

ФИЗИКА

УДК 539.4
DOI 10.18101/2306-2363-2018-4-54-58

СТЕКЛОВАНИЕ ЖИДКОСТИ И ПУСКОВОЙ МЕХАНИЗМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

© **С. С. Бадмаев**

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

© **А. А. Машанов**

кандидат технических наук, доцент
кафедры общей физики
Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: mashanov@bsu.ru

© **Д. С. Сандитов**

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

Предлагается критерий перехода жидкость — стекло, основанный на выключении пускового механизма текучести. Последний сводится к процессу делокализации атома. Когда энергия тепловых колебаний решетки (сетки связей), отнесенная к атому, становится равной или меньше энергии делокализации атома, прекращается вязкое течение и расплав переходит в стеклообразное состояние. Предполагается, что делокализация атома — предельное смещение мостикового атома — служит необходимым условием переключения валентной связи и, следовательно, самого вязкого течения неорганических стекол. Замораживание процесса делокализации активного атома приводит к прекращению текучести и к переходу расплава в стеклообразное состояние.

Ключевые слова: делокализация атома, жидкость, вязкое течение, стеклование, переход жидкость-стекло, критерий стеклования, пластичность, релаксация.

В настоящем сообщении предполагается, что делокализация атома — предельное смещение атома из равновесного положения — служит необходимым условием реализации элементарного акта вязкого течения, например, переключения валентной связи [1, 2]. Без делокализации атома (пускового механизма текучести) невозможно вязкое течение. Поэтому замораживание процесса делока-

лизации активного атома в области стеклования приводит к прекращению вязкого течения и к переходу расплава в стеклообразное состояние.

Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки, отнесенная к атому, становится равной или меньше энергии делокализации атома: $(i/2)kT \leq \Delta\varepsilon_e$, откуда следует условие перехода жидкость — стекло в виде (k — постоянная Больцмана)

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

где i — число степеней свободы кинетической единицы, ответственной за стеклование, T_g — температура перехода. Энергия делокализации атома

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

равна работе по предельному смещению атома, совершаемой против внутреннего давления p_i , обусловленного силами межатомного (межмолекулярного) притяжения. Здесь Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для смещения атома (объем делокализации атома) [1, 2].

Как и следовало ожидать, в соответствии с критерием (1) энергия делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, определенная независимым способом (R — газовая постоянная),

$$\Delta\varepsilon_e = RD, \quad (3)$$

для натриевосиликатных стекол линейно зависит от температуры стеклования T_g (рис. 1). Здесь D — эмпирический параметр уравнения Енклея [3, 4]

$$\eta = A \exp\left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp\left(\frac{D}{T}\right)\right], \quad (4)$$

успешно описывающего температурную зависимость вязкости $\eta(T)$ стеклообразующих жидкостей в широком интервале температур. У сульфатно-фосфатных стекол $\text{NaPO}_3\text{-MeSO}_4$ ($\text{Me}=\text{Li, Na, K}$) между энергией $\Delta\varepsilon_e$ и температурой стеклования T_g наблюдается также линейная корреляция (рис. 2). Величина $\Delta\varepsilon_e$ рассчитана по формуле

$$\Delta\varepsilon_e = Rc, \quad (5)$$

где c — эмпирическая постоянная в уравнении Брэдбури–Шишкина [5, 6]

$$\eta = \eta_0 \exp\left[a \exp\left(\frac{c}{T}\right)\right], \quad (6)$$

которое описывает зависимость $\eta(T)$ в области стеклования.

При выводе уравнений вязкости (4) и (6) в рамках модели делокализованных атомов и активационной теории вязкости величины RD и Rc приобретают смысл энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ [2, 7]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{\Delta F_\infty}{kT} + \frac{\Delta v_e}{v} \left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right) - 1\right]\right\}, \quad (7)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\left(\frac{v}{\Delta v_e}\right) \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right)\right]. \quad (8)$$

Здесь $v = V/N$ — объем, приходящийся на один атом, ΔF_∞ — высокотемпературный предел свободной энергии активации вязкого течения стеклообразующих жидкостей.

Таким образом, как видно из рис. 1 и 2, критерий стеклования (1) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для двух классов неорганических стекол.

В результате делокализации (тепловых смещений) атомов в жидкостях и аморфных твердых телах возникает флуктуационный объем $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$, где N_e — число делокализованных атомов. Доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования T_g , слабо зависит от природы стекол [1, 2]

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} \approx 0.025 \div 0.030.$$

У стеклообразных систем одного типа она практически постоянна. Величина f_g определяется по данным о вязкости в области стеклования [1, 2] и входит в формулы модели делокализованных атомов [1], например, в формулу для расчета энергии делокализации атома

$$\Delta \varepsilon_e = k T_g \ln(1/f_g). \quad (9)$$

Из отношений (1) и (9) следует, что число степеней свободы i определяется долей флуктуационного объема f_g

$$\frac{i}{2} = \ln \left(\frac{1}{f_g} \right).$$

По-видимому, здесь речь идет о конфигурационных степенях свободы.

Нами развито представление о том, что вязкое течение расплавов стекол выше T_g реализуется за счет возбужденных делокализованных атомов с энергией возбуждения $\Delta \varepsilon_e$. У щелочносиликатных стекол эта энергия, рассчитанная по формуле (9), составляет около [1, 2]

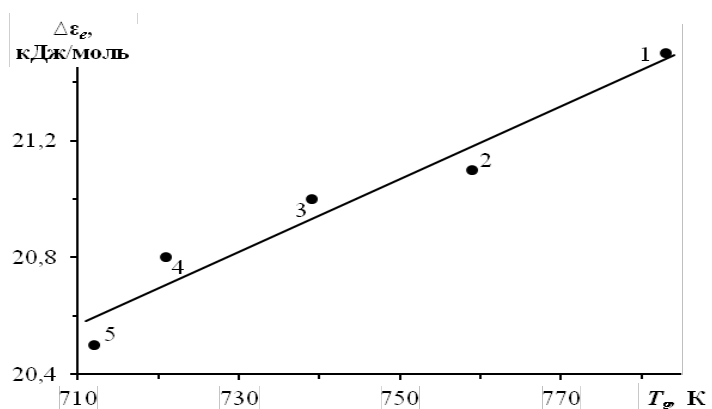


Рис. 1. Корреляция между энергией делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$ и температурой стеклования T_g натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Содержание Na_2O , мол. %: 15(1); 20(2); 25(3); 30(4); 35(5).

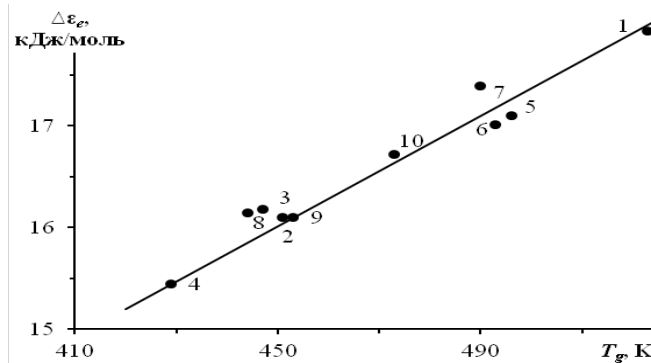


Рис. 2. Корреляция между энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$ и температурой стеклования T_g сульфатно-фосфатных стекол $\text{NaPO}_3\text{-MeSO}_4$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K}$) при различных содержаниях окислов. 1 — NaPO_3 ; 2 — $0.9 \text{ NaPO}_3 - 0.1 \text{ Li}_2\text{SO}_4$; 3 — $0.8 \text{ NaPO}_3 - 0.2 \text{ Li}_2\text{SO}_4$; 4 — $0.7 \text{ NaPO}_3 - 0.3 \text{ Li}_2\text{SO}_4$; [(5-7) — $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ и (8-10) — $\text{NaPO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ при аналогичных содержаниях окислов].

$$\Delta\varepsilon_e \approx RT_g \ln(1/f_g) \approx 20 \text{ кДж / моль.} \quad (10)$$

Расчет энергии $\Delta\varepsilon_e$ по формуле (3) из данных об эмпирической постоянной уравнения вязкости $D = 2500 \text{ К}$ [4] для щелочносиликатного стекла

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

согласуется с результатами расчета по уравнению модели делокализованных атомов (10), которое справедливо не только при температуре стеклования, но и при других температурах, где «работает» уравнение Енкеля (5).

При охлаждении стеклообразующего расплава относительное число делокализованных атомов (N_e/N), ответственных за вязкое течение выше T_g , в интервале стеклования уменьшается до ничтожно малого значения, порядка 3%, что равносильно их замораживанию [1, 2]. При $T = T_g$ замораживается процесс делокализации атома — переход активной частицы из основного состояния в возбужденное. В процессе размягчения стекла при нагревании размораживается процесс делокализации атома и количество делокализованных атомов возрастает от малых значений в замороженном состоянии — до концентрации (N_e/N), соответствующей жидкому состоянию.

Таким образом, замораживание процесса делокализации атома («пускового механизма» текучести) приводит к прекращению вязкого течения и к переходу расплава в стеклообразное состояние. Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки, отнесенная к атому, становится равной или меньше энергии делокализации атома, связанной с упругой деформацией межатомных связей. Отсюда следует определенный критерий стеклования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ грант № 3.5406.2017/8.9.

Литература

1. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. — 2012. — Т. 142, Вып. 1 (7). — С. 123-137.

2. Sanditov D.S., Ojovan M.I. On relaxation nature of glass transition in amorphous materials // *Physica B*. — 2017. — V. 523. — P. 96-113.
3. Jenckel E. Zur temperaturabhängigkeit der Viskosität Von Schmelzen // *Z. Physik. Chem.* — 1939. — Bd. 184, № 1. — S. 309-319.
4. Meerlender G. Die erweiterte Jenckel-Gleichung, eine leistungsfähige Viskositäts-temperature-formel. I, II // *Rheol. acta*. — 1967. — V. 6, № 4. — S. 309-377.
5. Bradbury D., Mark M., Kleinschmidt R.V. Viscosity and density of lubricating oils from 0 to 150000 Psig and 32 to 425 F // *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.* — 1951. — V. 73, № 5. — P. 667-676.
6. Шишкин Н.И. Зависимость кинетических свойств жидкостей и стекол от температуры, давления и объема // *Ж. технической физики*. — 1956. — Т. 26, Вып. 7. — С. 1461-1473.
7. Сандитов Д.С. Модель вязкого течения стеклообразующих жидкостей и стекол // *ДАН*. — 2013. — Т. 451, № 6. — С. 650-654.

GLASSING OF LIQUID AND VISCOUS FLOW TRIGGER

S. S. Badmaev

Candidate of Technical Sciences
Department of General Physics
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina str., 24a
E-mail: sayan75@mail.ru

A. A. Mashanov

Candidate of Technical Sciences, associate Professor
Department of General Physics
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina str., 24a
E-mail: mashanov@bsu.ru

D. S. Sanditov

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Department of General Physics
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina str., 24a
E-mail: sanditov@bsu.ru

A liquid-to-glass transition criterion based on the shutdown of the yield mechanism is proposed. The latter is reduced to the process of delocalization of the atom. When the energy of thermal vibrations of the lattice (grid of bonds) referred to an atom becomes equal to or less than the delocalization energy of the atom, the viscous flow stops and the melt goes into the glassy state. It is assumed that the delocalization of the atom — the limiting displacement of the bridging atom — is a necessary condition for the switching of the valence bond and, consequently, of the most viscous flow of inorganic glasses. The freezing of the delocalization process of the active atom leads to the cessation of fluidity and to the transition of the melt to the glassy state..

Keywords: atom delocalization, liquid, viscous flow, glass transition, liquid-glass transition, glass transition criterion, plasticity, relaxation.