

Г. М. БАРТЕНЕВ, Д. С. САНДИТОВ

К ВОПРОСУ О ПРОЧНОСТИ И «ПЛАСТИЧНОСТИ» СТЕКЛА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 I 1972)

В проблеме прочности стекла в последнее время на первый план выдвигается вопрос об истинной прочности его как материала с неидеальной микронеоднородной структурой, которая в вакууме при 20° С для силикатных стекол (¹, ²) и кварцевого стекла (³) при растяжении соответственно составляет около 500 и 900 кг/мм², что значительно превышает прочность стекол с поверхностными микротрещинами и другими подобными дефектами. Работ, посвященных расчету предельной прочности реальной структуры стекол, немного (⁴⁻⁶).

Поскольку физические свойства некристаллических твердых тел во многом определяются структурой жидкости, которая фиксируется в области стеклования, то при рассмотрении строения и свойств этих тел естественно обратиться к теории жидкого состояния вещества. В данном сообщении на основе дырочной теории жидкостей предлагается оценка предельной прочности силикатных стекол при всестороннем растяжении и обсуждается взаимосвязь между «пластичностью» и прочностью этих материалов.

Простейший вывод уравнения состояния жидкости основывается на представлении «дырки» как вакантного узла в кристаллической решетке. Более строгий подход, при котором жидкость рассматривается как идеальный раствор — смесь из N частиц и N_h дырок — приводит примерно к таким же результатам, что и модель квазикристаллической решетки. Равновесное число микропустот определяется из условия минимума термодинамического потенциала системы. Если при этом учесть, что число дырок может быть сравнимо с числом частиц, т. е. снять обычное ограничение $N_h \ll N$, то легко получить (⁷) обобщенное уравнение

$$V = V_0 + vN \left[\exp \left(\frac{E + vP}{kT} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (1)$$

где V_0 — объем в отсутствие дырок при $T = 0^\circ \text{K}$, E — энергия образования дырки объемом v при $P = 0$.

Следует иметь в виду, что для стекол можно говорить о дырках лишь условно, тогда как у кристаллов дырка имеет конкретный смысл незанятого узла кристаллической решетки. В дальнейшем слово дырки применительно к аморфным веществам лучше заменить термином микропустоты, под которыми понимаются свободные микрообъемы, возникающие и исчезающие в расплаве из-за тепловых флуктуаций и фиксируемые в стеклах при температуре стеклования. Интересно отметить, что если экспоненту в уравнении (1) разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами разложения, что возможно при достаточно высоких температурах и не очень больших давлениях, то приходим к соотношению, аналогичному уравнению Ван-дер-Ваальса

$$(P + E/v)(V - V_0) = NkT.$$

Перепишем уравнение состояния (1) в виде

$$P = -\frac{E}{v} + \frac{kT}{v} \ln \left(\frac{vN}{V - V_0} + 1 \right), \quad (2)$$

где P имеет положительное значение при сжатии и отрицательное значение при растяжении системы. Это уравнение применим для расчета прочности структуры твердого тела. Обозначим растягивающее напряжение при всестороннем растяжении через $\sigma = -P$ и

$$\sigma_k = E/v. \quad (3)$$

Уравнение (2) примет следующий вид

$$\sigma = \sigma_k - \frac{kT}{v} \ln \left(\frac{vN}{V - V_0} + 1 \right). \quad (4)$$

Второе слагаемое в правой части этого равенства представляет собой тепловое, или фононное, давление растяжения, обусловленное тепловыми колебаниями кинетических единиц, а первое слагаемое равно максимальному напряжению при всестороннем растяжении, которое твердое тело может выдержать без разрыва при абсолютном нуле температуры (0°K), т. е. величина σ_k имеет смысл предельной прочности твердого тела. Действительно, подстановка $P = -\sigma_k$ в уравнение (1) дает $V = \infty$, что следует трактовать как распад твердого тела на отдельные частицы.

Значения E и v были найдены ранее из сравнения с опытными данными для реальных стекол, обладающих микронеоднородной структурой (⁷⁻⁹), например, по данным зависимости вязкости от температуры и давления. Отсюда, зная E и v , можно рассчитать предельную прочность σ_k . У щелочносиликатного и кварцевого стекол (табл. 1) величина σ_k равна

Таблица 1

Оценка предельной прочности аморфных веществ при 0°K по данным объема микропустот и энергии их образования

Вещество	E , ккал/моль	v , см ³ /моль	σ_k , кг/мм ²	Источник
Кварцевое стекло	8,20	3,1	1140	(7)
Щелочносиликатное стекло	4,50	3,2	605	(7)
Глицерин	0,90	1,2	395	(9)
Изобутиловый спирт	0,86	4,5	82	(9)
Полиуретан ЭЛ-1	0,88	6,8	56	(9)

соответственно около 600 и 1100 кг/мм², что согласуется с приведенными выше опытными данными 500 и 900 кг/мм², которые при 0°K будут ближе к значениям 600 и 1100 кг/мм². Предельная прочность реального щелочно-силикатного стекла была рассчитана Г. К. Демишевым (⁴) и при 0°K оказалась равной ~ 870 кг/мм², а при 20°C ~ 660 кг/мм².

Энергия образования микропустот пропорциональна (⁸) температуре стеклования аморфных веществ: $E \approx 3kT_g$. С учетом этого соотношения получаем

$$\sigma_k \approx \frac{3k}{v} T_g. \quad (5)$$

Здесь величина v для одного класса веществ практически постоянна (⁷). В частности, у силикатных стекол $3k/v \approx 0,8$ кг/(мм²·град) (¹⁰). Следовательно, предельную прочность этих стекол можно оценить по температурам их стеклования: $\sigma_k \approx 0,8T_g$ кг/мм². Порядок относительного расположения стекол по величинам их прочности, оцененной по формуле (5) (табл. 2), находится в согласии с опытом (¹¹). Кварцевое стекло имеет наибольшую температуру стеклования и соответственно высокую проч-

ность. По мере введения ионов щелочных металлов прочность силикатных стекол и температура их стеклования уменьшаются. При этом в зависимости от природы щелочных ионов наибольшей прочностью обладают алюмосиликатные стекла, щелочносиликатные стекла имеют меньшую прочность, а свинцовосиликатные — еще более низкую.

Наличие такой связи между прочностью и температурой стеклования или размягчения стекла понятно из общих соображений. Температура размягчения стекла в первом приближении может быть определена как такая температура, при которой средняя кинетическая энергия частиц (kT) становится порядка энергии, которую необходимо затратить для их отрыва друг от друга, т. е. иными словами, порядка энергии образования микропустот ($kT_g \sim E$). Следовательно, чем прочнее закреплены на своих

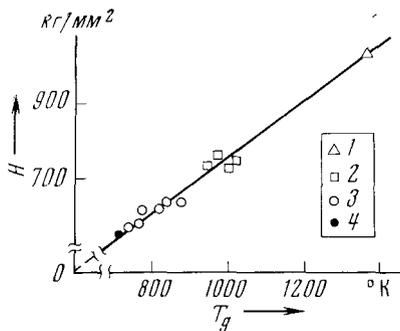


Рис. 1. Корреляция между микротвердостью и температурой размягчения силикатных стекол: 1 — кварцевое, 2 — алюмосиликатное, 3 — щелочносиликатное, 4 — свинцовосиликатное

местах кинетические единицы, тем менее вероятны их отрыв и переход из одного равновесного положения в другое, тем при более высокой температуре должно стекловаться или размягчаться данное аморфное вещество. В этом смысле процесс размягчения стекла аналогичен процессу его разрушения.

Известно, что неорганические стекла при высоких давлениях ведут себя как пластичные материалы. При этом пластичность стекла внешне ничем не отличается от таковой в металлах. Однако ясно, что в некристаллических твердых телах обычные механизмы пластического течения не

Таблица 2

Оценка предельной прочности силикатных стекол по температуре их стеклования

Стекло	T_g , °K	σ_N , кг/мм ²	Источник
Кварцевое	1373	1098	(7)
Алюмосиликатное	1028	822	(17)
Нагревокальциевое листовое	813	650	(16)
Боросиликатное	773	588	(16)
Свинцовосиликатное	708	566	(16)

могут действовать, поскольку в них нет регулярных атомных плоскостей, по которым могло бы происходить дислокационное скольжение. Отметим, что «пластические» деформации стекла частично или полностью исчезают при нагревании^(12, 13). По-видимому, «пластичность» стекла при высоких давлениях обусловлена главным образом рыхлостью его структуры — наличием в последней значительного числа флуктуационных микропустот⁽¹⁰⁾. Не останавливаясь подробно на природе пластичности стекла, обратимся к численному значению напряжения, выше которого наблюдается «пластическая» деформация стекла. Это напряжение условно можно назвать пределом «пластичности», хотя оно по смыслу может быть и пределом вынужденной эластичности⁽¹³⁾.

Предел «пластичности» силикатных стекол и кварцевого стекла при объемном сжатии при 20° С соответственно составляет около 500 и 1000 кг/мм² (5·10⁴ и 10⁵ атм. (12)). Отметим также, что микротвердость стекла, равная среднему напряжению, под действием которого образуется «пластический» отпечаток на стекле при микровдавливании, может рассматриваться как предел «пластичности» при всестороннем сжатии. По данным (11), микротвердость силикатных стекол и кварцевого стекла при 20° С соответственно составляет около 500—600 и 900—1000 кг/мм², т. е. действительно совпадает с пределом «пластичности» этих стекол.

Обращает на себя внимание тот факт, что предел «пластичности» силикатных стекол совпадает с их предельной прочностью, приведенной выше. Это говорит о том, что во многих случаях предельная прочность стекла определяется его пределом «пластичности» (4, 14—17). В связи с этим заметим, что между микротвердостью и температурой размягчения силикатных стекол наблюдается корреляция (рис. 1); корреляция наблюдается также между микротвердостью и максимальной скоростью разрушения стекол (13). Все эти данные указывают на то, что между «пластическим» течением и процессом разрушения стекла существует тесная связь.

Московский государственный педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
14 I 1972

Бурятский государственный педагогический институт
им. Д. Банзарова
Улан-Удэ

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Витман, Г. С. Пугачев, В. П. Пух, ФТТ, 7, 2717 (1965). ² Г. М. Бартечев, А. В. Захаров, Физ.-хим. мех. матер., 7, 60 (1971). ³ В. А. Proctor, Phys. Chem. Glasses, 3, 7 (1962). ⁴ Г. К. Демишев, Стекло, 4, 22 (1964); Silikattechnik, 17, 215, 344 (1966). ⁵ Г. М. Бартечев, И. В. Разумовская, Е. С. Савин, ДАН, 192, 775 (1970). ⁶ Г. М. Бартечев, И. В. Разумовская, Физ.-хим. мех. матер., 2, 60 (1969). ⁷ Д. С. Сандитов, Изв. высш. учебн. завед., Физика, 2, 17 (1971); Кандидатская диссертация, МГПИ им. В. И. Ленина, 1970. ⁸ Г. М. Бартечев, Д. С. Сандитов и др., Укр. физ. журн., 14, 1529 (1969); Silikattechnik, 23, 155 (1972). ⁹ Н. И. Шишкин, ЖТФ, 26, 1464 (1956). ¹⁰ Д. С. Сандитов, Г. М. Бартечев, И. В. Разумовская, Сборн. Стекла и стекловидные покрытия, Рига, 1970, стр. 73. ¹¹ П. Я. Бокиц, Механические свойства силикатных стекол, «Наука», 1970. ¹² J. D. Mackenzie, J. Am. Ceram. Soc., 47, 76 (1964). ¹³ Г. М. Бартечев, Д. С. Сандитов, ДАН, 176, 66 (1967); ДАН, 184, 1091 (1969). ¹⁴ D. M. Marsh, Proc. Roy. Soc. A, 282, 33 (1964). ¹⁵ H. Schardin, Fracture, N. Y., 1959, p. 297. ¹⁶ J. Robredo, M. L. Calvo, G. Dusollier, Verres et refract., 24, 49 (1970). ¹⁷ А. М. Крипский, Кандидатская диссертация, Белорусский политехн. институт, Минск, 1962.