

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕКУЧЕСТИ И ЭНЕРГИЯ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ № 1932

Для многокомпонентного листового и свинцовосиликатного стекол проведен расчет энергии делокализации атомов $\Delta\varepsilon_e$ по экспериментальным данным о вязкости. Показано, что величина $\Delta\varepsilon_e$ остается постоянной в достаточно широком интервале температур в области стеклования. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с расчетом по формуле модели делокализованных атомов, куда входят температура стеклования и доля флуктуационного объема, замороженная при этой температуре.

Ключевые слова: силикатные стекла, делокализация мостикового атома, вязкое течение, область стеклования, свободная энергия активации текучести.

M. V. Darmaev, S. S. Badmaev, D. S. Sanditov

FREE ENERGY OF ACTIVATION OF FLUIDITY AND ENERGY OF DELOCALIZATION OF ATOM IN SILICATE GLASSES

For multicomponent plate and lead silicate glasses energy of delocalization of atoms $\Delta\varepsilon_e$ was calculated by experimental data on viscosity. It is shown that size $\Delta\varepsilon_e$ remains constant in a rather wide range of temperatures in the area of vitrification. The received results are in satisfactory consent with calculation for a formula of model of the delocalized atoms with temperature of vitrification and share of fluctuation volume frozen at this temperature.

Keywords: silicate glasses, delocalization of bridging atom, viscous flow, vitrification area, free energy of activation of fluidity.

В валентно-конфигурационной теории Немилова [1, 2] свободная энергия активации вязкого течения состоит из суммы потенциала переключения мостиковой валентной связи ΔF_{η}^0 и потенциала конфигурационного изменения структуры вокруг места переключения связи $\Delta F_{\eta k}(T)$

$$\Delta F_{\eta} = \Delta F_{\eta}^0 + \Delta F_{\eta k}(T) \quad (1)$$

Идея разделения свободной энергии активации $\Delta F_{\eta}(T)$ на две составляющие, одна из которых практически постоянна, а вторая является функцией температуры и представляет собой энергию, требующуюся для изменения взаимных ориентаций групп атомов, первоначально была высказана Филипповичем [3, 4].

Величина $\Delta F_{\eta k}(T)$ в формуле (1) определяется по экспериментальным данным конфигурационной составляющей молярной теплоемкости $C_{p\text{конф}}(T)$ и она увеличивается с понижением температуры. При этом явный вид функции $\Delta F_{\eta k}(T)$ не раскрывается [1, 2].

Недавно в рамках определенной модели получено следующее уравнение свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_{\eta}(T)$ стеклообразующих жидкостей [5]

$$\Delta F_{\eta} = \Delta F_{\infty} + RT \left[\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{RT} \right) - 1 \right], \quad (2)$$

где $\Delta \varepsilon_e$ – энергия делокализации атома, R – газовая постоянная, ΔF_{∞} – потенциал перескока атома (кинетической единицы) в новое положение. Второе слагаемое представляет собой потенциал локального изменения структуры $\Delta F_s(T)$. Можно показать, что эта формула с помощью двух подгоночных параметров ΔF_{∞} и $\Delta \varepsilon_e$ вполне удовлетворительно описывает температурную зависимость свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур [6, 7].

При выводе уравнения (2) предполагается, что вероятность перехода кинетической единицы W из одного равновесного положения в другое определяется, во-первых, вероятностью локального изменения структуры W_1 у данной кинетической единицы и, во-вторых, вероятностью W_2 того, что она обладает достаточной энергией ΔF_{∞} для перехода в новое положение: $W = W_1 W_2$. Вероятность локального изменения структуры при активации вязкого течения стеклообразующего расплава описывается как вероятность делокализации атома, связанной с перемещениями соседних частиц [5].

Под “делокализацией атома” в неорганических стеклах и их расплавах подразумевается смещение мостикового атома (типа атома кислорода в мостике Si-O-Si), связанное с локальной низкоактивационной вязкоупругой деформацией сетки валентных связей. Необходимым условием делокализации активного атома – его смещения из равновесного положения – является образование вблизи него элементарного флуктуационного объема Δv_e [8, 9].

Настоящая работа посвящена расчету энергии делокализации атомов при активации вязкого течения в неорганических стеклах (на примерах многокомпонентного листового и свинцовосиликатного стекол).

В уравнении (2) энергия делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ выступает как константа в тех областях температур, где это соотношение успешно описывает температурную зависимость $\Delta F_{\eta}(T)$ [5, 6]. Чтобы убедиться в этом, выразим $\Delta \varepsilon_e$ из формулы (2)

$$\Delta \varepsilon_e = RT \ln \left(\frac{\Delta F_{\eta} - \Delta F_{\infty}}{RT} + 1 \right) \quad (3)$$

и проведем расчет в широком интервале температур. Тем самым мы проверяем справедливость зависимости (2).

Вязкость измерена в Институте химии силикатов (ИХС) РАН, состав листового стекла по анализу (вес.%) [11]: SiO₂ – 72.7; CaO – 8.6; MgO – 3.4; Al₂O₃ – 1.3; Na₂O – 13.6; K₂O – 0.4.

Для расчета $\Delta \varepsilon_e$ по этой формуле необходимо знать величины $\Delta F_{\eta}(T)$ и ΔF_{∞} . Свободную энергию активации вязкого течения листового стекла

определили из известного уравнения Эйринга по экспериментальным данным о вязкости $\eta(T)$ [10, 11]

$$\Delta F\eta = RT [\ln\eta(T) - \ln\eta_0] \quad (4)$$

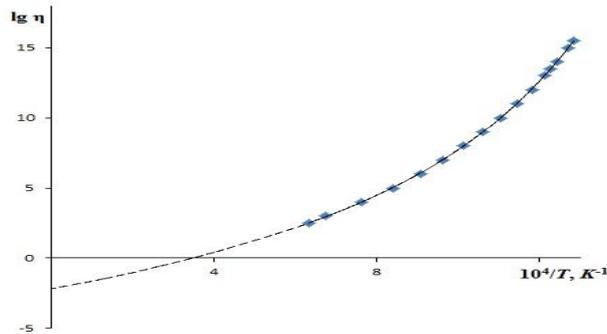


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости листового силикатного стекла в координатах $\lg \eta - 1/T$. Точки – экспериментальные данные [11], кривая – расчет по уравнению вязкости [5], пунктирные линии – экстраполяция с помощью полинома Лагранжа.

Логарифм предэкспоненциального множителя $\lg(\eta_0, \Pi) = -2.26$ находили путем экстраполяции кривой вязкости $\lg \eta - 1/T$ к повышенным температурам $T \rightarrow \infty$ с помощью полинома Лагранжа [12] (рис. 1). Зависимость $y = \lg \eta$ от $x = 10^4/T$ описывается полиномом:

$$Y = -0.01x^3 + 0.04x^2 + 0.55x - 2.26$$

Величина достоверности аппроксимации: $K^2 = 1$.

Потенциал перескока атома ΔF_∞ представляет собой высокотемпературный предел свободной энергии активации текучести $\Delta F_\infty = \Delta F_\eta (T \rightarrow \infty)$ и не зависит от температуры. Его можно рассчитать по данным о параметрах C_1 и C_2 уравнения ВЛФ (Вильямса–Ландела–Ферри) [13], описывающего температурную зависимость вязкости $\eta(T)$ в области стеклования [10],

$$\Delta F_\infty = RC_1C_2 \quad (5)$$

Для проверки применимости соотношения ВЛФ ($a_T = \eta(T)/\eta(T_g)$)

$$\lg a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2} \quad (6)$$

к данному стеклу можно представить его в виде уравнения прямой

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

и построить график в координатах: $-(T - T_g)/\lg a_T - (T - T_g)$. Логарифм вязкости $\lg(\eta_g, \Pi) = 13.82$, соответствующий температуре стеклования $T_g = 807 \text{ K}$, получили аппроксимацией кривой $\lg \eta - T$ выражением

$$\lg \eta = 357347002.63 T^{-2.55}$$

Как видно из рис. 2, зависимость $-(T - T_g)/\lg a_T$ от $(T - T_g)$ оказывается линейной, что подтверждает справедливость уравнения ВЛФ применительно к листовому силикатному стеклу в достаточно широком интервале температур. Для этого стекла значения параметров уравнения ВЛФ, определенные из рис. 2, равны: $C_1 = 36.2$, $C_2 = 304.6K$, откуда потенциал перескока атома (5) составляет

$$\Delta F_\infty = 91.7 \text{ кДж/моль} \quad (7)$$

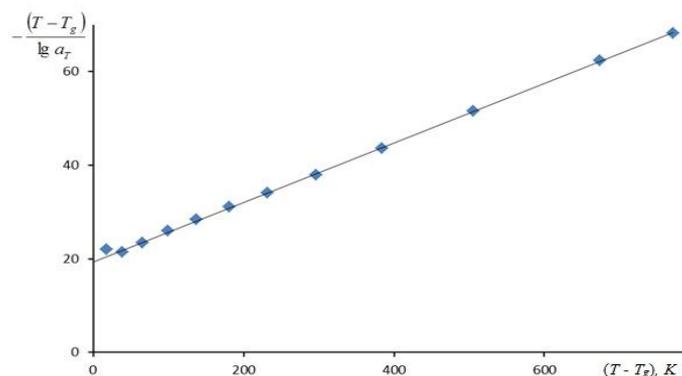


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости листового силикатного стекла в координатах уравнения Вильямса-Ландела-Ферри: $-(T - T_g)/\lg a_T - (T - T_g)$.

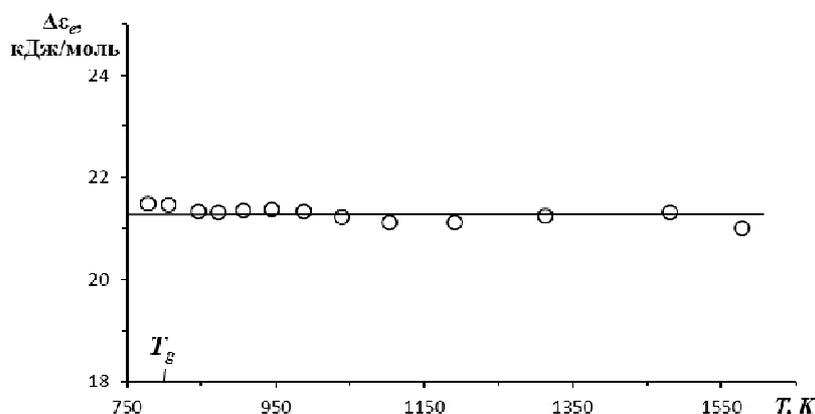


Рис. 3. Энергия делокализации атома в листовом силикатном стекле как функция температуры.

Подставив в формулу (3) $\Delta F_\eta(T)$ и ΔF_∞ , соответственно, из соотношений (4) и (7), для данного стекла мы рассчитали энергию делокализации атома $\Delta \epsilon_e(T)$ в интервале температур 778–1578 K. Как видно из рис. 3, в области стеклования в достаточно широкой области температур энергия $\Delta \epsilon_e$, необходимая для делокализации атома, оказывается практически постоянной и равной около $\Delta \epsilon_e = 21$ кДж/моль.

В модели делокализованных атомов [8, 9] величина $\Delta\epsilon_e$ рассчитывается по формуле

$$\Delta\epsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) \quad (8)$$

где $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования T_g . Флуктуационный объем аморфного вещества ΔV_e возникает в результате тепловых смещений атомов из положения равновесия (N_e – число делокализованных атомов)

$$\Delta V_e = N_e \Delta V_e$$

Величина f_g рассчитывается по данным о параметре уравнения ВЛФ C_1 и слабо зависит от природы стеклообразующих веществ [8]

$$f_g = \frac{1}{C_1} \approx const \approx 0.020 - 0.030$$

У стекол одного класса f_g оказывается практически универсальной постоянной. Для щелочно-силикатных стекол можно принять $f_g \approx 0.025$ и $T_g \approx 700$ K, откуда по формуле (8) получаем оценку [8]

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

что находится в согласии с приведенным выше расчетом $\Delta\epsilon_e$ для листового силикатного стекла по формуле (6) на основе данных о свободной энергии активации вязкого течения.

Таблица

Свободная энергия активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T)$ и энергия делокализации атома $\Delta\epsilon_e$ свинцовосиликатного стекла $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ (49.54 мол.% PbO)

T, K	$\lg(\eta, \Pi)$	$\lg(\eta/\eta_0)$	$\Delta F_\eta(T)$	$\Delta\epsilon_e$
			кДж/моль	
1276,0	1,0	4,22	103,0	19,0
1111,8	2,0	5,22	111,0	18,7
1004,8	3,0	6,22	119,5	18,6
929,5	4,0	7,22	128,3	18,6
873,7	5,0	8,22	137,3	18,6
830,7	6,0	9,22	146,5	18,7
796,5	7,0	10,22	155,7	18,7
768,6	8,0	11,22	164,9	18,8
745,5	9,0	12,22	174,2	18,9
726,0	10,0	13,22	183,6	18,9
709,4	11,0	14,22	192,9	19,0
695,0	12,0	15,22	202,3	19,1
682,5	13,0	16,22	211,7	19,2

Примечание: использованы данные [14]. $T_g = 676$ K, $\lg(\eta_0, \Pi) = -3.22$, $\lg(\eta_g, \Pi) = 13.82$, $\Delta F_\infty = 50.2$ кДж/моль, $C_1 = 36.9$, $C_2 = 163.4$ K.

Аналогичные результаты нами получены для свинцовосиликатного стекла PbO-SiO_2 с содержанием PbO 49.54 мол.% [14]. Для него энергия делокализации атома остается постоянной и равной около $\Delta\epsilon_e \approx 19$ кДж/моль в широком интервале температур 682-1276K (табл.). Характеристики данного стекла принимают следующие значения: $T_g = 676$ K, $\lg(\eta_g, \Pi) = 13.82$, $\Delta F_\infty = 50.2$ кДж/моль, $\lg(\eta_0, \Pi) = -3.2$, $C_1 = 36.9$, $C_2 = 163.4$ K.

Таким образом, энергия делокализации атома $\Delta\epsilon_e$ в силикатных стеклах практически не зависит от температуры в широком интервале в области стеклования. Полученные значения $\Delta\epsilon_e$ совпадают с результатом расчета по формуле (8), следующей из модели делокализованных атомов. Отсюда следует, что данная формула справедлива не только при температуре стеклования, она применима и при других температурах в области стеклования.

Литература

1. Немилев С. В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4, № 2. – С. 129-148.
2. Nemilov S. V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. - Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo, CRC Press, 1995. – 213 p.
3. Филиппович В. Н. Валентно-диффузионная теория вязкости стекол и применение к кварцевому стеклу // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1, № 3. – С. 256-264.
4. Филиппович В. Н., Калинина А. М. О природе и взаимосвязи изменений свойств стекол при стекловании // В кн.: Стеклообразное состояние. - Л.: Наука, 1971. – С. 28-34.
5. Сандитов Д. С., Мункуева С. Б. Температурная зависимость вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 191-199.
6. Сандитов Д. С., Мункуева С. Б., Машанов А. А., Сандитов Б. Д. Температурная зависимость свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 4. – С. 492-501.
7. Sanditov D. S. Deformation-activation model of viscous flow of glass-forming liquids // J. Non-Cryst. Solids. – 2014. – V. 400. – P. 12-20.
8. Сандитов Д. С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 142, Вып. 1(7). – С. 123-137.
9. Сандитов Д. С., Бадмаев С. С. О делокализации атома в стеклах и их расплавах // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 40, № 5. – С. 621-630.
10. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. - Новосибирск: Наука, 1986. – 238 с.
11. Дамдинов Д. Г. Релаксация напряжений в нестабилизированных оксидных стеклах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Л.: ИХС АН СССР, 1986. – 171 с.

М. В. Дармаев, С. С. Бадмаев, Д. С. Сандитов Свободная энергия активации текучести и энергия делокализации атома в силикатных стеклах

12. Сандитов Д. С., Машанов А. А. Математическая обработка экспериментальных данных по вязкости расплавов стекол в широком интервале температур // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 1. – С. 55-59.

13. Ferry J. D. Viscoelastic properties of Polymers. - NY: John Wiley and Sons, 1970. – 565 p.

14. MDL® SciGlass-7.8. - Institute of Theoretical Chemistry, MA: Shrewsbury, 2012. - www.sciglass.info.

Дармаев Мигмар Владимирович, кандидат технических наук, старший преподаватель, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: darmaev@bsu.ru

Бадмаев Саян Санжиевич, кандидат технических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sayan75@mail.ru

Сандитов Дамба Сангадиевич, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, e-mail: sanditov@bsu.ru

Darmaev Migmar Vladimirovich, candidate of technical sciences, Department of General Physics, Buryat State University, e-mail: darmaev@bsu.ru

Badmaev Sayan Sanzhievich, candidate of technical sciences, associate Professor, Department of General Physics, Buryat State University, e-mail: sayan75@mail.ru

Sanditov Damba Sangadievich, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Department of General Physics, Buryat State University, e-mail: sanditov@bsu.ru