

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ¹

© 2007 г. Д. С. Сандитов

Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Отдел физических проблем Бурятского научного центра
Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

Поступила в редакцию 03.07.2006 г.

Принята в печать 13.12.2006 г.

Наблюдается глубокая аналогия между процессами низкотемпературной термостимулируемой релаксации пластической деформации аморфных полимеров и неорганических стекол. Результаты расчетов энергии и объема активации данного релаксационного процесса в рамках модели возбужденного состояния удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными как для эпоксидного полимера, так и для листового силикатного стекла. Развивается представление о том, что начальная стадия макроскопической пластической деформации стеклообразных систем складывается из малых критических смещений возбужденных атомов (групп атомов), связанных с локальными перегруппировками соседних частиц (флуктуацией энтропии). Число возбужденных атомов в единице объема, возникающих под действием механических напряжений, вблизи предела текучести вполне достаточно (10^{26} – 10^{27} м⁻³) для заметной пластической деформации стекол и сохранения значительной внутренней энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что пластически деформированные полимерные стекла при нагревании ниже температуры стеклования T_c (а также и вблизи T_c) обычно возвращаются к исходному недеформированному состоянию. Полное восстановление деформации происходит при не очень больших остаточных деформациях. Исследование кинетики и термодинамики такого термостимулируемого процесса релаксации дает много полезных сведений о структурных изменениях, происходящих в этих материалах под действием механического напряжения [1–5].

Процесс восстановления деформации при нагревании состоит из низкотемпературной (ниже T_c) и высокотемпературной (вблизи и выше T_c) составляющих. В настоящей работе рассматривается низкотемпературная область.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-00071а).

E-mail: sanditov@bsu.ru (Сандитов Дамба Сангадиевич).

Для объяснения обсуждаемого явления предложено несколько подходов. Одни авторы [3, 4] связывают его с последовательным размягчением структурных областей, обладающих пониженной плотностью упаковки частиц и собственной локальной температурой стеклования (размягчение). Другой подход [1, 2] предполагает, что неупругая деформация и ее термостимулируемое восстановление происходят не в исходной, а в иной, возбужденной структуре, возникающей непосредственно в процессе деформации. Элементарными носителями указанных процессов являются возникающие под действием внешних напряжений и исчезающие при нагревании сдвиговые трансформации – локальные микротрещины.

Недавно предложен еще один вариант объяснения пластической деформации аморфных полимеров и ее термостимулируемого восстановления [6], согласно которому важное значение придается возникновению поверхностей раздела в деформированной структуре и залечиванию этих

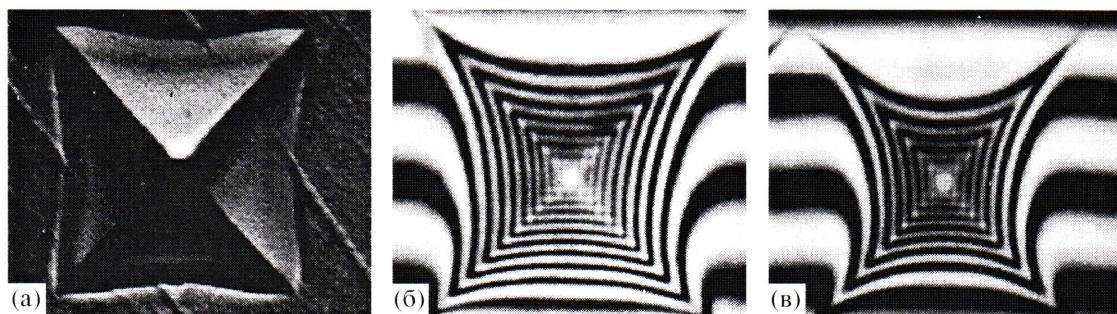


Рис. 1. Микроотпечатки Виккерса на листовом силикатном стекле. а – при 20°С, б и в – изображение в интерференционном микроскопе после нагревания при 100 (б) и 450°С (в) в течение 10 мин. $P = 150$ г.

межфазных границ при термостимулируемой релаксации деформации.

Пластичность наблюдается не только у органических стеклообразных полимеров, но и у низкомолекулярных неорганических стекол и у металлических аморфных сплавов, причем основные закономерности деформации у них практически такие же, что и у аморфных полимеров. В частности, при нагревании деформированного силикатного стекла при $T < T_c$ восстанавливается исходное состояние [7–9]. В физике полимеров, как правило, не обращают внимание на данный факт. Между тем, если природа пластичности аморфных полимеров и неорганических стекол едина, то оказывается необходимым корректировать чисто полимерные теории этого явления, основанные на специфических свойствах макромолекул [3–6].

В настоящей работе предлагается сравнительный анализ данных о низкотемпературной части термостимулируемой релаксации пластической деформации стеклообразных полимеров и силикатных стекол с привлечением модели возбужденного состояния [10–12]. Имеются основания полагать, что именно эта составляющая термостимулируемой релаксации и начальная стадия активной пластической деформации при $\varepsilon_{\text{деф}} \leq \varepsilon_y$ (ε_y – деформация в пределе текучести) являются универсальными свойствами неупорядоченных стеклообразных систем [2] и могут быть описаны в рамках модели возбужденного состояния.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Неупругая деформация силикатных стекол наблюдается при условии, когда предел текучести

ниже предела их прочности, например, при растяжении высокопрочных стеклянных нитей [13]. Это условие выполняется также в методе микровдавливания и в режиме одноосного сжатия. После вдавливания заостренного индентора и его удаления в силикатном стекле при 20°С остается пластичный микроотпечаток, практически ничем не отличающийся от такого в металлах (рис. 1). Таким методом испытывают стекла на микротвердость [7, 14].

При нагревании оставшиеся после удаления индентора пластичные микроотпечатки – лунки частично или полностью восстанавливаются (исчезают), причем этот эффект зависит от температуры нагревания и нагрузки на индентор P .

Ниже приводятся некоторые результаты исследования кинетики термостимулированного восстановления микроотпечатков и микроканавок Виккерса на листовом силикатном стекле, нанесенных при комнатной температуре (20°С) при разной нагрузке на индентор (четырехгранная алмазная пирамидка с углом при вершине 136°). Отпечатки в виде пирамидальной лунки получали вдавливанием пирамидки Виккерса (при выдержке под нагрузкой 15 с), а микроканавки наносили путем вдавливания и последующего протягивания этого же индентора со скоростью 0.05 мм/с. Затем образцы выдерживали различное время при постоянной температуре (отжигали) в интервале 20–800°С. Температура стеклования листового стекла составляет 534°С.

Размеры отпечатка и микроканавки измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, а также профилографа-профилометра. Отпечаток Виккерса в интерференционном микроскопе представляет собой совокупность “концентрических квадратиков Ньютона”, число ко-

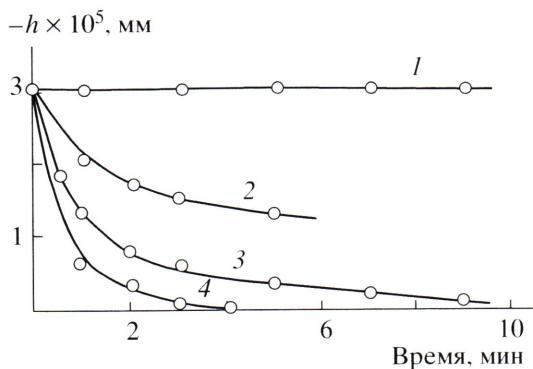


Рис. 2. Уменьшение глубины микроканавки $-h$ с временем выдержки при постоянной температуре. Листовое силикатное стекло. Нагрузка на индентор 2 г. Температуры отжига: 20 (1), 225 (2), 400 (3) и 500°C (4).

торых пропорционально глубине отпечатка (рис. 1). В поляризованном свете около отпечатка ясно видны ореолы остаточных напряжений и деформаций, что указывает на рост внутренних напряжений в структуре стекла при пластической деформации. Чем больше нагрузка на индентор, тем больше и ярче начальные ореолы напряжений. При нагревании в процессе восстановления отпечатка они постепенно исчезают.

Как видно из рис. 2, чем выше температура нагревания, тем с большей скоростью микроканавка восстанавливается: при 400–500°C достаточно

нескольких минут, чтобы микроканавка полностью исчезла (при $P < 5$ г).

Рисунок 3 демонстрирует квазиравновесный характер изотермического термостимулируемого восстановления. На первой стадии, в течение первых 1–2 мин, процесс идет с большой скоростью, после чего, на второй стадии, наблюдается сравнительно медленный выход остаточного размера отпечатка на кажущееся постоянное значение, характерное для каждой температуры испытания. Квазиравновесный предел глубины микроканавки не зависит от того, сразу нагрели деформированный образец до данной температуры (600°C) или отжигали его ступенчато. При другой температуре (в интервале 200–650°C при $P > 5$ г) прослеживается такая же закономерность – каждая температура дает свой квазиравновесный предел. Анализ кривой глубина микроканавки – температура при $t = \text{const}$ приводит к аналогичным выводам [9].

Определив изменение ширины $a(t)$ или глубины $h(t)$ отпечатков, из кинетических кривых оценили начальную скорость уменьшения размера отпечатка $i = da/dt$. Температурная зависимость скорости низкотемпературного восстановления отпечатка как по ширине, так и по глубине оказывается экспоненциальной (рис. 4). Энергия активации данного процесса для листового силикатного стекла составляет $u \approx 21$ кДж/моль, что значительно ниже энергий активации вязкого

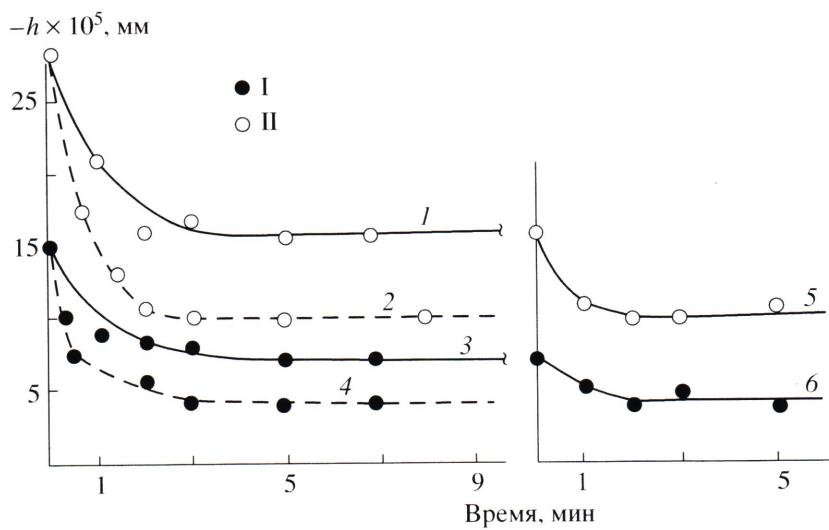


Рис. 3. Уменьшение глубины микроканавки с временем выдержки при ступенчатом (1, 5 и 3, 6) и непрерывном (2, 4) изменении температуры. Кривые 1 и 3 относятся к 300°C, кривые 5 и 6 – к 600°C. Листовое силикатное стекло. Нагрузка на индентор 5 (I) и 10 г (II).

течения (250–300 кДж/моль) и процессов диффузии ионов (80–100 кДж/моль) в силикатных стеклах [7].

Характер восстановления отпечатка на неорганическом стекле существенно отличается от закономерности залечивания микроотпечатков и микроканавок в кристаллических твердых телах, которое происходит путем поверхностной диффузии при повышенных температурах [15]. В частности, для кристаллов наблюдается оплавление острых углублений (дно отпечатка становится плоским), а в случае стекла за время выдержки (5–10 мин) отпечаток с острыми краями сохраняется вплоть до 800°C.

Отсутствие заметного вязкого течения контролировали специально нанесенными глубокими царапинами, оплавление острых краев и углублений которых обнаруживается лишь при больших временах и $T > 800^\circ\text{C}$.

Процесс вдавливания пирамидки Виккерса в листовое силикатное стекло состоит из двух стадий [16]. На первой (быстрой) стадии температурные зависимости времени релаксации в координатах $\ln \tau - 1/T$ при различном давлении на индентор дают семейство прямых, которые пересекаются в точке полюса с координатами $\tau_p \approx 10^{-12}$ с и $T_p \approx -196^\circ\text{C}$. Температура полюса близка температуре (-200°C), при которой у силикатных стекол наблюдаются пик внутреннего трения и максимум диэлектрических потерь с энергией активации около 21 кДж/моль. Для энергии активации первой стадии процесса микровдавливания листового стекла получено значение 19 кДж/моль [16], что практически совпадает с приведенной выше энергией активации термостимулированного восстановления отпечатка на начальной стадии процесса.

При давлениях одноосного (а также всестороннего) сжатия выше $P_0 \approx 50$ МПа силикатные стекла при 20°C неупруго уплотняются до 10% [7, 17–19]. Путем нагревания при $T \leq T_c$ можно восстановить их исходное состояние (см. ссылки в работе [7]). Обращает на себя внимание то, что порог давления уплотнения силикатных стекол P_0 совпадает с их микротвердостью по Виккерсу $H_V \approx 50$ МПа. Кроме того, энергия активации низкотемпературного разуплотнения этих стекол 21 кДж/моль такая же, что и энергия активации

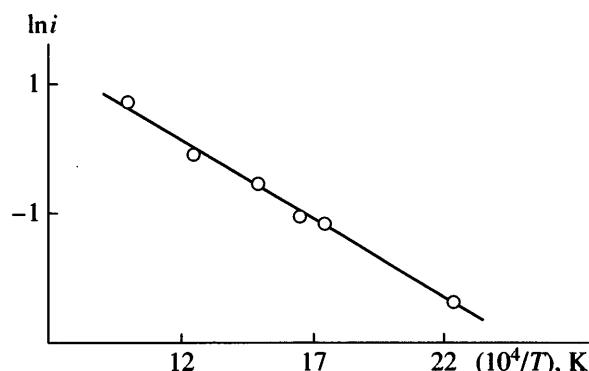


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости низкотемпературного восстановления ширины микроотпечатка Виккерса от обратной величины температуры. Листовое силикатное стекло. Нагрузка на индентор 150 г.

процесса термостимулируемого восстановления микроотпечатка.

У деформированных стеклообразных органических полимеров при нагревании наблюдается аналогичная релаксация остаточной деформации [1–5]. Кинетические кривые восстановления образцов ПММА (одноосно сжатых при 20°C до 30% [3, 4]) идентичны приведенным выше зависимостям для силикатного стекла.

При малых $\varepsilon_{\text{ост}}$ полимер полностью восстанавливается ниже T_c в области низких температур. При увеличении деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$ появляется и начинает расти высокотемпературная составляющая при постоянной величине низкотемпературного компонента $\varepsilon_{\text{ост}}$. При повышении температуры деформирования низкотемпературный вклад уменьшается, однако его максимальное значение сохраняется [4].

Спрямление части релаксационных кривых в полулогарифмических координатах дает возможность оценить времена релаксации при $T < T_c$, а затем определить энергию активации процесса термостимулируемой низкотемпературной релаксации пластической деформации. В частности, для ПММА [3] было получено $\varepsilon \approx 25$ кДж/моль, что по порядку величины совпадает с аналогичной величиной для силикатных стекол.

Скорость низкотемпературного восстановления исходных размеров деформированных органических стеклообразных полимеров как функ-

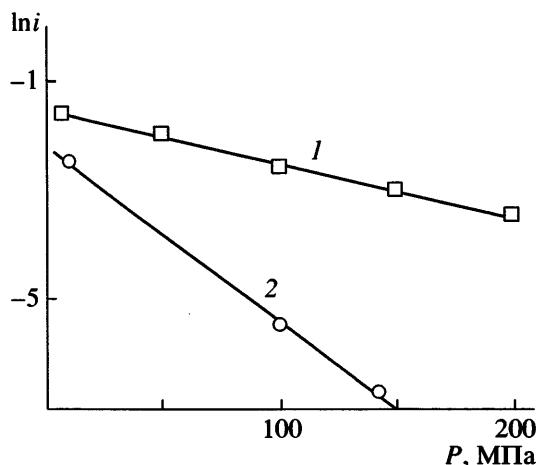


Рис. 5. Логарифм скорости низкотемпературного восстановления размеров эпоксидного полимера ЭААН (1) и ПК (2) при постоянной температуре $T = 85^\circ\text{C}$ после одноосного сжатия при разных P [1, 20].

ция температуры и давления подчиняется уравнению (рис. 5) [1, 20]

$$i = A \exp\left(-\frac{u_0 + v_y p}{kT}\right)$$

Объем активации данного процесса v_y , например, для сшитого сетчатого полимера на основе эпоксидов ЭААН, равен

$$v_y = 55 \pm 8 \text{ \AA}^3 (34 \pm 5 \text{ см}^3/\text{моль})$$

Активационный объем v_y существенно меньше объема звеньев и сегментов полимерных макромолекул. Результаты расчета энергии активации u_0 не приводятся в цитируемых работах [1, 20]. Судя по оценке величины i (см. выше), полагаем, что u_0 составляет по порядку величины 20–25 кДж/моль.

Таким образом, можно заключить, что термостимулируемая низкотемпературная релаксация пластической деформации стеклообразных систем, как органических, так и неорганических, связана с низкоэнергетическими мелкомасштабными молекулярными движениями [1–9].

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим приведенные выше данные с точки зрения модели возбужденного состояния [10–12], которая носит феноменологический харак-

тер и применима ко всем стеклообразным системам.

Будем исходить из представления о том, что при пластической деформации структура стекол переходит из неравновесного в еще более неравновесное, возбужденное состояние [1, 2, 17, 21–23], о чем свидетельствует, в частности, рост внутренних напряжений.

Элементарным актом начальной стадии пластической деформации стекол служит возбуждение атома (или группы атомов), которое сводится к его критическому смещению Δr_m , соответствующему максимуму силы межатомного притяжения (рис. 6). Здесь важную роль играет флуктуация упаковки соседних частиц (локальная флуктуация энтропии) [12]. В линейных аморфных полимерах в качестве “возбужденного атома” выступает, по-видимому, небольшой участок цепи (группа атомов в повторяющемся звене [11]), а в силикатных стеклах – вероятно, мостиковый атом кислорода в фрагменте Si–O–Si [10, 11]. В связи с этим отметим, что в ряде теорий молекулярной подвижности и динамических свойств сильновязких жидкостей и стекол, в частности вязкого течения [24], в той или иной степени рассматриваются предельные смещения атомов при их локальных перегруппировках [21–27]. Критические смещения возбужденных кинетических единиц по смыслу близки к “незавершенным сдвигам” [23], “сдвиговым трансформациям” [1, 2] и “дислокациям Сомилианы” [28].

Предполагается, что вероятность критического смещения атома Δr_m (вероятность локальной перегруппировки соседних частиц) в жидкостях и аморфных средах выражается соотношением, аналогичным формуле вероятности свободного пробега молекулы газа [10–12]

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta r_m}{\bar{\Delta}r}\right), \quad (1)$$

где $\bar{\Delta}r$ – среднее смещение атома, для которого можно записать уравнение Клаузиуса

$$\bar{\Delta}r \approx \frac{1}{\pi r^2 n} \quad (2)$$

Здесь πr^2 – эффективная площадь сечения, приходящаяся на атом, n – концентрация атомов. Под-

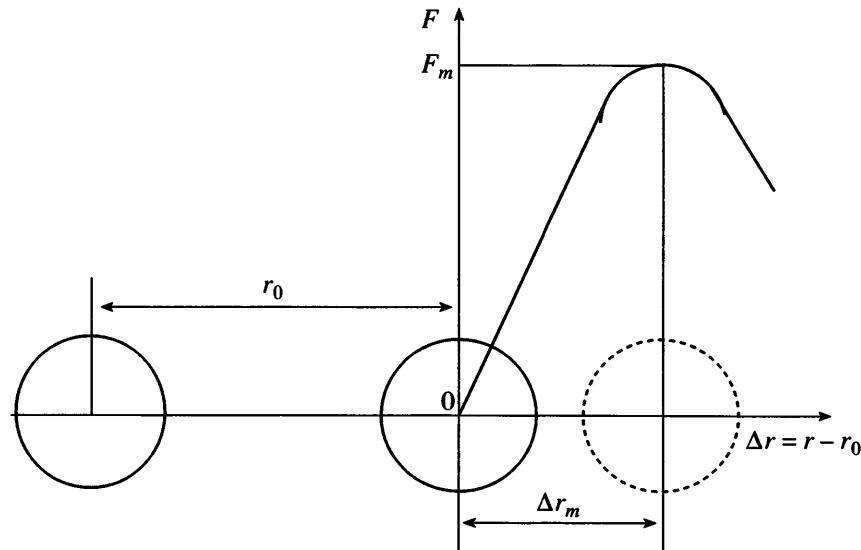


Рис. 6. Схема механизма возбуждения атома. Δr_m – предельное смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m . r_0 – среднее межатомное расстояние.

ставив зависимость $n(p, T)$ из уравнения состояния, а затем и выражение (2) в равенство (1), для вероятности процесса возбуждения атома $W = N_e/N$ приходим к соотношению [10–12]

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left[-\frac{\pi r^2 \Delta r_m (p + p_m)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\varepsilon_e + v_e p}{kT}\right), \quad (3)$$

где отношение N_e/N равно доле (концентрации) возбужденных атомов. Элементарный объем $v_e = \pi r^2 \Delta r_m$ представляет собой локальный флуктуационный объем, необходимый для процесса возбуждения атома. Иными словами, v_e характеризует минимальную величину локальной флуктуации объема, необходимую для реализации критического смещения атома. Энергия атомного возбуждения $\varepsilon_e = v_e p_m$ равна работе против максимального внутреннего давления p_m , обусловленного силами межатомного (межмолекулярного) притяжения.

В модели возбужденного состояния вводится суммарный флуктуационный объем $V_f = v_e N_e$, для которого при температуре стеклования $T = T_c$ достигает некоторого критического значения $f = f_g$ [10–12] (таблица)

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V}\right)_{T=T_c} \approx \text{const} \approx 0.02–0.03, \quad (4)$$

ниже которого (при $T \leq T_c$) замораживаются процессы рождения и исчезновения возбужденных атомов. Эти процессы могут идти ниже T_c под действием механического напряжения, радиационного облучения и других внешних воздействий. Равенство (4) представляет собой приближенный критерий стеклования, который выполняется для подавляющего большинства аморфных органических полимеров, неорганических стекол и аморфных металлических сплавов [11]. Оценку f_g можно получить по данным о значениях вязкости вблизи T_c .

Таким образом, с точки зрения модели возбужденного состояния пластическая деформация происходит не в исходной, а в возбужденной структуре. Образование возбужденных атомов начинается с самых ранних стадий нагружения [1, 2] и выходит на стационарный режим, когда концентрация таких критически смещенных атомов достигает максимального предельного значения

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{\sigma=\sigma_y} \equiv \text{const},$$

которое, на наш взгляд, может быть связано с критерием стеклования (4) (см. ниже); здесь σ_y – предел текучести.

Термостимулированное восстановление исходных размеров деформированных стекол объясняется возвращением возбужденных атомов в

Параметры модели возбужденного состояния аморфных полимеров и неорганических стекол

Состав стекла, мол. %	T_c , К	f_g	v_e , Å ³	ε_e , кДж/моль	$n_e \times 10^{-26}$, м ⁻³	$S_e = \frac{\varepsilon_e}{T_c}$, кДж/моль К
ПММА	373	0.030	53	11	6	0.029
ПС	366	0.030	47	11	6	0.030
ПВХ	358	0.025	43	11	6	0.031
ПК	420	0.036	58	13	6	0.031
R_2O-SiO_2 (R = Na, K)						
Na ₂ O						
20	752	0.029	10	22	29	0.029
40	688	0.031	7	20	16	0.029
K ₂ O						
20	775	0.029	11	23	26	0.030
32	713	0.023	16	22	14	0.031
$K_2O-B_2O_3$						
K ₂ O						
2.5	588	0.033	15	18	23	0.031
18.0	685	0.029	13	20	24	0.029
33.5	706	0.026	11	22	24	0.031
Na_2O-GeO_2						
Na ₂ O						
5	729	0.025	13	23	19	0.031
25	755	0.025	10	23	25	0.030
Металлические стекла						
Fe ₈₃ B ₁₇	760	0.026	—	23	—	0.030
Ni _{62.4} Nb _{37.6}	945	0.026	—	28	—	0.029

основное состояние, соответствующее недеформированным стеклообразным системам. Скорость такого релаксационного процесса определяется скоростью уменьшения количества возбужденных атомов при отжиге $i \sim dN_e/dt$ и выражается через концентрацию этих атомов при данных p и T (соотношение (3))

$$i = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_e + v_e p}{kT}\right),$$

что совпадает с записанной выше эмпирической зависимостью для i при $u_0 = \varepsilon_e$ и $v_y = v_e$.

В модели возбужденного состояния разработаны способы расчета параметров ε_e и v_e , исходя из данных о температуре стеклования, модуле упругости E , коэффициенте Пуассона μ и величине f_g . У эпоксидных полимеров типа модифицированной эпоксидной смолы ЭД-16 ($T_c = 358$ К, $\mu = 0.33$ —

0.37, $E = (28-35) \times 10^8$ Па, $f_g = 0.025$ [29]) объем возбуждения атома

$$v_e = \frac{3(1-2\mu)T_c}{f_g E} \cong 45-74 \text{ Å}^3 (27-44 \text{ см}^3/\text{моль})$$

по порядку величины совпадает с объемом активации термостимулируемого низкотемпературного восстановления пластической деформации эпоксидного полимера ЭААН (см. выше): $v_y \cong 55 \text{ Å}^3 (34 \text{ см}^3/\text{моль})$.

Энергия атомного возбуждения для листового стекла ($T_c = 807$ К, $f_g = 0.027$ [30], $R = 8.3$ Дж/моль К)

$$\varepsilon_e = RT_c \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = 24 \text{ кДж/моль}$$

практически совпадает с энергией активации процесса восстановления пластической деформации этого стекла при отжиге $u \approx 21$ кДж/моль.

Расчет параметров модели возбужденного состояния основан на критерии стеклования (размягчения) (4). Совпадение v_e и ε_e соответственно с объемом и энергией активации термостимулированного восстановления пластической деформации v_y и u_0 указывает на определенную связь этой деформации с процессом размягчения стекол. Наличие такой связи подтверждается другими данными. Например, наблюдается линейная корреляция между микротвердостью и температурой стеклования аморфных полимеров и неорганических стекол [7], а микротвердость в свою очередь пропорциональна пределу текучести при сжатии. Поэтому пластическую деформацию стекол можно интерпретировать как механическое размягчение, что приводит к вполне разумным результатам [31]. Однако следует отметить, что такой подход остается дискуссионным [1], ибо ряд экспериментальных фактов свидетельствует о том, что пластичность стеклообразных систем определяется не только размягчением, но и другими факторами.

ОЦЕНКА ЧИСЛА ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ

Макроскопическая пластическая деформация складывается из малых смещений возбужденных атомов. Для достижения значительных деформаций стекла концентрация возбужденных атомов должна быть велика. Это соответствует накоплению значительной внутренней энергии, что и наблюдается в эксперименте [1, 2]. Число возбужденных атомов в единице объема $n_e = \frac{N_e}{V}$

можно выразить через объем атомного возбуждения v_e и долю флюктуационного объема f

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{v_e N_e}{V} = v_e \left(\frac{N_e}{V} \right) = v_e n_e$$

Для сетчатых эпоксидных полимеров при температуре стеклования можно принять $f = f_g \approx 0.025$ и $v_e \approx 55 \text{ \AA}^3$, откуда приходим к следующей оценке n_e :

$$n_e = \frac{f_g}{v_e} \approx 5 \times 10^{26} \text{ м}^{-3},$$

что практически совпадает с данными для линейных аморфных полимеров и ряда неорганических

стекол (таблица). Если пластическую деформацию рассматривать приближенно как механическое размягчение [31], то вблизи предела текучести число возбужденных атомов в единице объема должно быть также большим по порядку величины.

ЭНТРОПИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ

Известно, что в кристаллах низкоэнергетические мелкомасштабные процессы диффузионного характера протекают только при относительно высоких температурах $T > 0.7T_{\text{пл}}$. Остается не совсем ясным вопрос, почему в стеклообразных системах такие процессы (типа критического смещения атома) идут и при низких температурах $T \ll T_c$, вплоть до комнатной.

Остановимся на одном из возможных вариантов интерпретации данного явления. При рассмотрении молекулярно-кинетических процессов в кристаллах с регулярной структурой обычно пользуются представлением о том, что молекула (атом) в результате тепловых флюктуаций перескакивает из одного равновесного положения в другое, преодолевая потенциальный барьер, обусловленный флюктуацией свободной энергии (энергетический механизм) [32, 33].

В жидкостях и аморфных средах при хаотической упаковке частиц наряду с энергетическим механизмом существует другая возможность элементарного смещения молекулы, а именно путем локальной флюктуации энтропии, а не энергии [12, 34, 35]. Флюктуация упаковки частиц в неупорядоченной структуре во многих случаях (особенно при низких температурах) оказывается важнее, чем накопление энергии, которую молекула не может эффективно использовать для продвижения сквозь плотный заслон соседних частиц, тогда как флюктуация локального беспорядка структуры способна дать возможность молекуле сместиться. Такой энтропийный механизм характерен для аморфных веществ при относительно низких температурах и слабо выражен для кристаллических твердых тел (с низким значением энтропии).

Энтропию, характеризующую локальную флюктуационную перегруппировку кинетических единиц в жидкостях и стеклообразных системах,

можно оценить отношением энталпии возбуждения атома H_e к температуре $S_e = H_e/T$. В частности, при температуре стеклования она равна [12]

$$S_e = \frac{H_e}{T_c} = \frac{(\varepsilon_e + v_e p)}{T_c} \approx 0.03 \text{ кДж/моль К}$$

При обычном внешнем давлении $p \approx 1$ атм выполняется неравенство $\varepsilon_e \gg v_e p$, поэтому $S_e \approx \varepsilon_e/T_c$ (таблица).

Таким образом, с этих позиций первая стадия пластической деформации стекол и ее термостимулируемая низкотемпературная релаксация, связанные с мелкомасштабной молекулярной движностью, реализуются при низких температурах главным образом через энтропийный механизм элементарного акта этих процессов. Здесь важную роль в активации процессов играют механические напряжения.

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ И КОНЦЕПЦИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

По внешнему виду уравнение (3) совпадает с формулой для концентрации дырок в теориях свободного объема Френкеля и Эйринга [32, 33]. Однако параметры данного уравнения ε_e и v_e имеют другой физический смысл, чем в этих теориях (см. выше) [11].

Известны различные подходы к пластической деформации стеклообразных твердых тел, основанные на концепции свободного объема [21, 36–39]. Анализ указанных работ приводит к выводу о том, что в большинстве случаев используемое в них понятие о свободном объеме по своему физическому смыслу фактически совпадает с флуктуационным объемом в модели возбужденного состояния, который по существу не является свободным объемом [11]. В этом отношении характерна теория [38], которая на основе комбинации кинетики изменения свободного объема с концепцией сдвиговых трансформационных зон [39] успешно описывает основные закономерности пластической деформации стеклообразных материалов.

Для скорости перегруппировки частиц (скорости трансформации) i используется следующее уравнение [38]:

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{v_0}{\bar{v}_f}\right) \exp\left(-\frac{\sigma}{\bar{\mu}}\right),$$

где v_0 – свободный объем вблизи зоны трансформации, необходимый для смещения частицы в поле напряжений сдвига, \bar{v}_f – средний свободный объем, σ – напряжение, $\bar{\mu}$ – некоторое усредненное напряжение.

С точки зрения модели возбужденного состояния величина v_0 выполняет роль флуктуационного объема, необходимого для критического смещения атома, как и объем возбуждения атома v_e . В этом смысле v_0 не является свободным объемом как таковым (в духе Ван-дер-ваальса).

Данное соотношение отражает представление о том, что вероятность критического смещения атома в зоне трансформации определяется, во-первых, вероятностью образования необходимого флуктуационного объема v_0 у данного атома (вследствие локальной атомной перестройки)

$W_1 = \exp\left(-\frac{v_0}{\bar{v}_f}\right)$ и, во-вторых, вероятностью того, что внутренние механические напряжения вблизи него распределены так, что возможен переход возбужденного атома в новое положение: $W_2 = \exp\left(-\frac{\sigma}{\bar{\mu}}\right)$. Выражение для W_1 совпадает с формулой

модели возбужденного состояния (1) при $v_0 = v_e = \pi r^2 \Delta r_m$ и $\bar{v}_f = \pi r^2 \bar{\Delta r}$. В настоящем варианте нашей модели не учитывается фактор W_2 , что является ее недостатком. Тем не менее приведенные выше данные указывают на перспективность дальнейшего развития подобных моделей.

Таким образом, в рамках модели возбужденного состояния вполне удовлетворительно может быть интерпретирован ряд важных аспектов проблемы пластической деформации стеклообразных систем, в частности, ее термостимулируемая низкотемпературная релаксация.

Естественно предположить, что пластическая деформация стекол (до и в области предела текучести) и ее низкотемпературная релаксация отно-

сятся к универсальным свойствам неупорядоченных стеклообразных систем такого же типа, что и универсальный бозонный пик в КР-спектре [40, 41], однотипные аномалии низкотемпературных свойств [42–44], универсальные эмпирические уравнения и правила в области стеклования [7, 30]. По мнению авторов [2], способность полимерных стекол в отличие от кристаллов накапливать значительную внутреннюю энергию в ходе первой стадии пластической деформации является “характерной чертой пластичности любых неупорядоченных твердых тел” и обусловлена особенностями их структуры.

Автор выражает благодарность Э.Ф. Олейнику за обсуждение результатов и внимание к данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.В., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
2. Шеногин С.В., Hohne G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 30.
3. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
4. Аржаков М.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2003.
5. Quinson R., Perez J., Rink M., Pavan A. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 4387.
6. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.
7. Сандитов Д.С., Барченев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
8. Барченев Г.М., Сандитов Д.С. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 1. С. 66.
9. Bartenev G.M., Razumovskaya I.V., Sanditov D.S. // J. Non-Cryst. Solids. 1969. V. 1. № 5. P. 388.
10. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
11. Сандитов Д.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478.
12. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 4. С. 123.
13. Барченев Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974.
14. Balta F.J., Sanditov D.S., Privalko V.P. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 4507.
15. Гегузин Я.Е., Шпунт А.А. // Кристаллография. 1959. Т. 4. С. 579.
16. Разумовская И.В., Мухина Л.Л., Барченев Г.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 4. С. 822.
17. Mackenzie J.D. // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 76.
18. Шишкин Н.И. // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 2. С. 350.
19. Шишкин Н.И., Селицкий Г.Р., Милагин М.Ф. // Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М.: ВНИИЭСМ, 1972. С. 43.
20. Магафуров И.Ш., Тополкаев В.А., Маркарян Р.Е., Коварский А.Л., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 147.
21. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992.
22. Egami T., Viteck V. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 62. № 4. P. 499.
23. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / Под ред. Панина В.Е. Новосибирск: Наука, 1994.
24. Nemilov S.V. Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo; CRC Press, 1995.
25. Волчек А.О., Гусаров А.И., Доценко А.В. // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 4. С. 417.
26. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1616.
27. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1401.
28. Ли Дж.М. Металлические стекла / Под ред. Гильман Дж.Дж., Лими Х.Дж. М.: Металлургия, 1984.
29. Филянов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 975.
30. Барченев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
31. Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
32. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.

33. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
34. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
35. Буриштейн А.И. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 2. С. 212.
36. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
37. Spaepen F. // Acta Metall Mater. 1977. V. 25. № 3. P. 407.
38. Lemaitre A. // arXiv: cond-mat/0108442. V. 1.27. Aug. 2001 (<http://arxiv.org/archive/cond-mat>).
39. Falk M.L., Langer J.S. // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. P. 7192.
40. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 3. С. 204.
41. Malinovsky V.K., Novikov V.N. // J. Phys.: Condens. Mater. 1992. V. 4. № 2. P. 139.
42. Anderson P.M., Halperin B.I., Varma C.M. // Phil. Mag. 1972. V. 25. № 31. P. 1.
43. Клингер М.И. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 154. № 4. С. 623.
44. Чабан И.А. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 5. С. 1444.

Thermally Induced Low-Temperature Relaxation of Plastic Deformation in Glassy Organic Polymers and Silicate Glasses

D. S. Sanditov

Buryat State University,

ul. Smolina 24, Ulan-Ude, 670000 Buryat Republic, Russia

Department of Physical Problems, Buryat Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. M. Sakh'yanovoi 8, Ulan-Ude, 670047 Buryat Republic, Russia

e-mail: sanditov@bsu.ru

Abstract—A deep analogy between the processes of low-temperature thermally induced relaxation of plastic deformation in amorphous polymers and inorganic glasses is observed. The results of the calculation of activation energy and activation volume of this relaxation process in terms of the excited state model fairly agree with the experimental data obtained for both epoxy polymer systems and sheet silicate glasses. This evidence allows us to conclude that the initial stage of macroscopic plastic deformation in glassy systems involves small-sized critical displacements of excited atoms (groups of atoms) that are provided by local rearrangements of neighboring particles (entropy fluctuations). In the vicinity of the yield point, the number of excited atoms per unit volume induced by the action of mechanical stresses appears to be quite sufficient (10^{26} – 10^{27} m $^{-3}$) in order to promote a marked plastic deformation of glasses and to preserve appreciable amounts of internal energy.