

Применение модели делокализованных атомов к металлическим стеклам

© Д.С. Сандитов,^{1,2} М.В. Дармаев,¹ Б.Д. Сандитов¹

¹ Бурятский государственный университет,
670000 Улан-Удэ, Россия

² Институт физического материаловедения СО РАН,
670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: sanditov@bsu.ru

(Поступило в Редакцию 15 марта 2016 г)

По данным об эмпирических постоянных уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана (для температурной зависимости вязкости) проведен расчет параметров модели делокализованных атомов применительно к металлическим стеклам. Показано, что для них справедлив тот же критерий стеклования, что и у аморфных органических полимеров и неорганических стекол. Этот факт подтверждает в качественном отношении универсальность основных закономерностей процесса перехода жидкость–стекло для всех аморфных веществ независимо от их природы. Энергия делокализации атома в металлических стеклах $\Delta\varepsilon_e \approx 20\text{--}25\text{ kJ/mol}$ совпадает с данными для оксидных неорганических стекол. Она существенно ниже энергий активации вязкого течения и процесса диффузии ионов. Делокализация атома — его смещение из равновесного положения — для аморфных металлических сплавов представляет собой низкоэнергетический мелкомасштабный процесс, как и у других стеклообразных систем.

DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44017.1807

Введение. Модель делокализованных атомов

Настоящая работа посвящена расчету параметров модели делокализованных атомов [1] по данным о вязкости для металлических стекол (аморфных металлических сплавов).

Необходимым условием делокализации активного (возбужденного) атома — его смещения из равновесного положения — является образование вблизи него элементарного объема Δv_e в результате локальных тепловых флуктуаций плотности [1,2]. Если умножим Δv_e на число делокализованных атомов N_e , получим флуктуационный объем аморфной среды ΔV_e

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e.$$

Кинетические единицы аморфных веществ отличаются друг от друга, главным образом, величиной флуктуационного объема \tilde{v} , который образуется в их окрестности. Число частиц dn , обладающих флуктуационным объемом от \tilde{v} до $\tilde{v} + d\tilde{v}$, описывается функцией [1,3]

$$dn = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) d\tilde{v} = A \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v},$$

где $\Delta H = (p_i + p)\tilde{v}$ — энтальпия образования объема \tilde{v} . Сумма внутреннего p_i и внешнего p давлений $(p_i + p)$ выступает в качестве константы, не зависящей от \tilde{v} . После нормировки

$$\int_0^N dn = N,$$

позволяющей получить соответствующее выражение (N — число атомов)

$$A = \frac{(p_i + p)N}{kT},$$

находим число делокализованных атомов N_e , у которых $\tilde{v} \geq \Delta v_e$:

$$\begin{aligned} N_e &= \int_{\Delta v_e}^{\infty} \frac{(p_i + p)N}{kT} \exp\left[-\frac{(p_i + p)\tilde{v}}{kT}\right] d\tilde{v} \\ &= N \exp\left[-\frac{(p_i + p)\Delta v_e}{kT}\right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Определив флуктуационный объем аморфного вещества ΔV_e как сумму элементарных объемов

$$\Delta V_e = \int_0^N \tilde{v} dn = \frac{NkT}{p_i + p},$$

для среднего флуктуационного объема $v_f = \Delta V_e/N$, приходящегося на частицу, можно получить соотношение

$$v_f = \frac{kT}{(p_i + p)}.$$

Подстановка данного выражения в равенство (1) приводит к формуле вероятности делокализации атома $W_e = N_e/N$

$$W_e = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right). \quad (2)$$

Вязкость и флуктуационный объем в области стеклования жидкостей

Используя соотношение (2) и известную связь между вязкостью η и величиной W_e в соответствии с теорией Стокса–Эйнштейна: $\eta \sim 1/W_e$, приходим к следующему уравнению вязкости [1]:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta v_e}{v_f}\right) \cong \eta_0 \exp\left(\frac{1}{f}\right), \quad (3)$$

где η_0 — коэффициент пропорциональности (вязкость η при $T \rightarrow \infty$), $f = (\Delta v_e/V)$ — доля флуктуационного объема. Поскольку элементарный объем Δv_e близок к атомному объему $v = V/N$, мы здесь приняли, что $f = v_f/\Delta v_e \approx v_f/v$.

Приняв в уравнении вязкости (3) линейную аппроксимацию температурной зависимости доли флуктуационного объема $f(T)$ вблизи температуры стеклования T_g

$$f = f_g + \beta_f(T - T_g).$$

получаем следующее соотношение для логарифма относительной вязкости:

$$a_T = \eta(T)/\eta(T_g),$$

$$\ln a_T = -\left(\frac{1}{f_g}\right) \frac{T - T_g}{T - T_g + (f_g/\beta_f)}, \quad (4)$$

где f_g — значение f при $T = T_g$, β_f — коэффициент теплового расширения флуктуационного объема ($\beta_f = (df/dT)_{T=T_g}$). Данное равенство представляет собой интерпретацию уравнения ВЛФ (Вильямса–Ландела–Ферри), получившего широкое распространение в физике аморфных полимеров [4] и стекол [5]. Эмпирические постоянные данного уравнения C_1 и C_2 выражаются через параметры модели делокализованных атомов следующим образом:

$$C_1 = \frac{1}{f_g} \quad \text{и} \quad C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}. \quad (5)$$

Температурная зависимость вязкости стеклообразующих жидкостей успешно описывается известным уравнением ФФТ (Фогеля–Фульчера–Таммана)

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (6)$$

которое практически эквивалентно соотношению ВЛФ (4) (см. ниже). Японские исследователи [6] показали применимость уравнения ФФТ к металлическим стеклам и определили для них значения эмпирических постоянных A , B и T_0 , а также T_g , которые приводятся в табл. 1. Представляет интерес установление их связи с параметрами модели делокализованных атомов.

С этой целью запишем данное уравнение при $T = T_g$ и с учетом (6) найдем логарифм отношения относительной вязкости $a_T = \eta(T)/\eta(T_g)$

$$\ln a_T = -\left(\frac{B}{T_g - T_0}\right) \frac{T - T_g}{T - T_0}.$$

Как видно, полученное выражение совпадает с уравнением ВЛФ (4), откуда имеем

$$\frac{1}{f_g} = \frac{B}{T_g - T_0} \quad \text{и} \quad \frac{f_g}{\beta_f} = T_g - T_0,$$

что в свою очередь приводит к следующей связи параметров модели делокализованных атомов с постоянными уравнения ФФТ:

$$f_g = \frac{T_g - T_0}{B}, \quad (7)$$

$$\beta_f = \frac{1}{B}. \quad (8)$$

Результаты расчета и их обсуждение

В табл. 1 приводятся значения параметров модели делокализованных атомов f_g , β_f , $\Delta \epsilon_e$ — энергии делокализации атома [1]

$$\Delta \epsilon_e = RT_g \ln(1/f_g) \quad (9)$$

для металлических стекол, рассчитанные с помощью соотношений (7)–(9) на основе экспериментальных данных о постоянных уравнения ФФТ. Там же приведены значения параметров уравнения ВЛФ C_1 и C_2 , определенные по формулам

$$C_1 = B/(T_g - T_0), \quad C_2 = T_g - T_0.$$

1. Прежде всего обратим внимание на то обстоятельство, что доля флуктуационного объема аморфных металлических сплавов f_g , замороженная при температуре стеклования (7), является практически постоянной величиной (табл. 1)

$$f_g = \left(\frac{\Delta v_e}{V}\right)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.025\text{--}0.027, \quad (10)$$

и, что примечательно, совпадает с данными о величине f_g у аморфных полимеров и неорганических стекол (табл. 2) [1].

Это означает справедливость для металлических стекол того же критерия стеклования (10), что и для аморфных полимеров и неорганических стекол [1], и подтверждает известный факт: основные закономерности процесса перехода жидкость–стекло в качественном отношении оказываются универсальными для всех аморфных веществ независимо от их природы [7–11].

Полагаем, что делокализованные возбужденные атомы выше температуры стеклования T_g обеспечивают вязкое течение стеклообразующих расплавов. Их подвижность и относительное число определяются долей флуктуационного объема $f = (\Delta v_e/V)$. При охлаждении расплава в области стеклования величина f уменьшается до минимального критического значения $f_g \approx 2\text{--}3\%$ (соотношение (10)), при котором достигается предельно

Таблица 1. Постоянные уравнения ФФТ (η_0 , B , T_0) и параметры модели делокализованных атомов для металлических стекол (использованы данные [6])

№	Аморфный сплав	T_g , К	$A \cdot 10^3$ Па·с	B , К	T_0 , К	f_g	$\beta_f \cdot 10^4$, К ⁻¹	$\Delta\epsilon_e$	ΔF_∞	ΔF_{η_g}	C_1 , К	C_2 , К
								kJ/mol				
1	Ni	430	2.0	4700	295	0.029	2.1	13	39	124	35	135
2	Ni _{62.4} Nb _{37.6}	945	0.49	5380	810	0.025	1.9	29	43	313	40	135
3	Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	782	2.53	4280	670	0.026	2.3	24	36	248	38	112
4	Fe ₉₁ B ₉	600	14.1	4635	513	0.019	2.2	20	38	266	53	87
5	Fe ₈₉ B ₁₁	640	8.53	4625	515	0.027	2.2	19	38	197	37	125
6	Fe ₈₃ B ₁₇	760	3.3	4630	638	0.026	2.2	23	38	240	38	122
7	Fe _{41.5} Ni _{41.5} B ₁₇	720	3.78	4500	601	0.026	2.2	22	37	226	38	119
8	Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	818	1.9	4505	701	0.026	2.2	25	37	262	38	117
9	Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	736	2.25	4600	616	0.026	2.2	22	38	234	38	120
10	Pd ₈₂ Si ₁₈	657	6.32	3730	557	0.027	2.7	20	31	204	37	100
11	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	653	2.57	3820	553	0.026	2.6	20	32	207	38	100
12	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	602	1.5	3600	509	0.026	2.8	18	30	194	39	93
13	Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	500	5.31	3560	405	0.027	2.8	15	30	156	37	95
14	Te	290	0.13	3790	198	0.024	2.6	9	31	99	41	92
15	Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	785	2.87	4190	675	0.26	2.4	24	35	248	38	110
16	Ge	750	18.3	1930	700	0.026	5.2	23	16	241	39	50

Примечание. $f_g = B/(T_g - T_0)$, $\beta_f = 1/B$, $\Delta F_\infty = RB$, $\Delta\epsilon_e = RT_g \ln(1/f_g)$.

Таблица 2. Постоянные уравнения ВЛФ C_1 и C_2 и параметры модели делокализованных атомов для аморфных полимеров и неорганических стекол [4,5]

Стекло	T_g , К	C_1 , К	C_2 , К	f_g	$\beta \cdot 10^4$	$\Delta\beta \cdot 10^4$	$\Delta\epsilon_e$	ΔF_∞	ΔF_{η_g}
					К ⁻¹				
Na ₂ O–SiO ₂									
Na ₂ O, mol.%									
19	746	38	317	0.026	0.86	–	23	100	235
32.9	704	36	275	0.028	1.03	0.86	21	83	210
44.8	667	44	211	0.023	1.08	1.39	21	78	244
Na ₂ O–PbO–SiO ₂	761	32	280	0.031	1.1	1.0	22	75	203
Na ₂ O–CaO–SiO ₂	833	37	320	0.027	0.9	0.9	25	98	254
K ₂ O–B ₂ O ₃									
K ₂ O, mol.%									
8.5	623	30	89	0.030	2.6	–	18	32	173
34.4	701	33	117	0.026	2.0	–	21	45	223
Na ₂ O–GeO ₂									
Na ₂ O, mol.%									
5	729	40	220	0.025	1.1	–	23	73	242
25	755	40	160	0.025	1.6	–	23	53	250
Поливинилацетат	305	36	47	0.028	5.9	5.0	9	14	91
Натуральный каучук	300	38	54	0.026	4.8	4.0	9	17	96
Метакрилатный этиловый полимер	335	40	65	0.025	3.7	3.0	10	22	113

Примечание. $f_g = 1/C_1$, $\beta_f = 1/C_1 C_2$, $\Delta\epsilon_e = RT_g \ln(1/f_g)$, $\Delta F_\infty = RC_1 C_2$, $\Delta F_{\eta_g} = C_1 RT_g$, $\Delta\beta$ — скачок коэффициента теплового расширения при $T = T_g$.

высокое значение вязкости $\eta(T_g) \approx 10^{12}$ Па·с: прекращается вязкое течение и аморфное вещество переходит из жидкого в твердое стеклообразное состояние. В самом деле, подавляющее большинство аморфных веществ переходит в стеклообразное состояние в первом

приближении при одной и той же вязкости [10]

$$\eta_g = \eta(T_g) \approx \text{const} \approx 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

По данным о предэкспоненциальном множителе $\eta_0 \approx \text{const} \approx 10^{-2.5}$ Па·с и вязкости $\eta_g \approx 10^{12}$ Па·с с

помощью уравнения (3) можно оценить долю флуктуационного объема f_g , замороженную при температуре стеклования $T = T_g$,

$$f_g = \left(\ln \frac{\eta_g}{\eta_0} \right)^{-1} \approx 0.03,$$

что согласуется с оценкой (10).

Таким образом, с этой точки зрения стеклование жидкостей объясняется замораживанием подвижности делокализованных возбужденных кинетических единиц. При температуре стеклования замораживается процесс делокализации атома (переход частицы из основного в возбужденное состояние). В процессе размягчения стекла при нагревании постепенно размораживается процесс делокализации атома и количество делокализованных атомов возрастает от малых значений в замороженном состоянии до их концентрации, соответствующей жидкому состоянию.

2. Коэффициент теплового расширения флуктуационного объема (КТР) металлических стекол при температуре стеклования $\beta_f \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (табл. 1) примерно совпадает с КТР неорганических стекол, но заметно ниже КТР аморфных полимеров (табл. 2).

У большинства аморфных органических полимеров и неорганических стекол величина β_f совпадает со скачком коэффициента объемного теплового расширения $\Delta\beta$ при температуре стеклования $T = T_g$ (табл. 2)

$$\Delta\beta = \beta_l - \beta_g,$$

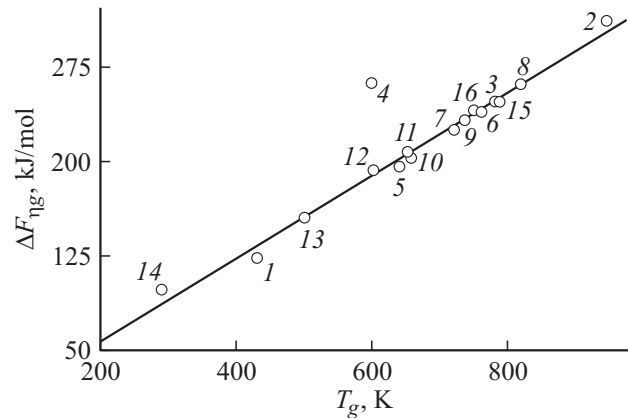
где β_l и β_g — коэффициенты теплового расширения соответственно выше (β_l) и ниже (β_g) температуры стеклования.

Можно предположить, что полученные значения β_f для металлических стекол также совпадают со скачком их коэффициента теплового расширения $\Delta\beta$ при температуре стеклования.

3. Энергия делокализации атома в металлических стеклах $\Delta\epsilon_e \approx 20\text{--}25 \text{ kJ/mol}$ (табл. 1) примерно совпадает с данными для неорганических стекол $\Delta\epsilon_e \approx 20\text{--}23 \text{ kJ/mol}$ (табл. 2). Исключение составляет теллур, у которого величина $\Delta\epsilon_e = 9 \text{ kJ/mol}$ совпадает с энергией делокализации атома в аморфных полимерах $\Delta\epsilon_e = 9\text{--}10 \text{ kJ/mol}$. У последних энергия $\Delta\epsilon_e$ близка к энергии межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) связей, а у оксидных неорганических стекол она связана с работой смещения мостикового атома кислорода в мостиках валентных связей Si—O—Si, Ge—O—Ge, В—O—В и т.д. [1,12]. Энергия $\Delta\epsilon_e$ существенно ниже энергий активации вязкого течения и диффузионных процессов. Поэтому делокализация атома в аморфных веществах, в том числе в металлических стеклах, относится к низкоэнергетическим мелкомасштабным процессам [1,2,12].

4. Из сравнения известного теоретического уравнения Эйринга (см. [5])

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{\Delta F_\eta(T)}{RT} \right]$$



Корреляция между температурой стеклования T_g и свободной энергией активации вязкого течения $\Delta F_{\eta g}$ при T_g для металлических стекол. Номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 1.

с соотношением ФФТ (6) в приближении $\eta_0 \approx A$ получаем следующую температурную зависимость свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T)$:

$$\Delta F_\eta = \frac{BRT}{T - T_0} = RB \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где произведение RB имеет смысл высокотемпературного предела ($T \gg T_0$) свободной энергии активации текучести $\Delta F_\infty = \delta F_\eta(T \rightarrow \infty)$

$$\Delta F_\infty = RB. \quad (12)$$

Из равенства (11) можно получить формулу для расчета величины $\Delta F_{\eta g} = \Delta F(T_g)$ при температуре стеклования

$$\Delta F_{\eta g} = \frac{B}{(T_g - T_0)} RT_g. \quad (13)$$

Значения ΔF_∞ и $\Delta F_{\eta g}$, рассчитанные по формулам (12) и (13), приведены в табл. 1. Они по порядку величины близки к данным для неорганических стекол (табл. 2).

Принимая во внимание (7) и постоянство $f_g \cong \text{const}$ (табл. 1 и 2), приходим к заключению, что свободная энергия активации вязкого течения $\Delta F_{\eta g}$ пропорциональна температуре стеклования:

$$\Delta F_{\eta g} = (1/f_g)RT_g.$$

В самом деле, у металлических стекол между $\Delta F_{\eta g}$ и T_g наблюдается линейная корреляция (рисунок).

Заключение

Доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования T_g , у аморфных металлических сплавов и аморфных металлов (металлических стекол) оказывается практически постоянной величиной и составляет около $f_g \approx 0.026$, что совпадает с данными

для аморфных полимеров и стекол и указывает на применимость условия стеклования $f_g \approx \text{const} \approx 0.025$ к этим стеклообразным системам.

Энергия делокализации атома в металлических стеклах ($\Delta\epsilon = 20\text{--}25 \text{ kJ/mol}$) примерно такая же, как и у силикатных стекол. Еще один параметр модели делокализованных атомов — коэффициент теплового расширения флуктуационного объема $\beta_f \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ — у металлических стекол практически совпадает с данными для неорганических стекол.

У исследованных металлических стекол между температурой стеклования T_g и свободной энергией активации вязкого течения ΔF_{ng} при T_g наблюдается линейная корреляция.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Грант № 1932).

Список литературы

- [1] Сандитов Д.С. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1. С. 123–137.
- [2] Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Булыгина Е.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 40–45.
- [3] Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 113 с.
- [4] Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.
- [5] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 269 с.
- [6] Судзуки К., Фузимора Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- [7] Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 431 с.
- [8] Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
- [9] Мазурин О.В. Стеклование. Л.: Наука, 1986. 210 с.
- [10] Ojovan M.I. // Adv. Condens. Matter Phys., Article ID817829.2008.
- [11] Тропин Т.В., Шмельцер Ю.В., Аксенов В.Л. // УФН. 2016. Т. 186. № 1. С. 47–73.
- [12] Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. // ФХС. 2015. Т. 40. № 5. С. 621–630.