

СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО

*Д. С. Сандитов**

*Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, Россия*

*Бурятский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
670047, Улан-Удэ, Россия*

Поступила в редакцию 2 сентября 2009 г.

Предлагается новый подход к интерпретации дырочно-активационной модели вязкого течения стеклообразующих жидкостей. На основе этой модели развито представление об экспоненциальной температурной зависимости свободной энергии активации текучести в области перехода жидкость–стекло, что находится в согласии с экспериментальными данными. «Образование флуктуационной дырки» в тугоплавких стеклообразующих расплавах рассматривается как процесс мелкомасштабной низкоактивационной локальной деформации структурной сетки — квазирешетки, необходимой для реализации переключения валентной связи — основного элементарного акта вязкого течения стекол и их расплавов. В этом смысле дыркообразование носит условный характер. Резкое повышение свободной энергии активации в области перехода жидкость–стекло объясняется структурным изменением, которое сводится к локальной предельной упругой деформации сетки, обусловленной, в свою очередь, возбуждением (критическим смещением) мостикового атома типа атома кислорода в мостике Si–O–Si. При повышенных температурах, как правило, всегда имеется необходимое количество возбужденных мостиковых атомов (локально деформированных участков сетки) и свободная энергия активации вязкого течения практически не зависит от температуры. Дырочно-активационная модель тесно связана с рядом известных моделей текучести стеклообразующих жидкостей (Аврамова – Милчева, Немилова, Ожована и др.).

1. ВВЕДЕНИЕ

Вязкость является принципиально важным свойством, определяющим специфику стеклообразного состояния вещества. Стеклообразующие жидкости отличаются высокой вязкостью, которая снижает скорость кристаллизации. Представление о стекле как о сложном расплаве высокой вязкости было сформулировано еще Д. И. Менделеевым. Однако при этом до сих пор нет общепризнанного объяснения как причины резкого повышения вязкости в области стеклования жидкостей, так и природы самого перехода жидкость–стекло [1–24].

Атомный механизм вязкого течения неорганических стекол и их расплавов описан в работах [1–15]. Дырочная теория жидкостей в ее простейшей форме [23] не применима к текучести тугоплавких стек-

лообразующих расплавов вследствие высокого значения у них энергии валентных связей [8].

Мюллером [8] впервые развито представление о том, что механизм вязкого течения стекол и их расплавов заключается в активационном переключении валентных связей между атомами. Эта идея получила дальнейшее развитие в валентно-конфигурационной теории Немилова [1, 11, 12].

Смит, Финлейсон и Ремде [14] предложили модель вязкого течения силикатных стекол, в которой предусматривается возможность разрыва связи Si–O и переключения связей Si–O на ненасыщенные ионы кремния и кислорода. Если мостиковый ион кислорода в мостике Si–O–Si в результате поперечных тепловых колебаний окажется достаточно близко к ненасыщенному иону кремния, то может произойти переключение валентной связи (см. рисунок в работе [14]). На рис. 1 приводится схема механизма переключения мостиковой связи Si–O–Si в силикатных стеклах по Немилову [12].

*E-mail: Sanditov@bsu.ru

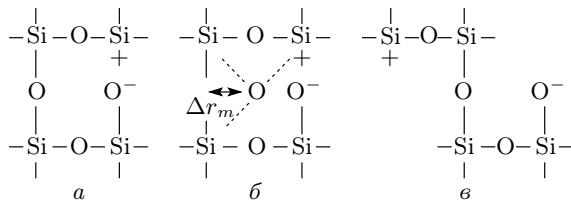


Рис. 1. Схема переключения мостиковых связей Si-O-Si в силикатных стеклах [12]

Из известных соотношений для коэффициента вязкого течения жидкостей наибольшее распространение получило уравнение Эйринга [1, 24]

$$\eta = \frac{Nh}{V_\eta} \exp\left(\frac{F_\eta}{RT}\right), \quad (1)$$

где F_η — свободная энергия активации процесса вязкого течения, равная изменению свободной энергии системы при изотермическом переходе из равновесного в активированное состояние, V_η — активационный объем вязкого течения, h — постоянная Планка, N — число кинетических единиц (атомов, молекул), R — газовая постоянная, T — температура.

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

В валентно-конфигурационной теории [1, 11, 12] свободной энергии F_η активации текучести в области размягчения стекла придается смысл флуктуационного изменения упругой энергии, при котором упругий элемент структуры превращается в вязкий элемент. Активационный объем V_η вязкого течения соответствует масштабу элементарного активационного смещения мостикового атома при переключении соседних мостиковых связей в направлении сдвигающего напряжения (см. рис. 1),

$$V_\eta = F_\eta/G, \quad (2)$$

где G — мгновенный модуль сдвига (при комнатной температуре), а выражение для свободной энергии F_η в области стеклования имеет вид

$$F_\eta = 2.3RT_g(\lg \eta_g - \lg \eta_0), \quad (3)$$

η_g — значение η при температуре стеклования T_g , η_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении вязкости (1),

$$\eta_0 = Nh/V_\eta, \quad (4)$$

который определяется экстраполяцией кривой $\lg \eta - 1/T$ к высоким температурам $1/T \rightarrow 0$.

В данной теории величина F_η представляется в виде суммы потенциала переключения мостиковых связей, F_η^0 , и потенциала конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей, $F_{\eta k}(T)$ [11]:

$$F_\eta = F_\eta^0 + F_{\eta k}(T). \quad (5)$$

При этом явный вид функции $F_{\eta k}(T)$ не раскрывается. Идея разделения свободной энергии активации текучести на две составляющие — энергию переключения связи и энергию, необходимую для изменения взаимных ориентаций групп атомов, — была высказана ранее в работах [25, 26]. Недавно подобный подход к энергии активации вязкого течения в более совершенном виде успешно использован в модели Ожована [2, 5].

Настоящая работа посвящена анализу природы температурной зависимости вязкости стеклообразующих расплавов в области перехода жидкость–стекло на основе сравнения уравнения Эйринга с эмпирическими соотношениями с привлечением дырочно-активационной [10, 22, 27] и валентно-конфигурационной [1, 11] теорий вязкого течения жидкостей. При этом используется новый подход к понятию о флуктуационной дырке [20, 21] (при сохранении формализма дырочно-активационной модели [22, 23]).

2. ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ

Неоднократно предпринимались попытки установить, какое из существующих соотношений лучше всего описывает температурную зависимость вязкости. Меерлендер [28] в результате сравнения эмпирических уравнений вязкости с опытными данными для стеклообразующих расплавов и других жидкостей пришел к выводу, что уравнение Енकेля [29] в виде

$$\eta = A \exp\left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp\left(\frac{D}{T}\right)\right] \quad (6)$$

лучше описывает экспериментальные данные в широком интервале температур, чем другие выражения.

При сравнительно низких температурах, вблизи области стеклования, часто используются соотношения Уотертона [30]

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{a}{T} \exp\left(\frac{b}{T}\right)\right], \quad (7)$$

Фогеля–Фулчера–Таммана [31–33]

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (8)$$

и Вильямса–Ландела–Ферри [34]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (9)$$

где $a_T = \eta(T)/\eta(T_g)$ — относительная вязкость. «Двойная экспонента» типа формулы Уотертона (7) предлагалась Бредбури [35], Шишкиным [36], она подробно исследована Поспеловым [37], и показана ее оправданность в области стеклования.

При относительно низких температурах (в области стеклования), когда в квадратных скобках в выражении (6) можно пренебречь первым слагаемым в сравнении с экспонентой, уравнение Енकेля (6) переходит в соотношение Уотертона (7). Следовательно, уравнение Енकेля (6) оказывается обобщенным вариантом соотношения Уотертона (7). В свою очередь, из формулы типа Уотертона–Шишкина (7) выводится уравнение Вильямса–Ландела–Ферри (9), которое эквивалентно соотношению Фогеля–Фулчера–Таммана (8) [22, с. 91].

В самом деле, для логарифма относительной вязкости из уравнения Уотертона (7) следует выражение

$$\ln a_T = \frac{a}{T_g} \exp\left(\frac{b}{T_g}\right) \times \left[\frac{T_g}{T} \exp\left(-b \frac{T - T_g}{TT_g}\right) - 1\right]. \quad (10)$$

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

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

то равенство (10) переходит в уравнение Вильямса–Ландела–Ферри (9):

$$\ln a_T \approx \left[-\frac{2a}{T_g} \exp\left(\frac{b}{T_g}\right)\right] \frac{T - T_g}{T - T_g + 2T_g^2/b}.$$

Легко видеть, что из уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана выводится формула Вильямса–Ландела–Ферри и их параметры связаны следующими соотношениями [22]:

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

Таким образом, приходим к выводу, что выражение Енकेля (6) является наиболее предпочтительным обобщенным вариантом основных эмпирических уравнений вязкости стеклообразующих жидкостей. Поэтому представляет интерес выяснение его природы.

3. СРАВНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ЭЙРИНГА И ЕНКЕЛЯ

Активационный объем текучести V_η , рассчитанный по формуле Немилова (2), оказывается равным объему мостиковых атомов ($-O-$, $-S-$, $-Se-$, $-F-$), ответственных за вязкое течение. Кроме того, Немиловым [1, 11] установлено, что независимо от выбранной модели предэкспоненциальный множитель в различных уравнениях вязкого течения определяется молекулярным или атомным объемом кинетических единиц, участвующих в вязком течении, а наиболее общим выражением для предэкспоненциального множителя η_0 является соотношение Эйринга (4). Поэтому естественно принять, что параметр A в соотношении Енकेля (6) совпадает с предэкспонентой в уравнении Эйринга,

$$A = \frac{Nh}{V_\eta}. \quad (11)$$

Сравнение уравнений (1) и (6) при условии (11) приводит к следующей температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения:

$$F_\eta = RB + RC \exp\left(\frac{D}{T}\right). \quad (12)$$

Можно убедиться, что соотношение (12) находится в согласии с экспериментальными данными для $F_\eta(T)$, полученными с помощью уравнения Эйринга (1) из опытных значений вязкости $\eta(T)$,

$$F_\eta = 2.3RT(\lg \eta - \lg \eta_0). \quad (13)$$

С целью получения надежных значений η_0 при экстраполяции кривой $\lg \eta - 1/T$ к $1/T \rightarrow 0$ в нашей работе использован известный математический метод экстраполяции с помощью полинома Лагранжа (см. ниже разд. 5).

Как видно из рис. 2, свободная энергия активации текучести F_η при повышенных температурах фактически постоянна, а при понижении температуры в области стеклования резко возрастает. Путем соответствующего подбора значений параметров B , C и D с помощью соотношения (12) можно

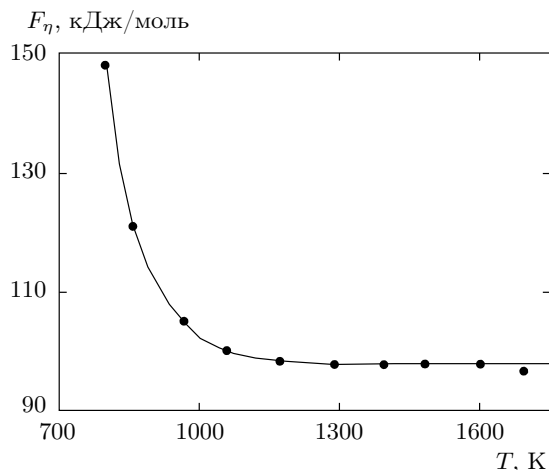


Рис. 2. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения расплава силикатного стекла, определенная по формуле (13) из экспериментальных данных для вязкости [8]. Содержание SiO₂ 50 мол. % (образец № 6 в работе [8])

успешно описать кривую $F_\eta(T)$ на рис. 2 (см. ниже разд. 5) [38].

Естественно полагать, что в формуле для свободной энергии активации вязкого течения (12) второе слагаемое, которое экспоненциально зависит от температуры, отражает структурные изменения стеклообразующего расплава в процессе вязкого течения. Показатель экспоненты D , умноженный на газовую постоянную R , можно рассматривать как потенциал некоторого элементарного акта изменения структуры: $\varepsilon_k = RD$. Низкое значение ε_k , например для щелочносиликатного стекла ($D = 2500$ К [28])

$$\varepsilon_k = RD \approx 21 \text{ кДж/моль}, \quad (14)$$

по-видимому, указывает на тот факт, что элементарный акт изменения структуры при вязком течении стекол относится к низкоэнергетическим процессам.

При повышенных температурах, $RT \gg \varepsilon_k$, указанное экспоненциальное слагаемое в формуле (12) обращается в нуль и свободная энергия активации вязкого течения определяется первым слагаемым, которое практически не зависит от температуры (см. рис. 2),

$$F_\eta(T \rightarrow \infty) = F_\eta^0 \approx \text{const} = RB.$$

Следовательно, величина RB представляет собой предельное значение F_η при $T \rightarrow \infty$. Оценка F_η^0 по этой формуле для щелочносиликатного стекла ($B = 13226$ К [28]),

$$F_\eta^0 = RB = 110 \text{ кДж/моль},$$

согласуется с предельными значениями свободной энергии активации вязкого течения силикатных стекол при повышенных температурах (см. рис. 2): $F_\eta^0 = 90\text{--}125$ кДж/моль [8].

Постоянство $F_\eta = F_\eta^0 \approx \text{const}$ означает, что при высоких температурах ($T \gg D$) стеклообразующий расплав ведет себя как простая жидкость типа расплавов металлов с постоянной свободной энергией активации. Следовательно, наличие второго слагаемого в формуле (12) для зависимости $F_\eta(T)$ характерно для стеклообразующих жидкостей.

На основе сравнения соотношения (5) валентно-конфигурационной теории с зависимостью (12) можно полагать, что потенциал $F_{\eta k}$ локального конфигурационного изменения структуры с большой вероятностью экспоненциально зависит от температуры,

$$F_{\eta k} = RC \exp\left(\frac{D}{T}\right), \quad (15)$$

а потенциал F_η^0 переключения мостиковых связей соответствует пределу свободной энергии активации $F_\eta^0 = RB$ при $T \rightarrow \infty$.

С этих позиций низкое значение $\varepsilon_k = RD$ (14) в соотношении (15) свидетельствует о том, что элементарный акт конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения валентных связей является низкоактивационным процессом.

4. ДЫРОЧНО-АКТИВАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ И УРАВНЕНИЕ ЕНКЕЛЯ

Обращает внимание тот факт, что потенциал элементарного акта изменения структуры в процессе вязкого течения щелочносиликатного стекла, $\varepsilon_k = RD$ (14), по величине совпадает с энергией ε_h образования флуктуационной дырки в силикатных стеклах, определенной по формуле дырочной модели жидкостей и стекол [22],

$$\varepsilon_h = RT_g \ln(1/f_g) \approx 20\text{--}23 \text{ кДж/моль}, \quad (16)$$

где f_g — доля флуктуационного свободного объема, замороженная при T_g .

Это наводит на мысль о том, что хотя «дыркообразование с обрывами валентных связей не может служить механизмом процесса текучести» тугоплавких стеклообразующих расплавов [8], процессы образования и исчезновения флуктуационных дырок могут играть важную роль в локальных низкоэнергетических изменениях структуры, подготавливаю-

щих необходимое условие для переключения (или разрыва) межатомных связей.

По Мюллеру [15] переключению валентных связей предшествует низкоактивационное растяжение структурной сетки, которое тесно связано с возбуждением колебаний валентных связей. После достижения некоторого критического растяжения сетки наступает взаимодействие вращательно-колебательно возбужденных валентных связей. Средняя энергия возбуждения валентных колебаний в силикатных стеклах составляет $\varepsilon_V \approx 20$ кДж/моль (5 ккал/моль) [8], что совпадает с энергией ε_h образования флуктуационной дырки. По-видимому, дыркообразование соответствует процессу возбуждения валентных колебаний, которые приводят к критической локальной деформации структурной сетки.

Ранее нами была предложена интерпретация понятия о флуктуационных дырках в жидкостях и стеклах, согласно которой образование флуктуационной дырки соответствует локальной предельной деформации межатомной связи, обусловленной критическим смещением (возбуждением) мостикового атома [20, 21]. Они не имеют никакого отношения к геометрическим микропустотам между атомами и молекулами, а характеризуют динамику локальных структурных изменений в аморфных средах.

В терминах формализма дырочно-активационной модели [10, 22, 27] ниже рассматривается обоснование уравнения Енкеля (6). При этом под понятием «образование дырки» подразумевается указанный выше его физический смысл [21]. С учетом данного замечания проводится обсуждение полученных результатов (см. ниже разд. 7).

Френкелем [39], Маседо и Литовицем [40] развито представление о том, что вероятность W перехода кинетической единицы из одного положения в другое (молекулярная подвижность в жидкостях) определяется двумя независимыми факторами: вероятностью W_1 образования дырки у данной частицы и вероятностью W_2 того, что частица имеет энергию U_∞ , необходимую для перескока в соседнюю дырку,

$$W = W_1 W_2. \quad (17)$$

При высоких температурах, как правило, в жидкостях всегда имеется достаточное количество дырок ($W_1 \approx 1$), так что молекулярная подвижность определяется, главным образом, вероятностью перескока частицы в «готовую микропустоту»:

$$W_2 = \exp\left(-\frac{U_\infty}{kT}\right). \quad (18)$$

С понижением температуры уменьшается количество дырок, структура жидкости уплотняется и в подвижности молекул существенную роль начинает играть дефицит дырок — вероятность образования дырки (локального разрыхления структуры), которая по Коену и Тернбулу [41] выражается следующим соотношением:

$$W_1 = \exp\left(-\gamma \frac{v_0}{v_f}\right), \quad (19)$$

где v_0 — минимальный объем дырки, куда может перескочить молекула, $v_f = V_f/N$ — средний флуктуационный свободный объем, приходящийся на одну частицу, γ — фактор перекрывания микропустот ($0.5 \leq \gamma \leq 1$).

Под вероятностью W_1 образования дырки, по нашему мнению, следует понимать в более широком смысле вероятность локального изменения структуры, которое, в свою очередь, определяется процессом возбуждения мостикового атома (см. ниже разд. 7). Однако здесь сохраняем термины и формализм дырочно-активационной модели [22, 27]. В равенстве (19) раскроем явный вид температурной зависимости флуктуационного свободного объема, $v_f(T)$. С этой целью рассмотрим зависимость концентрации дырок N_h/N от температуры.

Будем полагать, что общее число узлов в решетке как занятых, так и вакантных равно $N + N_h$. Конфигурационная энтропия перемешивания дырок по возможным для них узлам определяется выражением [22, 23]

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

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

$$\begin{aligned} \Phi &= N_h \varepsilon - TS, \\ \varepsilon &= \varepsilon_h - Ts + v_h p, \end{aligned} \quad (20)$$

где ε , ε_h , s , v_h — изменения термодинамического потенциала, энергии, энтропии и объема жидкости, обусловленные изменениями в структуре и динамике молекулярного движения в жидкости в целом, вызванными образованием дырки. Здесь s учитывает все прочие изменения энтропии жидкости, которые не входят в конфигурационную энтропию, отражающую лишь различные возможности размещения дырок.

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

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial N_h} dN_h = 0$$

с учетом приведенных выше соотношений можно прийти к следующей температурной зависимости концентрации дырок:

$$\frac{N_h}{N} = \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} - 1}. \quad (21)$$

В данной модели важную роль играет флуктуационный свободный объем $V_f = v_h N_h$, доля которого определяется главным образом концентрацией дырок N_h/N :

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{v_h}{v} \frac{N_h}{N}, \quad (22)$$

$$f = \frac{v_h}{v} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right) - 1 \right]^{-1},$$

где $v = V/N$ — объем, приходящийся на кинетическую единицу. Ради упрощения при переходе к равенству (22) термодинамический потенциал ε процесса образования дырки в выражении (21) заменили энергией ε_h образования дырки, ибо при атмосферном давлении $p = \text{const} \approx 1$ атм в формуле (20) можно принять $\varepsilon_h \gg v_h P$ [22] и, кроме того, считать, что степень неупорядоченности структуры жидкости при образовании дырки существенно не меняется: $s \approx 0$.

В формуле (19) показатель экспоненты связан с долей f флуктуационного свободного объема:

$$\gamma \frac{v_0}{v_f} = \gamma \frac{v_0/v}{v_f/v} = \gamma \frac{v_0}{v} \frac{1}{f},$$

откуда с учетом выражения (22) температурная зависимость W_1 (19) выражается «двойной» экспонентой:

$$W_1 = \exp \left\{ -\gamma \frac{v_0}{v_h} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (23)$$

Используя известную связь между η и W [39, 40],

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

из соотношений (17), (18) и (23) приходим к следующему уравнению для вязкости:

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{U_\infty}{kT} + \gamma \frac{v_0}{v_h} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right) - 1 \right] \right\}, \quad (24)$$

где коэффициент пропорциональности η_0 будем полагать равным предэкспоненте в уравнении Эйринга (4): $\eta_0 = Nh/V_\eta$.

Выражение (24) фактически совпадает с эмпирическим уравнением Енкеля (6), и постоянные этого уравнения оказываются связанными с параметрами

дырочно-активационной модели вязкого течения в виде

$$B = U_\infty/R, \quad D = \varepsilon_h/R, \quad (25)$$

$$C = (\gamma v_0/v_h) T, \quad (26)$$

$$A = Nh/V_\eta. \quad (27)$$

Здесь постоянная Больцмана k заменена на газовую постоянную R , тем самым величины U_∞ и ε_h отнесены к одному молю.

Важно отметить, что, как и следовало ожидать, параметр RD в уравнении Енкеля имеет смысл энергии ε_h (25) образования флуктуационной дырки. Величина $\varepsilon_h = RD$, рассчитанная по формуле (25) из данных для постоянной D в уравнении Енкеля, находится в согласии с результатом расчета ε_h по отношению дырочной модели (см. выражения (14) и (16)).

Таким образом, два независимых способа расчета ε_h приводят к одинаковым результатам, что, в свою очередь, служит одним из аргументов в пользу совпадения уравнения вязкости дырочно-активационной модели (24) и уравнения Енкеля (6).

5. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕКУЧЕСТИ

Из сравнения полученного выражения (24) с уравнением Эйринга (1) приходим к следующей температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения:

$$F_\eta = U_\infty + \gamma \frac{v_0}{v_h} kT \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right) - 1 \right], \quad (28)$$

которая фактически совпадает с эмпирической зависимостью (12).

При $T \rightarrow \infty$ второе слагаемое в этом равенстве обращается в нуль, откуда следует, что величина U_∞ имеет смысл свободной энергии активации при $T \rightarrow \infty$:

$$U_\infty = F_\eta(T \rightarrow \infty) = F_\eta^0.$$

Как отмечалось выше, оценка $U_\infty = RB$ по формуле (25) из данных для постоянной уравнения Енкеля для щелочносиликатного стекла согласуется с предельными значениями свободной энергии активации силикатных стекол при повышенных температурах, F_η^0 [8].

Величина $F_\eta(T)$ может быть представлена в виде суммы двух слагаемых:

$$F_\eta = U_\infty + U_s(T), \quad (29)$$

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

| R_2O , PbO , мол. % | T_g , К | ε_h , $\frac{\kappa ДЖ}{\text{МОЛЬ}}$ | U_∞ , $\frac{\kappa ДЖ}{\text{МОЛЬ}}$ | $F_\eta(T_g)$, $\frac{\kappa ДЖ}{\text{МОЛЬ}}$ | $-\lg \eta_0$ [П] | f_g | v_h/v | ε_h , $\frac{\kappa ДЖ}{\text{МОЛЬ}}$ (16) |
|-------------------------------|----------------|--|---|--|-------------------|-------|---------|--|
| Li_2O | Li_2O-SiO_2 | | | | | | | |
| 10 | 814 | 21.8 | 135 | 245 | 2.55 | 0.028 | — | 24.2 |
| 14 | 788 | 21.0 | 130 | 237 | 2.57 | 0.028 | — | 23.4 |
| 25 | 738 | 20.8 | 100 | 219 | 2.41 | 0.028 | 0.72 | 22.0 |
| 30 | 721 | 20.7 | 87 | 212 | 2.25 | 0.028 | 0.60 | 21.4 |
| 33.3 | 708 | 20.8 | 78 | 208 | 2.23 | 0.028 | 0.64 | 21.1 |
| Na_2O | Na_2O-SiO_2 | | | | | | | |
| 15 | 783 | 21.5 | 124 | 235 | 2.53 | 0.028 | 0.55 | 23.3 |
| 20 | 759 | 21.1 | 109 | 225 | 2.35 | 0.028 | 0.58 | 22.6 |
| 25 | 739 | 21.0 | 100 | 219 | 2.36 | 0.028 | — | 23.0 |
| 30 | 721 | 20.8 | 91 | 214 | 2.36 | 0.028 | 0.46 | 21.5 |
| 33 | 712 | 20.5 | 84 | 209 | 2.26 | 0.028 | 0.51 | 21.2 |
| K_2O | K_2O-SiO_2 | | | | | | | |
| 13 | 795 | 21.5 | 127 | 235 | 2.33 | 0.028 | 0.57 | 23.7 |
| 15 | 793 | 21.0 | 125 | 232 | 2.31 | 0.028 | 0.59 | 23.6 |
| 20 | 759 | 21.2 | 105 | 222 | 2.14 | 0.025 | 0.54 | 23.3 |
| 25 | 739 | 21.0 | 97 | 217 | 2.22 | 0.025 | 0.47 | 22.7 |
| PbO | $PbO-SiO_2$ | | | | | | | |
| 25 | 785 | 22.7 | 110 | 245 | 3.15 | 0.027 | 0.58 | 23.6 |
| 30 | 761 | 23.0 | 87 | 234 | 2.95 | 0.027 | 0.76 | 22.9 |
| 45 | 696 | 21.0 | 68 | 218 | 3.34 | 0.027 | 0.65 | 20.9 |
| 50 | 674 | 21.0 | 53 | 212 | 3.33 | 0.027 | 0.56 | 20.2 |
| 55 | 654 | 20.5 | 51 | 213 | 3.91 | 0.026 | 0.62 | 19.9 |
| Na_2O | Na_2O-GeO_2 | | | | | | | |
| 5 | 847 | 24.5 | 120 | 284 | 4.36 | 0.025 | 0.69 | 26.0 |
| 15 | 801 | 24.5 | 90 | 259 | 3.81 | 0.026 | 0.59 | 24.3 |
| 20 | 773 | 23.7 | 69 | 241 | 3.21 | 0.027 | 0.55 | 23.2 |
| 25 | 749 | 23.0 | 62 | 232 | 3.10 | 0.027 | 0.54 | 22.5 |
| 30 | 727 | 22.8 | 51 | 225 | 3.12 | 0.027 | 0.52 | 21.9 |
| Na_2O | $Na_2O-B_2O_3$ | | | | | | | |
| 10 | 618 | 19.0 | 56 | 194 | 3.45 | 0.026 | 0.83 | 18.8 |
| 15 | 680 | 21.2 | 57 | 221 | 3.93 | 0.026 | 0.82 | 20.7 |
| 20 | 727 | 23.2 | 40 | 229 | 3.41 | 0.026 | 0.81 | 22.1 |
| 25 | 735 | 24.1 | 26 | 237 | 3.77 | 0.026 | 0.82 | 22.3 |
| 30 | 748 | 25.0 | 15 | 250 | 4.45 | 0.025 | 0.86 | 23.0 |

Примечание: в табл. 1–6 и на рис. 3 использованы данные справочников [55, 56].

где U_∞ будем называть потенциалом перескока частицы в дырку, а $U_s(T)$ — потенциалом локального изменения структуры, который является функцией температуры:

$$U_s(T) = \gamma \frac{v_0}{v_h} kT \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (30)$$

Объемы v_0 и v_h по величине и смыслу близки: $v_0/v_h \approx 1$ (v_0 — объем дырки, куда может перескочить частица, а v_h — изменение объема аморфной среды, вызванное образованием дырки (см. (20))). Среднее значение коэффициента перекрытия дырок можно принять равным $\gamma \approx 0.7$ ($0.5 \leq \gamma \leq 1$). Тогда в соотношении (28)

$$\gamma v_0/v_h \approx 0.7. \quad (31)$$

В таком приближении полуэмпирическая формула (28) для свободной энергии активации вязкого течения содержит два подгоночных параметра, ε_h и U_∞ :

$$F_\eta \approx U_\infty + 0.7kT \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (32)$$

На рис. 3 приводится зависимость $F_\eta(T)$ для ряда расплавов стекол. Точки представляют собой экспериментальные значения $F_\eta(T)$, полученные из данных для вязкости по формуле (13), а сплошные линии отражают результаты расчета $F_\eta(T)$ по формуле (32) при соответствующих значениях ε_h и U_∞ , которые подобраны так, чтобы расчетная кривая легла на экспериментальные точки (табл. 1).

Примечательно то, что подобранные при таком условии значения ε_h согласуются с результатами вычисления ε_h по независимой формуле (16). В табл. 1 в последнем столбце приводятся значения ε_h , полученные с помощью соотношения (16), а в третьем столбце — подобранные величины ε_h . Как видно, наблюдается удовлетворительное согласие между ними.

Варьирование коэффициента $\gamma v_0/v_h$ в равенстве (28) в пределах от 0.5 до 1.0 вместо постоянного значения 0.7 существенно не меняет полученные результаты (табл. 2).

Таким образом, температурная зависимость (28) свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов, основанная на дырочно-активационной модели, соответствует экспериментально наблюдаемой закономерности. В области стеклования она находится в согласии с моделью Аврамова–Милчева [2, 3], а также с подходом Ожована [2, 5].

Таблица 2. О влиянии изменения коэффициента $\gamma v_0/v_h$ на результаты расчета для стекла $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (15 мол. % Na_2O)

| $\gamma \frac{v_0}{v_h}$ | $\frac{\varepsilon_h, \text{кДж}}{\text{моль}}$ | $\frac{U_\infty, \text{кДж}}{\text{моль}}$ | $\frac{F_\eta(T_g), \text{кДж}}{\text{моль}}$ | $-\lg \eta_0$ [П] |
|--------------------------|---|--|---|-------------------|
| 1.0 | 20 | 118 | 235 | 2.533 |
| 0.7 | 22 | 124 | 235 | 2.533 |
| 0.6 | 22 | 129 | 235 | 2.533 |
| 0.5 | 23 | 132 | 235 | 2.533 |

6. ДЫРОЧНО-АКТИВАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ И ВАЛЕНТНО-КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

Естественно ожидать определенную взаимосвязь между параметрами указанных выше теорий, в частности, между объемом дырки v_h и активационным объемом V_η вязкого течения, который в валентно-конфигурационной теории определяется по формуле Немилова (2), а величина v_h — по соотношению [22, 42]

$$v_h = \frac{3(1 - 2\mu)RT_g}{f_g E} = \frac{RT_g}{f_g B_T}, \quad (33)$$

где μ — коэффициент Пуассона, E — модуль упругости при одноосной деформации, B_T — упругий модуль всестороннего сжатия.

В самом деле, как видно из табл. 3–6, между этими величинами наблюдается приближенная линейная корреляция,

$$\frac{v_h}{V_\eta} \approx \text{const} \approx 0.6-0.8. \quad (34)$$

Постоянство данного отношения лучше выполняется для стекол одного структурного типа с одинаковыми коэффициентами Пуассона $\mu = \text{const}$.

Действительно, легко убедиться, что отношение объема флуктуационной дырки к активационному объему вязкого течения тесно связано с коэффициентом Пуассона. Согласно равенствам (2) и (33), отношение этих объемов зависит, главным образом, от упругих модулей:

$$\frac{v_h}{V_\eta} = \frac{RT_g}{f_g F_\eta} \frac{G}{B_T},$$

ибо множитель $RT_g/f_g F_\eta$ оказывается близким к единице [22, с. 114]. Здесь $F_\eta = F_\eta(T_g)$ — свободная энергия активации вязкого течения при температуре стеклования, которая рассчитывается из данных

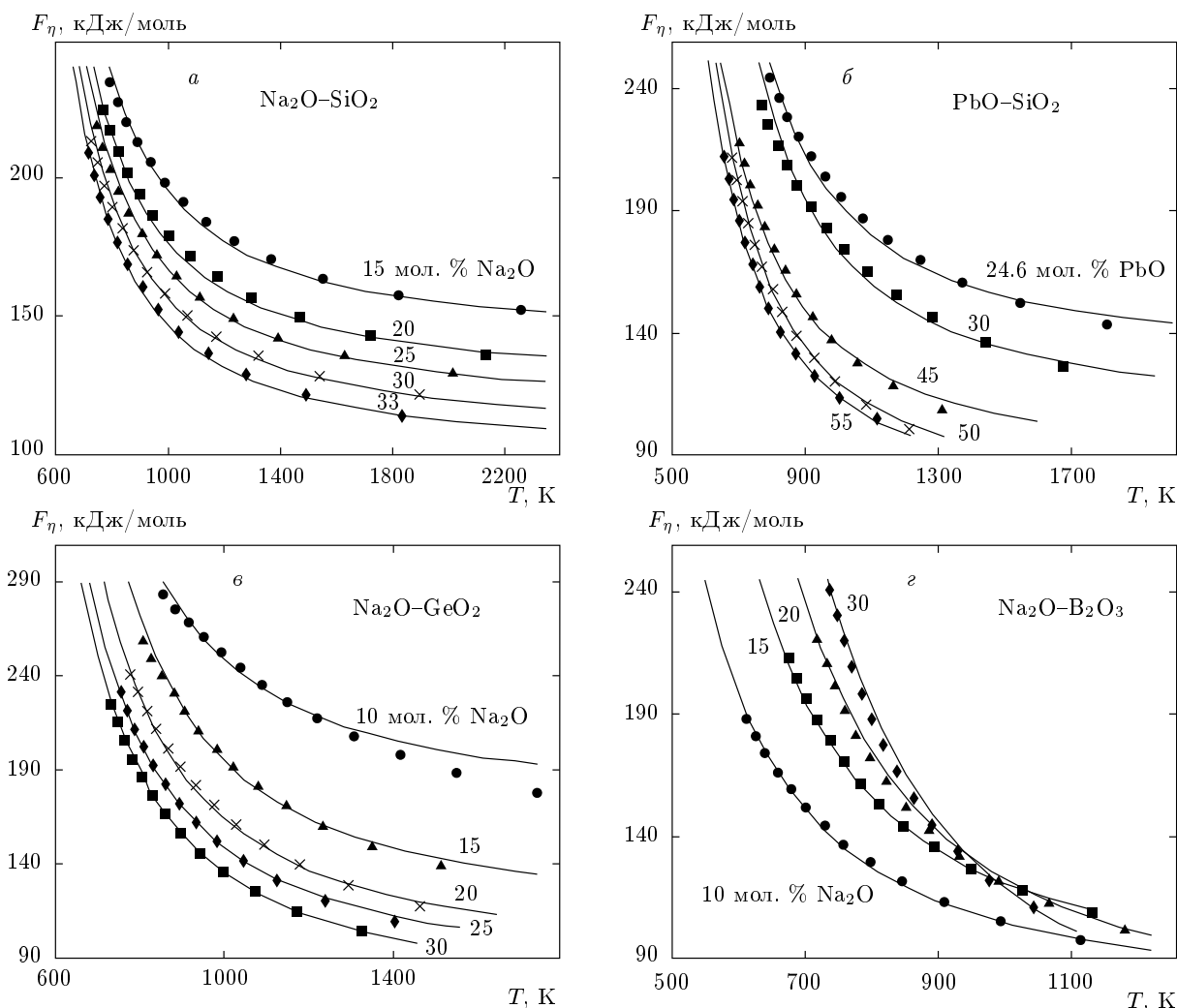


Рис. 3. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения для натриевосиликатных (а), свинцовосиликатных (б), натриевогерманатных (в) и натриевоборатных (г) стекол. Точки — экспериментальные данные, кривые — расчет по уравнению (32)

о вязкости по формуле (3). Следовательно, согласно известной взаимосвязи упругих постоянных в теории упругости, отношение v_h/V_η является фактически однозначной функцией коэффициента Пуассона:

$$\frac{v_h}{V_\eta} \approx \frac{G}{B_T}, \tag{35}$$

$$\frac{v_h}{V_\eta} \approx \frac{3}{2} \frac{1 - 2\mu}{1 + \mu}. \tag{36}$$

Оценка по соотношению (36) находится в согласии с экспериментальными данными. Так, подстановка типичных значений $\mu = 0.20-0.25$ для стекол (см. табл. 3–6) в равенство (36) приводит к значениям $v_h/V_\eta \approx 0.6-0.8$, что совпадает с опытными данными (34) (см. табл. 3–6). Для щелочносиликатных стекол

с ростом коэффициента Пуассона в ряду Li–Na–K отношение v_h/V_η уменьшается (табл. 3), что соответствует выражению (36). Уменьшение v_h/V_η в натриевогерманатных стеклах при росте содержания Na₂O находится также в согласии с ростом коэффициента Пуассона (табл. 4).

Небольшая разница между величинами v_h и V_η объясняется, по всей вероятности, тем, что объем v_h дырки относится к случаю всестороннего сжатия, а V_η — деформации сдвига. В самом деле, как видно из равенства (35), величина v_h/V_η равна G/B_T — отношению модуля сдвига к модулю объемного сжатия.

Наряду с корреляцией между v_h и V_η наблюдается линейная связь между энергией ε_h образования

Таблица 3. Параметры дырочно-активационной модели и валентно-конфигурационной теории щелочно-силикатных стекол R_2O-SiO_2 ($R = Li, Na, K$)

| R_2O , мол. % | E , ГПа | μ | T_g , К | $-\lg \eta_0$ [П] | f_g | v_h , Å^3 | V_η , Å^3 | $\frac{v_h}{V_\eta}$ | $\frac{\varepsilon_h}{\text{кДж}}$ МОЛЬ | $\frac{F_\eta}{\text{кДж}}$ МОЛЬ | $\frac{\varepsilon_h}{F_\eta}$ |
|--------------------|---------------|-------|--------------|-------------------|-------|-------------------------|----------------------------|----------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------|
| Li_2O | Li_2O-SiO_2 | | | | | | | | | | |
| 10 | 70.8 | 0.187 | 814 | 2.552 | 0.027 | 6.53 | 9.12 | 0.72 | 24.3 | 273.3 | 0.09 |
| 14 | 71.9 | 0.153 | 788 | 2.568 | 0.027 | 6.88 | 8.73 | 0.79 | 23.5 | 264.7 | 0.09 |
| 25 | 75.0 | 0.223 | 738 | 2.408 | 0.027 | 4.90 | 7.87 | 0.62 | 21.9 | 245.7 | 0.09 |
| 30 | 76.4 | 0.235 | 720 | 2.248 | 0.027 | 4.47 | 7.51 | 0.60 | 21.4 | 237.7 | 0.09 |
| 33.3 | 77.3 | 0.232 | 709 | 2.236 | 0.028 | 4.38 | 7.33 | 0.60 | 21.1 | 234.0 | 0.09 |
| 40 | 79.2 | 0.236 | 689 | 2.166 | 0.028 | 4.07 | 6.98 | 0.58 | 20.4 | 226.4 | 0.09 |
| 45 | 80.6 | 0.24 | 675 | 2.330 | 0.028 | 3.84 | 6.82 | 0.56 | 20.0 | 223.7 | 0.09 |
| Na_2O | Na_2O-SiO_2 | | | | | | | | | | |
| 15 | 62.4 | 0.18 | 782 | 2.533 | 0.028 | 7.10 | 9.95 | 0.71 | 23 | 262 | 0.09 |
| 20 | 60.6 | 0.20 | 758 | 2.347 | 0.028 | 6.61 | 9.88 | 0.67 | 23 | 252 | 0.09 |
| 25 | 58.7 | 0.22 | 738 | 2.360 | 0.028 | 6.25 | 9.98 | 0.63 | 22 | 245 | 0.09 |
| 30 | 56.9 | 0.23 | 721 | 2.357 | 0.028 | 5.89 | 10.1 | 0.58 | 21 | 239 | 0.09 |
| 33 | 55.7 | 0.24 | 711 | 2.262 | 0.028 | 5.62 | 10.1 | 0.55 | 21 | 235 | 0.09 |
| 35 | 55.1 | 0.24 | 705 | 2.233 | 0.029 | 5.65 | 10.2 | 0.55 | 21 | 232 | 0.09 |
| K_2O | K_2O-SiO_2 | | | | | | | | | | |
| 13 | 56.6 | 0.23 | 794 | 2.330 | 0.028 | 6.69 | 11.1 | 0.60 | 23.5 | 263.4 | 0.09 |
| 15 | 54.9 | 0.225 | 783 | 2.314 | 0.028 | 6.92 | 11.3 | 0.61 | 23.2 | 259.4 | 0.09 |
| 20 | 50.6 | 0.25 | 759 | 2.140 | 0.028 | 6.60 | 11.8 | 0.56 | 22.4 | 248.8 | 0.09 |
| 25 | 46.2 | 0.27 | 739 | 2.216 | 0.028 | 6.47 | 12.7 | 0.51 | 21.8 | 243.3 | 0.09 |

Таблица 4. Параметры дырочно-активационной модели и валентно-конфигурационной теории натриевогерманатных стекол Na_2O-GeO_2

| Na_2O , мол. % | E , ГПа | μ | T_g , К | f_g | v_h , Å^3 | V_η , Å^3 | $\frac{v_h}{V_\eta}$ | $\frac{\varepsilon_h}{\text{кДж}}$ МОЛЬ | $\frac{F_\eta}{\text{кДж}}$ МОЛЬ | $\frac{\varepsilon_h}{F_\eta}$ | $-\lg \eta_0$ [П] |
|---------------------|--------------|-------|--------------|-------|-------------------------|----------------------------|----------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| 5 | 48.7 | 0.23 | 847 | 0.022 | 10.5 | 15.1 | 0.69 | 27 | 314 | 0.09 | 4.35 |
| 10 | 50.3 | 0.25 | 831 | 0.022 | 9.4 | 14.4 | 0.65 | 26 | 306 | 0.09 | 4.23 |
| 15 | 53.8 | 0.26 | 801 | 0.023 | 7.6 | 12.8 | 0.59 | 25 | 288 | 0.09 | 3.80 |
| 20 | 54.9 | 0.265 | 773 | 0.025 | 6.6 | 11.8 | 0.55 | 24 | 269 | 0.09 | 3.21 |
| 25 | 54.5 | 0.269 | 748 | 0.025 | 6.3 | 11.5 | 0.54 | 23 | 259 | 0.09 | 3.10 |
| 30 | 53.0 | 0.273 | 727 | 0.025 | 6.1 | 11.6 | 0.52 | 22 | 252 | 0.09 | 3.12 |

Таблица 5. Параметры дырочно-активационной модели и валентно-конфигурационной теории для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$

| Na_2O мол. % | SiO_2 , мол. % | GeO_2 , мол. % | E , ГПа | μ | T_g , К | f_g | v_h , Å^3 | V_η , Å^3 | $\frac{v_h}{V_\eta}$ | $\frac{\varepsilon_h}{\text{кДж}} / \text{МОЛЬ}$ | $\frac{F_\eta}{\text{кДж}} / \text{МОЛЬ}$ | $\frac{\varepsilon_h}{F_\eta}$ | $-\lg \eta_0$ [П] |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------|-------|--------------|-------|-------------------------|----------------------------|----------------------|--|---|--------------------------------|-------------------|
| 7.17 | 6.95 | 85.87 | 70.5 | 0.210 | 822 | 0.023 | 7.4 | 10.5 | 0.70 | 25.9 | 296 | 0.08 | 3.84 |
| 6.78 | 12.11 | 81.11 | 70.4 | 0.240 | 832 | 0.023 | 6.5 | 10.7 | 0.60 | 26.0 | 304 | 0.08 | 4.07 |
| 6.55 | 15.04 | 78.41 | 70.3 | 0.227 | 841 | 0.024 | 6.8 | 10.4 | 0.65 | 26.1 | 297 | 0.08 | 3.49 |
| 6.11 | 20.75 | 73.14 | 69.8 | 0.223 | 845 | 0.024 | 7.0 | 10.5 | 0.66 | 26.2 | 300 | 0.08 | 3.56 |
| 5.81 | 24.68 | 69.52 | 69.2 | 0.215 | 847 | 0.024 | 7.2 | 10.5 | 0.68 | 26.3 | 298 | 0.08 | 3.39 |
| 5.58 | 27.57 | 66.85 | 68.1 | 0.218 | 849 | 0.024 | 7.3 | 10.9 | 0.67 | 26.4 | 303 | 0.08 | 3.66 |

Таблица 6. Параметры дырочно-активационной модели и валентно-конфигурационной теории для стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$

| B_2O_3 , мол. % | E , ГПа | μ | T_g , К | f_g | v_h , Å^3 | V_η , Å^3 | $\frac{v_h}{V_\eta}$ | $\frac{\varepsilon_h}{\text{кДж}} / \text{МОЛЬ}$ | $\frac{F_\eta}{\text{кДж}} / \text{МОЛЬ}$ | $\frac{\varepsilon_h}{F_\eta}$ | $-\lg \eta_0$ [П] |
|------------------------------------|--------------|-------|--------------|-------|-------------------------|----------------------------|----------------------|--|---|--------------------------------|-------------------|
| 90 | 29.04 | 0.280 | 614 | 0.024 | 15.9 | 19.1 | 0.83 | 19.0 | 216 | 0.09 | 3.45 |
| 85 | 35.35 | 0.281 | 679 | 0.024 | 14.6 | 17.8 | 0.82 | 21.1 | 246 | 0.09 | 3.93 |
| 80 | 41.67 | 0.285 | 726 | 0.024 | 12.7 | 15.7 | 0.81 | 22.4 | 255 | 0.09 | 3.41 |
| 75 | 47.92 | 0.282 | 735 | 0.024 | 11.6 | 14.1 | 0.82 | 22.8 | 264 | 0.09 | 3.77 |
| 70 | 53.96 | 0.281 | 747 | 0.022 | 11.3 | 13.2 | 0.86 | 23.7 | 278 | 0.09 | 4.45 |
| 65 | 56.05 | 0.276 | 750 | 0.020 | 12.1 | 13.1 | 0.92 | 24.3 | 285 | 0.09 | 4.89 |
| 60 | 53.39 | 0.270 | 731 | 0.020 | 12.9 | 13.2 | 0.98 | 23.8 | 276 | 0.09 | 4.77 |

флуктуационной дырки и свободной энергией активации вязкого течения вблизи температуры стеклования, $F_\eta = F_\eta(T_g)$ (см. табл. 3–6):

$$\frac{\varepsilon_h}{F_\eta} \approx \text{const} \approx 0.08-0.09, \quad (37)$$

где величины ε_h и F_η рассчитаны соответственно с помощью формул (16) и (3).

Существование такой корреляции можно пояснить следующим образом. При низких температурах, вблизи $T \approx T_g$, единиц в квадратных скобках в формуле (30) можно пренебречь в сравнении с экспонентой, а также принять $\gamma v_0/v_h \approx 1$,

$$U_s(T_g) \approx kT_g \exp\left(\frac{\varepsilon_h}{kT_g}\right).$$

Принимая во внимание выражение (16), это равенство легко привести к следующему виду:

$$\frac{\varepsilon_h}{U_s(T_g)} \approx f_g \ln \frac{1}{f_g}. \quad (38)$$

При понижении температуры в области стеклования потенциал $U_s(T)$ локального изменения структуры резко (экспоненциально) возрастает и становится значительно больше первого слагаемого в равенстве (29): $U_s(T_g) \gg U_\infty$, так что при $T = T_g$ величина F_η практически совпадает с U_s ,

$$F_\eta(T_g) \approx U_s(T_g).$$

Это означает, что уравнение Енкеля (6) переходит в соотношение Уотертона (7).

Заменив в выражении (38) величину $U_s(T_g)$ на $F_\eta(T_g)$, приходим к выводу, что отношение ε_h к F_η в области стеклования является постоянным:

$$\frac{\varepsilon_h}{F_\eta} \approx f_g \ln \frac{1}{f_g} \approx \text{const} \approx 0.09, \quad (39)$$

где принято среднее «универсальное» значение $f_g = 0.025$ [22, 34] (см. табл. 3–6). Оценка (39) согласуется с экспериментальными данными (37) (см. табл. 3–6).

При повышенных температурах в определенном интервале $kT \gg \varepsilon_h$ ($T \gg T_g$) выражение в квадратных скобках равенства (30) равно ε_h/kT , поскольку $\exp(\varepsilon_h/kT) \approx 1 + \varepsilon_h/kT$. Следовательно, потенциал локального изменения структуры при $\gamma v_0/v_h \approx 1$ совпадает с энергией образования флуктуационной дырки,

$$U_s(T \gg T_g) \approx \varepsilon_h. \quad (40)$$

Из выражения (38) следует, что величина $U_s(T_g)$ в области стеклования в $Z_g \approx 10$ раз превышает его значение $U_s \approx \varepsilon_h$ (40) при повышенных температурах,

$$U_s(T_g) = \frac{1}{f_g \ln(1/f_g)} \varepsilon_h = Z_g \varepsilon_h \approx 10 \varepsilon_h, \quad (41)$$

где учтено, что $f_g \ln(1/f_g) \approx \text{const} \approx 0.1$ [22]. По-видимому, величину

$$Z = [f \ln(1/f)]^{-1}$$

можно рассматривать как число частиц или структурных единиц, вовлекаемых в перегруппировку молекул при локальном изменении структуры: $Z_g \approx 10$ вблизи T_g , а при $T \gg T_g$, где кинетические единицы движутся фактически свободно, имеем $Z \approx 1$ (см. (40)).

Из сравнения соотношений (5) валентно-конфигурационной теории и (29) дырочно-активационной модели с учетом (30) следует, что потенциал F_η^0 переключения мостиковых связей равен U_∞ , а потенциал $F_{\eta k}$ конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей совпадает с потенциалом $U_s(T)$ локального изменения структуры, т. е.

$$F_{\eta k}(T) = \gamma \frac{v_0}{v_h} kT \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_h}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (42)$$

Таким образом, из приведенных данных следует, что дырочно-активационная модель тесно связана с валентно-конфигурационной теорией вязкого течения.

7. О ПРИРОДЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЫРОЧНО-АКТИВАЦИОННОЙ МОДЕЛИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

Параметр U_∞ модели, как отмечалось выше, имеет смысл потенциала F_η^0 переключения мостиковых связей. Его можно оценить по данным для коэффициентов уравнения Вильямса–Ландела–Ферри (9) [43, с. 31],

$$U_\infty = RC_1 C_2.$$

Например, для листового силикатного стекла ($C_1 = 36.5$, $C_2 = 305$ К [43, с. 32]) имеем $U_\infty \approx 92$ кДж/моль, что находится в согласии с приведенными выше значениями F_η^0 для силикатных стекол [8]. Более детального обсуждения требует природа параметров ε_h и v_h , т. е. природа дыркообразования в стеклах и их расплавах.

Низкие значения энергии образования флуктуационной дырки ($\varepsilon_h \approx 20$ – 25 кДж/моль) и объема дырки ($v_h \approx 8$ – 12 Å³) в силикатных и других неорганических стеклах (см. табл. 1–6) указывают на то, что дыркообразование в них относится к низкоэнергетическим мелкомасштабным процессам и не может быть прямо связано с разрывом или переключением валентных связей. Однако, как отмечалось выше, образование дырки играет важную роль в предварительной подготовке структуры для реализации переключения связей.

Известны, по крайней мере, два-три релаксационных процесса в силикатных стеклах с низкой энергией активации около 20 кДж/моль (5 ккал/моль). Во-первых, это первая стадия уплотнения стекол под высоким давлением и обратный процесс их термостимулируемого разуплотнения [22, 44, 45], основные закономерности которых удовлетворительно описываются в рамках дырочной модели [22, 44]. Предполагается, что уплотнение стекол под давлением обусловлено низкоактивационными процессами деформации сетки [22, 44, 45]. Во-вторых, в исследованиях внутреннего трения, а также диэлектрических потерь в силикатных стеклах наблюдается релаксационный процесс с такой же низкой энергией активации около 20 кДж/моль [43]. Обычно предлагаемые механизмы указанных потерь связаны с локальными деформациями кремнекислородной сетки в результате смещения мостикового атома кислорода перпендикулярно [46] или вдоль [47] направления цепочки Si–O–Si. В-третьих, как отмечалось выше, процесс возбуждения валентных колебаний в силикатных стеклах, обуславливающих локальные деформации структурной сетки, характеризуется энергией активации около 20 кДж/моль [8].

Поэтому естественно полагать, что образованию флуктуационной дырки в стеклах и их расплавах соответствует низкоэнергетический мелкомасштабный процесс локальной деформации структурной сетки. Однако конкретный механизм и природа такой деформации сетки стекла остаются не совсем ясными.

Исходя из связи энергии ε_h образования дырки с потенциалом $E_{\eta k}$ конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связей в ви-

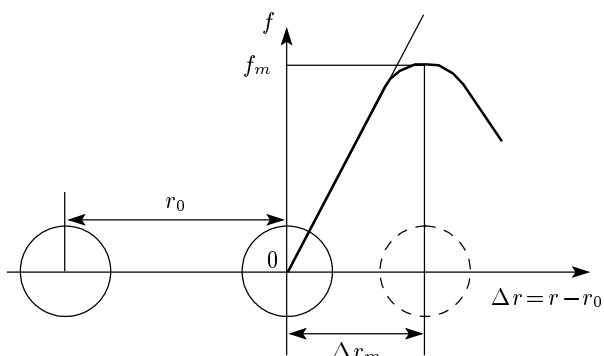


Рис. 4. Схема возбуждения атома (образования флуктуационной дырки)

де (42) и из линейных корреляций между v_h и V_η , ε_h и E_η вблизи T_g (см. табл. 3–6), можно предположить, что процесс образования дырки в силикатном стекле представляет собой критическое смещение Δr_m мостикового атома кислорода в структурном фрагменте Si–O–Si перед переключением соседних валентных связей (см. рис. 1). Линейный размер дырки в силикатных стеклах $v_h^{1/3} \approx 1.5\text{--}2.0 \text{ \AA}$ (см. табл. 3) по порядку величины близок к масштабу критического смещения Δr_m мостикового атома кислорода (см. рис. 1).

Критическое смещение мостикового атома кислорода перед переключением валентных связей (см. рис. 1) — дыркообразование — можно рассматривать как процесс возбуждения атома или межатомной валентной связи, обуславливающий локальную предельную деформацию кремнекислородной сетки [15, 21]. С этой точки зрения, образование флуктуационной дырки представляет собой предельную упругую деформацию межатомной или межмолекулярной связи Δr_m , соответствующую максимуму квазиупругой силы (рис. 4). По-другому такой элементарный процесс можно интерпретировать как критическое смещение кинетической единицы (атома, группы атомов) на предельное расстояние Δr_m , соответствующее максимуму силы F_m межатомного притяжения (рис. 4). Кинетическая единица, которая может испытывать критическое смещение, названа возбужденным атомом, а сам подход — моделью возбужденного состояния [20, 21].

Рождение возбужденного мостикового атома — дырки — обусловлено флуктуационной перегруппировкой соседних частиц и носит энтропийный характер [48]. Из приведенных выше данных следует, что среднее число структурных единиц, вовлекаемых в локальную перегруппировку молекул, вблизи T_g со-

ставляет около $Z_g \approx 10$ (см. (41)). В связи с этим отметим работу [49], в которой методом молекулярной динамики показано, что перед разрывом межатомной связи возникает флуктуация плотности и энергии, охватывающая около десяти атомов или молекул ($Z \approx 10$) и характеризующаяся деформацией растяжения связей и коррелированным характером движения частиц в области флуктуации.

Таким образом, параметры ε_h и v_h дырочно-активационной модели вязкого течения входят в формулу (30) для потенциала $U_s(T)$ локального изменения структуры и характеризуют локальную предельную упругую деформацию структурной сетки стекла и его расплава. Они практически не имеют никакого отношения к обычным геометрическим микроструктурам структуры.

В формуле для свободного объема

$$V_f = V - V_0 = v_h N_h(p, T),$$

где p — давление, под занятым объемом V_0 Френкель в своей классической книге [23, с. 167], на наш взгляд, ошибочно подразумевал «минимальный объем, который может быть отождествлен с постоянной в теории Ван дер Ваальса». Вслед за ним многие исследователи под флуктуационным свободным объемом Френкеля стали понимать классический свободный объем по Ван дер Ваальсу (пустое пространство между атомами), что часто приводит к путанице и кажущимся противоречиям. Например, утверждается, что «исследования массивных и ленточных металлических стекол, отличающихся на четыре порядка по скорости закалки при их изготовлении и имеющих поэтому примерно вдвое различающийся исходный избыточный свободный объем, не выявили сколько-нибудь существенной разницы их сдвиговых вязкостей» [50] (см. ссылки на подобные примеры в книге [51]). Авторы работы [50] здесь под свободным объемом понимают ван-дер-ваальсов свободный объем. Вместе с тем в вязком течении как массивных, так и ленточных металлических стекол важную роль играет флуктуационный (френкелевский) свободный объем, доля которого f_g при $T = T_g$ составляет 2–3% от общего объема системы, тогда как доля классического свободного объема $V_F/V \approx 0.25\text{--}0.30$, определенная по коэффициенту упаковки атомов, на порядок величины превышает f_g и составляет около 25–30% [22, 52].

Классический ван-дер-ваальсов свободный объем входит в состав атомных комплексов и представляет собой элемент структуры, а не дефект. Его иногда называют геометрическим [22], структурно-обусловленным [53] свободным объемом. Вяз-

кость и другие вязкоупругие свойства стекол и их расплавов фактически не зависят от него.

С точки зрения модели возбужденного состояния [21], флуктуационный свободный объем $V_f = v_h N_h$ целесообразно называть просто флуктуационным объемом, который образуется в результате флуктуационных смещений возбужденных атомов в процессе флуктуации плотности. В самом деле, доля флуктуационного свободного объема определяется относительной флуктуацией плотности [22, 54]

$$f = \frac{v}{v_h} \left\langle \frac{\Delta\rho}{\rho} \right\rangle^2.$$

В отсутствие последней флуктуационный свободный объем равен нулю, откуда видно, что он по существу не является свободным объемом как таковым.

По-видимому, доля флуктуационного свободного объема $f_g \approx 0.03$ по смыслу близка к относительной флуктуации объема активируемого элемента аморфной среды $\Delta V_a/V_a \approx 0.04$, необходимой для перехода в активированное состояние при температуре стеклования (V_a — объем активируемого элемента в равновесном состоянии, ΔV_a — его флуктуационное увеличение при переходе в активированное состояние) [7]. В объемно-деформационной энергетической модели Максимова [7] активируемым элементом называется малая область, образованная атомами, участвующими в процессе вязкого течения (α -процесса релаксации). Модель Максимова успешно описывает температурную зависимость свободной энергии активации $F_\eta(T)$ в широком интервале температуры, включая область перехода жидкость–стекло.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Если для простых жидкостей, например, типа спиртов с водородными связями, процесс образования флуктуационной дырки представляет собой непосредственно элементарный акт вязкого течения, то для тугоплавких стеклообразующих расплавов из-за высоких значений энергии валентных связей дыркообразование с обрывом валентных связей не может служить механизмом текучести. Однако низкоактивационные мелкомасштабные процессы образования и исчезновения флуктуационных дырок играют важную роль в локальных изменениях структуры, «подготавливающих почву» для основного акта текучести — переключения или разрыва валентных связей.

В силикатных стеклах процесс образования флуктуационной дырки представляет собой предельную локальную деформацию кремнекислородной сетки, обусловленную критическим смещением возбужденного мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si перед переключением соседних связей (см. рис. 1). В этом смысле флуктуационные дырки в стеклах и их расплавах оказываются эффективными величинами и фактически не имеют никакого отношения к свободному ван-дер-ваальсову объему.

В дырочно-активационной модели свободная энергия F_η активации вязкого течения может быть представлена в виде двух слагаемых: потенциала $U_s(T)$ локального изменения структуры и потенциала U_∞ перескока кинетической единицы в дырку (переключения связей). При высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) для реализации основного элементарного акта вязкого течения — переключения валентных связей между атомами — не требуется локального изменения структуры: $U_s(T) \approx 0$, поскольку в этой области валентно-деформационное колебательное движение атомов достигает предельного всесторонне беспорядочного характера и имеется достаточное количество возбужденных мостиковых атомов, создающих в свою очередь предельно деформированные локальные участки сетки, так что переключения валентных связей происходят самопроизвольно при готовых локальных изменениях структуры. В терминах дырочно-активационной модели это означает, что при повышенных температурах вязкое течение происходит за счет перескоков частиц в готовые дырки.

При низких температурах, в области стеклования, энергия ε_h возбуждения мостикового атома становится сравнимой со средней энергией kT теплового молекулярного движения и количество возбужденных мостиковых атомов (локально деформированных участков сетки) резко уменьшается (как $\exp(-\varepsilon_h/kT)$), поэтому для реализации переключения валентных связей требуется предварительное локальное изменение структуры. Этим объясняется резкий рост свободной энергии активации вязкого течения в области стеклования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-01-00071a).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. V. Nemilov, *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State*, CRC Press Inc., Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo (1995).

2. M. I. Ojovan, *Adv. Condens. Matter Phys.*, Article ID 817829 (2008).
3. I. Avramov, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 3163 (2005).
4. R. H. Doremus, *J. Appl. Phys.* **92**, 7619 (2002).
5. M. I. Ojovan, K. P. Travis, and R. J. Hand, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 415107 (2007).
6. J. C. Dure, N. B. Olsen, and T. Christensen, *Phys. Rev. B* **53**, 2171 (1996).
7. В. Л. Максимов, *Высокомолек. соед. А* **36**, 1156 (1994).
8. Р. Л. Мюллер, *Ж. прикл. химии* **28**, 1077 (1955).
9. В. Н. Филипович, *Физика и химия стекла* **1**, 256 (1975).
10. Д. С. Сандитов, *Физика и химия стекла* **2**, 515 (1976).
11. С. В. Немилов, *Физика и химия стекла* **18**, 3 (1992).
12. С. В. Немилов, *Физика и химия стекла* **4**, 662 (1978).
13. R. W. Douglas, *Nature* **158**, 415 (1946).
14. H. T. Smyth, J. R. Finlayson, and H. F. Remde, in *Trav. IV Congress Internat. du verre*, Paris (1956), p. 209.
15. Р. Л. Мюллер, в сб. *Стеклообразное состояние*, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1960), с. 61.
16. М. И. Ожован, *ЖЭТФ* **130**, 944 (2006).
17. H. Tanaka, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 3371 (2005).
18. C. F. Schuh, T. C. Hufnagel, and U. Ramamurty, *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007).
19. C. A. Angell and K. J. Rao, *J. Chem. Phys.* **57**, 47 (1972).
20. Д. С. Сандитов, *ДАН* **390**, 209 (2003).
21. Д. С. Сандитов, *ЖЭТФ* **135**, 108 (2009).
22. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартнев, *Физические свойства неупорядоченных структур*, Наука, Новосибирск (1982).
23. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1945).
24. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, *Теория абсолютных скоростей реакций*, Изд-во иностр. лит., Москва (1948).
25. G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
26. В. Н. Филипович, А. М. Калинина, в сб. *Стеклообразное состояние*, Наука, Ленинград (1971), с. 28.
27. Д. С. Сандитов, *Изв. вузов, физика*, вып. 2, 17 (1971).
28. G. Meerlender, *Rheol. Acta.* **6**, 309 (1967).
29. E. Jenckel, *Z. Phys. Chem.* **184**, 309 (1939).
30. S. C. Waterton, *J. Soc. Glass Techn.* **16**, 244 (1932).
31. H. Vogel, *Z. Phys.* **22**, 645 (1921).
32. G. S. Fulcher, *J. Amer. Ceram. Soc.* **8**, 339 (1925).
33. Г. Тамман, *Стеклообразное состояние*, ОНТИ, Москва (1935).
34. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
35. D. Bredbury, M. Mark, and R. V. Kleinschmidt, *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.* **73**, 667 (1951).
36. Н. И. Шишкин, *Ж. техн. физ.* **26**, 1461 (1956).
37. Б. А. Поспелов, *Ж. физ. хим.* **29**, 70 (1955).
38. А. С. Тверьянович, Е. Б. Касаткина, *Физика и химия стекла* **18**, 86 (1992).
39. Я. И. Френкель, в сб. *Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов*, т. 2, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1944), с. 24.
40. P. V. Macedo and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* **42**, 245 (1965).
41. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959).
42. Д. С. Сандитов, *Физика и химия стекла* **3**, 580 (1977).
43. Г. М. Бартнев, Д. С. Сандитов, *Релаксационные процессы в стеклообразных системах*, Наука, Новосибирск (1986).

44. Д. С. Сандитов, *Высокомолек. соед. А* **49**, 1250 (2007).
45. J. D. Mackenzie, *J. Amer. Ceram. Soc.* **46**, 470 (1963).
46. O. L. Anderson and H. E. Vommel, *J. Amer. Ceram. Soc.* **38**, 125 (1955).
47. R. E. Strakna and H. T. Savage, *J. Appl. Phys.* **35**, 1445 (1964).
48. Д. С. Сандитов, *ДАН* **403**, 498 (2005).
49. А. И. Мелькер, А. И. Михайлин, *ФТТ* **23**, 1746 (1981).
50. А. В. Лысенко, С. А. Ляхов, В. А. Хоник, М. Ю. Язвицкий, *ФТТ* **51**, 209 (2009).
51. Ю. В. Аграфонов, Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, *Физика классических неупорядоченных систем*, Изд-во Бурятского гос. ун-та, Улан-Удэ (2000).
52. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, *Химическое строение и физические свойства полимеров*, Химия, Москва (1983).
53. В. И. Бетехтин, А. М. Глезер, А. Г. Кадомцев, А. Ю. Кипяткова, *ФТТ* **40**, 85 (1998).
54. Д. С. Сандитов, С. С. Бадмаев, Т. Н. Мельниченко, Б. Д. Сандитов, *Физика и химия стекла* **33**, 56 (2007).
55. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. Н. Швайко-Швайковская, *Свойства стекол и стеклообразующих расплавов*, справочник, тт. 1–6, Наука, Ленинград (1973–1998).
56. SciGlass 6.6, Institute of Theoretical Chemistry, MA, USA (2006).