связано с обратимым уплотнением стекла в области отпечатка вследствие деформации сетки стекла без разрыва валентных связей Si—O (см. гл. 6). В свою очередь, как показано в гл. 6, уплотнение стекол под дав-

Т а б л и ц а 2.2

Энергия образования микропустоты E_h , объем микропустоты V_h , рассчитанные по данным об упругих постоянных E и μ , температуры стеклования T_g , поверхностного натяжения σ и параметров уравнения ВЛФ a_1 и a_2 для двухкомпонентных щелочно-силикатных стекол [87, 114]

Состав стек- ла, мол. %		a_1	a_2 , град	f_g	T_g , К	μ	E , кгс/мм ²	σ , дин/см	V_h , Å ³	$\sigma/E \cdot 10^{-10}$, см	E_h , ккал/ /моль		r_m , Å
R_2O	SiO_2										(3.91)	(2.85)	
Li ₂ O													
20,0	80,0	35,9	432	0,028	697,0	0,200	7720	310,0	4,0	8,2	4,9	3,6	0,96
30,0	70,0	36,6	249	0,027	686,0	0,208	7940	314,0	3,9	7,8	4,9	3,5	1,00
35,9	64,1	34,8	267	0,029	680,0	0,220	8145	323,3	4,0	6,9	4,8	3,4	1,04
41,3	58,7	34,4	220	0,029	675,0	0,231	8410	334,1	4,0	6,3	4,8	3,3	1,10
Na ₂ O													
19,6	80,4	34,0	337	0,029	744,0	0,234	5787	276,2	4,8	9,9	5,2	3,6	1,36
30,1	69,9	35,0	238	0,028	712,7	0,255	5793	282,1	4,9	9,4	5,1	3,6	1,50
32,9	67,1	36,0	275	0,028	704,3	0,255	5962	283,8	4,8	8,8	5,0	3,5	1,47
36,2	63,8	34,0	246	0,029	694,4	0,255	6170	285,6	4,6	8,1	4,9	3,3	1,44
K ₂ O													
16,7	83,3	33,3	356	0,030	766,0	0,236	5190	224,0	4,3	11,1	5,4	3,2	1,24
21,4	78,6	34,1	356	0,029	745,0	0,254	4900	224,1	4,6	10,9	5,3	3,1	1,44
26,9	73,1	35,6	392	0,028	733,0	0,275	4550	220,9	4,8	11,0	5,2	3,1	1,67
31,2	68,8	34,9	350	0,029	720,0	0,290	4270	221,8	5,2	10,5	5,1	3,0	1,95

лением можно описать как процесс захлопывания флуктуационных микропустот. Энергия образования (захлопывания) микропустоты у силикатных стекол, рассчитанная по формуле (2.85), составляет около $E_h = 2 - 5$ ккал/моль и совпадает с энергией активации уплотнения этих стекол (табл. 2.2).

Поэтому образование и миграцию флуктуационных микропустот в неорганических стеклах мы связываем [86—91] с локальными флуктуационными деформациями сетки стекла без разрывов валентных связей (деформация валентных связей, смещение мостиковых атомов из равновесного положения и т. д.). Параметры E_h и v_h характеризуют жесткость сетки стекла. С ростом степени жесткости сетки энергия образования микропустоты E_h увеличится, а объем микропустоты v_h понижается (более подробно см. гл. 3, 4 и 6).

Штин и др. [96, 97] применили к калиевым алюмофосфатным ниобийсодержащим стеклам (КАФНС) развиваемую нами концепцию свободного объема [86—95]. В табл. 2.3 приведены значения E_h и v_h , которые они рассчитали по формулам (2.85) и (2.86) для части составов фосфатных стекол, в которых производилась эквивалентная замена P_2O_5 на Nb_2O_5 . Эти данные находятся в хорошем согласии с представлением о структурной роли ионов ниобия в неупорядоченных фосфатных матрицах [98]. Штин и др. [98] показали, что введение ниобия в фосфатные стекла приводит к

Таблица 2.3

Объем микропустоты и энергия образования микропустоты для
стекол $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5-Nb_2O_5$ [97]

Стекло	$V_h, \text{\AA}^3$	$E_h',$ ккал/ /моль	Стекло	$V_h, \text{\AA}^3$	$E_h',$ ккал/ /моль
AK2P1,67	4,6	4,8	AK3P3	4,1	4,3
AK2P1,5H0,14	4,3	4,9	AK3P2,5H0,5	4,1	4,6
AK2P1,33H0,34	3,9	4,8	AK3P2H1	3,6	4,7
AK2P1,13H0,54	3,6	4,9	AK3P1,5H1,5	3,5	5,3
AK2P1,01H0,66	3,9	5,2			
AK2P0,87H0,80	4,0	5,8	AK3P4	4,0	4,4
			AK3P3H1	4,0	5,0
AK3P2	4,4	4,5	AK3P2,5H1,5	3,8	5,5
AK3P1,7H0,25	4,0	4,6	AK3P2H2	3,5	5,9
AK3P1,5H0,5	3,9	4,7	AK3P5	3,9	4,1
AK3P1,25H0,75	3,7	4,5	AK3P4,5H0,5	3,7	4,3
AK3P1H1	3,4	4,4			

Примечание. Сокращенному обозначению составов стекол, например AK3P4, 5H0,5 и AK2P0, 87H0, 80, отвечает их полная запись через окислы: $3K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,5P_2O_5 \cdot 0,5Nb_2O_5$ и $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 0,87P_2O_5 \cdot 0,80Nb_2O_5$ соответственно.

укреплению их структуры в результате сшивающего действия групп NbO_6 . Ионы ниобия, организуя полиэдры NbO_6 , обобществляют немостиковые ионы кислорода соседних фосфатных цепей. При этом подавляется часть колебательных процессов, растет жесткость цепи. В области больших содержаний ионы ниобия выполняют роль высокозарядного катиона, встраиваясь в пустоты структурной сетки стекла. Повышение жесткости структурной сетки в этом случае вызвано взаимодействием ионов ниобия с мостиковыми кислородами фосфатных цепей и стабилизацией валентных углов $P \backslash O \swarrow P$. Как видно из табл. 2.3, с ростом степени заме-

щения P_2O_5 на Nb_2O_5 величина V_h , как правило, понижается, а E_h возрастает. Действительно, чем больше содержание ионов ниобия в составе КАФНС, тем жестче структура стекла, тем выше энергия образования микропустоты E_h , которая характеризует сопротивление локальной деформации сетки стекла. Предполагается, что в величину V_h вносят вклады как высокочастотная составляющая, обусловленная колебанием и внутренним вращением связей типа $Si - O - Si$ и $P - O - P$, так и низкочастотная, связанная с конформационными колебаниями длинных участков кремне- или фосфорно-кислородных цепей. При введении ниобия в фосфатные стекла часть кооперативных процессов подавляется, т. е. исчезают некоторые колебательно-вращательные движения цепей $P - O - P$, что и ведет к уменьшению объема флуктуа-

ционной микропустоты. С ростом содержания ионов ниобия в КАФНС существенно растет температура стеклования, что объясняется повышением жесткости сетки стекла, ибо $T_g \sim E_h$.

Значения E_h и V_h , полученные Штином и др. для фосфатных стекол (см. табл. 2.3), по порядку величины совпадают с данными для силикатных стекол (см. гл. 3). Энергия образования флуктуационных микропустот у щелочно-силикатных стекол, а также их температура стеклования уменьшается с ростом содержания ионов щелочных металлов, что связано с ослаблением жесткости сетки этих стекол.

Как показано в следующих главах, применение концепции свободного объема к стеклованию и другим явлениям в стеклах приводит к вполне разумным результатам. Однако теория свободного объема встречает и определенные трудности, в частности при объяснении температурной зависимости времени релаксации и вязкости в условиях всестороннего сжатия. Кроме того, надо отметить, что постоянство доли флуктуационного свободного объема при температуре стеклования выполняется лишь в первом приближении [86, 93], оно справедливо, как будет показано далее, лишь для стекол одного класса с одинаковой степенью жесткости сетки (одинаковым коэффициентом Пуассона). Этому не приходится удивляться, так как теория свободного объема предполагает однопараметрическое приближенное описание стеклования (см. § 4.5).

2.6. УПАКОВКА ЧАСТИЦ И СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

Коэффициент упаковки структурных единиц, определяемый отношением собственного объема частиц V_a к объему вещества $K = V_a/V$, у различных органических и неорганических стекол меняется в небольших пределах: $K \simeq 0,66 \div 0,72$, т. е. оказывается практически постоянной величиной [83, 99—101], составляющей в среднем $K \simeq 0,68$ при 20°C .

С другой стороны, относительный свободный объем, обусловленный нерегулярной упаковкой частиц, при температуре стеклования достигает определенного «универсального» значения для различных аморфных веществ и при дальнейшем понижении температуры фактически не меняется (см. гл. 4), что, очевидно, имеет непосредственное отношение к постоянству коэффициента молекулярной упаковки стекол при 20°C .

Для приближенной трактовки коэффициента упаковки частиц аморфных веществ воспользуемся уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, которое можно применить к жидкостям: $(p + p_i)(V - V_a) = RT$. Внутреннее молекулярное давление жидкости p_i , обусловленное силами сцепления между частицами, как правило, значи-

тельно превышает внешнее давление $p_i \gg p$, поэтому уравнение состояния можно записать в виде $p_i V[(V - V_d)/V] = RT$. Естественно допустить, что ниже температуры стеклования T_g доля геометрического свободного объема практически не меняется:

$$\left(1 - \frac{V_d}{V}\right)_{T < T_g} = \frac{RT_g}{p_i V}. \quad (2.88)$$

Известно, что энергия испарения жидкости по Гильдебранду выражается приближенным соотношением $U_{\text{исп}} \simeq a/V$, где a — силовая постоянная Ван-дер-Ваальса в формуле внутреннего давления $p_i = a/V^2$. Поэтому произведение $p_i V$ равно энергии испарения жидкости $U_{\text{исп}} \simeq p_i V$. В свою очередь, скрытая теплота испарения, по Френкелю [65], равна энергии образования микропустоты. Следовательно, произведение внутреннего давления на объем $p_i V$ в первом приближении равно энергии образования микропустоты. Поэтому уравнение (2.88) можно переписать в виде

$$1 - K \simeq RT_g/E_h, \quad (2.89)$$

где $K = V_d/V$ имеет смысл коэффициента упаковки, а $(1 - K)$ есть относительный геометрический свободный объем стекла. Хотя эта формула основана на грубых приближениях, она приводит к разумным значениям K . Действительно, учитывая, что (см. гл. 3 и 4) $E_h/RT_g \simeq \ln(1/f_g) \simeq 3-4$, получаем следующую оценку коэффициента упаковки частиц в стеклах [83, 89]:

$$K = \left(1 - \frac{RT_g}{E_h}\right) \simeq 0,66 - 0,75, \quad (2.90)$$

что неплохо согласуется с непосредственным расчетом K по данным о плотности и размерах ионов [99] в этих системах (см. далее).

Рассмотрим расчет коэффициента упаковки частиц в полимерах и стеклах по методу Китайгородского [100, 102]. У аморфных полимеров коэффициент упаковки макромолекул определяется по формуле [100]

$$K = V_d/V = N_0 \Sigma \Delta V_i / (M/\rho), \quad (2.91)$$

где N_0 — число Авогадро; M — молекулярный вес повторяющегося звена; ρ — плотность при 20°C; ΔV_i — инкременты объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера.

Атом или ион представляется в виде шара с так называемым межмолекулярным радиусом R . Если рассматриваемый ион химически связан с другими ионами, то соседние ионы отсекают от него часть сферы, поскольку сумма межмолекулярных радиусов двух валентно-связанных ионов всегда больше расстояния между их центрами (рис. 2.1), равного длине связи d_i . Поэтому инкремент объема данного иона вычисляется как объем его сферы минус объемы шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере сосед-

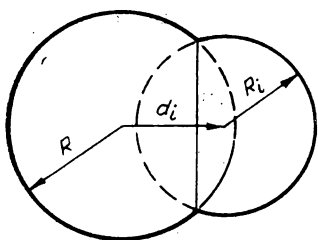


Рис. 2.1. Схема химического присоединения соседних валентно-связанных ионов [100].

ними валентно-связанными атомами:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i); \quad (2.92)$$

$$h_i = R - (R^2 - d_i^2 - R_i^2 / 2d_i), \quad (2.93)$$

где h_i — высота сегмента; R — межмолекулярный радиус данного иона; R_i — межмолекулярные радиусы соседних валентно-связанных атомов.

Слонимский, Аскадский и Китайгородский [100] вычислили коэффициент упаковки макромолекул 70 полимеров самого разного химического строения. Для большинства полимеров значение K колеблется около среднего «универсального» значения $K \approx 0,68$. Существенное увеличение K наблюдается при глубокой кристаллизации полимеров. Применение этого метода к неорганическим стеклам встречает определенные трудности [83, 101], так как точно не известно их химическое строение и не так просто выбрать повторяющееся «звено» структуры. Химический состав неорганических стекол выражается, как правило, в окислах с использованием молярных процентов или долей [7]. В стекле возможно любое соотношение между окислами, но не между ионами. Поэтому формулу (2.91) применительно к неорганическим стеклам, естественно, записать следующим образом:

$$K = V_d^0 / V = N \sum \gamma_i \Delta V_i^0 / (\sum \gamma_i M_i^0 / \rho), \quad (2.94)$$

где V_d^0 — собственный объем окислов; M_i^0 — молекулярный вес i -го окисла; γ_i — содержание i -го окисла в стекле в молярных долях; ΔV_i^0 — инкременты объемов окислов; ρ — плотность стекла при 20°C. Предлагается оценка коэффициента упаковки щелочно-силикатных стекол с помощью этой формулы.

Известно, что стекло и соответствующий кристалл характеризуются примерно одинаковым ближним порядком. Поэтому для стекол можно воспользоваться кристаллохимическими данными [7]. Расстояние Si—O в кристаллическом кварце составляет 1,62 Å, а в кристаллическом метасиликате натрия оно равно [7]: 1,68 Å — в структурном фрагменте Si—O—Si и 1,57 Å — в фрагменте Si—O—Na. Следовательно, введение в кварцевое стекло окислов R₂O приводит к легкому искажению тетраэдров [SiO₄] в сторону их уплотнения. Этот эффект сжатия тетраэдров слабо связан с природой окислов R₂O. Поэтому в первом приближении можно допустить, что свойства тетраэдров [SiO₄] не зависят от природы катионов R⁺, граничащих с «односвязанными» ионами кислорода. Подобное допущение «близко к истине относительно

таких свойств, как показатель преломления и молекулярный объем» [7]. Исходя из этих соображений, за длину связи Si—O в структурных фрагментах Si—O—R исследованных стекол мы приняли расстояние Si—O в фрагменте Si—O—Na, равное 1,57 Å, а за расстояние O—R — сумму ионных радиусов катиона и иона кислорода [102]. Радиусы ионов лития, натрия и калия [7] равны соответственно 0,68; 0,98 и 1,33 Å. Для межмолекулярных радиусов кремния и кислорода использовались [83, 99—101] соответственно значения 2,1 и 1,36 Å [99].

Для удобства расчетов собственного объема окислов сначала вычисляется инкремент объемов атомов, входящих в окислы R₂O и SiO₂. Легко убедиться, что инкремент объема иона кислорода существенно меняется при переходе от одного структурного фрагмента к другому в интервале 0,23—5,09 Å³. Пользуясь приведенными выше значениями ионных и межмолекулярных радиусов, а также длин связей, легко воспроизвести все наши расчеты [103]. Тем не менее кратко поясним расчет собственного объема окислов.

Собственный объем двуокиси кремния в кварцевом стекле ΔV_{SiO_2} складывается из инкрементов объема одного атома кремния и двух атомов кислорода во фрагменте $\overset{1,62}{\text{Si}}-\overset{1,62}{\text{O}}-\overset{1,62}{\text{Si}}$: $\Delta V_{\text{SiO}_2} = 32,7 + 2 \cdot 0,23 = 33,16 \text{ Å}^3$. Собственный объем SiO₂ в щелочно-силикатном стекле R₂O—SiO₂ обозначим через $\Delta V_{\text{SiO}_2}^*$. Он складывается из инкрементов объема одного атома кремния, одного атома кислорода в структурном фрагменте $\overset{1,68}{\text{Si}}-\overset{1,68}{\text{O}}-\overset{1,68}{\text{Si}}$ и одного атома кислорода в $\overset{1,57}{\text{Si}}-\overset{1,57}{\text{O}}-\text{R}$: $\Delta V_{\text{SiO}_2}^* = 38,72 \text{ Å}^3$. Следовательно, при переходе от кварцевого к щелочно-силикатному стеклу наблюдается увеличение инкремента объема SiO₂ на величину $\delta = \Delta V_{\text{SiO}_2}^* - \Delta V_{\text{SiO}_2} = 38,72 - 33,16 = 5,56 \text{ Å}^3$, причем процентное содержание таких разниц δ в 1 моле стекла равно процентному содержанию R₂O. Поэтому собственный объем окислов щелочно-силикатного стекла R₂O—SiO₂ в формуле (2.94) определяется выражением

$$\sum \gamma_i \Delta V_i^0 = \gamma_{\text{SiO}_2} \Delta V_{\text{SiO}_2} + \gamma_{\text{R}_2\text{O}} \Delta V_{\text{R}_2\text{O}} + \gamma_{\text{R}_2\text{O}} \delta,$$

где γ_{SiO_2} и $\gamma_{\text{R}_2\text{O}}$ — соответственно содержание окислов SiO₂ и R₂O в молярных долях; $\Delta V_{\text{R}_2\text{O}}$ — инкремент объема R₂O, который складывается из инкрементов объема двух атомов щелочного иона R⁺ и одного атома кислорода в фрагменте Si—O—R.

Окончательные результаты расчета коэффициента молекулярной упаковки щелочно-силикатных стекол в рамках указанных выше приближений приведены в табл. 2.4. Как видно, величина

Т а б л и ц а 2.4

Коэффициент молекулярной упаковки K и доля геометрического свободного объема $(1-K)$ щелочно-силикатных стекол

Состав стекла, мол. %		ρ , г/см ³	$\sum \gamma_i \Delta V_i$, см ³ /моль	$\frac{\sum \gamma_i M_i^0}{\sum \gamma_i \Delta V_i^0}$, г/см ³	K	$1-K$
R ₂ O	SiO ₂					
—	100,0	2,203	19,96	3,01	0,73	0,27
Li ₂ O						
10,0	90,0	2,231	18,77	3,04	0,73	0,26
15,0	85,0	2,258	18,17	3,05	0,74	0,26
25,0	75,0	2,302	16,97	3,09	0,74	0,26
33,3	66,7	2,345	15,98	3,13	0,75	0,25
35,0	65,0	2,354	15,78	3,14	0,75	0,25
Na ₂ O						
14,3	85,7	2,328	18,70	3,22	0,72	0,28
25,0	75,0	2,435	17,76	3,41	0,71	0,28
33,3	66,7	2,48	17,03	3,56	0,70	0,30
37,1	62,9	2,508	16,70	3,64	0,69	0,31
41,7	58,3	2,533	16,30	3,73	0,68	0,32
K ₂ O						
13,5	86,5	2,342	19,73	3,27	0,72	0,28
21,7	78,3	2,418	19,59	3,44	0,70	0,30
25,0	75,0	2,44	19,54	3,51	0,69	0,30
31,4	68,6	2,466	19,43	3,64	0,68	0,32
33,3	66,7	2,48	19,40	3,68	0,67	0,32
35,6	64,4	2,497	19,36	3,72	0,67	0,33

П р и м е ч а н и е. Данные о плотностях взяты из справочника [117].

K меняется от 0,67 до 0,75, т. е. примерно совпадает с коэффициентом упаковки аморфных полимеров.

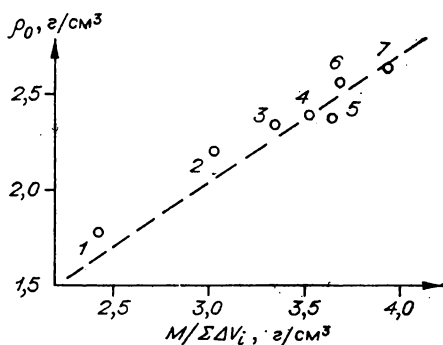
Используя известные представления Тарасова, Соломина, Алпена, удается выделить в ряде случаев повторяющееся звено структуры и рассчитать коэффициент упаковки некоторых стекол [83, 104] непосредственно по формуле (2.91), применяемой для полимеров. Легко убедиться, что формулы (2.91) и (2.94) дают фактически одинаковые результаты, однако формула (2.94) позволяет варьировать молярное содержание R₂O в широких пределах, кроме того, она не требует детального знания повторяющегося звена структуры.

На первый взгляд, кажется, что, чем больше размер катиона R⁺, тем он должен плотнее заполнять пустоты структуры, откуда следовало ожидать, что геометрический свободный объем стекла с крупным катионом (калиевосиликатное стекло) должен быть меньше, чем у стекла с меньшим катионом (литиево-силикатное стекло). Однако, как видно из табл. 2.4, доля геометрического свободного объема $(1 - K)$, наоборот, растет от литиевых к калиевым стеклам в ряду Li—Na—K примерно от 0,25 до 0,35.

Молярный объем микропустот V_h щелочно-силикатных стекол, рассчитанный (см. табл. 2.2) по данным об упругих постоянных и

Рис. 2.2. Зависимость плотности неорганических стекол ρ от отношения молекулярной массы к собственному объему частиц. По данным Мухиной [104].

1 — B_2O_3 ; 2 — SiO_2 ; 3 — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; 4 — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; 5 — $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; 6 — $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; 7 — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.



температуре стеклования [88], растет и в ряду $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}$, причем объемная доля микропустот $V_h/V \approx 0,2-0,3$ по порядку величины совпадает с долей геометрического свободного объема. Результаты исследования диффузии и физической растворимости гелия в щелочно-силикатных стеклах контролируется свободным объемом стеклообразующей сетки стекла [105]. При этом щелочно-силикатные стекла с крупным катионом-модификатором характеризуются большим свободным объемом, что находится в согласии с приведенными выше зависимостями $(1-K)$ и V_h/V от размеров катионов в этих системах.

По-видимому, доля геометрического свободного объема $(1-K)$ так же, как и V_h/V , связана с деформацией сетки стекла: чем крупнее катион, тем сильнее он искажает и расширяет сетку стекла, следовательно, тем больше свободный объем стеклообразующей сетки [105]. В исследуемом интервале содержания R_2O свободный объем литиево-силикатных стекол уменьшается с ростом концентрации окиси лития, а у натриево- и калиево-силикатных стекол величина $(1-K)$, наоборот, увеличивается с повышением содержания Na_2O и K_2O . Вероятно, это объясняется тем, что ион лития, имеющий малый размер, свободно входит в пустоты сетки и, обладая большой силой поля, при взаимодействии с неметаллическими ионами кислорода сжимает кремнекислородную сетку, а ионы натрия и калия, характеризующиеся большими размерами по сравнению с ионом лития, приводят к расширению сетки стекла (см. гл. 3).

На основе представлений о молекулярной упаковке, межмолекулярных радиусах и длинах связей рассчитывают плотность, температуру стеклования и другие характеристики аморфных полимеров [106, 107]. По-видимому, при дальнейшем развитии методики расчета коэффициента молекулярной упаковки подобные результаты, возможно, удастся получить и для неорганических стекол. В связи с этим отметим, что по данным молекулярного веса и микроскопических параметров R_i , d_i можно приближенно (при $K = 0,68$) предсказать плотность стекла до его синтеза с помощью формулы (2.91) или (2.94): $\rho \approx 0,68 M / N_0 \Sigma \Delta V_i$. Это означает, что плотность стекла определяется главным образом отношением молекулярного веса к собственному объему структурных единиц. Действительно, зависимость ρ от

отношения $M/\Sigma\Delta V_i$, построенная по данным Мухиной [104], является линейной (рис. 2.2). На основе данных табл. 2.4 легко убедиться, что зависимость плотности стекол от отношения $\Sigma\gamma_i M_i^0/\Sigma\gamma_i \Delta V_i$ также линейна. При переходе от кварцевого стекла к щелочно-силикатному собственные объемы частиц меняются в меньшей степени, чем молекулярный вес, и, как следствие этого, отношение $M/\Sigma\Delta V_i$ для щелочно-силикатных стекол существенно выше, чем у кварцевого стекла. Соответственно и плотность стекол R_2O-SiO_2 заметно больше плотности кварцевого стекла SiO_2 .

В гл. 3 показано, что параметры T_0 и a_2 , входящие соответственно в уравнения Фогеля — Фульчера — Таммана (3.13) и Вильямса — Ландела — Ферри (3.61), связаны соотношением (см. § 3.7)

$$T_0 = T_g - a_2, \quad (2.95)$$

где a_2 , согласно дырочной теории, имеет смысл $a_2 = RT_g^2/E_h$, поэтому с учетом (2.89) приходим к следующему результату:

$$T_0 = \left(1 - \frac{RT_g}{E_h}\right) T_g; \quad T_0 = K T_g. \quad (2.96)$$

По Анджелу [108], отношение T_0/T_g служит мерой отклонения от «идеального» стекла. Следовательно, у последнего с этой точки зрения коэффициент молекулярной упаковки $K = 1$.

С другой стороны, подставив в (2.95), согласно Ферри [21], $a_2 = f_g/\Delta\alpha$ и принимая во внимание (2.96), получаем связь между долями геометрического свободного объема $(1 - K)$, флуктуационного свободного объема f_g и свободного объема теплового расширения $\Delta\alpha T_g$ при T_g :

$$1 - K = f_g/\Delta\alpha T_g, \quad (2.97)$$

где $f_g \simeq 0,03$; $\Delta\alpha T_g \simeq 0,1$; $(1 - K) \simeq 0,3$. Правило Симха — Бойера $\Delta\alpha T_g \simeq \text{const} \simeq 0,1$ подробно обсуждается в гл. 4.

2.7. ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Для изотропного твердого тела внутреннее давление равно силе притяжения между частицами, отнесенной к единице площади (см. § 2.2):

$$p_i = dU/dV \simeq f(r)/r^2, \quad (2.98)$$

где $f = dU/dr$. Работу «разрыва связи» между частицами U_0 можно выразить следующей приближенной формулой [65]:

$$U_0 \simeq \int f(r) dr \simeq f_m \cdot r_0, \quad (2.99)$$

где f_m — максимальное значение квазиупругой силы или силы

сцепления между частицами. Поскольку сила притяжения между частицами f действует на малых расстояниях порядка межатомных расстояний r_0 , мы приближенно заменили ее максимальным значением f_m , а расстояние r — значением r_0 . Поэтому максимальное внутреннее давление $p_{im} = f_m/r_0^2$ можно представить приближенно в виде

$$p_{im} = (f_m/r_0^2)/(r_0/r_0) \cong U_0/r_0^3, \quad (2.100)$$

где U_0 — глубина потенциальной ямы («энергия связи»), соответствующая r_0 . Исходя из максимального значения квазиупругой силы и считая ее постоянной на расстоянии, сравнимом с равновесным расстоянием между частицами r_0 , мы несколько переоцениваем «энергию связи» $U_0 = f_m r_0$ в равенстве (2.99). Однако допускаемая ошибка не может отразиться на порядке величины внутреннего давления p_{im} , которое полностью определяется потенциальным полем, созданным ближайшим окружением частицы (ближним порядком), и быстро убывает с расстоянием r .

Очевидно, определение внутреннего давления как отношения U_0/r_0^3 фактически эквивалентно определению этой величины в теории свободного объема $p_{im} = E_h/V_h$, поскольку микропустота должна быть порядка атомного размера $V_h \sim r_0^3$, а энергия образования микропустоты E_h , равная работе «разрыва связи» между частицами, совпадает с «энергией связи»: $E_h \sim U_0$. Следовательно, энергия U_0 в формуле (2.99) с такой точки зрения характеризует работу локальной деформации сетки стекла так же, как и энергия E_h . При этом деформация сетки определяется не прочностью валентных связей Si—O, а преодолением небольших потенциальных барьеров, по-видимому, кулоновского взаимодействия (см. гл. 6), которые характеризуют жесткость цепи. Поэтому термины «разрыв связи» и «энергия связи» выше брались в кавычках, тем самым подчеркивалась условность этих понятий в нашей модели.

Для вывода формулы внутреннего давления $p_{im} = U_0/r_0^3$ воспользуемся уравнением Ми: $U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$. Приравнявая к нулю при $r = r_0$ первую производную $(dU/dr)_{r_0} = 0$, находим соотношение $mAr_0^{-m} = nBr_0^{-n}$, которое используем во второй производной:

$$(d^2U/dr^2)_{r_0} = -(m+1)mAr_0^{-m} \cdot r_0^{-2} + (n+1)nBr_0^{-n} \cdot r_0^{-2},$$

откуда, раскрыв скобки, после простых преобразований приходим к выражению

$$(d^2U/dr^2)_{r_0} = -(mn/r_0^2)(Br_0^{-n} - Ar_0^{-m}) = -mn(U_0/r_0^3), \quad (2.101)$$

где $\beta = (d^2U/dr^2)_{r_0}$ — коэффициент межатомной квазиупругой силы. Принимая это во внимание и разделив обе части последнего

равенства на r_0 , имеем $U_0/r_0^3 = (-1/mn) \left(\frac{\beta}{r_0} \right)$, где отношение β/r_0 имеет смысл модуля упругости при одноосном растяжении $E = \beta/r_0$.

Опуская знак минус (он указывает на направление p_{im} внутрь объема), для максимального внутреннего давления $|p_{im}| = U_0/r_0^3$ получаем окончательно следующее выражение [90, 91]:

$$p_{im} = (1/mn) \cdot E. \quad (2.102)$$

Преимущество формулы (2.102) по сравнению с известными выражениями подобного рода [9—11] состоит в том, что она допускает (см. гл. 3) оценку $1/mn$ по данным о коэффициенте Пуассона μ с помощью уравнения Немилова [109]:

$$1/mn = (1 - 2\mu)/6(1 + \mu). \quad (2.103)$$

Значение μ у твердых тел меняется в небольших пределах, поэтому коэффициент $1/mn$ в формуле внутреннего давления слабо зависит от природы материала.

Таким образом, максимальное внутреннее давление твердых тел можно оценить на основе данных об упругих постоянных [90—92]:

$$p_{im} \simeq \frac{(1 - 2\mu)}{6(1 + \mu)} E. \quad (2.104)$$

Эта формула используется в гл. 4 и 6.

Внутреннее давление силикатных стекол, рассчитанное по формуле (2.104), как и в случае (2.87), примерно совпадает с их микротвердостью (рис. 2.3). В частности, для кварцевого стекла, по данным Шардина [110], упругие постоянные $\mu \simeq 0,17$ и $E = 7630$ кгс/мм², откуда по формуле (2.104) получаем значение $p_{im} = 717$ кгс/мм², которое по порядку величины хорошо согласуется с наиболее вероятными значениями микротвердости и порога давления уплотнения 650—800 кгс/мм². По Аинсворту [111], Кореловой и др. [112], микротвердость кварцевого стекла $H = 710$ кгс/мм².

Внутреннее давление окиси германия и натриево-германатных стекол при содержании Na_2O от 5 до 30 мол. % также совпадает с микротвердостью этих стекол (см. рис. 2.3).

Натриево-боратные стекла (рис. 2.4) не подчиняются данной закономерности [92]: внутреннее давление этих стекол p_{im} , определенное по формуле (2.104), при малых содержаниях окиси натрия заметно ниже их микротвердости. С ростом содержания Na_2O значение p_{im} увеличивается и при 22 мол. % Na_2O приближается к величине H ; при дальнейшем повышении содержания Na_2O наблюдается уменьшение p_{im} .

Формула (2.104) справедлива для твердых тел с пространственно разветвленным характером «связей» между частицами [109]. Стеклообразный борный ангидрид и стекла, полученные

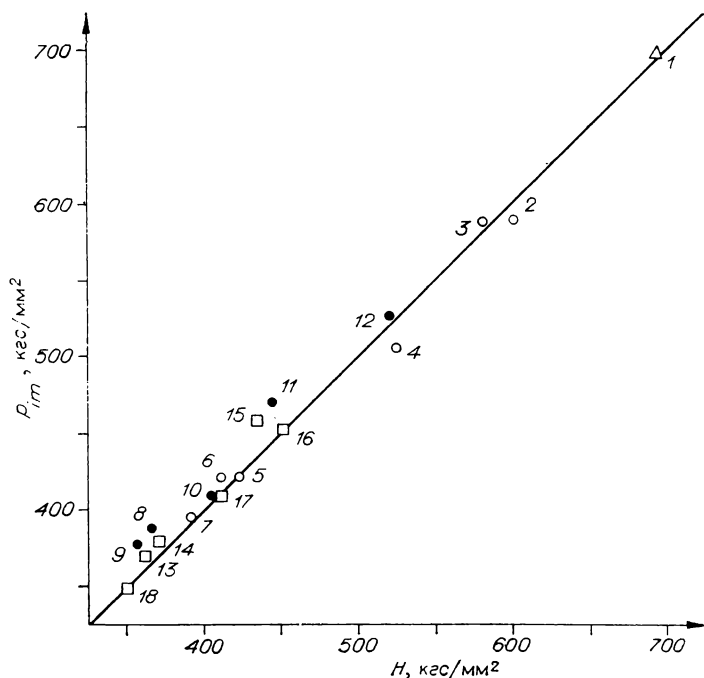


Рис. 2.3. Корреляция между максимальным внутренним давлением p_{im} и микротвердостью H силикатных и германатных стекол [92].

1 — SiO_2 ; 2 — ТК6; 3 — К8; 4 — БК10; 5 — ТФ3; 6 — Ф2; 7 — ТФ1.
 Стекла $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, мол. % Na_2O : 8 — 33,3; 9 — 30; 10 — 20; 11 — 16; 12 — 13; 13 — GeO_2 . Стекла $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, мол. % Na_2O : 14 — 5; 15 — 12,5; 16 — 20; 17 — 25; 18 — 30.

на его основе, характеризуются линейной структурой и рассматриваются как линейные полимеры [3, 6]. По-видимому, по этой причине наблюдается расхождение между значениями p_{im} и H для боратных стекол. С этой точки зрения ход кривой зависимости p_{im}/H от содержания Na_2O на рис. 2.4 можно объяснить следующим образом. При добавлении Na_2O к борному ангидриду структура постепенно переходит от линейной формы к сетчатой вследствие сшивающего эффекта действия ионов натрия. В области максимума кривой (20—25% Na_2O) структура натриево-

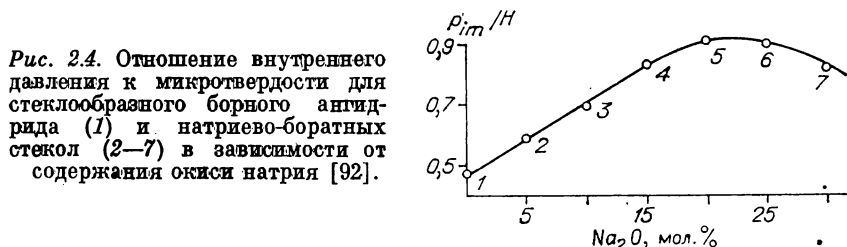


Рис. 2.4. Отношение внутреннего давления к микротвердости для стеклообразного борного ангидрида (1) и натриево-боратных стекол (2—7) в зависимости от содержания окиси натрия [92].

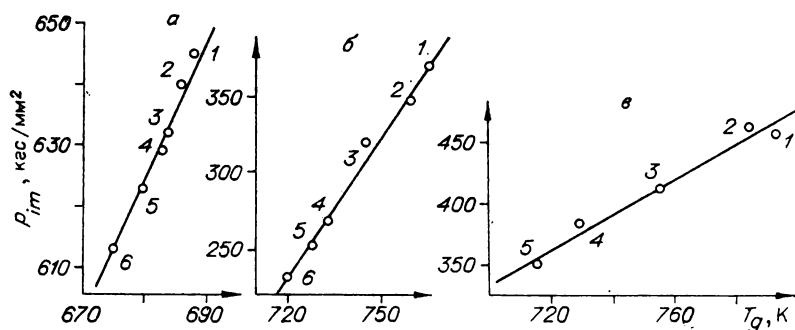


Рис. 2.5. Зависимость внутреннего давления p_{im} от температуры стеклования T_g литиево-(а), калиево-силикатных (б) и натриево-германатных (в) стекол [92].

а — Li_2O , мол. %: 1 — 28,6, 2 — 30, 3 — 32, 6, 4 — 33,4, 5 — 35,9, 6 — 41,43;
б — K_2O , мол. %: 1 — 16,7, 2 — 18,8, 3 — 21,4, 4 — 26,9, 5 — 28,7, 6 — 31,2;
в — Na_2O , мол. %: 1 — 20, 2 — 12,5, 3 — 25, 4 — 5, 5 — 30.

боратного стекла является, по-видимому, практически сетчатой. Все имеющиеся вакантные связи участков анионных цепей насыщаются ионами натрия; дальнейшее добавление Na_2O приводит к разрушению сетчатой структуры, и отношение p_{im}/H снова уменьшается (см. рис. 2.4).

Полученные данные подтверждают наше предположение о том, что определенное внутреннее давления как отношения $p_{im} = U_0/r_0^3$ фактически совпадает с определением внутреннего давления в теории свободного объема $p_{im} = E_h/V_h$. В силу сказанного величина p_{im} , определенная согласно формуле (2.104) по данным об упругих постоянных μ и E , имеет смысл внутреннего давления, против которого совершается работа образования микропустоты $E_h = p_{im} \cdot V_h$.

С точки зрения теории свободного объема (см. гл. 4) стеклование жидкости объясняется замораживанием локальных флуктуационных деформаций сетки стекла, поэтому температура стеклования должна быть пропорциональна внутреннему давлению. Подставив (2.85) в (2.84), получаем связь между величинами p_{im} и T_g :

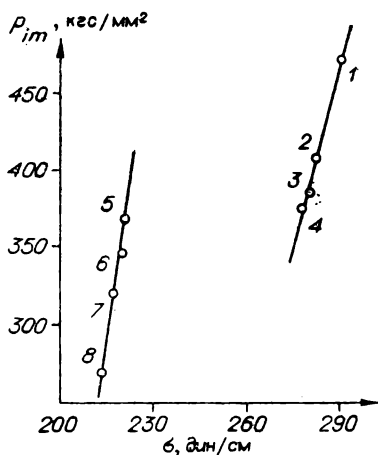
$$p_{im} = \frac{R \ln(1/f_g)}{V_h} T_g, \quad (2.105)$$

где для стекол одного структурного типа $V_h \approx \text{const}$ и $f_g \approx \text{const}$. Действительно, у ряда силикатных и германатных стекол (рис. 2.5) наблюдается линейная зависимость между внутренним давлением и температурой стеклования.

Очевидно, внутреннее давление должно быть связано и с другими свойствами стекол, зависящими от межмолекулярных взаимодействий. Например, следует ожидать, что чем больше внутреннее молекулярное давление, обусловленное силами притяже-

Рис. 2.6. Корреляция между внутренним давлением p_{im} и поверхностным натяжением σ натриево-(1—4) и калиево-силикатных (5—8) стекол [92].

Na_2O , мол. %: 1—16, 2—19, 3—30, 4—36; K_2O , мол. %: 5—16, 6—19, 7—22, 8—26.



ния между частицами, тем меньше должен быть коэффициент теплового расширения стекла α_g . На самом деле, как показано в гл. 4, для многих неорганических стекол [94, 95] произведение $\alpha_g T_g$, выражающее относительное изменение объема стекла при тепловом расширении в интервале $OK - T_g$, обратно пропорционально отношению p_{im}/K :

$$\alpha_g T_g = bK/p_{im},$$

где $K = E/3(1 - 2\mu)$ — модуль всестороннего сжатия; $b \approx 0,002$. В соответствии с соотношением (2.111) внутреннее давление p_{im} линейно зависит (см. § 2.8) от поверхностного натяжения неорганических стекол (рис. 2.6).

Из сравнения формул для внутреннего давления (2.39) и (2.104) следует, что постоянная Грюнайзена является функцией только коэффициента Пуассона [86]:

$$\gamma \approx (1 + \mu)/(1 - 2\mu). \quad (2.106)$$

Интересно отметить, что оценка γ по этой формуле находится в хорошем согласии с имеющимися значениями $\gamma \approx 2-3$ для большинства твердых тел. Например, подставив в формулу (2.106) характерное для силикатных стекол значение коэффициента Пуассона $\mu = 0,23$, получаем $\gamma = 2,3$. Однако надо заметить, что это соотношение, как и формула (2.26), носит приближенный характер (см. § 2.2). Вместе с тем связь постоянной Грюнайзена, характеризующей соотношение между изменениями объема тела и частоты колебаний решетки, с коэффициентом Пуассона вполне очевидна [71].

Таким образом, расчеты с помощью формулы (2.104) для внутреннего давления приводят к разумным количественным результатам. Однако необходимо сделать следующее замечание. При выводе этой формулы было использовано соотношение Немилова (2.103), которое справедливо для сеточных структур, образованных водородными и ионными связями (H_2O , лед-1, металлы). Основанием для применения соотношения Немилова (2.103), а также уравнения Ми, которое обычно используется для металлов и ионных соединений, служит наше предположение о том,

что внутреннее давление и энергия образования микропустоты определяются не ковалентными связями типа Si—O, а «сеткой», образованной главным образом электростатическими взаимодействиями или другими более слабыми связями (например, водородными). Об этом свидетельствуют низкие значения величин p_{im} и E_h .

Для сеточных структур, образованных валентными связями, Немилов [109] предлагает вместо (2.103) следующую связь между mn и μ :

$$1/mn = 2(1 - 2\mu)/6(1 + \mu), \quad (2.107)$$

которая отличается от (2.103)* присутствием численного коэффициента «2». Соответственно значения внутреннего давления (2.102), полученные при использовании (2.107), в 2 раза превышают значение микротвердости силикатных стекол. При этом установленные выше качественные закономерности остаются в силе ($p_{im} \sim T_g$, $p_{im} \sim \sigma$ и т. д.).

2.8. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, МОДУЛЬ УПРУГОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Коэффициент поверхностного натяжения жидкостей вычисляется по формуле [113]

$$\sigma = \int_{-\delta/2}^{+\delta/2} (p_N - p_\tau) dz, \quad (2.108)$$

если известны нормальная p_N и тангенциальная p_τ составляющие давления в межфазном слое толщиной δ . Вдали от критической точки величина δ равна практически межатомному расстоянию r . В этом случае $p_N = 2p_\tau$ и $\sigma = p_N r/2$. Поскольку p_N равно молекулярному давлению p_i , обусловленному межмолекулярным притяжением, поверхностное натяжение определяется соотношением

$$\sigma = p_i r/2. \quad (2.109)$$

Известно, что средние межатомные расстояния r и силы межатомного взаимодействия p_i в твердых телах и соответствующих жидкостях примерно одинаковы. Объясняется это тем, что в жидкостях ближний порядок в первом приближении такой же, как и в твердых телах. Бурштейн и др. [66] показали, что в простых жидкостях, например, внутреннее давление, которое является локальной характеристикой вещества, чувствительной только к ближайшему порядку, в твердой и жидкой фазах описывается фактически одним и тем же уравнением. Поэтому понятие поверхностного натяжения имеет смысл и для твердых тел, но измерить его можно только в случае жидкого состояния.

Френкель [65, с. 50] работу разрыва твердого стержня с сечением 1 см^2 на две половинки, т. е. работу обнажения свободной поверхности в 2 см^2 при отрыве друг от друга двух единичных атомных площадок по 1 см^2 , определяет приближенным уравнением, аналогичным (2.99):

$$2\sigma = \int p_i(x) dx \simeq p_{im} \cdot r_m, \quad (2.110)$$

где $p_i(x)$ — внутреннее давление, равное силе сцепления между частицами, отнесенной к единице площади; x — расстояние между единичными площадками; r_m — предельное удлинение связи между частицами.

Следовательно, уравнение (2.109) можно заменить приближенным соотношением [см. (2.110)]

$$\sigma \simeq p_{im} r_m / 2. \quad (2.111)$$

Эти представления дают основание для сравнения поверхностного натяжения жидкостей с характеристиками соответствующих твердых тел, определяющимися межмолекулярным взаимодействием, в частности с модулем упругости и микротвердостью [87, 114].

Поверхностное натяжение жидкости равно работе, необходимой для того, чтобы путем растяжения поверхностного слоя увеличить его поверхность на единицу площади. В связи с этим Френкель [65, с. 187] поверхностное натяжение жидкости определяет как работу образования единицы поверхности свободного объема:

$$\sigma = E_h / 4\pi r^2, \quad (2.112)$$

где E_h — энергия образования в жидкости сферической микропустоты; $4\pi r^2$ — площадь микропустоты. Из этой формулы видно, что работа образования микропустоты совершается против сил натяжения $E_h \sim \sigma r^2$ или с учетом (2.109) против внутреннего молекулярного давления:

$$E_h = 2\pi p_i r^3 \approx p_{im} r_m^3. \quad (2.113)$$

Поскольку, с другой стороны, $E_h = p_{im} v_h$, то $r_m^3 \simeq v_h$. Следовательно, величину r_m можно трактовать как линейный размер микропустоты $r_m \simeq v_h^{1/3}$.

Подставив в формулу поверхностного натяжения (2.112) $p_{im} = E_h / v_h$ и $r_m = v_h^{1/3}$, получаем следующее выражение для энергии образования микропустоты:

$$E_h \simeq 2\sigma v_h^{2/3}. \quad (2.114)$$

Представление о том, что поверхностное натяжение определяется работой образования единицы поверхности свободного объема, совершаемой против сил электростатического взаимодействия ионов, успешно используется для расплавов металлов [65, 115, 116].

Рассмотрим обобщение этих представлений применительно к неорганическим стеклам, в частности к щелочно-силикатным [87, 114]. Естественно предположить, что в случае силикатных стекол с сетчатой структурой работа увеличения поверхности стеклообразующего расплава на единицу площади связана не с разрывом валентных связей между частицами, а с изменением конфигурации сетки стекла без разрыва химических связей типа Si—O. Тем самым допускаем, что энергия образования микропустоты E_h и внутреннее давление p_{im} , как и раньше (см. предыдущие разделы), связаны с локальными деформациями сетки стекла.

Таким образом, если справедливо наше предположение относительно природы поверхностного натяжения щелочно-силикатных стекол, то, во-первых, значение энергии образования микропустоты E_h , рассчитанное по данным о поверхностном натяжении с помощью формулы (2.114), должно по порядку величины совпадать с результатами расчета E_h по формуле (2.85), т. е. мы должны получить значения $E_h \approx 3 \div 5$ ккал/моль. Во-вторых, на основе формулы поверхностного натяжения (2.111) с учетом $p_{im} \approx H$ и $r_m \approx v_h^{1/3} \approx \text{const}$ следует ожидать линейную корреляцию между поверхностным натяжением и микротвердостью силикатных стекол H :

$$\sigma \approx (r_m/2)H. \quad (2.115)$$

Кроме того, подставив в (2.111) внутреннее давление из полученного ранее выражения (2.104), приходим к выводу, что у стекол одного структурного типа должна наблюдаться линейная зависимость между поверхностным натяжением и модулем упругости:

$$\sigma \approx \frac{r_m(1-2\mu)}{12(1+\mu)} E. \quad (2.116)$$

Рассмотрим проверку соотношений (2.114) — (2.116) на основе экспериментальных данных для ряда силикатных стекол.

В табл. 2.2 приведены значения E_h , вычисленные по формуле (2.114). Необходимые для расчета экспериментальные данные взяты из справочника [117, 118]. Объем микропустоты определялся по формуле (2.86). Как видно, оценка E_h по формуле (2.114) приводит к значениям $E_h \approx 3 \div 4$ ккал/моль, которые по порядку величины хорошо согласуются с результатами расчета по формуле $E_h = \ln(1/f_g)RT_g \approx 4-5$ ккал/моль.

Из рис. 2.7, построенного по данным справочника [117, 118], видно, что в соответствии с соотношением (2.115) наблюдается линейная корреляция между микротвердостью и поверхностным натяжением двух- и трехкомпонентных силикатных стекол. Однако прямые $H - \sigma$ не проходят через начало координат; зако-

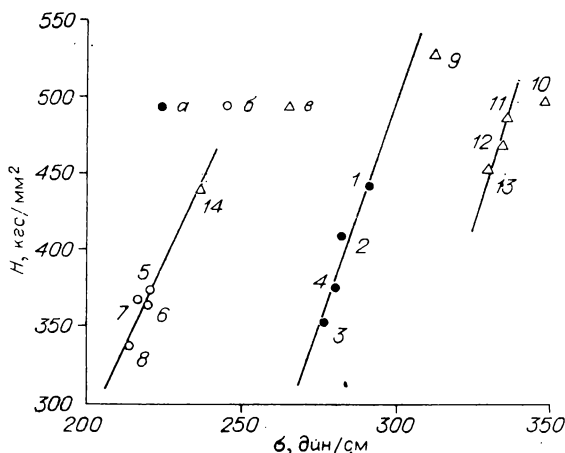


Рис. 2.7. Корреляция между микротвердостью H и поверхностным натяжением σ силикатных стекол [114].

a — $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; b — $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; e — $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{RE} \cdot 64\text{SiO}_2$; Na_2O , мол. %: 1—16, 2—19, 3—30, 4—36; K_2O , мол. %: 5—16, 6—19, 7—23, 8—26; RO : 9— BeO , 10— MgO , 11— CaO , 12— SrO , 13— BaO , 14— PbO .

номерность, отраженная на этом рисунке, соответствует зависимости

$$\sigma = \sigma_0 + aH, \quad (2.117)$$

где σ_0 и a — эмпирические постоянные, связанные с природой катиона. У стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$ величина σ_0 составляет соответственно 135; 213; 262 дин/см, а коэффициент a — 0,23; 0,18; 0,18 Å. По-видимому, слабая зависимость наклона прямых $H - \sigma$ от природы стекол указывает на постоянство $r_m = v_h^{1/3} \simeq \text{const.}$

Интересно отметить, что данные для стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2$ ложатся на продолжение прямой $H - \sigma$ для натриево-силикатных стекол (точка 9), а для стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ попадают на прямую $H - \sigma$ для калиево-силикатных стекол (точка 14 на рис. 2.7). Некоторое отклонение от закономерности, характерной для ряда стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2$, обнаруживается (точка 10) также и для стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. Особенность поведения MgO в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ обнаруживается при рассмотрении других свойств [7].

Милюков, Державин, Иванов [119] установили линейную зависимость микротвердости неорганических (фосфатных, германатных, боратных и силикатных) стекол от напряженности поля катиона z/\bar{r}^2 , где z — валентность катиона; $\bar{r} = r_k + r_a$ — сумма ионных радиусов катиона и аниона (кислорода). Д. С. Сандитов [87] подчеркивает также существенное влияние катион-анионно-

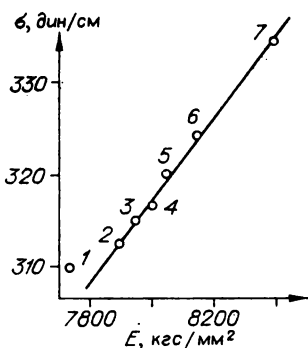


Рис. 2.8. Корреляция между поверхностным натяжением σ и модулем упругости E литиево-силикатных стекол [87].

LiO, мол. %: 1 — 20; 2 — 28,6; 3 — 30; 4 — 32,6; 5 — 33,4; 6 — 35,9; 7 — 41,3.

го взаимодействия на поверхностное натяжение щелочно-силикатных стекол (на локальные изменения конфигурации сетки).

Ожидаемая на основе (2.116)) линейная корреляция между поверхностным натяжением и модулем упругости литиево-силикатных стекол показана на рис. 2.8. Соотношение (2.116) перепишем в виде

$$\sigma = bEr_m, \quad (2.118)$$

где $b = b(\mu)$ — коэффициент, который слабо зависит от природы стекол ($\mu \approx \text{const}$); r_m — некоторое флуктуационное смещение частицы из положения равновесия в результате упругих деформаций или упругих колебаний. Отсюда видно, что поверхностное натяжение стекол определяется работой образования единицы новой поверхности, совершаемой против упругого взаимодействия частиц, или иначе σ практически определяется упругой деформацией поверхностного слоя стекла.

Наибольшим поверхностным натяжением 310—330 дин/см обладают литиево-силикатные стекла с модулем упругости $E = 7700 \div 8400$ кгс/мм². Натриево-силикатные стекла с $E = 5800 \div 6100$ кгс/мм² имеют поверхностное натяжение 280—290 дин/см, а калиево-силикатные ($E = 4100 \div 5100$ кгс/мм²) — еще более низкое (220—224 дин/см). В зависимости от концентрации ионов щелочных металлов величины σ и E меняются также симбатно (см. табл. 2.2).

Формула (2.116) основана на допущении, что максимальное внутреннее давление стекла в твердом и жидком состояниях определяется одним и тем же уравнением (2.104). Тем не менее, поскольку она оправдывается на опыте, интересно с ее помощью оценить порядок величины предельного удлинения упругой связи r_m между частицами, считая, что наклон прямых $\sigma - E$ определяется коэффициентом при E в соотношении (2.116):

$$r_m = [12(1 + \mu)/(1 - 2\mu)](\sigma/E). \quad (2.119)$$

Результаты расчета r_m по этой формуле приведены в табл. 2.2. Как видно, для щелочно-силикатных стекол $r_m \approx 1 \div 2 \text{ \AA}$ растет в ряду Li—Na—K. Интересно отметить, что характер зависимости r_m от природы ионов щелочных металлов и их концентраций оказывается примерно таким же [120], как и в случае активационного объема вязкого течения V_η^* (см. гл. 3). Согласно

валентно-конфигурационной теории вязкого течения величина V_{η}^* определяется расстоянием единичного смещения структурного узла δ при переключении связи $V_{\eta}^* \sim \delta^3$. Для силикатных стекол δ представляет собой предельное отклонение мостикового атома кислорода из равновесного положения. В модели Немилова [121] это расстояние δ по порядку величины равно длине связи Si—O в структурном фрагменте Si—O—Si, что удовлетворительно согласуется с $r_m = 1-2$ Å. Поэтому не исключено, что упругое смещение частицы r_m , описываемое формулой (2.119), у силикатных стекол может быть связано с некоторым предельным отклонением мостикового атома кислорода от положения равновесия, например при переключении связей Si—O.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют об оправданности предлагаемой молекулярной трактовки поверхностного натяжения щелочно-силикатных стекол.

ГЛАВА 3

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Вязкость стекла — принципиально важное свойство, определяющее специфику стеклообразного состояния, поэтому оно давно привлекало внимание исследователей. В настоящее время имеется ряд монографий и обзоров, посвященных вязкости полимеров и стекол (см., например, [15, 17, 122—125]), поэтому мы ограничимся лишь кругом вопросов, касающихся механизма вязкого течения в связи со структурой этих систем, причем главным образом неорганических стекол. Если картина вязкотекучего состояния и вязкости полимеров более или менее ясна [25, 122], то остается открытым вопрос о природе вязкого течения неорганических стекол [15, 125, 126]. Основной задачей молекулярно-кинетической теории вязкости стеклообразующих жидкостей и стекол является описание весьма своеобразной температурной зависимости данного свойства. Существующие варианты теоретического подхода могут быть сведены в основном к двум моделям — активационной теории и концепции свободного объема, которые подробно обсуждаются в этой главе.

Вязкостью называется свойство оказывать сопротивление необратимому изменению формы системы. Изменение формы может быть связано со сдвиговыми воздействиями, растяжением, все-

сторонним сжатием, кручением и т. д. Соответственно говорят о сдвиговой, продольной, объемной вязкостях. По установившейся традиции, восходящей к Ньютону, обычно имеется в виду сдвиговая вязкость, которую часто называют просто вязкостью, причем она вводится не в связи с сопротивлением деформации, а при рассмотрении процессов переноса.

В ламинарном потоке с постоянным градиентом скорости $\dot{\epsilon}$ для поддержания стационарного течения нужно затрачивать тем большее напряжение сдвига P , чем больше внутреннее трение, мерой которого и служит вязкость η . Это выражается законом Ньютона

$$P = \eta \dot{\epsilon}. \quad (3.1)$$

Обратная величина вязкости $1/\eta$ называется текучестью. Различают физическое и химическое течения. Процесс физического течения полимеров и стекол не сопровождается разрывом химических связей, если энергия, необходимая для необратимого перемещения кинетических единиц (например, макромолекул полимера), существенно меньше энергии химических связей. При химическом течении полимера происходит разрыв химических связей и, следовательно, изменение молекулярного веса полимера.

У аморфных полимеров вязкость растет до определенного предела с увеличением молекулярного веса и введением в молекулу полярных групп. В полимерах и их растворах обычно образуются пространственные структуры, что вызывает резкое повышение вязкости, условно называемой в отличие от ньютоновской «структурной» вязкостью. Она зависит от скорости деформации сдвига (или от напряжения сдвига).

При течении таких структурированных систем работа внешней силы затрачивается не только на преодоление истинной вязкости (микровязкости), но и на разрушение структуры тела. Структурной вязкостью характеризуются дисперсные и другие сложные системы. Данная глава посвящена главным образом ньютоновскому течению неорганических стекол.

3.2. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Низко- и высокомолекулярные соединения в жидком состоянии существенно различаются по своему строению, поэтому различны и механизмы их вязкого течения. Это видно, например, из зависимости энергии активации вязкого течения полимеров от молекулярной массы [25]. Относительно низкие значения энергии активации у полимеров свидетельствуют о том, что статистически независимой кинетической единицей течения является сегмент цепи, включающий в себя несколько десятков углеродных атомов.

хребта цепи, который служит основным релаксатором и в высокоэластическом состоянии. Вязкость системы тесно связана с числом сегментов, входящих в цепь. Соответственно механизм вязкого течения полимеров заключается в перемещении цепей относительно друг друга путем перехода отдельных сегментов из одного равновесного положения в другое в результате теплового движения. Строго говоря, этот механизм течения справедлив для умеренно концентрированных растворов, а для полимеров, находящихся в более конденсированном состоянии, он более сложен. Для сдвигового течения зависимость между градиентом скорости деформации $\dot{\epsilon}$ и напряжением P в системе можно выразить эмпирической формулой Оствальда-де-Вила:

$$\dot{\epsilon} = CP^n. \quad (3.2)$$

При $n=1$ уравнение (3.2) сводится к формуле Ньютона (3.1) и $C=1/\eta$ оказывается текучестью. Показатель n характеризует отклонение течения от ньютоновского: аномальной вязкости соответствует $n > 1$. Практически все полимерные растворы и расплавы представляют собой неньютоновские жидкости, которым присуща структурная вязкость, уменьшающаяся при повышении скорости деформации в результате обратимого разрушения флуктуационной структуры деформируемого материала. Характер разрушения зависит от природы взаимодействия в системе. В ряде случаев уменьшение вязкости при возрастании градиента скорости (аномалию вязкости) можно объяснить ориентационными эффектами [127]. Структуры полимерных систем изменяются во времени, вследствие чего явление аномалии вязкости носит тиксотропный характер (под тиксотропией понимается изменение характеристик системы во времени при постоянных условиях деформирования). Время релаксации тиксотропного разрушения структуры определяется из выражения $\tau = \tau_0' \exp[-a \exp(-b/\dot{\epsilon})]$.

Если $a=0$ и $b=0$, то $\tau = \tau_0'$, где $\tau_0' = \tau_0 \exp(U/kT)$ — максимальное время релаксации структуры с неразрушенной структурой. В этом случае процесс течения протекает по схеме Эйринга. Механизм течения, при котором параметры a и b отличны от нуля, получил название механизма Ребиндера [128, 129]. При таком механизме время релаксации изменяется в процессе течения.

В общем случае сдвиговая вязкость полимерной системы является убывающей функцией напряжения P . При малых напряжениях сдвига вязкость не зависит от P , напряжение является линейной функцией скорости сдвига. В этой области, следовательно, соблюдается закон Ньютона (3.1). Отсюда и вязкость системы носит название наибольшей ньютоновской. Постепенное повышение величины P приводит к разрушению суперсетчатой флуктуационной структуры полимерной системы. При больших напряжениях сетка полностью разрушается и вязкость системы достигает наименьшего значения, переставая зависеть от P (наимень-

шая ньютоновская вязкость). Согласно Ребиндеру, при низких напряжениях сдвига разрушаемые связи тиксотропно восстанавливаются, а при более высоких напряжениях нет. Иными словами, постоянство вязкости при малых P в принципе легко объяснить чисто релаксационными причинами.

Как отмечалось в гл. 1, у неорганических стекол обнаруживаются высокоэластические деформации. Чтобы совместить представления о неорганическом стекле выше температуры размягчения как о ньютоновской жидкости и высокоэластическом материале, необходимо рассмотреть особые реологические свойства стекла выше T_g .

Кривая $\eta(P)$, характерная для неорганических стекол в области размягчения [6], как и в случае дисперсных систем [128], состоит из трех областей. В области малых напряжений, ниже условного предела текучести P_n , наблюдается очень медленное ньютоновское течение с вязкостью η_0 порядка 10^{13} П и выше. При обычных наблюдениях (минуты, часы) вязкое течение практически не обнаруживается, и материал ведет себя как высокоэластичный. Выше P_n из-за разрушения сеточной структуры стекла вязкость в переходной области уменьшается с увеличением напряжения до тех пор, пока при напряжениях, превышающих 1 кгс/см^2 , не достигает минимального и постоянного значения η_m .

Таким образом, у неорганических стекол выше T_g уже сравнительно небольшие напряжения вызывают переход стекла из высокоэластического состояния в вязкое. Поскольку вязкость стекол обычно измеряется при напряжениях, больших 1 кгс/см^2 , они ведут себя как ньютоновские жидкости [6].

3.3. АКТИВАЦИОННЫЕ ТЕОРИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Теория вязкости жидкостей была заложена Френкелем [31, 65, 130] на основе разработанного им механизма теплового движения в жидкостях (см. гл. 1). Длительность пребывания кинетической единицы в положении равновесия τ определяется известным уравнением Френкеля (1.1).

Перемещение каждой частицы непрерывно связано с перегруппировкой ее ближних соседей (кооперативный эффект), необходимой для образования микропустоты, в которой способна разместиться молекула, совершающая перескок. Эти локальные структурные изменения учитываются зависимостью энергии активации от температуры и давления $U(T, p)$. Однако формула для τ была выведена Френкелем [31, 65] в простейшем случае $U = \text{const}$, когда у кинетических единиц имеется достаточно микропустот и перескоки частиц не сопровождаются структурными изменениями, т. е. при перемещении данной кинетической

единицы соседние частицы считаются в среднем неподвижными.

Ввиду важности формулы (1.1) приведем простейший вывод ее по Френкелю. Потенциальная энергия атома, находящегося вблизи микропустоты, имеет два минимума, один из которых занимает рассматриваемый атом в начале, а другой в конце процесса (дырка). Оба минимума отделены друг от друга потенциальным барьером U .

Согласно закону Максвелла о распределении числа молекул по скоростям, данный атом случайно набирает от своих соседей избыточную кинетическую энергию в результате тепловых флуктуаций, которая позволяет ему перескочить через барьер в соседнюю микропустоту, после чего избыток энергии он отдает своим новым соседям. Первый этап этого перехода аналогичен испарению, причем скрытая теплота испарения равна высоте барьера. Относительное число атомов, которые «испаряются» в единицу времени, т. е. вероятность отрыва атома от соседей, пропорционально функции $\exp(-U/kT)$. Эта величина должна быть пропорциональна обратному значению времени оседлой жизни атома в исходном положении: чем меньше вероятность «испарения» атома, тем больше длительность данного состояния, т. е. промежуток времени τ , в течение которого частица находится в нем. Поэтому $1/\tau = \text{const} e^{-U/kT}$, или $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$. Ясно, что коэффициент τ_0 должен иметь размерность времени. Применяя эту формулу к случаю $U = 0$, легко оценить порядок величины τ_0 . Время τ должно быть такого порядка, чтобы, двигаясь со средней тепловой скоростью v_x в данном направлении x , атом прошел бы за это время расстояние от центра потенциальной ямы до ее вершины, т. е. половину расстояния между двумя минимумами r_0 . Следовательно, $\tau_0 = r_0/2v_x$, где $mv_x^2/2 = kT/2$, откуда $v_x = \sqrt{kT/m}$. При комнатной температуре средняя скорость теплового движения v_x имеет порядок величины $v_x \simeq 5 \cdot 10^4$ см/с, а $r_0 \simeq 10^{-8}$ см, откуда

$$\tau_0 = r_0/2v_x \simeq 10^{-8}/2 \cdot 5 \cdot 10^4 \simeq 10^{-13} \text{ с.} \quad (3.3)$$

Оказывается, что время τ_0 имеет порядок периода собственных колебаний атома, когда он находится вблизи дна потенциальной ямы.

Теперь можно рассчитать среднюю скорость блуждания частиц жидкости как отношение $v = r_0/\tau$, которая значительно меньше скорости теплового движения. Частица перемещается по зигзагообразной линии, которая складывается из прямолинейных отрезков — «длин свободного пробега» λ , примерно равных $\lambda \approx r_0$. Из этих представлений нетрудно получить формулу коэффициента диффузии или самодиффузии Смолуховского — Эйнштейна [31]:

$$D = r_0^2/6\tau. \quad (3.4)$$

В первом варианте теории использовалось уравнение Клаузиуса:

$$D = v\lambda/3 \simeq (r_0/\tau) r_0/3 = r_0^2/3\tau.$$

Зависимость D от температуры определяется, следовательно, температурной зависимостью времени оседлой жизни частицы согласно (1.1) и (3.4):

$$D = (r_0^2/6\tau_0) \exp(-U/kT). \quad (3.5)$$

При рассмотрении текучести жидкости Френкель [31] исходит из подвижности отдельных частиц, т. е. средней скорости, которая приобретает любой из них по отношению к окружающим, если на нее действует внешняя сила. Очевидно, что текучесть жидкости ($1/\eta$) должна быть пропорциональна подвижности образующих ее частиц. Поскольку последняя, по Эйнштейну, пропорциональна коэффициенту диффузии, вязкость жидкостей η должна быть обратно пропорциональна коэффициенту диффузии $\eta \sim 1/D$, т. е. вязкость жидкости как функция температуры должна определяться формулой вида

$$\eta = \eta_0 \exp(U/kT), \quad (3.6)$$

где η_0 — коэффициент пропорциональности с размерностью вязкости. Наиболее просто эта формула может быть выведена следующим образом [31]. Рассмотрим одну из частиц жидкости как шарик с радиусом $a \approx r_0$ и определим сопротивление F , которое он испытывает со стороны окружающей жидкости при движении относительно нее со средней скоростью v , по известной формуле Стокса: $F = 6\pi a\eta v$. Переписывая эту формулу в виде $v = qF$, где q — подвижность рассматриваемой частицы ($q = 1/6\pi a\eta$), и сравнивая последнюю с соотношением Эйнштейна $q = D/kT$, получаем

$$\eta = kT/6\pi aD. \quad (3.7)$$

При подстановке коэффициента диффузии из (3.5) формула вязкости принимает вид

$$\eta = (kT\tau_0/\pi ar_0^2) \exp(U/kT), \quad (3.8)$$

т. е. сводится к формуле (3.6), если $\eta_0 = kT\tau_0/\pi ar_0^2$. Примерно к такому же результату приводит и более строгое рассмотрение [31]:

$$\eta_0 = 6kT\tau_0/r_0^3. \quad (3.9)$$

Уравнение типа (3.8) иными путями было выведено Андраде [131], Эйрингом [132], Мюллером [133], Бартеневым [134] и другими исследователями [15].

Теория Андраде [131], как и теория Френкеля, исходит из представления о близости жидкого состояния к твердому. Механизм передачи количества движения от слоя к слою осуществляется не с помощью перехода молекул из одного слоя в другой, как в газах, а с помощью временных комбинаций молекул или их

агрегатов, колеблющихся около своих положений равновесия, подвергающихся некоторым смещениям. Для температурной зависимости вязкости Андраде предложил следующую формулу:

$$\eta V^{1/3} = A \exp(C/VT), \quad (3.10)$$

где V — удельный объем. Проверка этой формулы для разных жидкостей, главным образом для органических, дает хорошее согласие с экспериментом. Теория Андраде подробно изложена в обзоре Бака [135].

Френкель [31] считал, что в жидкостях энергия активации изменяется с температурой в первом приближении по линейному закону $U = U_0 - aT$. Поэтому уравнение (3.6) принимает вид

$$\eta = \eta_0 e^{-a/k} e^{U_0/kT}, \quad (3.11)$$

где U_0 — «нулевая» энергия активации вязкого течения, т. е. энергия активации, экстраполированная к абсолютному нулю. Величина U_0 не зависит от температуры, и логарифм вязкости должен меняться с температурой линейно:

$$\lg \eta = \left(\lg \eta_0 - \frac{a}{2,3k} \right) + \frac{U_0}{2,3k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3.12)$$

Такого типа уравнение вязкости было бы применимо для жидкости, структура которой не меняется с температурой. Однако таких жидкостей практически нет, хотя в отдельных случаях встречаются жидкости со слабой зависимостью структуры от температуры.

Равновесная вязкость при разных температурах соответствует различным структурам жидкости, поэтому энергию активации нельзя выразить простой линейной температурной зависимостью. Для равновесной вязкости стеклообразующих расплавов и стабилизированных стекол предложено много эмпирических уравнений [15], неявно учитывающих это обстоятельство. Среди них наиболее известны следующие:

уравнение Фогеля — Фульчера — Таммана (ФФТ) [1, 136, 137]

$$\eta = A \exp[B/(T - T_0)]; \quad (3.13)$$

уравнение Уотертона [138]

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{b}{T} \exp \left(\frac{a}{T} \right) \right]; \quad (3.14)$$

уравнение Корнелиссена и др. [139]

$$\eta = \eta_0 \exp(B/T^\alpha). \quad (3.15)$$

Ряд авторов предлагает двучленную формулу

$$\eta = Ae^{B/T} + Ce^{D/T}. \quad (3.16)$$

Анализ различных эмпирических уравнений, проведенный Поспеловым [140], показал, что лучшим является уравнение типа

Уотертона. По-видимому, это не случайно, так как уравнение (3.14) имеет физическое обоснование.

Шишкин [141—145] исследовал зависимость таких молекулярно-кинетических свойств жидкостей, как коэффициент диффузии, время молекулярной релаксации, ионная электропроводность и вязкость в зависимости от температуры, давления и объема. Оказалось, что зависимости вида $d(\lg \eta)/d(1/T)$ и $d(\lg \eta)/dp$ от $\lg \eta$ выражаются на графиках прямыми линиями в достаточно широком интервале $\lg \eta$:

$$d(\lg \eta)/d(1/T) = a_1 + b_1 \lg \eta; \quad d(\lg \eta)/dp = a_2 + b_2 \lg \eta,$$

где постоянные a_1 , b_1 , a_2 и b_2 зависят от природы жидкостей. Интегрирование этих соотношений приводит к эмпирической формуле

$$\eta = \eta_0 \exp \left[b \exp \left(\frac{b_1}{T} + b_2 p \right) \right], \quad (3.17)$$

где $b = c_1/b_1$; c_1 — постоянная интегрирования; $\eta_0 = \eta' \exp \left(-\frac{a_1}{b_1} \right) \simeq 10^{-3} - 10^{-4}$ П. Шишкин [144] получил подобные уравнения для времени релаксации и электропроводности. Аналогичные уравнения (при $p = 0$) были предложены для вязкости стекол Уотертоном [см. (3.14)] и Брэдбури и др. [146], а также Евстропьевым [147] для электропроводности расплавов стекол.

Из сопоставления эмпирического уравнения (3.17) с теоретическим (3.6) Шишкин получает следующую зависимость эффективной энергии активации кинетических процессов жидкости от температуры и давления:

$$U(T, P) = kTb \exp \left(\frac{b_1}{T} + b_2 p \right). \quad (3.18)$$

Соотношение (3.18) по виду напоминает формулы, выражающие зависимость константы равновесия реакций межмолекулярных связей от T и p . Поэтому Шишкин предполагает, что у жидкостей энергия активации изменяется с температурой и давлением в той мере, в какой меняется концентрация межмолекулярных связей. Это предположение качественно подтверждается экспериментальными данными для жидкостей с водородными связями. Однако простого линейного соотношения или тождества между энергией активации кинетических процессов и энергией межмолекулярных связей Шишкину найти не удалось.

Меерлендер [148] в результате сравнения различных эмпирических уравнений вязкости с опытными данными для расплавов стекол и других жидкостей приходит к выводу, что уравнение Дженкеля [149] в виде

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{T} + \frac{D}{T} \exp \left(\frac{C}{T} \right) \right] \quad (3.19)$$

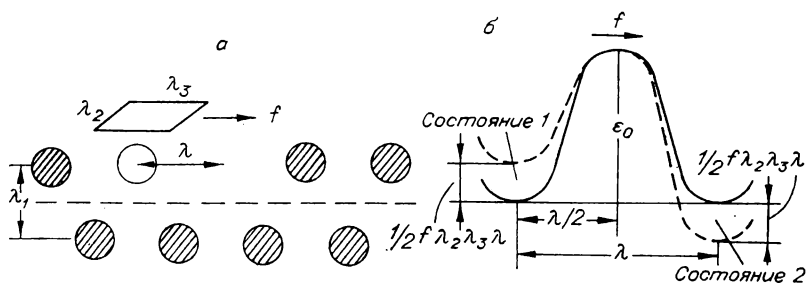


Рис. 3.1. Молекулярная модель (а) и энергетическая диаграмма (б) в теории вязкого течения Эйринга — Юэлла [38, 132].

λ_1 — расстояние между соседними слоями молекул жидкости; λ — расстояние между молекулой и соседней дыркой; $\lambda_2 \lambda_3$ — эффективная площадь на одну молекулу; ϵ_0 — потенциальный барьер; f — сдвигающая сила.

наилучшим образом описывает экспериментальные данные в широком интервале температуры (в пределах вязкости 10^{-5} — 10^{15} П). В оригинальной работе Дженкеля $B = C$. Как видно, это уравнение представляет собой фактически объединение экспоненциальной зависимости (3.6) и уравнения типа Уотертона — Шишкина (3.14).

Теория вязкости Эйринга — Юэлла [38, 132, 150, 151] принципиально не отличается от теории Френкеля. Модель вязкого течения по Эйрингу — Юэллу изображена на рис. 3.1. Наличие сдвиговой силы f , рассчитанной на единицу площади, приводит к тому, что потенциальный барьер ϵ для перемещения молекул в направлении действия силы понижается, а для обратного направления повышается на величину $(1/2)f\lambda_2\lambda_3$, где λ — расстояние между двумя положениями равновесия в направлении движения молекулы, а λ_2 и λ_3 — расстояния между соседними молекулами в направлениях, перпендикулярном и параллельном скорости вязкого течения ($f\lambda_2\lambda_3$ представляет собой силу, действующую на молекулу). Тогда, согласно теории абсолютных скоростей реакции, число переходов молекулы через потенциальные барьеры в направлении действия силы

$$K_1 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F^*}{F} e^{-\epsilon/kT} e^{f\lambda_2\lambda_3/2kT}, \quad (3.20)$$

где F и F^* — суммы состояний молекулы в исходном и активированном состояниях. Для движения в обратном направлении знак показателя в последнем множителе формулы меняется на отрицательный (частота переходов K_2). Разность скоростей течения двух слоев жидкости в направлении действия силы

$$\Delta v = \lambda (K_1 - K_2) = 2\lambda \frac{kT}{h} \cdot \frac{F^*}{F} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \operatorname{sh} \frac{f\lambda_2\lambda_3}{2kT}. \quad (3.21)$$

Вязкость определяется по формуле

$$\eta = f\lambda_1/\Delta v, \quad (3.22)$$

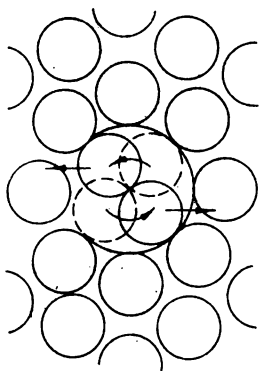


Рис. 3.2. Бимолекулярный механизм перемещения кинетических единиц в жидкости по Эйрингу — Юэлю [38].

где λ_1 — расстояние между слоями жидкости. Учитывая уравнение (3.21) и считая $\lambda\lambda_2\lambda_3 \ll 2kT$, получаем

$$\eta = \frac{\lambda_1 h}{\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3} \cdot \frac{F}{F^*} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

Если все λ_i примерно равны друг другу, то произведение $\lambda\lambda_2\lambda_3$ близко объему молекулы $V/N \simeq \lambda\lambda_2\lambda_3$. Тогда

$$\eta = \left(\frac{hN}{V} \cdot \frac{F}{F^*}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (3.23)$$

Это выражение после ряда преобразований приводится к виду

$$\eta = (hN/V) \exp(E_\eta^*/RT), \quad (3.24)$$

где $E_\eta^* = \varepsilon N$ — свободная энергия активации вязкого течения.

Эйринг [38] пользовался двумя механизмами вязкого течения: 1) мономолекулярным, при котором каждая молекула движется независимо (причем это движение возможно только тогда, когда имеются дырки подходящих размеров; энергия активации в данном случае равна энергии образования дырки); 2) бимолекулярным (рис. 3.2), в котором две молекулы в смежных слоях вращаются друг около друга на 90° . В этом случае свободное пространство, необходимое для такого перемещения, должно быть меньше, чем в первом механизме, и энергия активации ниже. Поскольку процесс образования дырок Эйринг считает эквивалентным процессу испарения, то, очевидно, в первом случае энергия активации вязкого течения должна быть равна энергии испарения, во втором она составляет некоторую долю этой величины.

Экспериментальные данные заставили авторов отказаться от предположения, что движущаяся частица требует дырки молекулярного размера, и положить энергию активации вязкого течения равной некоторой доле энергии испарения: $E_\eta^* = E_{\text{исп}}/n$.

Выразив предэкспоненциальный множитель η_0 из теории свободного объема жидкостей, Эйринг уравнение вязкости записывает в виде

$$\eta = \frac{Nh(2\pi mkT)^{1/2} bRTV^{1/3}}{V_h E_{\text{исп}} N^{1/3}} \exp\left(\frac{E_{\text{исп}}}{nRT}\right). \quad (3.25)$$

Проверка этой формулы показала, что для большинства неассоциированных жидкостей, исключая металлы, отношение теплоты

испарения к энергии активации вязкого течения колеблется в узких пределах [38]:

$$E_{\text{исп}}/E_{\eta}^* = n = 3 \div 4. \quad (3.26)$$

Для металлов это отношение меняется от 8 до 25. Это значит, что у них кинетическая единица течения (ион) значительно меньше единицы испарения (атом). Действительно, для металлов выполняется соотношение

$$(E_{\text{исп}}/E_{\eta}^*) (\text{объем иона/объем атома}) \simeq 3 \div 4. \quad (3.27)$$

Таким образом, для неассоциированных жидкостей энергия активации вязкого течения равна $1/3$ или $1/4$ энергии испарения. Для жидкостей с направленными связями необходимо учитывать то обстоятельство, что в них процесс течения сопровождается не только образованием дырки, куда может переместиться единица течения, но еще и разрушением «структурных связей». Поэтому для таких жидкостей энергия активации вязкого течения [38]

$$E_{\eta}^* = E_{\text{исп}}/n \text{ (для ненапр. связей)} + E_{\text{ион}} \text{ (структ. связей)}. \quad (3.28)$$

В жидкостях с водородными связями оба слагаемых сравнимы по величине. Для структуры же жидкостей с ковалентной связью энергия разрушения связей практически равна энергии активации, поэтому первым членом в (3.28) можно пренебречь. К таким жидкостям Юэлл [38, 150, 151] относит жидкий SiO_2 .

Свободная энергия активации вязкого течения, согласно Эйрингу, выражается через теплоту H_{η}^* и энтропию S_{η}^* активации:

$$E_{\eta}^* = H_{\eta}^* - TS_{\eta}^*. \quad (3.29)$$

Соответственно уравнение вязкости (3.24) представим в виде

$$\eta = \left(\frac{hN}{V} e^{-S_{\eta}^*/R} \right) \exp(H_{\eta}^*/RT) = B \exp(H_{\eta}^*/RT); \quad (3.30)$$

$$B = (hN/V) \exp(-S_{\eta}^*/R), \quad (3.31)$$

или

$$\lg \eta = \lg B + \frac{H_{\eta}^*}{2,3} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (3.32)$$

Следовательно, по тангенсу угла наклона кривой $\lg \eta - 1/T$ определяется с этой точки зрения теплота активации вязкого течения $H_{\eta}^* = 2,3Rd \lg \eta/d(1/T)$.

Надо отметить, что формальная запись энергии активации вязкого течения в стандартной форме $H_{\eta}^* - TS_{\eta}^*$ и вынос энтропийной составляющей в предэкспоненциальный множитель (3.31) не всегда оправдываются [25] и могут привести к грубым ошибкам, в частности, при анализе причин прекращения вязкого течения в условиях быстрых воздействий. Понятия энергии, теплоты и энтропии активации вязкого течения жидкостей критически

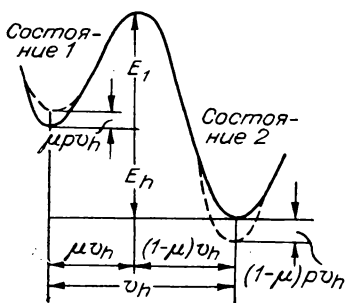


Рис. 3.3. Энергетическая диаграмма для дырочной теории вязкого течения Хираи — Эйринга [160].

рассматриваются в работах Архарова [152], Шишкина [144, 145], Немилова [153—156] и других исследователей [157]. Предложены различные варианты уточнения и дальнейшего развития теории Эйринга — Юэлла (см., например, [158, 159]).

В теориях сдвиговой вязкости Френкеля и Эйринга число дырок не зависит от сдвигового напряжения, молекула и ее соседняя дырка просто обмениваются местами. Хираи и Эйринг [160], разрабатывая теорию объемной вязкости, предположили, что при приложении внешнего давления число дырок уменьшается до некоторого равновесного значения, соответствующего новому давлению. Это предположение несколько усложняет более раннюю теорию Гирера и Вирца [161].

По Хираи и Эйрингу [160], жидкость может находиться в двух состояниях (рис. 3.3). Состояние 1 соответствует состоянию кооперативной группы молекул, содержащих дырку, а состояние 2 — случаю, когда дырка исчезла. Объем и энергия состояния 1 больше объема и энергии состояния 2 на объем дырки v_h и энергию ее образования E_h . Аналогичная модель двух состояний для объемной вязкости была предложена ранее Холлом [162].

Свободная энергия активации для перестройки молекулярной структуры, приводящей к ликвидации дырки, $F_1 = E_1 - TS_1$, где E_1 и S_1 — энергия и энтропия активации этого процесса. Свободная энергия процесса, ведущего к возникновению дырки, $F_2 = E_2 - TS_2$, причем $E_2 = E_1 + E_h$ и $S_2 = S_1 + S_h$. Вводится параметр симметрии μ , который характеризует изменение свободной энергии в состояниях 1 и 2 в зависимости от прилагаемого давления p . Разность объемов между состоянием 1 и активированным состоянием равна $(1 - \mu)v_h$. Таким образом, в состоянии 1 свободная энергия увеличивается на $\mu v_h p$, а в состоянии 2 уменьшается на $(1 - \mu)v_h p$.

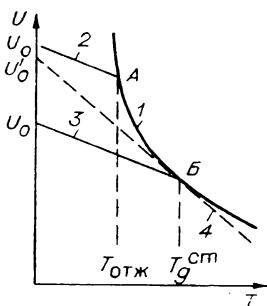
Приближенное выражение для относительного числа дырок N_h/N , полученное Хираи и Эйрингом, имеет вид

$$\frac{N_h}{N} = \frac{v_0}{v_h} \exp\left(-\frac{E_h + v_h p}{kT}\right), \quad (3.33)$$

где v_0 — объем частицы, близкий объему дырки v_h . Окончательно для объемной вязкости Хираи и Эйринг получили следующее уравнение:

$$\eta_v = \frac{h}{v_h} \exp\left[\frac{E_1 + E_h + (1 - \mu)v_h p - TS_1}{kT}\right], \quad (3.34)$$

Рис. 3.4. Температурные зависимости энергии активации жидкого состояния (кривая 1), отожженного стекла со структурой А (прямая 2), стекла со структурой В (кривая 3); касательная в точке В (кривая 4) соответствует уравнению $U = U'_0 - \epsilon T$.



где h — постоянная Планка. Литовиц и Дэвис [124] развивают представление о том, что релаксационные процессы при сдвиговой и объемной деформациях имеют одинаковую природу, поэтому прослеживается тесная связь между механизмами объемной и сдвиговой вязкостей.

Из обсуждения активационных теорий вязкости следует, что уравнение $\eta = \eta_0 \exp(U/kT)$ не является точным, но им пользуются для определения энергии активации вязкого течения:

$$U = (2,3RT)d(\lg\eta)/d(1/T). \quad (3.35)$$

Вследствие зависимости равновесной структуры жидкости от температуры энергия активации вязкого течения служит нелинейной функцией температуры; с понижением температуры энергия активации растет резко, особенно в области стеклования (рис. 3.4). В узком интервале температур отрезок кривой $U(T)$ может быть аппроксимирован отрезком касательной, которая выражается уравнением прямой

$$U = U'_0 - bT, \quad (3.36)$$

где U'_0 — отрезок на оси ординат, отсекаемый касательной. Очевидно, что величина U'_0 не имеет определенного физического смысла. Возможна ситуация, когда касательная, проведенная к точке на кривой $U(T)$, лежащей при высоких температурах (выше температуры отжига стекла), отсекает на оси ординат отрезок, по величине близкий к энергии активации U_0 отожженного стекла (см. рис. 3.4). Этим объясняется иногда случайное совпадение U_0 и U'_0 .

Поэтому надо помнить, что по наклону кривых зависимости $\lg\eta$ от $1/T$ определяется не истинная, а кажущаяся или эффективная энергия активации U , которая всегда больше, чем истинная энергия активации U_η в исследуемом интервале температур. Тем не менее определение кажущейся энергии активации полезно для анализа свойств и структуры жидкостей, если ею пользоваться как сравнительной величиной [144, 152]. Необходимо лишь осторожно подходить к сравнению энергии связи между частицами в жидкостях с энергией активации U и не придавать особого физического смысла совпадению этих величин, что часто встречается в научной литературе. Чтобы выяснить, является

ли U истинной или кажущейся, целесообразно сравнивать теоретические и экспериментальные значения предэкспоненциального множителя в уравнении вязкости $\eta_{от}$ и $\eta_{об}$.

Вискозиметрические данные и энергии активации использовались при обсуждении строения неорганических стекол в ряде работ (см., например, [163—166]). Было замечено, что все стеклообразователи можно разбить на две группы. К первой группе относятся те, у которых энергия активации вязкого течения столь же высока, как и энергия химических связей; ко второй — те, у которых энергия активации значительно ниже энергии химических связей. Так, SiO_2 имеет энергию активации 114 ккал/моль, по Немилову [166], и прочность связи Si—O около 106—110 ккал/моль. С другой стороны, B_2O_3 имеет энергию активации 38 ккал/моль, по С. В. Немилову [166], и 40 ккал/моль, по Маккензи [163, 164], тогда как прочность связи B—O равна 124 ккал/моль. Таким образом, у SiO_2 прочность химической связи ниже, чем у B_2O_3 , а энергия активации вязкого течения, наоборот, значительно выше.

К первой группе относятся также GeO_2 , GeSe_2 , As_2Se_3 , ко второй — Se , As_2O_3 , As_2S_3 и BeF_2 . Немилов [166] показал, что истинная энергия активации, определенная при T_g , для первой группы веществ близка к энергии химических связей. Например, для As_2Se_3 , по С. В. Немилову, $U_1 = 45$ ккал/моль при энергии связи 43 ккал/моль. Для этого же соединения Коломиец и Позднев [167] приводят кажущуюся энергию активации 24 ккал/моль (выше T_g).

Характерно, что первая группа веществ имеет высокие, а вторая — низкие температуры стеклования. Объяснение этих фактов кроется в различном строении такого типа соединений, как SiO_2 и B_2O_3 . Предполагается, что стекло SiO_2 , а также многие силикатные стекла представляют собой сеточные структуры, валентный каркас которых пространственно непрерывен. Стекла B_2O_3 , As_2O_3 , As_2S_3 и другие представляют собой линейные неорганические полимеры, вязкое течение которых возможно без разрыва химических связей путем преодоления межмолекулярных сил. Разницей в строении SiO_2 и B_2O_3 объясняется различие в кинетических единицах течения этих стекол [168, 169]. Кинетическая единица у B_2O_3 больше, чем у SiO_2 , почти на порядок величины. По мере увеличения R_2O в силикатных стеклах пространственная сетка становится реже, приближаясь к линейной; соответственно возрастает кинетическая единица.

В ряде работ [170—173] обсуждается строение двухкомпонентных и более сложных стекол по данным вязкости, энергии активации и энтропии активации вязкого течения.

Дуглас [174] показал, что энергия активации вязкого течения стекла равна энергии активации релаксации объема. Более того, Дуглас доказал, что вязкость, определенная экспериментально,

и вязкость, вычисленная на основе данных о релаксации напряжения сдвига, для силикатного стекла выше T_g практически совпадают. Следовательно, энергии активации процессов вязкого течения и релаксации напряжения выше T_g совпадают (см. гл. 5). Аналогичные результаты получены другими исследователями [14, 175, 176]. Из этих важных работ следует, что в основе процессов релаксации объема, релаксации напряжения и вязкого течения стекол выше T_g лежит один и тот же механизм, связанный с подвижностью тех же самых кинетических единиц.

Валентные теории вязкости Мюллера [45, 133], Немилова [125] и Смита [177, 178], а также теория Филиповича [179, 180], которые относятся к активационным теориям, рассматриваются далее отдельно.

3.4. О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕОРИЯХ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Бонди [123] приводит обзор ряда работ, где предпринята попытка установить связь между вязкостью и межмолекулярным потенциалом $\phi(r)$ — энергией взаимодействия пары молекул. Грин [181] получает эту связь на основе следующей физической картины.

Молекулы жидкости связаны между собой межмолекулярными силами притяжения. Когда два соседних слоя жидкости движутся с различной скоростью, то они так воздействуют друг на друга, что их относительное движение при отсутствии поддерживающих внешних сил затухает. В результате взаимного торможения молекул соседних слоев жидкости, движущихся с различными скоростями, ее молекулярная структура искажается. Если рассматривать усредненное расположение частиц, окружающих данную молекулу, то вместо вполне симметричного радиального распределений, имеющего место при равновесии, наблюдается распределение, которое носит эллипсоидальный характер, причем направление главных осей определяется локальным градиентом скорости. Степень деформации молекулярной структуры определяет значение коэффициента вязкости.

Из этих представлений Борн и Грин (см. [123]) получили следующее приближенное уравнение для вязкости:

$$\eta \simeq 0,48 \frac{r_1}{v} [m\phi_a(r_1)]^{1/2} \exp \left[-\frac{\phi(r_1)}{kT} \right], \quad (3.37)$$

где $\phi_a(r_1)$ — отвечающая притяжению (Ar^{-6}) компонента потенциала пары молекул, которую можно найти из формулы для дисперсионных сил, принимая для r_1 значение, определенное по плотности жидкости. Уравнение Борна и Грина дает правильный порядок численных значений вязкости для аргона и метана.

Бонди [123] сравнивает уравнение (3.37) с уравнением Эйринга, основанным на теории абсолютных скоростей реакции, и приходит к выводу, что для получения разумной связи между энергией активации вязкого течения и энергией межмолекулярного взаимодействия необходимо учитывать при вычислении кажущейся энергии активации температурную зависимость плотности жидкости. Например, плотность аргона быстро уменьшается с ростом температуры. При этом величина $\phi(r_1)$ также падает до очень малых значений. Поэтому кажущаяся энергия активации вязкого течения заметно превышает потенциал парного взаимодействия $\phi(r_1)$.

Ван-Вийк и Сидер (см. [123]) при выводе формулы вязкости воспользовались радиальной функцией распределения, представленной в виде

$$\frac{\rho(r_0)}{v-b} = \exp \left[\frac{\varepsilon(r) - \varepsilon(r_0)}{kT} \right], \quad (3.38)$$

где $\rho(r_0)$ — плотность (концентрация); $\varepsilon(r_0)$ — потенциальная энергия на расстоянии r_0 от данной молекулы, причем r_0 соответствует минимуму потенциальной энергии; $\varepsilon(r)$ — потенциальная энергия на расстоянии r , на котором средняя плотность частиц отвечает плотности при свободном объеме $(v-b)$; b — объем плотно упакованных молекул. Они пришли к следующему уравнению вязкости:

$$\eta = \frac{C}{v(v-b)} \exp \left[\frac{B(v, T)}{kT} \right], \quad (3.39)$$

где C — константа, связанная с частотой колебаний молекул; $B(v, T)$ — изохорический температурный коэффициент вязкости, определяемый опытным путем. Уравнение (3.39) вполне удовлетворительно описывает вязкость простых жидкостей вплоть до давлений 3000 кгс/см². При этом для многих простых жидкостей величина $B(v, T)$ мала, она часто практически равна нулю. При переходе к сложным жидкостям значение $B(v, T)$ существенно повышается.

3.5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕОРИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА КОНЦЕПЦИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

Бачинский [182, 183] в начале нашего века предложил простую эмпирическую формулу вязкости жидкости, смысл которой заключается в том, что текучесть $1/\eta$ определяется только свободным объемом $V_f = V - V_0$, т. е. тем «простором» в движении молекул, которым обеспечивается возможность их перемещения по отношению друг к другу, поэтому вязкость обратно пропорциональна свободному объему:

$$\eta = C/(V - V_0), \quad (3.40)$$

где C , V_0 — эмпирические постоянные. Для 66 неорганических неассоциированных жидкостей Бачинский получил прямые линии в координатах $1/\eta - V$. При высоких давлениях наблюдается отклонение от уравнения Бачинского. Однако Бернал [184] показывает, что это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные при высоких давлениях, если считать, что занятый молекулами объем V_0 меняется с давлением и имеет ту же сжимаемость, что и соответствующее твердое тело. Обработывая таким образом результаты опыта Бриджмена для ртути, Бернал находит, что отношение $(V - V_0)/\eta$ достаточно хорошо сохраняет постоянное значение при изменении давления до 12 000 кгс/см² при температурах 30 и 75°C, что и должно быть, если уравнение Бачинского справедливо. Обоснованию этого уравнения посвящена серия работ разных авторов [15].

Мак-Леод [185] для ассоциированных жидкостей предложил следующее полуэмпирическое уравнение:

$$\eta = KM\alpha/(V - V_0), \quad (3.41)$$

где K — коэффициент пропорциональности; α — параметр, зависящий от степени ассоциации; M — молекулярный вес жидкости.

Успех теории Андраде [131] заставил Мак-Леода стремиться получить такое уравнение, куда входил бы экспоненциальный множитель того же типа, что и у Андраде [см. (3.10)]. Для этого он выражает свободный объем $(V - V_0)$ через внутреннее давление, которое, согласно Мак-Леоду, обусловлено главным образом теми молекулами, которые вследствие своих низких скоростей ассоциируют с другими молекулами. Внутреннее давление в этом случае должно быть велико и равняться внутреннему давлению в твердом состоянии p_i . Тогда полное внутреннее давление равно произведению p_i на число таких связанных молекул, которое по закону Максвелла выражается показательной функцией от температуры. Кроме того, число этих молекул должно зависеть и от объема, поскольку жидкость с помощью одного давления может быть переведена в твердое состояние. Поэтому, исходя из уравнения состояния, Мак-Леод для свободного объема записывает следующее выражение:

$$RT/(V - V_0) = p_i \exp(C/VT). \quad (3.42)$$

Эффективный молекулярный вес для ассоциированных жидкостей отличен от обычного молекулярного веса, и для него Мак-Леод принимает ту же функциональную зависимость от T и V , что и для внутреннего давления. Окончательно он приходит к уравнению вязкости

$$\eta = [KM_0/(V - V_0)]e^{C/VT}, \quad (3.43)$$

которое хорошо согласуется с экспериментальными данными [185], по крайней мере, не хуже, чем уравнение Андраде (3.10).

В последнее время широкое распространение получило эмпирическое уравнение Дулитла [186—188], где свободный объем $V_f = V - V_0$ входит в показатель экспоненты

$$\eta = A \exp(BV_0/V_f), \quad (3.44)$$

а «занятый» объем V_0 равен объему жидкости, экстраполированному к абсолютному нулю 0 К. Определив по данным плотности объема V_0 и $V - V_0$, а также соответствующую вязкость, Дулитл строит графики в координатах $\ln \eta - V_0/V_f$ согласно уравнению [см. (3.44)]

$$\ln \eta = \ln A + B(V_0/V_f). \quad (3.45)$$

Для большинства исследованных жидкостей зависимость $\ln \eta$ от V_0/V_f оказалась линейной в достаточно широком интервале вязкости. Из этих графиков определяются постоянные $\ln A$ и B . Для сложных жидкостей типа расплавов полимеров и стекол коэффициент B близок к единице: $B \simeq 1$, а у простых жидкостей, например у ртути, B значительно меньше единицы: $B < 1$. Значение $\ln A$ меняется в небольших пределах: $\ln A = -(6 \div 8)$ и примерно равно величине $\lg \eta = -(3 \div 4)$ в уравнениях Френкеля и Эйринга.

Например, для ртути зависимость $\ln \eta$ от отношения V_0/V_f описывается уравнением прямой $\ln \eta = 0,0425(V_0/V_f) - 5,073$, а у четыреххлористого углерода (рис. 3.5)

$$\ln \eta = 1,0047(V_0/V_f) - 7,637.$$

Для воды при малых значениях V_0/V_f Дулитл получил уравнение $\ln \eta = 0,164(V_0/V_f) - 7,3$, а при высоких значениях отношения V_0/V_f он обнаружил отклонение от данной зависимости.

Уравнение Дулитла более точно описывает опытные данные по сравнению с формулой Бачинского, и оно может быть выведено как в рамках конфигурационной теории полимеров [189], так и на основе дырочной теории жидкостей [32, 168, 190].

Свободный объем жидкости не поделен на целое число вакансий, а распределен между всеми частицами в самых различных дозах. Тем из них, которым не досталось ничего или слишком

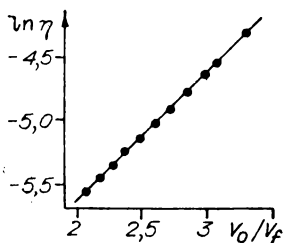


Рис. 3.5. Зависимость $\ln \eta$ от V_0/V_f для четыреххлористого углерода [186—188].

мало, приходится вести «оседлую жизнь», тогда как другие, расположившиеся в сравнительно больших полостях, кочуют, используя имеющийся в их распоряжении «простор». Упорядочение небольшого кооператива молекул может так уплотнить его, что свободное пространство, принадлежащее всем его членам, аккумулируется в одном месте. При этом перескок частицы определяется вероятностью образования в ее окрестности достаточно свободного микрообъема, куда она может переместиться. Эта вероятность P_v

равна доле частиц, располагающих свободным объемом v_h , равным по порядку величины объему молекулы $v_h \simeq v_0$. Чтобы установить, насколько велика такая доля, Коэн и Тернбулл [190], а также Кумар [168] вывели распределение частиц по доставшемуся им свободному объему, руководствуясь одними энтропийными соображениями, которые мы воспроизведем далее.

Считая частицы взаимодействующими твердыми сферами, отличающимися только объемом микропустоты v_h , которую они оккупируют, можно разбить их по этому признаку на группы по n_i в каждой и подсчитать, сколькими способами это разбиение можно выполнить при условии, что полный объем и общее число частиц N сохраняется:

$$N = \sum_i n_i; \quad \bar{v}_f \cdot N = \gamma \sum_i \tilde{v}_i n_i, \quad (3.46)$$

где \tilde{v}_i — объем i -й микропустоты; $\bar{v}_f = V_f/N$ — средний свободный объем, приходящийся на одну молекулу; γ — коэффициент, учитывающий перекрытие свободных объемов ($0,5 \leq \gamma \leq 1$).

Поскольку перестановка одинаковых по величине микропустот не приводит к новому состоянию системы, общее число различных состояний, или, иначе, число способов распределить свободный объем V_f по \tilde{v}_i при заданных n_i , равно $W = N!/\Pi n_i!$. Энтропия системы пропорциональна величине

$$\ln W = N \ln \frac{N}{e} - \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{e},$$

поэтому задача состоит в нахождении ее оптимума при дополнительных условиях (3.46). Действуя методом неопределенных множителей Лагранжа, составим комбинацию $\Phi = \ln W - \alpha \sum_i \tilde{v}_i n_i - \beta \sum_i n_i$ и определим ее экстремумы, варьируя число частиц в группах, обладающих одинаковым свободным объемом:

$$\frac{d\Phi}{dn_i} = - \sum_i \ln \frac{n_i}{e} - \sum_i 1 - \alpha \sum_i \tilde{v}_i - \beta = 0.$$

Отсюда получаем искомое распределение

$$\frac{\exp(-\alpha \tilde{v}_i)}{\exp \beta} = \frac{\exp(-\alpha \tilde{v}_i)}{\sum_i \exp(-\alpha \tilde{v}_i)}, \quad (3.47)$$

в котором величина β определена из условия нормировки $\sum n_i = N$. Принимая во внимание, что свободный объем на самом деле пробегает непрерывный ряд значений, распределение (3.47) можно записать следующим образом (переход от условно введенного дискретного спектра свободных объемов к континууму):

$$dn = \frac{\exp(-\alpha \tilde{v}) d\tilde{v}}{\int \exp(-\alpha \tilde{v}) d\tilde{v}} = e^{-\alpha \tilde{v}} \alpha d\tilde{v}. \quad (3.48)$$

Здесь интегрирование распространено от 0 до ∞ , хотя в действительности свободный объем ограничен по величине как снизу, так и сверху. Следовательно, предполагается, что в жидкости средний свободный объем одинаково далек от обоих пределов — как минимального, так и максимального значений. Используя второе

условие (3.46), представленное в виде $\gamma \int_0^{\infty} v dn = \bar{v}_f N$, легко убедиться, что $\alpha = \gamma/\bar{v}_f$, и, следовательно, распределение по свободным объемам

$$dn = \exp\left(-\frac{\gamma \tilde{v}}{\bar{v}_f}\right) \frac{d\tilde{v}}{\bar{v}_f} \quad (3.49)$$

идентично распределению по временам и длинам свободного пробега в газе. Нетрудно определить с его помощью долю частиц, располагающих свободным объемом $\tilde{v} \geq v_0$:

$$P_V = \int_{v_0}^{\infty} dn = \exp\left(-\frac{\gamma v_0}{\bar{v}_f}\right). \quad (3.50)$$

Согласно уравнению Стокса — Эйнштейна, вязкость выражается через коэффициент самодиффузии $D = g\alpha v P_V$:

$$\eta = \frac{kT}{3\pi a D} = \frac{kT}{3\pi a^2 g v} \cdot \frac{1}{P_V}, \quad (3.51)$$

где g — геометрический фактор; a — диаметр кинетической единицы; v — газовая кинетическая скорость, $v = \sqrt{3kT/m}$; m — масса кинетической единицы. Подставив в (3.51) величину P_V из соотношения (3.50), получим следующее уравнение вязкости [168]:

$$\eta/\sqrt{T} = A \exp\left(\gamma \frac{V_0}{V_f}\right), \quad (3.52)$$

где $A = (mk/3)^{1/2}/3\pi g a^2$; $V_f = \bar{v}_f N$; $V_0 = Nv_0$ — объем жидкости в отсутствие свободного объема. Это выражение с точностью до множителя \sqrt{T} совпадает с уравнением Дулитла (3.44). Кумар [168] применил уравнение (3.52) к щелочно-боратым и щелочно-силикатным стеклам. Молярный свободный объем он определяет как

$$V_f = V_{T_2} - V_{T_1} = M(1/\rho_2 - 1/\rho_1), \quad (3.53)$$

где M — масса моля стекла; ρ_2 — плотность стеклообразующего расплава при данной температуре T_2 ; ρ_1 — плотность его при комнатной температуре ($T_1 = 20^\circ\text{C}$). Экспериментальные данные (рис. 3.6) в координатах $\lg \eta/\sqrt{T} - 1/V_f$, соответствующих уравнению Кумара

$$\lg(\eta/\sqrt{T}) = \lg A + (\gamma V_0/V_f) \lg e,$$

ложатся на прямые линии, что подтверждает его справедливость. По наклону этих прямых определяется объем γV_0 , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg A$.

В табл. 3.1 приводятся параметры уравнения Кумара: $\lg A$ и γn_0 ; $n_0 = V_0 / (4\pi/3)r^3 N$, где r — ионный радиус кислорода (1,4 Å); N — число Авогадро.

Как видно, предэкспоненциальный множитель A в уравнении (3.52) совпадает с аналогичным параметром в уравнениях вязкости Френкеля и Эйринга: $\lg A \approx \lg \eta_0 \approx (3 \div 4)$. Величина V_0 (при $\gamma = 1$) имеет смысл объема кинетической единицы вязкого течения, который для щелочно-силикатных стекол в 3—6 раз больше объема иона кислорода $(4\pi/3)r^3 N$; у щелочно-боратных стекол при малых содержаниях ионов щелочных металлов (1—5 мол. % R_2O) имеем $\gamma n_0 \approx 9 \div 13$, а при повышении содержания R_2O до 20—30 мол. % γn_0 совпадает с данными для щелочно-силикатных стекол: $\gamma n_0 \approx 3 \div 6$.

Кумар [168] приходит к выводу, что кинетическим единицам вязкого течения силикатных стекол соответствуют группы $(SiO_4)_n$.

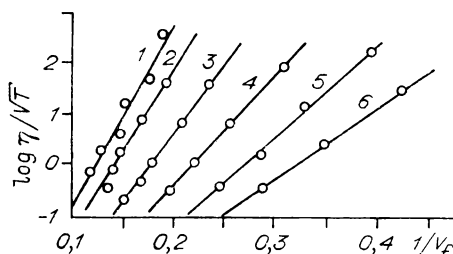


Рис. 3.6. Зависимость $\lg \eta / \sqrt{T}$ от $1/V_f$ для натриево-боратных стекол [168]. Содержание окиси натрия, мол. %: 1—1; 2—3; 3—6,2; 4—10; 5—15,7; 6—19,6.

Т а б л и ц а 3.1

Параметры уравнения Кумара (3.52) для щелочно-силикатных стекол [168]

Состав стекла	$\lg A$, П, эксперимент	$\lg \frac{\sqrt{mk/3}}{3\pi g a^2}$, П, теория	γn_0
SiO_2	0,05	—4,61	2,16
Li_2O-SiO_2			
Li_2O , мол. %:			
28,6	—4,27	—	3,26
32,6	—4,46	—4,64±0,01	3,49
33,4	—4,39	—	3,53
Na_2O-SiO_2			
Na_2O , мол. %:			
19,5	—4,65	—	4,19
32,9	—4,82	—4,67±0,01	5,26
36,2	—4,73	—	5,42
K_2O-SiO_2			
K_2O , мол. %:			
21,4	—4,52	—	5,59
28,7	—4,42	—4,68±0,01	6,39
33,0	—4,32	—	6,72

и (Si_2O_7), а в щелочно-боратных стеклах — (BO_3) или (B_2O_7) при достаточно высоких содержаниях окислов щелочных металлов ($\sim 30\% \text{ R}_2\text{O}$).

Как видно из табл. 3.1, расчет $\lg A$ по формуле [168] $\lg A = \lg \frac{(mk/3)^{1/2}}{3\pi g a^2}$ находится в удовлетворительном согласии с опытными данными $\lg A$. Диаметр кинетической единицы a и ее массу m Кумар определяет из соотношений $a = (6V_0/\pi N)^{1/3}$ и $m = M_0 V_0 / NV_1$, где M_0 — атомный вес кислорода; $V_1 = (4/3\pi)r^3 N$ — грамм-атомный объем кислорода (r — ионный радиус кислорода, N — число Авогадро).

Таким образом, уравнение Дулитла (3.44), а также аналогичное уравнение Кумара (3.52) имеют вполне удовлетворительное теоретическое и экспериментальное обоснование. Вместе с тем надо отметить, что вывод соотношения для вероятности образования микропустоты критического размера $P_v = \exp(-\gamma v_0/\bar{v}_f)$ является не совсем корректным, так как предполагается, что любой набор микропустот разных размеров с постоянным суммарным объемом отвечает одинаковой энергии. По-видимому, это не всегда соответствует действительности, ибо энергия системы минимальна при минимальной поверхностной энергии микрополостей. Следовательно, увеличение числа малых пор должно приводить к росту энергии. Кроме того, с одной стороны, в модели Коена — Тернбулла (см. [32]) не используются понятия энергии активации и активированного состояния жидкости, так как перераспределение свободного объема не требует затраты работы — оно обусловлено флуктуациями локальной энтропии, а не энергии. С другой стороны, в этой модели диффузионное перемещение частиц остается, по существу, скачкообразным (активационным), так что концепция Коена — Тернбулла не вполне последовательна [32].

На основе других исходных посылок Соловьев [78, 79] вывел формулу для вероятности образования микропустоты (2.82), идентичную уравнению Коена — Тернбулла (3.50). В теории Соловьева [79] вязкость определяется произведением внутреннего давления (2.83) на время молекулярной релаксации τ , которое выражается через P_v и среднюю частоту колебаний ν :

$$\eta = P_v \tau = \frac{RT}{V - V_0} \tau = \frac{RT}{V - V_0} \cdot \frac{1}{2\nu} \exp\left(\frac{Nv_0}{V - V_0}\right),$$

где V_0 — объем жидкости, экстраполированной к 0 К. Далее предполагается, что $\nu = \nu_m/3 = c/3d$, где ν_m — максимальная частота колебаний; c — скорость звука; d — параметр решетки. Поэтому уравнение вязкости принимает вид

$$\eta = \frac{RT3d}{(V - V_0)c} \exp\left(\frac{Nv_0}{V - V_0}\right), \quad (3.54)$$

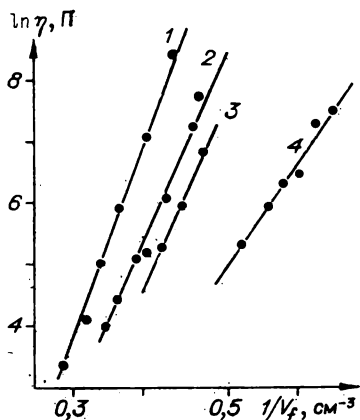


Рис. 3.7. Зависимость вязкости натриево-силикатного стекла от свободного объема в координатах, соответствующих уравнению Дулиттла [191] (использованы данные справочника [117]).

Содержание окиси натрия, мол. %: 1 — 32,9; 2 — 29,45; 3 — 19,5; 4 — 19,6.

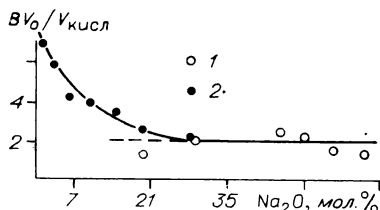


Рис. 3.8. Отношение параметра уравнения Дулиттла BV_0 к объему $V_{\text{кисл}}$, приходящемуся на ион кислорода, в зависимости от содержания окиси натрия в натриево-силикатных (1) и натриево-боратных (2) стеклах [192].

т. е. совпадает с уравнением Дулиттла при

$$A = 3dRT/c(V - V_0);$$

$$B = Nv_0. \quad (3.55)$$

Значения постоянных A , B и V_0 можно определить из экспериментальных данных вязкости, а также можно теоретически рассчитать их по формулам (3.55), считая, что в случае металлов объем минимальной микропустоты v_0 равен объему ионов. Соловьев [79] приводит экспериментальные (по вязкости) и расчетные значения коэффициентов A , B и V_0 для некоторых жидкостей. Согласие вполне удовлетворительное. Хуже согласуются расчетные и экспериментальные значения B , так как радиусы ионов не вполне достоверные и неясно, какую принимать валентность. Для неметаллических жидкостей v_0 близко к объему молекулы.

Сандитов и Цыдыпов [191] по данным о температурной зависимости плотности и вязкости двухкомпонентных силикатных и боратных стекол [117] построили графики $\ln \eta - 1/V_f$ в координатах, соответствующих уравнению Дулиттла. Свободный объем V_f определяли по формуле Кумара (3.53). Как видно из рис. 3.7, зависимость логарифма вязкости от обратной величины свободного объема оказывается линейной. Эти данные, как и следовало ожидать, согласуются с результатами Кумара, поскольку различие в графиках $\ln \eta - 1/V_f$ и $\ln \eta/\sqrt{T} - 1/V_f$ несущественно; температурная зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении Кумара выражена слабо (\sqrt{T}) и по сравнению с экспонентной ее можно не принимать во внимание.

Согласно валентной теории вязкости стекол [45, 125], кинетической единицей, преодолевающей потенциальный барьер в

вязком течении силикатных стекол, является ион кислорода в мостиковой связи кремний — кислород — кремний (см. § 3.8). Поэтому можно ожидать корреляцию между молярным объемом ионов кислорода

$$V_{\text{кисл}} = M/\rho n,$$

где n — число ионов кислорода в 1 моле стекла, а M , ρ — молярная масса и плотность стекла, и параметром уравнения Дулитла BV_0 . Действительно [191], отношение $BV_0/V_{\text{кисл}}$ у натриево-силикатных стекол (рис. 3.8) приближенно постоянно и составляет около 2:

$$BV_0/V_{\text{кисл}} \simeq \text{const.} \quad (3.56)$$

У натриево-боратных стекол это отношение убывает от 8 до 2 с ростом содержания окиси натрия от 1 до 30 мол. % Na_2O . В отличие от силикатных стекол механизм текучести боратных стекол, согласно Немиллову [169], состоит частично в переключении мостиковых связей бор — кислород, частично в скольжении молекулярных образований относительно друг друга. По-видимому, по этой причине у натриево-боратных стекол величина BV_0 существенно меняется с содержанием окиси натрия, особенно при малых содержаниях Na_2O .

Абсолютная величина BV_0 зависит от способа определения свободного объема в уравнении Дулитла. Поэтому вывод Кумара о природе кинетических единиц вязкого течения, основанный на сравнении абсолютной величины BV_0 с объемом иона кислорода, не совсем убедителен.

Сандитов и Цыдыпов [192] предлагают другой вариант определения свободного объема, несколько отличный от подхода Кумара:

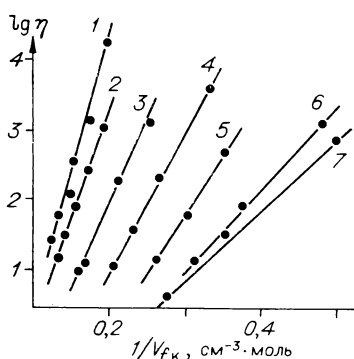
$$V_{\text{жк}} = V_l - V_g = M \left(\frac{1}{\rho_T} - \frac{1}{\rho_{gT}} \right), \quad (3.57)$$

где M — масса моля стекла; ρ_T — плотность стеклообразующего расплава при данной температуре T , а ρ_{gT} — плотность «твердого» стекла, экстраполированная к температуре T . Тогда

$$\frac{1}{\rho_{gT}} = \frac{1}{\rho_{20}} [1 + \alpha_g (T - T_{20})], \quad (3.58)$$

где ρ_{20} — плотность стекла при комнатной температуре T_{20} ; α_g — коэффициент объемного расширения стекла ниже T_g . Как видно, свободный объем (3.57) имеет смысл избыточного объема стеклообразующего расплава по отношению к объему «твердого» стекла [89, 193], если бы оно оставалось «твердым» при нагревании до температуры расплава T . Иными словами, $V_{\text{жк}}$ — минимальный избыточный объем жидкости, обеспечивающий ее текучесть. По аналогии с конфигурационной энтропией объем $V_{\text{жк}}$ можно было назвать конфигурационным свободным объемом. Свободный объем, по Кумару (3.53), определяемый как разность между объемами расплава при данной температуре и стекла при комнатной температуре, включает часть естественных пустот струк-

Рис. 3.9. Зависимость $\lg \eta$ от $1/V_{fk}$ для натриево-боратных стекол [192].
Содержание Na_2O , мол. %: 1 — 1; 2 — 3; 3 — 6,2; 4 — 10; 5 — 25,7; 6 — 19,6; 7 — 28,7.



туры, не играющих существенной роли в перемещении частиц. Поэтому он больше свободного объема V_{fk} , определяемого соотношением (3.57). Соответственно этому подход Кумара должен привести к завышенным значениям объема кинетических единиц $BV_0 \simeq V_0$.

Ясно, что для исследованных выше силикатных и боратных стекол зависимость $\ln \eta$ от $1/V_{fk}$ также линейна (рис. 3.9), поскольку температурная зависимость свободных объемов V_f и V_{fk} определяется в основном зависимостью $V_f(T)$. В табл. 3.2 приведены значения $BV_{ок}$ и $\ln A$, определенные из графиков $\ln \eta - 1/V_{fk}$. Как и следовало ожидать, объем $BV_{ок}$ заметно меньше, чем значения BV_0 при использовании определения Кумара (3.53). Интересно отметить, что в отличие от (3.56) отношение $BV_{ок}/V_{исл}$ у натриево-силикатных стекол примерно постоянно и близко к единице (см. табл. 3.2). Величина $\ln A$ в обоих случаях практически одинакова: $\ln A = -(4 \div 8)$. По-видимому, предэкспоненциальный множитель A , равный вязкости жидкости при высоких температурах ($T \rightarrow \infty$), не зависит от способа определения свободного объема в уравнении вязкости (3.44).

Исходя из уравнения Дулитла (3.44), можно определить долю свободного объема стеклообразующих расплавов (полагая для них $B \simeq 1$):

$$f = \frac{V_f}{BV_0} \simeq \frac{V_f}{V_0} = \frac{1}{\ln(\eta/A)}. \quad (3.59)$$

Оценим величину $f_g = f(T_g)$ при температуре стеклования $T = T_g$. Известно, что при T_g у большинства стекол вязкость равна $\eta_g \simeq 10^{12} \div 10^{13}$ П, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Дулитла по приведенным выше данным, например по [191], составляет около $A \simeq 10^{-2} \div 10^{-4} \approx 10^{-3}$ П. Поэтому доля свободного объема, определенная по данным вязкости, при температуре стеклования составляет около 3%:

$$f_g = \left(\ln \frac{\eta_g}{A} \right)^{-1} \simeq \left(\ln \frac{10^{13}}{10^{-3}} \right)^{-1} \simeq 0,027. \quad (3.60)$$

При этом значение f_g не зависит от способа определения свободного объема в уравнении Дулитла, поскольку, как отмечалось, $A \simeq \text{const}$ и $\eta_g \simeq \text{const}$.

Уравнение Кумара (3.52) приводит к такому же результату. Например, по его данным для силикатных стекол (см. табл. 3.1)

Т а б л и ц а 3.2

Параметры уравнения Дулитла для ряда неорганических стекол [192]

Состав стекла, мол. %		М, г/моль	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹ (20—400°С)	n	$V_{\text{кисл}}$, см ³ /моль	$-\ln A$, П	$BV_{\text{ок}}$, см ³ /моль	$BV_{\text{ок}}/V_{\text{кисл}}$
Na ₂ O	SiO ₂								
19,60	80,40	60,5	2,388	1,00	1,84	14,03	3,22	7,6	0,5
29,45	70,55	60,6	2,468	1,36	1,71	14,41	5,52	14,7	1,0
30,10	69,90	60,7	2,472	1,39	1,70	15,43	6,91	19,8	1,2
36,20	63,80	60,8	2,502	1,65	1,64	14,83	7,95	21,7	1,3
Na ₂ O	B ₂ O ₃								
1,00	99,00	69,6	1,881	1,34	2,98	12,41	7,82	86,3	6,9
6,20	93,80	69,2	1,976	1,17	2,88	12,17	6,61	49,6	4,1
15,70	84,30	68,4	2,122	0,98	2,69	12,01	7,65	38,8	3,2
28,70	71,30	67,4	2,309	1,14	2,43	12,04	4,93	22,8	1,8

имеем $A \approx 10^{-4,5}$ П, поэтому, принимая во внимание типичные для них значения $\eta_g = 10^{13}$ П и $T_g \approx 800$ К, получаем следующую оценку:

$$f_g \approx [\ln(\eta_g / A \sqrt{T_g})]^{-1} \approx 0,03.$$

3.6. УРАВНЕНИЕ ВИЛЬЯМСА — ЛАНДЕЛА — ФЕРРИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К АМОРФНЫМ ПОЛИМЕРАМ И НЕОРГАНИЧЕСКИМ СТЕКЛАМ

Температурная зависимость вязкости и времени релаксации многих стеклующихся жидкостей, в том числе расплавов неорганических стекол и органических полимеров, в области стеклования

Параметры уравнения Вильямса—Ландела—Ферри (3.61) и рассчитанные данные Фер

Полимер	T_g , К	a_1	a_2 , град	f_g
Поливинилацетат	305	35,9	46,8	0,028
Натуральный каучук	300	38,4	53,6	0,026
Метакрилатные полимеры				
этиловый	335	40,5	65,5	0,025
<i>n</i> -бутиловый	300	39,1	96,6	0,026
<i>n</i> -октиловый	253	37,0	107,3	0,027
Трибутират целлюлозы в диметилфталате, %:				
21	188	48,5	42,6	0,021
43	193	53,6	38,6	0,019

П р и м е ч а н и е. $E_h^a = RT_g^2/a_2$; $E_h = \ln(1/f_g)RT_g$; $\alpha_f = 1/a_1 a_2$; $T_0 = T_g - a_2$; U_a

(T_g , $T_g + 100^\circ\text{C}$) хорошо описывается уравнением Вильямса — Ландела — Ферри, которое часто называют уравнением ВЛФ [24, 194, 195]:

$$\ln a_T = -a_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + a_2}, \quad (3.61)$$

где $a_T = a(T) = \eta/\eta_g$; η и η_g — вязкость соответственно при температурах T и T_g ; a_1 и a_2 — эмпирические постоянные, причем a_1 — практически универсальная константа, а a_2 существенно зависит от природы вещества (табл. 3.3—3.5).

Уравнение (3.61) получило широкое применение в связи с прогнозированием релаксационных свойств полимеров в переходной области [20—22]. Ферри и др. [194] сначала установили, что для самых различных стеклующихся жидкостей экспериментальные данные ложатся на одну и ту же кривую $\lg a_T - (T - T_g)$ примерно в интервале $0 < (T - T_g) < 100^\circ\text{C}$. Затем они подобрали аналитическое выражение (3.61) для описания этой кривой, исходя из уравнения Фогеля — Фульчера — Таммана (3.13), так как обычная экспоненциальная зависимость $\eta = \eta_0 \exp(U/kT)$ приводит к соотношению

$$\ln a_T = -(U/kT_g)/(T - T_g)/T, \quad (3.62)$$

которое не согласуется с опытными данными в области стеклования. Если же принимать такое описание, то необходимо допустить (см. гл. 4) определенную температурную зависимость [196, 197] энергии активации $U(T)$.

Вильямс, Ландел и Ферри [194] в результате сравнения уравнения (3.61) с различными теоретическими уравнениями вязкости и времени релаксации приходят к выводу, что наиболее есте-

Т а б л и ц а 3.3

на их основе некоторые характеристики полимерных систем (использованы при [195])

$\alpha_f \cdot 10^4$	$\Delta\alpha \cdot 10^4$	U_a	E_h^a	T_0 , К	$K_0 = T_0/T_g$	$C = a_2/a_1$, град	E_h' , ккал/моль
1/град		ккал/моль					
5,9	5	3,4	4,0	258,2	0,84	1,3	2,2
4,8	4	4,1	3,3	246,4	0,82	1,4	2,2
3,7	3	5,3	5	269,5	0,80	1,6	2,5
2,6	3	7,5	3,1	203,4	0,68	2,8	2,2
2,5	2—3	8,0	2,4	145,7	0,58	2,9	1,8
4,8	5	4,1	1,6	145,4	0,77	0,9	1,5
4,8	4	4,1	1,9	154,4	0,80	0,7	1,5

$$= Ra_1 a_2.$$

**Коэффициенты уравнения ВЛФ для неорганических стекол и рассчитанные
Бесту-**

Стекло	T_g , К	α_i	α_2 , град	f_g
Na—Pb—Si				
B. О. Т. № 6	761	32,2	280,0	0,031
Na—Ca—Si				
T. Mc N. О. S	788	29,9	260,0	0,033
Na—Ca—Si				
R. О. P. № 10	833	36,8	320,0	0,027
Na—Ca—Si				
Lillie, № 1	793	36,1	284,0	0,028
Lyle — Lillie scale	794	34,5	280,0	0,029
B ₂ O ₃	533	42,5	246,0	0,023
Селен	303	32,4	57,7	0,031

Примечание. $E_h^a = RT_g^2/a_2$; $E_h = \ln(1/f_g)RT_g$.

ственно и просто можно обосновать полученное ими уравнение в рамках концепции свободного объема с помощью уравнения Дулитла (3.44). Вводя долю свободного объема $f = V_f/V_0$, для $\ln a_\tau$ получаем соотношение

$$\ln a_\tau = B(1/f - 1/f_g), \quad (3.63)$$

где f_g — значение f при температуре стеклования T_g . Ферри и др. [194] предложили вблизи T_g линейную аппроксимацию

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g), \quad (3.64)$$

где α_f — коэффициент теплового расширения свободного объема, равный разности коэффициентов теплового расширения выше и ниже температуры стеклования (см. гл. 2):

$$\alpha_f = \Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_g). \quad (3.65)$$

Коэффициент теплового расширения стекла α_g ниже T_g определяется так же, как и для кристаллов, ангармоничностью тепловых колебаний частиц, а коэффициент теплового расширения стеклообразующего расплава α_l выше T_g характеризуется наряду с расширением структуры твердого тела (α_g) еще появлением свободного объема (α_f), поэтому α_l равен сумме: $\alpha_l = \alpha_g + \alpha_f$, откуда следует равенство (3.65). Подстановка (3.64) в (3.63) приводит к соотношению

$$\ln a_\tau = -\left(\frac{B}{f_g}\right) \frac{T - T_g}{T - T_g + (f_g/\alpha_f)}, \quad (3.66)$$

которое идентично уравнению ВЛФ. Такое же уравнение было выведено Бюхе [189] при рассмотрении флуктуаций в локальном

Т а б л и ц а 3.4

по ним параметры теории свободного объема (использованы данные ла [200])

$\alpha_f \cdot 10^4$	$\Delta\alpha \cdot 10^4$	U_a	E_h	E_h^a	T_0 , К	$K_0 = T_0/T_g$	$c = a_2/a_1$
1/град		ккал/моль					
$1,1 \pm 0,5$	1,00	18,0	5,28	4,13	481,0	0,63	8,7
$1,3 \pm 0,2$	0,84	15,5	5,35	4,78	528,0	0,67	8,7
$0,9 \pm 0,6$	0,90	23,5	6,01	4,34	513,0	0,62	8,7
$1,0 \pm 0,1$	1,60	20,5	5,69	4,43	509,0	0,64	7,9
$1,0 \pm 0,2$	1,50	19,3	5,62	4,50	514,0	0,65	8,1
$0,96 \pm 0,01$	5,50	20,9	4,00	2,31	287,0	0,54	5,8
$5,4 \pm 1$	2,70	3,7	2,11	3,18	245,3	0,81	1,8

свободном объеме и минимального локального свободного объема f_c , необходимого для перемещения группы из n полимерных сегментов. В этом случае эмпирическая константа B заменяется величиной nf_c , причем, по оценкам Бюхе, $n = 5$ и $f_c = 0,2$, откуда $B = nf_c \approx 1$. Поэтому Ферри и др. [195], ссылаясь на оценку Бюхе и данные Дулитла [186—188], полагают в дальнейшем $B \approx 1$. С этих позиций постоянные уравнения ВЛФ приобретают следующий физический смысл:

$$a_1 \approx 1/f_g; \quad (3.67)$$

$$a_2 = f_g/\alpha_f. \quad (3.68)$$

Эти соотношения позволяют по экспериментальным данным a_1 и a_2 рассчитывать долю свободного объема $f_g = 1/a_1$ и коэффициент теплового расширения свободного объема $\alpha_f = 1/a_1 a_2$.

Для большинства стеклующихся систем (см. табл. 3.3—3.5) доля свободного объема f_g практически постоянна: $f_g \approx 0,02 \div 0,03$.

«Универсальное» значение f_g , по Ферри [195], для органических полимеров, например, составляет $f_g \approx 0,025$, что согласуется с приведенной выше оценкой (3.60), вытекающей непосредственно из уравнения Дулитла. Отметим, что определение f_g по методу Ферри не требует знания абсолютного значения свободного объема. Ферри [195] считает, что использованный им свободный объем сходен с флуктуационным свободным объемом (2.54), определенным Бонди [82]. Этот вывод следует также из значения $f_g \approx 0,03$, которое согласуется с оценками флуктуационного свободного объема, полученными из других исходных посылок. На-

Параметры уравнения ВЛФ для

Стекло	T_g , К	$\lg \eta(T_g)$ Π	α_1	α_2 , град	f_g
Многокомпонентное					
БФ-12	759	13,2	34	196	0,032
БК-9	851	13,7	32	192	0,031
ЗС-5	829	13,7	32	196	0,031
К-2	844	13,4	32	216	0,031
СО-49-1	838	13,0	31	223	0,032
ТК-2	887	13,0	31	199	0,032
Натриево-силикатное Na_2O , мол. %:					
19,0	746	13,8	38	317	0,026
26,1	721	13,9	39	339	0,026
32,9	704	13,5	36	275	0,028
36,2	694	13,4	34	246	0,029
44,8	667	16,5	44	211	0,023

Примечание. $E_h = RT_g^2/a_2$; $E_h = \ln(1/f_g) RT_g$.

пример, расчет f_g с помощью формулы (2.64)

$$\Delta \alpha T_g = f_g \ln(1/f_g) \quad (3.69)$$

приводит [198] к значению $f_g \approx 0,03$.

Таким образом, можно предположить, что в уравнении Дулитла свободный объем V_f имеет смысл флуктуационного свободного объема. При рассмотрении вязкого течения стекол многие авторы обычно считают, что частица перемещается по всему пустому объему ячеек. Такой подход, вероятно, справедлив лишь для простых одноатомных неассоциированных жидкостей и расплавов металлов. У неорганических стекол и других стеклообразующих расплавов, где имеются ковалентные, водородные и иные направленные связи, кинетические единицы «связаны» и им доступна лишь небольшая флуктуационная часть пустого (геометрического) объема ячеек [199]. В этом случае при определении свободного объема следует из объема системы исключить не собственный объем частиц V_d , а объем вещества $V_c > V_d$, включающий его естественные пустоты, которые никакой роли не играют в перемещении частиц при вязком течении. По-видимому, этим объясняется тот факт, что объемная доля флуктуационного свободного объема стеклюющихся систем f_g , определенная по данным вязкости, составляет всего 2—3%.

В выводах уравнения Дулитла (см. § 3.5), как правило, под V_f понимают геометрический свободный объем [190] или свободный объем теплового расширения [79]. Легко убедиться, что замена геометрического свободного объема V_f флуктуационным

Таблица 3.5

силикатных стекол [199]

$\alpha_f \cdot 10^4$	$\Delta\alpha \cdot 10^4$	$\alpha_f T_g$	E_h^a	E_h	U_a	T_0, K	$K_0 = T_0/T_g$
1/град			ккал/моль				
1,61	—	0,12	5,9	5,2	12,1	563	0,74
1,59	—	0,13	7,5	6,0	12,3	659	0,77
1,56	—	0,13	7,0	5,7	12,5	633	0,76
1,43	—	0,12	6,6	5,9	13,8	628	0,74
1,42	—	0,12	6,3	5,8	13,8	615	0,73
1,60	—	0,14	7,9	6,1	12,3	688	0,77
0,83	—	0,062	3,5	5,4	24,0	429	0,57
0,76	—	0,056	3,1	5,3	26,4	382	0,53
1,03	0,86	0,072	3,6	5,0	19,8	429	0,61
1,18	1,09	0,083	4,0	4,9	16,7	448	0,65
1,08	1,39	0,072	4,2	5,0	18,6	456	0,68

V_f не вносит существенных изменений в вывод уравнения Дулитла. Действительно, при различных перестановках частиц флуктуационный свободный объем при данной температуре сохраняется фактически в той же мере, что и геометрический свободный объем, поскольку объем естественных пустот системы, входящий в «занятый» или недоступный объем V_c и не участвующий в перемещении частиц, сохраняется при данной T так же, как и собственный объем молекул V_d . Вообще говоря, вывод уравнения Дулитла не зависит от способа определения свободного объема. В окончательных уравнениях (3.50) и (3.52), полученных теоретически, с равным успехом можно понимать под V_f любой из трех видов свободного объема. Однако приведенные выше аргументы и численные значения $f_g \approx 0,03$ свидетельствуют о том, что V_f в уравнении Дулитла имеет смысл флуктуационного свободного объема, по крайней мере для стеклообразующих расплавов.

Как видно из табл. 3.3—3.5, в отличие от $f_g = 1/a_1$ коэффициент теплового расширения свободного объема $\alpha_f = 1/a_1 a_2$ заметно меняется при переходе от одних веществ к другим, однако он согласуется с «избыточным» коэффициентом объемного расширения жидкости $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$, определяемым непосредственно из температурной зависимости объема системы выше и ниже T_g . Особенно хорошее совпадение значений α_f и $\Delta\alpha$ наблюдается у органических полимеров и стекол с сетчатой структурой. В частности, у трибутирата целлюлозы в диметилфталате (21%) значение $\alpha_f = 1/a_1 a_2$ равно $4,8 \cdot 10^{-4}$ 1/град, что практически сов-

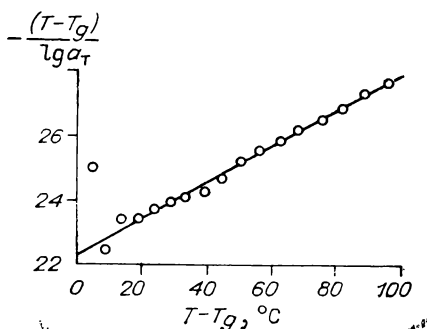


Рис. 3.10. Температурная зависимость вязкости силикатного стекла в координатах, соответствующих уравнению Вильямса — Ландела — Ферри (3.61). По Бестулу [200].

падает с $\Delta\alpha = 5 \cdot 10^{-4}$ 1/град. У многокомпонентных силикатных стекол $\alpha_f = (0,9 \div 1,3) \cdot 10^{-4}$ 1/град и $\Delta\alpha = (0,8 \div 1,5) \cdot 10^{-4}$ 1/град. Результат $\alpha_f \approx \Delta\alpha$ является

убедительным доказательством интерпретации уравнения ВЛФ в рамках концепции свободного объема.

Уравнение ВЛФ используется главным образом в физике полимеров [20—22]. Применению этого уравнения к неорганическим стеклам и другим аморфным веществам посвящены работы Бестула [200], Сандитова и др. [199, 201]. Для определения a_1 и a_2 из экспериментальных данных уравнение ВЛФ удобно представить в виде [199—201]

$$-\frac{T - T_g}{\ln a_T} = \frac{1}{a_1} (T - T_g) + \frac{a_2}{a_1} \quad (3.70)$$

и построить графики зависимости $-(T - T_g)/\ln a_T$ от $(T - T_g)$. На рис. 3.10 показан один из таких графиков, заимствованный из статьи Бестула [200]. Как видно, в интервале $(T_g, T_g + 100^\circ\text{C})$ указанная зависимость выражается прямой линией для данного силикатного стекла. По наклону прямой и отрезку, отсекаемому на оси координат, определяются a_1 и a_2 . В табл. 3.4 приведены данные Бестула. Сандитов и др. [201] построили аналогичные прямые для 10 различных стеклующихся жидкостей по данным о температурной зависимости вязкости и удельного сопротивления в интервале $(T_g, T_g + 100^\circ\text{C})$ и для них получили значение f_g , равное около 0,03.

Ферри [195] приводит примеры, когда границы применимости уравнения ВЛФ значительно шире указанного интервала температуры в зависимости от природы аморфных веществ. Поскольку

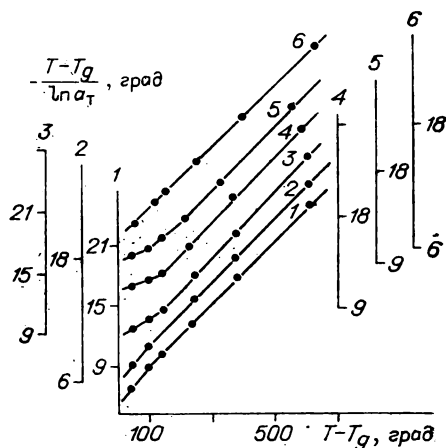


Рис. 3.11. Температурная зависимость вязкости многокомпонентных стекол в координатах, соответствующих уравнению ВЛФ (3.61). Используются данные Исаевой [202]. 1 — ЗСЭ (Na); 2 — К-2; 3 — СО-49-1; 4 — БК-6; 5 — ТК-2; 6 — БФ-6 [199].

уравнение ВЛФ фактически эквивалентно [194, 197] уравнению Фогеля — Фульчера — Таммана (3.13), а последнее применительно к силикатным стеклам справедливо в широком интервале температур, можно ожидать, что и уравнение ВЛФ для них будет «работать» также при температурах, значительно превышающих T_g .

Сандитов и Цыдыпов [199] показали, что для ряда силикатных стекол (рис. 3.11) зависимость $-(T - T_g)/\ln a_T$ от $(T - T_g)$ является линейной в широком интервале температур (T_g , $T_g + 600^\circ\text{C}$). Полученные из этих графиков значения a_1 и a_2 согласуются с данными Бестула [200]. Для вязкости многокомпонентных силикатных стекол были использованы данные Исаевой [202], а для натриевосиликатных стекол — данные справочника Мазурина и др. [117].

У неорганических стекол величина $a_2 \approx 100-300$ град заметно (2—4 раза) превышает значение $a_2 \approx 50$ град для органических стекол (см. табл. 3.3—3.5), значение коэффициента a_1 у них примерно одинаково и постоянно. Как и следовало ожидать, скачок коэффициента теплового расширения при температуре стеклования $\Delta\alpha = \alpha_f$ у неорганических стекол примерно в 2—4 раза меньше, чем у органических полимеров (см. табл. 3.3 и 3.4). Ферри [195] отмечает, что малые значения α_f в некоторых случаях появляются в таких полимерах, вязкоупругие свойства которых при сдвиге обнаруживают легкоразличимые вклады от движения основных цепей и от движения боковых групп, и α_f отражает только вклад движений основных цепей. По-видимому, нечто аналогичное имеет место и для неорганических стекол. Величина $\alpha_f = 1/a_1 a_2$ примерно так же, как и $\Delta\alpha$, убывает с ростом содержания SiO_2 в натриево-силикатном стекле.

Надо отметить, что постоянство доли флуктуационного свободного объема при температуре стеклования $f_g \approx \text{const}$ у стекол различной химической природы является лишь первым приближением. Значение f_g у натриево-силикатных стекол, например, меняется (хотя и незначительно) в зависимости от содержания окиси натрия (см. табл. 3.5). Доля флуктуационного свободного объема зависит от степени жесткости сетки стекла (см. гл. 4). По-видимому, f_g представляет собой долю минимального свободного объема, которая необходима для элементарных актов перемещения частиц. При этом чем выше молекулярная подвижность (гибкость цепи или сетки) данного вещества, тем меньше должен быть свободный объем f_g для перегруппировки кинетических единиц [201, 203]. Наоборот, чем жестче сетка расплава стекла, тем больше доля замороженного при температуре стеклования флуктуационного свободного объема f_g .

Интерпретации уравнения ВЛФ и постоянных a_1 и a_2 с различных точек зрения посвящено много работ [189, 194, 196, 197, 204—209]. Некоторые из них рассматриваются в следующих главах.

3.7. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФЛУКТУАЦИОННОГО СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И ВЯЗКОСТИ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

Основная задача теорий вязкости, основанных на концепции свободного объема, сводится к установлению и выяснению причин температурной зависимости свободного объема $V_f(T)$, контролирующей изменение вязкости в уравнении Дулитла (3.44), которое можно переписать в виде

$$\eta = A \exp(B/f). \quad (3.71)$$

При использовании линейной аппроксимации $f(T)$ вблизи T_g соотношение Дулитла переходит в уравнение ВЛФ.

Из приведенного выше анализа уравнений Дулитла и ВЛФ следует, что под f в (3.71) надо понимать долю флуктуационного свободного объема. Поэтому естественно воспользоваться [197, 204] температурной зависимостью (2.73) равновесной концентрации квазирешеточных микропустот N_h/N , которая фактически равна доле флуктуационного свободного объема $f = V_f/V_0 = N_h v_h / N v_0$:

$$f = \frac{v_h}{v_0} \left[\exp\left(\frac{E_h + v_h p}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (3.72)$$

где N и N_h — число частиц и микропустот; v_h — объем микропустоты, примерно равный объему частицы $v_h \approx v_0$; E_h — энергия образования микропустоты при $p = 0$, совершаемая против внутреннего давления: $E_h = p_{im} v_h$ (см. гл. 2).

Покажем, что расчет доли свободного объема $f = f_g$ при $T = T_g$ с помощью формулы (3.72) совпадает с оценкой f_g по уравнению Дулитла, а также получим из этой формулы линейную зависимость (3.64).

Поскольку нас интересует лишь температурная зависимость $f(T)$, ради упрощения положим здесь $p = 0$ или $E_h \gg v_h p$ и учтем, что $v_h \approx v_0$. Легко убедиться, что формула (3.72) для $(f - f_g)$ дает выражение

$$f - f_g = \left[f_g \exp\left(\frac{E_h}{k} \cdot \frac{T - T_g}{T T_g}\right) - 1 \right] / [1 - \exp(-E_h/kT)]. \quad (3.73)$$

В окрестности температуры стеклования можно принять $T T_g \simeq T_g^2$, $(T - T_g)/T T_g \ll 1$, $\exp(-E_h/kT) \simeq f_g$ и

$$\exp\left(\frac{E_h}{k} \cdot \frac{T - T_g}{T T_g}\right) \simeq 1 + \frac{E_h}{k T_g^2} (T - T_g).$$

С учетом этих приближений из (3.73) получаем соотношение для доли свободного объема

$$f = f_g + \frac{E_h}{k T_g^2} \left(\frac{f_g}{1 - f_g} \right) (T - T_g), \quad (3.74)$$

которое совпадает с зависимостью Ферри (3.64), если коэффициент теплового расширения свободного объема

$$\alpha_f = (E_h/kT_g^2) [f_g/(1 - f_g)]. \quad (3.75)$$

Действительно, последнюю формулу для α_f нетрудно вывести непосредственно из уравнения (3.72) прямым дифференцированием $f(T)$ по температуре при $p = \text{const}$: $\alpha_f = (df/dT)_{T=T_g}$.

Полагая $\alpha_f = \Delta\alpha$ и $E_h/kT_g \simeq \ln(1/f_g)$, соотношение (3.75) можно переписать в виде

$$\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)/(1 - f_g), \quad (3.76)$$

что дает возможность по экспериментальным данным $\Delta\alpha T_g$ оценить долю свободного объема f_g при температуре стеклования. Учитывая $f_g \ll 1$, формулу (3.76) обычно записывают в виде $\Delta\alpha T_g \simeq f_g \ln(1/f_g)$. Оценка по этой формуле для большинства стеклующихся систем (см. гл. 4) приводит в среднем к следующему результату:

$$f_g \text{ (по данным о } \Delta\alpha T_g) \simeq 0,02 \div 0,04. \quad (3.77)$$

С другой стороны, значение f_g , определенное независимо по данным о вязкости (3.60), совпадает с полученной оценкой и слабо зависит от природы стекол:

$$f_g = 1/\ln \frac{\eta(T_g)}{A} \simeq 0,02 \div 0,04. \quad (3.78)$$

Следовательно, есть основание предположить, что в уравнении Дулитла (3.71) доля свободного объема f определяется соотношением (3.72), и записать следующее соотношение для температурной зависимости вязкости [204, 207]:

$$\eta = A \exp \left\{ \frac{BV_0}{V_h} \left[\exp \left(\frac{E_h + v_h p}{kT} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (3.79)$$

При сравнительно низких температурах ($E_h > kT$) единиц в квадратных скобках в этом выражении можно пренебречь и переписать его в виде

$$\eta = A \exp \left[\frac{BV_0}{V_h} \exp \left(\frac{E_h}{kT} + \frac{v_h}{kT} p \right) \right]. \quad (3.80)$$

Сравнивая последнее уравнение с обычной формулой $\eta = \eta_0 \exp(U/kT)$, для эффективной энергии активации $U(T)$ получаем следующую температурную зависимость:

$$U(T, p) = kT \left(\frac{BV_0}{V_h} \right) \exp \left(\frac{E_h}{kT} + \frac{v_h}{kT} p \right). \quad (3.81)$$

Соотношения (3.80) и (3.81) идентичны уравнениям Шишкина (3.17) и (3.18), если эмпирические постоянные b , b_1 и b_2

трактовать следующим образом:

$$b = BV_0/V_h; \quad b_1 = E_h/k; \quad b_2 = v_h/kT. \quad (3.82)$$

При $p=0$ формула (3.80) совпадает с уравнением Уотертона (3.14) при

$$a = b_1 = E_h/k. \quad (3.83)$$

По формулам (3.82) и (3.83) на основе данных [197, 204] об эмпирических постоянных уравнений Шишкина (3.17) и Уотертона (3.14) можно рассчитать величины v_h и E_h . Как и следовало ожидать, объем «дырок» оказывается порядка атомных размеров $v_h = 2 \div 8 \text{ \AA}^3$. Энергия образования микропустоты для низкомолекулярных жидкостей и каучуков $E_h \simeq 1-2$ ккал/моль, а для неорганических стекол и фенолформальдегидной смолы $E_h \simeq 3 \div 4$ ккал/моль. Обращает на себя внимание близость этих значений E_h к активационному барьеру заторможенного внутреннего вращения групп атомов (например, групп CH_3) вокруг валентных связей типа $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{C}$. Известно (см. гл. 1), что для большинства органических и кремнийорганических соединений величина потенциального барьера вращения составляет около 1—4 ккал/моль. Поэтому мы предполагали [197, 204, 210], что процессы образования и миграции флуктуационных микропустот обусловлены преодолением подобных барьеров колебательно-вращательных перемещений кинетических единиц в стеклообразующих системах. Понятие микропустот в неорганических стеклах подробно обсуждается в следующих параграфах (см. также гл. 2).

Покажем, что значения E_h , рассчитанные по данным об эмпирических постоянных уравнений Вильямса — Ландела — Ферри (ВЛФ) и Фогеля — Фульчера — Таммана (ФФТ) для органических и неорганических стекол, совпадают с приведенными выше результатами. Для этого необходимо установить связь между параметрами этих уравнений и уравнения Шишкина.

Как отмечалось в § 3.6, уравнение ФФТ (3.13) фактически эквивалентно уравнению ВЛФ (3.61), так как из первого можно вывести второе. Коэффициенты этих уравнений связаны между собой следующим образом [196, 197]:

$$T_0 = T_g - a_2; \quad (3.84)$$

$$B = a_1 a_2. \quad (3.85)$$

С другой стороны, уравнение ВЛФ можно вывести из уравнения Шишкина (3.17). Действительно, для $\ln(\eta/\eta_g)$ последнее дает выражение

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = b e^{b_1/T_g} \left(e^{-b_1 \frac{T-T_g}{TT_g}} - 1 \right). \quad (3.86)$$

Если вблизи T_g обозначить $b \frac{T - T_g}{TT_g} = x$ и при $x \ll 1$ положить $e^x \simeq 1 + x + x/2$, $1 + \frac{x}{2} \simeq \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{-1}$, $TT_g = T_g^2$, то соотношение (3.86) принимает вид, аналогичный уравнению ВЛФ [197]:

$$\ln a_T = \left(-2be^{-b_1/T_g}\right) \frac{T - T_g}{T - T_g + (2T_g^2/b_1)}. \quad (3.87)$$

Более детальный анализ показывает, что между коэффициентами уравнений Шишкина и ВЛФ существует следующая приближенная связь [197]:

$$a_1 \simeq b \exp(b_1/T_g); \quad (3.88)$$

$$a_2 \simeq T_g^2/b_1. \quad (3.89)$$

Поэтому, принимая во внимание $b_1 = E_h/k$, с помощью формулы (3.89) по данным о T_g и a_2 можно рассчитать энергию образования микропустоты

$$E_h \simeq (kT_g/a_2)T_g, \quad (3.90)$$

а также по формулам (3.84) и (3.85) вычислить на основе данных об a_1 и a_2 параметры уравнения ФФТ. Подставив $a_2 = T_g - T_0$ из соотношения (3.84) в (3.90), получим выражение $E_h = kT_g^2/(T_g - T_0)$, которое дает возможность оценить E_h по данным о параметре T_0 и T_g . Расчет энергии образования микропустоты по этим формулам (см. табл. 3.3—3.5) для неорганических стекол дает значения $E_h \simeq 3-5$ ккал/моль, которые согласуются с приведенными выше результатами.

Энергию образования микропустоты E_h можно определить на основе формулы (3.72) по данным о f_g и T_g . Для этого, пренебрегая единицей в квадратных скобках и полагая $p = 0$ и $v_h \simeq v_0$, перепишем уравнение (3.72) при $T = T_g$ в виде $f_g \simeq \exp(-E_h/kT_g)$, откуда энергия образования микропустоты

$$E_h = \ln(1/f_g)RT_g. \quad (3.91)$$

Поскольку приближенно $f_g \simeq \text{const}$, энергия E_h определяется главным образом температурой стеклования $E_h \sim T_g$. В табл. 3.3—3.5 приведены значения E_h , рассчитанные по этой формуле. Как видно, они по порядку величины согласуются с результатами расчета E_h по формуле (3.90). По-видимому, надо отдать предпочтение формуле (3.91), так как соотношение (3.90) основано на приближенной взаимосвязи (3.89) между коэффициентами уравнений Шишкина и Вильямса — Ландела — Ферри:

$$a_2 = T_g^2/b_1 = RT_g^2/E_h. \quad (3.92)$$

В табл. 3.3—3.5 приведены также значения энергии активации в уравнении ФФТ

$$U_a = RB, \quad (3.93)$$

Таблица 3.6

Доля флуктуационного свободного объема n -алканов, рассчитанная по данным о параметрах B и T_0 уравнения ФФТ [84]

Число атомов углерода в цепи	$T_g, \text{ К}$	$T_g - T_0, \text{ град}$	$f_g = (T_g - T_0)/B$	Число атомов углерода в цепи	$T_g, \text{ К}$	$T_g - T_0, \text{ град}$	$f_g = (T_g - T_0)/B$
1	47	1,9	0,0272	16	115	23,7	0,0267
3	36	7,9	0,0270	18	121	24,7	0,0267
7	84	12,6	0,0270	20	128	25,4	0,0268
9	97	15,6	0,0269	28	118	32,3	0,0268
10	97	17,6	0,0269	36	138	31,9	0,0270
12	105	20,0	0,0268	64	167	33,0	0,0275
14	110	22,1	0,0268				

соответствующей высоким температурам $T \rightarrow \infty$, поскольку уравнение ФФТ выводится из обычной экспоненциальной зависимости $\eta = \eta_0 \exp(U/kT)$, если допустить температурную зависимость энергии активации [196, 197]

$$U = U_a / (1 - T_0/T). \quad (3.94)$$

Если уравнение ФФТ трактовать в рамках концепции свободного объема, то при $a_1 = 1/f_g$ и $a_2 = f_g/\alpha_f$ параметры T_0 и B , согласно (3.84) и (3.85), имеют следующий смысл:

$$T_0 = T_g - f_g/\alpha_f; \quad B = 1/\alpha_f, \quad (3.95)$$

откуда долю флуктуационного свободного объема f_g и α_f можно рассчитать по данным о параметрах уравнения ФФТ:

$$f_g = (T_g - T_0)/B; \quad (3.96)$$

$$\alpha_f = 1/B. \quad (3.97)$$

Значения $\alpha_f = 1/B$ для силикатных стекол совпадают с данными, полученными по формуле $\alpha_f = 1/a_1 a_2$; для этих стекол также хорошо согласуются между собой результаты расчетов U_a по формулам $U_a = RB$ и $U_a = R a_1 a_2$. Для листового стекла, например, параметры формулы (3.96) $B = 12\,000 \text{ К}$, $T_0 = 407 \text{ К}$ и $T_g = 800 \text{ К}$, откуда $f_g = (T_g - T_0)/B \simeq 0,03$, что совпадает с оценкой f_g по формуле $f_g = 1/a_1$.

Миллер [84] показал, что при изменении числа атомов углерода в цепи (n) и температуры стеклования в широких пределах ($n = 1 \div 64$, $T_g = 47 \div 167 \text{ К}$) доля флуктуационного свободного объема n -алканов, вычисленная по формуле (3.96), остается постоянной (табл. 3.6):

$$f_g = (T_g - T_0)/B \simeq 0,027. \quad (3.98)$$

Таким образом, использование температурной зависимости флуктуационного свободного объема (3.72) в уравнении Дулитла (3.44) приводит к вполне разумным результатам.

В заключение коротко рассмотрим другие подходы к температурной зависимости свободного объема в уравнении вязкости (3.44).

Гуцов [211] для температурной зависимости относительного свободного объема $f(T) = V_f/V_0$ предлагает следующее соотношение:

$$f(T)/f_m = \exp [3,5(1 - 1/x)],$$

где $x = T/T_m$ — относительная температура; T_m — температура плавления; $f_m = f(T_m)$. Далее, используя линейную аппроксимацию этой функции, Гуров уравнение Дулитла (3.44) записывает в виде

$$\eta = A \exp [(B/2f_m)/(x - 0,5)], \quad (3.99)$$

которое удовлетворительно описывает зависимость $\eta(T)$ в интервале температур $T_m \div 0,5T_m$. Из модели Гуцова [211—213] вытекает следующая связь между долей свободного объема $f(T)$ и конфигурационной энтропией жидкости ΔS :

$$\Delta S(T) = 3Rf(T), \quad (3.100)$$

где $\Delta S = S_{\text{жид}} - S_{\text{крис}}$. Подстановка этой зависимости в уравнение Дулитла позволяет установить связь между вязкостью жидкости и ее конфигурационной энтропией:

$$\eta = A \exp [3R\gamma/\Delta S(T)], \quad (3.101)$$

которая допускает более общую интерпретацию процесса вязкого течения жидкостей, чем использование свободного объема $f(T)$. Легко видеть, что уравнение Гуцова (3.99) фактически эквивалентно уравнению Фогеля — Фульчера — Таммана (3.13) при $T_0 = 0,5T_m$.

Заслуживает внимания подход Бурштейна [66, 75], который исходит из уравнения состояния (см. гл. 2):

$$V_f \simeq 3kT/(p + p_i), \quad (3.102)$$

где p_i — внутреннее молекулярное давление. Подстановка этой зависимости в уравнение Дулитла приводит к уравнению вязкости (при $B = 1$)

$$\eta = A \exp (U^*/kT); \quad (3.103)$$

$$U^* = E_0 + (1/3)v_0p, \quad (3.104)$$

где $E_0 = p_i v_0$. Далее, раскрывая зависимость $p_i(v)$ на основе соотношения Гугенгейма [75], Бурштейн находит

$$E_0 = 114\varepsilon v_0^*/v_c^*; \quad v^* = v/\sigma^3, \quad (3.105)$$

где ε и σ — параметры потенциала Леннарда — Джонса «6—12»; v_c — критический удельный объем. Отсюда Бурштейн приходит к выводу о том, что «потенциальный барьер» в уравнении вязкости (3.103) не имеет никакого отношения к энергетическим

флуктуациям, а определяется главным образом объемом частиц. Исходя из этих представлений, он объяснил ряд эмпирических закономерностей, наблюдаемых в простых жидкостях.

В обзорной работе [214] Бурштейн приводит убедительные доводы в пользу представления о решающей роли флуктуации упаковки частиц (энтропии) во многих молекулярно-кинетических процессах в конденсированных средах. В частности, он отмечает, что высвобождение пространства посредством агрегации вакансий важнее, нежели кумуляция энергии, которую все равно невозможно употребить для продвижения сквозь плотный заслон молекул. Равномерно распределяясь в первой координационной сфере, ближайшие соседи создают непреодолимый барьер, и только флуктуации их упаковки способны открыть бреши в этой стене.

Использованное нами соотношение (3.72), так же как и (3.102), является термодинамическим уравнением состояния. Поэтому эти выражения должны быть взаимосвязаны. Действительно, если экспоненту в уравнении (3.72) разложим в ряд и ограничимся первыми двумя членами разложения

$$\exp\left(\frac{E_h + v_h p}{kT}\right) \simeq 1 + \frac{E_h + v_h p}{kT}, \quad (3.106)$$

то получим выражение $f = (v_h/v_0)kT/(E_h + v_h p)$, которое после подстановки $f = v_i/v_0$ и $E_h = p_i v_h$ с точностью до численного множителя совпадает с уравнением (3.102), использованным Бурштейном. Надо отметить, что разложение (3.106) возможно при небольших давлениях и достаточно высоких температурах для жидкостей, характеризующихся небольшой энергией дыркообразования E_h , в частности для таких простых жидкостей, как спирты, у которых $E_h \simeq 1$ ккал/моль. Уравнение (3.102) было успешно использовано Бурштейном именно для простых жидкостей.

Заметим, что при выводе (3.102) и (3.72) существенную роль играет наличие единицы в квадратных скобках в (3.72), которой можно пренебречь лишь в случае (см. гл. 2), если $N \gg N_h$. Следовательно, надо полагать, что в простых жидкостях число микропустот N_h сравнимо с числом частиц N , т. е. для них условие $N \gg N_h$ неприемлемо. Не исключено, что этим объясняется тот факт, что уравнения Шишкина, Вильямса — Ландела — Ферри, которые, как показано выше, выводятся из (3.79) при условии $N \gg N_h$, неудовлетворительно описывают простые маловязкие жидкости ($10^{-3} \div 10^2$ П). Шишкин [144, 145] отмечает, что при малых вязкостях, в частности для изопропилового спирта, наблюдается отклонение от уравнения (3.17). Поэтому, на наш взгляд, неспособность уравнений Шишкина и ВЛФ описать вязкость ряда простых жидкостей дискредитирует не свободнообъемную теорию в целом, а лишь указывает на ограниченность используемых в них температурных зависимостей свободного объема.

3.8. ВАЛЕНТНО-КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Атомный механизм вязкого течения в неорганических стеклах описан в работах Дугласа [215, 216], Смита, Финлейсона, Ремде [178] и Мюллера [45, 133, 217]. Механизм вязкого течения неорганических стекол, основанный на активированном переключении мостиковых связей, т. е. на обмене местами мостиковых атомов, предложен впервые Мюллером [133].

Схема механизма вязкого течения силикатных стекол, по Мюллеру [45], показана на рис. 3.12. Установлению стационарной скорости относительного смещения слоев атомов предшествует, как отмечает Мюллер, период времени низкоактивационного растяжения сетки с изменением углов между локализованными связями. После достижения определенной деформации сетки наступает взаимодействие вращательно-колеблющихся кислородных перемычек, которое и приводит к переключению мостиковых связей $\text{Si}(2) - \text{O} - \text{Si}(2)$ и $\text{Si}(3) - \text{O} - \text{Si}(3)$. В свою очередь, переключение связей сопровождается образованием новой перемычки $\text{Si}(3) - \text{O} - \text{Si}(2)$ и радикалов $\text{Si}(2) - \text{O} -$, $-\text{Si}(3)$. Последние уже легко взаимодействуют с соседними перемычками, развивая переключения мостиковых связей в разные стороны.

На основе такой валентной модели вязкого течения стекла Мюллер [133] вывел следующее уравнение:

$$\eta = (nkT\Delta y/vr_0^2) \exp(E_\eta^*/RT), \quad (3.107)$$

где ν — частота валентных колебаний; E_η^* — свободная энергия активации вязкого течения; n — число ковалентных мостиковых связей, приходящихся на единицу площади сечения стекла (плотность упаковки валентных связей); r_0 — расстояние между соседними атомными слоями, причем $r_0 \simeq \Delta y$.

Свободная энергия активации E_η^* вычисляется из уравнения вязкости [217]

$$E_\eta^* = 2,3RT (\lg \eta - \lg A). \quad (3.108)$$

Здесь величина $\lg A$ может быть найдена экстраполяцией прямолинейной части зависимости

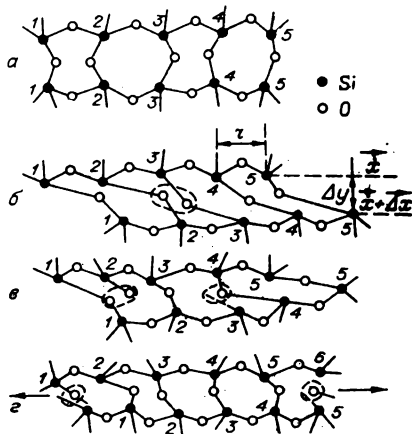


Рис. 3.12. Валентная модель вязкого течения силикатного стекла по Мюллеру [45].

$\alpha - \beta$ — стадии переключения мостиковых связей.

$\lg \eta - 1/T$ в область высоких температур (в жидком состоянии) до пересечения с осью, где $1/T = 0$; можно также вычислить ее по формуле $\lg A = \lg (nkT\Delta y/vr_0^2)$. В интервале 700—1700 К у силикатных стекол энергия активации лежит в пределах $23 \leq E_\eta^* \leq 45$ ккал/моль; она значительно меньше энергии разрыва валентных связей кремний — кислород. Поэтому более вероятен обмен связями с кислородом у двух близлежащих атомов кремния, нежели разрыв валентных связей.

В расчетах вязкости Мюллер принимает во внимание лишь связи Si—O в силикатных стеклах. Славянский [172] приходит к выводу, что надо учитывать и другие связи, так как свободная энергия активации зависит и от связей Me—O.

Идея Мюллера о решающей роли переключения мостиковых связей в вязком течении стекол получила дальнейшее развитие в работах Немилова [125, 153—156, 169], которые излагаются ниже.

Выражение предэкспоненциального множителя в уравнении Френкеля $\eta_0 = 6kT\tau_0/r_0^3$ можно упростить [159], используя подстановку $\tau_0 = 1/\nu_0 = h/kT$ и с точностью до численного коэффициента привести к виду, аналогичному в уравнении Эйринга (3.24): $\eta_0 = \xi h/r_0^3 = \xi Nh/V_0$, где $V_0 = Nr_0^3$ — молярный или атомный объем; ξ — численный коэффициент, примерно равный 1. К такому же виду приводится [159] предэкспоненциальный множитель в уравнении Мюллера (3.107). Таким образом, согласно Немилову [159], независимо от выбранной модели предэкспоненциальный множитель в уравнении вязкого течения определяется молекулярным или атомным объемом, а наиболее общим выражением для коэффициента вязкости является уравнение Эйринга (3.24).

Согласно Дашмену [169, 218], частота релаксации ν определена формулой

$$\nu = \frac{E_\eta^*}{Nh} \exp\left(-\frac{E_\eta^*}{RT}\right) \quad (3.109)$$

и связана с коэффициентом вязкости известным соотношением Максвелла

$$G = \nu\eta, \quad (3.110)$$

где G — модуль сдвига. Немилов [159, 169], комбинируя уравнения Эйринга (3.24), Дашмена (3.109) и Максвелла (3.110), получил простое выражение

$$GV_\eta^* = E_\eta^*, \quad (3.111)$$

которое дает возможность оценить молярный или атомный объем частиц V_η^* , преодолевающих потенциальный барьер E_η^* . Оказалось, что свободная энергия активации E_η^* вязкого течения (3.108) при переходе от размягченного состояния стекла к твердому

($\eta \geq 10^{13}$ П) становится близкой к энергии разрыва единичных мостиковых связей (Si—O, O—Ge, Se—As, Se—Ge) или к энергии когезии, определенной по теплоте сублимации. Активационный объем $V_{\eta}^* = E_{\eta}^*/G$ при этих же условиях соответствует объему мостиковых атомов (—O—, —S—, —Se—, —F—) в твердых стеклах. Например, у многокомпонентных силикатных стекол $V_{\eta}^* = 10,1 \pm 0,5$ см³/г-ат, что примерно совпадает с объемом иона кислорода, связанного с кремнием в мостике Si—O—Si. Этот результат подтверждает основную идею Мюллера об определяющей роли мостиковых связей в процессе вязкого течения стекол.

Надо отметить, что постоянство объема V_{η}^* для силикатных стекол является приближенным: значение V_{η}^* у многокомпонентных силикатных стекол меняется в пределах $8,7 \div 11,5$ см³/моль, у кварцевого стекла $V_{\eta}^* \simeq 12,7$ см³/моль. Кроме того, активационный объем вязкого течения щелочно-силикатных стекол зависит от природы ионов щелочных металлов [120, 219]. Он растет с увеличением порядкового номера щелочных металлов в ряду Li—Na—K: для литиево-, натриево- и калиево-силикатного стекла величина V_{η}^* равна соответственно 7,5; 11 и 13 см³/моль. Сандитов и Дамдинов [120] показали, что величина V_{η}^* зависит также от концентрации ионов щелочных металлов в щелочно-силикатных стеклах, причем эта зависимость наиболее четко выражена у стекол с крупными ионами, например у калиево-силикатных стекол (см. § 3.11).

Ми [63] и Грюнайзеном [64] была установлена связь между модулем объемного сжатия K , атомным объемом V и энергией взаимодействия частиц U :

$$K = (mn/9)(U/V), \quad (3.112)$$

где m и n — параметры уравнения Ми $U = -A r^{-m} + B r^{-n}$.

Немилов [109] показал, что в ряде случаев имеет физический смысл отождествление E_{η}^* и энергии химического взаимодействия. При известной связи модулей K и G

$$K = G(2/3)[(1 + \mu)/(1 - 2\mu)] \quad (3.113)$$

из соотношений (3.113) и (3.112) следует выражение для коэффициента Пуассона μ :

$$\mu = (1/2)[(mn - 6)/(mn + 3)], \quad (3.114)$$

которое находится в согласии с экспериментальными данными [109]. Например, для SiO₂ $m = 1$, $n = 12$, $\mu_{\text{расч}} \simeq 0,2$, $\mu_{\text{эксп}} \simeq 0,2$.

Таким образом, имеется основание для записи (3.114) в более общей форме:

$$GV = \alpha U. \quad (3.115)$$

Установлено [109], что у большинства химических элементов, не

образующих стекол, это равенство выполняется с точностью $\pm 10\%$ при $\alpha = 1$. Для ряда веществ, в том числе стекол, с той же точностью оно выполняется при $\alpha = 1/2$. Б. Н. Очерин [220] анализировал соотношение Немилова в рамках упругой модели и для структур типа NaCl получил теоретическое значение $\alpha \cong \cong 1,72$. Беломестных и Сухушин [221] применили это соотношение к щелочно-галоидным солям и показали, что α зависит от типа катиона ($\alpha \cong 1,77 \div 1,99$).

Немилов [153] энтропию активации вязкого течения определяет как меру расхождения теоретического $A_T = Nh/V_\eta^*$ и экспериментального A_e значений предэкспоненциального множителя в уравнении вязкости

$$S_\eta^* = R (\ln A_T - \ln A_e). \quad (3.116)$$

Предполагается, что существуют некоторые неучтенные теорией факторы

$$w = \Pi w_i w_j; \quad w_i = f^i(T); \quad w_j = f^j(T), \quad (3.117)$$

связанные с реальным снижением коэффициента активности атомов по сравнению с единицей, принятой в формуле (3.108), и именно они приводят к изменению свободной энергии активации E_η^* . Величина w учитывается в предэкспоненте, так как для простоты принято, что w изменяет в итоге лишь долю частиц, способных к преодолению барьера.

В идеальном случае все частицы, имеющие энергию E_η^{*0} , преодолевают барьер и частота релаксации, обратно пропорциональная вязкости, определяется сомножителем, равным $\exp(-E_\eta^{*0}/RT)$. При нарушении идеальности процессов не все частицы, имеющие E_η^{*0} , преодолевают барьер, их доля определяется как $w \exp(-E_\eta^{*0}/RT)$. В итоге уравнение вязкости имеет вид

$$\eta = (Nh/Vw) \exp(E_\eta^{*0}/RT), \quad (3.118)$$

где $E_\eta^{*0} = \text{const.}$ Множитель w Немилов называет [153] коэффициентом кинетической активности (по аналогии с коэффициентом активности в термодинамике растворов). Энтропия активации S_η^* определяется величиной w и ее температурным коэффициентом

$$S_\eta^* = R \ln w + RT (\partial \ln w / \partial T). \quad (3.119)$$

Это уравнение позволяет понять как положительные, так и отрицательные значения энтропии активации вязкого течения, в частности огромное значение S_η^* в области стеклования, которое не может быть объяснено в рамках обычной теории переходного состояния. Величина w определяется структурой и энергетическими свойствами вещества, и ее физический смысл раскрывается соответственно спецификой каждого процесса.

Определение энтропии активации вязкого течения (3.116) эквивалентно определению S_{η}^* на основе общего термодинамического соотношения

$$S_{\eta}^* = -dE_{\eta}^*/dT. \quad (3.120)$$

Немиловым [222] установлено, что среднее значение энтропии активации вязкого течения в области стеклования (10^{13} — 10^9 П) зависит от координационного числа центрального атома структурного полиэдра и от степени локализации межатомного взаимодействия.

Адам и Гиббс [209], Филипович и Калинина [223] высказали идею разделения свободной энергии активации вязкого течения на две составляющие — энергию переключения связи и энергию, требующуюся для изменения взаимных ориентаций целых групп атомов. Было предложено рассчитывать флуктуационное приращение энтальпии таких комплексов по их теплоемкости. Немилов [155] показал, что для стекол различной природы приращение конфигурационной (термодинамической) энтропии в интервале $T_g - T_{\text{пл}}$ пропорционально средней энтропии активации в области температуры стеклования T_g , если приращение конфигурационной энтропии отнести к числу молей структурных звеньев (мостиковых атомов — в неорганических стеклах, структурных групп — в органических стеклах), содержащихся в моле вещества. Химические связи звеньев могут легко искажать валентные углы и приводить к беспорядку структуры. Эти данные позволяют детально сформулировать соотношения теории вязкого течения, которую Немилов [125] называет валентно-конфигурационной, так как она учитывает валентную структуру вещества и ее конфигурационные изменения при активации.

Для вывода уравнения вязкости с учетом указанных особенностей активации Немилов [125] обращается к соотношению (3.118), где не учтенный теорией Мюллера фактор активации w он трактует как вероятность обратимого конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей:

$$w = w_K = \exp[-E_{\eta K}^*(T)/NkT], \quad (3.121)$$

где $E_{\eta K}^*$ — потенциал конфигурационного изменения. Окончательным уравнением для вязкости, вытекающим из формул (3.118) и (3.121), является

$$\eta = \frac{Nh}{V_{\eta}^*} \exp \left[\frac{E_{\eta}^{*0} + E_{\eta K}^*(T)}{NkT} \right], \quad (3.122)$$

где E_{η}^{*0} — потенциал переключения мостиковых связей.

Таким образом, свободная энергия активации E_{η}^* в уравнении Эйринга (3.24) рассматривается как сумма двух членов:

$$E_{\eta}^*(T) = E_{\eta}^{*0} + E_{\eta K}^*(T). \quad (3.123)$$

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

$$w_1 = \exp(-\Delta\mu/kT). \quad (3.124)$$

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

$$w_k = w_1^z = \exp(-z\Delta\mu/kT).$$

Потенциал конфигурационного изменения структуры в некоторой локальной области, содержащей z звеньев, есть $E_{\eta k}^* = \Delta\mu zN = -zNkT \ln w_1$. Тогда $E_{\eta}^*(T) = E_{\eta}^{*0} + zN\Delta\mu$. Поскольку предполагается, что E_{η}^{*0} и z постоянны, то

$$S_{\eta}^* = -\frac{dE_{\eta}^*}{dT} = -\frac{dE_{\eta k}^*}{dT} = -zN \frac{d(\Delta\mu)}{dT} = zN\Delta s_k, \quad (3.125)$$

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

Если известно молярное приращение конфигурационной энтропии ΔS_k , то Δs_k находится как $\Delta s_k = \Delta S_k/\mathcal{P}N$, где \mathcal{P} — число соединительных структурных звеньев на молекулу. Аналогично из молярного приращения свободной энергии ΔG_k находится величина $\Delta\mu = \Delta G_k/\mathcal{P}N$. Соотношение z/\mathcal{P} имеет смысл числа молекул или структурных единиц, попадающих в область конфигурационного преобразования структуры.

Немилов подробно анализирует возможность применения уравнения Эйринга к описанию температурной зависимости вязкости, если $E_{\eta}^*(T)$ и ее температурный коэффициент определены соотношениями (3.123) и (3.125). Предполагается, что флуктуация конфигурационной энтропии и свободной энергии могут определять ход кривой вязкости и выше $T_{пл}$. С учетом возможности их расчета лишь ниже $T_{пл}$ для интервала $T - T_{пл}$ проверяется, соответствует ли теоретический ход вязкости эксперименту именно в области переохлаждения, если теоретическую кривую привязать к эксперименту лишь в одной точке — при $T_{пл}$. В этой точке должны быть известны значения $E_{\eta}^*(T_{пл})$ и $S_{\eta}^*(T_{пл}) = -dE_{\eta}^*/dT$. Иными словами, рассчитывается только часть флуктуационного приращения термодинамических функций при активации, остальное берется из эксперимента.

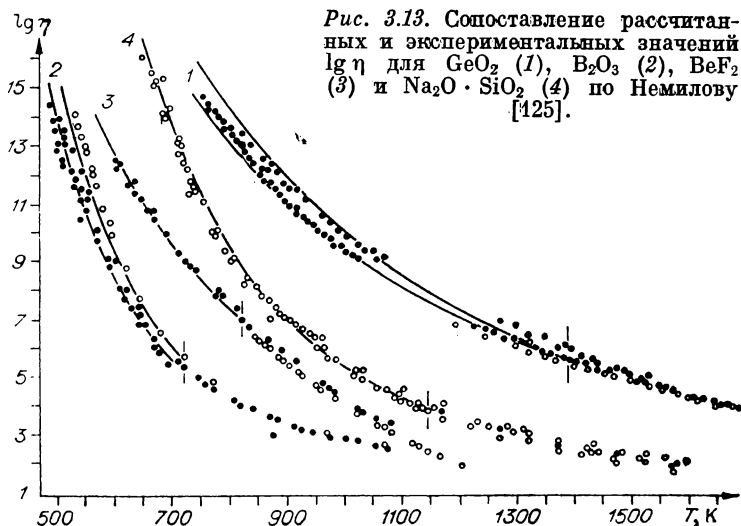


Рис. 3.13. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений $\lg \eta$ для GeO_2 (1), B_2O_3 (2), BeF_2 (3) и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (4) по Немилову [125].

Существо расчетов состоит в проверке определения приращения свободной энергии активации ниже $T_{\text{пл}}$ на основании конфигурационной составляющей молярной энтропии или теплоемкости $C_{p \text{ конф}}$ по уравнениям

$$E_{\eta}^*(T) - E_{\eta}^*(T_{\text{пл}}) = \int_T^{T_{\text{пл}}} \Delta S_{\eta}^*(T) dT = \frac{z}{\mathcal{P}} \int_T^{T_{\text{пл}}} \Delta S_{\text{к}} dT =$$

$$= \frac{z}{\mathcal{P}} \int_T^{T_{\text{пл}}} [S_{\text{конф}}(T_{\text{пл}}) - S_{\text{конф}}(T)] dT = \frac{z}{\mathcal{P}} \int_T^{T_{\text{пл}}} \left(\int_T^{T_{\text{пл}}} C_{p \text{ конф}} d \ln T \right) dT.$$

Таким образом, температурный прирост E_{η}^* ниже $T_{\text{пл}}$ целиком относится к приросту потенциала конфигурационного преобразования порядка в области из z структурных звеньев. Способ определения молекулярной конфигурационной теплоемкости жидкости $C_{p \text{ конф}}$ и конфигурационной энтропии $S_{\text{конф}}$ из экспериментальных данных теплоемкости детально разработан в работах Немилова [154, 156].

Окончательная расчетная формула вязкости выглядит следующим образом [125]:

$$\lg \eta = \lg A_0(T_{\text{пл}}) + \left[H_{\eta}^*(T_{\text{пл}}) + \right.$$

$$\left. + \frac{z}{\mathcal{P}} \int_T^{T_{\text{пл}}} \left(\int_T^{T_{\text{пл}}} C_{p \text{ конф}} d \ln T \right) dT \right] 4,57T,$$

где все энергетические величины относятся к молю. Здесь \mathcal{P} определяется из прямых структурных данных, а значение z для большинства веществ постоянно и составляет $z = 92,5$.

Для веществ самой разнообразной природы, от стеклообразного кремнезема ($T_g = 1460$ К) до одноатомных спиртов ($T_g = 100$ К), расчеты вязкости по приведенной формуле в интервале ее изменения до 15 порядков находятся в хорошем согласии с экспериментом [125]. В качестве примера представлен рис. 3.13, где рассчитанные и экспериментальные значения $\lg \eta$ для ряда стекол совпадают [125], что свидетельствует о справедливости основных положений валентно-конфигурационной теории вязкого течения.

3.9. ДИФФУЗИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ СТЕКОЛ

Филипович [179, 180] при построении диффузионной теории вязкости исходит из следующей модели (рис. 3.14), которую можно рассматривать как развитие модели вязкого течения, предложенной Смитом и др. [178]. Согласно Филиповичу, в стекле под влиянием флуктуаций энергии теплового движения возможен разрыв связи между соседними атомами (1 и 2, рис. 3.14) с образованием пары атомов с ненасыщенными вакантными связями. Эти атомы соседи притягивают к себе. Апатогичным образом может произойти разрыв соседней химической связи с образованием двух новых ненасыщенных связей, одна из которых насыщается, реагируя с возникшей ранее соседней ненасыщенной связью; происходит своего рода перескок через барьер — переключение связи (см. рис. 3.14).

Таким образом, ненасыщенные атомы, перемещаясь с атома на атом, удаляются друг от друга. Если к стеклу приложено сдвиговое напряжение, то переключение связи атома 1' на атом 2 в направлении силы f более вероятно, чем атома 1". В результате указанных выше перемещений разрывов сетки стекла все его атомы переместятся со своих мест, и участок стекла сдвинется в направлении силы f , т. е. в конечном счете будет иметь место вязкое течение стекла.

Путем указанного выше переключения связей может происходить не только перемещение ненасыщенной связи с атома на атом, но и диффузия самих атомов. Например, атом 2 (см. рис. 3.14) одной своей валентностью переместился от атома 1 к атому 1'. По аналогичному механизму может протекать и переключение других химических связей атома 2, которые не показаны на рис. 3.14, на другие соседние атомы. В конечном итоге может произойти полная смена соседних атомов, причем наиболее вероятно одновременное случайное переключение химических связей данного атома к новым соседям.

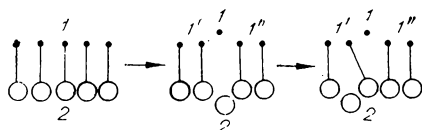


Рис. 3.14. Схема механизма вязкого течения стекол по Филипповичу [179].

Часть термодинамического потенциала Φ , которая обусловлена наличием и флуктуационным перемещением вакантных связей, записывается в виде [179]

$$\Phi = n\varphi - TS; \quad S = k \ln \frac{N!}{n!n!(N-2n)!}; \quad (3.126)$$

$$\varphi = \varepsilon - Ts + P_v,$$

где S — конфигурационная энтропия или энтропия перемешивания разорванных связей n по возможным для них местам N ; φ , ε , s , v — изменения термодинамического потенциала, энергии, энтропии и объема стекла, обусловленные разрывом связи и диффузионным перемещением по стеклу разорванных, ненасыщенных связей. В состоянии равновесия между актами разрыва и восстановления связей имеем

$$\delta\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial n} \delta n = 0; \quad \frac{\partial\Phi}{\partial n} = \varphi + n \frac{\partial\varphi}{\partial n} + 2kT \ln \frac{n}{N-2n}; \quad (3.127)$$

$$n = (N - 2n) \exp(-\varphi^*/kT); \quad \varphi^* = \varphi + n \frac{\partial\varphi}{\partial n},$$

где учтено, что $\varphi(n, T)$ может зависеть от $n(T)$.

Вероятность того, что какая-либо из n вакантных связей будет находиться в заданном месте из N возможных для нее мест (по вершинам тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ в случае кварцевого стекла SiO_2), равна n/N . На эту вакантную связь может переключиться любая из K соседних насыщенных связей. Обозначим через $\vec{\delta}$ вектор относительного смещения атомов при переключении. Вероятность переключения

$$W = \frac{\tau_0}{\tau} \exp\left(-\frac{\varphi_a - f \frac{\delta}{2} \cos \theta}{kT}\right); \quad (3.128)$$

$$\varphi_a = \varepsilon_a - Ts_a,$$

где τ — время жизни связи в неразорванном состоянии, когда рядом находится вакантная связь; τ_0 — время акта переключения связи ($\tau_0 \ll \tau$); ε_a — энергия активации этого процесса, рассматриваемого как перескок через барьер высотой ε_a и шириной δ ; s_a — приращение энтропии стекла в объеме флуктуации теплового движения, вызывающей переключение связи; f — величина

средней сдвиговой силы, действующей на атомы в условиях, когда происходит переключение связи на вакантную связь; $f(\delta/2) \cos \theta$ — работа этой силы на пути, равном половине ширины барьера δ , причем θ — угол между силой \vec{f} и смещением $\vec{\delta}$.

Для кварцевого стекла SiO_2 , исходя из этих представлений, В. Н. Филипович [179] получил окончательно следующее уравнение вязкости:

$$\eta = \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{kT\tau_0}{\delta^3} \right) \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{y^*}{2} + \varphi_a \right) \right]. \quad (3.129)$$

Уравнение [180] для стекол $x\text{R}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$ при небольших концентрациях ($x < 0,1$) окисла R_2O отличается от (3.129) дополнительным сомножителем в предэкспоненте, учитывающим x :

$$\eta = \frac{2}{3} \cdot \frac{kT\tau_0}{\delta^3} \sqrt{\frac{2(1-x)}{x}} \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\varphi_2 - \frac{\varphi_1}{2} + \varphi_a \right) \right], \quad (3.130)$$

где φ_1 и φ_2 — приращения термодинамического потенциала, обусловленные разрывом связи R—O , выходом атома R в междоузельное пространство и образованием вакантной связи кислорода.

Филипович приводит аргументы в пользу использованного одиночного переключения на вакантные связи в отличие от мюллеровского механизма вязкого течения путем парного одновременного (сопряженного) переключения двух соседних связей Si—O и соответствующего смещения тетраэдров $\text{SiO}_4/2$. Кроме того, уравнение (3.130) отличается от уравнения Мюллера (3.107) наличием довольно сильной зависимости предэкспоненциального множителя от x . В связи с этим изменяются значения энтропии активации, вычисляемые по методу Мюллера [133].

Смит, Финлейсон и Ремде [178], по-видимому, впервые предложили модель вязкого течения стекла, в которой предусматривается возможность образования разрывов связи Si—O и переключения связей Si—O на ненасыщенные связи кремния и кислорода (рис. 3.15). Если мостиковый ион кислорода 2 в результате поперечных тепловых колебаний приблизится близко к ненасыщенному иону кремния 1, то может произойти переключение связи 2—3 на 2—1 и изменение партнеров, приводящее к новой конфигурации сетки стекла. Авторы [178] полагают, что основную роль для вязкого течения стекла играет переключение связей на ненасыщенные связи кремния, а не кислорода, как считает Филипович [179, 180]. Для нахождения числа атомов Si с ненасыщенной связью они применяют метод кинетического уравнения для бимолекулярной химической реакции, в котором вероятности диссоциации и рекомбинации связей Si—O оказываются неизвестными параметрами. Авторы [178] делают также попытку учесть влияние окислов металлов на вязкость силикат-

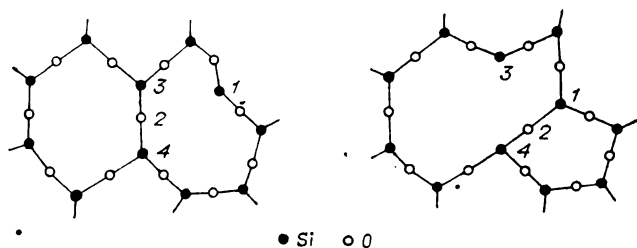


Рис. 3.15. Схема переключения связей в теории вязкого течения Смита, Финлейсона и Ремде [178].

ных стекол. Однако в отличие от Филиповича они используют иные методы, в частности не дают температурную зависимость чисел атомов кислорода с вакантной связью, возникшей из-за разрыва связей $\text{Me}-\text{O}$.

3.10. ДЫРОЧНО-АКТИВАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СТЕКОЛ. ПРИРОДА ФЛУКТУАЦИОННЫХ МИКРОПУСТОТ

Как уже говорилось, существующие молекулярно-кинетические теории вязкого течения стеклообразующих жидкостей могут быть разделены на две основные группы — на активационную теорию и теорию свободного объема. В настоящее время трудно дать предпочтение какой-либо из этих теорий, оба подхода имеют вполне убедительное обоснование, обеим моделям присущи те или иные недостатки. Трудность теоретического описания вязкости состоит в нахождении и анализе причин температурной зависимости эффективной энергии активации $U(T)$ в первой модели и свободного объема $V_f(T)$ — во второй. Возможное взаимное соответствие обеих теорий рассматривалось многими исследователями (см., например, [65, 126, 224]). Есть попытки отождествлять эти теории, например свести теорию свободного объема к активационной, и наоборот [75].

На наш взгляд, наиболее перспективны попытки [126, 224, 225] объединить обе модели в одну более общую теорию, которую можно назвать дырочно-активационной теорией.

Следуя Эйрингу [38, 132], Френкелю [224] и Маседо и Литовицу [225], предположим, что молекулярная подвижность определяется двумя независимыми факторами: вероятностью W_1 образования свободного микрообъема (локального разрыхления) у данной частицы и вероятностью W_2 того, что эта частица имеет достаточную энергию U_a для отрыва от своих соседей. Следовательно, вероятность перехода кинетической единицы (атома, сегмента молекулы или групп атомов) из одного положения рав-

новесия в другое равна произведению этих вероятностей:

$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (3.131)$$

При высоких температурах и небольших давлениях, как правило, в жидкостях всегда имеется достаточный свободный объем ($W_1 \simeq 1$), так что молекулярная подвижность определяется главным образом механизмом типа Френкеля, т. е. вероятностью перескока частицы в «готовую микропустоту»:

$$W_2 = \exp(-U_a/kT), \quad (3.132)$$

где U_a — энергия активации перескока кинетической единицы из исходного положения в соседнюю микропустоту (разрыхленный микрообъем). В простых жидкостях, например в расплавах металлов, необходимые дырки имеются, по-видимому, и при умеренных температурах и давлениях.

С понижением температуры и повышением давления структура жидкости уплотняется вследствие захлопывания микропустот и в подвижности молекул существенную роль начинает играть вероятность образования (дефицит) свободного объема, которая определяется (см. § 3.5), например, согласно Коепу и Тернбулу [190], следующим выражением:

$$W_1 = \exp(-\gamma v_0/\bar{v}_f), \quad (3.133)$$

где v_0 — минимальный объем микропустоты, куда уже может перескочить кинетическая единица (поэтому v_0 равен примерно объему частицы); $\bar{v}_f = V_f/N$ — средний объем микропустоты, приходящийся на частицу; γ — фактор перекрывания микропустот ($\gamma \simeq 1$).

В большинстве случаев перемещение частицы при вязком течении жидкости определяется обоими механизмами, т. е. как вероятностью образования микропустоты W_1 , так и вероятностью перескока частицы в уже существующую микропустоту W_2 .

Время молекулярной релаксации, или время оседлой жизни частицы, с точностью до предэкспоненциального множителя (см. § 3.3) обратно пропорционально вероятности ее перехода из данного равновесного положения в другое: $\tau \sim 1/W \sim 1/W_1 W_2$. Используя известную связь между η и τ (см. § 3.3), можно записать следующее соотношение, которое называют уравнением Маседо — Литовица [225]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{U_a}{kT} + \gamma \frac{v_0}{\bar{v}_f}\right). \quad (3.134)$$

Это уравнение находится в согласии с экспериментальными данными для ряда стекол (например, для B_2O_3) в достаточно широком интервале температур и вязкости.

Френкель [224] еще в 1944 г., исходя из аналогичных представлений, учитывая оба указанных выше механизма (W_1 и W_2), вывел уравнение

$$\eta = (6kT\tau_0/\delta^3) e^{U_a/kT} (N_h/N)^{-1}, \quad (3.135)$$

где «степень диссоциации решетки» (N_h/N) в случае жидкости трактуется как доля флуктуационного свободного объема

$$N_h/N = (V - V_0)/V_0.$$

Поэтому уравнение (3.135) принимает вид

$$\eta = [\text{const}/(V - V_0) \exp(U_a/kT)]. \quad (3.136)$$

Френкель [224] отмечает, что это уравнение находится в лучшем согласии с опытными данными, чем формула Бачинского без $\exp(U_a/kT)$ или его формула без $\text{const}/(V - V_0)$. Отметим, что уравнение Френкеля (3.136) фактически совпадает с формулой Мак-Леода (3.43), которая находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Рассматривая в (3.135) степень диссоциации решетки N_h/N как вероятность образования дырки $\exp(-E_h/kT)$, Френкель [224] наряду с (3.136) записывает уравнение

$$\eta = \eta_0 \exp[(U_a + E_h)/kT], \quad (3.137)$$

где эффективная энергия активации состоит из двух слагаемых: энергии образования дырки E_h и энергии активации перескока частицы в готовую дырку U_a .

Сандитов [226] для зависимости доли свободного объема $f = \bar{v}_f/v_0$ от температуры и давления в уравнении Маседо — Литовица (3.134) использует формулу (3.72) и предлагает следующее уравнение вязкости:

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{U_a}{kT} + \gamma \left[\exp \left(\frac{E_h + v_h p}{kT} \right) - 1 \right] \right\}. \quad (3.138)$$

Сравнение этого уравнения с обычной экспоненциальной зависимостью приводит к следующему выражению для эффективной энергии активации кинетических процессов:

$$U(T, p) = U_a + \gamma kT \left[\exp \left(\frac{E_h + v_h p}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (3.139)$$

При повышенных температурах $T \rightarrow \infty$ и небольших давлениях $p \rightarrow 0$ (а для простых жидкостей, у которых E_h мала, при умеренных температурах) выражение в квадратных скобках в уравнении (3.138) обращается в нуль, и это уравнение переходит, как и следовало ожидать, в обычную экспоненциальную зависимость $\eta = \eta_0 \exp(U_a/kT)$. Однако у стеклообразующих жидкостей при низких температурах, особенно в области стеклования, время релаксации, вязкость и другие кинетические свойства меняются с температурой, как было отмечено, неэкспоненциально, что связано со структурными изменениями.

При сравнительно низких температурах первым слагаемым в фигурных скобках, а также единицей в квадратных скобках в (3.138) можно пренебречь по сравнению с экспонентой, тогда

уравнение (3.138) переходит в уравнение Шишкина (3.17), из которого можно вывести (см. выше) уравнение Вильямса — Ланда — Ферри (3.61) и Фогеля — Фульчера — Таммана (3.13).

Если в уравнении (3.138) положить $p = 0$ и пренебречь единицей в квадратных скобках, то это уравнение совпадает с уравнением Дженкеля (3.19), которое, согласно Меерлендеру [148], описывает экспериментальные данные для неорганических стекол лучше, чем уравнения Фогеля — Фульчера — Таммана (3.13) и Уотертона (3.14). С точки зрения дырочной теории коэффициенты уравнения Дженкеля B и C приобретают следующий смысл:

$$B = U_a/k; \quad C = E_h/k. \quad (3.140)$$

Значение энергии образования микропустоты у силикатных стекол $E_h = RC = 5$ ккал/моль ($C \cong 2500$ К [148]) совпадает с приведенными выше данными, в частности с результатами расчета по формуле $E_h = \ln(1/f_g)RT_g$. Энергия активации U_a , согласно (3.139), равна предельному значению эффективной энергии активации, соответствующему высоким температурам ($T \rightarrow \infty$). Действительно, для силикатных стекол ($B \cong 13300$ К) величина $U_a = RB \cong 26$ ккал/моль хорошо согласуется с данными $U_a = Ra_1a_2 \cong 20 \div 30$ ккал/моль.

Рассмотрим возможное взаимное соответствие между дырочно-активационной теорией и валентно-конфигурационной теорией вязкости неорганических стекол. В результате анализа этого вопроса Сандитов [126] приходит к выводу, что «дыркообразование» соответствует локальной флуктуационной деформации сетки стекла, а «перескок частицы в микропустоту» — переключению валентных связей. Кратко изложим эти представления.

В теории Мюллера [45, 133], как отмечалось, механизм вязкого течения стекол состоит в предварительном низкоактивационном растяжении сетки стекла с изменением углов между локализованными ковалентными связями и в последующем переключении мостиковых связей. Однако при выводе уравнения вязкости (3.107) Мюллер [133] не учел введенные им низкоактивационные структурные изменения, предшествующие переключению связей. Поэтому в его уравнение (3.107) входит лишь одна энергия E_η^* .

Эти структурные изменения учтены в теории Немилова [125] путем введения наряду с потенциалом переключения мостиковых связей E_η^{*0} потенциала обратимого конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей $E_{\eta\kappa}^*(T)$. Согласно Немилову [125], свободная энергия активации E_η^* в уравнении вязкости рассматривается как сумма этих двух потенциалов (3.123), причем от температуры зависит лишь потенциал конфигурационного изменения $E_{\eta\kappa}^*(T)$.

Из сопоставления эффективной энергии активации (3.139) со свободной энергией активации (3.123) имеем

$$E_{\eta}^{*0} = U_a; \quad (3.141)$$

$$E_{\eta\kappa}^{*}(T) = \gamma kT \left[\exp \left(\frac{E_h + v_h p}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (3.142)$$

Действительно, по данным Мюллера [45], потенциал переключения связей для щелочно-силикатных стекол составляет $E_{\eta}^{*0} \simeq 23 \div 37$ ккал/моль, что по порядку величины хорошо совпадает с приведенными выше значениями $U_a \simeq 20 \div 30$ ккал/моль. Температурная зависимость потенциала конфигурационного изменения (3.142) также качественно согласуется с физическим смыслом $E_{\eta\kappa}^{*}(T)$. При высоких температурах ($T \rightarrow \infty$), практически в области плавления ($T \rightarrow T_{пл}$), потенциал $E_{\eta\kappa}^{*}$ стремится к нулю ($E_{\eta\kappa}^{*} \rightarrow 0$). С понижением температуры $E_{\eta\kappa}^{*}$ резко растет, примерно экспоненциально в соответствии с (3.142). В определенном температурном интервале, где экспоненту в (3.142) можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами разложения, потенциал конфигурационного изменения совпадает с энергией образования микропустоты $E_{\eta\kappa}^{*} \cong \gamma (E_h + v_h p)$. Это вполне согласуется с природой флуктуационных микропустот, поскольку энергия образования микропустоты E_h связана с локальной флуктуационной деформацией сетки стекла [126]. Таким образом, с точки зрения концепции свободного объема величина $E_{\eta\kappa}^{*}$ обратно пропорциональна доле флуктуационного свободного объема, или, иначе, равновесной концентрации квазирешеточных пустот $E_{\eta\kappa}^{*} \sim 1/f \sim (N_h/N)^{-1}$.

Разложив в ряд экспоненту в квадратных скобках, уравнение (3.138) легко привести к виду

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{U_a + (E_h + v_h p)}{kT} \right], \quad (3.143)$$

аналогичному уравнению Филиповича (3.129), которое с учетом $\varphi^* = \epsilon_a - Ts_a$ можно записать в виде

$$\eta = A \exp \left[\frac{\epsilon_a + (\epsilon + v p)}{kT} \right], \quad (3.144)$$

где $A = (2kT\tau_0/l^3) \exp \left(-\frac{s + s_a}{k} \right)$. Различие в трактовках этих уравнений состоит в интерпретации энергий E_h и ϵ . Если энергия ϵ у Филиповича [179, 180] характеризует разрыв химической связи типа Si—O в результате флуктуации энергии теплового движения, то величина E_h связана с локальным «низкоактивным растяжением» сетки стекла. Энергия образования микропустоты E_h слишком мала, чтобы трактовать ее как энергию разрыва валентных связей.

Образование достаточного количества атомов с вакантными связями путем разрыва химических связей (с энергией около

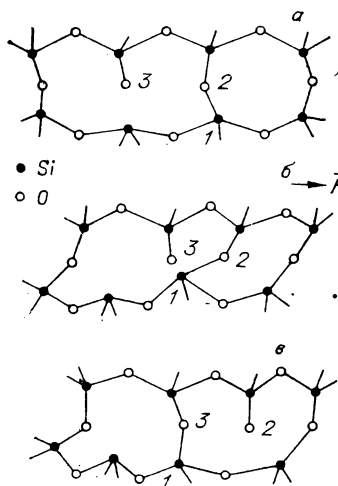


Рис. 3.16. Схема механизма вязкого течения силикатных стекол, основанного на допущении наличия в них ионов кислорода с вакантной связью [126].

фектном стекле. Надо заметить, что в модели Мюллера [45]ряду с одновременным переключением соседних мостиковых связей определенную роль играют разорванные связи — «радикалы». Однако исходный расплав стекла у Мюллера (см. рис. 3.12) не содержит разорванных связей.

На наш взгляд [126, 127], естественно исходить (рис. 3.16) из предположения о наличии в стеклообразующих расплавах, в частности в силикатных стеклах, небольшого количества точечных дефектов в виде атомов кислорода 3 с вакантной связью, т. е. из модели, аналогичной схеме Смита, Финлейсона и Ремде (см. рис. 3.15). Под действием тепловых флуктуаций происходит перегруппировка валентных связей, в результате которой, например, атом кремния 1 может оказаться достаточно близко к атому кислорода 3 с ненасыщенной связью (рис. 3.16, б). Переходы $a \rightleftharpoons б$, т. е. флуктуационные локальные деформации сетки стекла с изменением длин связей и валентных углов Si Si,

можно назвать «процессами образования и исчезновения флуктуационных микропустот» (деформация угла Si Si на 2°

требует лишь около 0,25 ккал/моль [228]).

Подобная флуктуация локальной упаковки валентных связей необходима для следующего основного этапа элементарного кинетического акта (рис. 3.16, в), а именно для переключения связи 1—2 на 1—3, которое, в свою очередь, сопровождается появлением вакантной связи атома кислорода 2. Приложение сдвигового напряжения F увеличивает вероятность переключения свя-

зи атома 1 на атом 3 и препятствует обратному их переключению. В результате таких перестановок валентных связей атом кислорода с ненасыщенной связью сдвигается на одно межатомное расстояние, что и служит механизмом вязкого течения силикатных и других неорганических стекол. Заметим, что механизм перемещения атома кислорода с ненасыщенной связью в стекле напоминает перемещение краевой дислокации в кристаллах в процессе пластической деформации.

Переходами типа $a \rightleftharpoons b$ на рис. 3.16, т. е. образованием и миграцией флуктуационных микропустот, по-видимому, определяют обратимое уплотнение стекол под высоким давлением и некоторые другие явления в неорганических стеклах (см. гл. 4—6). Отметим, что энергия образования флуктуационных микропустот в силикатных стеклах $E_h \approx 3-6$ ккал/моль (см. табл. 3.5) совпадает с энергией активации (4—5 ккал/моль), определенной по частотному сдвигу максимумов внутреннего трения и диэлектрических потерь [229—234] этих стекол при температурах 35—80 К и частотах порядка 10^6-10^7 Гц. Эта низкотемпературная релаксация в силикатных стеклах подробно исследована Ю. С. Балашовым с соавт. [232—234], ее обычно связывают с колебаниями мостикового атома кислорода перпендикулярно [229] или вдоль [230] направления цепочки Si—O—Si, т. е. с локальными деформациями сетки стекла. Кроме того, в щелочно-силикатных стеклах максимумы релаксационных процессов с низкой энергией активации могут быть обусловлены колебаниями структурных групп, включающих немостиковые ионы кислорода и щелочные катионы [233]. Наряду с этим в силикатных стеклах (см. гл. 6) наблюдаются замороженные обратимые деформации [56—58, 235, 236] с энергией активации около 3—5 ккал/моль.

Все это позволяет предположить, что образование и исчезновение флуктуационных микропустот в стеклообразующих расплавах и стеклах, по-видимому, связано с локальными деформациями сетки стекла — с изменением валентных углов и длин связей. Эти локальные деформации сетки могут быть обусловлены колебательно-вращательными движениями мостиковых ионов, а также групп частиц, включающих щелочные катионы.

Уравнения вязкости, где эффективная энергия активации состоит из двух составляющих, были предложены также Дугласом [17, 216], Хольцмюллером [237, 238], Диенешом [239] и другими исследователями. Меерлендер [148] показал, что приведенное выше уравнение Дженкеля (3.19) может быть обосновано в рамках молекулярной теории Хольцмюллера [237, 238].

3.11. ОБЪЕМ МИКРОПУСТОТ И АКТИВАЦИОННЫЙ ОБЪЕМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Если энергия образования микропустоты E_h легко рассчитывается по данным о f_g и T_g , то для определения объема микропустоты V_h необходимо располагать сведениями о зависимости вязкости от давления. Таких данных для неорганических стекол немного. Поэтому желательно найти более простой способ расчета V_h .

С этой целью обратимся [88] к формуле (2.77) для модуля объемного сжатия K , следующей из дырочной теории Френкеля (см. гл. 2):

$$K = (1/f)(RT/V_h), \quad (3.145)$$

где f — доля флуктуационного свободного объема жидкости. Для каждого стекла положим $f = f_g = \text{const}$ при $T \leq T_g$ и выразим K через модуль упругости при одноосном растяжении E и коэффициент Пуассона μ , равный $K = E/3(1 - 2\mu)$. Принимая во внимание эту формулу, перепишем (3.145) при $T = T_g$, разрешив ее относительно V_h :

$$V_h = [3(1 - 2\mu)/fg] \left(\frac{RT_g}{E} \right). \quad (3.146)$$

Таким образом, по данным о температуре стеклования T_g , f_g и упругих постоянных E , μ можно оценить объем микропустоты. При этом под V_h , согласно теории Френкеля (см. гл. 2), следует понимать минимальный объем микропустоты, необходимый для перемещения частиц. В табл. 3.7 приведены значения $V_h \simeq 4 \div 6$ см³/моль для ряда силикатных стекол, рассчитанные [88] по формуле (3.146). Величина f_g определена по вязкости с помощью уравнения ВЛФ. Для температуры стеклования щелочно-силикатных стекол использованы результаты Евстропова [8], остальные данные взяты из справочника Мазурина и др. [117].

Прежде всего обращает на себя внимание слабая зависимость объема микропустоты от природы стекол. Тем не менее наблюдается тенденция увеличения величины V_h с ростом порядкового номера щелочного металла в щелочно-силикатных стеклах в ряду Li—Na—K. Так, у литиево-силикатных стекол модули упругости больше, чем у калиево-силикатных, тогда как температура стеклования первых, наоборот, ниже температуры стеклования последних. Поэтому отношение $T_g/E \simeq 0,08$ мм²·град/кгс и объем $V_h = 4,5$ см³/моль для литиево-силикатных стекол заметно ниже отношения $T_g/E \simeq 0,15$ мм²·град/кгс и объема микропустоты $V_h = 6,5$ см³/моль у калиево-силикатных стекол.

Шелби [105] в результате исследования диффузии и физической растворимости гелия в щелочно-силикатных стеклах приходит к выводу, что щелочно-силикатные стекла с крупным ка-

Таблица 3.7

Объем флуктуационных микропустот силикатных стекол [88, 120]

Состав стекла, мол. %		f_g	μ	$E, \text{ кгс/мм}^2$	$T_g, \text{ К}$	$V_h, \text{ см}^3/\text{моль}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$V_{ат}, \text{ см}^3/\text{моль}$	$V_h/V_{ат}$	V_h/V_m	$(\Delta\rho/\rho)T_g$
R_2O	SiO_2										
—	100,00	0,030	0,170	7630	1423,0	10,5	2,202	9,1	1,15	0,39	0,034
Li_2O											
28,6	71,40	0,028	0,205	7905	688,0	4,7	2,318	7,4	0,64	0,21	0,018
32,6	67,40	0,029	0,213	8015	684,0	4,3	2,34	7,2	0,60	0,20	0,017
41,3	58,70	0,029	0,231	8410	675,0	3,8	2,355	6,7	0,57	0,19	0,017
Na_2O											
19,6	80,40	0,029	0,234	5787	744,0	5,9	2,387	8,4	0,70	0,23	0,020
29,45	70,55	0,028	0,254	5782	714,6	5,5	2,466	8,2	0,67	0,22	0,019
36,2	63,80	0,029	0,255	6170	694,4	4,8	2,507	8,1	0,59	0,20	0,017
K_2O											
16,7	83,30	0,030	0,236	5190	766,0	6,7	2,364	8,8	0,76	0,25	0,023
21,4	78,60	0,029	0,254	4900	745,0	6,5	2,401	8,8	0,73	0,24	0,021
28,7	71,30	0,028	0,281	4430	728,0	6,5	2,446	8,8	0,74	0,24	0,021
БК-1		0,025	0,25	7516	849,0	5,8	—	—	—	—	—
К-8		0,031	0,225	7920	823,0	4,7	—	—	—	—	—
ТК-6		0,032	0,277	7913	887,0	4,0	—	—	—	—	—

тионом-модификатором характеризуются большим свободным объемом по сравнению со стеклами с меньшими размерами катионов, что согласуется с зависимостью объема микропустот V_h от размеров катионов в щелочно-силикатных стеклах: чем крупнее катион, тем сильнее он искажает и расширяет сетку стекла, следовательно, тем больше должен быть свободный объем стеклообразующей сетки.

Молярный объем щелочно-силикатных стекол, определенный по формуле

$$V_m = M/\rho = \sum_i v_i M_i / \rho, \quad (3.147)$$

где ρ — плотность; M_i — молекулярный вес i -го окисла; v_i — содержание i -го окисла в молярных долях, растет с увеличением порядкового номера ионов щелочного металла в ряду Li—Na—K так же, как V_h . Такая же закономерность наблюдается и для атомного объема $V_{ат} = V_m/n$, где для щелочно-силикатных стекол число грамм-атомов $n = \sum v_i n_i$, т. е. $V_{ат} = V_m/3$. Отношение V_h/V_m слабо зависит от содержания R_2O и от природы щелочных ионов. В первом приближении для этих стекол можно принять $V_h/V_m \simeq 0,22$. Однако во втором приближении надо учесть (см. табл. 3.7), что величина V_h/V_m растет в ряду Li—Na—K , составляя соответственно 0,20; 0,22; 0,25.

Поскольку с точки зрения дырочной теории вязкое течение жидкости определяется наличием в ней достаточного числа флуктуационных микропустот, естественно ожидать корреляцию меж-

ду объемом микропустоты V_h и активационным объемом вязкого течения V_η^* , который вычисляется по формуле Немилова

$$V_\eta^* = E_\eta^*/G,$$

где энергия активации E_η^* определяется по данным о вязкости с помощью соотношения (3.108). Корреляция между V_h и V_η^* исследована Сандитовым и Дамдиновым [120].

Согласно (3.146) и (3.111), отношение $\frac{V_h}{V_\eta^*} = \left(\frac{RT}{f_g E_\eta^*} \right) \frac{G}{K}$ или с учетом зависимости G/K от коэффициента Пуассона

$$\frac{V_h}{V_\eta^*} = \left(\frac{RT_g}{f_g E_\eta^*} \right) \frac{3}{2} \left(\frac{1-2\mu}{1+\mu} \right), \quad (3.148)$$

где $K = E/3(1-2\mu)$; G — модуль сдвига. Из сравнения уравнений Эйринга $\eta = (Nh/V) \exp(E_\eta^*/RT)$ и Дулитла $\eta = A \exp(1/f)$ при $T = T_g$ вытекает соотношение, связывающее долю флуктуационного свободного объема f_g со свободной энергией активации вязкого течения E_η^* при температуре стеклования [197, 210, 240]:

$$E_\eta^* \simeq RT_g/f_g. \quad (3.149)$$

Здесь учтено, что предэкспоненциальные множители в уравнениях Эйринга и Дулитла примерно совпадают: $A \simeq Nh/V$.

Следовательно, согласно (3.148) и (3.149), величина V_h/V_η^* равна отношению модуля сдвига к объемному модулю сжатия $V_h/V_\eta^* \simeq G/K$ и поэтому является функцией только коэффициента Пуассона:

$$V_h/V_\eta^* \simeq (3/2) [(1-2\mu)/(1+\mu)]. \quad (3.150)$$

В табл. 3.8 для ряда стекол сравниваются значения $V_h/V_\eta^* \simeq 0,6 \div 0,7$, вычисленные по формуле (3.150), с результатами посредственного расчета V_h/V_η^* при помощи уравнений (3.146) и (3.111). Как видно, согласие вполне удовлетворительное, что, в свою очередь, свидетельствует об оправданности приближенного равенства $E_\eta^* \simeq RT_g/f_g$.

Активационный объем V_η^* рассчитан Сандитовым и Дамдиновым [120] по известной методике с помощью формул (3.108) и (3.111). Полученные значения (см. табл. 3.8) для щелочно-силикатных стекол согласуются с данными Немилова [219]. Характер зависимости объема активации вязкого течения V_η^* этих стекол от природы ионов щелочных металлов оказывается примерно таким же, как и в случае объема флуктуационной микропустоты V_h . Для литиево-, натриево- и калиево-силикатных стекол величина V_η^* растет в ряду Li—Na—K.

Таблица 3.8*
Расчет активационного объема течения V_η^* по вязкости η и модулю сдвига G , сравнение V_η^* с объемом микропустоты V_h и молярным объемом V_M [120]

Состав стекла, мол. %			G, кгс/мм²	μ	T, K (lg η=16)	lg 1/η₀	E η, ккал/моль	V η*	см³/моль		V M	V h/V η*	3 (1-2μ)/ /2 (1+μ)	* V η/V M	
R₂O	SiO₂	V h							V M						
Li₂O															
20	80	3260	0,193	639	3,9	58,2	7,5	4,3	23,5	0,63	0,77	0,32			
30	70	3300	0,208	656	3,6	59,1	7,5	4,7	21,9	0,63	0,73	0,34			
Na₂O															
5	95	2620	—	820	—	74	11,8	—	—	—	—	—			
13	87	2580	0,205	775	—	69,9	11,3	5,9	25,8	0,52	0,73	0,44			
20	80	2550	0,235	671	3,2	60,5	9,9	5,9	25,3	0,59	0,65	0,39			
K₂O															
5	95	2310	—	769	—	68,1	12,3	—	—	—	—	—			
13	87	2200	0,23	741	3,3	65,6	12,5	6,7	26,6	0,54	0,66	0,47			
20	80	1995	0,25	727	3,6	65,6	13,8	6,7	26,6	0,49	0,6	0,52			
30	70	1820	0,281	714	4,2	66,3	15,2	6,5	26,6	0,43	0,5	0,57			

* Использoваны данные справочника Мазурина и др. [117].

Таким образом, для стекол одного класса, у которых $\mu = \text{const}$, объем флуктуационной микропустоты пропорционален активационному объему вязкого течения:

$$V_h/V_\eta^* \simeq \text{const}. \quad (3.151)$$

Для стеклообразного борного ангидрида наблюдается [241] постоянство отношения объема активации вязкого течения к молярному объему $V_\eta^*/V_m = \text{const}$ в широком интервале температуры выше T_g . Согласно Немилову, это означает, что объем активации V_η^* , вычисляемый по формуле (3.111), включает как объем частиц, преодолевающих потенциальный барьер, так и объем, связанный с тепловым расширением. По Сандитову и Дамдинову [120], отношение V_η^*/V_m для данного щелочно-силикатного стекла практически не зависит от содержания R_2O . Однако величина V_η^*/V_m несколько растет в ряду $Li-Na-K$ так же, как и отношение V_h/V_m .

3.12. ФЛУКТУАЦИЯ ПЛОТНОСТИ И ВЯЗКОСТЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

Шахпаронов [242] развивает теорию сдвиговой и объемной вязкости жидкостей, где показана тесная связь вязкости жидкости со сжимаемостью и флуктуацией плотности. Оценим замороженные флуктуации плотности в силикатных стеклах и обсудим некоторые вопросы, связанные с процессом вязкого течения этих систем в области стеклования.

Средний квадрат разности относительной флуктуации плотности выражается известной формулой, следующей из термодинамической теории флуктуации (см., например, [30, с. 158]):

$$\langle \Delta\rho/\rho \rangle^2 = RT\kappa/V, \quad (3.152)$$

где κ — изотермическая сжимаемость; R — газовая постоянная; V — объем жидкости, в котором рассматривается флуктуация плотности. Согласно Порай-Кошицу [см. 138], флуктуация плотности выше температуры стеклования T_g растет линейно с повышением T , а при $T \leq T_g$ остается постоянной. Вообще говоря, можно выбрать любой, например, молярный объем V_m . Однако при сравнении флуктуации плотности с рядом характеристик стекол, в частности с вязкостью, целесообразно брать атомный объем $V = V_{ат}$, определяемый по формуле типа (3.147). С учетом сказанного для флуктуации плотности, замороженной при температуре стеклования $T = T_g$, можно записать на основе (3.152) следующие формулы [120]:

$$\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2 = RT/KV_{ат}; \quad (3.153)$$

$$\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2 = 3(1 - 2\mu) RT_g/EV_{ат}, \quad (3.154)$$

Т а б л и ц а 3.9

Флуктуация плотности силикатных стекол $\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2$, рассчитанная по упругим постоянным μ , E и температуре стеклования T_g (использованы данные [88, 117])

Состав стекла, мол. %		μ	E , кгс/ мм ²	T_g , К	$\frac{1+\mu}{1-2\mu}$	$V_{ат}$	V_0	V_{η}^*	$\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2$	
					см ³ /г-ат				(3.189)	(3.181)
Li ₂ O	SiO ₂									
10	90	0,218	7426	709	2,231	8,5	6,8	—	0,020	0,016
20	80	0,226	7699	697	2,277	7,9	7,0	7,5	0,018	0,016
25	75	0,236	7844	692	2,302	7,6	7,4	—	0,016	0,015
Na ₂ O	SiO ₂									
16	84	0,218	6144	760	2,345	8,7	8,8	—	0,020	0,020
17	83	0,225	6025	755	2,355	8,5	9,5	—	0,018	0,020
26	74	0,245	5706	725	2,440	8,3	11,6	—	0,014	0,020
K ₂ O	SiO ₂									
13	87	0,230	5412	775	2,342	9,2	11,4	12,5	0,017	0,021
15	85	0,225	5323	768	2,356	9,2	11,0	—	0,018	0,022
20	80	0,250	4948	753	2,400	9,3	14,6	14	0,013	0,021
	БК-10	0,250	7516	849	—	—	10,8	—	0,013	—
	К-8	0,225	7920	823	—	—	7,8	—	0,018	—
	ТФ-1	0,225	5355	714	—	—	9,9	—	0,018	—
	ТФ-3	0,219	5469	677	—	—	9,1	—	0,020	—
	SiO ₂	0,170	7630	1423	2,202	9,1	9,0	—	0,035	0,034

где $K = 1/\kappa$ — модуль всестороннего сжатия; $E = 3(1 - 2\mu)K$ — модуль упругости при одноосном растяжении. Зависимость $\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2$ от содержания R₂O для щелочно-силикатных стекол (табл. 3.9) качественно согласуется с данными [243] об интенсивности рассеяния рентгеновских лучей тепловыми флуктуациями плотности $I_p(0)$. У кварцевого стекла флуктуация плотности $\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2$ и интенсивность рассеяния $I_p(0)$ значительно выше, чем у щелочно-силикатных стекол. С ростом концентрации ионов щелочных металлов до 10—15 мол. % R₂O величина $\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2$ уменьшается примерно так же, как и $I_p(0)$. Кроме того, она растет с увеличением размеров катионов в ряду Li—Na—K.

В рамках концепции свободного объема легко установить связь между флуктуацией плотности и вязкостью стекол. Действительно, подставив долю флуктуационного свободного объема f_g при $T = T_g$ из соотношения (3.145)

$$f_g = RT_g/KV_h, \quad (3.155)$$

в уравнение Дулитла $\eta_g = A \exp(1/f_g)$, записанное при T_g , имеем

$$\eta_g = A \exp(KV_h/RT_g), \quad (3.156)$$

откуда, принимая во внимание (3.153), приходим к следующему выражению, устанавливающему связь между вязкостью при температуре стеклования и относительной флуктуацией плотности при T_g :

$$\eta_g = A \exp [(V_h/V_{ат})/\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2]. \quad (3.157)$$

Для силикатных стекол можно принять $\lg(\eta_g/A) \simeq 15 \div 18$, поскольку по данным о вязкости известно, что $\lg \eta_g \simeq 12 \div 14$ и $\lg A \simeq -3 \div 4$. С этими значениями хорошо согласуется оценка $\lg(\eta_g/A)$ по формуле (3.157) при подстановке (см. табл. 3.7) $V_h/V_{ат} \simeq 0,5 \div 0,8$ и $\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2 \simeq 0,015 \div 0,020$.

Отметим, что в уравнении вязкости (3.156) произведение KV_h , если сравнить (3.156) с уравнением Эйринга, имеет смысл свободной энергии активации вязкого течения при температуре стеклования:

$$E_\eta^* = KV_h. \quad (3.158)$$

Этот результат следует также непосредственно из сопоставления выражений (3.149) и (3.155). Поскольку, как было показано, $V_h/V_\eta^* = G/K$ или $KV_h = GV_\eta^*$, соотношение (3.158) эквивалентно уравнению Немилова (3.111).

Из формул (3.146) и (3.154) видно, что флуктуация плотности равна произведению доли замороженного флуктуационного свободного объема на отношение объема микропустоты к атомному объему:

$$\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2 = f_g (V_h/V_{ат}). \quad (3.159)$$

Эту формулу можно использовать также для расчета флуктуации плотности (см. табл. 3.7).

Флуктуация плотности, очевидно, определяется локальными флуктуационными отклонениями частиц от равновесного положения. Обозначим через $\langle \Delta r \rangle_{T_g}^2$ среднее квадратичное отклонение частицы от равновесного положения в результате упругих тепловых колебаний при температуре стеклования T_g . Пользуясь известным положением о равенстве средней потенциальной энергии тепловых колебаний и средней энергии теплового движения частиц, можно записать выражение: $(1/2) \beta \langle \Delta r \rangle_{T_g}^2 = (1/2) kT_g$, где β — силовая постоянная. Разделив обе части этого равенства на $\frac{1}{2} \beta r_0^2$, получаем соотношение, которое тесно связано с флуктуацией плотности (3.153):

$$\langle \Delta r/r_0 \rangle_{T_g}^2 = kT_g/\beta r_0^2 \simeq RT_g/EV_0, \quad (3.160)$$

где $V_0 = Nr_0^3$; $E = \beta r_0$; $R = Nk$; r_0 — равновесное расстояние между частицами. Здесь объем V_0 по смыслу фактически совпадает с атомным объемом $V_{ат}$ и определяется формулой [95]:

$$V_0 \simeq 18 \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right)^2 \cdot \frac{RT_g}{E}. \quad (3.161)$$

Вывод данного соотношения основан на представлении о том, что при температуре размягчения флуктуационное отклонение расстояния между частицами от равновесного положения соответствует максимальному внутреннему давлению (см. гл. 4), которое, в свою очередь, уравнивает тепловое давление, обусловленное тепловым движением частиц.

Из уравнений (3.154) и (3.161) видно, что флуктуация плотности, рассматриваемая в объеме $V = V_0 = Nr_0^3$, является функцией только коэффициента Пуассона:

$$\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2 \simeq (1 - 2\mu)^3/6(1 + \mu)^2. \quad (3.162)$$

С такой точки зрения, чем меньше μ , или, иначе, чем жестче сетка, тем выше замороженная флуктуация плотности (3.162). Действительно, как отмечалось выше, у кварцевого стекла, которое характеризуется жесткой сеткой стекла и небольшим коэффициентом Пуассона ($\mu \simeq 0,17$), флуктуация плотности $\langle \Delta\rho/\rho \rangle_{T_g}^2$ заметно выше, чем у щелочно-силикатных стекол (табл. 3.7 и 3.9). Оценка по формуле (3.162) на основе данных о коэффициенте Пуассона по порядку величины хорошо согласуется с результатами расчета (см. табл. 3.9) по уравнению (3.154).

Интересно отметить, что у силикатных стекол объем кинетических единиц $V_0 = Nr_0^3$, рассчитанный по формуле (3.161), совпадает (см. табл. 3.9) с активационным объемом вязкого течения V_η^* . Например, у литиево-силикатных стекол $V_0 \simeq V_\eta^* \simeq 7,5 \text{ см}^3/\text{г-ат}$, а у натриево-силикатных $V_0 \simeq V_\eta^* \simeq 10 \text{ см}^3/\text{г-ат}$.

Таким образом, приведенные данные указывают на тесную связь флуктуаций плотности с вязкостью неорганических стекол в области стеклования.

3.13. ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТЕКОЛ С ЗАМОРОЖЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Безбородов [15] кратко характеризует работы, посвященные исследованию вязкости стекол при низких температурах. Многие авторы при комнатной температуре наблюдали остаточную деформацию стекла под действием умеренных напряжений, действующих в течение 5—10 лет. По оценкам Престона [244], наибольшие предельные значения вязкости при низких температурах составляют примерно 10^{40} — 10^{70} П. Немилов и Сарингюлян [245] отмечают, что эти цифры не имеют физического смысла; существующие данные указывают на значительно меньшие значения вязкости при комнатной температуре.

Немилов и Сарингюлян [245] с помощью валентной теории количественно оценили ход вязкости ниже температуры стекло-

вания для оконного стекла. С точки зрения валентной теории вязкого течения энтропия активации ниже области стеклования должна равняться нулю $S_{\eta}^* = 0$, и поэтому зависимость $\lg \eta - 1/T$ линейная. Ожидаемый ход изменения вязкости оконного стекла ниже температуры стеклования описывается уравнением

$$\lg \eta = \lg A_s + E_{\eta}^*/2,3RT, \quad (3.163)$$

где $\lg A_s = -3,5$ и $E_{\eta}^* = 63,5$ ккал/моль. Значение E_{η}^* рассчитано по уравнению (3.108) при 775°C и $\lg \eta \simeq 14,4$. Немилов и Сарингюлян вычислили другим путем свободную энергию активации вязкого течения E_{η}^* исходя из известной взаимосвязи между вязкостью и электропроводностью $\kappa^n \eta = c$, где для оконного стекла $n = 3,6$. Когда $S_{\kappa}^* = S_{\eta}^* = 0$, свободная энергия активации электропроводности в твердом состоянии при 775 К составляет $E_{\kappa}^* = 17,65$ ккал/моль, откуда $E_{\eta}^* = E_{\kappa}^* \cdot n = 63,54$ ккал/моль. Эта величина совпадает со свободной энергией активации вязкого течения, рассчитанной по уравнению вязкости (3.108).

В ИХС АН СССР выполнены первые прецизионные измерения вязкости стекол с замороженной структурой [246, 247]. Мазурин и Поцелуева [247] показали, что температурная зависимость вязкости оконного стекла описывается уравнением вида (3.163), где значения $\lg A_s = -4,5$ и $E_{\eta}^* = 68$ ккал/моль находятся в удовлетворительном согласии с результатами расчета Немилова и Сарингюляна.

Немилов [121] рассмотрел природу вязкого течения стекол с замороженной структурой с точки зрения валентно-конфигурационной теории текучести [125]. Эта теория количественно описывает изменение вязкости ниже T_g при определенных предположениях относительно различного характера флуктуаций, определяющих переключения связей, в системах с замороженной и метастабильной структурами.

Теоретические представления Немилова [121] основаны на рассмотрении теплоемкости при стекловании и не используют предположения о соответствии свободной энергии активации E_{η}^* энергии разрыва химических связей E_d . Немилов отмечает, что близость энергий E_{η}^* и E_d , вероятнее всего, обусловлена специфической формой межатомного потенциала и значительными смещениями атомов при флуктуации энергии во время колебаний, поэтому не отражает реального процесса разрыва связей.

*
* *
*

Из существующих теорий вязкого течения стеклообразующих жидкостей, на наш взгляд, наиболее обоснованной является

ся валентно-конфигурационная теория Немилова. Эта теория объединяет основные моменты теоретических положений о механизме вязкого течения Мюллера, Адама и Гиббса, Филиповича и Калининой, теории абсолютных скоростей реакций, с одной стороны, и представления Немилова о взаимосвязи конфигурационных составляющих термодинамических функций стеклообразующих жидкостей с их валентной структурой — с другой. Энтропия активации вязкого течения соответствует конфигурационным изменениям в некоторой локальной области вокруг переключающихся связей. Теория Немилова позволяет рассчитать равновесные значения вязкости при любой температуре в области переохлаждения. Для расчета необходимо знание термодинамических функций жидкости и кристалла, валентной структуры вещества, а также вязкости и ее температурного коэффициента лишь при одной температуре.

Наряду с валентно-конфигурационной теорией заслуживает внимания дырочно-активационная теория, основанная на известных представлениях Эйринга, Френкеля, Маседо и Литовица. Согласно этой теории, перемещение частицы при вязком течении жидкости определяется вероятностью образования флуктуационной микропустоты (локального «разрыхления») у данной частицы и вероятностью того, что эта частица имеет достаточную энергию U_a для отрыва от своих соседей и перескока в соседнюю микропустоту. Эффективная энергия активации вязкого течения, согласно дырочно-активационной энергии, состоит из двух слагаемых [см. (3.139)].

Прослеживается определенный «мостик» между указанными выше теориями. Первое слагаемое в формуле эффективной энергии активации (U_a) соответствует потенциалу переключения мостиковых связей E_{η}^{*0} , а второе слагаемое — потенциалу обратимого конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей $E_{\eta\kappa}^*(T)$ в уравнении свободной энергии активации в валентно-конфигурационной теории $E_{\eta}^* = E_{\eta}^{*0} + E_{\eta\kappa}^*(T)$. Иными словами, «дыркообразование» соответствует локальному конфигурационному изменению структуры, а «перескок частицы в микропустоту» — переключению мостиковых связей. При этом потенциал конфигурационного изменения $E_{\eta\kappa}^*(T)$ оказывается обратно пропорциональным равновесной концентрации квазирешеточных микропустот.

Между свободной энергией активации и долей флуктуационного свободного объема при $T \leq T_g$ существует связь $E_{\eta}^* = RT_g/f_g$, которая при подстановке $f_g = RT_g/KV_h$ принимает вид $E_{\eta}^* = KV_h$, где K — модуль объемного сжатия. Последнее соотношение эквивалентно формуле Немилова $E_{\eta}^* = GV_{\eta}^*$, так как активационный объем вязкого течения выражается через объем микропустоты следующим образом: $V_{\eta}^* = V_h(K/G)$.

Между диффузионной теорией Филиповича и дырочно-активационной теорией также установлена определенная связь.

ГЛАВА 4

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО СТЕКЛОВАНИЯ

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СТЕКЛОВАНИЯ

Обсудим процессы, в результате которых достигается стеклообразное состояние. В отечественной литературе различают структурное и механическое стеклования [6, 25], ибо в понятие «стеклообразное состояние» вкладывается различный физический смысл в зависимости от того, рассматриваются ли условие возникновения стеклообразного состояния или проявление стеклообразных свойств.

Структурным, или истинным, стеклованием называют статический процесс перехода от жидкого (для низкомолекулярных жидкостей) или структурно-жидкого (для полимеров) состояния с непрерывно и постепенно меняющейся структурой к структурно-твердому стеклообразному состоянию с фиксированной структурой. С другой стороны, известно, что даже обычная низкомолекулярная жидкость ведет себя как хрупкое стекло, если деформирующее усилие приложено с достаточно большой скоростью (например, в виде ударной нагрузки в классических опытах Корнфельда и Рывкина, см. [2, с. 122]). Создается впечатление, что материал как бы стеклуется в переменном поле механических сил. Такое явление — переход из вязкотекучего (или высокоэластичного) состояния в упругое твердое — получило название механического стеклования.

Структурное стеклование является более фундаментальным, чем механическое, так как характеризует процесс перехода аморфного вещества из одного структурного состояния в другое и наблюдается независимо от того, имеются ли переменные механические воздействия на материал или нет. Механическое стеклование представляет собой лишь псевдопроцесс «затвердевания» жидкости при увеличении частоты механического воздействия, или, иначе, просто изменение отклика системы на переменную нагрузку при увеличении частоты.

Мы будем рассматривать только структурное стеклование, которое обычно называют просто стеклованием. Видов структурного стеклования несколько [25, 248—250], но термин «структурное стеклование», или «стеклование», применяют лишь в двух

случаях: при понижении температуры или повышении давления.

Надо отметить, что стеклообразное состояние может быть реализовано в результате процессов других типов, которые обычно к стеклованию не относят: превращения кристаллических тел в стеклообразные путем нейтронной бомбардировки, получения стеклообразных пленок путем конденсации молекул в вакууме, перехода высокоэластичного каучука в стеклообразный эбонит вследствие вулканизации (сшивания цепей поперечными связями), перехода полимеров из высокоэластичного или вязкотекучего состояний в стеклообразное за счет вытяжки или ориентации цепей, получения стекла путем высушивания гелей и т. д. Ахумов [249, 250] показал, что, меняя определенным образом концентрацию пересыщенных водных растворов солей, можно достичь такого особого состояния сверхпересыщенной системы, которое соответствует стеклообразному состоянию. Интересно заметить, что данное состояние, согласно теории Ахумова [249], должно быть термодинамически устойчивым (ибо скорость перехода системы в стабильное состояние становится равной нулю при концентрации, отвечающей стеклообразному состоянию). Повидимому, переохлаждение жидкости и пересыщение раствора по своим действиям на ограничение подвижности частиц фактически идентичны. Далее мы не будем обсуждать эти специфические (нетрадиционные) методы получения стеклообразных тел, хотя они, строго говоря, и являются различными вариантами структурного стеклования и несомненно заслуживают внимания.

4.2. ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ СТРУКТУРНОМ СТЕКЛОВАНИИ

Обычно процесс стеклования экспериментально изучается по температурным зависимостям физических величин, определяемых структурой стеклообразующих систем. Молекулярная подвижность, характерная для жидкостей, не исчезает сразу при одной какой-либо определенной температуре, а изменяется постепенно в некоторой температурной области, называемой аномальной областью стеклования. В области стеклования наблюдаются изменения характера зависимости от температуры практически всех свойств (объем V , энтальпия H , энтропия S , вязкость η , электропроводность и др.). Скачкообразный характер изменения наблюдается у термодинамических характеристик — производных термодинамических функций: у коэффициента теплового расширения α , теплоемкости C_p , сжимаемости κ . Такой характер изменения свойств в области стеклования типичен для всех стеклообразных веществ — для полимеров, неорганических стекол, низкомолекулярных веществ, аморфных металлических сплавов и т. д. Заметим, что все физические свойства при стекловании изменяются с температурой по кривым двух типов в зависимости

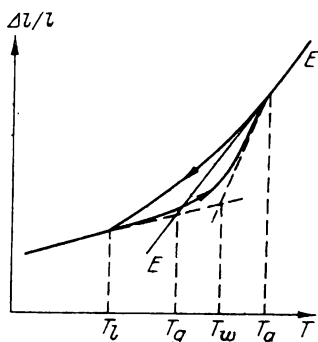


Рис. 4.1. Схематическое изображение температурной зависимости относительного линейного размера системы (дилатометрических кривых) в условиях равенства скоростей охлаждения и нагревания.

Стрелки — направления изменений температуры; прямая EE' отвечает метастабильному состоянию; $(T_l - T_a)$ — интервал стеклования (размягчения); T_g — температура стеклования; T_w — температура размягчения.

от того, положительным или отрицательным температурным коэффициентом характеризуется исследуемая величина [6].

Температуру стеклования T_g обычно определяют как температуру, при которой физические свойства вещества изменяются в аномальном интервале наиболее резко. На кривых свойство — температура она соответствует точке перелома, на кривых температурный коэффициент — температура, образующих в области стеклования перегиб, — точке перегиба. Наиболее часто температура стеклования T_g определяется как точка пересечения экстраполированных зависимостей, наблюдаемых вне области стеклования. Наиболее распространенным методом определения температуры стеклования является метод теплового расширения. Величина T_g определяется пересечением прямолинейных участков кривой расширения выше и ниже области стеклования (рис. 4.1).

Температуры стеклования, полученные при обработке температурных зависимостей разных свойств одного и того же стекла, как правило, практически совпадают; наблюдаемую иногда небольшую разницу в значениях T_g обычно относят к погрешностям измерений разных свойств. Однако недавно на основе тщательно продуманного эксперимента установлена принципиальная разница в значениях температур стеклования, определенных по тепловому расширению и температурной зависимости электропроводности [14, 251, 252]. Эта разница обычно незначительна.

Процесс, обратный стеклованию, т. е. переход вещества из стеклообразного состояния в жидкое, называется размягчением. При одинаковых скоростях охлаждения и нагревания интервал размягчения совпадает с интервалом стеклования, а температура размягчения T_w оказывается несколько выше температуры стеклования T_g , определенной в режиме охлаждения (см. рис. 4.1); в первом приближении можно принять $T_g \simeq T_w$. Во всех странах мира, как правило, температура стеклования T_g определяется в режиме нагревания, что объясняется рядом удобств и лучшей воспроизводимостью результатов. Таким образом, термин «температура стеклования» и обозначение T_g общепринято относить к температуре T_w , которую, строго говоря, следовало бы называть

температурой размягчения, так как она определена в режиме нагревания.

В интервале стеклования, начиная с некоторой температуры T_a , структура стеклообразующей системы при охлаждении сначала «запаздывает» от равновесного положения в нарастающем темпе, затем темп запаздывания замедляется и при некоторой температуре T_i замораживается, т. е. полностью прекращаются структурные изменения. В интервале размягчения также наблюдается запаздывание перестройки структуры, но несколько иначе, чем при охлаждении (см. рис. 4.1). В результате в температурном ходе изменения структуры (и физических свойств) имеет место структурный гистерезис (интервал $(T_i - T_a)$ на рис. 4.1) даже при одинаковых скоростях охлаждения и нагревания. Этот эффект подробно исследовали Горбаткина [6], Мазурин и Ключев [253] и др.

4.3. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

Бартеневым [254] впервые было четко показано, что при уменьшении скорости охлаждения температура стеклования силикатного стекла систематически снижается. В последующих работах Лукьяновым [255] и Горбаткиной [256] этот результат был подтвержден экспериментально для различных неорганических стекол и полимеров. Теперь хорошо известно, что температура стеклования T_g для всех аморфных веществ зависит от скорости охлаждения, а температура размягчения T_w — от скорости нагревания. Следовательно, надо указывать, при какой скорости охлаждения определена температура стеклования T_g , или приводить все значения T_g к некоторому единому стандартному значению. По Бартеневу и Лукьянову [6, 255], за стандартную температуру стеклования $T_g^{ст}$ можно условно принять ту температуру, при которой время релаксации $\tau = 10^2$ с. Температура размягчения, определяемая dilatометрически при скорости нагревания $w = 3$ град/мин, близка к стандартной. Во многих странах в dilatометрии стекол и полимеров используется скорость $w = 3$ град/мин $= 0,05$ град/с, поэтому большинство данных о T_g относится к стандартной температуре стеклования.

В процессе стеклования решающую роль играет соотношение между временем молекулярной релаксации τ и скоростью охлаждения q . Бартенев [254] предложил простую связь между этими величинами при $T = T_g$:

$$q\tau_g = C, \quad (4.1)$$

где C — некоторая постоянная. При стандартной температуре стеклования $C \approx 5^\circ\text{C}$, так как $\tau_g = 10^2$ с и $q = 0,05$ град/с. Это

Т а б л и ц а 4.1

Характеристики структурного размягчения некоторых органических и неорганических стекол [6, 255]

Вещество	$T_w^{\text{ст}}, \text{ К}$	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	C_2/C_1	$U_0, \text{ ккал/моль}$
		1/град			
Канифоль	313	3,08	9,30	0,030	49
Полистирол	345	2,78	9,00	0,032	50
Полиметилметакрилат	349	2,75	8,90	0,032	51
Борный ангидрид	534	1,81	5,60	0,031	81
Свинцово-силикатное стекло	714	1,34	4,28	0,032	106
Щелочно-силикатное стекло	809	1,19	3,60	0,030	126
Малощелочное силикатное стекло	855	1,09	3,33	0,031	136
Алюмосиликатное стекло	1025	0,94	2,67	0,029	170

соотношение служит математическим определением температуры стеклования и называется иногда основным уравнением стеклования.

Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения выводится [254] из основного уравнения (4.1) и формулы для времени релаксации τ_g при T_g :

$$\tau_g = \tau_0 e^{U(T_g)/RT_g}, \quad (4.2)$$

где $U(T_g)$ — эффективная энергия активации при температуре стеклования. Эта зависимость записывается в виде

$$1/T_g = C_1 - C_2 \lg q, \quad (4.3)$$

где $C_1 = C_2 \lg (C/\tau_0)$; $C_2 = 2,3R/U(T_g)$; R — газовая постоянная. Аналогичным образом для температуры размягчения T_w получаем зависимость

$$1/T_w = C_1 - C_2 \lg w, \quad (4.4)$$

где $C_1 = C_2 \left(\lg \frac{C}{\tau_0} + \frac{a}{2,3R} \right)$; $C_2 = 2,3R/U_0$. Здесь учтено, что в случае размягчения энергия активации стекла при T_w составляет $U(T_w) = U_0 - aT_w$, где U_0 — «нулевая» энергия активации, равная величине U , экстраполированной к абсолютному нулю (см. рис. 3.6).

Постоянные C_1 и C_2 в уравнении (4.3) зависят от температуры стеклования T_g через $U(T_g)$, тогда как в (4.4) они практически не зависят от температуры размягчения T_w . Соответственно зависимость $1/T_w$ от $\lg w$ будет выражаться прямой линией более точно, чем зависимость $1/T_g$ от $\lg q$.

Зависимость температуры размягчения от скорости нагревания (4.4) подробно исследована Бартевым и Лукьяновым [6, 255]. Они подтвердили справедливость зависимости (4.4) и обнаружили универсальную связь между постоянными C_1 и C_2 . Оказалось, что если скорость нагревания выражена в град/с, то для всех стекол отношение C_2/C_1 постоянно (табл. 4.1):

$$C_2/C_1 \simeq 0,03. \quad (4.5)$$

Поэтому уравнение (4.4) можно упростить и записать иначе:

$$1/T_w = C_1(1 - 0,03 \lg w). \quad (4.6)$$

Из полученного соотношения следует, что при изменении скорости нагревания на порядок величины температура размягчения смещается на $0,03T_w^{\text{ст}}$, $T_w^{\text{ст}}$ — стандартная температура, К. Для температуры стеклования соблюдается примерно такое же правило.

Если в уравнении времени релаксации (4.2) учесть температурную зависимость энергии активации (3.81) в области стеклования (при $p = 0$ и $BV_0/V_h = 1$)

$$U(T_g) = RT_g \exp(E_h/RT_g) \quad (4.7)$$

и повторить процедуру вывода соотношения (4.3), вместо (4.3) получим следующее уравнение [204]:

$$\frac{1}{T_g} = C_1 + A_1 \ln \left(1 - \frac{\ln q}{A_2} \right), \quad (4.8)$$

где $C_1 = A_1 \ln(\ln C/\tau_0)$; $A_1 = R/E_h$; $A_2 = \ln(C/\tau_0)$; E_h — энергия образования флуктуационной микропустоты. При небольших скоростях охлаждения $\ln q \ll A_2$ можно принять $\ln(1 - \ln q/A_2) \simeq -\ln q/A_2$, откуда зависимость (4.8) переходит в уравнение Бартенева (4.3):

$$\frac{1}{T_g} = C_1 - \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \ln q, \quad (4.9)$$

если $C_2 = A_1/A_2$. Следовательно, уравнение Бартенева (4.3) справедливо при не очень больших скоростях: $\ln q \ll A_2 \approx 29$. Действительно, с ростом скорости охлаждения для ряда стекол [204] наблюдалось отклонение от зависимости (4.3).

4.4. СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТЕКЛОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПРАВИЛА

КАУЦМАНА — БИМЕНА И СИМХА — БОЙЕРА

Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения и другие закономерности стеклования свидетельствуют о ярко выраженном релаксационном, кинетическом характере процесса. Тем не менее, как показали Кауцман [257] и позднее Бимен [258], температура стеклования коррелирует с температурой плавления, которое в отличие от стеклования (размягчения) является типичным термодинамическим процессом. Линейную корреляцию между температурой стеклования T_g и температурой

Т а б л и ц а 4.2

Некоторые характеристики процессов стеклования и плавления [193]

Вещество	T_g	T_f	T_g/T_f	$V_l(T_f)$	$V_g(T_f)$	$\Delta V_c/V$
	К.			см ³ /г		
Глицерин	185	291	0,64	0,795	0,765	0,037
Натуральный каучук	198	281	0,71	1,000	0,970	0,030
Манноза	297	405	0,73	0,689	0,669	0,030
Глюкоза	301	419	0,72	0,690	0,670	0,030
Галактоза	303	438	0,69	0,696	0,672	0,036
Тринафтилбензол	350	470	0,74	423,000*	400,000*	0,054
Полистирол	353	508	0,70	1,020	0,990	0,030
Поликарбонат	413	493	0,82	0,895	0,865	0,033
Кварцевое стекло	1473	1983	0,75	28,000*	27,300*	0,025
Стекло Na ₂ O—SiO ₂ **	673	1173	0,57	44,000	*42,000	0,045

* Значения молярного объема, см³.** Содержание Na₂O составляет 33,3 мол. % по синтезу [117].плавления T_f называют правилом «двух третей»:

$$T_g \simeq (2/3)T_f. \quad (4.10)$$

Здесь под T_g следует понимать стандартную температуру стеклования, поскольку Кауцман и Бимен использовали данные о T_g , полученные в основном при скорости изменения температуры 3 град/мин. Причина существования правила «двух третей» недостаточно ясна, если учесть, что для ряда аморфных веществ наблюдаются отклонения от него. Детальный анализ большого числа полимеров показывает [259], что отношение T_g/T_f зависит от химического строения полимеров. Однако для большинства стекол и полимеров значение T_g/T_f колеблется около «двух третей»: $T_g/T_f \simeq 2/3 \simeq 0,67$. Это указывает, по-видимому, на определенную связь между процессами стеклования (размягчения) и кристаллизации (плавления).

Сандитов [193] обнаружил приближенное постоянство относительного изменения разницы объемов жидкости и «стекла» в интервале от температуры стеклования до температуры плавления ($T_f - T_g$) у веществ различного химического строения (табл. 4.2):

$$f_c = \Delta V_c/V(T_g) \simeq \text{const} \simeq 0,03 \div 0,05, \quad (4.11)$$

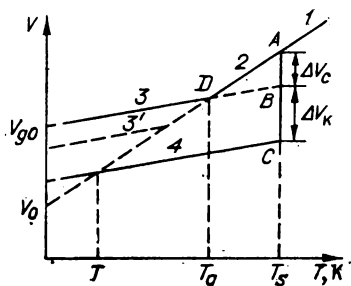
где $\Delta V_c = V_l(T_f) - V_g(T_f)$ — разность объемов жидкости $V_l(T_f)$ и стекла $V_g(T_f)$ при температуре плавления (кристаллизации), при этом объем $V_g(T_f)$ находится экстраполяцией прямой объем стекла — температура до температуры плавления (рис. 4.2).

Симха и Бойер [260] предложили следующее приближенное правило:

$$\Delta \alpha T_g \simeq \text{const} = K, \quad (4.12)$$

Рис. 4.2. Температурная зависимость удельного объема тела в жидком (1), переохлажденном (2), стеклообразном (3, 3') и кристаллическом (4) состояниях.

ΔV_c и ΔV_k — изменения объема при изотермических переходах соответственно жидкость — стекло (AB) и стекло — кристаллы (BC) при температуре кристаллизации T_g [193].



где $\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_g)$ — разность коэффициентов объемного расширения выше и ниже T_g ; K — параметр, примерно равный 0,113. Это правило действует не всегда. Например, оно не выполняется в ряду полиалкилметакрилатов, где K убывает с увеличением длины боковой цепи. Причина такого отклонения от правила Симха — Бойера заключается в интенсивном движении боковых групп ниже T_g . Поэтому предлагается [261] формулу (4.12) записывать в виде $(\alpha_l - \alpha_{g1})T_g = K$, где α_{g1} — коэффициент расширения при температурах, меньших $T_1 = 143$ K, при которой размораживается подвижность боковых групп. В этом случае имеем $(\alpha_l - \alpha_{g1})T_g = 0,12$, что удовлетворительно согласуется с правилом Симха — Бойера.

Величина $\Delta\alpha T_g$ равна относительному изменению разницы объемов стекла и «жидкости» (если бы она, не стеклась, оставалась жидкостью) в интервале от T_g до 0 K. Действительно, из определения коэффициента теплового расширения $\alpha = (1/V) \times (\Delta V/\Delta T)$ следует соотношение $\alpha\Delta T = \Delta V/V$, которое позволяет определить относительное изменение объема «жидкости» и стекла при их охлаждении от температуры стеклования T_g до 0 K, т. е. в интервале температуры $\Delta T = (T_g - 0 \text{ K}) = T_g$:

$$\alpha_l T_g = \frac{V(T_g) - V_{0l}}{V(T_g)}; \quad \alpha_g T_g = \frac{V(T_g) - V_{0g}}{V(T_g)},$$

где V_{0g} и V_{0l} — объемы стекла и жидкости при 0 K. Вычитая из $\alpha_l T_g$ произведение $\alpha_g T_g$, получаем [93]

$$\alpha\Delta T_g = (V_{0g} - V_{0l})/V(T_g). \quad (4.13)$$

Следовательно, $\Delta\alpha T_g$ имеет смысл относительной разности объемов стекла и жидкости, экстраполированных к абсолютному нулю, или, иначе, изменения объемов стекла и «жидкости» в интервале $T_g - 0$ K. Как будет показано далее (§ 4.9), $\Delta\alpha T_g$ является функцией только коэффициента Пуассона μ , т. е. правило $\Delta\alpha T_g = \text{const}$ справедливо для стекол одного класса, у которых $\mu \approx \text{const}$ [93—94].

Описанные приближенные правила (4.10)—(4.12) можно объединить в одно соотношение [89, 193]. С этой целью рассмотрим совместно процессы стеклования и кристаллизации на основе температурной зависимости удельного объема системы в жидком, стеклообразном и кристаллическом состояниях (см. рис. 4.2).

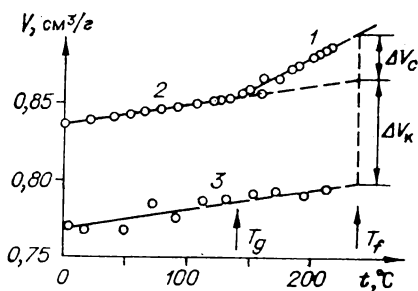


Рис. 4.3. Изменение удельного объема поликарбоната в зависимости от температуры в различных (1—3) состояниях [193].

коэффициенты теплового расширения в стеклообразном α_g и кристаллическом α_s состояниях одинаковы: $\alpha_g \simeq \alpha_s$.

Представим, что процесс кристаллизации протекает через ряд промежуточных состояний в несколько этапов, одним из которых является изотермическое стеклование — переход жидкость — стекло при термодинамической температуре кристаллизации T_s (см. рис. 4.2). С этой точки зрения стеклование можно реализовать в принципе двумя путями: обычным изобарическим AD и изотермическим AB . В том и другом случае процесс сопровождается изменением удельного объема на одну и ту же величину ΔV_c , которая определяется (см. рис. 4.2) разностью объемов жидкости $V_l(T_s)$ и стекла $V_g(T_s)$ при температуре кристаллизации T_s :

$$\Delta V_c = V_l(T_s) - V_g(T_s), \quad (4.14)$$

где $V_g(T_s)$ находится экстраполяцией объема стекла к температуре кристаллизации. В качестве примера на рис. 4.3 показана температурная зависимость объема поликарбоната в жидком, стеклообразном и кристаллическом состояниях [193].

Легко убедиться, что относительное изменение разницы объемов жидкости и «стекла» $\Delta V_c/V(T_g)$ в температурном интервале $(T_s - T_g)$ выражается соотношением (см. рис. 4.2)

$$\Delta V_c/V = \Delta \alpha (T_s - T_g), \quad (4.15)$$

которое можно представить в виде

$$f_c = \Delta \alpha T_g [(T_s/T_g) - 1]. \quad (4.16)$$

Таким образом, наше правило $f_c \simeq \text{const}$, оказывается, есть следствие приближенных правил Кауцмана — Бимена $T_g/T_s \simeq \text{const}$ и Симха — Бойера $\Delta \alpha T_g \simeq \text{const}$. В частности, при $\Delta \alpha T_g = 0,1$ и $T_g/T_s \simeq 2/3 \simeq 0,67$ имеем $f_c \simeq 0,05$, что по порядку величины хорошо согласуется с непосредственным определением f_c из температурной зависимости объема $f_c \simeq 0,03 \div 0,05$.

Очевидно, что объем жидкости выше T_g один и тот же, независимо от того, получена ли жидкость путем плавления кристалла или размягчения стекла. Поэтому началом совмещения значений объема должна служить точка T_f . Из нее по разным путям расходятся кривые $V(T)$ для стекол и кристаллов, которые в дальнейшем у большинства веществ становятся параллельными друг другу (см. рис. 4.2). Это означает [2], что у данных систем

Разрешив уравнение (4.16) относительно T_g/T_s , приходим к выражению [193]

$$T_g/T_s = (1 + f_c/\Delta\alpha T_g)^{-1}, \quad (4.17)$$

откуда следует, что отношение температуры стеклования к температуре кристаллизации определяется отношением изменения разницы объемов жидкости и «стекла» в интервале $(T_s - T_g)$ к разности объемов стекла и «жидкости» при абсолютном нуле:

$$\frac{T_g}{T_s} = \left[1 + \frac{V_l(T_s) - V_g(T_s)}{V_{0g} - V_{0l}} \right]^{-1}. \quad (4.18)$$

Аскадский и др. [107] пришли примерно к аналогичному выводу, исходя из иных исходных посылок:

$$T_g/T_s \simeq (K_{0g} - K_g)/(K_{0c} - K_c), \quad (4.19)$$

где K_{0g} и K_{0c} — коэффициенты молекулярной упаковки стекла и кристалла вблизи абсолютного нуля 0 К, а K_g и K_c — соответственно при температуре стеклования T_g и кристаллизации T_s . Авторы [107] считают, что как для размягчения стеклообразного, так и для плавления кристаллического полимера любого строения в первом приближении необходимо образование одной и той же доли геометрического свободного объема.

Бессопов и Смирнова [262] обнаружили линейную корреляцию между плотностями различных полимеров в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Это означает, что относительное изменение удельного объема при переходе стекло — кристалл постоянно [262]:

$$\frac{\Delta V_K}{V} \simeq \text{const} \simeq 0,09 \pm 0,04. \quad (4.20)$$

Относительное изменение объема при переходе тела из стеклообразного состояния в кристаллическое (см. рис. 4.2) выражается приближенной формулой

$$\frac{\Delta V_K}{V} = (\alpha_l - \alpha_s)(T_s - T_0) - \Delta\alpha(T_s - T_g), \quad (4.21)$$

где T_0 — температура, при которой пересекаются объем кристалла и экстраполированный равновесный объем жидкости; α_s — коэффициент теплового расширения кристалла. Для многих систем $\alpha_s \simeq \alpha_g$. В этом случае $(\alpha_l - \alpha_s) = \Delta\alpha$ и из соотношения (4.21) с учетом $\Delta\alpha T_g \simeq 0,1$ следует приближенная формула для оценки изменения объема при переходе стекло — кристалл:

$$\Delta V_K/V \simeq \Delta\alpha T_g(1 - T_0/T_g). \quad (4.22)$$

Например, у поликарбоната $T_0 = 230$ К и $T_g = 413$ К, откуда при $\Delta\alpha T_g \simeq 0,1$ имеем $\Delta V_K/V \simeq 0,05$, что удовлетворительно согласуется с приведенным выше правилом.

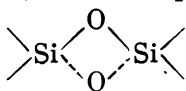
4.5. ПРИРОДА ВНУТРЕННИХ ИЗМЕНЕНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ И ПОЛИМЕРОВ ПРИ СТРУКТУРНОМ СТЕКЛОВАНИИ

Одна из важнейших задач исследований в области стеклообразного состояния — выяснение вопроса о том, как происходит переход стеклообразующего расплава в твердое стекло с точки зрения внутренних изменений на атомно-молекулярном уровне. Этой проблеме посвящена обширная литература, включающая ряд обзорных работ [2, 14, 263—265]. Из них особо следует выделить исчерпывающий критический обзор Немилова [265], который используется нами далее. Первые систематические исследования явления стеклования выполнили Тамман [1, 266], Тул [267, 268], Симон [269], Лебедев [33], Стожаров [34]. Значительный вклад в развитие основных представлений о стекловании внесли Кобеко [2, 270], Шишкин [144, 145, 270, 271], Волькенштейн и Птицын [272, 273], Гиббс, Ди Марцио, Адам [209, 274], Фокс и Флори [275], Мюллер [45, 133], Бартенев [6, 254—256], Ферри [21, 194, 195] и др.

Если известно, что стеклование полимеров обусловлено главным образом замораживанием сегментальной подвижности, то остается еще открытым вопрос, с замораживанием каких структурных изменений или степеней свободы связано стеклование неорганических стекол.

Важную роль в формировании современного подхода к рассматриваемой проблеме сыграла работа Кауцмана [257]. Рассмотрев изменение энтропии, объема и свободной энергии при стекловании жидкости, он пришел к выводу, что при переходе через T_g замораживаются определенные степени свободы. Эти молекулярные степени свободы не являются ни вращательными, ни поступательными. Последние не могут вносить вклад в потенциальную энергию системы. В стекле же замораживается избыток потенциальной энергии и энтропии. Такими степенями свободы могут быть только конфигурационные степени, определяющие различия атомных (молекулярных) расположений в жидкости и твердом теле.

Подобные идеи высказывались и другими исследователями. Например, Дуглас [276] считал, что в силикатных стеклах в твердом состоянии каждый мостиковый атом кислорода занимает одно из двух положений, отличающихся инверсионным перебором через небольшой потенциальный барьер:



В жидком состоянии оба положения равновероятны, и атом кислорода бывает как в том, так и в другом положении. Гиббс и Ди Марцио [274], Волькенштейн [277] развивали конфигурацион-

ную статистику полимерных цепей. Внутреннее вращение структурных групп (типа — CH_2) в жидком состоянии приводит к повышенной теплоемкости, связанной с многообразием конфигураций. С понижением температуры вращение, требующее преодоления (см. гл. 1) небольшого потенциального барьера ($\sim 1\text{--}5$ ккал/моль), замораживается. В идеальном случае, как предположил Гиббс [278], при некоторой температуре T_2 реализуется практически невырожденная аморфная упаковка, и конфигурационная энтропия системы становится равной нулю или исчезающе малой.

Идея о замораживании внутреннего вращения при охлаждении жидкостей была использована в наших работах [197, 204, 210, 226]. Энергия образования флуктуационных микропустот для различных стеклообразующих жидкостей, определенная на основании вязкости, теплового расширения и других свойств, примерно совпадает с потенциальным барьером внутреннего вращения этих систем. Поэтому процессы образования и миграции флуктуационных «дырок» мы связывали с внутренним вращением, а стеклование рассматривали как замораживание процессов рождения и захлопывания флуктуационных микропустот [197].

В силу сказанного надо отметить, что характерной особенностью многих теорий свободного объема, развитых применительно к стеклованию, является то, что все закономерности стеклования формально объясняются и описываются только функцией свободного (избыточного) объема системы, и при этом не учитывается, что изменения свободного объема (образование и исчезновение «дырок») связаны с многими причинами, в том числе и структурными. Например, согласно известной теории Хираи и Эйринга [160], в твердом состоянии ниже T_g концентрация дырок предполагается замороженной, а их диффузия медленной. Однако теория не объясняет, по какой причине именно при некоторой температуре T_g происходят скачкообразные изменения свойств. Примером объяснения скачка теплоемкости при стекловании с позиций теорий дырок является работа Вундерлиха [279]. Он показал, что ΔC_p для широкого круга полимеров и ряда неорганических стекол изменяется в узких пределах ($\Delta C_p = 2,7 \pm \pm 0,5$ кал/моль · град), если молярный скачок теплоемкости отнести к одному соединительному звену (группам — CH_2 — в углеводородах, мостиковым атомам кислорода в кремнеземе и т. д.). Такая универсальность величины скачка теплоемкости относится к специфике поведения соединительных звеньев структуры [265]. Однако здесь рост теплоемкости Вундерлих связывает с возможностью появления свободного объема у каждой такой группы, а не с размораживанием внутреннего вращения групп (конфигурационных степеней свободы).

Применимость идеи о замораживании внутреннего вращения при стекловании низкомолекулярных органических жидкостей недавно показана Немиловым [280]. Причина такого заморажи-

вания заключается, согласно [121, 125, 280], в том, что по мере увеличения упорядоченности жидкости с охлаждением более резко возрастает вязкость, поскольку в элементарном акте вязкого течения происходит локальное разупорядочивание, требующее соответствующей затраты энергии. Каждая конфигурация молекулы, определяемая внутримолекулярной перестройкой, обязательно должна иметь отклик в перестройке расположения окружающих молекул (они «подстраиваются» к этой конфигурации, чтобы энергия системы уменьшилась). Поэтому должна произойти перегруппировка расположения многих молекул, лимитируемая вязким течением. Таким образом, процесс стабилизации структуры является самозамедляющимся, замораживающимся, приводящим к неэкспоненциальному температурному росту вязкости.

Наиболее часто в литературе в разных вариантах использовалась идея о внезапном увеличении подвижности частиц и размораживании поступательных и вращательных степеней свободы движения молекул. Однако подобные подходы не оправдываются [14, 257, 263]. Размораживание подвижности частиц может быть не первопричиной, а следствием других изменений в структуре [265]. Мюллер [6, 60, 61] выдвинул гипотезу о размораживании валентных колебаний в области T_g . Однако, во-первых, концепция Мюллера не объясняет кинетического характера стеклования, в частности сдвиг Δc_p в зависимости от скорости охлаждения. Во-вторых, необходимость отказа от этих представлений связана с тем, что исследования колебательных спектров не обнаруживают практически никакого сдвига колебательных частот при переходе от твердого состояния к жидкому [281, 282]. Вместе с тем идея о роли валентных колебаний при переключении связей до сих пор не потеряла своего значения, ибо Немиллов [121, 125] показал, что исходя из более общих принципов можно построить количественную теорию вязкого течения (см. гл. 3) при сохранении мюллеровских представлений о роли валентных колебаний при переключении связей, если учесть кооперативный характер активированных смещений, предложенных Кобеко [2], Адамом и Гиббсом [209], Филиповичем и Калинипой [223]. В рамках этих представлений причина резкого увеличения теплоемкости выше T_g объясняется конфигурационными изменениями структуры. Поэтому отпадает потребность в предположении о резком изменении частот колебаний при переходе через T_g .

Как отмечает Немиллов [265], принципиально важную роль для выяснения природы внутренних изменений при стекловании (размягчении) может сыграть найденное Пригожиным и Дефэем [283] соотношение между приращениями теплоемкости, коэффициента теплового расширения, сжимаемости, температурой стеклования и объемом при T_g :

$$\Pi \equiv \Delta c_p \Delta \kappa / TV(\Delta \alpha)^2 = 1, \quad (4.23)$$

а также соотношения Дэвиса и Джонса [263] для барических производных:

$$R = (\partial p / \partial T) = \Delta \alpha / \Delta \kappa; \quad (4.24)$$

$$R' = (\partial p / \partial T) = \Delta c_p / TV \Delta \alpha. \quad (4.25)$$

Формулы (4.24) и (4.25) получены при различных предпосылках.

Голдштейн [284, 285] показал, что соотношения (4.23) и первое соотношение (4.24) выполняются в случае, если система всегда определяется однозначно не только любыми двумя из параметров p , V , S и T , но и одним внутренним параметром z (например, p , T и z).

Экспериментальные данные для органических полимеров, селена и борного ангидрида показывают, однако, что во всех случаях $\Pi > 1$, а $R < \Delta \alpha / \Delta \kappa$. Вместе с тем хорошо выполняется второе соотношение (4.25). По Голдштейну, оно должно выполняться, если T_g определяется энтальпией и энтропией, но не объемом, т. е. величинами, являющимися более сложными, чем объем, функциями внутренних параметров системы.

Условием $\Pi > 1$ и выполнимости соотношения (4.25) является, согласно Дэвису, Джонсу [263] и Голдштейну [265], неадекватность однопараметрического описания действительности; наличие нескольких (больше чем одного) независимых параметров порядка требует нарушения соотношения Пригожина и Дефэя. К таким выводам приходят и другие авторы [265]. Физический смысл этих выводов состоит в том, что в жидкости существуют независимые параметры порядка, и изменения объема, с одной стороны, энтальпии, энтропии, с другой, могут происходить в значительной степени независимо друг от друга. Это должно сказаться прежде всего на кинетике стабилизации свойств стекла и на величине Π , которая должна быть больше 1. Действительно, у расплава B_2O_3 объем релаксирует медленнее, чем энтальпия [286]. Данным фактором можно объяснить и различие в величинах T_g , определяемых по разным свойствам [251]. Кроме того, становится очевидным, что теории, предполагающие (как теория свободного объема) только однопараметрическое описание явлений, не могут претендовать на полную интерпретацию процесса стеклования.

Невыполнимость соотношения Пригожина и Дефэя способствовала появлению молекулярных моделей, объясняющих этот факт. Авторы [287] предположили, что существенное возрастание $\Pi > 1$ с температурой для B_2O_3 в жидком состоянии обусловлено тем, что наряду с основным состоянием существует возбужденное, отличающееся всего на 5 ккал/моль. Они допускают, что могут быть двойкие разрывы ковалентных связей В—О: при сохранении конфигурации и при возмущении конфигурации. При T_g равновесие между этими состояниями замораживается, что приводит к снижению c_p , κ и α из-за исчезновения вклада в эти величины от состояний с высокой энергией и объемом.

Близкая идея о двухструктурности возбужденного состояния (двух типах флуктуации) использована Немиловым [121] при разработке валентно-конфигурационной теории течения стекол при переходе через температуру стеклования (см. гл. 3). Более узкую, чем в [287], по физическому содержанию идею выдвинули Анжел и Рао [288] для объяснения скачка теплоемкости. Модель, по существу, является двухструктурной. Наряду с основным состоянием рассматриваются состояния с разорванными ковалентными связями. Разрывы связей, в свою очередь, сопряжены с конфигурационным возмущением вокруг места разрыва, с перестройкой структуры.

Следуя Немилову [265], коротко остановимся на основных экспериментальных фактах, проливающих свет на природу изменений структуры стекол в области T_g . Метод рентгеновского рассеяния пока широко не применялся при высокотемпературных исследованиях расплавов стекол и не дал существенной информации об изменениях структуры ближнего порядка, связанных со всем комплексом изменений свойств в области T_g . Этот метод не обнаруживает изменений координационных чисел центральных атомов структурных полиэдров (B, Ge, Si) в B_2O_3 , GeO и SiO_2 . Он лишь указывает на небольшой рост межатомных расстояний и увеличение разброса валентных углов [289] при переходе от твердого стекла к жидкости.

Изучение низкочастотных спектров комбинационного рассеяния борного ангидрида [290] и нитратных стекол [291] показало, что изменения в спектрах ниже T_g незначительны, а выше T_g аномально велики и, по-видимому, обусловлены появлением несогласованности, беспорядочности колебаний. Исследование методом мессбауэровского рассеяния γ -излучения для органических молекулярных стекол и кристаллов в интервале от твердого состояния до $T_{пл}$ свидетельствует о возрастании колебательных амплитуд выше температуры размягчения [292]. Расчеты показали, что этими колебаниями вероятнее всего являются либрации (заторможенные вращения, качания) структурных групп. Выше T_g они переходят в свободные вращения. Применение ЯМР к алюмофосфатным, метафосфатным и боратым стеклам позволило заключить [293], что в области T_g все атомные единицы, образующие стекло, начинают участвовать во внезапном и беспорядочном движении.

Немилов и Михайлов [294] исследовали спектр кобальта в стеклообразном $CO(PO_3)_2$ в интервале 20—640°C. В метафосфате ион кобальта пространственно связывает метафосфатные цепи и его спектр тесно связан с молекулярно-кинетическими особенностями каркаса. Установлено постоянство координации кобальта и изменение темпа увеличения ионности связи с температурой при переходе через T_g . Эти данные подтверждают идею Уорда [295] о том, что с ростом температуры возможно увеличение степени ненаправленности взаимодействия (увеличение ионности

связи). Последнее он связывал с внутренним вращением (либрацией) структурных групп.

Таким образом, в настоящее время нет общепризнанной молекулярной интерпретации структурных изменений при переходе метастабильная жидкость — стекло и обратно. Несомненно, что при размягчении появляются некоторые состояния, не характерные для твердого стекла. Таким состояниям соответствуют определенные внутренние степени свободы. Есть основания предполагать, что этими степенями свободы являются конфигурационные степени свободы [265]. Детально описать молекулярные конфигурации трудно не только для неорганических стекол, где химическое строение точно не известно, но и для полимеров с известным химическим строением. Немилов [265] приходит к выводу, что различие конфигураций, по-видимому, реализуется при небольших смещениях атомов или структурных групп, т. е. при локальных движениях нетрансляционного типа. Стремление системы к относительному минимуму свободной энергии, соответствующему метастабильной жидкости, связано с перегруппировкой множества частиц (кооперативный эффект).

В настоящее время наибольшее распространение получили следующие теории стеклования: релаксационная, термодинамическая и теория свободного объема. Далее эти теории излагаются подробно. При этом следует подчеркнуть, что ни одна из существующих теорий стеклования не в состоянии удовлетворительно описать весь накопленный экспериментальный материал, что связано главным образом с отсутствием детальных сведений о структуре некристаллических твердых тел и жидкостей и молекулярной подвижности в них.

4.6. РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ

Кобеко [2] впервые ясно сформулировал сущность структурного стеклования как релаксационного процесса, принципиально отличного от фазовых переходов. Концепция Кобеко получила дальнейшее развитие в работах Бартенева [6, 254—256], Шишкина [144], Волькенштейна и Птицына [272, 273], Кувшинского и Сидоровича [296] и др.

Волькенштейн и Птицын [272, 273] дали математическое обоснование идеям Кобеко. Они ограничились простейшей моделью жидкости, состоящей из одинаковых кинетических единиц, которые могут находиться в двух энергетических состояниях: 1 и 2 (в основном и возбужденном) и характеризоваться одним временем релаксации τ (вместо набора энергетических состояний и соответственно спектра времен релаксации для реальной жидкости). Пусть концентрация кинетических единиц в состоянии 1 будет n_1 , а в состоянии 2 составит n_2 . Очевидно, что $n_1 + n_2 = 1$. Скорость изменения концентрации n_1 при переходе частиц из состояния 1 в состояние 2 определяется кинетическим уравнением

$$dn_2/dt = -dn_1/dt = W_{12}n_1 - W_{21}n_2, \quad (4.26)$$

где W_{12} и W_{21} — вероятности переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$. Время релаксации определяется соотношением $\tau = 1/(W_{12} + W_{21})$, а равновесное значение n_2 — выражением $n_{2p} = W_{12}/(W_{12} + W_{21})$. С учетом этих обозначений кинетическое уравнение (4.26) можно записать в виде

$$dn_2/dT = (-1/q\tau)(n_2 - n_{2p}), \quad (4.27)$$

где $q = dT/dt$ — скорость охлаждения.

Решение уравнения (4.27) и его анализ с учетом ряда допущений показывают, что при некоторой температуре T_g происходит замораживание значения n_2 — стеклование системы. Температура стеклования T_g имеет смысл температуры, ниже которой практически прекращаются переходы $1 \rightleftharpoons 2$. Условие стеклования выражается соотношением

$$(d\tau/dT)_{T=T_g} = -1/|q|. \quad (4.28)$$

Если воспользоваться простейшим уравнением времени релаксации

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (4.29)$$

где энергия активации не зависит от температуры $U = \text{const}$, то из выражения (4.28) непосредственно вытекает основное уравнение для температуры стеклования, предложенное Бартепьевым из общих соображений [6, 254]: $q\tau_g = C$, где

$$C = kT_g^2/U. \quad (4.30)$$

Учитывая, что при $T = T_g^{\text{CT}}$ $\tau = \tau_g = 10^2$ с и что $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с, из формулы времени релаксации (4.29) получаем [255] для всех аморфных веществ следующий результат: $U/kT_g \approx 32$. Поэтому постоянная C с этой точки зрения равна $C = (kT/U)T_g \approx T_g/32$. У органических стекол ($T_g \sim 300^\circ\text{C}$) постоянная C примерно равна 10°C , а у неорганических ($T_g \sim 700^\circ\text{C}$) — около 20°C .

Сандитов и др. [197] отмечают, что при более строгом рассмотрении следует учитывать температурную зависимость энергии активации $U(T)$ в области стеклования. Подставив время релаксации из (4.29) с учетом $U(T)$ в условие стеклования (4.28), они получили соотношение $q\tau_g = C$. Здесь

$$C = \frac{kT_g^2}{U} \left[1 - \frac{T_g}{U_g} \left(\frac{dU}{dT} \right)_{T_g} \right]^{-1}, \quad (4.31)$$

где $U_g = U(T_g)$ и $(dU/dT)_{T_g} < 0$. Поэтому легко видеть, что приведенные выше оценки C по формуле (4.30) несколько завышены. Как увидим далее, значение C для неорганических и органических стекол по порядку величины равно соответственно около 1 и 10° .

Из релаксационной теории Волькенштейна — Птицына следуют все качественные характеристики процесса: зависимость T_g

от q , изломы на кривых температурной зависимости удельного объема и энтальпии, максимумы значений теплоемкости, коэффициента теплового расширения и сжимаемости в области T_g . Теория дает описание гистерезисных явлений при стекловании — размягчении. В то же время она не дает количественного согласия с опытом, так как не учитывает спектр времен релаксации и кооперативность процесса, а также по другим причинам, рассмотренным Кувшинским и Сидоровичем [296].

Птицын [297] исследовал зависимость энергии активации для данной частицы от состояния соседних кинетических единиц. Готлиб и Птицын [298] применили к теории отжига общий метод кинетики кооперативных процессов. В частности, они показали, что эффективная энергия активации убывает с ростом температуры, что согласуется с опытом.

Филипович и Калинина [223] более детально проанализировали модель Волькенштейна и Птицына. Для постоянной C в основном уравнении стеклования $q\tau_g = C$ они вывели следующее выражение:

$$\frac{1}{c} = \frac{U_g}{kT_g^2} \left[1 - \frac{T_g}{U_g} \left(\frac{dU}{dT} \right)_{T_g} \right] - \frac{\alpha_{se} V_e}{V - V_e}, \quad (4.32)$$

которое отличается от (4.31) дополнительным слагаемым $-\alpha_{se} \times V_e / (V - V_e)$, где α_{se} — равновесная структурная часть коэффициента теплового расширения при бесконечно медленном нагревании стекла; V_e — равновесное значение объема V . Филипович и Калинина сильную зависимость энергии активации от температуры объясняют тем, что «элементарные» акты релаксации совершаются путем участия в них целых групп атомов, которые условно называют комплексами. По их оценке, число атомов в комплексе около 140. Филипович и Калинина [223] высказали идею о разделении энергии активации кинетического процесса на потенциал разрыва или переключения химических связей и потенциал локальных конфигурационных изменений структуры (изменение ориентаций, углов между связями). Эта идея получила дальнейшее развитие в валентно-конфигурационной теории вязкого течения Немилова [125]. По оценке Немилова, число атомов в комплексе, который подвергается активации, слабо зависит от природы стекол и равно примерно 100.

В заключение обратим внимание на различие стеклования и размягчения [6]. Процесс стеклования проще, так как структура жидкости (или полимера в структурно-жидком состоянии) является однозначной функцией температуры и давления, и сложнее, ибо энергия активации и время релаксации являются в жидком состоянии нелинейными функциями температуры (см. гл. 3). Процесс размягчения сложнее в том отношении, что структура стекла, полученного из одного и того же вещества, может быть самая различная в зависимости от тепловой истории, но проще тем, что энергия активации стеклообразного состояния выража-

ется простой линейной зависимостью [6].

$$U = U_0 - aT, \quad (4.33)$$

причем между «нулевой» энергией активации и «стандартной» температурой размягчения существует вполне определенная связь [6]: $U_0 = C_0 T_W^{CT}$, где $C_0 \approx 150$ кал/(моль · град). С другой стороны, при $T = T_W^{CT} \tau_g = 10^2$ с и $\tau_0 = 10^{-12}$ с, поэтому согласно (4.29) имеем $U = C T_W^{CT}$, где $C \approx 65$ кал/(моль · град). Подстановка этих данных в формулу (4.33) дает значение коэффициента $a \approx 85$ кал/(моль · град).

Таким образом, различные процессы размягчения и затвердевания заключается прежде всего в том, что при нагревании стекла до T_g энергия активации меняется по линейному, а при охлаждении жидкости до T_g — по нелинейному закону. Поэтому при охлаждении жидкости с разными скоростями различным температурам стеклования соответствуют энергии активации, лежащие на кривой 1 (см. рис. 3.4). В узком диапазоне скоростей охлаждения (примерно два порядка) отрезок кривой энергии активации (кривая 1) может быть аппроксимирован отрезком касательной (прямая 4), которая выражается уравнением

$$U = U'_0 - bT, \quad (4.34)$$

где U'_0 — отрезок на оси ординат, отсекаемый касательной; b — коэффициент, равный производной энергии активации по температуре при T_g^{CT} . Очевидно, что величина U'_0 в отличие от U_0 не имеет определенного физического смысла. Однако величина U_0 может считаться приблизительно постоянной в ограниченном интервале скоростей охлаждения. Из рис. 3.4 видно также, что касательная, проведенная к точке B , лежащей выше температуры отжига $T_{отж}$, может отсечь отрезок на оси ординат, по величине близкой к энергии активации отожженного стекла. Этим объясняется иногда случайное совпадение U_0 и U'_0 .

4.7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ

Из сказанного в § 4.6 очевиден релаксационный характер процесса стеклования. С другой стороны, известны довольно обоснованные попытки термодинамической интерпретации стеклования. Гиббс и Ди Марцио [274] показали, что у системы полимерных молекул, обладающих внутренней жесткостью, должна существовать критическая температура T_2 , при которой молярная конфигурационная энтропия переохлажденного жидкого полимера достигает минимального значения, а переход при T_2 является равновесным термодинамическим переходом второго рода в смысле Эренфеста. Они подвергли критическому анализу те трудно-

сти, которые возникают при кинетическом подходе к проблеме стеклования. Одной из трудностей, возникающих при таком подходе, они называют аномалию в поведении некоторых термодинамических параметров при переходе из высокоэластического в стеклообразное состояние (парадокс Кауцмана [257]). Другим недостатком кинетического подхода, по мнению Гиббса и Ди Марцио, является невозможность объяснения с кинетических позиций собственно кинетических явлений. Они считают, что представление о равновесной (метастабильной) структуре переохлажденной жидкой фазы, образующейся после стеклования, является необходимой предпосылкой для понимания вязкоупругих свойств полимеров в этой области.

Гиббс и Ди Марцио рассмотрели систему, состоящую из цепей линейного полимера, каждая из которых состоит из x мономерных звеньев. Под «мономером» здесь понимается частица, способная занимать в решетке одно определенное положение. Обычно это атом, находящийся в основной цепи, с присоединенными к нему боковыми группами при условии, что последние достаточно малы. В решетке имеются дырки, число которых составляет n_0 . Если число главных валентностей каждого атома основной цепи равно z (например, у углерода $z = 4$), то число возможных ориентаций валентных связей составляет $z - 1$. Предполагается, что энергия ε_1 соответствует одной из этих ориентаций, а энергия ε_2 — каждой из $z - 2$ оставшихся ориентаций. Тогда общая внутримолекулярная энергия, характеризующая гибкость цепи, может быть представлена в виде

$$E = \nu \varepsilon_2 (x - 3) n_x + (1 - \nu) \varepsilon_1 (x - 3) n_x, \quad (4.35)$$

где ν — доля «гибких» связей, ориентации которых соответствуют ε_2 .

Пропорциональная числу ван-дер-ваальсовых связей энергия межмолекулярного взаимодействия (энергия образования «дырок»)

$$\Phi = 0,5 z' \varepsilon_h n_0 S'_x, \quad (4.36)$$

где ε_h — энергия взаимодействия (энергия ван-дер-ваальсовой связи) пары химически не связанных, но расположенных на кратчайшем расстоянии звеньев; S'_x — некоторая функция z' , x , n_x и n_0 ; z' — координационное число наилучшей решетки, характеризующей аморфную упаковку системы звеньев и дырок ($z \geq z'$).

Далее находится статистическая сумма, а затем основные термодинамические функции. Анализируя выражения для свободной энергии и энтропии, Гиббс и Ди Марцио пришли к выводу, что ниже экспериментально измеряемой температуры стеклования T_g должна существовать некоторая температура T_2 , при которой (и ниже которой) конформационная энтропия полимера равна нулю (или близка к нулю).

Анализируя реальную полимерную систему, проходящую через T_2 , где конформационная энтропия $S = 0$, авторы [274] отмечают, что при высоких температурах (когда $S > 0$) существует большое число способов расположения молекул в аморфной фазе. При этих температурах ни одна из конформаций макромолекул не имеет предпочтения перед другой. При охлаждении полимера энергия макромолекул уменьшается и переход из высокоэластического в стеклообразное состояние сопровождается двумя процессами: 1) начинают преобладать низкоэнергетические молекулярные конформации (v уменьшается), что делает цепи более жесткими; 2) сокращается объем (понижается n_0 , что эквивалентно уменьшению свободного объема).

При достижении температур $T \leq T_2$ аморфное состояние полимера было бы невозможно реализовать, если бы оба эти процесса продолжались. Следовательно, в системе сохраняется одна из конфигураций с наименьшей энергией, соответствующей «основному состоянию аморфного полимера». При T_2 терпят разрыв теплоемкость и коэффициент теплового расширения; объем и энтальпия меняются непрерывно. Температуру T_2 авторы [274] трактуют как температуру истинного фазового перехода второго рода. По их мнению, она является нижним пределом всех возможных температур стеклования, который может быть достигнут при бесконечно медленном охлаждении. Ниже T_2 система находится в термодинамически равновесном состоянии. Выше T_2 процесс стеклования определяется главным образом связанными с ним кинетическими эффектами.

Согласно Гиббсу и Ди Марцио, T_g зависит в основном от параметра $\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$, характеризующего жесткость полимерной цепи. Значение $\epsilon_2 - \epsilon_1$ для жестких цепей всегда выше, чем для гибких. Кроме того, на T_g оказывают определенное влияние энергия образования «дырки» ϵ_h , молекулярная масса и свободный объем n_0 .

Теория Гиббса — Ди Марцио — первая физическая теория стеклования, основанная на использовании статистической механики. Она показывает, что переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние и положение температуры стеклования определяются двумя параметрами: разностью энергий $\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$ гош- и транс-изомеров; энергией образования «дырок» ϵ_h , т. е. энергией межмолекулярного взаимодействия. Данная теория оказала большое влияние на развитие исследований, посвященных природе и молекулярному механизму стеклования.

Слабым местом теории Гиббса — Ди Марцио является утверждение, что переход в стеклообразное состояние, который теоретически должен происходить при $T_2 < T_g$, — равновесный фазовый переход второго рода. Эта точка зрения подвергается критике со стороны многих исследователей [2, 6], считающих, что более обосновано представление о кинетическом характере стеклования, которому свойственны следующие закономерности, отли-

чающие его от фазовых переходов: 1) практически неограниченное снижение T_g при уменьшении скорости охлаждения; 2) возрастание T_g при увеличении скорости охлаждения, а не снижение, характерное для процессов переохлаждения при фазовых переходах; 3) резкие различия в температурных зависимостях физических свойств при скоростях нагревания, больших и меньших той скорости охлаждения, при которой получено стекло; 4) противоположные знаки скачков теплоемкости при стекловании и фазовых переходах второго рода.

Легко показать [2, 6], что температурные кривые различных температурных коэффициентов, в том числе их скачки при T_g , напоминающие фазовые переходы второго рода, вполне объяснимы с молекулярно-кинетической точки зрения.

Интересно отметить, что в ряде случаев при стекловании выполняются характерные для переходов второго рода соотношения Эренфеста, связывающие зависимость температуры перехода от давления dT_g/dp со скачками теплоемкости ΔC_p , коэффициента теплового расширения $\Delta\alpha$ и изотермической сжимаемости $\Delta\kappa$ при T_g :

$$dT_g/dp = TV\Delta\alpha/\Delta C_p; \quad (4.37)$$

$$dT_g/dp = \Delta\kappa/\Delta\alpha. \quad (4.38)$$

Например, для некоторых полимеров [299] удовлетворительно согласуется с опытными данными первая формула Эренфеста (4.37). Этот факт часто выдвигается в пользу представлений об отождествлении стеклования с фазовым переходом второго рода. Однако надо отметить, что выполнение соотношения Эренфеста обязательное, но недостаточное условие для подобного отождествления переходов.

Адам и Гиббс [209] теоретически рассмотрели релаксационные свойства полимеров выше T_2 и для времени релаксации сегментального движения получили следующую формулу:

$$\tau = A \exp [z^* (\Delta\mu)/kT] = A \exp [S_c^* (\Delta\mu)/k\Delta C_p (T - T_2)], \quad (4.39)$$

где $\Delta\mu$ — свободная энергия торможения процесса переориентации в расчете на одно повторяющееся звено цепи; S_c^* — критическая конфигурационная энтропия наименьшей подсистемы, которая способна участвовать в кооперативном переходе в другую конфигурацию; ΔC_p — разность удельных теплоемкостей выше и ниже T_2 ; z^* — наименьший размер кооперативной области ($z^* = NS_c^*/S_c$, где N — число Авогадро).

Адам и Гиббс предположили, что зависимость τ от температуры в области перехода определяется изменением размеров кооперативно перестраивающихся областей, причем размеры этих областей могут быть описаны в терминах конфигурационной энтропии. Причиной резкого роста τ при приближении к T_2 является липейность зависимости z^* от $1/S_c$, где S_c быстро стремится

к нулю при T_2 , ибо $S_c \sim (T - T_2)$. Таким образом, с этих позиций основным физическим объяснением поведения τ около и выше T_2 служит тот факт, что равновесная конфигурационная энтропия переохлажденной жидкости при T_2 приближается к нулю (или очень малой величине).

Теория Адама и Гиббса [209] удовлетворительно описывает изменение времени релаксации сегментального движения и T_g аморфных областей при изменении степени кристалличности в кристаллических полимерах. Эта теория позволила также вывести эмпирическое уравнение Вильямса — Ландела — Ферри (см. гл. 3), описывающее температурную зависимость времени релаксации сегментального движения в области стеклования [см.

$$(3.61)]: \lg \frac{\tau}{\tau_g} = -a_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + a_2}, \text{ где эмпирические постоянные } a_1$$

и a_2 получают следующую трактовку в рамках теории Адама — Гиббса:

$$a_1 = \frac{z^* \Delta \mu}{kT_g} = \frac{S_c^* \Delta \mu}{S_c(T_g) kT_g} = \frac{S_c^* \Delta \mu}{\Delta C_p kT_g \ln(T_g/T_2)}; \quad (4.40)$$

$$a_2 = T_g \ln(T_g/T_2) / [1 + \ln(T_g/T_2)]. \quad (4.41)$$

Анжел [108] распространил теорию Гиббса — Ди Марцио на неорганические стекла. Идеальным стеклом он считает стекло с нулевой конфигурационной энтропией. Однако из-за кинетических факторов идеальное стекло невозможно реализовать. Мерой отклонения от идеальности служит остаточная конфигурационная энтропия, которая в первом приближении характеризуется отношением T_g/T_0 , где T_g — наблюдаемая в опыте температура стеклования, а T_0 — температура идеального стеклования ($T_0 \approx T_2$). Согласно Анжелу, физико-химические свойства реального стекла во многом определяются степенью его отклонения от идеальности. Анализ данных для неорганических стекол свидетельствует о том, что ближе всего к «идеальному» стеклу простые стеклообразователи.

Таким образом, термодинамический подход к процессу стеклования несомненно заслуживает внимания. К сожалению, в настоящее время практически нет экспериментальных данных о температурной зависимости энтальпии, теплоемкости и энтропии стеклообразующих жидкостей в интервале температур, лежащем существенно ниже области стеклования. Попытки экспериментально обнаружить температуру «истинного стеклования» T_2 , фигурирующую в теории Гиббса — Ди Марцио, встречают серьезные трудности. Поэтому в данной важной для понимания природы стеклообразного состояния области нам приходится целиком основываться на предположениях. Существующие же экспериментальные результаты констатируют, что в отличие от фазового перехода второго рода при стекловании фиксируется неравновесное, метастабильное состояние, энтропия которого при

всех температурах выше энтропии кристаллического состояния (по крайней мере, при технически реально осуществимых медленных скоростях охлаждения).

4.8. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА К ПРОЦЕССУ СТЕКЛОВАНИЯ

В предыдущих главах подробно изложены теория свободного объема, дырочная теория жидкостей (гл. 2) и связь флуктуационного свободного объема с вязким течением стеклообразующих жидкостей (гл. 3). Здесь рассмотрим молекулярную интерпретацию стеклования на основе теории свободного объема. Согласно этой концепции, молекулярная подвижность жидкости определяется главным образом флуктуационным свободным объемом. Понижение температуры сопровождается уменьшением свободного объема и замедлением молекулярных перегруппировок в жидкости. При некоторой температуре $T = T_g$ в течение времени наблюдения (опыта) свободный объем не меняется и остается постоянным при дальнейшем понижении температуры. Это означает, что замораживается молекулярная подвижность, характерная для жидкостей, т. е. жидкость переходит в стеклообразное состояние. Схема, поясняющая стеклование жидкости на основе теории свободного объема, показана на рис. 4.4.

Фокс и Флори [275] впервые четко сформулировали идею о том, что резкое увеличение эффективной энергии активации вязкого течения с уменьшением температуры, особенно вблизи температуры стеклования T_g , можно качественно объяснить резким уменьшением относительного свободного объема жидкости. Они же предположили, что доля свободного объема всех аморфных веществ при $T \leq T_g$ должна быть постоянной:

$$f_{T < T_g} = f_{T = T_g} = f_g = \text{const.} \quad (4.42)$$

В дальнейшем эта концепция получила широкое распространение в работах Симха и Бойера [260], Ферри [21, 195] и других исследователей [160, 200, 203—208, 225—227, 279, 300—312].

Действительно, во многих работах показано, что доля флуктуационного свободного объема при температуре стеклования f_g в первом приближении является практически «универсальной» величиной (см. гл. 3). Среднее значение f_g у разных стеклующихся систем составляет примерно 0,025. Значение f_g вычисляется разными

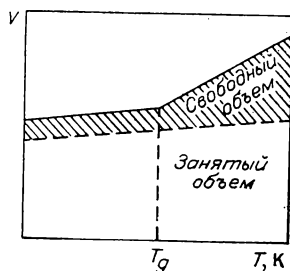


Рис. 4.4. Изменение удельного, занятого и свободного объемов в зависимости от температуры для стекла и стеклообразующего расплава [21].

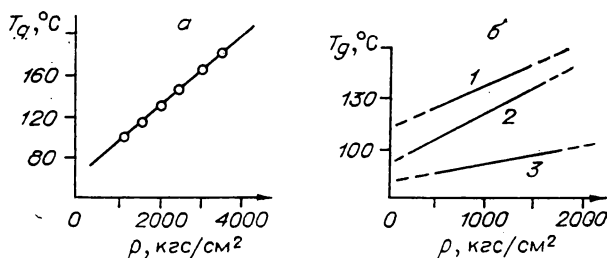


Рис. 4.5. Зависимость температуры стеклования полимеров от давления [299].

a — полиэпоксид; *b*: 1 — полиметилметакрилат, 2 — полистирол, 3 — поливинилхлорид.

методами (см. гл. 3), прежде всего по вязкости с помощью формулы $f_g = 1/a_1$, где a_1 — коэффициент из уравнения Вильямса — Ландела — Ферри (3.61), а также на основе формулы (см. гл. 3) $\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)$. С этой точки зрения эмпирическое правило Симха — Бойера $\Delta\alpha T_g = \text{const}$ объясняется приближенным постоянством доли флуктуационного свободного объема при температуре стеклования $f_g \approx \text{const}$. С этой точки зрения эмпирическое правило Симха — Бойера $\Delta\alpha T_g = \text{const}$ объясняется приближенным постоянством доли флуктуационного свободного объема при температуре стеклования $f_g \approx \text{const}$.

Если в уравнении для доли флуктуационного свободного объема (3.72) пренебречь единицей по сравнению с экспонентой и положить $v_h \approx v_0$, можно записать его при $T = T_g$ в виде

$$f_g \approx \exp\left(-\frac{E_h + v_h p}{kT_g}\right). \quad (4.43)$$

Отсюда следует, что температура стеклования определяется энергией образования флуктуационных микропустот E_h , объемом микропустоты v_h и величиной f_g :

$$T_g = \frac{E_h}{k \ln(1/f_g)} + \frac{v_h}{k \ln(1/f_g)} p. \quad (4.44)$$

Линейная зависимость температуры стеклования от давления подтверждается экспериментальными данными (рис. 4.5). Наклон прямых $T_g - p$ зависит от параметров v_h и f_g :

$$dT_g/dp = v_h/k \ln(1/f_g). \quad (4.45)$$

Положив $\ln(1/f_g) \approx 3,5$ при $f_g \approx 0,025$, по этой формуле можно оценить [300] объем микропустоты по экспериментальным данным dT_g/dp . Наоборот, по известным значениям v_h и f_g или же v_h , E_h и T_g :

$$dT_g/dp = v_h T_g / E_h \quad (4.46)$$

можно предсказать наклон прямых $T_g - p$.

При $p = 0$ (практически при атмосферном давлении) и $f_g \simeq \text{const}$ температура стеклования, согласно (4.44), определяется главным образом энергией образования флуктуационной микропустоты:

$$T_g = E_h/k \ln(1/f_g). \quad (4.47)$$

Исходя из предложенной выше (см. § 3.10) трактовки флуктуационных микропустот можно предположить [89, 91, 93, 227], что стеклование неорганических стекол связано с замораживанием флуктуационных локальных деформаций сетки стекла (изменений валентных углов и длин связей, т. е. переходов $a \rightleftharpoons b$ на рис. 3.16), что в терминах теории свободного объема означает замораживание процессов образования и захлопывания флуктуационных микропустот (конфигурационных перегруппировок структурных единиц).

Для температуры стеклования органических полимеров предложена формула [106], аналогичная (4.47):

$$T_g = U_0/4,55k, \quad (4.48)$$

где U_0 — глубина потенциальной ямы в модели потенциала Леннарда — Джонса. Оценка U_0 для различных типов связей показала, что значения $U_0 \simeq 1-2$ ккал/моль [106] соответствуют энергиям межмолекулярного взаимодействия, а не энергиям химических связей. Для органических полимеров энергия образования микропустоты в формуле (4.47) имеет такой же порядок величины: $E_h \simeq 1-2$ ккал/моль (см. гл. 3), а у силикатных стекол $E_h \simeq 3-6$ ккал/моль. Таким образом, температура стеклования неорганических и органических стекол определяется не прочностью химических связей, а жесткостью сетки стекла и полимерной цепи.

Привалко и Липатов [312] предложили следующую эмпирическую формулу, связывающую T_g с коэффициентом жесткости цепи σ :

$$T_g = A(\sigma - a), \quad (4.49)$$

где A и a — константы, численные значения которых различны для разных классов (карбоцепные или гетероцепные) полимеров; σ — стерический фактор, характеризующий заторможенность внутреннего вращения в цепи. Подставляя T_g из (4.49) в формулу Симха — Бойера $\Delta\alpha T_g = 0,113$ с учетом значений $A = 270$ К и $a = 1$ для карбоцепных полимеров, Липатов и Привалко [310] показали, что скачок коэффициента теплового расширения $\Delta\alpha$ при T_g закономерно растет с повышением гибкости цепи (т. е. с уменьшением σ):

$$\Delta\alpha = 4,2 \cdot 10^{-4}/(\sigma - 1). \quad (4.50)$$

Привалко [311] к процессу стеклования полиуретанов применил теорию свободного объема Хараи и Эйринга [160]. В соответствии с этой теорией (см. гл. 3) свободный объем системы распределен в виде дискретных микропустот молекулярных раз-

меров, находящихся в динамическом равновесии с фононами. Процесс перехода из стеклообразного состояния в жидкое сопровождается появлением новых «дырок», характеризующихся мольным объемом V_h и мольной избыточной энергией E_h . Между E_h и величиной скачка теплоемкости при стекловании существует приближенное соотношение, с помощью которого можно оценить E_h :

$$\Delta C_p = E_g \frac{E_h}{RT_g^2} \exp \left(- \frac{E_h}{RT_g} \right),$$

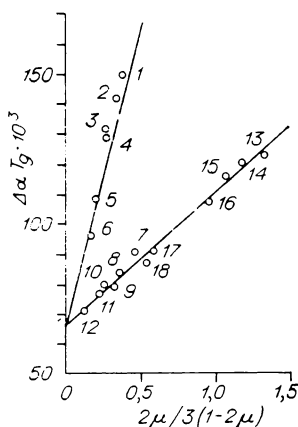
где E_g — мольная остаточная теплота парообразования при температуре стеклования T_g . Значения V_h Привалко рассчитывал по формуле $V_h = E_h V_g / E_g$, в которой V_g — мольный объем полимера при T_g . Объем микропустоты для полиуретанов на основе сложных олигоэфиров (ПУИ) меньше, чем для полиуретанов на основе простых олигоэфиров (ПУ). Предполагается, что значения V_h характеризуют гибкость полимерной цепи, поскольку размер «дырок» определяется величиной кинетических единиц, принимающих участие в процессе стеклования (сегментов цепи). Следовательно, из результатов Привалко следует, что гибкость макромолекул ПУИ несколько выше, чем у ПУ, что соответствует данным других исследователей. Обращает на себя внимание тот факт, что в ряду ПУ и ПУИ величина V_h практически не меняется при переходе от олигоэфиров к липейным полиуретанам и сшитым, что согласуется с представлением о том, что при расстекловании линейных и сшитых полиуретанов подвижность приобретают главным образом олигоэфирные блоки цепей. Более высокие температуры стеклования ПУИ по сравнению с ПУ объясняются большей величиной межмолекулярного взаимодействия, от которого зависит кинетическая гибкость цепей. Это видно из сопоставления значений отношения E_h/V_h , которое можно рассматривать (см. гл. 2) как внутреннее молекулярное давление, обусловленное межмолекулярным притяжением. Действительно, при помощи других методов установлено [311], что интенсивность межмолекулярного взаимодействия в ПУИ сильнее, чем в ПУ.

4.9. ЗАМОРОЖЕННЫЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ И КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ И ПОЛИМЕРОВ

По мере накопления опытных данных становится очевидной зависимость доли флуктуационного свободного объема f_g при температуре стеклования от степени жесткости сетки стекла и гибкости полимерной цепи (см. гл. 3). Каниг [203] обратил внимание на такую закономерность: полимеры с гибкими цепями имеют несколько меньшую величину f_g , чем жесткоцепные полимеры.

Рис. 4.6. Произведение скачка коэффициента теплового объемного расширения на температуру стеклования $\Delta\alpha T_g$ в зависимости от отношения $2\mu/3$ ($1-2\mu$). По Коенену [198].

Цифры у точек (1—18) соответствуют номерам стекол в табл. 4.3.



К аналогичному выводу приходят Сандитов и др. [201] в результате анализа данных о f_g для разных веществ. Липатов и Привалко [310] показали, что доля свободного объема при температуре стеклования полимеров уменьшается с ростом характеристического параметра цепи a/σ по линейному закону, где a — «толщина» цепи, σ — коэффициент ее жесткости.

Сандитовым [91] и одновременно Коененом [198] развито представление о зависимости величины $\Delta\alpha T_g$ (следовательно, и f_g в силу $\Delta\alpha T_g \sim f_g$) от коэффициента Пуассона μ , связь которого с жесткостью сетки стекла очевидна.

Коенен [198] исходит из теории упругости и предположения о разрыве упругих связей между атомами при температуре размягчения T_g . Тепловое расширение стекла обусловлено тепловыми ангармоническими колебаниями атомов каркаса-сетки, амплитуды которых увеличиваются с повышением температуры. При $T = T_g$ амплитуды становятся настолько большими, что упругие силы перестают действовать. При разрыве упругих связей между частицами, согласно Коенену, образуются вакансии, так как частицы из узла решетки переходят в междоузлия. Упругие силы являются функциями коэффициента Ламэ G и $\lambda = G2\mu/(1-2\mu)$, где G — модуль сдвига. Далее, Коенен обращается к теории упругости, в частности к формуле составляющей тензора напряжения P_j для пространственного направления j при относительной деформации e_{ji} :

$$P_j = G \left(e_j + \frac{\lambda}{3G} \sum e_{ji} \right).$$

Образование вакансий увеличивает упругий потенциал переохлажденной жидкости ΔU и коэффициент теплового расширения на величину $\Delta\alpha$, так что коэффициент теплового расширения стеклообразующего расплава $\alpha_l = \alpha_g + \Delta\alpha$. Коенен полагает, что увеличение упругого потенциала при температуре размягчения ΔU пропорционально $\Delta\alpha T_g$ и упругим постоянным $\lambda/3G$:

$$\Delta U \sim \Delta\alpha T_g \sim \frac{\lambda}{3G} = \frac{2\mu}{3(1-2\mu)}.$$

На рис. 4.6 представлена величина $\Delta\alpha T_g$ как функция $\lambda/3G$ для ряда органических и неорганических стекол (табл. 4.3). Как

Коэффициенты теплового расширения α_l , α_g , температура стеклования T_g , коэффициент Пуассона μ , поверхностное натяжение σ , удельный V_g и атомный V_a объемы органических и неорганических стекол [198]

Номера стекол	μ	$\alpha \cdot 10^6$		T_g, K	$\Delta \alpha T_g$	f_g	$A \cdot 10^8$, кг/кг-ат	$V_g \cdot 10^3$, м ³ /кг	$V_a \cdot 10^6$, м ³ /кг-ат	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	E_h , кДж/кг-ат		
		α_g	α_l								(4.52)	(4.54)	
													1/град
I класс													
1	0,264	29,3	206	851	0,150	0,054	25,32	333	8,432	290	20,7	20,33	
2	0,257	32,7	240	688	0,142	0,049	32,67	280	9,148	—	—	—	
3	0,232	27,9	208	716	0,129	0,043	35,85	260	9,321	—	—	—	
4	0,225	25,9	213	705	0,131	0,044	32,94	277	9,124	250	18,43	18,48	
5	0,19	15,2	157	763	0,108	0,033	18,95	439	8,319	—	—	—	
6	0,17	11,3	132	803	0,907	0,028	19,02	448	8,521	340	24,02	24,00	
II класс													
7	0,29	43,0	173	693	0,090	0,025	19,00	334	6,346	—	—	—	
8	0,26	30,3	136	785	0,083	0,022	23,34	370	8,636	340	24,9	24,22	
9	0,25	28,9	142	703	0,079	0,021	22,60	386	8,724	—	—	—	
10	0,215	24,7	140	693	0,080	0,021	15,05	442	6,652	—	—	—	
11	0,213	14,8	96	948	0,077	0,020	20,49	398	8,155	430	31,00	29,49	
12	0,145	13,2	116	693	0,071	0,019	13,27	457	6,064	406	23,09	22,85	
III класс													
13	0,4	220	545	378	0,123	0,039	6,88	861	5,924	—	—	—	
14	0,39	266	664	301	0,12	0,038	7,17	847	6,073	—	—	—	
15	0,38	200	525	354	0,115	0,036	10,42	730	7,607	—	—	—	
16	0,37	169	459	370	0,107	0,032	6,51	970	6,315	173	10,62	10,00	
17	0,32	195	677	189	0,091	0,026	5,41	1025	5,545	110	5,78	5,83	
18	0,31	158	593	200	0,087	0,024	5,68	1038	5,896	—	—	—	

П р и м е ч а н и я: 1 — тяжелый флинт SF64; 2 — флинтглас F51; 3 — тяжелый флинт SF16; 4 — флинтглас F2; 5 — стекло для снаев с кваром 8250; 6 — стекло «Дуран-50» 8330; 7 — Cs₂O·3B₂O₃; 8 — телевизионный экран 8209; 9 — телевизионная трубка 8198; 10 — Na₂O·3B₂O₃; 11 — стекло «Керан» 8558; 12 — Li₂O·3B₂O₃; 13 — полиакрилат; 14 — поливинилцеллюлоза; 15 — поливинилхлорид; 16 — полистирол; 17 — полибутадиев; 18 — полиизопрен. Обозначения стекол по каталогу фирмы «Шотт» [198].

видно, эта зависимость оказывается линейной [198]:

$$\Delta\alpha T_g = B_1 \left[1 + B_2 \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu}{(1 - 2\mu)} \right], \quad (4.51)$$

где B_1 и B_2 — эмпирические постоянные, причем по характеру данной зависимости исследованные Коененом стекла делятся на две группы: 1) силикатные стекла (флинтглас, тяжелый флинт, алюмоборосиликатные стекла; 2) органические стекла, имеющие цепочечную структуру, щелочно-боратные стекла и некоторые технические многокомпонентные стекла. Постоянные B_1 и B_2 для первой группы стекол имеют следующие значения: $B_1 = 2/30$ и $B_2 = 3$; для второй группы $B_1 = 2/30$ и $B_2 = 2/3$. Стекла первой группы характеризуются сеточной структурой и изотропным тепловым расширением, для них $B_2 = 3$. Стекла же второй группы анизотропны, для них по-видимому, характерна незамкнутая цепочечная структура ($B_2 < 3$).

Концентрация вакансий $f = N_h/N$ определяется Коененом по формуле

$$f = \exp(-E_h/kT), \quad (4.52)$$

где E_h — энергия образования микропустоты. Свободный объем, приходящийся на атом, равен $V_f = V_h \cdot f$, где $V_h = (V_a - V_f)$ — объем вакансии; V_a — атомный объем. Для $\Delta\alpha$ имеем

$$\Delta\alpha = \frac{1}{V_a} \left(\frac{\partial V_f}{\partial T} \right) = \frac{V_h}{V_a} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \exp \left(\frac{E_h}{kT} \right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{f \ln(1/f)}{1+f},$$

откуда

$$\Delta\alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)/(1+f_g). \quad (4.53)$$

В табл. 4.3 приведены значения f_g , рассчитанные Коененом по формуле (4.53), а также значения E_h , вычисленные по данным о f_g с помощью соотношения (4.52). Кроме того, Коенен рассчитал энергию образования микропустоты по данным о поверхностном натяжении σ :

$$E_h = 2\sigma \cdot V_a^{2/3} \cdot N^{1/3}, \quad (4.54)$$

где N — число Лoshмидта. Эта формула основана на следующих рассуждениях. Энергия образования микропустоты соответствует энергии испарения, которая связана с мольной поверхностной энергией. Поскольку все расчеты Коенена в работе [198] относятся не к мольным, а к атомарным соотношениям, он берет в (4.54) атомарную поверхностную энергию. Атомный объем V_a вычисляется по удельному объему и средней массе атома: $V_a = V_g A$, где $A = \sum v_i M_i / \sum n_i v_i$; v_i — молярная доля i -го окисла; M_i — масса i -го окисла; n_i — число атомов в i -м окисле.

Как видно из табл. 4.3, наблюдается хорошее совпадение значений E_h , вычисленных по данным о поверхностном натяжении σ и концентрации вакансий f_g . Отсюда следует вывод, что образование вакансий надо относить не на моль, а на грамм-атом.

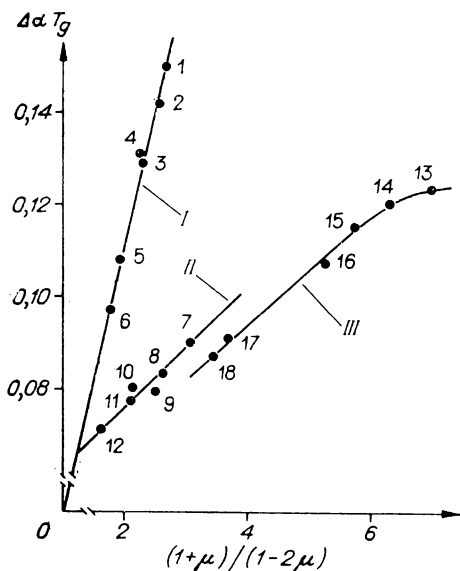


Рис. 4.7. Зависимость $\Delta\alpha T_g$ от отношения $(1+\mu)/(1-2\mu)$. I—III соответствуют трем классам стекол [93], а цифры (1—18) у точек — номерам стекол (см. табл. 4.3).

Согласно нашей концепции [91, 93, 94], произведение $\Delta\alpha T_g$ определяется наибольшим возможным удлинением связи между частицами $\epsilon_{\pi} = P_{im}/E$, соответствующим приблизительно максимуму квазиупругой силы (см. § 2.7):

$$p_{im}/E = (1 - 2\mu)/6(1 + \mu), \quad (4.55)$$

где E — модуль упругости при одноосном растяжении; $p_{im} = |U_0/r_0^3|$ — напряжение,

уравновешивающее максимальное внутреннее давление [86, 90—92]. На основе этой зависимости было предложено приближенное уравнение [91]

$$\Delta\alpha T_g \simeq (1 - 2\mu)^2/2(1 + \mu), \quad (4.56)$$

которое приводит к правильному порядку величины $\Delta\alpha T_g$. Однако $\Delta\alpha T_g$ не увеличивается, а убывает с ростом отношения $(1 - 2\mu)^2/2(1 + \mu)$.

Как было отмечено, чем жестче сетка стекла, тем больше доля замороженного флуктуационного свободного объема f_g . В свою очередь, мерой жесткости сетки стекла может служить отношение E/P_{im} , ибо чем жестче сетка стекла, тем меньше, очевидно, предельная деформация связи P_{im}/E , откуда $f_g \sim E/p_{im}$ и $\Delta\alpha T_g \sim \sim E/p_{im}$. Если воспользоваться формулой (4.55) для зависимости E/P_{im} от μ произведение $\Delta\alpha T_g$ должно быть следующей функцией коэффициента Пуассона [93, 94]:

$$\Delta\alpha T_g = a(1 + \mu)/(1 - 2\mu), \quad (4.57)$$

где a — эмпирический коэффициент. Как видно из рис. 4.7, построенного по данным Коенена [198], для силикатных стекол с сетчатой структурой справедливо уравнение (прямая I)

$$\Delta\alpha T_g \simeq 0,05 \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right). \quad (4.58)$$

Следовательно, для этих стекол уравнение (4.57) оправдано и коэффициент $a \simeq 0,05$. У органических стекол, отличающихся высокими значениями $\Delta\alpha T_g$ и μ , зависимость от $(1 + \mu)/(1 - 2\mu)$ нелинейная (кривая III), а у щелочно-боратных и некоторых технических стекол она выражается уравнением прямой, не проходя-

щей через начало координат (прямая II):

$$\Delta\alpha T_g = a_1 \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right) + a_2, \quad (4.59)$$

где a_2 — отрезок, отсекаемый на оси ординат. Таким образом, по характеру зависимости $\Delta\alpha T_g$ от отношения $(1+\mu)/(1-2\mu)$ рассмотренные стекла делятся не на два, как по уравнению Кюенена (4.51), а на три класса (см. рис. 4.7): I — силикатные стекла с сетчатой структурой; II — щелочно-боратные и некоторые технические стекла; III — органические стекла с цепочечной структурой (табл. 4.3).

Рассмотрим возможные варианты [93—95] обоснования эмпирического уравнения (4.57). Полагая $f_g \ll 1$ и принимая во внимание практическое постоянство $\ln(1/f_g) \approx 4$ при среднем универсальном значении $f_g \approx 0,025$, уравнение (4.53) можно записать в виде

$$\Delta\alpha T_g \simeq 4f_g, \quad (4.60)$$

т. е. величина $\Delta\alpha T_g$ в первом приближении пропорциональна доле флуктуационного свободного объема f_g .

Воспользуемся формулами (3.155) и (3.150), которые приводят к следующей зависимости:

$$f_g \simeq \frac{2}{3} \left(\frac{RT_g}{KV_\eta^*} \right) \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right). \quad (4.61)$$

Подставив (4.61) в уравнение (4.60), получаем выражение

$$\Delta\alpha T_g \simeq 3 \left(\frac{RT_g}{KV_\eta^*} \right) \left(\frac{1+\mu}{1-2\mu} \right), \quad (4.62)$$

которое совпадает с эмпирическим уравнением (4.57), если коэффициент a определяется формулой [93]

$$a \simeq 3RT_g/KV_\eta^*. \quad (4.63)$$

Здесь зависимость модуля объемного сжатия от коэффициента Пуассона $K(\mu)$ в значительной степени компенсируется примерно такой же зависимостью температуры стеклования от жесткости сетки стекла, следовательно, и от коэффициента Пуассона $T_g(\mu)$. Между упругими модулями и температурой стеклования неорганических стекол имеется линейная корреляция [169]: $K \sim T_g$. Независимость a от μ видна также из следующих соотношений. Пользуясь формулой $f_g = RT_g/KV_h$, перепишем (4.63) в виде

$$a \simeq 3(f_g V_h/V_\eta^*), \quad (4.64)$$

где $f_g \sim (1+\mu)/(1-2\mu)$ и $V_h/V_\eta^* \sim (1-2\mu)/(1+\mu)$, поэтому произведение $f_g(V_h/V_\eta^*)$ не должно зависеть от коэффициента Пуассона. Как было показано, отношение V_h/V_η^* у силикатных сте-

кол равно 0,6—0,8. Полагая $f_g \approx 0,025$ в (4.64), приходим к следующей оценке порядка величины a : $a \approx 3(f_g V_h / V_\eta^*) \approx 3 \cdot 0,025 \times (0,6 \div 0,8) \approx 0,04 \div 0,06$, что удовлетворительно согласуется с приведенным выше значением $a \approx 0,05$.

Рассмотрим другой вариант вывода уравнения (4.62). Обозначим через p_{tm} тепловое давление, уравнивающее максимальное внутреннее давление p_{im} . Естественно предположить [86, 198], что при температуре размягчения $T = T_g$ деформация связи между частицами, реализуемая под действием теплового давления p_{tm} , соответствует максимуму квазиупругой силы и, следовательно, максимальному внутреннему давлению p_{im} , которое равно $p_{im} = E_h / V_h = \ln(1/f_g) RT_g / V_h$ или с учетом $K = RT_g / f_g V_h$

$$p_{im} = f_g \ln(1/f_g) K. \quad (4.65)$$

Поэтому, принимая во внимание $p_{im} = p_{tm}$, приходим к заключению, что величина $\Delta \alpha T_g = f_g \ln(1/f_g)$ равна относительному росту объема системы при T_g под действием теплового давления:

$$\Delta \alpha T_g \approx p_{tm} / K. \quad (4.66)$$

Используя формулу (2.22) для теплового давления при температуре стеклования $p_{tm} = \gamma(3RT_g / V_0)$, имеем [95]

$$\Delta \alpha T_g = 3(RT_g / KV_0) \gamma, \quad (4.67)$$

где коэффициент $\gamma = gr_0 / 6\beta$, который можно трактовать как параметр Грюнайзена (см. гл. 2), в первом приближении является [86] функцией (см. § 2.7) коэффициента Пуассона $\gamma \approx (1 + \mu) / (1 - 2\mu)$. С учетом этой зависимости соотношение (4.67) переходит в уравнение (4.62), так как $V_\eta^* \approx V_0$.

Интересно отметить, что соотношение (4.67), записанное в виде $\Delta \alpha = \gamma(3R / KV_0) \approx \gamma(C_v / KV_0)$, совпадает по внешнему виду с аналогичной формулой [26] для коэффициента теплового расширения кристалла $\alpha = \gamma(C_v / KV)$, которая отражает расширение кристалла в результате тепловых ангармонических колебаний решетки. По-видимому, у стекол роль α в этой формуле выполняет коэффициент теплового расширения флуктуационного свободного объема $\alpha_f = \Delta \alpha$, характеризующий тепловые колебания сетки стекла [195, 199]. Следовательно, зависимость (4.58) может быть обоснована в принципе путем обобщения простейшей модели колебания кристаллической решетки [94].

Приравняв между собой максимальное внутреннее и тепловое давления $|p_{tm}| = |p_{im}|$ или $\gamma 3RT_g / V_0 = (1 - 2\mu) E / 6(1 + \mu)$, получаем следующую формулу [95] для объема кинетической единицы $V_0 = Nr_0^3$, входящей в тепловое давление (2.22):

$$V_0 = 18 \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right)^2 \frac{RT_g}{E}. \quad (4.68)$$

Этой формулой мы уже пользовались выше (см. гл. 3) при рассмотрении флуктуации плотности в области стеклования.

Рассчитанный по данной формуле объем V_0 для силикатных стекол (см. табл. 3.9) совпадает с активационным объемом вязкого течения $V_\eta^* = E_\eta^*/G$, который равен объему переключения мостиковых связей или приближенно объему иона кислорода в мостике Si—O—Si [222]. Поэтому можно предположить [95], что тепловое давление силикатных стекол $p_{tm} = 3\gamma RT_g/V_0$ в области размягчения, по-видимому, обусловлено главным образом тепловыми ангармоническими колебаниями мостиковых атомов кислорода; в свою очередь, эти колебания приводят к увеличению объема системы на величину $\Delta\alpha T_g$ при $T = T_g$.

Кратко остановимся на другом возможном варианте обоснования (4.57). Из уравнения состояния жидкости $p_i V_i \simeq RT$, основанного на теории свободного объема [61, 80], вытекает следующая формула коэффициента теплового расширения свободного объема:

$$\alpha_i \simeq R/p_i V_0.$$

При температуре размягчения имеем $\alpha_i = \Delta\alpha$; $p_i = p_{im} = E(1 - 2\mu)/6(1 + \mu)$. Поэтому, умножая обе части равенства $\Delta\alpha = R/p_{im} V_0$ на T_g и подставляя выражение (4.55) для p_{im} , получаем соотношение $\Delta\alpha T_g \simeq 6 \left(\frac{RT_g}{EV_0} \right) \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right)$, которое фактически совпадает с уравнением (4.62), так как у силикатных стекол $E \approx 2K$ и $V_\eta^* \simeq V_0$ (см. табл. 3.9).

Таким образом, правило Симха — Бойера $\Delta\alpha T_g \simeq \text{const}$ и постоянство доли флуктуационного свободного объема при температуре стеклования $f_g \simeq \text{const}$ справедливы для стекол одного класса, у которых $\mu \simeq \text{const}$ (одинакова степень жесткости сетки).

При выводе формулы предельной деформации (4.55) была использована формула Немилова (3.114), подстановка которой в уравнение (4.57) показывает, что величина $\Delta\alpha T_g$ зависит от микроскопических параметров m и n , характеризующих крутизну и асимметрию кривой $U(r)$:

$$\Delta\alpha T_g = amn/6.$$

Согласно (4.63) и (4.64), коэффициент a определяется в основном объемом переключения связи $a \sim 1/V_\eta^*$, так как $T_g \sim K$ и $V_h \sim \sim 1/f_g$. Отсюда относительно слабая зависимость $\Delta\alpha T_g$ от химического состава стекол объясняется приближенным постоянством mn и V_η^* в пределах одного структурного типа стекол.

Тарасов [313, 314] показал, что относительное увеличение объема твердых тел, соответствующее максимуму квазиупругой силы, определяется соотношением

$$3 \left(\frac{r_s - r_0}{r_0} \right) = 3 \left[\left(\frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{n+1}{m+1} \right)^{1/(n-m)} - 1 \right],$$

где r_s — расстояние между частицами при максимальном значении квазиупругой силы; M_1, M_2, m, n — параметры уравнения для энергии взаимодействия частиц $U = -M_1 e^2/r^m + M_2 b/r^n$. Подстановка в эту формулу известных значений указанных параметров для ионных кристаллов типа NaCl дает величину [314]

$3 \left(\frac{r_s - r_0}{r_0} \right) \approx 0,11$, которая приводится для обоснования так называемого правила Пиктэ: $\alpha_s T_f \approx \text{const}$, где α_s — коэффициент теплового расширения кристалла; T_f — температура его плавления. Действительно, для ионных кристаллов типа NaCl это произведение равно $\alpha_s T_f \approx 0,11$, а для другого класса кристаллов (меди, цинка, серебра и т. д.) $\alpha_s T_f \approx 0,07$.

Обращает на себя внимание, во-первых, совпадение значений $\Delta\alpha T_g$ и $\alpha_s T_f$ по порядку величины ($\sim 0,1$), во-вторых, идентичная трактовка последних, основанная на концепции «разрыва упругих связей» при температурах T_g и T_f . Не исключено, что локальные конфигурационные изменения структуры в области размягчения и плавления имеют общую природу [195]. В этой связи отметим, что коэффициенты упаковки макромолекул органических полимеров при T_g и T_f совпадают [107], откуда делается вывод о том, что как для размягчения стеклообразного, так и для плавления кристаллического полимера любого строения необходимо в первом приближении образование одной и той же доли геометрического свободного объема.

4.10. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ СТЕКЛОВАНИЯ И ТЕОРИЕЙ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

Айзенберг и Саито [315] опубликовали работу «Возможная экспериментальная эквивалентность теории стеклования Гиббса — Ди Марцио и теории свободного объема». Исходя из теории Гиббса — Ди Марцио [274], они записывают следующие три соотношения между ε_h и f_g , $\Delta\alpha T_g$ и f_g , $\Delta\varepsilon$ и f_g :

$$\frac{2\varepsilon_h}{kT_g} = \left(\frac{1 - f_g}{1 + f_g} \right) \ln \left(\frac{f_g + 1}{2} \right); \quad (4.69)$$

$$\begin{aligned} -\ln \left(\frac{f_g + 1}{2} \right) + \left(\frac{f_g}{f_g - 1} \right) \ln \frac{(f_g + 1)^2}{4f_g} &= \ln [1 + 2 \exp(-\Delta\varepsilon/kT_g)] + \\ &+ \frac{2\Delta\varepsilon}{kT_g} \exp \left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT_g} \right) \left[1 + 2 \exp \left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT_g} \right) \right]; \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$\Delta\alpha T_g = \frac{f_g \ln [(1 + f_g)^2 / 4f_g]}{[f_g(1 - f_g)/(1 + f_g)] + [4f_g/(1 + f_g)^2] \ln [(1 + f_g)^2 / 4f_g] - (1 - f_g)}, \quad (4.71)$$

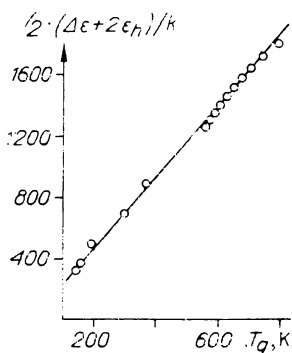


Рис. 4.8. Корреляция между параметрами теории Гиббса — Ди Марцио ϵ_h и $\Delta\epsilon$ и температурой стеклования различных полимеров [315].

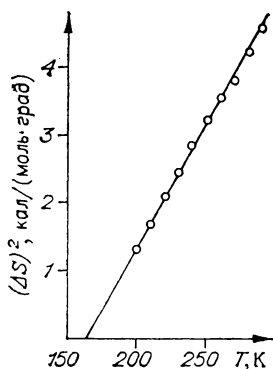


Рис. 4.9. Зависимость квадрата конфигурационной (избыточной) энтропии $(\Delta S)^2$ от температуры для $(\text{CH}_2)_\infty$ [84].

где ϵ_h — энергия образования дырок (энергия межмолекулярного взаимодействия); $\Delta\epsilon$ — разность энергий между гомо- и транс-изомерами, характеризующая гибкость цепи; f_g — доля свободного объема при T_g .

Авторы [315] рассчитали из экспериментальных данных для 46 полимеров, у которых температура стеклования T_g менялась от 143 K у полидиметилсилоксана до 793 K у полимера $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, параметры теории Гиббса — Ди Марцио $2\epsilon_h$ и $\Delta\epsilon$. Оказалось, что зависимость между энергиями $2\epsilon_h$ и $\Delta\epsilon$ характеризуется прямой линией, проходящей через начало координат, с наклоном, равным единице, т. е. эти параметры совпадают: $2\epsilon_h = \Delta\epsilon$. В свою очередь, обнаружена линейная зависимость между $2\epsilon_h$ и T_g , а также между $\Delta\epsilon$ и T_g . На рис. 4.8 показана линейная зависимость $(\Delta\epsilon + 2\epsilon_h)/2k$ от T_g . Поскольку, согласно теории, отношения $\Delta\epsilon/kT_g$ и $2\epsilon_h/kT_g$ являются функциями только доли свободного объема f_g , этот результат означает постоянство $f_g = \text{const}$, ибо $2\epsilon_h/kT_g = \Delta\epsilon/kT_g = \Phi(f_g) \simeq \text{const}$.

Кроме того, согласно соотношению (4.71), следующему из термодинамической теории Гиббса — Ди Марцио, произведение $\Delta\alpha T_g$, как и в случае концепции свободного объема, представляет собой функцию только доли свободного объема $\Delta\alpha T_g = \psi(f_g) \simeq \text{const}$. По данным Айзенберга и Сайто [315], среднее значение $\Delta\alpha T_g$ равно $\Delta\alpha T_g \simeq 0,116$, откуда $f_g \simeq 0,036$, что хорошо согласуется с приведенными выше значениями доли флуктуационного свободного объема f_g .

Таким образом, двухпараметрическая термодинамическая теория сводится фактически к однопараметрической теории свободного объема. Это свидетельствует о том, что стеклование многих

стеклюющихся систем вполне удовлетворительно описывается однопараметрической теорией, по крайней мере в первом приближении.

Заслуживает внимания работа Миллера [84], посвященная исследованию стеклования n -алканов и полиэтилена с точки зрения концепции свободного объема и термодинамической теории. Исходя из экспериментальных значений параметров A , B , T_0 в уравнении Фогеля — Фульчера — Таммана (3.13) и полагая $\lg \eta_g \simeq 13$ при $T = T_g$, Миллер вычислил температуру стеклования n -алканов (см. табл. 3.6). Для n -алканов с длиной цепи больше C_4 значения T_g и $(T_g - T_0)$ монотонно повышаются при увеличении длины молекулы. Доля флуктуационного свободного объема для всех n -алканов постоянна: $f_g = (T_g - T_0)/2,3$ $B \simeq 0,027$; начиная примерно с $C_{12}H_{26}$, предельного постоянного значения достигает и отношение $T_g/T_0 \simeq 1,25$.

Зависимость $1/T_g$ от $1/n$, где n — число атомов углерода в цепи n -алканов, оказывается линейной. Экстраполяция этой прямой к значению $1/n = 0$ ($n = \infty$) дает температуру стеклования полимера (полиэтилена) вида $(CH_2)_\infty$: $T_g \simeq 200$ К и согласуется с оценкой Бойера $T_g = (188 \pm 20)$ К для полиэтилена.

Исходя из предельных значений $T_g/T_0 = 1,25$ и $(T_g - T_0)/2,3B = 0,027$, нетрудно получить значение T_0 для цепи с $(CH_2)_\infty$. Оно составляет $T_0 = 160$ К.

С другой стороны, Миллер [84] показал, что квадрат избыточной энтропии $(\Delta S)^2$ полимера $(CH_2)_\infty$ линейно зависит от температуры (рис. 4.9). Здесь $\Delta S = S_l - S_s$, где S_l и S_s — энтропии соответственно в жидком и кристаллическом состояниях. Линейная зависимость $(\Delta S)^2$ от T облегчает экстраполяцию величины $(\Delta S)^2$ к условию $\Delta S = 0$. Из рис. 4.9 видно, что точке $\Delta S = 0$ соответствует температура, приближенно равная 160 К, что хорошо согласуется со значением температуры T_0 , определенной по температурной зависимости вязкости.

С точки зрения теории свободного объема температура T_0 имеет смысл температуры, при которой обращается в нуль флуктуационный свободный объем $f = (T - T_0)/2,3B = 0$. Следовательно, ниже T_0 прекращаются локальные флуктуационные деформации сетки стекла (конфигурационные изменения структуры). Согласно теории Гиббса — Ди Марцио, отсутствие при T_0 избыточной или конфигурационной энтропии $\Delta S = 0$ означает прекращение конформационных перегруппировок кинетических единиц, которые дают вклад в эту составляющую энтропии.

Отметим, что конфигурационная энтропия, например, согласно Гуцову [см. (3.100)], пропорциональна доле флуктуационного свободного объема: $\Delta S \simeq 3Rf(T)$, при $T = T_g$ $\Delta S(T_g) = 3Rf_g$, а при $T = T_0$ $\Delta S(T_0) = 0$ и $f(T_0) = 0$.

При температурах выше T_0 , когда появляется возможность конфигурационных изменений и вязкого течения, кинетические и термодинамические оценки состояния вещества перестают сов-

падать, поскольку первая из них связана с высотой энергетических барьеров, а вторая — с разностью энергетических уровней, и между этими двумя величинами, как правило, нет однозначного соответствия. При T_g расхождение между кинетической и термодинамической оценками все еще мало, поэтому можно определять температуру стеклования с «квазистатических» позиций и находить некоторые термодинамические критерии, которые практически «универсальны» при T_g , по крайней мере по порядку величины.

Однако, как уже отмечалось, это не единственный подход. Есть релаксационные теории стеклования, отрицающие наличие фазового перехода второго рода при температурах ниже T_g . Смит [316] показал, что модель жидкого состояния Хираи — Эйринга [160] может хорошо описать уравнение состояния (p — V — T -диаграмму) полимеров в жидкоструктурном состоянии. После того как найдены параметры модели, избыточные термодинамические функции (разность между жидким и твердым состояниями) могут быть определены теми же параметрами. В соответствии с опытом при температурах выше T_g объем, избыточная энтальпия и квадрат избыточной энтропии являются линейными функциями температуры. Ниже T_g эти функции нелинейно стремятся к нулю по мере понижения температуры. Этот вывод справедлив как для низкомолекулярных жидкостей, так и для полимеров. Таким образом, отмечает Смит [316], снимается парадокс Кауцмана, и предположение о переходе второго рода, введенное Гиббсом и Ди Марцио, становится ненужным.

4.11. УРАВНЕНИЕ ВИЛЬЯМСА — ЛАНДЕЛА — ФЕРРИ И РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ

Согласно релаксационной теории стеклования, T_g определяется условием (4.28). Чтобы пользоваться этим условием, необходимо знать вид функции $\tau(T)$ в области стеклования. Использование обычной экспоненциальной зависимости (1.1) при $U = \text{const}$ вблизи T_g не оправдывается. Температурная зависимость кинетических свойств, в том числе и времени релаксации $\tau(T)$, в области стеклования хорошо описывается уравнением ВЛФ (3.61), где $a_T = \eta/\eta_g = \tau(T)/\tau(T_g)$. Легко убедиться, что если подставим в условие стеклования $\tau(T)$ из уравнения ВЛФ, то получим следующее соотношение:

$$q\tau_g = a_2/a_1, \quad (4.72)$$

т. е. основное уравнение стеклования (4.1). Следовательно, по коэффициентам a_1 и a_2 можно рассчитать постоянную $C = a_2/a_1$. У органических полимеров и неорганических стекол постоянная C равна соответственно (см. табл. 3.3 и 3.5) около 1—2 и 5—8°С. Как было показано, использование соотношения $C = kT_g^2/U$ дает завышенные значения C .

Уравнение ВЛФ соответствует зависимости (1.1), если энергия активации является функцией температуры [см. (3.94)], а также $\tau_0 = \tau_g \exp(-a_1)$. В (3.94) $U_a = ka_1 a_2$ — значение U при $T \rightarrow \infty$; $T_0 = T_g - a_2$. Подставив $T = T_g$, из (3.94) получаем

$$T_0 = T_g - (U_a/U_g)T_g, \quad (4.73)$$

где $U_g = U(T_g)$ — энергия активации при T_g .

Принимая во внимание (3.94) и (4.73) в уравнении времени релаксации, можно вывести из него соотношение [196, 197]

$$\ln \frac{\tau}{\tau_g} = - \left(\frac{U_g}{kT_g} \right) \frac{T - T_g}{T - T_g + \left(\frac{U_a}{U_g} T_g \right)}, \quad (4.74)$$

которое совпадает с уравнением ВЛФ. Постоянные a_1 и a_2 получают следующую трактовку: $a_1 = U_g/kT_g$; $a_2 = (U_a/U_g)T_g$. «Универсальность» постоянной a_1 в уравнении ВЛФ означает с этих позиций, что отношение U_g/kT_g должно быть постоянным. Отметим, что Бартенев и Лукьянов [6, 255], полагая $\tau_0 = 10^{-12}$ с и $\tau_g = 10^2$ с, с помощью формулы (1.1) показали, что для всех аморфных веществ это отношение равно $U_g/kT_g \approx 32$.

В уравнении Бартенева (4.3) для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения отношение коэффициентов C_1/C_2 постоянно для всех исследованных стекол ($C_1/C_2 \approx 33$) и совпадает примерно со значением коэффициента $a_1 = U_g/kT_g$. По-видимому, это не случайно. Действительно, уравнение Бартенева (4.3) можно записать в виде $C_1/C_2 = (U_g/kT_g) + \ln q$, или, принимая во внимание $U_g/kT_g \gg \ln q$, например при $q = 3$ град/мин, его можно упростить: $C_1/C_2 \approx U_g/kT_g$. Следовательно, отношение коэффициентов C_1/C_2 в уравнении Бартенева (4.3) совпадает с «универсальной» постоянной уравнения ВЛФ $a_1 \approx C_1/C_2$. Поскольку с точки зрения теории свободного объема $a_1 = 1/f_g$, то с помощью коэффициентов уравнения Бартенева (4.3) можно рассчитать долю флуктуационного свободного объема при температуре стеклования: $f_g \approx C_2/C_1$. Действительно, как видно из табл. 4.1, $C_2/C_1 \approx 0,03$.

Если в условие стеклования (4.28) подставим $\tau(T)$ из (1.1) с учетом температурной зависимости энергии активации по Шишкину (3.18), получим соотношение (при $p = 0$) $q\tau_g = (T_g^2/b_1)/b \times \times \exp(b_1/T_g)$. Подставляя это уравнение с (4.72) и принимая во внимание $U_g/kT_g = b \exp(b_1/T_g)$, согласно (3.18), получаем приведенные ранее выражения (3.88) и (3.89). Согласно (3.83), постоянная b_1 выражается через энергию образования микропустоты $b_1 = E_n/k$, кроме того, $kT_g/E_n = 1/\ln(1/f_g) \approx 3 \div 4$, поэтому в (3.89) постоянная a_2 должна быть пропорциональна температуре стеклования [204]:

$$a_2 = (kT_g/E_n)T_g \approx T_g/3,5. \quad (4.75)$$

Действительно, в пределах разброса опытных данных для ряда органических и неорганических стекол (см. табл. 3.3—3.5) зависимость a_2 от T_g выражается прямой, проходящей через начало координат, с наклоном $a_2/T_g \simeq 0,3$, а постоянная a_1 практически не зависит от температуры стеклования. Среднее значение $a_1 \simeq 40$. Заметим, что согласно (4.75) постоянство $a_2/T_g \simeq \text{const}$ означает, что энергия образования микропустоты пропорциональна (см. рис. 4.8 и 4.10) температуре стеклования $E_h \sim T_g$.

В силу сказанного уравнение ВЛФ (3.61) можно записать в виде [204, 205, 207]

$$\ln a_T = -a_1 \frac{T - T_g}{T - T_g K_0}, \quad (4.76)$$

где $K_0 = (1 - a_2/T_g)$ в отличие от a_2 является безразмерным коэффициентом и слабо зависит от природы стекол (см. табл. 3.3—3.5). Величину

$$K_0 = (1 - kT_g/E_h) \quad (4.77)$$

можно рассматривать как коэффициент упаковки молекул аморфных веществ (см. § 2.6). Если положить $E_h/kT_g = a_2/T_g \simeq 0,3$, то $K_0 \simeq 0,68$. Кроме того, K_0 можно трактовать как отношение температур $K_0 = T_0/T_g$, поскольку $T_0 = T_g - a_2$.

В форме (4.76) уравнение ВЛФ принимает более универсальный вид. Однако здесь T_g зависит от скорости охлаждения или нагревания. Учитывая, что при $q = q^{\text{ст}} = 3$ град/мин в уравнении Бартенева (4.6) коэффициент $C_1 \simeq (1/1,04) T_g^{\text{ст}}$, легко получить формулу перехода от T_g , измеренной при произвольной скорости охлаждения, к $T_g^{\text{ст}}$, измеренной при стандартной скорости $q^{\text{ст}} = 0,05$ град/с [12, 205]:

$$T_g = T_g^{\text{ст}} [1,04/(1 - 0,03 \lg q)]. \quad (4.78)$$

На основании этой зависимости уравнение ВЛФ (4.76) принимает вид

$$\ln a_T = -a_1 \frac{T - T_g^{\text{ст}} [1,04/(1 - 0,03 \lg q)]}{T - T_g^{\text{ст}} K_0 [1,04/(1 - 0,03 \lg q)]},$$

где учитывается зависимость T_g от скорости охлаждения q и вместо a_2 входит безразмерная, практически универсальная постоянная K_0 .

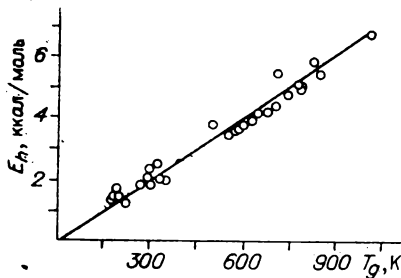


Рис. 4.10. Корреляция между энергией образования микропустоты E_h и температурой стеклования T_g органических и неорганических стекол [204, 207].

4.12. СТЕКЛОВАНИЕ

И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.

СВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

С МИКРОТВЕРДОСТЬЮ И МОДУЛЕМ УПРУГОСТИ

Журковым [317—319], Шишкиным [144, 145, 320, 321], Эндрюсом [322] и другими исследователями [323—329] были развиты представления, согласно которым стеклование главным образом связано с образованием межмолекулярных когезионных связей различного типа. При охлаждении расплава между соседними полимерными цепями возникают поперечные связи нехимического характера, обусловленные взаимодействием функциональных групп. При таком подходе к процессу стеклования наиболее важна роль межмолекулярного взаимодействия. Учитывая это, изменение скорости молекулярных перегруппировок в интервале стеклования следует считать явлением, сопутствующим стеклованию, а не сущностью процесса.

Журков [317] показал, что при возрастании энергии межмолекулярного взаимодействия, например, вследствие увеличения в полимерной цепи количества полярных групп температура стеклования, как правило, повышается. Так, у полиэтилена со слабым межмолекулярным взаимодействием (около 1 ккал/моль) температура стеклования 192 К, тогда как у полипропилена энергия взаимодействия групп CH_3 около 3 ккал/моль и температура стеклования 253 К; у поливинилхлорида, взаимодействие между цепями которого обусловлено межмолекулярной связью радикалов хлора (энергия связи 6 ккал/моль), температура стеклования еще выше — 355 К. У полиэфиров метакриловой кислоты нормального ряда T_g снижается по мере увеличения числа метиленовых групп CH_2 в цепи, т. е. по мере уменьшения концентрации полярного радикала $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$, в полном согласии с теорией Журкова [317, 318].

С другой стороны, при введении в полярный полимер полярного пластификатора часть полярных групп полимера блокируется молекулами пластификатора и эффективность межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, и температура стеклования уменьшаются (пластификатором называется жидкость, прибавление которой смещает T_g вещества в более низкие температуры).

Исследование ряда полимеров методом ИК-спектроскопии показало [319], что при нагреве до $T > T_g$ водородные межмолекулярные связи разрушаются и вновь образуются при охлаждении до $T < T_g$. ИК-спектры позволяют качественно оценивать изменение концентрации «свободных» и «связанных» групп в макромолекулах при стекловании. Межмолекулярные связи при охлаждении образуются тогда, когда средняя энергия теплового движения kT становится недостаточной для преодоления внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Предполагается, что в изотермических условиях устанавливается термодинамическое равновесие между

разрушением и образованием таких связей. Среднее время пребывания дипольных групп макромолекулы в связанном состоянии увеличивается с понижением температуры и в интервале стеклования становится соизмеримым с длительностью эксперимента. По мнению Эндрюса [322], аналогия физических механизмов разрушения кристаллической решетки при плавлении, с одной стороны, и сетки межмолекулярных связей в застеклованных полимерах при их размягчении, с другой, позволяет понять эмпирическую линейную зависимость между температурами плавления и размягчения (правило «двух третей»). Наличие у некоторых полимеров нескольких температурных интервалов стеклования объясняется существованием межмолекулярных связей, различающихся по энергии. Например, разрушением межмолекулярных связей изо — изо, изо — синдио, синдио — синдио предположительно объясняют существование трех температурных интервалов размягчения (стеклования) в смесях изотактического и синдиотактического полиметилметакрилата.

Дональд [325] выражает температуру стеклования в виде простой аддитивной функции, учитывающей вклады внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полимере: $\lg T_g = b \sum n_i E_i + \sum n_i E_{si} + C_g T_{g0}$, где b и C_g — константы; n_i — мольная доля составляющей i ; E_i — параметр межмолекулярного взаимодействия этой составляющей (энергия когезии); E_{si} — параметр внутримолекулярного взаимодействия (стерический фактор i -й составляющей); T_{g0} — температура стеклования полиэтилена. Аналогичные формулы для расчета T_g по данным о химическом строении полимера и о межмолекулярном взаимодействии предложены Аскадским и др. [106, 326]. Волстенхолм [327] приводит уравнение, связывающее T_g с энергией когезии полимера: $T_g = 0,1(E_c M / \rho z) - 72$, где E_c — плотность энергии когезии, ккал/см³; M — молекулярный вес повторяющейся единицы цепи; ρ — плотность полимера; z — длина повторяющегося звена, Å.

Айзенберг, Фарб и Кул [328] методом теплового расширения определили температуру стеклования ряда полифосфатных стекол, представляющих собой модель ионных полимеров. Они показали, что между температурой стеклования и ионной силой катиона существует следующая связь (рис. 4.11): $T_g = 625(q/a) - 12$, где q — заряд катиона в единицах электрона; a — сумма радиусов катиона и аниона, Å. Такая зависимость следует из простого электростатического рассмотрения влияния катионов на подвижность полимерной цепи. Анализ данных с помощью теории Гиббса — Ди Марцио [274] свидетельствует о том, что гибкость цепей и межмолекулярное взаимодействие изменяются пропорционально отношению (q/a) . Авторы [328] показали, что размягчение фосфатных стекол обусловлено увеличением подвижности сегментов молекулярных цепей в результате ослабления электростатических сил при повышении температуры, а не разрывами первичных связей. Айзенберг

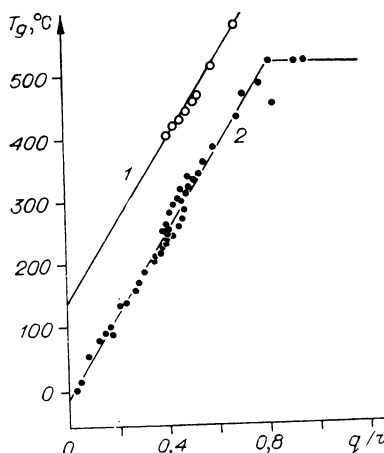


Рис. 4.11. Зависимость температуры стеклования силикатных (1) и фосфатных (2) стекол от отношения заряда катиона к расстоянию между катионом и анионом [329].

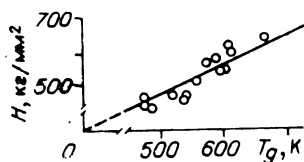


Рис. 4.12. Корреляция между микротвердостью и температурой размягчения силикатных стекол [330].

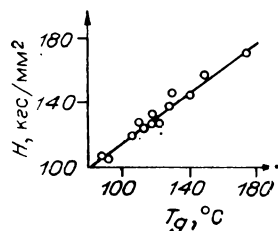


Рис. 4.13. Взаимосвязь между микротвердостью и температурой стеклования халькогенидных стекол системы мышьяк — теллур — алюминий [332].

и Такахаши [329] получили для щелочно-силикатных стекол ($R_2O : SiO_2 \approx 1$) аналогичное соотношение (см. рис. 4.11): $T_g = 635(q/a) + 132$. Поэтому предполагается, что механизм размягчения щелочно-силикатных стекол сводится к ослаблению электростатических взаимодействий между цепями, а не к разрыву химических связей.

Между температурой стеклования и физическими свойствами стекол, определяющимися межмолекулярным взаимодействием, наблюдается определенная корреляция. Например, у многих органических и неорганических стекол [236, 330—332] температура размягчения линейно зависит от микротвердости (рис. 4.12, 4.13). Есть основания полагать (см. гл. 6), что образование «пластических» отпечатков на стеклах при микровдавливании связано главным образом с уплотнением стекла в микрообъеме под индентором [236], которое реализуется вследствие локальных деформаций сетки стекла. Поэтому микротвердость H рассматривается нами как напряжение, необходимое для «захлопывания» флуктуационных микропустот: $H = E_h/V_h$, откуда с учетом формулы $E_h = \ln(1/f_g)kT_g$ имеем [91, 236]

$$H \simeq \frac{k \ln(1/f_g)}{V_h} T_g \simeq (3,5k/V_h) T_g. \quad (4.79)$$

Для стекол одного класса $V_h = \text{const}$, поэтому $H \sim T_g$. Объем микропустоты силикатных стекол, вычисленный по формуле

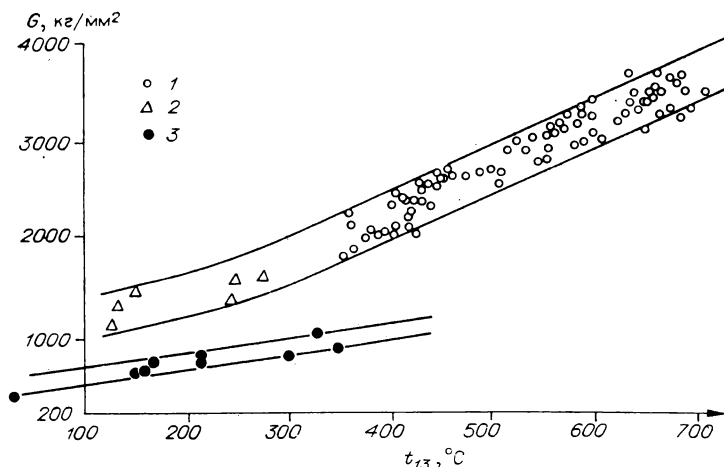


Рис. 4.14. Корреляция между модулем сдвига и температурой стеклования неорганических стекол [222, 228].

1 — оптические силикатные стекла; 2 — фторбориллатные; 3 — оптические халькогенидные.

(4.79), находится в хорошем согласии с результатами расчета V_h по уравнению (3.146). Кроме того, энергия активации процесса микровдавливания щелочно-силикатных стекол совпадает с энергией образования микропустоты (4—5 ккал/моль).

Немилов [169, 222] обнаружил линейную корреляцию между температурой стеклования и модулем сдвига неорганических стекол (рис. 4.14). Связь между T_g и объемным модулем K следует из формулы $f_g = RT_g/KV_g$. Подставляя сюда $K = G2(1 + \mu)/3(1 - 2\mu)$, получаем

$$G = \frac{3R}{2f_g V_h} \left(\frac{1 - 2\mu}{1 + \mu} \right) T_g. \quad (4.80)$$

Если положить для силикатных стекол $V_h = 6$ см³/моль (см. табл. 3.7), $f_g \approx 0,03$ и $\mu = 0,25$, то, согласно (4.80), отношение $G/T_g \approx 5$ кгс/(мм² · град), что хорошо согласуется с наклоном прямой $G - T_g$, равным около $G/T_g \approx 4$ кгс/(мм² · град) для этих стекол. Как видно из формулы (4.80), отношение G/T_g определяется параметрами (f_g , V_h и μ), зависящими от степени жесткости сетки стекла.

4.13. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Из общих соображений ясно, что чем жестче сетка стекла, тем меньше должен быть его коэффициент теплового расширения и тем выше температура размягчения. Поэтому следует ожидать,

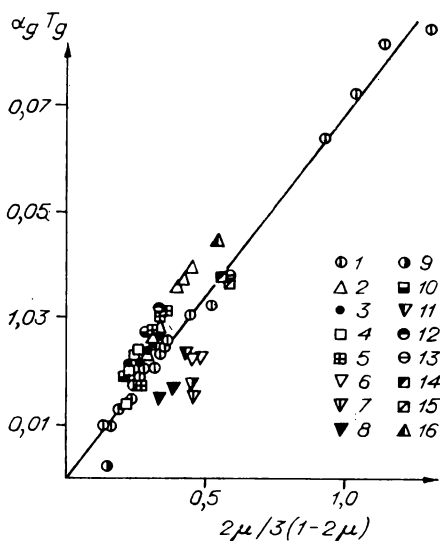


Рис. 4.15. Зависимость произведения коэффициента объемного теплового расширения на температуру размягчения $\alpha_g T_g$ от отношения $2\mu/3(1-2\mu)$.

1 — данные Коенена [198] (см. табл. 4.3); 2 — K_2O-SiO_2 ; 3 — Na_2O-SiO_2 ; 4 — Li_2O-SiO_2 ; 5 — Na_2O-GeO_2 ; 6 — $K_2O-B_2O_3$; 7 — $BaO-B_2O_3$; 8 — $PbO-B_2O_3$; 9 — SiO_2 ; 10 — GeO_2 ; 11 — B_2O_3 ; 12 — As_2S_3 ; 13 — As_2Se_3 ; 14 — 20% As — 80% Se; 15 — 15% As — 85% Se; 16 — Se.

что стеклам с высокой температурой стеклования должен соответствовать меньший коэффициент теплового расширения: $T_g \sim 1/\alpha_g$ или $\alpha_g T_g \approx \text{const}$. Бартенев, Сандитов и Иданов [333] показали, что такая закономерность выдерживается для

стекол одного структурного типа, в частности для ряда халькогенидных стекол. На графике $\alpha_g - 1/T_g$ для двухкомпонентных и многокомпонентных силикатных стекол различного химического состава [12] наблюдается значительный разброс точек [333], хотя и прослеживается линейная зависимость между α_g и $1/T_g$. Разброс данных несколько уменьшается, если значения α_g отнести к температуре $0,75 T_g$.

Коенен [198], исходя из описанных выше представлений (см. § 4.9), указал на то, что приближенное правило $\alpha_g T_g \approx \text{const}$ справедливо лишь для стекол одного класса, у которых $\mu \approx \text{const}$:

$$\alpha_g T_g = B[2\mu/(1-2\mu)], \quad (4.81)$$

где $B \approx 0,07$. Это уравнение получено на основе экспериментальных данных Коенена. Поэтому интересно проверить его применимость к данным других авторов, а также изучить иные возможные варианты зависимости $\alpha_g T_g$ от коэффициента Пуассона μ .

Как видно из рис. 4.15, данные разных исследователей [8, 117, 118, 334] группируются в основном около прямой, соответствующей уравнению Коенена. Следовательно, в первом приближении соотношение (4.81) можно считать экспериментально обоснованным в пределах разброса имеющихся измерений. Вместе с тем обращает на себя внимание тенденция образования прямой, лежащей несколько выше точек Коенена. Кроме того, данные для боратных стекол ложатся ниже прямой Коенена.

У калиево-боратных стекол [118, с. 187], например, изменение содержания K_2O от 1 до 33 мол. % практически не влияет на коэффициент Пуассона $\mu \approx 0,29 \div 0,30$. Несмотря на заметные изменения $T_g = 580-706$ К и $\alpha_g = (408 \div 330) \cdot 10^{-7}$ 1/град, про-

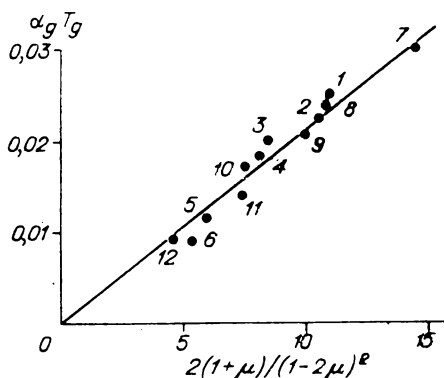


Рис. 4.16. Произведение $\alpha_g T_g$ в зависимости от обратной величины предельной объемной деформации $2(1+\mu)/(1-2\mu)^2$ для неорганических стекол. Номера точек соответствуют номерам стекол [198] в табл. 4.3.

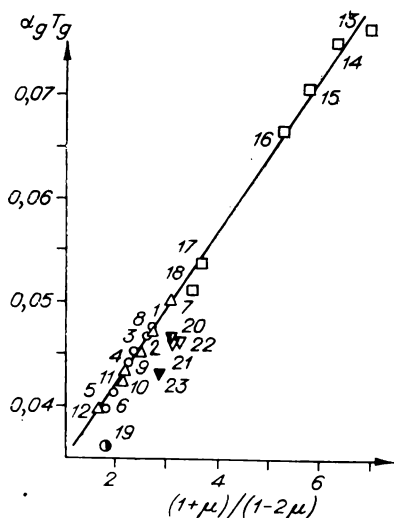


Рис. 4.17. Зависимость $\alpha_g T_g$ от отношения $(1+\mu)/(1-2\mu)$ для органических и неорганических стекол [94, 95].

Номера точек 1—18 соответствуют номерам стекол в табл. 4.3; 19 — SiO_2 ; 20 — B_2O_3 ; 21 — 4% K_2O — 96% B_2O_3 ; 22 — 15,5% K_2O — 84,5% B_2O_3 ; 23 — 16,2% PbO — 83,8% B_2O_3 .

изведение $\alpha_g T_g$, как и следовало ожидать при $\mu \approx \text{const}$, остается постоянным: $\alpha_g T_g \approx 0,022$. Это положение справедливо и для других боратных стекол ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$). Однако $\alpha_g T_g$ и μ зависят от природы окислов, входящих в двухкомпонентные боратные стекла. Так, у свинцово-боратных стекол эти величины ($\mu = 0,25-0,27$ и $\alpha_g T_g \approx 0,015$) меньше, чем у щелочно-боратных.

По данным Коенена [198], зависимость объема неорганических стекол от температуры является линейной в широком интервале температуры ниже T_g , поэтому α_g не зависит или по крайней мере слабо зависит от температуры. Нами использованы в основном средние значения α_g , определенные в интервале температуры ниже T_g .

Произведение $\alpha_g T_g$ равно относительному изменению объема при тепловом расширении в интервале $0\text{ К} - T_g$. Естественно ожидать, что оно должно быть связано с предельной (максимально возможной) деформацией упругих связей между частицами при одноосном и всестороннем растяжении:

$$p_{im}/E = (1-2\mu)/6(1+\mu); \quad (4.82)$$

$$p_{im}/K = (1-2\mu)^2/2(1+\mu), \quad (4.83)$$

где E и K — модули упругости при одноосном и всестороннем растяжении; p_{im} — внутреннее давление, равное максимальной квазиупругой силе, отнесенной к единице площади (см. гл. 2).

По-видимому, для стекол с жесткой сеткой при размягчении требуется больший относительный прирост объема, т. е. большее значение $\alpha_g T_g$, чем для стекол с менее жесткой структурой. С другой стороны, чем жестче сетка, тем меньше, очевидно, предельная деформация упругих связей. Поэтому следует ожидать корреляции между $\alpha_g T_g$, с одной стороны, и E/p_{im} , K/p_{im} , выраженными через μ , — с другой, т. е.

$$\alpha_g T_g \sim 6(1 + \mu)/(1 - 2\mu); \quad (4.84)$$

$$\alpha_g T_g \sim 2(1 + \mu)/(1 - 2\mu)^2. \quad (4.85)$$

Из рис. 4.16, построенного по данным Коенена, видно, что зависимость $\alpha_g T_g$ от отношения $2(1 + \mu)/(1 - 2\mu)^2$ для неорганических стекол выражается прямой, проходящей через начало координат:

$$\alpha_g T_g = A[2(1 + \mu)/(1 - 2\mu)^2], \quad (4.86)$$

где $A \simeq 0,002$. У органических стекол, отличающихся высокими значениями $\alpha_g T_g$ и коэффициента Пуассона μ , наблюдается отклонение от линейной зависимости (4.86). Рис. 4.17 подтверждает ожидаемую на основании соотношения (4.84) корреляцию между $\alpha_g T_g$ и отношением E/p_{im} :

$$\alpha_g T_g = A_1 + A_2 \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right), \quad (4.87)$$

где $A_1 \simeq -0,016$ и $A_2 \simeq 0,016$. Отметим, что из этого выражения вытекает уравнение Коенена

$$\alpha_g T_g \simeq 0,016 \left(-1 + \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) \simeq 0,07 \frac{2\mu}{3(1 - 2\mu)}. \quad (4.88)$$

*
* *

Из приведенных в главе 4 данных видно, что в настоящее время нет общепризнанных представлений о природе перехода стеклообразующей жидкости в твердое стекло с фиксированной структурой — о структурном стекловании.

Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения и другие факты свидетельствуют о том, что стеклование является ярко выраженным релаксационным процессом. С другой стороны, имеются экспериментальные данные, в частности правило «двух третей», указывающие на то, что при стекловании исходит термодинамический фазовый переход второго рода. Поэтому наибольшее распространение получили релаксационная и термодинамическая теории стеклования. В данное время трудно отдать предпочтение какой-либо из этих двух теорий.

Гиббс и Ди Марцио предсказали переход второго рода при некоторой температуре T_2 , прибегнув к физически обоснованному математическому приему, в результате которого удалось по-

казать вырождение при $T = T_2$ статистической суммы, т. е. превращение ее в единицу. Однако, чтобы могла произойти соответствующая перегруппировка кинетических единиц (внутримолекулярная перегруппировка гош- и транс-ротамеров в полимерах), нужна молекулярная подвижность. А она практически исчезает задолго до T_2 — при «релаксационной» температуре стеклования T_g . Это означает, что релаксационное стеклование препятствует по чисто кинетическим причинам как переходу первого рода — кристаллизации, так и переходу второго рода (если он возможен).

В первом приближении процесс стеклования можно описать с помощью теории свободного объема. В рамках этой концепции можно трактовать многие закономерности стеклования. С такой точки зрения стеклование неорганических стекол связано с замораживанием флуктуационных локальных деформаций сетки стекла (изменений валентных углов и длин мостиковых связей), что в терминах теории свободного объема означает замораживание процессов образования и захлопывания флуктуационных микропустот (конфигурационных перегруппировок структурных единиц без разрыва химических связей).

Между этими тремя основными теориями стеклования прослеживается определенная взаимосвязь. Простейший вариант релаксационной теории приводит при $T = T_g$ к приближенному равенству $U_g/kT_g \simeq \text{const} \simeq 40$, согласно которому стеклование жидкости наступает тогда, когда потенциальный барьер для перегруппировки частиц становится примерно в 40 раз больше средней энергии теплового движения kT_g . Это утверждение равносильно условию стеклования (4.42), вытекающему из теории свободного объема, поскольку $f_g \simeq kT_g/U_g$. С другой стороны, согласно термодинамической теории стеклования, имеет место равенство $(2\epsilon_h + \Delta\epsilon)/2kT_g \simeq \text{const}$, где ϵ_h — энергия образования дырок (энергия межмолекулярного взаимодействия); $\Delta\epsilon$ — энергетический параметр, характеризующий гибкость цепи. Это равенство практически эквивалентно условию стеклования $f_g \simeq \text{const}$, так как отношение $(2\epsilon_h + \Delta\epsilon)/2kT_g$ является функцией только доли свободного объема f_g , причем для большинства веществ $2\epsilon_h \simeq \Delta\epsilon$.

Вместе с тем указанные равенства следует рассматривать как приближенные, ибо величина f_g зависит (хотя и слабо) от природы вещества, в частности от степени жесткости сетки стекла. Равенство $f_g \simeq \text{const}$ выполняется хорошо для стекол одного класса, у которых коэффициент Пуассона одинаковый: $\mu \simeq \text{const}$ (мера жесткости сетки стекла). По мере накопления данных становится очевидным, что теории, предполагающие только однопараметрическое описание явлений, в частности теория свободного объема, не могут претендовать на полную и строгую интерпретацию процесса стеклования.

Анализ данных о структурных изменениях при переходе метастабильная жидкость — стекло и обратно приводит к выводу [265], что этим переходам соответствуют замораживание и раз-

моразживание конфигурационных степеней свободы, причем различие конфигураций реализуется при небольших смещениях атомов или структурных групп, т. е. при локальных движениях нетрансляционного типа.

ГЛАВА 5

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ

5.1. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ ЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ

Известно, что для упругих твердых тел связь между напряжением и относительной деформацией описывается законом Гука. В случае однородного изотропного тела в теории упругости обычно используются три константы: E — модуль упругости при одноосном растяжении или сжатии; G — модуль сдвига; μ — коэффициент Пуассона, которые при малых деформациях связаны соотношением $E = 2G(1 + \mu)$. Кроме того, при рассмотрении деформации тела при всестороннем сжатии или растяжении используется модуль объемной упругости $K = [2(1 + \mu)/3(1 - 2\mu)]G$. Эти уравнения позволяют по двум известным упругим постоянным рассчитать остальные.

Теория упругости, основанная на законе Гука, называется теорией линейной упругости. Для одноосного растяжения или сжатия закон Гука имеет вид $\sigma = E\varepsilon$, где σ — напряжение растяжения (сжатия), а ε — относительная деформация растяжения (сжатия).

Возможны случаи нелинейной связи между напряжением и деформацией, которые описываются с помощью нелинейной теории упругости. Следует, однако, отметить, что теория упругости обычно не учитывает внутреннего трения, возникающего в реальных материалах при деформации. Вместе с тем рассеяние энергии при деформировании, обуславливающее внутреннее трение, — весьма важный фактор, определяющий особенности поведения материалов при механических воздействиях. Существует много различных молекулярных механизмов рассеяния упругой энергии, все они, по существу, представляют собой те или иные релаксационные механизмы.

Таким образом, рассеяние упругой энергии при деформации определяет механические свойства реальных материалов, которые обычно называют вязкоупругими свойствами. Учет рассеяния упругой энергии требует рассмотрения изменений свойств мате-

риала во времени, т. е. в уравнение, описывающее связь напряжения и деформации, должно входить и время $\sigma = \sigma(t, \epsilon)$.

Материал, в котором вся энергия деформации рассеивается (упругие свойства полностью вырождены), называют идеальной жидкостью. Для идеальной жидкости связь между напряжением и деформацией описывается законом вязкого течения Ньютона (см. гл. 3). Для многих жидкостей, полимеров и стекол при малых скоростях деформации установившийся процесс течения также хорошо описывается законом вязкого течения Ньютона. Такие жидкости называются линейными вязкими жидкостями.

Таким образом, все реальные жидкости, полимеры и стекла являются вязкоупругими материалами. При небольших деформациях тела зависимость $\sigma(t, \epsilon)$ можно записать в виде $\sigma = \phi(t)\epsilon$. Для $\epsilon = \text{const}$ это уравнение описывает процесс релаксации напряжения, который в основном и рассматривается в настоящей главе. Поскольку оно аналогично одному из уравнений теории линейной упругости $\sigma = E\epsilon$, можно принять в этом случае, что поведение материала подчиняется законам линейной вязкоупругости. Величину $\phi(t) = E(t)$ называют релаксирующим модулем упругости.

Для приближенного описания линейных вязкоупругих свойств полимеров и стекол принято пользоваться различными реологическими моделями. Простейшая реологическая модель упруго-вязкого материала, состоящая из пружины и демпфера, предложена Максвеллом. В этой модели упругие свойства определяются модулем упругости E , а внутреннее трение — демпфером и характеризуется вязкостью η . Деформация состоит из двух составляющих — упругой $\epsilon_{\text{упр}}$, подчиняющейся закону Гука, и вязкой $\epsilon_{\text{вяз}}$, подчиняющейся закону Ньютона.

Модель Максвелла приводит к дифференциальному уравнению

$$\tau \frac{d\sigma}{dt} + \sigma = E\tau \frac{d\epsilon}{dt}, \quad (5.1)$$

где $\tau = \eta/E$ — константа материала, называемая временем релаксации. Если в момент времени $t=0$ деформация задана и в дальнейшем не меняется ($\epsilon = \epsilon_0$), то из уравнения (5.1) следует максвелловский закон релаксации напряжения

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}, \quad (5.2)$$

где начальное напряжение $\sigma_0 = E\epsilon_0$. Из определения времени релаксации для растяжения имеем $\eta = E\tau$, аналогично для сдвига $\eta^{(s)} = G\tau^{(s)}$. Если $\tau^{(s)} = \tau$, то с учетом несжимаемости материала при вязком течении ($\mu = 1/2$) получим соотношение Стокса $\eta = 3\eta^{(s)}$. Если задано напряжение $\sigma = \sigma_0$, то из дифференциального уравнения (5.1) следует закон ньютоновского вязкого течения.

Однако модель Максвелла недостаточна даже для качественного описания вязкоупругих процессов. Релаксацию напряжения

и ползучесть качественно верно передает обобщенная модель Максвелла с двумя временами релаксации — τ_1 и τ_2 . Эта модель приводит к следующему уравнению релаксации напряжения:

$$\sigma = E_1 \varepsilon_0 e^{-t/\tau_1} + E_2 \varepsilon_0 e^{-t/\tau_2}.$$

Для релаксирующего модуля $E(t) = \sigma/\varepsilon_0$ получим

$$E(t) = E_1 e^{-t/\tau_1} + E_2 e^{-t/\tau_2}. \quad (5.3)$$

О том, что двойная максвелловская модель качественно верно описывает основные деформационные свойства, например полимеров, свидетельствуют данные Марвина [22, 335] для полиизобутилена. Однако во многих случаях двойная модель Максвелла недостаточна для количественного описания релаксационных явлений в полимерах. В общем случае обобщенная максвелловская модель может иметь n параллельно соединенных простых моделей Максвелла с модулями E_1, E_2, \dots, E_n и вязкостями $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$, что соответствует наличию в системе n релаксационных процессов.

Элементы обобщенной максвелловской модели для определенности расположим так, чтобы выполнялось условие $\eta_1 < \eta_2 < \dots < \eta_n$. По аналогии с (5.3) для обобщенной модели имеем

$$E(t) = \sum_{i=1}^n E_i e^{-t/\tau_i}, \quad (5.4)$$

где $\tau_i = \eta_i/E_i$. При $t=0$ получаем начальный модуль процесса релаксации, причем $E_0 = E(0) = \sum_{i=1}^n E_i$. Следовательно, для такой модели характерно наличие набора времен релаксации $\tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_n$. При $n \rightarrow \infty$ дискретный набор времен релаксации переходит в непрерывный, а уравнение (5.4) превращается в следующее:

$$E(t) = \int_0^{\infty} E(\tau) e^{-t/\tau} d\tau. \quad (5.5)$$

Предлагались различные эмпирические уравнения для вязкоупругих процессов, характерной особенностью которых является обязательное наличие в них дробных степеней времени или частоты воздействия. Это прежде всего формула Кольрауша [22]:

$$\sigma = \sigma_0 + C e^{-a t^k}, \quad (5.6)$$

где C — константа, k — дробное число, а также уравнение вида

$$\sigma = \varepsilon_0 k t^{-n}. \quad (5.7)$$

Для эластомеров, например, показатель степени n находится в пределах от 0,5 до 1.

Ядра так называемых интегральных уравнений Больцмана — Вольтерра [6, 22] также могут быть представлены в виде функций с дробными показателями. Тогда в зависимости от вида ядра можно получить уравнение Кольрауша (5.6) или степенные функции типа (5.7).

Таким образом, существуют два подхода к количественному описанию релаксационных процессов в полимерах и стеклах: с использованием времен релаксации (релаксационная спектрометрия) и с применением дробных интегральных операторов. Мы отдаем предпочтение релаксационной спектрометрии как подходу, позволяющему получить наиболее ясную физическую интерпретацию связи между структурой и релаксационными процессами в полимерах и стеклах.

5.2. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ

При описании линейной вязкоупругости полимеров с помощью моделей, имеющих дискретный набор времен релаксации τ_i ($i = 1, 2, \dots, n$), каждому времени релаксации соответствует тот или иной релаксационный механизм, связанный с подвижностью определенных структурных элементов, а система в целом характеризуется спектром времен релаксации [22]. Каждый релаксационный механизм дает определенный вклад в общий процесс релаксации системы, при этом величина вкладов определяется коэффициентами E_i , имеющими размерность модуля упругости. Таким образом, совокупность величин $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ и E_1, E_2, \dots, E_n определяет так называемый дискретный спектр времен релаксации данной системы.

Дискретный спектр является некоторым приближенным описанием релаксационного поведения полимеров. Более точное описание вязкоупругих свойств возможно с помощью непрерывного спектра времен релаксации, который представляют в виде функции $E(\tau)$, называемой функцией распределения времен релаксации. Для обобщенной модели Максвелла в случае релаксации напряжения вид $E(\tau)$ задается формулой (5.5). Практически удобнее иметь дело с функцией распределения времен релаксации в виде $H(\tau) = \tau E(\tau)$, где $H(\tau)$ называют обычно спектром времен релаксации. Тогда вместо (5.5) получим следующее выражение для релаксирующего модуля:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau).$$

В первом приближении непрерывный спектр времен релаксации обычно получают путем дифференцирования кривой $E - \lg t$ на основе формулы Алфрея [22]

$$H(\tau) \simeq - \left. \frac{dE(t)}{d \ln t} \right|_{t=\tau}. \quad (5.8)$$

В полимерах релаксационные процессы определяются набором различных механизмов быстрой и медленной релаксации. С повышением температуры вначале размораживаются движения маленьких кинетических единиц, к которым относятся атомные группы в основных цепях, боковые группы и т. д., а затем более крупных единиц (свободных сегментов, не входящих в микроблоки надмолекулярной структуры, различных элементов надмолекулярной структуры и т. п.). Это же явление последовательного «включения» все более крупных кинетических единиц наблюдается и в процессе релаксации напряжения при переходе от малых к большим временам наблюдения.

Когда конформация макромолекулы начинает изменяться под влиянием внешних сил, разным элементарным движениям соответствуют разные времена τ_i . Так, для поворота боковой группы вокруг связи, посредством которой она «подвешена» к главной цепи, требуется некоторое минимальное время τ_i ; для поворота одного звена относительно другого (или для перехода одной поворотной изомерной конформации в другую) — τ_2 ; для согласованного поворота двух звеньев — $\tau_3 > \tau_2$; для изменения ориентации сегмента — $\tau_s > \tau_3$; для изменения конформации всей макромолекулы — $\tau_m > \tau_s$. Все эти времена можно рассматривать как средние времена жизни (или главные времена релаксации) соответствующих элементов молекулярной структуры, каждый из которых в данном состоянии характеризуется своим временем жизни τ_i . Эти времена образуют спектр времен жизни, который соответствует спектру времен релаксации.

Согласно Френкелю и Эйрингу, температурная зависимость главного времени релаксации описывается уравнением

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/RT), \quad (5.9)$$

где U_i — энергия активации i -го процесса, зависящая от характера взаимодействия кинетических единиц и прочности их сцепления; B_i — коэффициент, зависящий от размеров кинетических единиц, участвующих в данном релаксационном процессе, и особенностей их внутренней структуры.

Из экспериментальных данных в координатах $\lg \tau_i - 1/T$ определяются U_i и B_i . Кроме того, U_i и B_i можно определить для каждого релаксационного перехода, наблюдаемого на спектре внутреннего трения по зависимости температуры перехода T_i от частоты деформации ν .

Объем структурных элементов (кинетических единиц) оценивается по формулам [22]

$$\nu_i = \frac{\pi}{6^{2/5}} B_i^{5/6} \left(\frac{kT}{\rho_i} \right)^{3/5}; \quad \nu_i = \frac{\pi^{5/2}}{6} B_i^3 \left(\frac{kT}{m_i} \right)^{3/2}, \quad (5.10)$$

где m_i — масса; v_i — объем кинетической единицы; ρ_i — ее плотность. В тех случаях, когда известен β_i — коэффициент упругости связи кинетической единицы, колеблющейся около положения равновесия (тепловые колебания), можно записать:

$$B_i = 2\pi\sqrt{m_i/\beta_i}, \quad (5.11)$$

где B_i отождествляется с периодом колебаний кинетической единицы. Отсюда может быть определена масса кинетической единицы m_i , а затем ее объем $v_i = m_i/\rho_i$.

Если известны размеры кинетических единиц и энергии активации отдельных релаксационных переходов, то можно сделать соответствующие выводы о природе этих переходов [20—22]. Методы расчета дискретного и непрерывного спектров времен релаксации полимеров подробно изложены в книге Бартенева [22], а также в трудах Тобольского [20] и Ферри [21].

5.3. ДИСКРЕТНЫЙ СПЕКТР ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР (200—700°)

В настоящее время известно несколько подходов к обработке и интерпретации данных, полученных при изучении релаксационных процессов в неорганических стеклах, в частности релаксации напряжения в области отжига стекол. Широкое распространение получило представление о том, что релаксация напряжения в процессе отжига стекла определяется главным образом механизмом, связанным с вязким течением [14, 336], наблюдаемым обычно выше T_g . Большинство работ по релаксации напряжения выполнено, как правило, в области стеклования или выше T_g , а интервал отжига стекла лежит ниже температуры стеклования. Поэтому вязкость и время релаксации, ответственное за вязкое течение, в интервале отжига определяются обычно путем соответствующих экстраполяций.

Другой подход [329, 337—346] допускает наличие нескольких механизмов, контролирующих релаксационные процессы в неорганических стеклах. Далее излагается развиваемое нами представление [340—346] о том, что в нестабилизированных силикатных стеклах в интервале 200—700°C процесс релаксации состоит по меньшей мере из трех процессов, один из которых (R_3 -процесс) связан с вязким течением, другие два (R_1 - и R_2 -процессы) протекают при фиксированной структуре и характеризуются сравнительно небольшими временами релаксации и энергией активации, они же отвечают главным образом за релаксацию напряжения в интервале отжига. R_3 -процесс из-за малой скорости в области отжига стекла практически не проявляется, за исключением температур, близких к температуре стеклования. Дальнейшее система-

тическое исследование этого вопроса имеет важное значение не только с точки зрения физических основ расчета отжига стекла, но и для общей теории релаксационных явлений в некристаллических твердых телах.

Рассмотрим расчет дискретного спектра времен релаксации листового стекла по данным релаксации напряжения в широком интервале температур [342—346]. Для дальнейшего анализа результатов важно подчеркнуть следующее. Многие исследователи (см. обзор [231]) установили, что силикатные стекла обладают линейными вязкоупругими свойствами, т. е. характер релаксации напряжения практически не зависит от напряжения.

Исследовалось листовое стекло Лисичанского завода такого химического состава, мас. %: SiO_2 — 71,51; CaO — 6,7; Na_2O — 14,76; Al_2O_3 — 1,84; MgO — 4,14; K_2O — 0,45; F_2O_3 — 0,11; SO_3 — 0,46. Температура стеклования, определенная на dilatометре, составляет $T_g = 525^\circ\text{C}$. Образцы в виде пластинок размером $30 \times 15 \times 5$ мм² подвергались охлаждению на воздухе от 550 и 600°C. В результате фиксировались условно называемые нами высокотемпературная (600°C) и низкотемпературная (550°C) структуры, которые в средней плоскости образца имели начальные напряжения 60—80 кгс/см².

Релаксацию напряжения исследовали при температурах 200—600°C на установке, состоящей из полярископа-поляриметра ПКС-125, электропечи и регулятора температуры ВРТ-3. Стекло помещали в печь со смотровыми окнами, температуру в которой во время опыта поддерживали с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$; перепад температуры вдоль образца не превышал $\pm 1^\circ\text{C}$. Наблюдения за процессом релаксации проводились при каждой температуре опыта на отдельном образце, продолжительность опытов t^* составляла 5—6 ч ($2 \cdot 10^4$ с) при температурах ниже T_g . Таким образом, в изотермических условиях при различных T исследовалась длительная релаксация напряжений (изотермы релаксации), созданных слабой закалкой стекла.

Поясним расчет дискретного спектра времен релаксации, который в методическом отношении несколько отличается от расчета в случае полимеров [22].

Кривая релаксации напряжения в листовом стекле в координатах $\lg \sigma - t$ обычно состоит из двух характерных участков: первого, на-

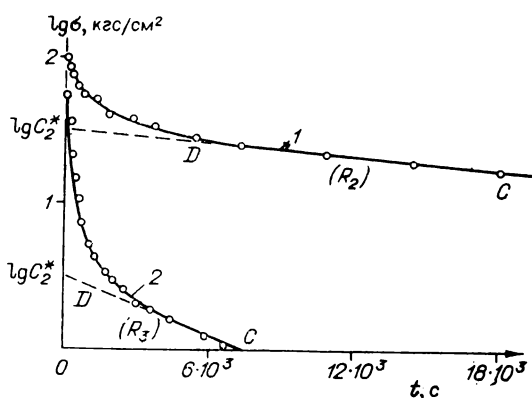


Рис. 5.1. Кривые релаксации напряжения в листовом стекле при температурах 460 (1) и 510°C (2).

чального участка соответствующего быстрой стадии процесса, и второго, «хвостового» участка, где наблюдается медленное протекание процесса релаксации напряжения (рис. 5.1). Поэтому в пределах времени t^* для каждой температуры можно выделить, как правило, два релаксационных процесса с двумя дискретными временами релаксации τ_1^* и τ_2^* , т. е. кривую релаксации напряжения $\sigma - t$ при каждой температуре можно описать в первом приближении суммой двух экспонент:

$$\sigma = C_1^* e^{-t/\tau_1^*} + C_2^* e^{-t/\tau_2^*}, \quad (5.12)$$

где τ_1^* соответствует быстрой (начальной), τ_2^* — более медленной (хвостовой) стадиям процесса при данной температуре, т. е. $\tau_1^* \ll \tau_2^*$, а C_1^* и C_2^* — коэффициенты, характеризующие вклады этих времен релаксации.

В области относительно больших времен наблюдения ($t^* \gg \tau_1^*$) пренебрегаем первым слагаемым уравнения (5.12) и строим графики в координатах, соответствующих соотношению

$$\lg \sigma = \lg C_2^* - t/2,3\tau_2^*. \quad (5.13)$$

На рис. 5.2, а, б, показана схема определения времени релаксации τ_2^* по наклону прямой CD при нижних ($T < T_g$) и высоких ($T > T_g$) температурах:

$$\tau_2^* = \frac{1}{2,3} \left| - \frac{\Delta t}{\Delta \lg \sigma} \right|. \quad (5.14)$$

Экстраполяцией участка CD до пересечения с осью $\lg \sigma$ (см. рис. 5.2, а, б) легко найти $\lg C_2^*$. При малых временах наблюдения ($t \ll \tau_2^*$) вторая экспонента в (5.12) практически обращается в единицу: $\sigma \simeq C_2^* e^{-t/\tau_1^*} + C_2^*$, поэтому для определения τ_1^* строим графики (см. рис. 5.2, в) в координатах

$$\lg (\sigma - C_2^*) = \lg C_1^* - t/2,3\tau_1^*. \quad (5.15)$$

Отсюда время релаксации τ_1^* определяем по наклону прямой MN (см. рис. 5.2, в):

$$\tau_1^* = \frac{1}{2,3} \left| - \frac{\Delta t}{\Delta \lg (\sigma - C_2^*)} \right|.$$

Отрезок, отсекаемый прямой MN на оси $\lg (\sigma - C_2^*)$, равен $\lg C_1^*$. Надо отметить, что зависимость $\lg (\sigma - C_1^*)$ от t не всегда является линейной, особенно при низких температурах. В таких случаях величина τ_1^* находится из начального участка кривой (MN), который приближенно можно представить в виде прямой (см. рис. 5.2, в). При этом не учитываются точки, лежащие в области

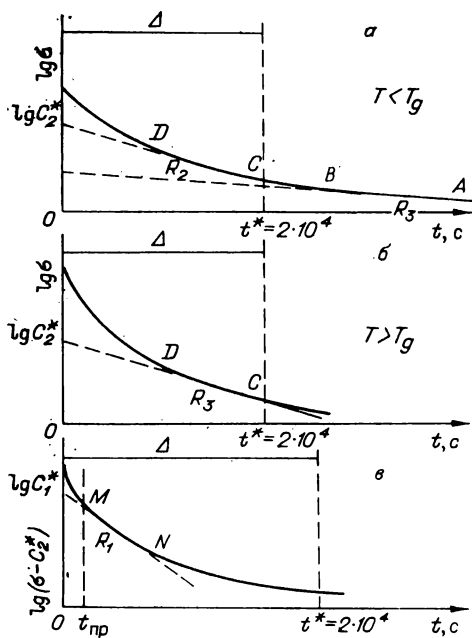


Рис. 5.2. Схема, поясняющая определение времен релаксации τ_2^* (а, б) и τ_1^* (в) и их вкладов C_2^* и C_1^* (Δ — экспериментальное окно; $t_{\text{пр}}$ — время прогрева образца; t^* — время опыта).

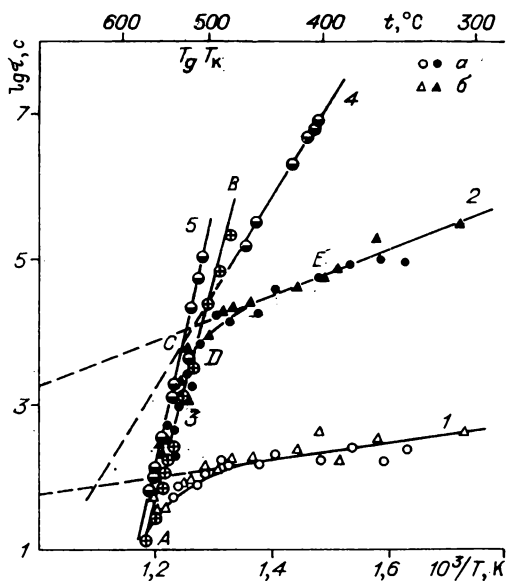
прогрева образца ($0 < t < t_{\text{пр}} \approx 5$ мин), т. е. некоторые точки, прилегающие непосредственно к оси ординат; они не попадают на продолжение прямой MN .

Необходимо подчеркнуть [342], что в данной методике расчета времена релаксации τ_1^* и τ_2^* , а также их вклады C_1^* и C_2^* в разных температурных интервалах имеют различный физический смысл. Так, в некото-

ром сравнительно низком интервале могут проявиться, скажем, некие релаксационные механизмы R_1 и R_2 , а в соседнем, более высоком температурном интервале — механизмы R_2 и R_3 , здесь релаксационный процесс R_1 уже не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры обнаруживаются релаксационные механизмы R_3 и R_4 и т. д. Это положение поясняется схемой на рис. 5.2, а, б. Видно, что величина τ_2^* , определяемая по наклону прямой CD , при низких температурах $T < T_g$ имеет смысл времени релаксации R_2 -процесса, а при высоких температурах $T > T_g$ — R_3 -процесса. Дело в том, что время наблюдения релаксации напряжения обычно не превышает $\Delta = 10^4 \div 10^5$ с. Назовем величину $\Delta = t^*$ шириной экспериментального «окна» (см. рис. 5.2, а, б). При $T < T_g$ проявляются лишь некоторые кратковременные релаксационные процессы, например R_2 -процесс, а длительные процессы типа R_3 (см. рис. 5.2, а, участок AB) не попадают в экспериментальное «окно», т. е. не обнаруживаются при $T < T_g$. С повышением T в экспериментальном «окне» постепенно будут возникать длительные релаксационные процессы. В частности, при $T > T_g$ в экспериментальном «окне» наблюдается R_3 -процесс (см. рис. 5.2, б). Таким «эстафетным» методом можно в принципе выявить все релаксационные процессы, характерные для данного стекла. Поэтому времена релаксации τ_1^* и τ_2^* , определенные по данной методике, в различных температурных интервалах могут иметь различный физический смысл.

Рис. 5.3. Зависимость логарифма дискретного временного релаксационного механизма листового стекла [342] от обратной абсолютной температуры. Структуры стекла получены охлаждением от 550 (а) и 600°C (б).

1 — быстрая стадия физической релаксации (релаксационный механизм R_1); 2 — медленная стадия физической релаксации (релаксационный механизм R_2); 3 — релаксация, связанная с вязким течением (релаксационный механизм R_3); 4 — время релаксации вязкого течения при фиксированной структуре в точке С (релаксационный механизм R_3); 5 — вязкое течение для листового стекла близкого состава (релаксационный механизм R_3). Кривые 4 и 5 — данные работы [247].



Перейдем к обсуждению полученных результатов. На рис. 5.3 в координатах $\lg \tau - 1/T$ показаны температурные зависимости времен релаксации τ_1^* и τ_2^* для листового стекла с различной тепловой обработкой. Время релаксации τ_1^* соответствует точкам, расположенным на кривой 1, а τ_2^* — на кривых 2 и 3. В пределах разброса данных независимо от температуры термообработки точки хорошо ложатся на кривые 1—3. Это указывает на небольшое различие структур исследуемых образцов или на слабое влияние изменения структуры на τ^* . На рисунке приведена температурная зависимость времени релаксации τ_η , рассчитанная по вязкости исследуемого стекла (кривая AB) с помощью формулы [14, 347]

$$\lg \tau_\eta = \lg \eta - 10,5, \quad (5.16)$$

где τ_η выражено в секундах, а η — в пузах.

Видно, что кривая 3 совпадает с кривой AB, характеризующей процесс релаксации, связанный с вязким течением. Следовательно, можно заключить, что релаксация напряжения листового стекла выше T_g контролируется вязким течением в условиях непрерывного изменения равновесной структуры с температурой (релаксационный механизм R_3). Время этой структурной релаксации резко увеличивается при относительно низких температурах (200—400°) и находится за пределами наблюдения. Например, при 450°C время релаксации, найденное путем экстраполяции, составляет около 10^7 с (2800 ч).

Для сравнения на рис. 5.3 показаны две зависимости (кривые 4 и 5), по данным Мазурина и Поцелуевой [247], для листового

стекла близкого состава с $T_g = 534^\circ\text{C}$. Кривая 5 соответствует температурной зависимости времени релаксации вязкого течения (процесс R_3) для равновесной структуры стекла, а прямая 4 — для фиксированной структуры стекла при температуре в точке C . В результате того, что величины T_g для стекол в работах [247, 342] несколько различаются и различны методики их определения, кривые 3 и 5 смещены относительно друг друга. Эти кривые соответствуют температурной зависимости времени релаксации вязкого течения стекла, обычно наблюдаемой и подробно описанной во многих работах (см. гл. 3). Процесс релаксации, связанный с вязким течением при фиксированной структуре (прямая 4), в дальнейшем обозначим через R_3' .

Кривые 1 и 2 (см. рис. 5.3) соответствуют процессам R_1 и R_2 . Эти процессы протекают при фиксированной структуре стекла, поскольку структурные изменения в области отжига настолько замедлены, что за время наблюдения структура практически не меняется, как и в опытах [247] для процесса R_3' ниже T_g (прямая 4). Поэтому энергии активации процессов R_1 и R_2 , рассчитанные по наклону прямых 1 и 2, равные $U_1 \approx 5$ и $U_2 \approx 13$ ккал/моль, имеют определенный физический смысл. По наклону кривой 3 рассчитать энергию активации невозможно, поскольку с температурой изменяется структура стекла и соответственно энергия активации R_3 -процесса $U_3 = U_3(T)$. Кривая AB вследствие большой крутизны воспринимается как прямая, так что приводимые значения энергии активации R_3 -процесса в разных работах для листового стекла порядка 100—150 ккал/моль часто являются кажущимися. С этими результатами хорошо согласуется величина кажущейся энергии активации исследуемого стекла $U_3 \approx \approx 138$ ккал/моль, определенная по «наклону» кривой AB (см. рис. 5.3) в данном интервале температур.

Истинную температурную зависимость энергии активации $U_3(T)$ можно получить из семейства прямых типа 4 на рис. 5.3, соответствующих фиксированным при различных T структурам стекла. В частности, истинная энергия активации R_3 -процесса в точке C , определенная по наклону прямой 4, равна $U_3 \approx 70$ ккал/моль. Поскольку такие данные отсутствуют, для стекол принимают температурную зависимость $U_3(T)$ в соответствии с уравнением ВЛФ (см. гл. 3):

$$U_3(T) = U_a / (1 - T_0/T), \quad (5.17)$$

где U_a и T_0 можно рассчитать по параметрам a_1 и a_2 уравнения ВЛФ: $U_a = ka_1a_2$ и $T_0 = T_g - a_2$ (k — постоянная Больцмана).

Интересно отметить, что у силикатных стекол значения параметров уравнения ВЛФ, определенные выше T_g по вязкости [199, 348] и по релаксации напряжения [349, 350], совпадают. В частности, для листового стекла [350] $a_1 = 38$, $a_2 = 345$ град. Это, очевидно, объясняется тем, что выше T_g вязкое течение и релаксация напряжения определяются одним механизмом R_3 .

Для листового стекла истинная энергия активации процесса R_3 , рассчитанная при температуре стеклования по формуле (5.17) на основе $a_1 = 38$ и $T_g = 798$ К, составляет

$$U_3(T_g) = ka_1a_2 \left/ \left(1 - \frac{T_g - a_2}{T_g} \right) \right. = ka_1T_g \cong 60 \text{ ккал/моль.} \quad (5.18)$$

Значение B_i в формуле (5.9) для процессов релаксации \dot{R}_1 , R_2 , R'_3 соответственно равны 5; 1; $4 \cdot 10^{-10}$ с (кинетическая единица в процессах R'_3 и R_3 одинакова). Если подставим в (5.9) при $T = T_g = 798$ К значения $U_3 = 60$ ккал/моль и $\lg \tau_g = 3,1$ (см. рис. 5.3), то найдем $B_3 = 3 \cdot 10^{-14}$ с, что хорошо согласуется с экспериментом ($4 \cdot 10^{-14}$ с).

Согласно (5.10), величина B_i связана с объемом кинетической единицы i -го релаксационного процесса. Оценка показывает, что в случае R_3 - или R'_3 -процесса объем кинетической единицы составляет несколько кубических ангстремов, что находится между значениями объемов ионов кремния и кислорода. Следовательно, можно предположить, что процесс R_3 связан с обратимыми разрывами химических связей или с переключением Si—O связей (см. гл. 3). В последнем случае энергия активации должна быть меньше энергии связи Si—O (106 ккал/моль).

В отличие от R_3 процессы R_1 и R_2 являются физическими процессами релаксации и поэтому характеризуются небольшими энергиями активации. Для них значениям B_i соответствуют кинетические единицы гораздо больших размеров, чем объемы ионов кислорода и кремния. Они не поддаются точной оценке из-за сложной внутренней структуры кинетических единиц.

Рассмотрим теперь вопрос о вкладах каждого из процессов в общий процесс релаксации. В принципе наблюдаемая в наших опытах релаксация напряжения при всех температурах описывается тремя экспонентами:

$$\sigma = C_1 e^{-t/\tau_1} + C_2 e^{-t/\tau_2} + C_3 e^{-t/\tau_3}, \quad (5.19)$$

где τ_1 , τ_2 и τ_3 — дискретные времена релаксации R_1 -, R_2 - и R_3 -процессов, которым на рис. 5.3 отвечают кривые 1—3 и энергии активации $U_1 = 5$ ккал/моль, $U_2 = 13$ ккал/моль и $U_3 = U_3(T)$ в соответствии с уравнением ВЛФ; C_1 , C_2 , C_3 — вклады каждого релаксационного процесса. В начальный момент ($t=0$) $\sigma = \sigma_0 = C_1 + C_2 + C_3$ (температурная зависимость релаксации напряжения в уравнении (5.19) проявляется через времена релаксации).

В соответствии с уравнением (5.12) экспериментально определяемые вклады C_1^* и C_2^* в разных температурных интервалах имеют смысл коэффициентов C_1 , C_2 или C_3 . При этом всегда выполняется равенство

$$C_1^*/\sigma_0 + C_2^*/\sigma_0 = 1, \quad (5.20)$$

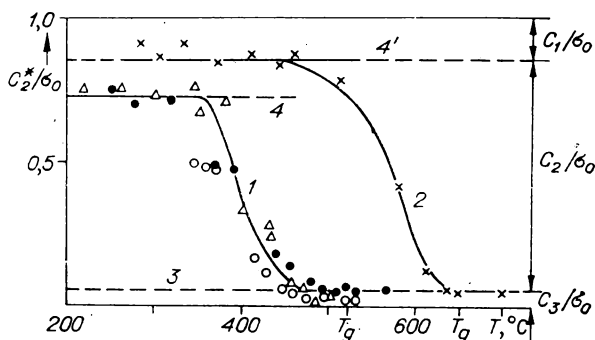


Рис. 5.4. Изменение вклада C_2^*/σ_0 в зависимости от температуры.

1 — листовое стекло; 2 — малощелочное стекло; 3 — вклад высокотемпературного процесса R_3 ; 4 и 4' — суммарный вклад процессов R_3 и R_2 соответственно для листового и малощелочного стекол.

где начальное напряжение $\sigma_0 = C_1^* + C_2^*$. Следовательно, достаточно найти по экспериментальным кривым релаксации напряжения вклад C_2^*/σ_0 , чтобы знать C_1^*/σ_0 .

Результаты расчета C_2^*/σ_0 в зависимости от температуры приведены на рис. 5.4. Как видно, при высоких и низких температурах наблюдаются определенные уровни вкладов C_2^*/σ_0 , не зависящие от температуры. В области температур вблизи T_g и выше, где вклад составляет около 5%, наблюдается R_3 -процесс (вязкое течение). Поэтому в данной температурной области значение C_2^* надо отождествлять с C_3 , т. е. с вкладом процесса R_3 .

С понижением температуры наблюдается переходная область и затем кривая выходит на уровень C_2^*/σ , который соответствует вкладу процессов R_2 и R_3 ($C_2^* = C_2 + C_3$). Вклад процесса R_1 находится из суммы $C_1/\sigma_0 + C_2/\sigma_0 + C_3/\sigma_0 = 1$.

Таким образом, при высоких температурах C_2^* имеет смысл вклада R_3 -процесса, при понижении температуры на R_3 накладывается R_2 -процесс, и поэтому C_2^* , определенный по хвостовой части релаксационной кривой $\lg \sigma - t$, отражает результат наложения двух процессов (R_2 и R_3). При более низких температурах за время опыта R_3 -процесс не наблюдается, а R_2 -процесс проявляется в чистом виде. В этом случае величина C_2^* имеет смысл C_2 , т. е. вклада процесса R_2 . Следовательно, низкотемпературное плато на кривой $C_2^*/\sigma_0 - T$ соответствует вкладу R_2 -процесса.

Важным обстоятельством, вытекающим из рис. 5.4, является тот факт, что релаксационный процесс R_3 , ответственный за вязкое течение, имеет вклад примерно 5%, а вклад R_2 составляет около 70% начального напряжения. Это может служить доказа-

тельством того, что релаксация напряжения в области отжига определяется не только процессом R_3 , но и процессом R_2 и отчасти R_1 . Основной спад напряжения (95%) в низкотемпературной области отжига относится к R_2 - и R_1 -процессам. При высоких температурах (выше T_g) эти процессы протекают быстро или вовсе отсутствуют, а наблюдается R_3 -процесс релаксации, который и определяет вязкое течение стекла.

Природа процесса R_1 , определяющего релаксацию напряжения в листовом стекле на начальной быстрой стадии и характеризуемого вкладом менее 25%, обсуждалась ранее [342]. Этот процесс в терминах концепции свободного объема может трактоваться как образование и миграция флуктуационных микропустот, или «дырок» (см. гл. 3), т. е. может быть связан с флуктуационной локальной деформацией кремнекислородной сетки. Отметим, тот факт, что энергия активации 5 ккал/моль, полученная нами для процесса R_1 , практически совпадает с энергией разрыхления структуры при образовании микропустоты в силикатных стеклах $E_h \approx 3 \div 5$ ккал/моль. Однако не ясно, правильна ли эта интерпретация, для выяснения требуются дальнейшие исследования.

В отношении релаксационного процесса R_2 с энергией активации около 13 ккал/моль предполагается, что он связан с тепловой подвижностью микроучастков, которые могут быть структурными микронеоднородностями (микроблоками) или структурными комплексами. По данным Порай-Кошица [29], в щелочно-силикатных стеклах наблюдаются микронеоднородности двух сортов (мелкие и крупные). По Демисеву [9, 351, 352], структурные комплексы, являющиеся структурными единицами микронеоднородностей стекол, объясняют многие особенности физических свойств стекла при высоких температурах, в том числе деформацию, внутреннее трение, тепловое расширение и прочность. Эти свойства определяются не столько структурой самого комплекса, образованного в основном Si—O связями, сколько ионными силами взаимодействия между комплексами (граничными процессами). Бартенев и Хагабанов [54, 55] пришли к выводу о существовании в стекле больших кинетических единиц. Поскольку связи в граничных прослойках между этими более прочными и плотными областями преимущественно ионного характера, подвижность структуры стекол, связанная с существованием прослоек, в целом характеризуется меньшей энергией активации, чем вязкое течение, связанное с подвижностью всех Si—O связей в стекле.

По нашему мнению, процесс релаксации R_2 , имея относительно небольшую энергию активации и большие кинетические единицы, отвечает высказанным представлениям.

Процесс R_3 ниже T_g может протекать и без изменения структуры (процесс R_3'). В наших же опытах наблюдается процесс R_3 выше температуры T_k (точка D на рис. 5.3), когда процесс

релаксации напряжения сопровождается релаксацией структуры. Температура T_k (на 20—30°C ниже T_g) есть верхняя граница протекания процесса.

Совместно с Щегловой [344, 346] наряду с листовым стеклом исследовалось малощелочное алюмосиликатное стекло 13-в следующего химического состава, вес. %: SiO_2 — 63,5; Al_2O_3 — 15,5; CaO — 13; MgO — 4; F — 2; Na_2O — 2. Известно, что малощелочные и бесщелочные стекла обладают высокой термостойкостью и химической устойчивостью, повышенной механической прочностью. Температура стеклования исследуемого стекла $T_g = 650^\circ\text{C}$. Образцы подвергались закалке от двух температур — 700 и 800°C. В результате были получены две серии закаленных образцов, у которых фиксировались структуры с начальными напряжениями порядка 100—120 кгс/см². Исследования проводились в интервале 200—700°C. Продолжительность наблюдения при низких температурах доходила до 10 ч. Как и в случае листового стекла, в интервале 250—700°C наряду с R_3 -процессом, связанным с вязким течением, отчетливо наблюдаются релаксационные процессы R_1 и R_2 с существенно меньшими временами релаксации.

Таким образом, малощелочное стекло по характеру релаксационного поведения в области отжига аналогично листовому стеклу, но релаксационные процессы сдвинуты вниз по шкале обратных температур или вверх по температурной шкале примерно на 125°C. Как видно из рис. 5.4, для этого стекла вклад R_2 -процесса в области отжига составляет около 80% от начального, тогда как вклад процесса R_3 оказывается порядка 5%. Следовательно, релаксация напряжения в малощелочном алюмосиликатном стекле в области отжига определяется, как и в случае листового стекла, главным образом процессом R_2 . Энергии активации релаксационных процессов R_1 и R_2 для стекла 13-в $U_1 = 8$ и $U_2 = 16$ ккал/моль, а предэкспоненциальные множители $B_1 = 5$ с и $B_2 = 1$ с, т. е. по порядку величины совпадают с данными для листового стекла. Поэтому при переходе от листового к малощелочному алюмосиликатному стеклу кроме сдвига релаксационных переходов к высоким температурам наблюдается лишь небольшое увеличение энергии активации U_1 и U_2 . Эти результаты свидетельствуют о том, что природа релаксационных процессов R_1 и R_2 в малощелочном алюмосиликатном стекле фактически такая же, как и у листового стекла.

Энергия активации процесса R_3 при температуре стеклования $T_g = 650^\circ\text{C}$ и $a_1 = 38$ составляет $U_3(T_g) = a_1 RT_g \simeq 70$ ккал/моль. Эксперимент показывает, что $\lg \tau_3(T_g) \simeq 3,1$. Подставив в уравнение времени релаксации (5.9) величины $U_3 = 70$ ккал/моль и $\tau_3 = 10^{3,1}$ с, получим $B_3 \simeq 4 \cdot 10^{-14}$ с, что хорошо согласуется с оценкой $B_3 = 3 \cdot 10^{-14}$ с для листового стекла.

Отметим, что значение B_3 можно оценить также по данным инфракрасных спектров щелочных силикатов [13, с. 53]: Действительно, тепловым колебаниям связи Si—O соответствует длина

Рис. 5.5. Зависимость логарифма времен релаксации листового стекла от обратной величины абсолютной температуры [345].

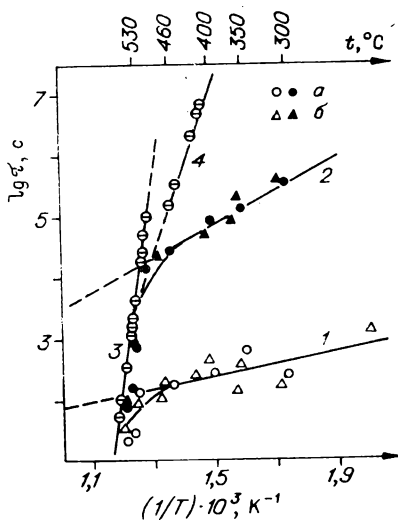
α — данные, полученные на релаксметре ИХС АН СССР; β — то же, на поляризкопеполяриметре ПКС-125. Кривые 1—4 соответствуют кривым на рис. 5.3 (кривые 3 и 4 — данные работы [247]).

волны $\lambda \approx 10$ мк = 10^{-4} см, откуда по известной формуле вычисляется частота колебаний $\nu = c/\lambda = 3 \cdot 10^{10}$ см \cdot с $^{-1}$ / 10^{-4} см = $3 \cdot 10^{14}$ с $^{-1}$. Согласно (5.11), коэффициент B_3 можно отождествить с периодом колебаний кинетической единицы, поэтому в нашем случае $B_3 = 1/\nu = 3,3 \cdot 10^{-14}$ с.

Интересно было проверить, подтверждаются ли результаты, полученные на поляризкопеполяриметре ПКС-125, если использовать другую методику исследования. С этой целью в лаборатории физико-химических свойств стекла ИХС АН СССР Дамдинов [345] провел аналогичные опыты по релаксации напряжения в листовом стекле с температурой стеклования $T_g = 534^\circ\text{C}$ (температура закалки 600°C) на релаксметре [353], разработанном в этом институте. В релаксметре используется образец в виде стеклянной пружинки, которая помещается в печь и упруго соединяется с металлической пружиной. Начальное напряжение создается путем мгновенной деформации системы образец — пружина. Изменение напряжения во времени записывается через датчик на самописце. Следовательно, методы исследования релаксации напряжения на релаксметре и поляриметре существенно отличаются друг от друга.

На рис. 5.5 приводятся результаты обработки данных, полученных на поляризкопеполяриметре и на релаксметре. Как видно, оба метода измерения релаксации напряжения приводят к одинаковым результатам. Светлые кружки и треугольники (кривая 1) соответствуют времени релаксации процесса R_1 , а темные кружки и треугольники (кривая 2) — времени релаксации процесса R_2 . Энергии активации этих процессов $U_1 = 5$ и $U_2 = 13$ ккал/моль. На этом рисунке приведены температурные зависимости времен релаксации вязкого течения этого листового стекла [247], соответствующие вязкости равновесной структуры (R_3 -процесс, кривая 3) и вязкости фиксированной структуры (R_3' -процесс, кривая 4).

Таким образом, в результате применения релаксационной спектроскопии (дискретных спектров) к силикатным стеклам можно сделать следующие выводы. В области температур ниже T_g



в листовом (200—500°C) и малощелочном (300—700°C) стеклах наблюдаются два релаксационных процесса: быстрый R_1 и медленный R_2 , не связанные с равновесным вязким течением. Релаксационный процесс R_3 , ответственный за вязкое течение, из-за малой скорости практически не наблюдается в области отжига, за исключением температур, близких к T_g . Его вклад в области отжига составляет 5% для исследуемых стекол. Релаксационные процессы R_1 и R_2 протекают при неизменной структуре и характеризуются, например, для листового стекла энергиями активации соответственно 5 и 13 ккал/моль. Вклад процесса R_2 в области отжига стекла составляет 70% для листового и 80% для малощелочного стекла. Процесс R_3 , наблюдаемый вблизи и выше T_g , сопровождается изменением структуры, и поэтому его энергия активации зависит от температуры. В частности, при температуре стеклования она для листового стекла составляет 60 ккал/моль.

Большое значение предэкспоненциального коэффициента B_i в формуле времени релаксации (5.9) указывает на то, что оба процесса R_1 и R_2 связаны с подвижностью и перестройкой крупных кинетических единиц. В противоположность этому процесс R_3 характеризуется малым значением коэффициента B_i ($\sim 3 \cdot 10^{-14}$ с), что свидетельствует об участии в процессе кинетических единиц малых размеров (ионов кислорода и кремния). Предполагается, что релаксационный процесс R_1 связан с локальными флуктуационными деформациями сетки стекла, а процесс R_2 — с подвижностью микроскопических областей микронеоднородной структуры стекла (структурных комплексов, микроблоков).

Ниже T_g (на 20—30°C) существует такая температура T_k (точка D на рис. 5.3), которая представляет собой верхнюю границу проявления процесса R_2 , а при высоких температурах, начиная от T_k , релаксацию напряжения в основном определяет процесс R_3 . Строго говоря, при температурах ниже T_k релаксацию напряжения определяют все три процесса, но с понижением температуры скорость R_3 -процесса становится исчезающе малой и поэтому в области отжига стекла (ниже T_k) основными процессами релаксации напряжения являются процессы R_1 и R_2 , а их вклад в общий релаксационный процесс составляет примерно 95%.

В связи со сказанным отметим, что на основе данных о замедленном упругом последствии в боросиликатном стекле еще Керби [337] удалось выявить два релаксационных процесса в интервале 200—500°C, один из которых аналогичен R_3' -процессу и определяется вязким течением при фиксированной структуре (энергия активации ~ 60 ккал/моль), а второй, по-видимому, совпадает с R_2 -процессом, он характеризуется временами релаксации $\tau_2 \simeq 10^4$ — 10^5 с и небольшой энергией активации (~ 10 ккал/моль).

Тобольский [20], Бартенев и Брюханов [354], ван Зее и Нортэйк [355], а также другие исследователи [356, 357] показали,

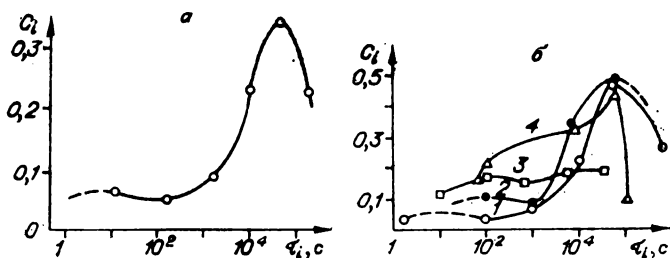


Рис. 5.6. Зависимость вкладов C_i от соответствующих дискретных времен релаксации τ_i в уравнении (5.21).

а — натриево-кальциевое стекло [358] при 473°C; б) 1 — листовое стекло (488°C); 2 — пирекс (496°C); 3 — стекло С-87-1 (409°C); 4 — стекло С-49-2 (492°C). По данным Рехсона и Гинзбурга [359].

что во многих случаях два или три времени релаксации хорошо описывают релаксацию напряжения в различных материалах. Выше упоминались результаты Марвина [335], где релаксация напряжения в полиизобутилене успешно трактуется в рамках двойной модели Максвелла с двумя временами релаксации τ_1 и τ_2 .

Ван Зее и Норитэйк [355], по-видимому, впервые подробно описали метод расчета дискретного спектра времен релаксации применительно к силикатным стеклам, который практически такой же, как метод расчета дискретных спектров времен релаксации полимеров, но несколько отличается от использованного нами.

Керкджиан [358] установил, что для натриево-кальциевого стекла кривая $\sigma/\sigma_0 - \lg t$, приведенная к температуре 473°C путем сдвига вдоль оси $\lg t$, описывается шестью экспонентами:

$$\sigma/\sigma_0 = C_0 e^{-a_1 t} + C_2 e^{-a_2 t} + C_3 e^{-a_3 t} + C_4 e^{-a_4 t} + C_5 e^{-a_5 t} + C_6 e^{-a_6 t}. \quad (5.21)$$

Это уравнение было получено графическим способом по методу, рассмотренному ван Зее и Норитэйком [355].

Рехсон и Гинзбург [359] показали, что кривые релаксации напряжения (а также релаксации деформации, двупреломления, остаточного двупреломления) различных силикатных стекол описываются уравнением вида (5.21), где число экспонент меняется от 5 до 7 в зависимости от состава и температуры стекол. Параметры C_i и a_i находили по методу ван Зее и Норитэйка [355]. Аппроксимация осуществлялась на ЭЦВМ М-200 М.

Эти данные интересны тем, что график зависимости C_i от $\tau_i = 1/a_i$ в первом приближении можно рассматривать как спектр времен релаксации, поскольку величина C_i выражает вклад i -го релаксационного процесса, т. е. «удельный вес» i -й экспоненты или времени релаксации τ_i . Как видно из рис. 5.6, построенного нами [340] по данным Керкджиана [358], Рехсона и Гинзбурга [359], на кривых $C_i(\tau_i)$ наблюдаются два максимума в области

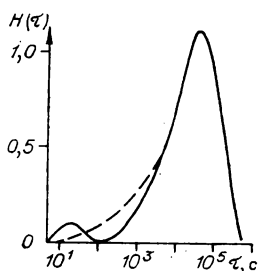


Рис. 5.7. Непрерывный спектр времен релаксации натриево-кальциевого стекла при 473°C. По Керкджяну [358].

$\tau_1 = 10 - 10^2$ с и $\tau_2 \approx 10^4 - 10^5$ с, которые по порядку величины совпадают с временами релаксации соответственно процессов R_1 и R_2 на рис. 5.3. Отметим, что натриево-кальциево-силикатное стекло, исследованное Керкджяном, по составу близко к листовому. Как показал Керкджян, на непрерывном спектре времен релаксации (рис. 5.7), соответствующем обобщенной кривой при 473°C, наблюдаются два максимума при временах релаксации $\tau_1 = 10^{1.2}$ с и $\tau_2 = 10^{4.5}$ с. Следовательно, уравнение (5.21) не дает еще основания для утверждения, что релаксация напряжений в данном стекле при

473°C состоит из шести элементарных релаксационных процессов. До тех пор, пока реальность дискретных спектров не подтверждена непрерывным спектром, максимумом внутреннего трения или другими данными, уравнение типа (5.21) следует рассматривать как формальный способ описания экспериментальных кривых набором экспонент.

Сравнение дискретного спектра (см. рис. 5.6) с непрерывным (см. рис. 5.7) приводит к выводу, что дискретные времена релаксации $\tau_1 = 10,7$ с и $\tau_2 = 4,6 \cdot 10^4$ с имеют определенный физический смысл, так как соответствуют максимумам на непрерывном спектре. Таким образом, релаксацию напряжения в натриево-кальциево-силикатном стекле при 473°C можно описать приближенно с помощью двух дискретных времен релаксации — τ_1 и τ_2 , которые существенно отличаются друг от друга: $\tau_1 \ll \tau_2$.

5.4. НЕПРЕРЫВНЫЕ СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Непрерывный спектр времен релаксации натриево-кальциевого стекла, рассчитанный Керкджяном [358], по существу, представляет собой производную кривой релаксации по времени (см. рис. 5.7). Как уже отмечалось, здесь наблюдаются два максимума, которым соответствуют дискретные времена релаксации τ_1 и τ_2 . По-видимому, они характеризуют R_1 - и R_2 -процессы (см. рис. 5.3). Керкджян показал, что при упрощенном описании экспериментальных данных выражением вида $\exp(-t/\tau)^b$ максимум в области малых времен не обнаруживается. Он выявляется лишь при более детальной обработке данных методом дифференцирования кривой релаксации по логарифму времени.

Хопкинс [231] измерил релаксацию напряжения при кручении в боросиликатном стекле (корнинг-7055) в ходе стабилизации при температуре 442°C. После уменьшения напряжения до

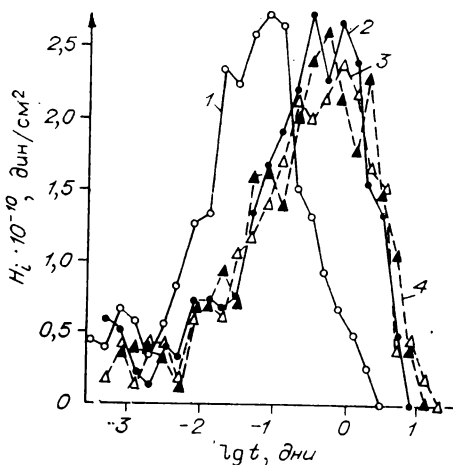
Рис. 5.8. Непрерывные спектры времен релаксации, полученные из кривых релаксации релаксирующего модуля сдвига боросиликатного стекла [231] (пояснения в тексте).

предельно малого значения (10^8 дин/см²) образец вынимали из термостата и проводили измерения еще три раза. Таким образом, на одном образце было проведено четыре измерения. В течение повторных измерений при продолжающейся стабилизации динамический модуль при комнатной температуре на частоте 1 Гц возрастал следующим образом: вначале — $2,6 \cdot 10^{11}$ дин/см², после третьего измерения — $2,66 \cdot 10^{11}$, после четвертого — $2,67 \cdot 10^{11}$.

Непрерывные спектры времен релаксации, рассчитанные по этим четырем кривым [231], представлены на рис. 5.8. На спектрах обнаруживаются, как и на рис. 5.7, два максимума в области малых и больших времен. Интересно отметить, что при переходе от нестабилизированного (первое измерение) к стабилизированному стеклу (второе — четвертое измерения) время релаксации, соответствующее максимуму в области малых времен, меняется в небольших пределах, тогда как время релаксации правого главного максимума увеличивается примерно в 10 раз (см. рис. 5.8): спектры для последних трех измерений практически совпадают.

Хопкинс и Керкджиан [231] отмечают, что достоверных динамических данных для боросиликатного стекла в области времен, где обнаруживается левый малый максимум, нет. Поэтому не ясно, какой релаксационный процесс соответствует этому максимуму. По их мнению, вызванная напряжением диффузия ионов кислорода при температуре 442°C должна наблюдаться при значительно меньших временах (на более высоких частотах).

Интересно было бы проанализировать зависимость обнаруженных Керкджианом (см. рис. 5.7) двух максимумов на непрерывном спектре натриево-кальциевого стекла от температуры, поскольку известны релаксационные кривые этого стекла при различных температурах [342]. Однако Керкджиан приводит данные не для релаксирующего модуля $E(t)$, а для зависимости отношения σ/σ_0 от $\lg t$ при разных температурах, где σ_0 — начальное напряжение. Поэтому мы в качестве спектра времен релаксации по аналогии с формулой Алфрея (5.8) использовали следующую



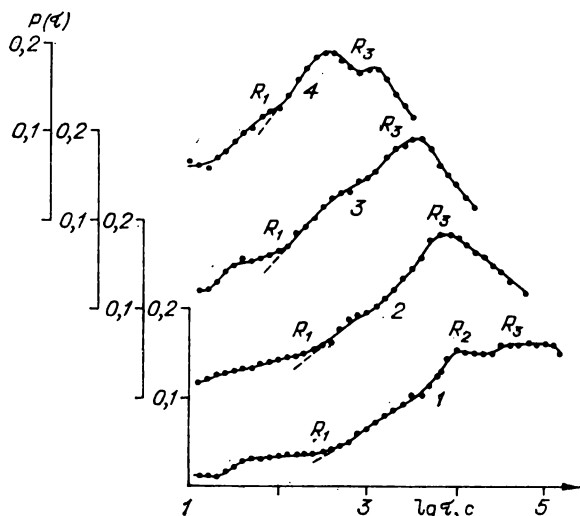


Рис. 5.9. Непрерывный спектр времен релаксации натриево-кальциевого силикатного стекла по данным релаксации напряжения [342].
1 — 473; 2 — 483; 3 — 495; 4 — 507°C. Используются результаты Керкджиана [358].

функцию [342]:

$$P(\tau) = - \left. \frac{d(\sigma/\sigma_0)}{d \lg t} \right|_{t=\tau}, \quad (5.22)$$

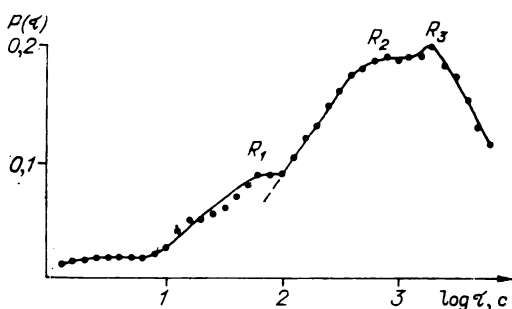
где $P(\tau)$ — функция распределения, выражающая спектр времен релаксации.

Результаты расчета по известной методике [22] при четырех температурах представлены на рис. 5.9. Как видно, на спектрах наблюдается два максимума. В частности, при 473°C максимумам соответствуют времена релаксации $\sim 10^2$ и $\sim 10^4$ с, которые по порядку величины согласуются с данными Керкджиана (см. рис. 5.7). При этом левый максимум проявляется в виде пологой площадки, которая слабо зависит от температуры, а правый большой максимум при увеличении температуры смещается влево в сторону меньших времен. Примерно такие же непрерывные спектры получены нами для листового стекла по данным разных авторов¹. В качестве примера на рис. 5.10 приводим непрерывный спектр времен релаксации листового стекла, вычисленный по Рехсону и Мазурину [347] при 500°C. Этот спектр аналогичен кривым на рис. 5.9.

Из рис. 5.3 видно, что с повышением температуры кривые 1 и 2, выражающие релаксационные процессы R_1 и R_2 , сближают-

¹ В расчетах принимал участие Е. Б. Иданов.

Рис. 5.10. Непрерывный спектр времен релаксации листового стекла при 500°C, рассчитанный [342] по данным релаксации напряжения [347].



ся и выше T_g сливаются в одну кривую АВ. Такая же тенденция сближения указанных релаксационных максимумов наблюдается по результатам непрерывного спектра (см. рис. 5.9). При сравнительно низких температурах главный максимум расщепляется на два пика (см. рис. 5.9 и 5.10), которые, по-видимому, соответствуют R_2 - и R_3 -процессам.

Айзенберг и Такахаши [329] вычислили непрерывный спектр времен релаксации натриево-силикатного стекла с составом $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 \approx 1$, которое можно рассматривать как линейный полимер. Температура стеклования этого стекла $T_g = 411^\circ\text{C}$. Спектр рассчитан по кривой для зависимости релаксирующего модуля E от $\lg t$ при температуре стеклования. На этом спектре (рис. 5.11) обнаруживаются три максимума (два из них выражены слабо) при временах релаксации $\tau_1 \approx 10$; $\tau_2 \approx 10^3$; $\tau_3 \approx 10^5$ с. Можно предположить, что они соответствуют релаксационным процессам R_1 , R_2 и R_3 (см. рис. 5.3). Авторы [329] максимум при $\tau_1 = 10$ с не выделяют (штриховые линии на рис. 5.11). На наш взгляд, вполне можно считать, что этот пик существует в виде небольшой пологой площадки (6 точек в области $\tau \approx 10$ с).

Наряду с уравнением (5.21), представляющим собой сумму экспонент, при описании релаксационных кривых широко используется уравнение вида [14, 231]

$$\sigma/\sigma_0 = \exp(-t/\tau)^b, \quad (5.23)$$

где $b < 1$. При $b = 1$ это соотношение переходит в уравнение Максвелла: $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$. Как отмечалось, процессы релаксации в стеклах не могут быть описаны формулой Максвелла.

В общем случае для любого релаксирующего параметра M уравнение (5.23) записывают в виде [14]

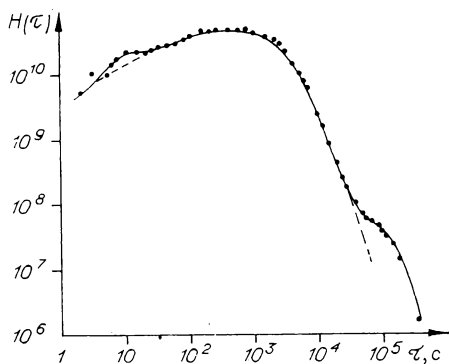


Рис. 5.11. Непрерывный спектр времен релаксации натриево-силикатного стекла [329].

$$M_p = \frac{M(t) - M(\infty)}{M(0) - M(\infty)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^b, \quad (5.24)$$

где $M(t)$ — значение параметра в момент времени t ; $M(0)$ — начальное значение при $t=0$; $M(\infty)$ — то же, в состоянии равновесия ($t=\infty$).

Уравнение (5.23) было предложено экспериментально в работах [357, 358, 360], где значение b лежало в интервале $b \simeq 0,45 \div 0,7$. Выражения типа (5.24) одинаково хорошо оправдываются при описании и механической, и электрической релаксаций в стеклах.

Соотношение (5.24) фактически совпадает с уравнением Кольрауша (5.6), которое можно получить на основе интегральных уравнений Больцмана — Вольтерра или дробных интегральных операторов и дробных степеней.

Релаксационный процесс, описываемый уравнением (5.24), при $b < 1$ требует для своего развития при сопоставимых условиях большего промежутка времени, чем процесс, подчиняющийся уравнению Максвелла ($b = 1$). Замена $\exp(-t/\tau)$ на $\exp(-t/\tau)^b$ растягивает кривую вдоль оси логарифма времени в $1/b$ раз. С помощью преобразования Фурье был получен непрерывный спектр времен релаксаций [14, 231], соответствующий уравнению (5.24). Форма этого спектра зависит от значения параметра b . Кроме того, на данном спектре имеется лишь один релаксационный пик.

В рассмотренных выше опытах Хопкинса [231] по релаксации напряжения в боросиликатном стекле релаксационная кривая, например, для нестабилизированного образца (первое измерение) хорошо описывается уравнением (5.23), где $b = 0,46$. Отсюда следовало ожидать лишь одного релаксационного пика на непрерывном спектре, вычисленном по кривой первого измерения. Однако более точный расчет, основанный на формуле Алфрея (5.8), приводит к выводу, что на непрерывном спектре времен релаксации боросиликатного стекла есть два максимума (при 442°C).

Ретгер [361] использовал обобщенную модель Максвелла для описания релаксационных процессов в натриево-силикатном стекле. Например, вязкость $\eta = \sum G_i \tau_i$, где G_i — модуль сдвига, τ_i — время релаксации i -го элемента Максвелла. Температурная зависимость каждого i -го члена $\tau_i(T)$ подчиняется уравнению (5.9), причем между $\lg B_i$ и энергией активации U_i существует вполне определенная связь $\lg B = f(U)$, которая зависит от состава стекла и скорости охлаждения расплава. Поэтому обычная функция распределения модуля сдвига по всем временам релаксации может быть дополнена, по Ретгеру, соответствующей функцией распределения по всем величинам энергии активации

$$\psi(U) = dG/dU,$$

которая не зависит от температуры так же, как и $\lg B(U)$. Функ-

ции $\psi(U)$ определены для твердого и жидкого состояний стекла. С этой целью проведены измерения релаксации напряжения и вязкости. Показано, что применение температурно-независимых функций $\lg B(U)$ и $\psi(U)$ полезно для анализа изменения энергий активации со скоростью охлаждения и затухания механических колебаний в переходной области, для расчета температуры стеклования и в других случаях. Интересно отметить, что на непрерывном «спектре энергий активаций», т. е. на кривой $\psi(U) - U$, построенной для натриево-силикатного стекла [361], наблюдаются три максимума: при $U_1 = 10$, $U_2 = 20$ и $U_3 = 80$ ккал/моль.

5.5. РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ И ВЯЗКОСТЬ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Исследование релаксации напряжений представляет интерес в связи с технологией отжига стекла. Этой проблеме посвящено большое число работ. Тем не менее природа процесса релаксации напряжений в стеклах остается во многом неясной. Как отмечалось, для описания кривой релаксации $\sigma/\sigma_0 - t$ в настоящее время чаще всего используют уравнения вида (5.21) и (5.23), одно из которых представляет собой сумму экспонент, другое — «дробную экспоненту». Кроме них было предложено более десятка уравнений релаксации напряжений [6]. Обсудим некоторые из них с точки зрения взаимосвязи между релаксацией напряжения и вязкостью стекол.

Адамс и Вильямсон [362], по-видимому, впервые показали, что скорость релаксации напряжения при отжиге оптических стекол следует не закону Максвелла

$$-d\sigma/dt = K_1\sigma, \quad (5.25)$$

а пропорциональна квадрату напряжений

$$-d\sigma/dt = K_2\sigma^2. \quad (5.26)$$

Решение уравнения (5.26) приводит к следующему закону релаксации напряжения:

$$1/\sigma = (1/\sigma_0) + K_1 t, \quad (5.27)$$

где $K_1 = 1/\tau$ — константа, зависящая от состава стекла и от температуры. Уравнение Адамса и Вильямсона (5.26) обсуждалось многими исследователями [6]. При проверке уравнения Максвелла (5.25) Адамс и Вильямсон исходили из того, что $\sigma \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$.

Бутаев и др. [363] считают, что в условиях отжига стекла напряжение σ стремится к некоторому постоянному пределу σ_∞ , отличному от нуля, т. е. $\sigma \rightarrow \sigma_\infty$ при $t \rightarrow \infty$. Тогда уравнение Максвелла (5.25) принимает вид

$$-d\sigma/dt = K_3(\sigma_t - \sigma_\infty), \quad (5.28)$$

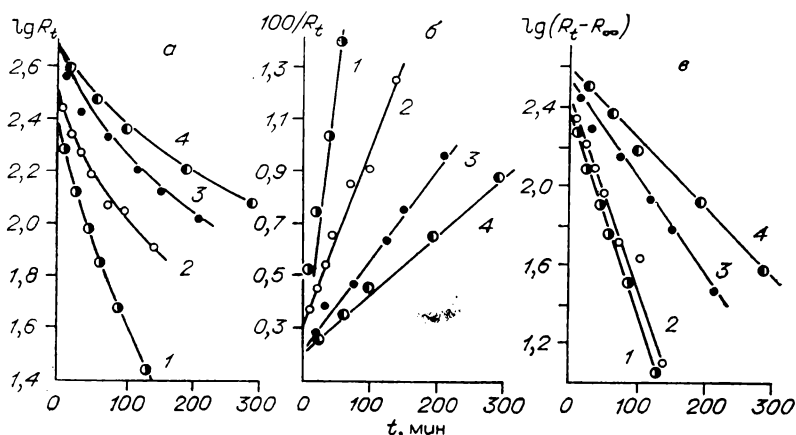


Рис. 5.12. Экспериментальные данные Адамса и Вильямсона для различных стекол [363].

1 — легкий флинт (400°C); 2 — то же (385°C); 3 — тяжелый баритовый кроу-глас (565°C); 4 — баритовый флинт (450°C); а — по уравнению Максвелла (5.25); б — по уравнению Адамса и Вильямсона (5.26); в — по уравнению Бутаева и др. (5.28).

решение которого дает

$$2,3 \lg [(\sigma_t - \sigma_\infty)/(\sigma_0 - \sigma_\infty)] = K_3 t, \quad (5.29)$$

где σ_0 , σ_∞ , σ_t — напряжение начальное, конечное и к моменту времени t . Бутаев и др. [363] проверили возможность описания процесса релаксации напряжений уравнением (5.28) на основе тех же экспериментальных данных [362], с помощью которых была показана невыполнимость уравнения Максвелла (5.25).

На рис. 5.12 показана зависимость двойного лучепреломления от времени t в координатах $\lg R_t - t$, $1/R_t - t$ и $\lg(R_t - R_\infty) - t$, соответствующих уравнениям (5.25), (5.26), (5.28). Видны явное несоответствие уравнения Максвелла (5.25) эксперименту и удовлетворительная выполнимость уравнений (5.26) и (5.28).

Интересно отметить, что уравнение (5.28) может быть обосновано [342] двойной моделью Максвелла с двумя различными временами релаксации:

$$\sigma = C_1 e^{-t/\tau_1} + C_2 e^{-t/\tau_2}. \quad (5.30)$$

Если $\tau_2 \gg \tau_1$, то в довольно широком интервале времен можно наблюдать проявление только одного из релаксационных механизмов. Так, естественно представить случай, когда при $T > T_g$ величина τ_1 столь мала, что первый член в уравнении (5.30) исчезает и наблюдается максвелловский закон релаксации $\tau_2 = \eta/G$, где η — ньютоновская вязкость стекла.

В области низких температур $T < T_g$ (в интервале отжига) время релаксации τ_2 столь велико, что вторая экспонента в (5.30)

обращается в единицу: $\sigma = C_1 \exp(-t/\tau_1) + C_2$, откуда $d\sigma/dt = -C_1 \cdot (1/\tau_1) \exp(-t/\tau_1)$, или с учетом $C_1 \exp(-t/\tau_1) = \sigma - C_2$ приходим к уравнению

$$-d\sigma/dt = (1/\tau_1)(\sigma - C_2), \quad (5.31)$$

которое совпадает с уравнением (5.28) при $K_3 = 1/\tau_1$ и $C_2 = \sigma_\infty$.

Надо отметить, что ранее Стожаров [34] и Флоринская [364], также пришли к заключению, что при длительном отжиге стекла напряжение стремится не к нулю, а к некоторому малому предельному значению σ_∞ . По-видимому, авторы [34, 363, 364] наблюдали (см. § 5.3) релаксационные процессы R_2 и R_3 , но процесс R_3 , связанный с вязким течением, ниже T_g практически не релаксирует, и это воспринимается как стремление σ к предельному значению σ_∞ при $t \rightarrow \infty$. Релаксационный процесс R_1 они не обнаружили, так как он протекал быстро.

Таким образом, уравнение типа (5.28) находится в согласии с выводами, к которым приводят результаты расчета дискретного спектра времен релаксации (см. § 5.3), в частности, оно предполагает, что в области отжига вязкое течение не играет существенной роли в процессе релаксации напряжения в стеклах. Заметим, что уравнение типа (5.28) уже давно применяется для сеточных органических полимеров.

Лилли [365] впервые доказал, что вязкость стекла, а следовательно, и время релаксации τ зависят от длительности выдержки стекла при данной температуре. При высоких температурах время, которое требуется для установления в стекле равновесной структуры, мало, поэтому структура в течение опыта изменяется незаметно. При низких же температурах оно, напротив, очень велико, вследствие чего структура стеклообразного состояния при недлительных наблюдениях практически неизменна. Зависимость вязкости от времени легко наблюдать в переходной области — аномальном интервале (или области стеклования), что и было обстоятельно сделано Лилли. Он показал также, что на процесс релаксации напряжения ниже T_g большое влияние оказывает тепловая предыстория стекла, поэтому до начала эксперимента в чистом виде необходимо проводить стабилизацию структуры (отжиг).

Если стекло находится в равновесном состоянии, то процесс релаксации напряжения в области малых напряжений, по Лилли, следует закону Максвелла. Лилли предложил уравнение

$$-d\sigma/dt = G\sigma/\eta(t), \quad (5.32)$$

где G — модуль сдвига; $\eta(t)$ — вязкость. Легко видеть, что при $\tau = \eta/G$ это соотношение совпадает с уравнением Максвелла.

Как следует из уравнения Лилли (5.32), скорость релаксации напряжения обратно пропорциональна вязкости. Под скоростью релаксации будем понимать величину $R = -d\sigma/dt$. Мак-Гроу и Бибкок [356] исследовали связь между вязкостью и релаксацией напряжения в пяти силикатных стеклах при деформации изгиба.

Они наблюдали релаксацию напряжения при разных температурах. Скорость релаксации R определялась при различных напряжениях по релаксационной кривой $\sigma = \sigma(t)$. Затем строились зависимости $\lg R$ от логарифма вязкости стекла $\lg \eta$ при некоторых заданных напряжениях.

При низких значениях вязкости (при высоких температурах) приведенные зависимости при всех напряжениях линейны и имеют тангенс угла наклона $d \lg R / d \lg \eta \approx -1$. Отсюда следует, что безотносительно к напряжению скорость релаксации напряжения пропорциональна обратной величине вязкости $d\sigma/dt \sim 1/\eta$, что подтверждает результаты Лилли. Эти данные свидетельствуют о том, что при высоких температурах процесс релаксации напряжения обусловлен тем же механизмом, что и вязкое течение стекла. Об этом же свидетельствуют работы Дугласа [366], де Баста и Джиларда [360] и других исследователей [14, 231, 358]. Более того, в области стеклования и выше по данным о вязкости, оказывается, можно оценить время релаксации [14]

$$\lg \tau = \lg \eta - \lg K, \quad (5.33)$$

где K — коэффициент пропорциональности ($\eta = K\tau$). По данным Мазурина [14], для оконного стекла, например, имеем $\lg K \approx 10,6$. С помощью этой формулы мы рассчитали время релаксации R_3 -процесса (см. § 5.3, рис. 5.3) для листового стекла.

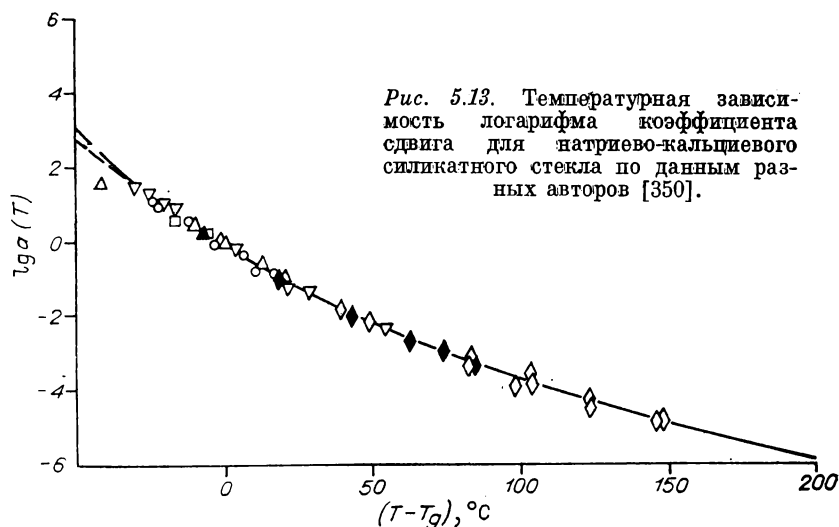
Ларсен, Миллс и Сиверт [350] с помощью специально разработанной аппаратуры измеряли релаксацию напряжений в промышленных стеклах различных составов в широком диапазоне деформации, температуры и модуля упругости E . Значения модуля и времени изменялись на пять порядков, а значения температуры превышали температуру стеклования $T_g = 536^\circ\text{C}$ на 150°C . Они подтвердили результаты других авторов [329, 349] о том, что в пределах разброса данных влияние температуры на релаксацию напряжений проявляется в простом сдвиге кривых $E - \lg t$ вдоль оси $\lg t$ без изменения их формы (принцип температурно-временной эквивалентности [19—22]).

Температурная зависимость логарифма коэффициента сдвига $\lg a(T) - (T - T_g)$ показана на рис. 5.13. Здесь представлены также данные других исследователей о коэффициенте сдвига [350]. Сплошная кривая получена с помощью уравнения ВЛФ:

$$\ln a(T) = -33,8 \frac{T - T_g}{T - T_g + 300}, \quad (5.34)$$

где $a_1 = 33,8 \pm 0,5$; $a_2 = 300 \pm 20^\circ\text{C}$. Эти значения хорошо согласуются с результатами расчета коэффициентов a_1 и a_2 по вязкости (см. гл. 3).

Меерлендер [348] исходя из данных для вязкости силикатных стекол получил следующие значения: $a_1 = 34,5 \pm 0,09$ и $a_2 = 293 \pm 13,9^\circ\text{C}$. Учитывая экспериментальные трудности работы



[350], следует признать, что значения для a_1 и a_2 находятся в хорошем согласии с результатами Меерлендера; последние относятся к широкому интервалу вязкости 10^2 — 10^{14} П, тогда как данные Ларсена и др. [350] получены на основе измерений коэффициента сдвига в ограниченном температурном интервале (T_g , $T_g + 150^\circ\text{C}$).

Ошибка 0,095 при определении a_1 вносит в $\lg \eta$ во всем диапазоне температур ошибку, равную 0,5%, а ошибка 13,9 при определении a_2 дает при всех температурах ошибку в $\lg \eta$ менее $\pm 0,25$. Таким образом, подставляя значения $a_1 = 34,5$ и $a_2 = 293^\circ\text{C}$ в уравнение ВЛФ при соответствующей T_g , можно проанализировать величины сдвига $\lg a(T)$ или вязкости $\lg \eta$ с точностью до $\pm 0,25$. Согласно Ларсену и др. [350], область составов, для которых эта процедура справедлива, лежит в следующих пределах: SiO_2 — (68 ÷ 74%); R_2O — (10 ÷ 16%); Mo — (8 ÷ 12%); другие окислы — менее 5% (весовые проценты).

Исследованные в работе [350] силикатные стекла в интервале температур от T_g до $T_g + 150^\circ\text{C}$ ведут себя как линейные вязкоупругие жидкости. Сравнение значений ВЛФ-параметров a_1 и a_2 , полученных по сдвигу из измерений релаксации напряжений, с одной стороны, и по данным о вязкости, — с другой, наводит на мысль, что такое поведение стекла имеет место и при значительно более высоких температурах. Ларсен, Миллс и Сиверт [350] предполагают, что вязкое течение и релаксация напряжений силикатных стекол в широком диапазоне температур выше T_g определяются единым механизмом. В этой связи отметим (см. гл. 3), что Сандитов и Цыдыпов [199] показали возможность применения уравнения ВЛФ к данным о вязкости силикатных стекол в интервале температур от T_g до $T_g + 600^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 5.13, уравнение ВЛФ можно применять в небольшой области температур и ниже T_g . Тенденция отклонения экспериментальных точек от кривой, описываемой уравнением ВЛФ, наблюдается начиная с температуры (см. рис. 5.13) на 30°C ниже T_g . Интересно отметить (см. § 5.4), что эта температура примерно совпадает с верхней границей проявления R_2 -процесса $T_k \simeq T_g - (20 \div 30^\circ\text{C})$. Начиная с T_k , релаксацию напряжения в основном определяет R_3 -процесс, связанный с вязким течением [342—344]. Ниже T_k , в области отжига стекла, главным релаксационным процессом является R_2 -процесс, связанный, по нашему мнению, с подвижностью микрообластей микронеоднородной структуры.

Таким образом, решающая роль вязкого течения в релаксационных процессах в интервале стеклования и выше не вызывает сомнений. Меньше ясно положение с релаксацией напряжения ниже температуры стеклования, особенно в области отжига стекла (см. § 5.3).

5.6. О МЕХАНИЗМАХ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

Метод внутреннего трения широко используется при исследовании молекулярно-кинетических процессов в неорганических стеклах. Применение его к различным стеклам изложено в обзорах [231, 232, 234] и книгах Бартенева [6] и Бокина [10].

Внутренним трением называется свойство твердых тел оказывать неупругое сопротивление деформациям, сопровождаемое механическими потерями (превращением части или всей механической работы в теплоту). Внутреннее трение твердых тел обычно изучается: 1) по затуханию свободных колебаний различного рода (крутильных, изгибных, продольных, поперечных); 2) по резонансной кривой в случае вынужденных колебаний; 3) по петле гистерезиса. В зависимости от метода за меру внутреннего трения или механических потерь принимается одна из следующих величин: 1) логарифмический декремент затухания δ ; 2) добротность Q , указывающая, во сколько раз амплитуда стационарных колебаний при резонансе превышает амплитуду этих колебаний вдали от резонанса (или Q^{-1}); 3) тангенс угла потерь $\tan \phi$; 4) коэффициент механических потерь $\kappa = \Delta W/W$. Все эти характеристики внутреннего трения связаны между собой.

Возможными источниками механических потерь при частотных испытаниях, играющих наиболее существенную роль, являются [6, 231, 234]: 1) мелкомасштабная деформация сетки; 2) термодиффузия (тепловая релаксация); 3) диффузия ионов, вызванная электрическими или механическими напряжениями; 4) крупномасштабная релаксация стеклообразующей сетки в области стеклования (размягчения).

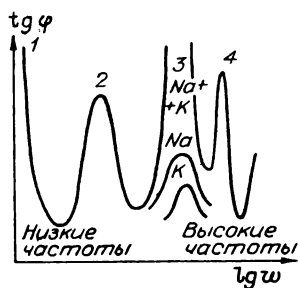


Рис. 5.14. Различные пики внутреннего трения щелочно-силикатного стекла, наблюдаемые в широком диапазоне частот. По Фитцджеральду [367].

1 — вязкое течение; 2 — упруговязкое течение; 3 — диффузия щелочных ионов; 4 — тепловая релаксация.

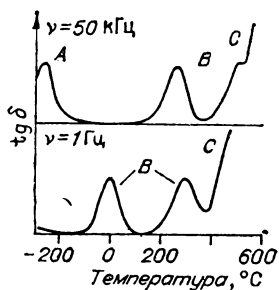


Рис. 5.15. Схема температурной зависимости внутреннего трения силикатного стекла при двух различных частотах [231].

A — мелкомасштабная деформация сетки; B — ионные потери; C — замедленная упругость+вязкое течение (крупномасштабная деформация сетки).

Фитцджеральд [6, 367] изображает зависимость внутреннего трения от логарифма частоты в виде схемы, представленной на рис. 5.14. Как видно, основные релаксационные механизмы в неорганических стеклах связаны с поглощением энергии при термодиффузии, при подвижности щелочных ионов, при упруговязких явлениях и вязком течении. На рис. 5.15 показана схема температурной зависимости внутреннего трения стекла при двух частотах [231]. Из рис. 5.14 и 5.15 видно, что для получения всего спектра внутреннего трения со всеми подробностями требуется чрезвычайно широкий температурный или частотный интервал. Общее феноменологическое рассмотрение процессов релаксации в стекле проведено Ретгером (см. [6]).

Многочисленные исследования внутреннего трения в стеклах, следуя обзору Балашова и Постникова [234], можно распределить по значениям энергии активации на три группы.

К первой группе относятся релаксационные процессы с низкой энергией активации (около 2—5 ккал/моль), которые проявляются при низких (5—50 K) температурах и высоких частотах (порядка 10^6 — 10^7 Гц). На рис. 5.15 они показаны в виде максимума A. Эти низкоактивационные процессы относят обычно к деформационным потерям вследствие локальных колебаний ионов (мелкомасштабная деформация сетки).

Ко второй группе относятся релаксационные процессы с энергией активации порядка 20—40 ккал/моль, которые проявляются в виде максимумов (на рис. 5.15 они обозначены B) при температурах от -50 до $+250^\circ\text{C}$ на частотах от долей герца до нескольких килогерц. Исследования этой группы наиболее обшир-

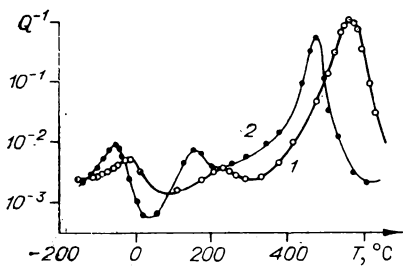


Рис. 5.16. Температурная зависимость внутреннего трения натриево-силикатного стекла [369] (содержание Na_2O , мол. %: 1 — 20; 2 — 45).

низмы потерь стали лишь в последнее время [234, 368—371].

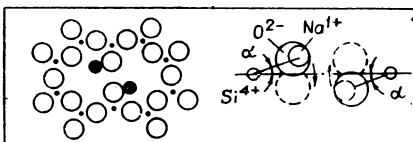
Третья группа исследований охватывает релаксационные процессы с высокой энергией активации (до 100—150 ккал/моль), которые проявляются в области стеклования (рис. 5.16) и наблюдаются при различных частотах. Достаточно убедительного механизма такой релаксации в настоящее время нет, хотя считают, что образование максимума вызывается вязким течением.

Рассмотрим несколько подробнее низкоактивационные процессы, связанные с локальной деформацией сетки. Маркс и Сивертсен [372] наблюдали минимум акустических потерь при температуре -50°C в стекле пирекс, в натриево-кальциево-силикатном стекле и в плавленом кварце на частоте 37 кГц. Они сопоставили его с минимумом диэлектрических потерь, найденным Джеверсом [373] для свинцово-силикатного стекла, и предсказали наличие максимумов как внутреннего трения, так и диэлектрических потерь в силикатных стеклах ниже 200°C на частотах порядка 10^4 Гц с энергией активации 5 ккал/моль или меньше. Последующие исследования [229—234] в силикатных, германатных и боратных стеклах подтвердили это предположение. Были получены следующие значения энергии активации [231]: для SiO_2 — 1,3, для GeO_2 — 3 и для B_2O_3 — 5,1 ккал/моль.

Обычно предлагаемые для объяснения указанных потерь механизмы связаны, например в кварцевом стекле, с локальными деформациями сетки стекла в результате колебаний мостикового иона кислорода перпендикулярно [229] или вдоль [230] направления цепочки $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Стракна [374] на основе изучения рассеяния нейтронов предложил модель, которая содержит удлинённые связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ с двумя потенциальными минимумами для мостикового иона кислорода; механизм низкоактивационного процесса связан с перескоками иона кислорода из одного положения равновесия в другое.

Исследование потерь в сложных стеклах показало [234, 375, 376]; что в области низких температур наблюдаются потери, которые могут быть связаны с локальными перемещениями группы немостиковый ион кислорода — щелочной катион. Например, при введении окиси натрия в кварцевое стекло образуются структурные группы (рис. 5.17), представляющие собой попарно расположенные мостиковые ионы кислорода, в которых избыточные

Рис. 5.17. Схематическое изображение структурной группы в натриево-силикатном стекле [233].



отрицательные заряды компенсируются положительными зарядами щелочных катионов [377, 378]. Под действием сдвиговой волны возможен переход двух пар нестиковый ион кислорода — щелочной катион из одного эквивалентного положения в другое перпендикулярно плоскости рис. 5.17. При этом преодолевается потенциальный барьер, равный энергии электростатического отталкивания катионов, когда пары находятся в одной плоскости. Расчет энергии активации, проведенный по этой модели с учетом только электростатического взаимодействия, дает значение, близкое к наблюдаемому экспериментально ($\sim 1,6$ ккал/моль).

На рис. 5.18 показаны температурные зависимости поглощения ультразвука $\alpha(T)$ в кварцевом и натриево-силикатных стеклах [234]. На зависимости $\alpha(T)$ всех стекол в области 40—80 К имеется максимум. Для стекол $\text{Na}_2\text{O}—\text{SiO}_2$ при увеличении содержания Na_2O на низкотемпературной ветви максимума появляется перегиб, совпадающий по температуре с максимумом в кварцевом стекле (кривая 1 на рис. 5.18), а сам максимум смещается к более высоким температурам.

Постников, Балашов и Макаров [378] считают, что перегиб на зависимости $\alpha(T)$ для натриево-силикатных стекол может быть связан с локальными колебаниями мостикового иона кислорода в кремнекислородном каркасе, а максимум — с локальными колебаниями пар нестиковый ион кислорода — щелочной катион. Для литиево-силикатных стекол на кривой $\alpha(T)$ также имеется несколько максимумов, один из которых совпадает по температуре с максимумом в кварцевом стекле. У калиево-силикатных стекол в области 60—80 К имеется один максимум, смещающийся к повышенным температурам при увеличении содержания K_2O .

По-видимому, подвижность пар нестиковый ион кислорода — щелочной катион играет определенную роль и в других кинетических процессах. В этой связи отметим работы Леонтьевой [379, 380], где предполагается, что наиболее вероятным элементарным механизмом процесса притока новых структурных еди-

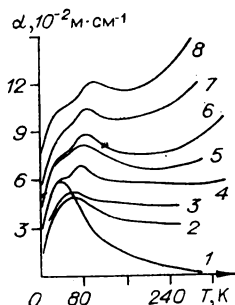


Рис. 5.18. Поглощение ультразвука в натриево-силикатных стеклах [233].

1 — SiO_2 . Содержание Na_2O , мол. %: 2 — 13; 3 — 16; 4 — 19; 5 — 21; 6 — 25; 7 — 28; 8 — 34.

ниц к поверхности растущего кристалла в натриево-силикатных стеклах является перемещение пар немостиковый ион кислорода — ион натрия относительно друг друга (повороты или сдвиги). Для пояснения этого механизма Леонтьева [379] приводит известный рисунок из статьи Уоррена и Лоринга [381]. На основе линейной скорости кристаллизации v , вязкости η и температуры T из формулы Ричардса [380] $v = 2r/\tau = kT/\pi^2\eta r^2$ был вычислен линейный размер структурной единицы r , который оказался близким к расстояниям между ближайшими соседями в модели Уоррена — Лоринга ($\sim 3,3 \text{ \AA}$). Здесь $2r$ — размер кристаллического зерна; τ — среднее время релаксации (вращения молекулы или групп молекул), которое определяется по известной формуле Дебая.

Перейдем к обсуждению основных результатов исследования релаксационных процессов, обусловленных перемещением ионов. Наиболее подробно изучены стекла системы R_2O-SiO_2 , в которых большинство исследователей обнаруживают два максимума внутреннего трения [6, 231, 234]. Первый из них расположен в области температур от -50 до $+50^\circ\text{C}$, второй — в области от -100 до $+200^\circ\text{C}$ (см. рис. 5.16). Оба пика обладают рядом общих свойств [243]: 1) при отжиге они становятся несколько шире, высота их уменьшается, пики сдвигаются к более высоким температурам; 2) при увеличении концентрации щелочного окисла температура обоих максимумов понижается, высота возрастает примерно по линейному закону, хотя для второго пика линейная зависимость выполняется хуже; 3) оба пика гораздо шире дебаевского; 4) с ростом ионного радиуса в ряду $Li-Na-K-Rb$ оба пика сдвигаются к высоким температурам, т. е. энергии активации увеличиваются.

Основные различия в поведении пиков следующие: первый максимум асимметричен, его низкотемпературная ветвь вытянута, в то время как второй максимум симметричен; с увеличением ионного радиуса в ряду $Li-Na-K-Rb$ высота первого пика максимальна для иона Na^+ , в то время как высота второго возрастает от Li^+ к Rb^+ . Прямых способов установления природы наблюдаемых максимумов не существует. Имеются косвенные доказательства, что первый максимум связан с процессом перемещения щелочных ионов. Действительно, энергия активации самодиффузии щелочных ионов, электропроводности, диэлектрической и механической релаксации лишь незначительно отличаются друг от друга. Относительно природы второго максимума мнения разных авторов расходятся. Этот среднетемпературный пик раньше объясняли движением немостиковых ионов кислорода [6]. Теперь его часто связывают с кооперативным движением катиона и протона [382], так как он зависит от присутствия в стеклах групп OH («воды»), т. е. гидродитических разрывов незначительного числа мостиковых связей, и в отсутствие последних, как правило, исчезает.

Балашов и Постников [234] рассмотрели возможные механизмы механической релаксации [368], с помощью которых можно объяснить основные закономерности обоих максимумов в щелочно-силикатных стеклах. Под действием тепловых флуктуаций, а также вследствие локального отклонения от стехиометрии в щелочно-силикатных стеклах могут возникать вакансии ионов щелочного металла. При приложении переменного механического напряжения происходит обмен местами щелочного иона и вакансии, что и вызывает появление максимума на зависимости $\alpha(T)$. Очевидно, что при таком движении происходит переориентация электрического диполя, образованного щелочным ионом и немоновыми ионами кислорода, т. е. рассмотренный механизм должен давать вклад в диэлектрические потери.

Для двух вакансий ионов R^+ по сравнению с предыдущим случаем увеличивается вероятность образования кислородной вакансии. Можно указать два эквивалентных положения в случае переориентации пары щелочных ионов (обмен местами пары щелочных ионов и пары вакансий). Расчет потенциальных барьеров для первого и второго случаев показывает, что переориентация пары ионов R^+ всегда сопровождается преодолением более высокого потенциального барьера, чем переход одиночного иона R^+ . Следовательно, для второго из рассматриваемых механизмов максимум внутреннего трения должен наблюдаться при более высокой температуре.

Для иллюстрации причин возникновения диффузии щелочных ионов в поле механических напряжений Балашов и Постников [234] проводят анализ на основе конкретного стекла состава трисиликата натрия. Это позволяет судить о взаимном расположении атомов в стекле (о ближнем порядке) по известным данным о структуре кристаллического трисиликата натрия. Однако рассмотренная ими идеализированная схема может быть в общих чертах применена как к упорядоченным, так и к неупорядоченным системам. Фактически первый из механизмов можно рассматривать как обмен местами пары щелочного иона и вакансии, а второй — как обмен местами пары щелочных ионов и пары вакансий. В такой трактовке оба механизма применимы к щелочным силикатам любого состава.

Исследование внутреннего трения в стеклах, содержащих различные катионы, показало [383], что в отличие от бинарных силикатных стекол в них возникает один большой пик. При соответствующей модификации механизм релаксации, предложенный Балашовым и Постниковым [234] для второго максимума в бинарных щелочно-силикатных стеклах, может быть применен для описания максимума в двухщелочных стеклах.

Филипович [384], исходя из представления о наличии структурных узлов различной полярности, предложил теорию расчета чисел междоузельных ионов и вакансий, ответственных за процессы ионно-атомного переноса в двухщелочных силикатных стек-

лах. По-видимому, на основе этой теории можно в дальнейшем более детально рассмотреть процесс переориентации пары однородных ионов в модели Балашова — Постникова. В частности, во внутреннем трении сложных стекол определенную роль может сыграть внутренний ионный обмен [384], т. е. рекомбинации междоузельных ионов, например, K^+ и Na^+ с чужими вакансиями (с вакансиями ионов Na^+ и K^+ соответственно).

Введение щелочноземельных катионов приводит к снижению высоты максимумов и их смещению к более высоким температурам [385]. Предполагается, что щелочноземельные катионы уменьшают подвижность щелочных катионов. В смешаносиликатных стеклах щелочноземельные катионы не изменяют релаксационного спектра. Это дает основание предположить, что щелочноземельные катионы располагаются в таких стеклах независимо от пар разнородных щелочных катионов.

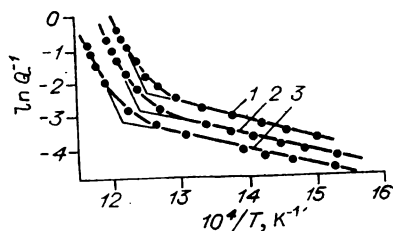
Анализ кривых внутреннего трения стекол, более сложных по составу, должен проводиться с учетом их неоднородного строения. Поскольку тепловая предыстория стекла и условия эксперимента приводят к изменению неоднородностей в стекле, результаты исследований оказываются сложными и противоречивыми [234].

В области стеклования обнаруживается большой высокотемпературный максимум потерь, который с увеличением частоты сдвигается в сторону высоких температур (см. рис. 5.16). Этот максимум, характерный для процесса стеклования, имеет ту же природу, что и главный максимум механических потерь у органических полимеров (α -процесс). Если исходить из полимерного строения стекол, то становится ясно, что главный максимум является следствием внутреннего вращения связей $Si-O$, образующих цепи и сетки кремнекислородного каркаса. Рассмотренные выше низко- и среднетемпературные максимумы можно трактовать также с точки зрения полимерного строения стекол [369—371]. Этот подход рассматривается отдельно (см. § 5.7).

Исследования потерь в области стеклования фактически только начаты [234]. Балашов и др. [386] изучали внутреннее трение в стеклах $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$. При малых концентрациях Na_2O стекла этой системы состоят из двух фаз, одна из которых представляет щелочно-боратную фазу, вторая — высококремнеземистую, в результате чего на зависимости внутреннего трения в области стеклования наблюдается два максимума. При увеличении содержания щелочи взаимное проникновение компонент в фазы усиливается, и в дальнейшем образуется однофазная структура, что и фиксируется в виде одного максимума внутреннего трения при 25 мол. %.

Представляет интерес сопоставление релаксационных кривых, полученных по результатам статических измерений (например, релаксации напряжения), с кривыми, рассчитанными по линейной теории вязкоупругости в результате динамических изме-

Рис. 5.19. Зависимость логарифма внутреннего трения оконного стекла от обратной величины температуры на разных частотах (1—0,05; 2—0,3; 3—1,8 Гц) [388].



рений (внутреннего трения). Де Басту и Джиларду [387] с помощью динамического метода удалось определить модуль сдвига потерь для стабилизированного стекла в интервале стеклования. Однако авторам не удалось выяснить реологические особенности этого стекла при малых значениях вязкости (при низких температурах).

Андреев, Балашов и Мазурин [388] измерили модуль сдвига и внутреннее трение оконного стекла в интервале изменений вязкости $10^{10} \div 10^{13,5}$ П на частотах 0,02—2,5 Гц. Применение составного образца, состоящего из оконного и кварцевого стекол, позволило измерить внутреннее трение оконного стекла при температурах 350—650°C, а за счет упругой подложки из кварцевого стекла удалось создать крутильные колебания в интервале вязкости 10^9 — 10^{12} П. Показано, что механическое поведение оконного стекла в указанном интервале вязкостей характеризуется спектром времен релаксации с параметром распределения $b = 0,6$, где b — коэффициент в экспоненте $\exp(-t/\tau)^b$. Кажущаяся энергия активации высокотемпературной механической релаксации и вязкого течения одинаковы, и время релаксации связано с вязкостью соотношением $\lg \tau = \lg \eta - \lg K$.

В данном исследовании обращает на себя внимание тот факт, что температурная зависимость внутреннего трения оконного стекла в координатах $\ln Q^{-1} - 1/T$ обнаруживает два прямолинейных участка с точкой излома (рис. 5.19). Авторы [388] показали, что зависимость $\ln Q^{-1}$ от $1/T$ должна быть линейной: $Q^{-1} = c[\omega\tau_0 \exp(U/RT)]^{-b}$, где $c = c(b)$ — постоянная; U — энергия активации в уравнении времени релаксации (5.9).

Можно предположить, что наличие двух прямолинейных участков на графике $\ln Q^{-1} - 1/T$ свидетельствует о том, что в температурном интервале 380—600°C релаксационное поведение оконного стекла описывается приближенно двумя дискретными временами релаксации. Интересно отметить, что энергия активации, определенная нами из низкотемпературного участка (380—490°C) графика $\ln Q^{-1} - 1/T$, равна около 12 ккал/моль, что практически совпадает с энергией активации R_2 -процесса (см. § 5.3). Поэтому не исключено, что точка излома на зависимости $\ln Q^{-1} - 1/T$ есть верхняя граница проявления R_2 -процесса. Например, для низкой частоты 0,05 Гц (прямая 1 на рис. 5.19) точке излома соответствует температура $T_k = 527^\circ\text{C}$, которая ле-

жит примерно на 7°C ниже $T_g = 534^{\circ}\text{C}$ (при статических исследованиях $T_K \approx T_g - 25^{\circ}\text{C}$).

5.7. ИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ УЧАСТКАМИ СЕТКИ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Из приведенных данных видно, что в настоящее время нет общепризнанных представлений о природе релаксационных процессов в неорганических стеклах. Обсудим еще один вариант интерпретации релаксационных процессов в силикатных стеклах, основанный на полимерном строении и ионных взаимодействиях между частями каркаса этих стекол [369—371].

Кремнекислородные цепи и деполимеризованные трехмерные каркасы по своей природе обладают высокой подвижностью, обусловленной гибкостью мостиковых связей и низкими потенциальными барьерами внутреннего вращения вокруг связей Si—O [389]. Так, после замены всего 3—5% мостиковых связей слабыми водородными связями в аморфном кварце значительно повышается структурная подвижность и способность к деформации [390]. При разрыве же мостиковых связей в кварцевом стекле в результате введения щелочных катионов подвижность, даже при большой степени деполимеризации каркаса, повышается значительно слабее, что связано с ионными взаимодействиями между частями (сегментами) каркаса: жесткостью структуры щелочно-силикатных стекол определяется «жесткостью» кислородных полиэдров щелочных катионов. Под термином «ионные взаимодействия» Берштейн и др. [369] понимают именно эти, а не внутрианионные взаимодействия. Показательно, что у полиметилсилоксанов, где кремнекислородные цепи связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, температура размягчения составляет около -120°C , а в метасиликате натрия с ионным межцепным взаимодействием — примерно 400°C .

Как уже отмечалось (гл. 4), в метасиликатных, метафосфатных и ионсодержащих органических полимерах резкое повышение подвижности частиц при T_g ряд авторов [328, 329, 391] объясняют не разрывами или переключениями мостиковых связей, а флуктуационным разрывом (ослаблением) и восстановлением ионных взаимодействий между частями полианионных цепей. Это подтверждается (см. гл. 4), в частности, линейной зависимостью T_g от потенциала кулоновского взаимодействия q/\bar{r} , где q — заряд катиона, \bar{r} — сумма ионных радиусов катиона и кислорода. Об этом же свидетельствуют данные Берштейна и др. [370], полученные при исследовании термических свойств щелочно-силикатных стекол в широком температурном интервале методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии).

Берштейн и др. [369] предполагают, что проявление вторич-

ных переходов в щелочно-силикатных стеклах есть прежде всего следствие изменения состояния каркаса — перехода от предельно спитой сетки к деполимеризованной; происходит ли это вследствие введения щелочных катионов или иным путем, существенно для количественных характеристик пиков, но сама форма выражения подвижности при этом не изменяется. Подтверждение тому — обнаруженное авторами [392] возникновение областей релаксации при тех же умеренных температурах (~ 40 — 60 и 200 — 250°C) в частично деполимеризованном (путем гидролиза с образованием групп SiOH) кварцевом стекле, т. е. в отсутствие щелочных катионов. Этим переходам отвечают энергии активации порядка 30 и 20 ккал/моль. Поэтому предполагается, что вторичные релаксационные переходы в щелочно-силикатных стеклах определяются движением (смещениями, поворотами, колебаниями) малых участков анионного каркаса совместно с щелочными катионами без существенных нарушений мостиковых связей. Щелочные катионы, нарушая часть мостиковых связей и заменяя их более слабыми, создают условия для проявления вторичных переходов при умеренных температурах. Катионы играют важную роль в формировании электростатических сил между частями каркаса и тем самым энергетического барьера вторичных переходов.

Берштейн и др. [369] указывают, что изложенная точка зрения не противоречит проявлению вторичных переходов в диэлектрических свойствах и их определенной корреляции с диффузией катионов. Поскольку перемещение частей сетки есть и относительное движение разноименных зарядов, переходы фиксируются, естественно, также по спектрам диэлектрической релаксации. С другой стороны, скорость перемещения катионов в стекле наряду с их размерами должна зависеть и от подвижности и диссипативных свойств каркаса («сил трения»). «Размораживание» подвижности участков каркаса при вторичных переходах ослабляет связь с ними катионов и увеличивает вероятность образования «дырок» для перескоков последних. Неудивительно поэтому, что и при определяющей роли во вторичном релаксационном процессе атомных групп каркаса диффузия катионов может коррелировать в той или иной степени с энергетическим барьером перехода.

Такой подход позволяет, естественно, объяснить изменение спектров внутреннего трения при переходе от одно- к дву- и трехщелочным стеклам, не проводя резкой границы между щелочными и полищелочными переходами. Заметим, что Намикава [393] показал, что полищелочному пику внутреннего трения, который в отличие от щелочного ранее считался «электрически нейтральным», соответствует такой же интенсивный пик диэлектрической релаксации с одинаковой энергией активации.

Оказывается, вторичные переходы, подобно основному переходу (стеклование), можно обнаружить в отсутствие силовых

полей: методом ДСК наблюдалось «размораживание» дополнительной подвижности и снижение ионных взаимодействий между участками анионного каркаса именно в области вторичных переходов [370]. Энергии активации переходов, определенные по спектрам внутреннего трения и ДСК, совпадают.

Таким образом, приведенные здесь факты свидетельствуют о том, что в релаксационных процессах в силикатных стеклах существенную роль могут играть, как и в полимерных стеклах, движения атомных групп — небольших участков кремнекислородного каркаса. Во всяком случае, в релаксационных процессах наряду с «движением щелочных катионов под действием механического или электрического поля», очевидно, надо учитывать участие анионного каркаса.

*
* *

Применение релаксационной спектроскопии к силикатным стеклам позволяет сделать следующие выводы. В области температур ниже T_g наблюдаются два релаксационных процесса: R_1 и R_2 , не связанные с равновесным вязким течением. Релаксационный процесс R_3 , ответственный за вязкое течение, из-за малой скорости в области отжига практически не наблюдается, за исключением температур, близких к T_g . Релаксационные процессы R_1 и R_2 протекают при неизменной структуре и характеризуются для листового стекла, например, энергиями активации 5 и 13 ккал/моль. Процесс R_3 , наблюдаемый вблизи и выше T_g , сопровождается изменением структуры, и поэтому его энергия активации зависит от температуры. В частности, при температуре стеклования она для листового стекла составляет около 60 ккал/моль.

Вклад процесса R_2 в области отжига составляет 70% для листового и 80% для малощелочного стекла, тогда как вклад R_3 -процесса всего лишь 5% для исследуемых стекол.

Процессы R_1 и R_2 связаны с подвижностью крупных кинетических единиц, а R_3 -процесс характеризуется малым значением коэффициента B_i в уравнении времени релаксации, что свидетельствует об участии в этом процессе кинетических единиц малых размеров (ионов кислорода и кремния). Предполагается, что релаксационный процесс R_1 связан с локальными флуктуационными деформациями сетки стекла, а процесс R_2 — с подвижностью микрообластей неоднородной структуры стекла (структурных комплексов, микроблоков). Данные о непрерывных спектрах и о внутреннем трении качественно согласуются с этими выводами.

ДЕФОРМАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ПРИ МИКРОВАДВЛИВАНИИ И ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

6.1. ЭФФЕКТ «ПЛАСТИЧНОСТИ» НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

При испытании на микротвердость путем вдавливания алмазной пирамидки Виккерса получают «пластические» микроотпечатки на стекле (рис. 6.1). Выяснению природы эффекта «микропластичности» неорганических стекол посвящено много работ [394—417]. Тем не менее механизм внедрения индентора в стекло остается во многом еще загадочным.

При внедрении в стекло заостренных инденторов в виде конуса или пирамиды, а также сферы с малым радиусом напряженное состояние локализуется в достаточно малом микрообъеме, линейные размеры которого, как правило, меньше средних расстояний между дефектами структуры. Поэтому на результат измерения фактически не влияют дефекты, и, следовательно, методом микровдавливания «пощупывается» сама реальная структура стекла в его высокопрочном состоянии [9]. После снятия индентора в стекле остается «пластичный» микроотпечаток, внешне практически ничем не отличающийся от такового на ме-

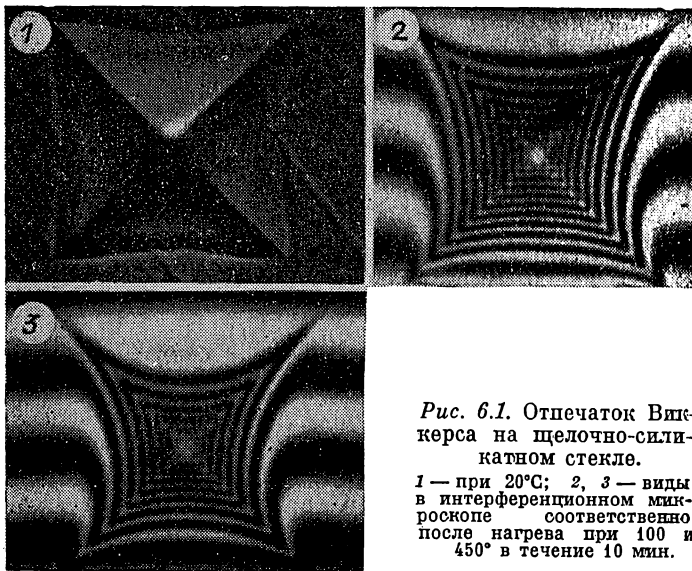


Рис. 6.1. Отпечаток Виккерса на щелочно-силикатном стекле.

1 — при 20°C; 2, 3 — виды в интерференционном микроскопе соответственно после нагрева при 100 и 450° в течение 10 мин.

таллах. В связи с этим эффект «микропластичности» неорганических стекол многие исследователи объясняют их локальной пластической деформацией. Впервые такая точка зрения была высказана, по-видимому, Гелафом и Томасом [394], Тейлором [395] и дальнейшее обоснование получила в известных работах Аинсворта [111] и Марша [397]. Однако эта гипотеза в настоящее время подвергается серьезной критике (см. далее).

Бастик [330] процесс внедрения индентора объясняет нагревом стекла в микрообласти, что вызывает, в свою очередь, локальное вязкое течение и дает возможность стеклу вдавливаясь без разрушения, даже если образец в целом хрупок, при комнатной температуре. Для подтверждения Бастик приводит график (см. рис. 4.12), свидетельствующий о линейной зависимости микротвердости силикатных стекол от температуры их размягчения. Линейная корреляция между микротвердостью и температурой размягчения $H \sim T_g$ наблюдается для многих органических и неорганических стекол (см. гл. 4).

Дуглас [396] полагает, что огромное напряжение ($500 - 1000 \text{ кгс/мм}^2 = 5 \cdot 10^4 \div 10^5 \text{ атм}$), возникающее под индентором, резко снижает вязкость стекла. Поэтому вполне возможно вязкое течение неорганических стекол при комнатной температуре. Исходя из уравнения Эйринга, Дуглас [396] предложил следующее соотношение для зависимости вязкости от сдвигового напряжения:

$$\eta = \eta_0 \frac{2(Fc2d/kT)}{\sinh(Fc2d/kT)}, \quad (6.1)$$

где η_0 — вязкость при комнатной температуре 20°C ; c — эффективная площадка, приходящаяся на одну частицу; $2d$ — ширина потенциального барьера (расстояние между потенциальными ямами); F — внешнее механическое напряжение. При $c \approx 10^{-16} \text{ см}^2$ и $2d \approx 10^{-8} \text{ см}$ имеем $Fc2d \sim F \cdot 10^{-24}$. Если $F \cdot 10^{-24} \ll kT$, вязкость не зависит от напряжения.

Дуглас оценил критическое значение сдвигового напряжения F_k , начиная с которого вязкость стекла существенно снижается с увеличением F . Это напряжение оказалось порядка $F_k \approx 500 \text{ кгс/мм}^2$, что совпадает примерно с напряжением под индентором. Согласно Дугласу, погружение индентора продолжается до тех пор, пока вследствие увеличения площади контакта со стеклом сдвиговое напряжение не уменьшится до такого значения, которое уже не вызывает снижения вязкости.

Однако Марш [397] в результате анализа уравнения Дугласа (6.1) находит, что оно при обычных значениях H предсказывает уменьшение вязкости стекла лишь на 15%, тогда как для образования отпечатка за 1 с она должна снизиться на 11 порядков. На этом основании Марш утверждает, что вязкое течение вносит лишь небольшой вклад в процесс образования отпечатка на стекле.

Дертев [398] деформацию микровдавливания стекла считает «задержанной упругой деформацией», так как он обнаружил, что при нагревании наблюдается восстановление отпечатков. Аналогичное явление уменьшения размеров отпечатков при нагревании (ниже T_g) было замечено позднее Дилем и Шульцем [399], Хилигом [400] и подробно исследовано Бартеневым, Разумовской и Сандитовым [56, 404—410], Маккензи и Нили [403], Мухиной [101, 104, 411] и другими исследователями [413—415]. Этот факт служит веским аргументом против точки зрения о пластичности отпечатков. В следующих параграфах приводятся результаты исследования кинетики образования и восстановления микроотпечатков (см. § 6.2). Здесь лишь отметим, что уменьшение размеров отпечатков при нагреве, а также образование микролунок характеризуются, по крайней мере на начальных стадиях, небольшой энергией активации — порядка 1—10 ккал/моль; обычно для щелочно-силикатных стекол она равна 4—5 ккал/моль [400, 410, 411]. При этом релаксационные процессы с малыми энергиями активации вносят основной вклад в образование и восстановление отпечатков. Как увидим далее, эти процессы определяются главным образом уплотнением стекла в области отпечатка под индентором [236, 401—403, 410, 416]. Поэтому остановимся на основных закономерностях уплотнения макрообразцов неорганических стекол под действием высоких давлений.

«Пластичность» неорганических стекол при одноосном и всестороннем сжатии была впервые обнаружена Бриджменом и Симоном [418] и позже более детально изучена другими исследователями [235, 419—423]. Опыты показали, что неорганические стекла могут «пластически» уплотняться под действием внешнего одноосного и всестороннего давления при 20°C, если это давление превышает порог p_0 , который для кварцевого стекла и силикатных стекол составляет около $500 \div 1000 \text{ кгс/мм}^2 = 5 \cdot 10^4 \text{—} 10^5 \text{ атм}$. При давлениях ниже этого порога объем стекла упруго восстанавливается после снятия нагрузки, выше p_0 первоначальный объем при 20°C не восстанавливается, таким образом, при $p > p_0$ получается уплотненное стекло. Наиболее поразительным оказалось увеличение плотности кварцевого стекла до 18% при одноосном сжатии, причем при пренебрежимо малой поперечной деформации. Этот факт согласуется с данными о микровдавлении: на краях микроотпечатков Виккерса на кварцевом стекле отсутствуют наплывы вытесненного материала [11, 217]. Это означает, что при погружении индентора материал перемещается (уплотняется) внутрь по радиусам от индентора. Известно, что в случае пластичных металлов вокруг отпечатков образуются наплывы выдавленного материала (вспучивание), причем их объем равен объему отпечатков.

Пороговое давление у кварцевого стекла, по данным Бриджмена и Симона [418], 1000 кгс/мм^2 , а по результатам измерений Кюена и Роя [421], Христиансена и др. [423] $p_0 \approx 5 \cdot 10^4 \text{ атм} =$

$= 500$ кгс/мм². Наиболее вероятное значение p_0 у кварцевого стекла по данным разных исследователей около 600—800 кгс/мм², что хорошо согласуется с микротвердостью кварцевого стекла $H \approx 700$ кгс/мм² (см. далее). У натриево-силикатного стекла $p_0 \approx 500$ кгс/мм², что примерно совпадает с его микротвердостью.

Бриджмен и Симон [418] впервые показали, что объем стекла на основе стеклообразного борного ангидрида, уплотненного в твердом состоянии ниже T_g , постепенно восстанавливается при нагревании в интервале 25—100°C. Они оценили энергию активации процесса разуплотнения в этом интервале по уравнению $U = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \ln \frac{v_2}{v_1}$, где v_1 и v_2 — начальные скорости уменьшения плотности при T_1 и T_2 . Для энергии активации получено удивительно низкое значение: 1,3 ккал/моль. Хотя, как замечают авторы, эта оценка грубая, малая величина U указывает на необычную природу процесса разуплотнения стекла. Маккензи [422] для кварцевого стекла получил также низкие энергии активации процесса разуплотнения (1—5 ккал/моль).

Таким образом, процесс уплотнения неорганических стекол при высоких давлениях оказывается в основном обратимым процессом, как и в случае микровдавливания этих стекол.

Скорость процесса уплотнения $K = 1/\rho(d\rho/dt)$ всех исследованных стекол зависит от давления и температуры. Зависимость $K(T)$ можно описать уравнением [235, 422]

$$K = A \exp(U^*/RT), \quad (6.2)$$

где A — постоянный коэффициент; U^* — энергия активации процесса уплотнения. Для кварцевого стекла, например, значения U^* при давлениях 4; 6 и $8 \cdot 10^4$ атм соответственно равны 2,7; 7 и 6,3 ккал/моль. Эти значения резко отличаются от величины энергии активации вязкого течения (~ 150 ккал/моль) или диффузии иона кислорода (70 ккал/моль) в кварцевом стекле.

Уплотнение неорганических стекол при высоких давлениях не имеет удовлетворительного объяснения. Важно отметить, что валентные углы типа $\text{Si} \backslash \text{O} / \text{Si}$, длина валентных связей

Si—O и их концентрация практически не меняются при уплотнении. Следовательно, уменьшение объема и повышение плотности стекла при этом происходят главным образом за счет уменьшения «рыхлости» структуры, т. е. за счет захлопывания микропустот (см. § 6.5).

Из изложенного ясно, что отпечатки при микровдавлывании стекол образуются в основном вследствие их уплотнения в микрообъеме под индентором [236, 403, 424]. Во-первых, микротвердость силикатных стекол совпадает с порогом давления уплотнения этих стекол $H \approx p_0$. Во-вторых, энергия активации процессов образования и восстановления микроотпечатков практически совпадает с энергией активации уплотнения и разуплот-

нения стекол. Кроме того, силикатные стекла в отличие от пластичных металлов дают «погруженный» отпечаток без заметного вспучивания на краях, что может быть в случае уплотнения стекла под индентором. Все эти данные указывают на уплотнение стекла в микрообъеме при микровдавливании. Данное предположение подтверждается, например, оригинальными опытами Эрнсбергера [424] по исследованию изменения показателя преломления стекла в зоне отпечатков, а также результатами опытов Петера [401], полученными при боковом просвечивании стекол с нанесенными на них отпечатками.

Согласно исследованиям ряда авторов [6. 110], эффект «пластичности» стекла проявляется и при его разрушении. Так, Шардин [110] установил тесную связь между микротвердостью и предельной скоростью разрушения силикатных стекол (см. § 6.8).

В физике полимеров известна так называемая вынужденно-эластическая деформация (холодное течение), которая развивается в стеклообразном состоянии (см. гл. 1). Вынужденноэластичная деформация полимеров после снятия нагрузки ведет себя как остаточная деформация, однако постепенно исчезает при нагревании образца выше температуры стеклования. Эта деформация является вынужденной, так как переход цепных полимерных молекул из одного положения в другое становится возможным лишь при вынуждающем действии внешних напряжений. В свою очередь, уже развившаяся вынужденная высокоэластическая деформация оказывается после снятия нагрузки фиксированной, так как тепловое движение при низких температурах не способно вернуть цепные молекулы к первоначальной конфигурации. Лишь при нагревании, когда возникает подвижность гибких макромолекул, такая деформация полностью самопроизвольно исчезает [19, 425].

Таким образом, между уплотнением неорганических стекол под давлением и вынужденноэластичной деформацией полимеров прослеживается четкая аналогия. Процесс образования отпечатка на стекле и его восстановление при нагреве мы рассматривали [56, 410] как особый вид вынужденноэластичной деформации силикатных стекол, сопровождающейся изменением не только формы, но и плотности образца. Нами предложена оценка температурной зависимости предела вынужденной эластичности органических и неорганических стекол методом микровдавливания [57, 58]. Голдштейн [426] также считает, что уплотнение неорганических стекол и холодное течение полимеров должны быть связаны между собой.

Выяснение природы «пластичности» неорганических стекол имеет важное значение не только для физических испытаний на микротвердость, но и для теории стеклообразного состояния вещества. Голдштейн [426] отмечает, что задача пластичности или холодного течения представляет реальную угрозу различным мо-

лекулярным теориям вязкого течения. Если какая-либо из них будет расширена и включит в себя эти явления, то она, безусловно, займет ведущее место.

6.2. КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МИКРООТПЕЧАТКОВ НА СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Нами [56, 404—410] исследована кинетика восстановления микроотпечатков Виккерса и микроканавок на листовом стекле. Отпечатки и микроканавки при различных нагрузках на индентор Виккерса (алмазная пирамидка микротвердомера ПМТ-3) наносились при 20°C. Отпечатки в виде пирамидальной лунки (см. рис. 6.1) получили вдавливанием пирамидки Виккерса (выдержка под нагрузкой ~15 с), а микроканавки наносились путем вдавливания и последующего протягивания этого же индентора со скоростью 0,05 мм/с. Затем образцы выдерживались различное время при постоянной температуре (отжигались) в интервале 20—800°C.

При повышенных температурах обнаруживается постепенное восстановление ширины и глубины отпечатка — полное или частичное в зависимости от нагрузки на индентор, температуры и времени наблюдения. На рис. 6.1 показаны интерферограммы отпечатка до (1) и после (3) нагрева. Отпечаток Виккерса в интерференционном микроскопе представляет собой «концентрические» квадратики, число которых пропорционально глубине отпечатка. Видно, что и ширина, и глубина отпечатка уменьшаются при нагревании.

Типичные профилограммы, характеризующие поперечное сечение отпечатка Виккерса, представлены на рис. 6.2. Они получены с помощью профилографа-профилометра модели 201 [410]. О форме отпечатка в целом можно судить по профилограммам, полученным в разных его сечениях. Интересно отметить, что наряду с уменьшением глубины отпечатка при нагреве обращает на себя внимание образование вспучивания на его краях, которое практически отсутствовало при 20°C. Этот эффект не наблюдается для диагонального сечения ($c-c$). Вспучивание отпечатка также обнаружено при погружении индентора в нагретый образец стекла (ниже T_g).

Ширина отпечатка a , полученного при нагрузке 50 г, уменьшается примерно на 50% при нагреве до 500—600°C в течение 5 мин. Наибольший спад ширины отпечатка отмечается при этих температурах в течение первых 1—2 мин. Проводя касательные к начальным участкам кривых $a(t)$, мы приближенно рассчитали [411] скорость уменьшения ширины отпечатка на начальной стадии $v = \Delta a / \Delta t$ при различных температурах. Температурная зависимость скорости восстановления отпечатка в

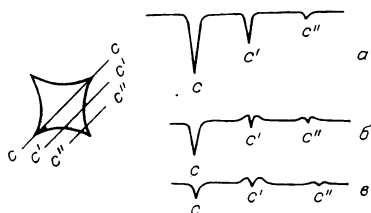


Рис. 6.2. Профилотграммы отпечатка Виккерса на листовом стекле, $P=100$ г.

a — начальная профилотграмма при 20°C ; $b, в$ — после выдержки соответственно при 500 и 600°C (5 мин). Сечения профилотграмм $c-c$, $c'-c'$, $c''-c''$. Слева — контур отпечатка. Горизонтальное увеличение 400, вертикальное — 20 000.

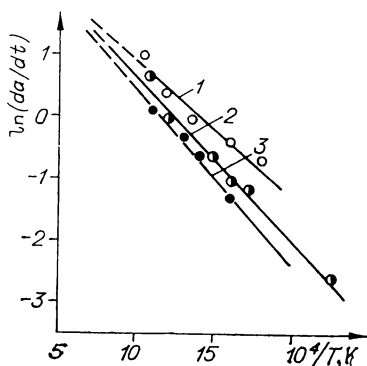


Рис. 6.3. Зависимость логарифма скорости восстановления ширины отпечатка от обратной температуры. Листовое стекло.

Нагрузка на индентор, г: 1 — 200; 2 — 150; 3 — 100.

исследуемом интервале температуры оказалась экспоненциальной (рис. 6.3):

$$v = v_0 \exp(-E^*/RT). \quad (6.3)$$

Здесь энергия активации процесса зависит от нагрузки на индентор (рис. 6.4). Как и следовало ожидать, величина E^* была порядка 4—5 ккал/моль [410]. Значение $E^* = E_0 - \gamma p$ при $p=0$ составляет около $E_0 \approx 7$ ккал/моль.

Следует отметить, что вязкое течение стекла за время выдержки (5—10 мин) не наблюдалось даже при 600 — 650°C . Отсутствие заметного вязкого течения контролировалось специально нанесенными глубокими царапинами, оплывание острых краев и углублений которых обнаруживается лишь при температуре около 800°C и достаточно больших выдержках.

Характер восстановления отпечатка существенно отличается от закономерности залечивания микроотпечатков и микроканалов на кристаллах вследствие поверхностной диффузии при повышенных температурах [427]. В кристаллах наблюдается уменьшение вспучивающихся бугорков по краям отпечатка и оплывание острых углублений (дно становится плоским). В нашем же случае листового стекла, напротив, вспучивания у отпечатка образуются и растут при нагревании, а оплывание острого углубления отпечатка не наблюдалось.

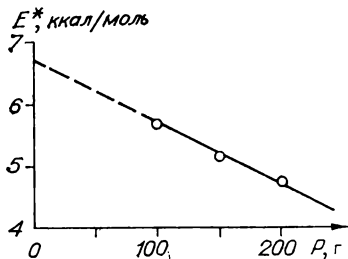


Рис. 6.4. Зависимость энергии активации процесса восстановления отпечатка на листовом стекле от нагрузки на индентор.

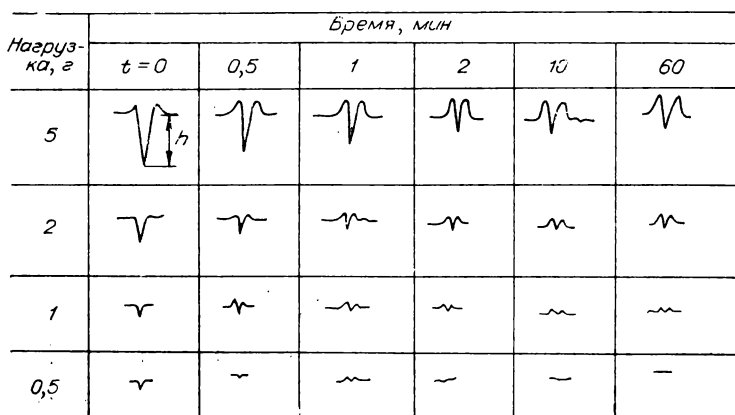


Рис. 6.5. Изменение профиля микроканавок разных размеров на листовом стекле в течение отжига при 400°C . Горизонтальное увеличение 800, вертикальное — 100 000.

Закономерности восстановления отпечатка и микроканавки практически ничем не различаются (рис. 6.2 и 6.5), но снять профилограмму микроканавок значительно проще, поэтому далее приводятся данные об уменьшении глубины микроканавок при нагревании. Из рис. 6.6 видно, что чем выше температура, тем с большей скоростью восстанавливается глубина микроканавки: при $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ достаточно нескольких минут, чтобы микроканавка полностью исчезла. Эти данные свидетельствуют о том, что при малых нагрузках истинных остаточных деформаций практически не возникает и деформация является целиком обратимой. При больших нагрузках имеет место остаточная деформация (рис. 6.7).

Зависимость скорости восстановления микроканавок от температуры (на начальной стадии 0—2 мин) оказывается экспоненциальной (рис. 6.8). Энергия активации U^* для микроканавок, полученных при нагрузках 2 и 5 г, соответственно равна 2,5 и 3 ккал/моль [413].

Около отпечатков в поляризованном свете ясно видны ореолы остаточных напряжений, которые при 20°C могут сохра-

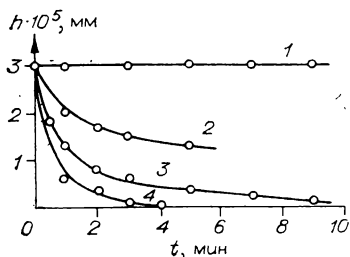


Рис. 6.6. Уменьшение глубины микроканавки, полученной при нагрузке на индентор 2 г при 20°C , со временем выдержки при различных температурах. Листовое стекло.

Температура, $^{\circ}\text{C}$: 1 — 20; 2 — 225; 3 — 400; 4 — 500.

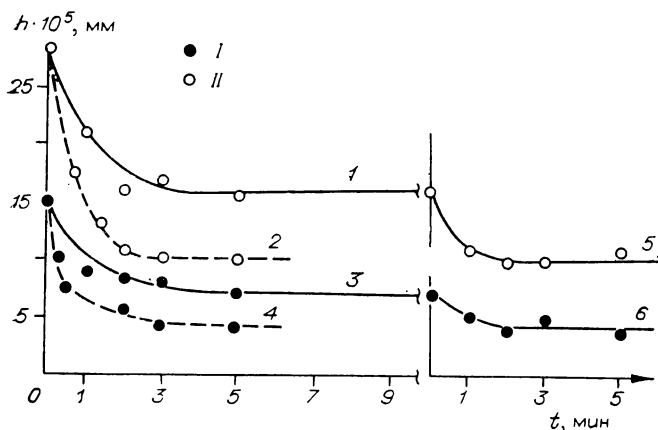


Рис. 6.7. Зависимость глубины микроканавки от времени выдержки при 300 (1, 3) и 600°C (2, 4, 5, 6). Листовое стекло (нагрузка на индентор, г: I—5, II—10).

няться в течение неопределенного времени. При повышении температуры, особенно несколько выше T_g , они постепенно исчезают. Чем больше нагрузка на индентор, тем больше и ярче начальные ореолы напряжений.

Интересно отметить, что на кривых глубина микроканавки — температура ($t = \text{const}$) для нагрузок выше 5 г наблюдается некоторая площадка (плато), которая по величине примерно совпадает с областью высокой эластичности на термомеханической кривой деформация — температура. Резкое уменьшение глубины микроканавок выше 800°C объясняется, очевидно, вязким течением стекла.

Таким образом, отпечатки и микроканавки на силикатных стеклах при малых нагрузках целиком, а при больших нагрузках частично связаны с замороженными обратимыми деформациями, постепенно исчезающими при повышении температуры. Упругая составляющая деформации исчезает в первые же доли секунды после удаления нагрузки и к наблюдаемому явлению отношения не имеет. Упругое последствие, составляющее небольшую долю от упругой деформации, по-видимому, ничтожно мало, чтобы играть какую-либо роль в данном явлении.

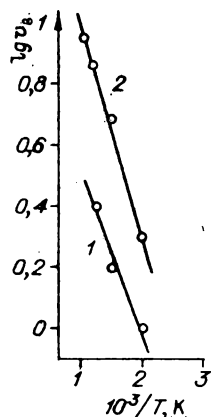


Рис. 6.8. Зависимость логарифма скорости восстановления глубины микроканавок от обратной температуры для листового стекла (нагрузка на индентор, г: 1—2; 2—5).

Иногда ошибочно считают [415], что результаты измерений микротвердости зависят от поверхностной пленки Гребенщикова [428]. Есть веские аргументы [401, 410], свидетельствующие о том, что пленка Гребенщикова не влияет на эффект «микропластичности» стекла.

Нили и Маккензи [403] изучали уменьшение ширины и диагонали отпечатка Виккерса на силикатном стекле в интервале 300—900°C в течение 15 мин и 21 ч. Зависимость логарифма скорости уменьшения диагонали отпечатка $\lg(\Delta D/\Delta t)$ от обратной температуры ($1/T$) выражается прямыми линиями, но с разным наклоном для первой (15 мин) и второй (21 ч) стадий. Соответствующие энергии активации равны 13 и 3 ккал/моль. Нили и Маккензи приходят к выводу, что образование отпечатков объясняется главным образом уплотнением стекла в области отпечатка, причем они рассматривают два вида уплотнения: 1) уплотнение вследствие молекулярных переплетений сеточной структуры с энергией активации около 4 ккал/моль; 2) уплотнение, обусловленное стремлением структуры к равновесному объему. Первый вид уплотнения вносит основной вклад в процесс образования отпечатка. По данным Нили и Маккензи, вязкое и пластическое течения стекла не играют существенной роли в процессе микровдавливании силикатных стекол.

Хилиг [400] для начальной стадии восстановления отпечатка на силикатном стекле получил энергию активации 4,5 ккал/моль.

Робредо и др. [415] исследовали образование отпечатков Виккерса и их восстановление на четырех стеклах: обычное листовое, натриево-кальциевое, боросиликатное (30% B_2O_3) и свинцовый хрусталь (26% PbO). Наибольшее уменьшение размеров отпечатка наблюдается у натриево-кальциевого стекла. При нагреве отпечатка на этом стекле при температуре отжига глубина уменьшается примерно в 2 раза. Продолжительность нагрева во всех случаях 22 ч. При $T > T_g$ отпечатки полностью восстанавливаются (исчезают). При сравнении отпечатков на закаленных и отожженных стеклах обнаружено [415], что более широкие и глубокие отпечатки получаются на закаленных образцах. Этот эффект особенно заметен для боросиликатного стекла и несколько слабее выражен для свинцового хрустала.

6.3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ К ПРОЦЕССУ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРООТПЕЧАТКА НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

Разумовская, Мухина и Бартенев [104, 411] предположили, что процесс внедрения индентора в стекло состоит из отдельных элементарных процессов с различными закономерностями зависимости времени релаксации от напряжения и температуры.

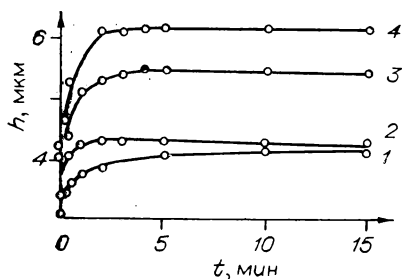


Рис. 6.9. Температурная зависимость глубины погружения индентора (нагрузка 100 г) в стекло из бисиликата натрия (33% Na_2O — 67% SiO_2) [104, 411]. 1 — 22, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200°C.

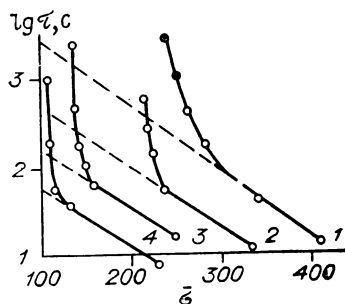


Рис. 6.10. Зависимость времени релаксации от напряжения в процессе погружения индентора [411] (1 — 100; 2 — 150; 3 — 200; 4 — 300°C).

Такой метод аналогичен методу расчета дискретного спектра времен релаксации с той лишь разницей, что развертка времен релаксации осуществляется не по времени, а по напряжению. Таким образом, предполагается, что время релаксации процесса внедрения индентора равно сумме экспонент:

$$\tau(\bar{\sigma}, T) = \sum_i C_i(T) \exp[-\alpha_i(T)\bar{\sigma}], \quad (6.4)$$

где $\bar{\sigma}$ — среднее контактное напряжение. Температурная зависимость коэффициента α_i дает параметр γ_i — объем кинетической единицы, ответственной за i -й релаксационный процесс. Из зависимости $C_i(T)$ оценивается кажущаяся энергия активации U_i этого процесса.

Эксперимент выполнялся на микротвердомере ПМТ-3 с приспособлением для измерения глубины микроотпечатка, разработанным в Институте машиноведения (ИМАШ) [429]. На рис. 6.9 показаны кривые глубины микроотпечатка $h(t)$ бисиликата натрия при разных температурах в процессе погружения индентора [411]. На основе этих данных и значений модуля упругости E , рассчитанных по диаграмме сжатия [101], определена зависимость времени релаксации при внедрении индентора от напряжения (рис. 6.10).

Обработка полученных кривых по методу релаксационной спектроскопии (6.4) показала, что при всех использованных температурах зависимость $\tau(\bar{\sigma}, T)$ хорошо описывается суммой двух экспонент:

$$\tau(\bar{\sigma}, T) = C_1(T) e^{-\alpha_1(T)\bar{\sigma}} + C_2(T) e^{-\alpha_2(T)\bar{\sigma}}, \quad (6.5)$$

т. е. процесс погружения индентора в стекло разбивается на две стадии. Первая стадия характеризуется быстрым протеканием релаксационного процесса, причем время релаксации

(и микровязкость) слабо зависит от напряжения. На второй стадии время релаксации изменяется почти на 1,5 порядка при незначительном изменении напряжения (примерно на 20 кгс/мм²).

На первой стадии температурные зависимости времени релаксации в координатах $\lg \tau - 1/T$ дают семейство прямых, которые пересекаются в точке (полосе) $\tau_n \cong 10^{-12}$ с и $T_n \cong -196^\circ\text{C}$. Температура полюса T_n примерно совпадает с температурой (-200°C), при которой наблюдаются пики внутреннего трения и диэлектрических потерь для силикатных стекол с энергией активации около 5 ккал/моль (см. гл. 5). Температурный коэффициент, оцененный авторами [411] по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\lg \tau - 1/T$, равен 4,5 ккал/моль, что совпадает с энергией активации восстановления отпечатка при нагревании (см. § 6.2) на начальной стадии.

Таким образом, есть основания полагать, что первая стадия процесса микровдавливания тесно связана с пиком внутреннего трения и диэлектрических потерь, наблюдаемых при 40—80 К у неорганических стекол.

При скорости погружения индентора dh/dt порядка $3 \cdot 10^{-3}$ мкм/с для всех температур наблюдается переход ко второй стадии с иными закономерностями зависимости времени релаксации от σ и T . Температурные зависимости времени релаксации на этой стадии дают семейство прямых, сходящихся при $T_n \cong 100^\circ\text{C}$ и $\lg \tau_n \cong 8,5$ с. Разумовская, Мухина и Бартенев [411] вторую стадию погружения индентора сопоставляют с пиком внутреннего трения, наблюдаемым в интервале температур 100—200°C. Действительно, температурный параметр U по порядку величины совпадает с энергией активации этого максимума, который раньше объясняли диффузией немостичного иона кислорода, а сейчас связывают с подвижностью щелочных ионов и соседних протонов (см. гл. 5).

6.4. МИКРОТВЕРДОСТЬ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С КИНЕТИКОЙ ПРОЦЕССА МИКРОВАДЛИВАНИЯ

Измерение твердости микровдавливанием приобретает в последнее время все более широкое распространение. Число микротвердости, равное отношению приложенной нагрузки на индентор к площади отпечатка: $H = P/S$, представляет собой некоторое среднее напряжение, выражающее сопротивление материала деформированию. Метод микровдавливания стали применять во многих научных исследованиях [9—11, 430, 431], в частности при изучении релаксационных процессов в неорганических стеклах. Мы кратко остановимся лишь на отдельных аспектах метода.

Для определения микротвердости стекол используют обычно прибор ПМТ-3, снабженный четырехгранной алмазной пирамидой Виккерса. Микротвердость, по Виккерсу, вычисляется по формуле $H = 1854 P/d^2$, где нагрузка на индентор P выражена в граммах, диагональ отпечатка d — в микронах, микротвердость H — в килограммах на 1 мм^2 . Теория метода применительно к стеклам окончательно еще не разработана, что объясняется прежде всего отсутствием общепризнанного представления о механизме внедрения индентора в неорганические стекла.

Микротвердость, как и другие механические свойства стекол, нельзя рассматривать в отрыве от кинетики соответствующих релаксационных процессов. Поэтому важно указывать, при какой температуре и времени выдержки под данной нагрузкой получено то или иное значение микротвердости. К сожалению, многие исследователи не приводят параметры испытания на микротвердость. Однако можно достаточно уверенно утверждать, что большинство данных о микротвердости неорганических стекол относится к «мгновенному» значению H при комнатной температуре ($20\text{--}25^\circ\text{C}$), ибо в СССР и за рубежом обычно индентор выдерживается под нагрузкой $50\text{--}100 \text{ г}$ в течение $5\text{--}30 \text{ с}$.

На основе результатов исследования кинетики вдавливания и восстановления отпечатков мы считаем, что это «мгновенное» значение микротвердости характеризует в основном сопротивление стекла к обратимому уплотнению под высоким давлением (специфической вынужденноэластичной деформации стекла). Как уже говорилось, первой стадией процесса микровдавливания является обратимое уплотнение сетки стекла. Время испытания $5\text{--}30 \text{ с}$ при 20°C относится именно к данному периоду внедрения индентора. С этой точки зрения «мгновенная» микротвердость, или просто микротвердость, стекла имеет смысл порога давления уплотнения. Действительно, как отмечалось, микротвердость силикатных стекол ($400\text{--}800 \text{ кгс/мм}^2$) практически совпадает с порогом давления уплотнения этих систем.

Бокин [10] приводит сводку значений микротвердости кварцевого стекла, полученных различными авторами. Он считает, что наиболее вероятное значение микротвердости кварцевого стекла $670\text{--}800 \text{ кгс/мм}^2$. Эти данные согласуются с приведенными выше значениями порога давления уплотнения кварцевого стекла.

С увеличением температуры опыта микротвердость стекол уменьшается (см. рис. 6.11—6.13). Этот факт также хорошо согласуется с зависимостью порога давления уплотнения от температуры [235, 422].

Вестбрук [432] исследовал температурную зависимость микротвердости кварцевых стекол, полученных из различных исходных материалов, и показал, что последние оказывают существенное влияние на ход температурной кривой. Микротвердость кварцевого стекла, полученного плавлением бразильского кварца,

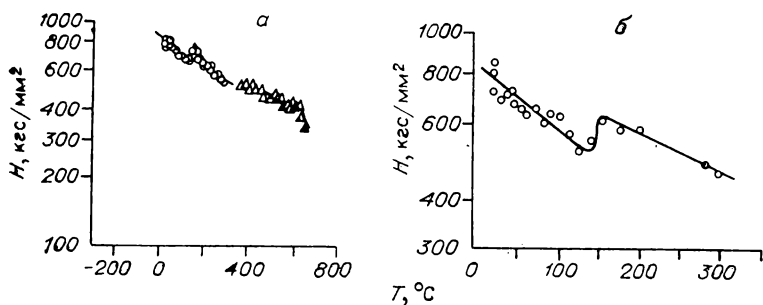


Рис. 6.11. Температурная зависимость микротвердости кварцевого стекла, полученного путем разложения тетрахлорида кремния [432].

уменьшается с повышением температуры, причем на кривой имеются две аномальные области — около 70 и 575°C. Измерения проведены в вакууме с помощью пирамиды Виккерса при нагрузках 10—200 г и скорости нагружения 1 мм/мин. У кристаллического кварца [432] максимум при 575°C наблюдается более отчетливо. Следовательно, в кварцевом стекле остаются следы кристаллической структуры.

Образцы плавленого кварца, изготовленные плавлением порошка кристобалита, показали аномалию в области температуры (150°C) перехода кристобалита из высокотемпературной в низкотемпературную форму (рис. 6.11, а, б).

Аномалия, обнаруженная у кварцевого стекла около 70°C, наблюдается у листового и натриево-силикатного стекол, что Вестбрук связывает с пиком внутреннего трения и перегибом на температурной зависимости модуля сдвига. В связи с этим интересно обратиться к данным Берштейна и др. [392], где на температурной зависимости внутреннего трения частично деполимеризованного кварцевого стекла наблюдаются максимумы около температур 40 и 200°C, которые практически совпадают с температурными областями аномалий на зависимости $H(T)$. Эти пики внутреннего трения кварцевого стекла и щелочно-силикатных стекол авторы [369, 371] объясняют по аналогии с органическими полимерами подвижностью атомных групп, связанных с небольшими участками кремнекислородной сетки. В работе Эверса [433] обсуждается связь между «микропластичностью» и внутренним трением неорганических стекол.

Коминэ [434] исследовал температурную зависимость стекла ВК-7. Мы показали в работах [407, 410], что его данные в координатах $\lg H - 1/T$ представляют собой в первом приближении прямую линию. Однако Петцольд [435] в результате более детального анализа этих данных пришел к выводу, что на зависимости $\lg H - 1/T$ наблюдаются три аномалии соответственно при температурах 60; 250 и 500°C, которые

совпадают с температурными областями пиков внутреннего трения щелочно-силикатных стекол (см. гл. 5). Данные Коминэ в трактовке Петцольда представлены на рис. 6.12.

Температурные зависимости микротвердости листового стекла, тяжелого флинта SF-1 и стекла марки TV в интервале 20—400°C [435] показаны на рис. 6.13. Видно, что в области температур 200—250°C на кривых $H(T)$ и $\lg H - 1/T$ наблюдается излом для всех трех стекол. К сожалению, в области температур 0—70°C нет практически экспериментальных точек, однако вблизи 40°C для стекла SF-1 наблюдается небольшой прогиб (рис. 6.13, а). Эти данные, полученные Петцольдом [435], хорошо согласуются с результатами работы Дзя [436], где появление изломов на кривой микротвердость — температура в области 200°C объясняется подвижностью щелочных ионов и соседних протонов, как и в случае пика внутреннего трения (см. гл. 5).

По данным Курицыной и Мейнстера [437] для некоторых органических стекол излом прямых $\lg H - 1/T$ наблюдается при температуре стеклования ($\sim 50^\circ\text{C}$). Кинетическая природа микротвердости полимеров исследована Кацем и др. [438]. Отметим, что отпечатки, полученные при 20°C на стеклообразных полимерах, исчезают при нагреве выше T_g , что объясняется вынужденноэластичной деформацией полимеров [439].

Нами [406—408, 440, 441] исследована зависимость микротвердости листового стекла от нагрузки с учетом кинетики образования отпечатка при комнатной температуре. Показано, что

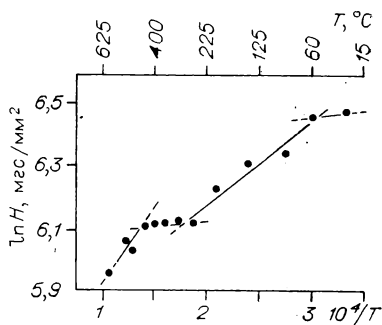


Рис. 6.12. Температурная зависимость логарифма микротвердости силикатного стекла BK-7 [434]. По Петцольду [435].

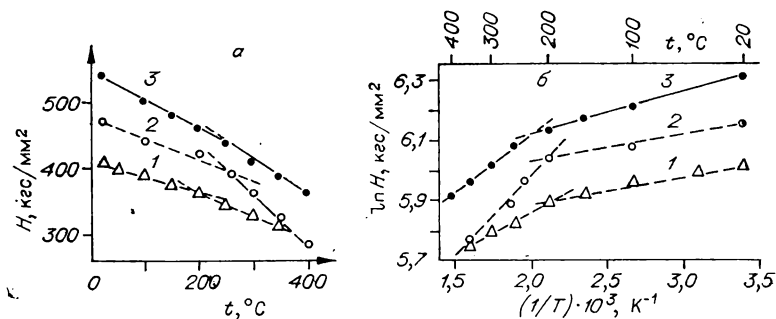


Рис. 6.13. Температурная зависимость микротвердости (а) и логарифма микротвердости (б) ряда силикатных стекол [435].

1 — листовое стекло; 2 — тяжелый флинт SF-1; 3 — стекло TV.

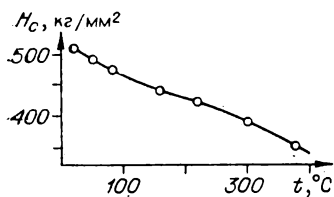


Рис. 6.14. Температурная зависимость склерометрической микротвердости натриево-силикатного стекла (при $v_2 = 7,5 \cdot 10^{-4}$ см/с и $P = 20$ г) [43].

при нагрузках $P < 100$ г зависимость $H(P)$ довольно сложная; начиная с $P = 100$ г и выше микротвердость практически не зависит или слабо зависит от нагрузки.

Доржиев [413, 414] исследовал склерометрическую микротвердость силикатных стекол, которая определяется по размерам микроканавок: $H_c = P/b^2$, где P — нагрузка на индентор Виккерса; b — ширина канавки. Использованный склерометр позволяет варьировать скорость перемещения индентора (скорость деформирования или «царапания») в диапазоне $10^{-4} \div 1$ см/с, а температуру — в интервале $20\text{--}400^\circ\text{C}$. Склерометрическая микротвердость начиная с $P = 30$ г практически не зависит от скорости деформирования и нагрузки на индентор. Оптимальной скоростью деформирования, когда H_c не зависит от нагрузки, является скорость $v_2 = 7,5 \cdot 10^{-4}$ см/с, которая и была использована в дальнейшем.

Температурная зависимость склерометрической микротвердости H_c натриево-силикатного стекла (рис. 6.14) хорошо согласуется с приведенными данными (см. рис. 6.13). Как и следовало ожидать, в области температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$ на кривой $H_c - T$ наблюдается прогиб, который имеет, очевидно, ту же природу, что и среднетемпературный пик внутреннего трения.

Соответствующая обработка данных о зависимости скорости деформирования от температуры показала, что эта зависимость является экспоненциальной:

$$v = v_0 \exp(U^*/RT), \quad (6.6)$$

где энергия активации U^* процесса микродеформирования растет линейно с повышением среднего напряжения H . В области $300\text{--}500$ кгс/мм² ее значение лежит в пределах $3\text{--}10$ ккал/моль. Прямые $\ln v - 1/T$ пересекаются в точке (рис. 6.15), соответствующей температуре -73°C . В связи с этим отметим, что прямые

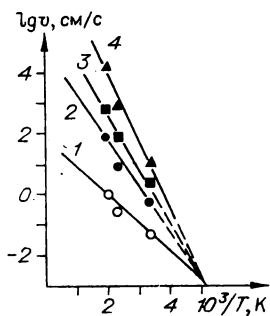


Рис. 6.15. Зависимость логарифма скорости деформации царапания натриево-силикатного стекла от обратной температуры [413].

1 — 350; 2 — 420; 3 — 470; 4 — 520 кгс/мм²; $P = 20$ г.

$\lg v_s - 1/T$ для восстановления микроканавок (см. рис. 6.8) на листовом стекле пересекаются при температуре -70°C . Значение склерометрической микротвердости $H_s \approx 500$ кгс/мм² примерно совпадает с микротвердостью на вдавливание.

Микротвердость весьма чувствительна к химическому составу и структурным изменениям стекла. Данные о зависимости микротвердости неорганических стекол от химического состава можно найти в книге Бокина [10] и в других работах [111, 422].

6.5. ПРИБЛИЖЕННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ МИКРОВАДВИЖЕНИЯ И УПЛОТНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Рассмотрим простейшую молекулярную модель [236, 409, 410], согласно которой уплотнение стекол под действием высоких давлений связано главным образом с захлопыванием в них флуктуационных микропустот.

Маккензи [235, 422] считает, что при сжатии стекла растет вероятность переплетения соседних звеньев беспорядочной сетки, что и является основной причиной обратимого уплотнения стекла под давлением.

Как было показано (см. гл. 2—4), процессы образования и миграции флуктуационных микропустот в неорганических стеклах связаны с локальными деформациями сетки стекла. Поэтому наше представление об уплотнении стекла вследствие захлопывания микропустот согласуется с моделью переплетения участков сетки по Маккензи.

На основе нашей модели [236] порог давления p_0 , выше которого наблюдается уплотнение стекла, равен напряжению, необходимому для захлопывания микропустоты:

$$p_0 = E_h/V_h, \quad (6.7)$$

где E_h — энергия образования (ликвидации) микропустоты; V_h — объем микропустоты. Отношение E_h/V_h равно максимальному внутреннему давлению p_{im} , против которого совершается работа образования микропустоты (см. гл. 2). Следовательно, в соответствии с (2.124) порог давления уплотнения для данного класса стекол пропорционален модулю упругости E :

$$p_0 = \frac{f_g \ln(1/f_g)}{3(1-2\mu)} E, \quad (6.8)$$

где f_g — доля флуктуационного свободного объема (концентрация «дырок»), замороженная при $T = T_g$; μ — коэффициент Пуассона, причем для стекол одного структурного типа $f_g \approx \text{const}$ и $\mu \approx \text{const}$. Значение порога давления уплотнения силикатных стекол, рассчитанное по формуле (6.8) при $f_g \approx 0,03$, $\mu \approx 0,23$ и

$E \approx 5000-8000$ кгс/мм², составляет (см. гл. 2) $p_0 \approx 300-500$ кгс/мм², что по порядку величины хорошо согласуется с экспериментальными данными о пороге давления этих стекол.

С точки зрения концепции свободного объема скорость уплотнения определяется числом «дырок», ликвидированных за единицу времени $K \sim dN_h/dt$, где число дырок N_h зависит от температуры: $N_h \sim \exp(E_h/RT)$. Скорость уплотнения стекла меняется с температурой по аналогичному закону:

$$K = A \exp(E_h/RT). \quad (6.9)$$

Поэтому энергия активации U^* процесса уплотнения стекол (на первой стадии) в формуле Маккензи (6.2) имеет смысл энергии, необходимой для захлопывания (образования) микропустоты: $U^* \approx E_h$. Действительно, U^* по порядку величины хорошо согласуется со значениями энергии образования микропустоты E_h (см. гл. 2—4). Эти результаты можно применить и к процессу микровдавливания стекол, поскольку между уплотнением массивных стекол под высоким давлением и их уплотнением в микрообъеме под индентором нет принципиальных различий (см. § 6.1).

Пусть образование отпечатка объемом $V_{отп}$ связано с захлопыванием определенного числа микропустот n_h в области отпечатка. При этом совершается работа $E_{отп} \approx n_h N_h$. В первом приближении будем считать, что образование отпечатка полностью обусловлено ликвидацией «дырок»: $V_{отп} \approx n_h N_h$, где V_h — объем одной микропустоты. С этих позиций микротвердость стекла можно определить как работу, необходимую для захлопывания единицы свободного объема [236, 409]:

$$H = E_{отп}/V_{отп} = n_h E_h / n_h V_h = E_h / V_h. \quad (6.10)$$

Это приближение оправдано тем, что микротвердость, обычно измеряемая при кратковременных испытаниях (10—30 с), характеризует в основном сопротивление стекла деформированию на первой стадии, т. е. сопротивление уплотнению. В рамках нашей модели микротвердость (6.10) совпадает с порогом давления уплотнения (6.7). При более строгом подходе надо учитывать, что в случае микровдавливания мы имеем дело со сложным напряженным состоянием стекла в области отпечатка (в основном со сжатием), а при уплотнении массивных стекол — с одноосным или всесторонним сжатием. Поэтому трудно ожидать точного совпадения значений H и p_0 . Однако по порядку величины они совпадают.

Подставив в формулу микротвердости (6.10) энергию образования микропустоты $E_h = \ln(1/f_g) k T_g$, получаем связь между микротвердостью и температурой стеклования (размягчения):

$$H = (k \ln(1/f_g) / V_h) T_g, \quad (6.11)$$

где k — постоянная Больцмана. Поскольку для стекол одного

класса $f_g \simeq \text{const}$ и $V_h \simeq \text{const}$, то $H \sim T_g$. Действительно, как было показано в гл. 4, между температурой стеклования и микротвердостью силикатных стекол наблюдается линейная корреляция, причем наклон прямых $H - T_g$ равен $H/T_g \simeq 0,5 \div 0,7$ кгс/(мм² · град). С этими данными согласуется расчет отношения H/T_g по формуле (6.11). Например, у силикатных стекол $f_g \simeq 0,03$ и $V_h \simeq 4-6$ см³/моль, откуда

$$H/T_g = k \ln(1/f_g)/V_h \simeq 0,5 \div 0,7 \text{ кгс}/(\text{мм}^2 \cdot \text{град}). \quad (6.12)$$

Полагая $f_g \simeq 0,03$ и $\ln(1/f_g) \simeq 3,5$, по формуле (6.11) можно оценить объем микропустоты по данным о T_g и H :

$$v_h \simeq 3,5R(T_g/H). \quad (6.13)$$

Расчет V_h по этой формуле приводит к значениям, которые согласуются с данными табл. 3.7.

Дунаев и др. [332] с помощью нашей формулы (6.13) рассчитали объем микропустоты стекол системы мышьяк — теллур — алюминий: $V_h \simeq 5 \text{ \AA}^3$. Средний линейный размер микропустоты ($\sim 1,7 \text{ \AA}$) сравним со средней длиной связей в стеклах данной системы. Авторы [332] приходят к заключению, что наличие микропустот, т. е. рыхлость структуры, является прямым следствием неперIODичности структурной сетки стекла и не связано с разрывом химических связей.

Подставив в формулу (6.8) $p_0 \simeq H$, получаем связь между микротвердостью и модулем упругости:

$$H = \frac{f_g \ln(1/f_g)}{3(1-2\mu)} E. \quad (6.14)$$

Оценка отношения H/E по этой формуле для силикатных стекол дает значение $H/E = f_g \ln(1/f_g)/3(1-2\mu) \simeq 0,06 \div 0,07$. Например, для стекла 20% Na₂O — 80% SiO₂ параметры уравнения (6.14) равны $f_g = 0,029$ и $\mu = 0,234$, откуда $H/E = 0,06$. Эта оценка находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями микротвердости и модуля упругости (табл. 6.1). В частности, по данным Бокина [443], у многокомпонентных оптических силикатных стекол отношение $H/E \simeq 0,07$.

Поскольку микротвердость и порог давления по величине равны максимальному внутреннему давлению ($H \simeq p_0 \simeq p_{im}$), можно оценить H и p_0 по формуле (2.141) на основе данных об упругих постоянных:

$$p_0 = H = \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E. \quad (6.15)$$

В табл. 6.1 приведены значения p_0 , рассчитанные по этой формуле. Как видно, для силикатных и германатных стекол значение p_0 совпадает с их микротвердостью, а величина $1/mn =$

Т а б л и ц а 6.1

Упругие постоянные, микротвердость и порог давления уплотнения p_0 неорганических стекол [90—92]

Стекло	μ	$\begin{array}{ c c } \hline E & H \\ \hline \end{array}$		H/E	$1/mn=(1-2\mu)/6(1+\mu)$	$p_0=p_{im}$	
		кгс/мм^2			кгс/мм^2		
	Эксперимент					Расчет	
						(2.103)	(6.15)
SiO ₂	0,17	7450	692	0,093	0,094	700	
K-8	0,225	7920	578	0,073	0,074	586	
БК-10	0,25	7516	553	0,075	0,067	505	
ТФ-3	0,219	5469	424	0,075	0,077	420	
ТФ-1	0,225	5355	392	0,077	0,074	395	
Na ₂ O—SiO ₂							
Na ₂ O, мол. %:							
16	0,218	6144	442	0,072	0,077	473	
20	0,235	5756	405	0,071	0,071	409	
33,3	0,255	5993	364	0,061	0,065	376	
Na ₂ O—GeO ₂							
Na ₂ O, мол. %:							
5	0,226	5042	370	0,073	0,074	383	
20	0,25	6722	450	0,067	0,067	456	
30	0,265	5529	350	0,063	0,065	349	
GeO ₂	0,197	4333	360	0,083	0,082	373	

$= (1 - 2\mu)/6(1 + \mu)$ хорошо согласуется с отношением $H/E \simeq 0,06 \div 0,07$.

Таким образом, процессы микровдавливания и уплотнения силикатных и германатных стекол можно вполне удовлетворительно описать в рамках концепции свободного объема.

6.6. СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МИКРОВАДВЛИВАНИЯ И РАЗМЯГЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Наличие линейной корреляции (см. § 6.5) между микротвердостью и температурой размягчения $H \sim T_g$ свидетельствует о взаимосвязи между процессом погружения индентора в стекло и его размягчением при нагревании.

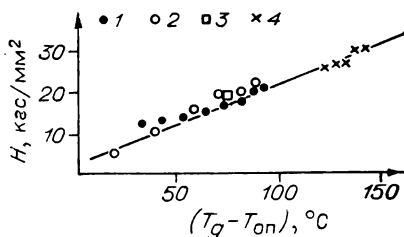
Давление, при котором происходит размягчение стекла (стеклование жидкости), определяется следующим соотношением [300]:

$$p = \frac{R \ln(1/f_g)}{V_h} T_g - \frac{E_h}{V_h}, \quad (6.16)$$

которое следует из формулы для доли флуктуационного свободного объема $f(T)$ при $T = T_g$ (см. гл. 4). Линейная зависимость температуры размягчения (стеклования) от давления оправдывается на опыте (см. рис. 4.5). При этом наклон прямых $p - T_g$,

Рис. 6.16. Корреляция между микротвердостью и температурой размягчения органических полимеров [331].

1 — ПММА; 2 — ПММА с разным содержанием ДБФ; 3 — полистирол; 4 — сополимеры ММТК.



согласно теории свободного объема

$$\Delta p / \Delta T_g = R \ln (1/f_g) / V_h, \quad (6.17)$$

должен совпадать [см. (6.12)] с наклоном прямых $H - T_g$.

Шишкиным [145, 419] было показано, что для стеклующихся систем одного класса, например для полярных веществ с водородными связями, наблюдается приближенное постоянство отношения

$$\Delta p / \Delta T_g \simeq 0,5 \div 0,7 \text{ кгс}/(\text{мм}^2 \cdot \text{град}), \quad (6.18)$$

что совпадает с отношением H/T_g для силикатных стекол и теоретической оценкой по формулам (6.12) и (6.17). В частности, для фенолфталеина и фенолформальдегидной смолы отношение $\Delta p / \Delta T_g$ равно соответственно 0,6 и 0,7 кгс/(мм² · град).

Для ряда линейных полимеров (полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид), у которых наблюдается также линейная зависимость между T_g и p , было получено более низкое значение отношения $\Delta p / \Delta T_g$ [300, 444]:

$$\Delta p / \Delta T_g \simeq 0,2 \div 0,4 \text{ кгс}/(\text{мм}^2 \cdot \text{град}). \quad (6.19)$$

Однако это значение согласуется с отношением H/T_g для данных полимеров. Действительно, Бессонов и Кувшинский [331] установили, что между микротвердостью и температурой стеклования полистирола, полиметилметакрилата и других линейных полимеров наблюдается (рис. 6.16) линейная зависимость, причем наклон прямых $H - T_g$ равен

$$H/T_g \simeq 0,3 \text{ кгс}/(\text{мм}^2 \cdot \text{град}), \quad (6.20)$$

что совпадает примерно с отношением $\Delta p / \Delta T_g$ для этих систем.

По-видимому, наклон прямых $H - T_g$ и $p - T_g$, равный около $0,5 \div 0,7 \text{ кгс}/(\text{мм}^2 \cdot \text{град})$, типичен для стеклующихся веществ с сетчатой структурой, тогда как линейные структуры характеризуются значением (6.19). Поэтому отношение H/T_g зависит от характера структуры стекол. Например, стеклообразный борный ангидрид B_2O_3 рассматривают как линейный полимер [6]. Действительно, по данным справочника [118], имеем для него $T_g \simeq 500 \text{ К}$ и $H \simeq 194 \text{ кгс}/\text{мм}^2$, откуда $H/T_g \simeq 0,38 \text{ кгс}/(\text{мм}^2 \cdot \text{град})$, что по порядку величины совпадает с результатами (6.19) и (6.20).

Отношение $\Delta p/\Delta T_g$ представляет собой давление, необходимое для поддержания условий стеклования жидкости, нагретой на 1 град выше T_g . Наоборот, чтобы понизить температуру размягчения силикатных стекол на 1 град, следует уменьшить давление на $0,5 \div 0,7$ кгс/мм². Постепенно уменьшая давление жидкости, в принципе можно было бы понизить температуру стеклования жидкости до абсолютного нуля ($T_g = 0$ К). Соответствующее давление находится из соотношения (6.16), которое можно рассматривать как уравнение состояния (баланс давлений): внешнее давление p плюс внутреннее давление $p_{im} = E_h/V_h$ равно тепловому давлению при $T = T_g$:

$$p + \frac{E_h}{V_h} = \frac{\ln(1/f_g)}{V_h} RT_g. \quad (6.21)$$

Здесь p имеет положительное значение ($p > 0$) при сжатии и отрицательное ($p < 0$) при растяжении системы. Из соотношения (6.21) видно, что жидкость, находящаяся под внешним отрицательным давлением (напряжения всестороннего растяжения), равным максимальному внутреннему давлению $p = -p_{im} = E_h/V_h$, стеклется при $T_g = 0$ К.

Отрицательное давление $p = -E_h/V_h$ можно трактовать [300] как напряжение, необходимое для размягчения стекла при абсолютном нуле ($T_g = 0$ К). С этой точки зрения микротвердость стекла, определенная нами как отношение $H = E_h/V_h$, равна напряжению размягчения стекла в отсутствие теплового давления.

6.7. МИКРОТВЕРДОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

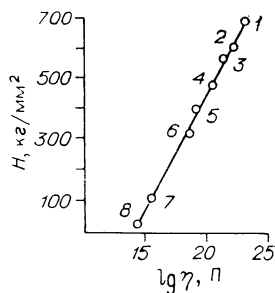
Рассмотрим еще раз вопрос о возможной корреляции между процессами микровдавливания и вязкого течения стекла. Наряду с рассмотренными выше работами Бастика [330] и Дугласа [396] представляет интерес подход Продхома [445], где делается попытка установить связь между микротвердостью и вязкостью стекол при 20°C.

Продхом [445] измерил микротвердость и вязкость различных неорганических стекол. У стеклообразного селена и стекол на его основе значения микротвердости при 20°C лежат в пределах 30—100 кгс/мм². Стекла на основе окиси сурьмы характеризуются микротвердостью 160—215 кгс/мм². У оптических стекол (алюмофосфатные стекла и флинт) микротвердость 315—385 кгс/мм². Микротвердость натриево-кальциево-силикатных стекол 510 кгс/мм², а боросиликатных стекол и тяжелых бариевых кронов 570—660 кгс/мм². Для кварцевого стекла Продхом получил значение микротвердости 690 кгс/мм², которое хорошо согласуется с данными Аинсворта [111], Кореловой и др. [112].

Продхом считает, что микротвердость стекла при 20°C опре-

Рис. 6.17. Зависимость микротвердости неорганических стекол от логарифма вязкости при 20°C [445].

1 — SiO_2 ; 2 — боросиликатный крон; 3 — пирекс; 4 — обычный крон; 5 — легкий флинт; 6 — алюмофосфат, 7 — As_2Se_3 ; 8 — Se.



деляется главным образом значением вязкости этого стекла при комнатной температуре. Принимая во внимание непрерывное увеличение микротвердости и энергии активации вязкого течения при переходе от стеклообразного селена к кварцевому стеклу, он предполагает линейную зависимость микротвердости от логарифма вязкости:

$$H = A \lg \eta - H_0. \quad (6.22)$$

Зная микротвердость и вязкость селена при комнатной температуре, а также микротвердость остальных стекол, можно построить (рис. 6.17) график $H - \lg \eta$. С помощью графика по известным значениям микротвердости определяются значения вязкости при комнатной температуре. Эти результаты Продхон сравнивает со значениями вязкости, полученными путем экстраполяции кривых $\lg \eta - T$ до комнатной температуры. При использовании метода проб и ошибок оказалось возможным показать, что такая экстраполяция вполне приемлема. Оба метода приводят к выводу, что силикатные стекла с $H \approx 400-700$ кгс/мм² при комнатной температуре имеют вязкость порядка $\lg \eta \approx 20-25$ П.

Как известно, температура, соответствующая одной и той же вязкости, у закаленного стекла меньше, чем у отожженного. Такая же закономерность найдена Продхоном и другими авторами и для микротвердости стекол. Например, при тонком отжиге стекла пирекс нижняя температура отжига повышается с 505 до 555°C, а микротвердость — с 570 до 630 кгс/мм².

В работе [446] предложен один из возможных вариантов обоснования линейной зависимости микротвердости от $\lg \eta$, основанный на концепции свободного объема. Предполагается, что микротвердость и вязкость стекла определяются главным образом «рыхлостью» структуры, которая характеризуется долей флуктуационного свободного объема f :

$$H = (nE_h) \frac{1}{f}; \quad \lg \eta = \lg \eta_0 + \frac{1}{2,3f},$$

откуда следует линейная зависимость H от $\lg \eta$ (здесь n — концентрация дырок): $H = (2,3nE_h) \lg \eta - (2,3nE_h \lg \eta_0)$.

Эту зависимость можно объяснить и в рамках активационной теории вязкости, если учесть (см. гл. 3), что энергия активации

пропорциональна модулю сдвига $E_{\eta}^* \sim G$, а, в свою очередь, микротвердость линейно зависит от модуля сдвига $H \sim G$.

В последние годы метод микровдавливания широко используется для определения вязкости в области стеклования [15, 447—450]. Впервые его применил Славянский с соавт. [447] при определении вязкости стекол в интервале 10^5 — 10^{14} П по средней скорости вдавливания индентора. Немилов и Петровский [448] предложили для этой цели использовать скорость стационарного процесса вязкой деформации, которая устанавливается после завершения упругой деформации.

Немилов [450] обосновал метод определения вязкости стекла путем вдавливания индентора на основе реологической модели Бюргерса.

По скорости погружения индентора при комнатной температуре Щукин, Разумовская и Цоглин [430] оценили эффективную вязкость стекла при 20°C :

$$\eta_{\text{эф}} = \bar{\sigma}/v, \quad (6.23)$$

где $\bar{\sigma} = P/D^2$ — среднее напряжение; $v = 1/D(\Delta D/\Delta t)$; D — диаметр отпечатка. В интервале напряжений 550—700 кгс/мм² эффективная вязкость не зависит от напряжения и равна $\approx 10^{13}$ П. Ниже 500—550 кгс/мм² величина $\eta_{\text{эф}}$ резко возрастает. В работе [431] показано, что эффективная вязкость листового стекла при 20°C в интервале 500—1000 кгс/мм² также постоянна и равна $\approx 10^{13}$ П, в области $\bar{\sigma} < 500$ кгс/мм² она резко увеличивается. Доржиев [414] эффективную вязкость при 20°C определял как отношение $\eta_{\text{эф}} = \bar{\sigma}/\dot{\epsilon}$, где $\bar{\sigma} = P/b^2$; $\dot{\epsilon}$ — скорость микросклерометрической деформации; b — ширина канавки; P — нагрузка на индентор. Он получил также значение порядка 10^{13} П.

Согласно Немилову [450], скорость погружения индентора $v = d\epsilon/dt$ определяется выражением

$$v = \frac{G\epsilon_y}{\eta_1} \left[1 + \frac{\eta_1}{\eta_2} \exp\left(-\frac{G_2 t}{\eta_2}\right) \right], \quad (6.24)$$

где ϵ_y — равновесная упругая деформация; η_1 — ньютоновская вязкость; η_2 , G_2 — микровязкость и модуль сдвига, характеризующие замедленно-упругую деформацию в модели Бюргерса.

При низких температурах, в частности при 20°C , ньютоновская вязкость значительно превышает микровязкость ($\eta_1 \gg \eta_2$), поэтому при кратковременных испытаниях ($t \rightarrow 0$) для скорости вдавливания индентора из (6.24) получаем выражение

$$v \approx G\epsilon_y/\eta_2. \quad (6.25)$$

Таким образом, есть основание полагать, что эффективная вязкость $\eta_{\text{эф}} = \bar{\sigma}/v$, определенная при кратковременных испытаниях при 20°C , по смыслу близка к микровязкости $\eta_2 \approx G\epsilon_y/v$.

Обращает на себя внимание совпадение $\eta_{эф} = 10^{13}$ П с вязкостью стекла при температуре размягчения. Поэтому не исключено, что процесс размягчения неорганических стекол определяется не ньютоновской вязкостью, а главным образом микровязкостью.

6.8. ПРЕДЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

В последнее время путем удаления поверхностных микротрещин и других подобных дефектов получены высокопрочные силикатные стекла [9—11]. Прочность таких бездефектных стекол называют предельной прочностью, понимая под этим прочность реальной микронеоднородной структуры с неравномерным распределением химических связей по объему. Предельная прочность σ_n силикатных стекол при квазистатических испытаниях составляет около 400—600 кгс/мм², а у кварцевого стекла она несколько выше. Вместе с тем величина σ_n ниже теоретической прочности (1000—2000 кгс/мм²), относящейся к идеальной структуре. Практически интерес представляет прежде всего предельная прочность, оценка которой приобретает важное значение в связи с появлением возможности получения высокопрочных стекол.

Нами [86, 300, 451] развивается представление о том, что предельная прочность стекол равна максимальному внутреннему давлению с обратным знаком $\sigma_n = -p_{im}$, т. е. предельному напряжению, необходимому для «разрыва сил сцепления» между частицами.

Действительно, предельная прочность силикатных стекол по величине примерно равна максимальному внутреннему давлению $p_{im} = 400—600$ кгс/мм². Следовательно, предельную прочность этих стекол можно оценить с помощью формулы (2.104). С этой точки зрения естественно ожидать (см. гл. 2) корреляцию между микротвердостью H и предельной прочностью σ_n силикатных стекол. На наличие такой корреляции обратил внимание Демисhev [9, 351, 352]. Он приводит на одном графике температурную зависимость предельной прочности стекла R-6 по экспериментальным данным Эрисбергера [452] и температурную зависимость микротвердости щелочно-силикатного стекла, определенную Вестбруком [432], а также значение предельной прочности листового стекла по Витману и др. (см. [11]). С точностью до небольшой разницы в химических составах этих стекол кривые $\sigma_n(T)$ и $H(T)$ практически совпадают (см. [9]).

О корреляции между предельной прочностью и микротвердостью силикатных стекол свидетельствует также обнаруженная Шардиным [110] связь между максимальной скоростью разрушения v_f , микротвердостью H и плотностью ρ этих стекол:

$$v_f = -a + b\sqrt{H/\rho}. \quad (6.26)$$

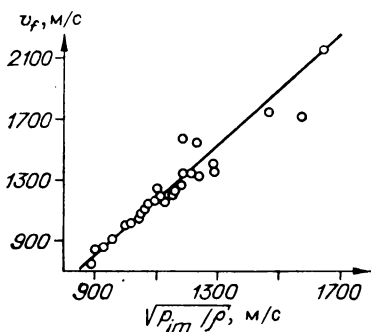


Рис. 6.18. Зависимость максимальной скорости разрушения v_f от величины $\sqrt{p_{im}/\rho}$ (p_{im} — максимальное внутреннее давление для различных стекол). Одиночная точка на прямой (вверху) — кварцевое стекло [86].

Эту корреляцию мы объясняем [86] тем, что максимальная скорость разрушения v_f определяется максимальным внутренним давлением p_{im} . Как и следовало ожи-

дать, зависимость v_f от $\sqrt{p_{im}/\rho}$ является линейной (рис. 6.18). Здесь максимальное внутреннее давление рассчитано по данным об упругих постоянных с помощью формулы (2.104).

Зависимость коэффициента $1/mn$, рассчитанного по коэффициенту Пуассона [см. (2.104)], от химического состава силикатных стекол в некоторых случаях оказывает существенное влияние на величину $p_{im} = (1/mn)E$. Так, у силикатного стекла К-8 (см. табл. 6.1) модуль упругости $E = 7920$ кгс/мм² больше модуля упругости кварцевого стекла $E = 7450$ кгс/мм². Между тем его внутреннее давление $p_{im} = 586$ кгс/мм² значительно ниже внутреннего давления кварцевого стекла $p_{im} = 700$ кгс/мм², что объясняется тем, что значение коэффициента $1/mn = 0,093$ у SiO_2 заметно превышает величину $1/mn = 0,07$ у стекла К-8.

Таким образом, предельная прочность силикатных стекол (равная $\sigma_n = -p_{im}$) определяется не только модулем упругости, но и в равной мере коэффициентом Пуассона.

Выразив постоянную Грюнайзена γ через коэффициент ангармоничности колебаний g и силовую постоянную β в соответствии с (2.23), формулу максимального внутреннего давления (2.39) перепишем в виде $p_{im} = (\beta/gr_0)E$. Модуль упругости определяется в основном силовой постоянной $E = \beta/r_0$, а предельная прочность, или максимальное внутреннее давление p_{im} , выражается через оба коэффициента — β и g . Отсюда следует вывод о том, что в разрушении силикатных стекол ангармоничность колебаний кинетических единиц играет определенную роль и, вероятно, этим объясняется [86] больший разброс точек [110] на графике $v_f - \sqrt{E/\rho}$ по сравнению с графиком $v_f - \sqrt{p_{im}/\rho}$.

Шишкин [453] пишет о возможности объяснения температурно-временной зависимости прочности некристаллических полимеров кинетикой процесса их размягчения, которое, вообще говоря, не сопровождается разрывами молекул. Взаимосвязь между разрушением и размягчением стекол, естественно, объясняется в рамках концепции свободного объема [86]. Легко показать, что предельная прочность равна напряжению, необходимому для размягчения стекла и пропорциональна температуре размягчения:

$$\sigma_{\Pi} = \frac{R \ln (1/f_g)}{V_h} T_g.$$

Таким образом, с этих позиций взаимосвязь между процессами разрушения, размягчения и микровдавливания силикатных стекол обусловлена тем, что в указанных процессах существенную роль играют флуктуационные локальные деформации сетки стекла, которые в терминах теории свободного объема трактуются как процессы образования и миграции флуктуационных микропустот. Известные попытки связать прочность стекол с их поверхностным натяжением $\sigma = p_{im}r_m/2$ сводятся, по существу, к взаимосвязи между предельной прочностью и внутренним давлением.

*
* *

Обратимое уплотнение неорганических стекол при высоких давлениях (эффект «пластичности» и «микропластичности») связано главным образом с определенной деформацией сетки и аналогично вынужденноэластичной деформации полимеров. Это явление вполне удовлетворительно описывается в рамках теории свободного объема как процесс захлопывания флуктуационных микропустот, который, в свою очередь, обусловлен локальной деформацией сетки стекла.

Аномалии на кривой температурной зависимости микротвердости силикатных стекол примерно совпадают с соответствующими пиками внутреннего трения.

В целом надо отметить, что деформация стекла при микровдавлении является довольно сложным процессом. Она взаимосвязана с уплотнением, разрушением, размягчением, вязким течением, диффузией ионов и другими процессами, природа которых окончательно не установлена. Эффект «микропластичности» стекла, очевидно, еще не раз будет предметом дискуссий. Изложенная в гл. 6 точка зрения не является единственной. Например, Маккензи [235, 422], проанализировав низкие значения энергии активации процесса уплотнения стекол и постоянство плотности при вынужденноэластичной деформации полимеров, приходит к выводу, что между уплотнением стекла и вынужденной эластичностью полимеров нет определенной связи.

Результаты исследований по «пластичности» стекла могут оказать существенное влияние на наши представления о природе вязкого течения, размягчения стекла и других процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тамман Г. Стеклообразное состояние. М.: ОНТИ, 1935. 136 с.
2. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
3. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла. Изд-во 2-е. М.: Стройиздат, 1979. 255 с.
4. Бартенев Г. М. Механические свойства и тепловая обработка стекла. М.: Стройиздат, 1960. 283 с.
5. Мазурин О. В. Электрические свойства стекла.— Труды ЛТИ им. Ленсовета, 1962, вып. 62. 141 с.
6. Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
7. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.
8. Евстропьев К. К. Диффузионные процессы в стекле. Л.: Стройиздат, 1970. 167 с.
9. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974. 240 с.
10. Бокин П. Я. Механические свойства силикатных стекол. Л.: Наука, 1970. 180 с.
11. Пух В. П. Прочность и разрушение стекла. Л.: Наука, 1973. 156 с.
12. Мазурин О. В., Тотеш А. С., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Г. П. Тепловое расширение стекла. Л.: Наука, 1969. 216 с.
13. Инфракрасные спектры щелочных силикатов/Под ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской. Л.: Наука, 1970. 344 с.
14. Мазурин О. В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол. Л.: Наука, 1978. 63 с.
15. Безбородов М. А. Вязкость силикатных стекол. Минск: Наука и техника, 1975. 352 с.
16. Стевелс Дж. Электрические свойства стекол. М.: ИЛ, 1961. 112 с.
17. Stenworth G. E. Physical Properties of Glasses. Oxford, 1950. 269 p.
18. Vogel W. Glaschemie. Leipzig, 1979. 436 S.
19. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.
20. Тобольский А. В. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 322 с.
21. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. N. Y., 1970. 671 p.
22. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
23. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1965. 719 с.
24. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
25. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 288 с.
26. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
27. Шульман З. П., Байков В. И. Реодинамика и тепломассообмен в пленочных течениях. Минск: Наука и техника, 1979. 295 с.

28. Порай-Кошиц Е. А., Шульц М. М., Мазурин О. В. Проблемы физики и химии стекла.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 4, № 1, с. 3—10.
29. Порай-Кошиц Е. А. Новые результаты исследования неоднородного строения стекла.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 5, с. 385—394.
30. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1973. 480 с.
31. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
32. Белащенко Д. К. Явление переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.
33. Лебедев А. А. О полиморфизме и отжиге стекла.— Труды ГОИ, 1924, т. 2, № 10, с. 1—20.
34. Стожаров А. И. Изменение показателя преломления стекла при высоких температурах в связи с вопросами отжига оптического стекла.— Труды ГОИ, 1928, т. 4, № 39, с. 1—36.
35. Lilly H. R. Viscosity — time — temperature in glass at annealing temperatures.— J. Amer. Ceram. Soc., 1933, v. 16, N 12, p. 619—631.
36. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. 213 с.
37. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 393 с.
38. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 673 с.
39. Темперли Г., Роулинсон Д., Рашбрук Г. Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1971. 135 с.
40. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
41. Соломин Н. В. О разработке научной терминологии по стеклу.— В кн.: Стеклообразное состояние. Л.: Наука, 1971, с. 391—393.
42. Mackenzie J. D. In: Modern Aspects of the Vitreous state. London, 1960, p. 1—9.
43. Cohen M. H., Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses.— J. Chem. Phys., 1959, v. 31, N 5, p. 1164—1169.
44. Turnbull D., Cohen M. H. Crystallization kinetics and glass formation.— In: Modern Aspects of the Vitreous State. London, 1960, p. 38—62.
45. Мюллер Р. Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования.— В кн.: Стеклообразное состояние. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960. с. 60—71.
46. Weyl W. A., Marboe E. Conditions of glass formation among simple compounds, in four parts, part 3 (continued).— Glass Ind., 1961, v. 42, p. 23—28; 194—201.
47. Weyl W. A., Marboe E. Structural changes during the melting of crystals and glasses.— J. Soc. Glass Techn., 1959, v. 43, N 215, p. 417—437.
48. Zachariasen W. H. The atomic arrangement in glass.— J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, N 10, p. 3841—3851.
49. Warren B. E. X-ray determination of structure of glass.— J. Amer. Ceram. Soc., 1934, v. 17, N 8, p. 249—254.
50. Stevels J. M. Progress in the theory of the physical properties of glass. N. Y., 1948. 76 p.
51. Келер Э. К., Козловская Е. И. Об упругих свойствах стекол.— Докл. АН СССР, 1957, т. 116, № 2, с. 221—224; Заводская лабор., 1954, № 6, с. 735—739.
52. Бартенев Г. М. Строение и эластические свойства силикатных стекол.— Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 9, с. 1917—1923.
53. Еремеева А. С., Бартенев Г. М. Высокоэластические свойства органических и неорганических стекол в связи с их строением.— В кн.: Стеклообразное состояние.— М.—Л.: Наука, 1965, с. 416—421.
54. Бартенев Г. М., Хагабанов А. Х. Строение и реологические свойства неорганических стекол.— Журн. физ. химии, 1974, т. 48, с. 1416—1420.
55. Хагабанов А. Х., Бартенев Г. М. О двух релаксационных механизмах

- вязкого течения в неорганических стеклах.— В кн.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Каунас, 1974, с. 301—306.
56. Бартнев Г. Н., Сандитов Д. С. Природа деформации неорганических стекол при микровдавливании.— Докл. АН СССР, 1967, № 1, с. 66—69.
 57. Сандитов Д. С. Об оценке предела вынужденной эластичности органических и неорганических стекол.— Изв. вузов. Физика, 1969, № 10, с. 110—115.
 58. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С. К оценке предела «пластичности» неорганических стекол методом микровдавливании.— Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 5, с. 1091—1094.
 59. Мидзусима С. Строение молекул и внутреннее вращение. М.: ИЛ, 1957. 351 с.
 60. Толстогузов В. Б. Неорганические полимеры. М.: Наука, 1967. 191 с.
 61. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Кн. 2. М.: ИЛ, 1962. 643 с.
 62. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
 63. Mie G. Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper.— Ann. d. Phys., 1903, Bd 11, S. 657—698.
 64. Gruneisen E. Zustand des festen Körpers.— Handb. d. Phys., 1926, Bd 10, S. 1—59.
 65. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М.—Л.: ОГИЗ, 1948. 291 с.
 66. Бурштейн А. И. Молекулярная физика. Ч. II. Новосибирск, Новосибирский гос. ун-т, 1975. 181 с.
 67. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.—Л.: Физматгиз, 1963. 312 с.
 68. Kurkjian C. R., Krause J. T., McSkimin H. J. e. a. Pressure dependence of elastic constants and Gruneisen parameters in fused SiO₂, GeO₂, BeF₂ and B₂O₃.— In: Amorphous Materials/Ed. by R. W. Douglas, B. Ellis. London, 1972, p. 463—473.
 69. Ferraro J. R., Manghnani M. H., Quattrochi A. Infrared spectra of several glasses at high pressures.— Phys. Chem. Glasses, 1972, v. 13, N 4, p. 116—121.
 70. Hartal M., Solana J., Viera S. Low frequency Gruneisen parameters of glasses: Model estimation.— J. Non-Crystalline Solids, 1976, v. 21, N 2, p. 293—296.
 71. Magult A., Romain J. P. Volume dependence of Poisson and Gruneisen ratios.— J. Phys. Chem. Solids, 1977, v. 33, N 5, p. 555—556.
 72. Sirdeshmukh D. B., Rao B. K. The effective charge model and the Gruneisen constants of some oxides.— J. Phys. Chem. Solids, 1975, v. 36, p. 355—361.
 73. Ceccaldi D., Chelfenstein M., Szwarc H. On the mathematical equivalence of Gruneisens and Brillouin formulae for the thermal expansion of solids.— J. Phys., C. Solid State Phys., 1974, v. 7, N 8, p. 155—159.
 74. Хилл Т. Л. Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960. 349 с.
 75. Бурштейн А. И. О происхождении псевдоактивационной температурной зависимости вязкости.— Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 5, с. 1109—1112.
 76. Иоффе А. Ф., Семенов Н. Н. Курс физики. Ч. 4. М.—Л.: ОГИЗ, 1932. 454 с.
 77. Бурштейн А. И. Внутреннее давление в простых жидкостях.— Журн. физ. химии, 1974, т. 48, № 11, с. 2684—2689.
 78. Соловьев А. Н., Каплун А. Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 112 с.
 79. Соловьев А. Н. Применение приближенной теории свободного объема для расчета некоторых свойств жидкостей.— В кн.: Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы. Т. 2. М.: ГЭИ, 1969, с. 119—127.
 80. Яковлев В. Ф. Опыт построения приближенной теории жидкого состояния вещества.— Уч. зап. МОПИ им. Н. К. Крупской. Общая физика, 1964, т. 147, вып. 8, с. 33—77.

81. Отпущенников Н. Ф. Свободный объем жидкостей и методы его определения.— Ультразвук и физико-химические свойства вещества. Курск, 1975, вып. 9, с. 19—34.
82. Bondi A. Free volume and free rotation in simple liquids and liquid saturated hydrocarbons.— J. Phys. Chem., 1954, v. 58, N 11, p. 929—939.
83. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. О свободном объеме и плотности молекулярной упаковки аморфных веществ.— Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 9, с. 2214—2218.
84. Миллер А. А. Кинетическая интерпретация процесса стеклования. Температуры стеклования *n*-алканов и полиэтилена.— В кн.: Физическая химия полимеров за рубежом. М.: Мир, 1970, с. 141—153.
85. Филипович В. Н. Вакасионно-диффузионная теория вязкости стекол.— В кн.: VI Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию и семинары по стеклу Ин-та химии силикатов АН СССР. Тезисы докл. и сообщ. Л., 1975, с. 124—129.
86. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М., Цыдыпов Ш. Б. Предельная прочность и максимальная скорость разрушения силикатных стекол.— Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 3, с. 301—308.
87. Сандитов Д. С. Поверхностное натяжение и модуль упругости щелочно-силикатных стекол.— Физ. и хим. стекла, 1979, т. 5, № 5, с. 556—562.
88. Сандитов Д. С. Оценка объема флуктуационных микропустот в силикатных стеклах.— Физ. и хим. стекла, 1977, т. 3, № 6, с. 580—584.
89. Сандитов Д. С. Бартенев Г. М. Применение теории свободного объема к стеклообразующим расплавам и стеклам.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 5, с. 414—419.
90. Сандитов Д. С. Прочность и микротвердость силикатных стекол.— В кн.: Ультразвук и физико-химические свойства вещества. Курск, 1975, вып. 9, с. 82—87.
91. Сандитов Д. С. О микротвердости и температуре стеклования неорганических стекол.— Физ. и хим. стекла, 1977, т. 3, № 1, с. 14—19.
92. Сандитов Д. С., Ринчинов Е. Ж. Внутреннее давление и некоторые свойства неорганических стекол.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 5, с. 562—566.
93. Сандитов Д. С. Скачок коэффициента теплового расширения при температуре стеклования и коэффициент Пуассона неорганических стекол.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 2, с. 211—217.
94. Сандитов Д. С. О связи между коэффициентом теплового расширения, температурой размягчения и коэффициентом Пуассона некристаллических твердых тел.— Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 2, с. 341—344.
95. Сандитов Д. С., Дамдинов Д. Г., Иданов Е. Б. О корреляции между некоторыми механическими и тепловыми характеристиками неорганических стекол.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 4, с. 464—468.
96. Штин А. П., Мамошин В. Л., Галактионов А. Д. Структурная роль ниобия в неупорядоченных фосфатных матрицах.— В кн.: Химия твердого тела. Вып. 2. Свердловск, 1978, с. 41—44.
97. Мамошин В. Л. Исследование структурных превращений и физико-химических свойств стеклообразных полифосфатов системы $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5-Nb_2O_5$. Автореф. канд. дис. Свердловск, Ин-т химии УНЦ АН СССР, 1980. 30 с.
98. Штин А. П., Галактионов А. Д., Макаров В. В., Мамошин В. Л. О структурной роли ниобия в стеклах системы $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5-Nb_2O_5$.— Физ. и хим. стекла, 1977, т. 3, № 3, с. 201—208.
99. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
100. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Об упаковке макромолекул в полимерах.— Высокомолекуляр. соед., 1970, т. 12А, № 3, с. 494—512.
101. Мухина Л. Л., Аскадский А. А., Бартенев Г. Н. и др. О структуре и релаксационных свойствах неорганических стекол.— Высокомолекуляр. соед., 1973, т. 15А, № 3, с. 641—645.

102. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 347 с.
103. Сандитов Д. С., Дамдинов Д. Г. О компактности упаковки ионов в неорганических стеклах.— Физ. и хим. стекла, 1981, т. 7.— В кн.: Ультразвук и физ.-хим. свойства вещества. Курск, 1981; вып. 15, с. 37—50.
104. Мухина Л. Л. Изучение молекулярного механизма деформации неорганических стекол методом микровдавливания. Автореф. канд. дис. М., Московский гос. пед. ин-т им. В. И. Ленина, 1975. 22 с.
105. Shelby J. E. Helium diffusion and solubility in K_2O-SiO_2 glasses.— J. Amer. Ceram. Soc., 1974, v. 57, N 6, p. 260—263.
106. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. Упаковка макромолекул в полимерах и температура стеклования.— Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 3, с. 612—615.
107. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. О соотношении между температурами плавления и стеклования.— Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 1, с. 112—115.
108. Angel C. A. Oxide glasses in light of the "ideal glass" concept: I. Ideal and nonideal transitions and departures from ideality.— J. Amer. Ceram. Soc., 1968, v. 51, N 3, p. 117—123.
109. Немилов С. В. Взаимосвязь между скоростью распространения звука, массой и энергией химического взаимодействия.— Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 6, с. 1427—1429.
110. Шардин Х. Исследование скорости разрушения.— В кн.: Атомный механизм разрушения. М.: Metallurgizdat, 1963, с. 297—329.
111. Ainsworth L. The diamond pyramid hardness of glass in relation to the strength and structure of glass.— J. Soc. Glass. Techn., 1954, v. 38, p. 479—500; 501—535; 536—547.
112. Корелова А. И., Алексеева О. С., Деген М. Г. Микротвердость исходных и закристаллизованных литиевосиликатных стекол в связи с их структурой.— Стеклообразное состояние, 1963, т. 3, вып. 2, с. 24—27.
113. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963. 291 с.
114. Сандитов Д. С. Поверхностное натяжение и микротвердость силикатных стекол.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 5, с. 558—561.
115. Каноненко В. И., Сухман А. Л., Яценко С. П. Теория свободного объема и поверхностные свойства металлических расплавов.— В кн.: Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Вып. 2. Л., 1973, с. 27—38.
116. Выродов И. П. К теории поверхностного и межфазного натяжения в аспекте модели свободного объема и динамические эффекты влияния поверхностно-активных веществ.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих в них твердых фазах. Кишинев: Штииница, 1974, с. 168—189.
117. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1. Л.: Наука, 1973. 444 с.
118. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 2. Ч. 1. Л.: Наука, 1977. 586 с.
119. Милюков Е. М., Державин С. Н., Иванов А. В. Зависимость микротвердости стекол от напряженности поля катиона.— Физ. и хим. стекла, 1979, т. 5, № 5, с. 552—555.
120. Сандитов Д. С., Дамдинов Д. Г. Объем флуктуационных микропустот, активационный объем вязкого течения и молярный объем щелочносиликатных стекол.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 3, с. 300—306.
121. Немилов С. В. Природа вязкого течения стекол с замороженной структурой и некоторые следствия валентно-конфигурационной теории текучести.— Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 6, с. 662—674.
122. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.

123. Бонди А. Теория вязкости.— В кн.: Реология/Под ред. Ф. Эйриха. М.: ИЛ, 1962, с. 332—386.
124. Литовиц Т., Дэвис К. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях.— В кн.: Физическая акустика. Т. 2. Ч. А./Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968, с. 298—370.
125. Немилов С. В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование.— Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 2, с. 129—148.
126. Сандитов Д. С. О механизме вязкого течения стекол.— Физ. и хим. стекла, 1976, т. 2, № 6, с. 515—519.
127. Бартенев Г. М. Теория структурной вязкости дисперсных систем.— В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 174—183.
128. Ребиндер П. А. К теории эмульсий.— Коллоидный журн. 1946, т. 8, с. 157—174.
129. Чумакова Л. В., Ребиндер П. А. О законе развития высокоэластической деформации.— Докл. АН СССР, 1951, т. 81, № 2, с. 239—242.
130. Frenkel J. I. Über die Wämbewegung in festen und flüssigen Körpern.— Z. Physik, 1926, Bd 35, N 8—9, S. 652—669.
131. Andrade E. N. da Costa. A theory of the viscosity of liquids.— Philos. Magaz., 1934, v. 17, p. 497—511; 698—732.
132. Eyring H. Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates.— J. Chem. Phys., 1936, v. 4, p. 283—291.
133. 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.
134. Бартенев Г. М. К теории вязкости и пластичности аморфных веществ и дисперсных систем.— Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 11, с. 2009—2017.
135. Бак Б. В. Современное состояние теории вязкости.— Усп. физ. наук, 1935, т. 15, вып. 8, с. 1002—1024.
136. Vogel H. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten.— Z. Physik., 1921, Bd 22, S. 645—651.
137. Fulcher G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses.— J. Amer. Ceram. Soc., 1925, v. 8, p. 339—355; 789—794.
138. Waterton S. C. The viscosity—temperature relationship and some inferences on the nature of molten and of plastic glass.— J. Soc. Glass Techn., 1932, v. 16, p. 244—253.
139. Cornelissen J., van Leeuwen J. V., Waterman H. La viscosité des verres fondus en fonction de la température.— Chem. et Ind., 1957, v. 77, N 1, p. 69—78.
140. Поспелов Б. А. Вязкость некоторых стекол в интервале температур размягчения и отжига. II. Зависимость вязкости стекол от температуры.— Журн. физ. химии, 1955, т. 29, вып. 1, с. 70—75.
141. Шишкин Н. И. Застеклование жидкостей под давлением. 1. Зависимость объема от температуры и давления.— Журн. техн. физики, 1955, т. 25, № 2, с. 188—195.
142. Шишкин Н. И. Зависимость диэлектрической проницаемости и временной релаксации от температуры и давления.— Журн. техн. физики, 1955, т. 25, № 2, с. 196—203.
143. Шишкин Н. И. Зависимость электропроводности от температуры и давления.— Журн. техн. физики, 1955, т. 25, № 2, с. 204—216.
144. Шишкин Н. И. Зависимость кинетических свойств жидкостей и стекол от температуры, давления и объема.— Журн. техн. физики, 1956, т. 26, с. 1461—1473.
145. Шишкин Н. И. Кинетические свойства жидкостей и стекол. Докт. дис. Л., ФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе, 1954. 436 с.
146. Bradbury D., Mark M., Kleinschmidt R. V. Viscosity and density of lubricating oils from 0 to 150 000 Psig and 32 to 425 F.— Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 1951, v. 73, N 5, p. 667—676.
147. Евстропьев К. С. О вязкости и электропроводности расплавленных солей и стекол.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1937, № 3, с. 359—375.

148. Meerlender G. Die erweiterte Jenckel-Gleichung, eine leistungsfähige Viskositäts-temperatur-formel. I, II.—Rheol. acta., 1967, v. 6, N 4, p. 309—377.
149. Jenckel E. Zur temperaturabhängigkeit der Viskosität von Schmelzen.—Z. Physik. Chem., 1939, Bd 184, N 1, S. 309—319.
150. Ewell R., Eyring H. Theory of the viscosity of liquids as a function of temperature and pressure.—J. Chem. Phys., 1937, v. 5, p. 726—736.
151. Леонтьева А. А. Современные теории вязкости жидкости.—Усп. физ. наук, 1940, т. 23, с. 131—161.
152. Архаров В. И. Об уточнении понятий «энергия активации» и «элементарный акт» для твердого состояния вещества.—Журн. техн. физики, 1954, т. 24, вып. 3, с. 375—387.
153. Немилов С. В. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии. IV. Энтропия активации корпускулярных процессов переноса.—Журн. физ. химии, 1969, т. 43, № 6, с. 1433—1439.
154. Немилов С. В. Энтропия и валентная структура стекла.—Физ. и химия стекла, 1976, т. 2, № 2, с. 97—109.
155. Немилов С. В. Соотношение между величинами конфигурационной энтропии и энтропии активации вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей.—Физ. и хим. стекла, 1976, т. 2, № 3, с. 193—203.
156. Немилов С. В. Информационное содержание величин с размерностью энтропии при исследовании стеклообразного состояния.—В кн.: VI Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию и семинары по стеклу Ин-та химии силикатов АН СССР. Тезисы докл. и сообщ. Л., 1975, с. 90—94.
157. Тагер А. А., Ботвинник Г. О., Древаль В. Е. Энергия, теплота и энтропия активации вязкого течения концентрированных растворов полимеров.—В кн.: Успехи реологии полимеров/Под ред. Г. В. Виноградова. М.: Химия, 1970, с. 229—248.
158. Eirich F., Simha R. A contribution to the theory of viscous flow reactions for chain-like molecular substances.—J. Chem. Phys., 1939, v. 7, N 2, p. 116—121.
159. Немилов С. В. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии. II. Сдвиговая релаксация и уравнение состояния твердых тел.—Журн. физ. химии, 1968, т. 42, № 6, с. 1391—1396.
160. Hirai N., Eyring H. Bulk viscosity of polymeric systems.—J. Polymer Sci., 1959, v. 37, N 1, p. 51—70.
161. Gierer A., Wirtz K. Zur Theorie der Ultraschallabsorption in Flüssigkeiten.—Zs. Naturforschung, 1950, Bd 5a, N 4, S. 270—275.
162. Hall L. The origin of ultrasonic absorption in water.—Phys. Rev., 1948, v. 7, p. 775—781.
163. Mackenzie J. D. Energy of the B—O bond and the structure of liquid boron trioxide.—J. Chem. Phys., 1956, v. 25, N 1, p. 187—188.
164. Mackenzie J. D. Structure of liquid boron trioxide.—J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1875—1878.
165. Немилов С. В. Вязкость и структура стекла.—В кн.: Стеклообразное состояние. М.—Л.: Наука, 1965, с. 64—68. (Труды IV Всесоюз. совещ.).
166. Немилов С. В. О взаимосвязи свободной энергии активации вязкого течения и энергии химических связей в стеклах.—Физика твердого тела, 1964, т. 6, № 5, с. 1375—1379.
167. Коломиец Б. Т., Позднев В. П. Стеклообразные полупроводники. VII. Вязкость стеклообразных полупроводников системы $As_2Se_3-As_2Te_3$.—Физика твердого тела, 1960, т. 2, № 1, с. 28—34.
168. Kumar S. Viscosity and free volume of fused borates and silicates.—Phys. Chem. Glasses, 1963, v. 4, N 3, p. 106—111.
169. Немилов С. В., Романова Н. В., Крылова Л. А. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии. V. Объем единиц, активизирующихся при вязком течении силикатных стекол.—Журн. физ. химии, 1969, т. 43, № 8, с. 1247—1251.

170. Немилов С. В. О взаимосвязи энтропии активации вязкого течения, теплоемкости и валентной структуры стекла.— *Журн. прикл. химии*, 1964, т. 37, № 2, с. 293—300.
171. Немилов С. В., Петровский Г. Т. Расчет и исследование энергетических параметров вязкости системы Se—As.— *Журн. прикл. химии*, 1963, т. 36, № 5, с. 977—981; № 9, с. 1909—1916.
172. Славянский В. Т. Вычисление энергии активации вязкого течения щелочносиликатных стекол по заданному химическому составу.— В кн.: *Стеклообразное состояние*. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 328—331. (Труды III Всесоюз. совещ.).
173. Trap H., Stevels J. M. Conventional and invert glasses containing titania. Part 1.— *Phys. Chem. Glasses*, 1960, v. 1, N 4, p. 107—118.
174. Douglas R. W. The chemical approach to problems of the glassy state.— In: *Non-Crystalline Solids*. V. D. Frechette, editor. N. Y.—London, 1960, p. 374—411.
175. Zijlstra A. L. The viscosity of some silicate glasses in connection with thermal history.— *Phys. Chem. Glasses*, 1963, v. 4, p. 143—151.
176. Kurkjian C. R. Relaxation of torsional stress in the transformation range of soda-limesilica glass.— *Phys. Chem. Glasses*, 1963, v. 4, p. 128—136.
177. Смит Х. Т. Теория вязкого течения стекол.— В кн.: *Некоторые вопросы строения стекла в связи с его свойствами*. Л., 1959, с. 12—19. (Инф. бюл. ГОИ им. С. И. Вавилова, № 7 (30).)
178. Smyth H. T., Finlayson J. R., Remde H. F. A theory of viscous flow of glasses.— *Trav. IV Congress Intern. du verre*, Paris, 1956, p. 307—322.
179. Филипович В. Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и применение к кварцевому стеклу.— *Физ. и хим. стекла*, 1975, т. 1, № 3, с. 256—264.
180. Филипович В. Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол SiO_2 , GeO_2 с малым содержанием H_2O .— *Физ. и хим. стекла*, 1975, т. 1, № 5, с. 426—431.
181. Green H. S. The molecular theory of fluids. N. Y., 1952. 248 p.
182. Бачинский А. И. Исследование внутреннего трения жидкостей.— *Временник об-ва им. Х. С. Леденцова*. Приложение № 3, М., 1913.
183. Batschinski A. I. Über die innere Reibung der Flüssigkeiten.— *Z. Phys. Chem.*, 1913, Bd 84, N 6, S. 643—706.
184. Bernal J. D. An attempt at a molecular theory of liquid structure.— *Trans. Farad. Soc.*, 1937, v. 33, p. 27—45.
185. McLeod D. B. On a relation between the viscosity of a liquid and its coefficient of expansion.— *Trans. Farad. Soc.*, 1923, v. 19, p. 6—16.
186. Doolittle A. K. Studies in Newtonian flow. III. The dependence of the viscosity of liquids on molecular weight and free space (in homologous series).— *J. Appl. Phys.*, 1952, v. 23, N 2, p. 236—239.
187. Doolittle A. K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free space.— *J. Appl. Phys.*, 1951, v. 22, N 12, p. 1471—1475.
188. Doolittle A. K., Doolittle D. B. Studies in newtonian flow. V. Further verification in the free-space viscosity equation.— *J. Appl. Phys.*, 1957, v. 28, N 8, p. 901—909.
189. Bueche F. Derivation of the WLF equation for the mobility of molecules in molten glasses.— *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, N 2, p. 418—419.
190. Cohen M. H., Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses.— *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 31, N 5, p. 1164—1169.
191. Сандитов Д. С., Цыдыпов Ш. Б. Вязкость стеклообразующих расплавов как функция флуктуационного свободного объема.— *Ультразвук и физико-химические свойства вещества*. Курск, 1977, вып. 11, с. 72—87.
192. Сандитов Д. С., Цыдыпов Ш. Б. О роли конфигурационного свободного объема в вязком течении и некоторых других кинетических процессах в переохлажденных стеклообразующих жидкостях.— *Ультразвук и физико-химические свойства вещества*. Курск, 1980, вып. 14, с. 16—22.

193. Сандитов Д. С. О переходе жидкость — стекло.— Журн. физ. химии, 1976, т. 50, № 7, с. 1653—1656.
194. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, N 14, p. 3701—3707.
195. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.
196. Сандитов Д. С., Разумовская И. В., Бартенев Г. Н. К теории молекулярно-кинетических процессов в области стеклования.— Высокомол. соед., 1968, т. 10, с. 745—750.
197. Сандитов Д. С., Разумовская И. В., Бартенев Г. М., Лукьянов И. А. К теории молекулярно-кинетических процессов в расплавах стекол.— Изв. вузов. Физика, 1968, № 11, с. 93—101.
198. Coenen M. Sprung im Ausdehnungskoeffizienten und Leerstellenkonzentration bei T_g von glasigen Systemen.— Glastechn. Ber., 1977, Bd 50, N 4, S. 74—78.
199. Сандитов Д. С., Цыдыпов Ш. П. Вязкость и свободный объем неорганических стекол.— Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 1, с. 75—83.
200. Bestul V. A. Application of the Williams—Landel—Ferry Equation to Silicate Glasses.— Glastechn. Ber., 1959, Bd K32, S. 59—64.
201. Сандитов Д. С., Доржиев Д. Б., Балданов Ж. П. Применение уравнения Вильямса—Ландела—Ферри к различным аморфным веществам.— Журн. физ. химии, 1973, т. 47, № 12, с. 2990—2994.
202. Исаева Л. В. Вязкость многокомпонентных силикатных стекол. Автореф. канд. дис. Саратов, 1970, 22 с.
203. Kanig G. Das freie Volumen und die Uenderung des Ausdehnungskoeffizienten und der Molwärme bei der Glasübergangstemperatur von Hochpolymeren. Kolloid—Z. und Z. Polymere, 1969, Bd 233, S. 829—845.
204. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С., Разумовская И. В., Лукьянов И. А. Молекулярно-кинетические процессы в расплавах стекол и процесс структурного стеклования.— Укр. физ. журнал, 1969, т. 14, № 9, с. 1529—1540.
205. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Об уточнении уравнения Вильямса—Ландела—Ферри.— Высокомол. соед. 1972, т. 14, № 12, с. 882—885.
206. Bartenev G. M., Razumovskaya I. V., Sanditov D. S. A contribution to the theory of the structural glass transition.— J. Polymer Sci., 1969, v. 7, p. 2147—2157.
207. Bartenev G. M., Sanditow D. S., Rasumowskaja I. W., Lukjanow I. A. Molekularkinetische Prozesse in schmelzen anorganischer Gläser im Transformationsbereich.— Silikattechnik, 1972, Bd 23, N 5, S. 155—159.
208. Дуров В. А., Шахпаронов М. И. Теория коллективных реакций в жидкой фазе. VI. Уравнение Вильямса—Ландела—Ферри.— Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 10, с. 2456—2459.
209. Adam G., Gibbs J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass—forming liquids.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, N 1, p. 139—146.
210. Разумовская И. В., Сандитов Д. С., Лукьянов И. А. Энергия активации смещения частицы и свободный объем в расплавах стекол.— Журн. физ. химии, 1969, т. 43, № 2, с. 495—497.
211. Гудов И. О температурной зависимости вязкости простых стеклообразующих расплавов.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 5, с. 431—437.
212. Гудов И., Константинов И., Каишев Р. В. К термодинамике кристаллизации стеклообразующих расплавов.— В кн.: Стеклообразное состояние. Л.: Наука, 1971, с. 23—38 (Труды V Всесоюз. совещ.).
213. Gutzow I. Thermodynamic functions of supercooled glassforming liquids and the temperature dependence of their viscosity.— In: Amorphous Materials/Ed. R. W. Douglas, B. Ellis. London, 1972, p. 159—170.
214. Бурштейн А. И. Молекулярно-кинетические аспекты химической физики конденсированного состояния.— Усп. химии, 1978, т. 47, вып. 2, с. 212—234.

215. Douglas R. W. Viscosity of associated liquids.— *Nature*, 1946, v. 158, N 4012, p. 415—423.
216. Douglas R. W. The relation between the physical properties and the structure of glass. II. Viscosity as a function of temperature.— *J. Soc. Glass Technol.*, 1947, v. 31, N 144, p. 74—89.
217. Мюллер Р. Л. Природа энергии активации и экспериментальные данные текучести тугоплавких стеклообразующих веществ.— *Журн. прикл. химии*, 1955, т. 28, № 4, с. 363—371.
218. Dashman S. A. A theory of chemical reactivity. Calculations of rates of reactions and equilibrium constants.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, v. 43, N 3, p. 397—433.
219. Немилов С. В. Взаимосвязь между энергией активации проводимости, модулем сдвига и объемом движущихся ионов в стеклах.— В кн.: *Стеклообразное состояние. Электрические свойства и строение стекла*. Ереван, 1974, с. 14—23.
220. Ощерин Б. Н. К вопросу о связи энергии активации самодиффузии с равновесными характеристиками кристаллов.— *Журн. физ. химии*, 1971, т. 45, с. 2622—2626.
221. Беломестных В. Н., Сухушин Ю. Н. Применение соотношения Немилова для щелочно-галоидных солей.— *Журн. физ. химии*, 1974, т. 48, № 5, с. 1162—1165.
222. Немилов С. В. Анализ энергетических параметров активации и природа вязкого течения неорганических стекол.— В кн.: *Усп. реологии полимеров*. М.: Химия, 1970, с. 244—252.
223. Филипович В. Н., Калинина А. М. О природе и взаимосвязи изменений свойств стекол при стекловании.— В кн.: *Стеклообразное состояние*. Л.: Наука, 1971, с. 28—34. (Труды V Всесоюз. совещ.).
224. Френкель Я. И. Соотношение между различными теориями вязкости жидкостей.— В кн.: *Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов*. Т. 2. М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1944, с. 24—29.
225. Macedo P. B., Litovitz T. A. On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids.— *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, N 1, p. 245—256.
226. Сандитов Д. С. К теории молекулярной подвижности в жидкостях и стеклах в широком интервале температуры и давления.— *Изв. вузов. Физика*, 1971, № 2, с. 47—23.
227. Баргнев Г. М., Сандитов Д. С. О влиянии ионов щелочных металлов на стеклование неорганических стекол.— *Журн. физ. химии*, 1978, т. 52, с. 883—886.
228. Немилов С. В. Энергетика и свойства стеклообразных и кристаллических тел.— В кн.: *Стеклообразное состояние*. Л.: Наука, 1971, с. 10—16. (Труды V Всесоюз. совещ.).
229. Anderson O. L., Bömmel H. E. Ultrasonic absorption in fused silica at low temperatures and high frequencies.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, v. 38, N 4, p. 125—131.
230. Strakna R. E., Savage H. T. Ultrasonic relaxation loss in SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 and As_2O_3 glass.— *J. Appl. Phys.*, 1964, v. 35, N 5, p. 1445—1450.
231. Хопкинс И., Керкджан И. К. Спектры времен релаксации неорганических полимеров и стекол.— В кн.: *Физическая акустика*. Т. 2. Ч. Б. М.: Мир, 1969, с. 110—193.
232. Балашов Ю. С. Исследование процессов механической релаксации в неорганических стеклах. Докт. дис. Воронеж, Воронежский политехн. ин-т, 1978.
233. Чернышов А. В., Балашов Ю. С., Макаров В. Н. Низкотемпературная релаксация в стеклах с фазовым разделением.— В кн.: *Механизмы внутреннего трения в твердых телах*. М.: Наука, 1976, с. 77—79.
234. Балашов Ю. С., Постников В. С. Механизмы внутреннего трения в неорганических стеклах.— В кн.: *Механизмы внутреннего трения в твердых телах*. М.: Наука, 1976, с. 3—41.
235. Mackenzie J. D. High-pressure effects on oxide glasses; III. Densifica-

- tion in nonrigid state.—J. Amer. Ceram. Soc., 1964, v. 47, p. 76—81.
236. Сандитов Д. С., Бартнев Г. М., Разумовская И. В. О механизме уплотнения неорганических стекол под действием высоких давлений.— В кн.: Стекла и стекловидные покрытия. Рига: Зинатне, 1970, с. 70—78.
 237. Holzmüller W. Z. Thermisches und mechanisches Verhalten amorpher Festkörper als folge molekularer Platzwechsel.— Z. Physik. Chem., 1954, Bd 202, N 516, S. 440—459.
 238. Holzmüller W. Z. Thermisch-mechanisches Verhalten amorpher Festkörper als folge molekularer Platzwechsel. II. Platzwechsel bei vorhandenem äußerer Kräfte. Fließen und Relaxation. Z. Physik. Chem., 1954, Bd 203, N 314, S. 163—180.
 239. Dienes G. J. Activation energy for viscous flow and short-range order. J. Appl. Phys., 1953, v. 24, N 6, p. 779—782.
 240. Сандитов Д. С., Бартнев Г. М. К молекулярной интерпретации взаимосвязи между механическими и тепловыми свойствами аморфных веществ и их температурой стеклования.— Журн. физ. химии, 1973, т. 47, № 9, с. 2231—2235.
 241. Немилев С. В. Кинетика элементарных процессов в конденсированном состоянии. VII. Активационный объем корпускулярных процессов переноса и его температурная зависимость; вязкое течение стекол.— Журн. физ. химии, 1971, т. 45, № 11, с. 2747—2752.
 242. Шахпаронов М. И. Теория вязкости жидкостей. 1. Основные положения.— Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 2, с. 307—311.
 243. Голубков В. В., Порай-Кошиц Е. А., Титов А. П. О флуктуационной структуре однофазных стекол.— Физ. и хим. стекла, 1975, № 5, с. 394—399.
 244. Preston F. W. The mechanical properties of glass.— J. Appl. Phys., 1942, v. 13, N 10, p. 623—634.
 245. Немилев С. В., Сарингюлян Р. С. Об изменении вязкости стекол ниже температуры стеклования.— Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1972, т. 8, № 11, с. 2005—2010.
 246. Мазулин О. В., Ключев В. П., Лско В. К., Мещерякова Е. В. Исследование температурной зависимости вязкости оконного и кварцевого стекол в интервале 10^{13} — 10^{16} пуаз при равномерном охлаждении.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 4, с. 371—373.
 247. Мазулин О. В., Поцелуева Л. Н. Определение температур стеклования по температурным зависимостям вязкости стеклообразующих расплавов.— Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 570—580.
 248. Варгин В. В., Евстропьев К. С., Кракау К. А. и др. Физико-химические свойства стекла и их зависимость от его состава/Под ред В. Г. Воано. М.—Л.: Гос. изд-во легкой промышленности, 1937. 199 с.
 249. Ахумов Е. И. Граница между лабильной зоной и областью стеклообразного состояния.— Журн. физ. химии, 1975, т. 49, № 11, с. 2816—2819.
 250. Ахумов Е. И. О переходе системы из метастабильного состояния в стабильное.— Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, № 2, с. 291—296.
 251. Старцев Ю. К., Ключев В. П., Вострикова М. С. Определение температур стеклования по одновременно регистрируемым зависимостям расширения и электропроводности.— Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 3, с. 278—288.
 252. Старцев Ю. К., Ключев В. П., Вострикова М. С. Особенности температур стеклования, определенных по электропроводности и расширению.— В кн.: Тезисы докл. IV Всесоюз. симпозиум по электрическим свойствам и строению стекол. Ереван, 1977, с. 154—156.
 253. Мазулин О. В., Ключев В. П. Исследование структурного гистерезиса в некоторых многокомпонентных стеклах дилатометрическим методом.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 3, с. 245—251.
 254. Бартнев Г. М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания.— Докл. АН СССР, 1951, т. 76, № 2, с. 227—230.

255. Бартеньев Г. М., Лукьянов И. А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации.— *Журн. физ. химии*, 1955, т. 29, № 8, с. 1486—1498.
256. Бартеньев Г. Н., Горбаткина Ю. А. О некоторых закономерностях стеклования каучуков.— *Высокомолекулярное соединение*, 1959, т. 1, с. 769—775.
257. Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures.— *Chem. Rev.*, 1948, v. 43, N 2, p. 219—256.
258. Beaman R. Relation between (apparent) second-order transition temperature and melting point.— *J. Polymer Sci.*, 1952, v. 9, N 5, p. 470—472.
259. Lee W. A., Knight G. J. *British Polymer J.*, 1970, v. 2, N 1—2, p. 73—79.
260. Simha R., Boyer R. F. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers.— *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 37, N 5, p. 1003—1007.
261. Haldon R. A., Simha R. Multiple transitions in polyalkyl methacrylates.— *J. Appl. Phys.*, 1968, v. 39, N 3, p. 1890—1899.
262. Бессонов М. И., Смирнова В. Е. О связи между плотностями полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях.— *Высокомолекулярное соединение*, 1971, т. 13, № 5, с. 352—354.
263. Davies R. O., Jones G. O. Thermodynamic and kinetic properties of glasses.— *Adv. Phys.*, 1953, v. 2, N 7, p. 370—410.
264. Douglas R. W. Variation of the physical properties of glass with time in transformation range.— In: *Atti. III. Congr. Intern. del Vetro. Roma*, 1954, p. 178—194.
265. Немиллов С. В. Развитие представлений о характере внутренних изменений систем при переходе стекло — жидкость.— *Физ. и хим. стекла*, 1980, т. 6, № 3, с. 257—268.
266. Tamman G. Glasses as Supercooled Liquids.— *J. Soc. Glass Techn.*, 1925, v. 9, p. 166—185.
267. Tool A. Q., Hill E. F. On the constitution and density of glass.— *J. Soc. Glass Techn.*, 1925, v. 9, p. 185—206.
268. Tool A. Q. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1946, v. 29, p. 240—253.
269. Simon F. Heber den Zustand der unterkühlten Flüssigkeiten und Gläser.— *Zs. Anorg. Allgem. Chemie*, 1931, Bd 203, N 1—2, S. 219—227.
270. Кобеко П. П., Кувшинский Е. В., Шишкин Н. И. Зависимость вязкости жидкостей от температуры.— В кн.: *Вязкость жидкостей и коллоидных растворов*. Вып. 2. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1944, с. 71—75.
271. Кобеко П. П., Кувшинский Е. В., Шишкин Н. И. Изучение аморфного состояния. XIII. Вязкость, электропроводность и диэлектрические потери в спиртах и глицерине.— *Журн. техн. физики*, 1938, т. 8, № 8, с. 715—724.
272. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования.— *Докл. АН СССР*, 1955, т. 103, № 5, с. 795—798.
273. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования. 1. Решение основного уравнения и его исследование.— *Журн. техн. физики*, 1956, т. 26, № 10, с. 2204—2222.
274. Gibbs J. H., DiMarzio E. A. Nature of the glass transition and the glassy state.— *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 28, N 3, p. 373—383.
275. Fox T. G., Flory P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene.— *J. Appl. Phys.*, 1950, v. 21, p. 581—593.
276. Douglas R. W. The flow of glass.— *J. Soc. Glass Techn.*, 1949, v. 33, N 152, p. 138—162.
277. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 446 с.
278. Gibbs J. H. Nature of the glass transition and the vitreous state.— In: *Modern Aspects of the Vitreous State*. London, 1960, p. 152—187.
279. Wunderlich B. Study of the change in specific heat of monomeric and polymeric glasses during the glass transition.— *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, N 8, p. 1052—1056.

280. Немилов С. В. Энтропия структурного беспорядка низкомолекулярных органических жидкостей, стекол и стеклообразных кристаллов и ее связь со строением молекул.— Физ. и хим. стекла, 1977, т. 3, № 5, с. 423—433.
281. Лоткова Е. Н., Обухов-Денисов В. В., Соболев Н. Н., Черемисинов А. П. Инфракрасный и комбинационный спектры борного ангидрида.— Оптика и спектр., 1956, т. 1, № 6, с. 772—782.
282. Arai T., Komiya S., Kudo K. Temperature dependence of vibrational spectra in crystalline, amorphous and liquid As_2Se_3 .— J. Non-Crystalline Solids, 1975, v. 18, N 2, p. 289—294.
283. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
284. Goldstein M. Some thermodynamic aspects of the glass transition: free volume, entropy and enthalpy theories.— J. Chem. Phys., 1963, v. 39, N 2, p. 3369—3374.
285. Goldstein M. Statistical thermodynamics of configurational properties.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1976, v. 279, p. 68—77.
286. Moynihan C. T., Macedo P. B., Montrose C. J. e. a. Structural relaxation in vitreous materials.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1976, v. 279, p. 15—35.
287. Leidecker H. W., Simmons J. H., Litovitz T. A., Macedo P. B. Degenerate excited state in the structure of B_2O_3 .— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, N 5, p. 2028—2031.
288. Angell C. A., Rao K. J. Configurational excitations in condensed matter and the "Bond Lattice" model for the liquidglass transition.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, N 1, p. 470—481.
289. Zarzycki J. Etude du réseau vitreux par diffraction des rayons X aux températures élevées.— Trav. IV Congrès Intern. dy Verre. Paris, 1956, p. 323—330.
290. Shuker R., Gammon R. W. Low-frequency vibrational light scattering in viscous liquids.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, N 10, p. 4784—4788.
291. Ritzhaupt G., Devling P. Low-temperature spectra of external modes in ionic glasses.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 21, N 2, p. 338—341.
292. Champaney D. C., Sedgwick D. F. Mössbauer scattering from supercooled liquids and glasses.— J. Phys., C, Sol, State Phys., 1972, v. 5, N 14, p. 1903—1913.
293. Kramer F., Müller-Warmuth W., Dutz H. Magnetische Kernrezonanzuntersuchungen an Gläsern in Transformationsbereich.— Glastechn. Ber., 1973, Bd 46, N 10, S. 191—195.
294. Немилов С. В., Михайлов В. В. Термоспектрофотометрическое исследование структурных изменений в стеклообразном $Co(PO_3)_2$ при переходе от твердого состояния к жидкому.— Физ. и хим. стекла, 1960, т. 6, № 2, с. 241—246.
295. Ward A. G. The viscosity of pure liquids.— Trans. Farad Soc., 1936, v. 33, N 1, p. 88—97.
296. Кувшинский Е. В., Сидорович А. В. О путях построения количественной теории стеклования.— Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 12, с. 3403—3408.
297. Птицын О. Б. Кинетика стабилизации стекол.— Докл. АН СССР, 1955, т. 103, с. 1045—1049.
298. Готлиб Ю. Я., Птицын О. Б. Теория отжига стекол как кооперативного процесса.— Физика твердого тела, 1961, т. 3, с. 33—39.
299. Айнбиндер С. Б., Алксне К. И., Тюнина Э. Л., Лака М. Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1973. 218 с.
300. Сандитов Д. С. К теории стеклования жидкостей под давлением.— Журн. физ. химии, 1973, т. 47, № 5, с. 1127—1130.
301. Сандитов Д. С., Бартнев Г. Н. Применение теории свободного объема жидкостей к стеклообразному состоянию вещества.— В кн.: Тезисы докл. VI Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию. Л., 1975, с. 103—105.
302. Сандитов Д. С. О природе температуры стеклования силикатных сте-

- кол.— Ультразвук и физико-химические свойства вещества, Курск, 1975, вып. 9, с. 169—174.
303. Сандитов Д. С. К теории свободного объема жидкостей и стекол.— В кн.: Радиофизика и исследование свойств вещества. Омск, 1976, с. 81—85.
 304. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Теория свободного объема и молекулярно-кинетические процессы в расплавах стекол.— В кн.: Тезисы докл. семинара-совещания по молекулярной подвижности в некристаллических твердых телах и жидкостях. Улан-Удэ, 1976, с. 1—2.
 305. Сандитов Д. С. Теория свободного объема и некоторые физико-механические свойства жидкостей и стекол.— В кн.: Исследования в области конденсированного состояния вещества. Улан-Удэ, 1976, с. 120—139.
 306. Сандитов Д. С. О влиянии подвижности сетки на электропроводность и температуру стеклования неорганических стекол.— В кн.: Тезисы докл. к VI Всесоюз. симпоз. по электрическим свойствам и строению стекла. Ереван, 1977, с. 151—153.
 307. Sanditow D. S., Bartenew G. M. Wechselbeziehungen zwischen mechanischen und thermischen Eigenschaften anorganischer Gläser.— In: Kurzfassungen der Vorträge. 2. Tagung Festkörperphysik Amorphe Festkörper. Rostok, 1980, S. 31—32.
 308. Bartenew G. M., Sanditow D. S. Mechanischen und thermischen Eigenschaften anorganischer Gläser.— Silikatechnik, 1981, Bd 32, N 7, S. 197—201.
 309. Сандитов Д. С. Молекулярная трактовка некоторых физико-химических свойств неорганических стекол в рамках концепции свободного объема.— В кн.: II Всесоюз. совещ. по химии твердого тела. Тезисы докл. Ч. 2. Свердловск, 1978, с. 124.
 310. Липатов Ю. С., Привалко В. П. О связи свободного объема с молекулярными параметрами линейных полимеров.— Высокомогл. соед., 1973, т. 15А, № 7, с. 1517—1522.
 311. Привалко В. П. Калориметрическое исследование влияния молекулярного строения и границы раздела с твердой фазой на термодинамические и кинетические свойства полиуретанов. Автореф. канд. дис. М., Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1969. 20 с.
 312. Привалко В. П., Липатов Ю. С. Влияние гибкости молекулярной цепи на температуры стеклования линейных полимеров.— Высокомогл. соед., 1971, т. 13А, № 12, с. 2733—2738.
 313. Тарасов В. В. Температура плавления и теория Борна.— Журн. рус. физ.-хим. об-ва. Часть физическая, 1924, т. 56, № 4, с. 430—435.
 314. Тарасов В. В. Изменение квазиупругой силы при расширении гетерополярного кристалла. Вывод правила Пикте.— В кн.: Молекулярные силы и их электрическая природа/Под ред. Б. В. Ильина. М.—Л.: Главная наука, 1929, гл. 5, с. 201—260.
 315. Eisenberg A., Saito S. Possible experimental equivalence of the Gibbs — Di Marzio and free volume theories of the glass transition.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, N 5, p. 1673—1678.
 316. Smith R. P. Equation of state and the thermodynamic properties of liquid polymers: Application of the Hirai — Eyring Model.— J. Polymer Sci., Part A2, 1970, v. 8, N 8, p. 1337—1360.
 317. Журков С. Н. Молекулярный механизм отвердевания полимеров.— Докл. АН СССР, 1945, т. 47, № 7, с. 493—496.
 318. Журков С. Н. Влияние объемной сорбции на механические свойства полимеров.— Докл. АН СССР, 1945, т. 49, № 3, с. 201—204.
 319. Журков С. Н., Левин Б. Я. Инфракрасные спектры полимеров в интервале отвердевания.— Докл. АН СССР, 1949, т. 67, № 1, с. 89—93.
 320. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф. Двойное лучепреломление и вытяжка полиметилметакрилата.— Физика твердого тела, 1962, т. 4, в. 10, с. 2681—2685.
 321. Шишкин Н. И., Милагин М. Ф., Габарева А. Д. Молекулярная сетка и

- ориентационные процессы в аморфном полистироле.— Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 12, с. 3453—3461.
322. Эндриус Р. Д. Переходы в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии.— В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 300—304.
 323. Ростиашвили В. Г., Ерухимович И. Я., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Молекулярная модель стеклующейся полимерной системы.— В кн.: Молекулярная подвижность и свободный объем некристаллических твердых тел и жидкостей. Улан-Удэ, 1976, с. 6—7. (Тезисы докл. семинара-совещ.).
 324. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И. О влиянии энергии когезии и жесткости цепей на T_g .— Высокомогл. соед., 1978, т. 20Б, № 11, с. 837—839.
 325. Donald W. P. Method for separating intramolecular and intermolecular interactions which influence polymer glass temperatures.— J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, N 8, p. 1439—1448.
 326. Аскадский А. А. О некоторых закономерностях влияния химического строения и надмолекулярной структуры на температуру размягчения аморфных полимеров.— Высокомогл. соед., 1967, т. 9А, № 2, с. 418—432.
 327. Wolstenholme W. E. Correlation of physical and polymer chain properties.— Polymer Eng. and Sci., 1968, v. 8, N 2, p. 142—150.
 328. Eisenberg A., Farb H., Cool L. G. Glass transition in ionic polymers.— J. Polymer Sci., Part A-2, 1966, v. 4, N 6, p. 855—868.
 329. Eisenberg A., Takahashi K. Viscoelasticity of silicate polymers and its structural implications.— J. Non-Crystalline Solids, 1970, v. 3, p. 279—293.
 330. Bastick R. E. Discussion.— J. Soc. Glass Techn., 1950, v. 34, p. 69—71.
 331. Бессонов М. И., Кувшинский Е. В. Опыт применения прибора ПМТ-3 для определения микротвердости полимеров.— Заводская лабор., 1962, т. 28, № 4, с. 504—505.
 332. Дунаев А. А., Борисова З. У., Михайлов М. Д., Братов А. В. Синтез и свойства стекол системы мышьяк — теллур — алюминий.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 2, с. 174—178.
 333. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С., Иданов Е. Б. Температура стеклования и коэффициент теплового расширения неорганических стекол.— Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 7, с. 1623—1625.
 334. Кульбицкая М. И., Немилов С. В., Шутилов В. А. Проявление структурных особенностей стеклообразных тел в температурной зависимости скорости звука.— Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 12, с. 3563—3569.
 335. Marvin R. S., Berger J. T. Viscoelasticity: Phenomenological aspects. N. Y., Academic Press, 1960. 341 p.
 336. Мойнихан К. Т., Маседо П. Б., Саад Н. С. и др. Кипетика стеклования.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 5, с. 420—426.
 337. Kirby P. L. Some aspects of the viscoelasticity of glass and its structure.— J. Soc. Glass Techn., 1957, v. 41, N 198, p. 95—116.
 338. Akeyoshi K., Kanai E. Relaxation partielle des contraintes dans le verre trempe an-dessous du domaine de recuisson.— Asahi Glass Co. Res. Lab. Rep., 1961, v. 11, p. 1—8.
 339. Novotny V., Kavka J. Stress relaxation in toughed glass.— Glass Techn., 1977, v. 18, N 5, p. 148—151.
 340. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С., Иданов Е. Б. Спектры времени релаксации известковосиликатного стекла по данным релаксации напряжения.— В кн.: Ультразвук и физико-химические свойства вещества. Курск, 1978, вып. 12, с. 183—197.
 341. Бартнев Г. М., Щеглова Н. Н., Сандитов Д. С. О некоторых особенностях релаксации напряжения в силикатных стеклах.— Стекло, 1978, с. 57—61. (Труды ГИС, № 2).
 342. Бартнев Г. М., Щеглова Н. Н., Сандитов Д. С. О механизмах релаксации напряжения в силикатных стеклах при высоких температурах.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 2, с. 195—202.

343. Bartenev G. M., Scheglova N. N. High-temperature relaxation mechanisms in inorganic glasses.— *J. Non-Crystalline Solids*, 1980, v. 37, p. 285—298.
344. Бартенеv Г. М., Щеглова Н. Н. Высокотемпературные релаксационные процессы в листовых стеклах.— *Физ. и хим. стекла*, 1981, т. 7, № 1, с. 61—67.
345. Сандитов Д. С., Дамдинов Д. Г., Бартенеv Г. М. Дискретный спектр времен релаксации листового стекла в области высоких температур.— *Физ. и хим. стекла*, 1981, т. 7, № 1, с. 126—127.
346. Бартенеv Г. М., Щеглова Н. Н., Сандитов Д. С. Высокотемпературные релаксационные процессы в малощелочном алюмосиликатном стекле.— *Физ. и хим. стекла*, 1982, т. 8, № 3, с. 277—282.
347. Рехсон С. М., Мазуриh О. В. О релаксации напряжения в стабилизированном стекле в условиях постоянной и изменяющейся деформации. Л., 1970, 13 с. (рукопись деп. в ВИНТИ, № 2027—70).
348. Meerlender G. Messungen und numerische Untersuchungen zum Viskositätstemperaturverhalten von Gläsern.— *Glastechn. Ber.*, 1966, Bd 39, N 1, S. 1—11.
349. Mills J. J., Sievert J. L. Stress relaxation modulus of commercial glass.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1973, v. 56, N 10, p. 501—505.
350. Larsen D. S., Mills J. J., Sievert J. L. Stress relaxation behaviour of soda-lime glass between the transformation and softening temperatures.— *J. Non-Crystalline Solids*, 1974, v. 14, N 3, p. 269—279.
351. Демишев Г. К. Микронеоднородное строение и физико-механические свойства неорганических стекол. Автореф. докт. дис. М., ИФХ АН СССР, 1970. 45 с.
352. Demischew G. K., Bartenev G. M. Struktur und theoretische Festigkeit des realen Glasses.— *Silikattechnik*, 1966, Bd 17, S. 215—217; 344—348.
353. Клюев В. П., Тотеш А. С. Методы и аппаратура для контроля вязкости стекла. М., 1975. 60 с.
354. Бартенеv Г. М., Брюханов А. В. Упругое последствие в углеродистых сталях.— В кн.: Вопросы физики и механики твердых тел. М., 1960, с. 109—139.
355. Van Zee A. F., Noritake H. M. Measurement of stressoptical coefficient and rate of stress release in commercial soda-lime glasses.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1958, v. 41, p. 164—175.
356. McCraw D., Babcock C. L. Effects of viscosity and stress level on rates of stress release in soda-lime, potashbarium and borosilicate glasses.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1959, v. 42, p. 330—336.
357. Kruithof A. M., Zijlstra A. L. Les propriétés élastiques d'un certain type de verre et leurs influences sur le relâchement des tensions internes.— *Verres et Refr.*, 1954, v. 8, p. 3—15.
358. Kurkjian C. R. Relaxation of torsional stress in the transformation range of soda-limesilica glass.— *Phys. Chem. Glasses*, 1963, v. 4, N 4, p. 128—136.
359. Рехсон С. М., Гинзбург В. А. Релаксация напряжения и деформации в стабилизированных силикатных стеклах.— *Физ. и хим. стекла*, 1976, т. 2, № 5, с. 431—438.
360. De Bast J., Gilard P. Variation of the viscosity of glass and the relaxation of stresses during stabilization.— *Phys. Chem. Glasses*, 1963, v. 4, N 4, p. 117—128.
361. Rötger H. Relaxation times and viscosity.— *J. Non-Crystalline Solids*, 1974, v. 14, p. 201—216.
362. Adams W. H., Williamson E. D. The annealing of glasses.— *J. Franklin Institute*, 1920, v. 190, N 5, p. 597—631; N 6, p. 835—870.
363. Бугаев А. М., Бреховских С. М., Бугаева В. И., Тулунов П. Е. Одно замечание к использованию уравнения Адамса и Вильямсона для описания релаксации напряжений в стеклах.— *Физ. и хим. стекла*, 1977, т. 3, № 2, с. 185—187.
364. Флоринская В. А. Изменение напряжений в оптическом стекле при длительном отжиге.— *Докл. АН СССР*, 1948, т. 61, № 6, с. 1039—1044.

365. Lilly H. R. Stress release in glass — a phenomenon involving viscosity as a variable with time.— J. Amer. Ceram. Soc., 1936, v. 19, p. 45—54.
366. Douglas R. W. The rheology of glassy materials. — a general survey.— In: Physics of Non-Crystalline Solids. Amsterdam, 1965, p. 396—407.
367. Fitzgerald J. V. Inelasticity of Glass. I. Introduction. II. Internal friction and sodium ion diffusion in tank plate glass, a typical soda — lime — silica glass.— J. Amer. Ceram. Soc., 1951, v. 34, p. 314—319; 339—342.
368. Макаров В. Н., Балашов Ю. С., Постников В. С. и др. Два механизма механической релаксации в щелочных силикатных стеклах.— Неорг. матер., 1974, т. 10, № 4, с. 709—713.
369. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Келина Р. П. и др. Релаксационные переходы и деформация щелочно-силикатных стекол ниже температуры стеклования.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 3, с. 289—299.
370. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. и др. Ионные взаимодействия между участками каркаса и релаксационные переходы в щелочносиликатных стеклах.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 2, с. 179—189.
371. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. Влияние поля механических напряжений на структурную подвижность в аморфных хрупких телах.— Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 2, с. 399—407.
372. Marx J. W., Sivertsen J. M. Temperature dependence of elastic moduli and internal friction of silica and glass.— J. Appl. Phys., 1953, v. 24, N 1, p. 81—87.
373. Gevers M. The relation between the power factor and the temperature coefficient of the dielectric constant of solid dielectrics.— Philips Res. Rep., 1946, v. 1, p. 456—461.
374. Strakna R. E. Investigation of low-temperature ultrasonic absorption in fast — Newton irradiated SiO_2 glass.— Phys. Rev., 1961, v. 123, N 6, p. 2020—2026.
375. Kurkjian S. R., Krause J. T. Acoustic spectra of Na_2O — GeO_2 glasses.— J. Amer. Ceram. Soc., 1966, v. 49, N 3, p. 134—138.
376. Maynell C. A., Saunders G. A. Ultrasonic loss in sodium borosilicate glasses.— Solid state Commun., 1972, v. 11, N 10, p. 1345—1349.
377. Stevels J. H., Kats A. The systematics of imperfections in silicon-oxygen networks.— Philips Res. Repts., 1956, v. 11, p. 103—114.
378. Постников В. С., Балашов Ю. С., Чернышов А. В. Низкотемпературная релаксация в силикатных стеклах.— Электронная техника. Сер. 6, 1972, вып. 9, с. 10—17.
379. Леонтьева А. А. Вязкость и линейная скорость кристаллизации стекол.— В кн.: Совец. по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. Т. 3. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 70—77.
380. Леонтьева А. А. Зависимость линейной скорости кристаллизации от вязкости для стекол из системы Na_2O — SiO_2 .— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 1, с. 134—141.
381. Warren B. E., Lozing A. D. X-ray diffraction study of the structure of soda — silica — glasses.— J. Amer. Ceram. Soc., 1935, v. 18, p. 269—273.
382. Day D., Stevels J. Effect of dissolved water in the internal friction of glasses.— J. Non-Crystalline Solids, 1974, v. 14, N 1, p. 165—177.
383. Shelby J. E., Day D. E. Mechanical relaxations in mixed alkali silicate glasses.— J. Amer. Ceram. Soc., 1969, v. 52, N 4, p. 169—176; 1970, v. 53, N 4, p. 182—185.
384. Филиппович В. Н. Теория электропроводности двухщелочных силикатных стекол и полищелочной эффект.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 4, с. 369—382.
385. Ruder R. J., Rindone G. E. Internal friction of simple alkali silicate glasses containing alkaline-earth oxides: I. Experimental Results.— J. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 43, N 12, p. 662—668; 1961, v. 44, p. 532—540.
386. Балашов Ю. С., Носков А. Б., Постников В. С. и др. Высокотемпературное внутреннее трение силикатных стекол.— Электронная техника. Материалы, 1973, вып. 4, с. 113—114.

387. De Bast J., Gilard P. Rheologie du verre sous contrainte dans l'intervalle de transformation.— C. R. Rech. Trav. Cént. Tech. Sci. Ind. Belge du Verre, 1969, v. 36, p. 192.
388. Андреев И. В., Балашов Ю. С., Мазаурин О. В. Исследование реологических свойств оконного стекла динамическим механическим методом.— Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, № 2, с. 203—210.
389. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968, 347 с.
390. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. и др. Молекулярная подвижность и прочность стекла.— Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 6, с. 533—536.
391. Tsutsui T., Tanake T. Role of electrostatic forces in the glass transition temperatures of ionic polymers.— Polymer, 1977, v. 18, N 8, p. 817—821.
392. Бернштейн В. А., Емельянов Ю. А., Рыжов В. А., Степанов В. А. Влияние гидролитической деполимеризации на строение и механические свойства кварцевых стекол.— Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 557—569.
393. Namikawa H. Multichannel conduction in alkali silicate glasses.— J. Non-Crystalline Solids, 1974, v. 14, N 1, p. 88—100.
394. Gehloff G., Thomas M. Die physikalischen Eigenschaften der Gläser usw.— Z. Techn. Phys., 1926, Bd 7, S. 105—126.
395. Taylor E. The plastic deformation of optical glass.— J. Soc. Glass Techn., 1950, v. 34, p. 69—76.
396. Douglas R. W. Some comments on indentation tests on glass.— J. Soc. Glass Techn., 1958, v. 42, p. 145—157; 206—211.
397. Marsh D. Plastic flow in glass.— Proc. Roy. Soc., 1964, v. 279A, p. 420—435; v. 282A, p. 33—43.
398. Дергев Н. К. Некоторые механические свойства поверхностного слоя стекла. Докт. дис. Л., ИХС АН СССР, 1953. 469 с.
399. Diehl W., Schulze R. Thermische, plastische Nachwirkungen an Vickers-eindrücken in Glas.— Z. Angew. Phys., 1957, Bd 11, S. 251—253.
400. Hillig W. B. Concerning the creation and stability of pyramidal hardness impressions on glass.— In: Advances in Glass Technology. Part 2. N. Y., 1963, p. 51—52.
401. Peter K. Brittle fracture and micro-plasticity of glass in indentation experiments.— Glastechn. Ber., 1964, Bd 37, S. 333—345.
402. Evers M. Plastic deformation of glass with diamond indenters.— Glastechn. Ber., 1967, Bd 40, S. 41—43.
403. Neely J. E., Mackenzie J. D. Hardness and low-temperature deformation of silica glass.— J. Materials Sci., 1968, v. 3, p. 603—609.
404. Bartenev G. M., Sanditov D. S. The nature of the deformation of inorganic glasses during microindentation.— Soviet Physics Doklady, 1968, v. 12, N 9, p. 889—891.
405. Bartenev G. M., Razumovskaya I. V., Sanditov D. S. Microhardness and structure of inorganic glasses.— In: Eighth International Congress on Glass. London, 1969, p. 266—267.
406. Bartenev G. M., Razumovskaya I. V., Sanditov D. S. Microhardness and constitution of inorganic glasses.— J. Non-Crystalline Solids, 1969, v. 1, N 5, p. 388—398.
407. Bartenew G. M., Rasumowskaja I. V., Sanditow D. S. Untersuchung der Deformierbarkeit anorganischer Gläser mittels der Mikro-eindruckmethode.— Silikattechnik, 1969, Bd 20, N 3, S. 89—93.
408. Бартнев Г. М., Разумовская И. В., Сандитов Д. С. Природа деформации при микровдавливании и понятие микротвердости неорганических стекол.— В кн.: Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М., 1972, с. 195—202.
409. Сандитов Д. С. Микротвердость и некоторые механические и тепловые свойства некристаллических твердых тел.— В кн.: Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974, с. 236—241.
410. Сандитов Д. С. Молекулярная подвижность и «микропластичность» не-

- органических стекол. Канд. дис. М. Московский гос. пед. ин-т им. В. И. Ленина, 1970, 165 с.
441. Разумовская И. В., Мухина Л. Л., Бартенев Г. М. К механизму деформации неорганического стекла при микровдавливании.— Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 4, с. 822—825.
 442. Асланова М. С., Разумовская И. В., Доржиев Д. Б., Сапожкова Л. А. К вопросу о механических свойствах стекол в микрообъемах и прочности стеклянных волокон.— Физ. и хим. стекла, 1976, т. 2, № 1, с. 51—54.
 443. Доржиев Д. Б., Сандитов Д. С. Исследование процесса образования «пластических» микроотпечатков на неорганических стеклах.— В кн.: Исследования в области конденсированного состояния вещества. Улан-Удэ, 1976, с. 140—147.
 444. Доржиев Д. Б. Исследование деформационных и прочностных свойств неорганических стекол в микрообъемах. Канд. дис. Воронеж, Воронежский политехн. ин-т, 1978, 156 с.
 445. Robredo J., Calvo M. L., Dusollier G. Contribution a l'etude du mecanisme de formation des empreintes de microdurete dans le verre.— Verres et refract, 1970, v. 24, N 2, p. 49—62.
 446. Чистосердов В. Г., Прянишников В. П., Бобиков Б. И. Микротвердость кварцевого стекла различной плотности и кварца в зависимости от их структурной плотности.— В кн.: Тепловые и механические свойства и строение неорганических стекол. Тезисы докл. симпози. М., 1967, с. 37—38.
 447. Байкова Л. Г., Пух В. П., Талалакин С. П. Деформируемость и разрушение стекла при микровдавливании.— В кн.: Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974, с. 222—225.
 448. Bridgman P. W., Simon I. Effects of very high pressures on glass.— J. Appl. Phys., 1953, v. 24, p. 405—413.
 449. Шишкин Н. И. Стеклование жидкостей и полимеров под давлением. V. Образование уплотненных стекол.— Физика твердого тела, 1960, т. 2, с. 350—357.
 450. Anderson O. L. Effect of pressure on glass structure.— J. Appl. Phys., 1956, v. 27, p. 943—949.
 451. Cohen H. M., Ray R. Densification of glass at very high pressure.— Phys. Chem. Glasses, 1965, v. 6, N 5, p. 149—161.
 452. Mackenzie J. D. High-pressure effects on oxide glasses. II. Subsequent heat treatment.— J. Amer. Ceram. Soc., 1963, v. 46, p. 470—476.
 453. Christiansen E. B., Kistler S. S., Gogarty W. B. Irreversible compressibility of silica glass as a means of determining the distribution of force in high-pressure cells.— J. Amer. Ceram. Soc., 1962, v. 45, N 3, p. 172—177.
 454. Ernsberger F. M. Role of densification in deformation of glasses under point loading.— J. Amer. Ceram. Soc., 1968, v. 51, N 10, p. 545—552.
 455. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. О природе больших деформаций высокомолекулярных веществ в стеклообразном состоянии.— Журн. техн. физики, 1954, т. 24, с. 267—279.
 456. Goldstein M. The rheology of inorganic glasses.— Translation of the Society of Rheology, 1968, v. 12, p. 69—84.
 457. Герузин Я. Е., Шпунт А. А. Исследование процесса высокотемпературного самозалечивания макродефектов на поверхности монокристалла NaCl.— Кристаллография, 1959, т. 4, с. 579—583.
 458. Holland L. The properties of glass surfaces. London, 1964, 397 p.
 459. Беркович Е. С., Крапошина Л. Б. Новый прибор ИМАШ — глубинометр интерференционный — для испытания на микротвердость по глубине отпечатка. Примеры его применения.— В кн.: Новое в области испытаний на микротвердость. М.: Наука, 1974, с. 93—100.
 460. Шукин Е. Д., Разумовская И. В., Цоглин Л. С. Микровязкость неорганических стекол в условиях влияния окружающей среды.— Физико-химич. механика материалов, 1970, т. 6, с. 31—39.
 461. Сандитов Д. С., Иданов Е. Б. Определение эффективной вязкости стек-

- ла при 20°C методом микровдавливания.— Ультразвук и физико-химические свойства вещества. Курск, 1977, вып. 11, с. 96—101.
432. Вестбрук Дж. Температурные зависимости твердости некоторых простых стекол.— В кн.: Стекло. Сб. переводов/Под ред. П. П. Будникова. М.: ИЛ, 1963, с. 105—116.
 433. Evers M. Die Kennzeichnung der Mikroduktilität von Gläsern durch ihre innere Reibung.— *Glastechn. Ber.*, 1964, Bd 37, S. 345—348.
 434. Komine N. e. a. *Bull. Electrotechn. Labor. (Japan)*, 1963, v. 27, p. 910—927.
 435. Petzold A. Über temperaturabhängige Diskontinuitäten der Mikrohärte von Gläsern.— *Silikattechnik*, 1975, Bd 26, N 8, S. 278—280.
 436. Day D. E. The internal friction of glasses containing water.— *Wiss. Z. Friedr.-Schiller-Univ. Jena, Math.-Nat. R.*, 1974, V. 23, N 2, p. 203—205.
 437. Курицына А. Д., Меинстер П. Г. Определение твердости полимерных материалов при пониженных температурах.— *Заводская лабор.*, 1962, т. 28, № 4, с. 491—493.
 438. Кац М. С., Регель В. Р., Санфиорова Т. П., Слуцнер А. И. Кинетическая природа микротвердости полимеров.— *Механика полимеров*, 1973, т. 1, с. 22—28.
 439. Елькин А. И., Титов В. И. О природе деформации поперхностных слоев полиметилметакрилата при трении.— *Механика полимеров*, 1968, № 1, с. 90—94.
 440. Разумовская И. В., Сандитов Д. С. К зависимости микротвердости стекол от нагрузки.— *Заводская лабор.*, 1968, т. 34, № 3, с. 351—352.
 441. Бартенев Г. М., Разумовская И. В., Сандитов Д. С. О зависимости микротвердости аморфных твердых тел от температуры и длительности действия нагрузки.— *Заводская лабор.*, 1969, т. 34, № 1, с. 105—107.
 442. Крипский А. М. Определение твердости стекол микровдавливанием. Канд. дис. Минск, Белорус. политехн. ин-т, 1962. 316 с.
 443. Бокин П. Я. Поверхностная прочность оптических стекол.— *Оптико-механ. промышл.*, 1963, № 11, с. 27—33.
 444. Айнбиндер С. Б., Тюнина Э. Л. Влияние гидростатического давления на некоторые термодинамические свойства полимерных материалов.— *Механика полимеров*, 1970, № 5, с. 825—831.
 445. Prod'homme M. Some results concerning the microhardness.— *Phys. Chem. Glasses*, 1968, v. 9, N 3, p. 101—105.
 446. Сандитов Д. С. К вопросу о корреляции между некоторыми структурно-чувствительными свойствами неорганических стекол.— В кн.: Стекла и стекловидные покрытия. Рига: Зинатне, 1970, с. 82—86.
 447. Славянский В. Т., Крестникова Е. Н., Борейко В. М. Новый метод измерения вязкости стекол в интервале 10^5 — 10^{14} пуаз.— *Стекло и керамика*, 1962, № 11, с. 18—22.
 448. Немиллов С. В., Петровский Г. Т. Новый метод измерения вязкости стекол.— *Журн. прикл. химии*, 1963, т. 36, № 1, с. 222—225.
 449. Ключев В. П., Сахов В. П. Измерение вязкости стекол в области размягчения при помощи автоматического вискозиметра вдавливания.— *Стекло*, 1967, с. 106—109. (Труды ГИС, № 2).
 450. Немиллов С. В. Теоретическое и экспериментальное обоснование метода измерения вязкости стекол, основанного на вдавливании твердых инденторов в пластину.— *Физ. и хим. стекла*, 1977, т. 3, № 2, с. 148—157.
 451. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. К вопросу о «пластичности» и прочности стекла.— *Докл. АН СССР*, 1973, т. 209, № 6, с. 1322—1325.
 452. Ernsberger F. M. Tensile and compressive strength of pristine glasses by an oblate bubble technique.— *Phys. Chem. Glasses*, 1969, v. 10, p. 240—245.
 453. Шишкин Н. И. Кинетическая природа прочности полимеров.— *Докл. АН СССР*, 1977, т. 233, № 1, с. 89—92.

Приложение

Таблица перехода от международной системы единиц к внесистемным для важнейших физических величин, используемых в монографии

Величина	Международная система единиц (Си)	Переводные множители для внесистемных единиц
Длина	метр (м)	$1 \text{ мм} = 10^{-3} \text{ м};$ $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$
Сила	ньютон (Н)	$1 \text{ дина (дин)} = 10^{-5} \text{ Н};$ $1 \text{ кгс} = 9,8066 \text{ Н}$
Давление, модуль упругости	паскаль, (Па), $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$	$1 \text{ кгс/мм}^2 = 9,8066 \cdot 10^6 \text{ Па};$ $1 \text{ атм. техн.} = 1 \text{ кгс/см}^2 = 9,8066 \cdot 10^4 \text{ Па}$
Энергия, работа, теплота	джоуль (Дж)	$1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж};$ $1 \text{ кал} = 4,187 \text{ Дж};$ $1 \text{ электронвольт (эв)} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
Энергия активации	джоуль на моль химических единиц (Дж/моль)	$1 \text{ ккал/моль} = 10^3 \text{ кал/моль} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$

Число Авогадро $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Универсальная газовая постоянная $R = 1,9865 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)} = 8,31467 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}$.

Предисловие	3
Глава 1. Классификация неупорядоченных структур	6
1.1. Определения и понятия	—
1.2. Жидкое состояние	—
1.3. Стеклообразное состояние и особенности строения неорганических стекол	10
1.4. Некристаллические полимеры и их физические состояния	14
Глава 2. О термодинамических и молекулярных теориях твердых тел и жидкостей	18
2.1. Фононы и их тепловое давление	—
2.2. Уравнение состояния твердых тел	22
2.3. Теория свободного объема жидкостей	24
2.4. Дырочная теория жидкостей	29
2.5. О применении теории свободного объема к неорганическим стеклам	34
2.6. Упаковка частиц и свободный объем в некристаллических полимерах и неорганических стеклах	38
2.7. Внутреннее давление неорганических стекол	44
2.8. Поверхностное натяжение, модуль упругости и микротвердость щелочно-силикатных стекол	50
Глава 3. Молекулярно-кинетические теории вязкого течения стеклообразующих жидкостей	55
3.1. Определения и общие понятия	—
3.2. Некоторые закономерности вязкого течения полимеров	56
3.3. Активационные теории вязкого течения жидкостей	58
3.4. О молекулярных теориях вязкого течения простых жидкостей	69
3.5. Молекулярные теории вязкого течения, основанные на концепции свободного объема	70
3.6. Уравнение Вильямса — Ландела — Ферри и его применение к аморфным полимерам и неорганическим стеклам	80
3.7. Температурная зависимость флуктуационного свободного объема и вязкости стеклообразующих расплавов	88
3.8. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей	95
3.9. Диффузионная теория вязкости стекол	102
3.10. Дырочно-активационная теория вязкого течения стекол. Природа флуктуационных микропустот	105
3.11. Объем микропустот и активационный объем вязкого течения силикатных стекол	112

3.12. Флуктуация плотности и вязкость стеклообразующих расплавов	116
3.13. Вязкое течение стекол с замороженной структурой	119
Глава 4. Молекулярно-кинетические процессы в области структурного стеклования	122
4.1. Классификация процессов стеклования	—
4.2. Изменение физических свойств при структурном стекловании	123
4.3. Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения стеклообразующих расплавов	125
4.4. Сравнение процессов стеклования и кристаллизации. Эмпирические правила Каудмана — Бимена и Симха — Бойера	127
4.5. Природа внутренних изменений неорганических стекол и полимеров при структурном стекловании	132
4.6. Релаксационная теория стеклования	137
4.7. Термодинамическая теория стеклования	140
4.8. Применение теории свободного объема к процессу стеклования	145
4.9. Замороженный свободный объем и коэффициент Пуассона неорганических стекол и полимеров	148
4.10. Взаимосвязь между термодинамической теорией стеклования и теорией свободного объема	156
4.11. Уравнение Вильямса — Ландела — Ферри и релаксационная теория стеклования	159
4.12. Стеклование и межмолекулярное взаимодействие. Связь температуры стеклования с микротвердостью и модулем упругости	162
4.13. Температура стеклования и коэффициент теплового расширения органических и неорганических стекол	165
Глава 5. Вязкоупругость и релаксационная спектроскопия полимеров и стекол	170
5.1. Некоторые сведения из теории линейной вязкоупругости	—
5.2. Релаксационная спектроскопия полимеров	173
5.3. Дискретный спектр времен релаксации силикатных стекол в области высоких температур (200—700°C)	175
5.4. Непрерывные спектры времен релаксации силикатного стекла	188
5.5. Релаксация напряжений и вязкость силикатных стекол	193
5.6. О механизмах внутреннего трения в неорганических стеклах	198
5.7. Ионные взаимодействия между участками сетки и релаксационные переходы в щелочно-силикатных стеклах	206
Глава 6. Деформация неорганических стекол при микровдавливании и под высоким давлением	209
6.1. Эффект «пластичности» неорганических стекол при высоких давлениях	—
6.2. Кинетика восстановления микроотпечатков на силикатных стеклах при нагревании	214
6.3. Применение метода релаксационной спектроскопии к процессу образования микроотпечатка на неорганических стеклах	218

6.4. Микротвердость стекол в связи с кинетикой процесса микровдавливания	220
6.5. Приближенная молекулярная теория процессов микровдавливания и уплотнения неорганических стекол при высоких давлениях	225
6.6. Сравнение процессов микровдавливании и размягчения неорганических и органических стекол	228
6.7. Микротвердость и вязкость неорганических стекол	230
6.8. Предельная прочность и микротвердость силикатных стекол	233
Литература	236
Приложение	256

*Дамба Сангадиевич Сандитов,
Георгий Михайлович Бартенев*

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР**
(молекулярно-кинетические
и термодинамические процессы
в неорганических стеклах и полимерах)

Ответственный редактор
Дугар Бодиевич Чимигдоржиев

Утверждено к печати Бурятским институтом естественных наук
БФ СО АН СССР

Редактор издательства *Л. Н. Спиридонова*
Художественный редактор *Т. Ф. Каминина*
Художник *В. И. Шумаков*
Технический редактор *Н. М. Остроумова*
Корректоры *Е. Н. Зимина, Р. К. Чернова*

ИБ № 23053

Сдано в набор 17.12.81. Подписано в печать 4.10.82. МН 05892. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16. Усл. кр.-отт. 16,4. Уч.-изд.
л. 19,5. Тираж 1900 экз. Заказ 831. Цена 3 р. 20 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

3-204



NATIONAL BOOK TRUST, INDIA
CHANDNI CHOWK, DELHI