

УДК 539.4; 541.64

ХАРАКТЕРНАЯ СКОРОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ И СТЕКЛОВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. **Д. С. Сандитов**^{1,2}, **С. Ш. Сангадиев**^{1,*}

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 18.01.2021 г.

Поступило 18.01.2021 г.

После доработки 18.01.2021 г.

Принято к публикации 26.01.2021 г.

Работа посвящена анализу и обобщению кинетических критериев стеклования с привлечением модели делокализованных атомов. Предлагается обобщенный критерий перехода жидкость–стекло. Жидкость переходит в замороженное стеклообразное состояние, когда скорость ее охлаждения $q = dT/dt$ достигает определенной доли C_g от характерной скорости охлаждения $q_g = T_g/\tau_g$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g .

Ключевые слова: обобщенный критерий, температура стеклования, время релаксации, скорость охлаждения, модель, делокализация атома

DOI: 10.31857/S2686740021020085

Выяснение природы стеклования жидкостей представляет собой сложнейшую проблему физики конденсированного состояния (см., например, [1–6]). Сообщение посвящено анализу и обобщению кинетических критериев стеклования с привлечением модели делокализованных атомов [7–9]. Вводится характерная скорость охлаждения стеклообразующего расплава и предлагается обобщенный критерий перехода жидкость–стекло.

С точки зрения релаксационного подхода в процессе стеклования жидкости решающую роль играет соотношение между временем релаксации структуры τ и скоростью охлаждения расплава q . В 1951 г. Г.М. Бартенев [10], исходя из общих соображений, предложил следующую связь между этими величинами (уравнение стеклования):

$$q\tau_g = C, \quad (1)$$

где τ_g – время релаксации при температуре стеклования T_g , C – эмпирический параметр. Здесь и далее под q следует понимать абсолютную величину скорости изменения температуры $|q|$ при охлаждении расплава или при нагревании стекла.

М.В. Волькенштейн и О.Б. Птицын [11] разработали физическую теорию, в соответствии с ко-

торой частицы стеклообразующей жидкости могут находиться в двух состояниях, разделенных энергетическим барьером. Решение составленного кинетического уравнения приводит к заключению, что критерием перехода жидкость–стекло служит следующее уравнение:

$$q\tau_g = \delta T_g. \quad (2)$$

Величина δT_g трактуется как полоса температур, характеризующая интервал перехода от жидкости к стеклу при охлаждении. Обозначение δT_g предложено Немилковым [12].

Ю.П. Шмельцер с соавторами [1, 13] вводят характерное время изменения температуры $\tau_T = \frac{T}{q}$ и рассматривают соотношение между τ_T и временем релаксации структуры τ . При $\tau \ll \tau_T$ система находится в состоянии термодинамического равновесия. По предположению Шмельцера, жидкость переходит в стеклообразное состояние, когда при ее охлаждении время структурной релаксации τ растет и становится равным характерному времени изменения температуры $\tau \approx \tau_T$. Исходя из этих соображений, с учетом $q = \frac{dT}{dt}$ Шмельцер сформулировал следующий кинетический критерий стеклования [1, 13]:

$$\frac{\tau}{\tau_T} \approx 1, \quad \left[\frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) \tau \right]_{T=T_g} = C_3, \quad C_3 \approx 1. \quad (3)$$

¹ Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Россия

² Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

*E-mail: sanser@mail.ru

Остановимся на анализе указанных критериев стеклования с привлечением модели делокализованных атомов [7–9].

Температурная зависимость времени структурной релаксации в области стеклования $\tau(T)$ успешно описывается уравнением Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ) [14]

$$\ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}.$$

Подстановка $\tau(T)$ из этого уравнения в соотношение Волькенштейна–Птицына [11]

$$\left. \frac{d\tau}{dT} \right|_{T=T_g} = -\frac{1}{q} \quad (4)$$

приводит к равенству [8]

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (5)$$

где параметры уравнения ВЛФ C_1 и C_2 в рамках модели делокализованных атомов имеют следующий физический смысл [7]:

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (6)$$

причем произведение T_g и коэффициента теплового расширения флуктуационного объема при температуре стеклования β_f является однозначной функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования [7],

$$\beta_f T_g = f_g \ln \left(\frac{1}{f_g} \right). \quad (7)$$

Из приведенных выражений (5)–(7) получаем следующую интерпретацию уравнения стеклования:

$$q\tau_g = \frac{f_g}{\ln \left(\frac{1}{f_g} \right)} T_g. \quad (8)$$

Флуктуационный объем аморфного вещества ΔV_e обусловлен тепловыми смещениями атомов [7]

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e,$$

где N_e – число делокализованных атомов (кинетических единиц), Δv_e – элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома – его предельного смещения из локального равновесного положения. Объемная доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования T_g , слабо зависит от природы аморфных веществ [7–9] (табл. 1)

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} \approx 0.020-0.030.$$

У стекол одного класса величина f_g оказывается практически универсальной постоянной $f_g \approx \text{const}$. Постоянство f_g справедливо с точностью постоянства логарифма отношения предельных значений вязкости [15]: $\frac{1}{f_g} = \ln \left(\frac{\eta_g}{\eta_0} \right)$, где $\eta_0 \approx \text{const}$ – высокотемпературный предел вязкости, $\eta_g \approx \text{const}$ – вязкость при температуре стеклования (правило постоянства вязкости при $T = T_g$).

Разделив обе части равенства (8) на температуру стеклования T_g , приходим к обобщенному кинетическому критерию стеклования

$$\frac{q\tau_g}{T_g} = C_g, \quad C_g = \frac{f_g}{\ln \left(\frac{1}{f_g} \right)} \approx 7 \times 10^{-3}, \quad (9)$$

который можно записать в виде выражения для определения температуры перехода T_g :

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g} = C_g, \quad C_g \approx 7 \times 10^{-3}. \quad (10)$$

При оценке C_g нами использовано усредненное значение $f_g \approx 0.025$ (табл. 1).

Соотношение (10) можно рассматривать как обоснование и обобщение критерия стеклования Шмельцера (3). При этом постоянная C_3 приобретает определенный физический смысл

$$C_3 = C_g = \frac{f_g}{\ln \left(\frac{1}{f_g} \right)} \approx \text{const} \approx 7 \times 10^{-3}.$$

Тем самым устраняется недостаток критерия (3), сводящийся к приравнению постоянной C_3 единице: $C_3 \approx 1$, причем фактически в виде постулата без особого обоснования. Легко видеть, что критерий Шмельцера (3) приводит к ошибочному равенству

$$q\tau_g \approx T_g,$$

которое противоречит уравнению стеклования (2), следующему из классической теории Волькенштейна–Птицына. Например, у силикатных стекол при $T_g \approx 800$ К произведение $q\tau_g$, согласно критерию (3), должно соответствовать величине: $q\tau_g \approx 800$ К [12], тогда как типичные значения произведения $q\tau_g$ у этих стекол составляют около [8]: $q\tau_g \approx (5-10)$ К.

Обобщенный кинетический критерий стеклования (10) применительно к силикатным стеклам для произведения $q\tau_g$ дает значения ($T_g \approx 700-800$ К)

$$q\tau_g = C_g T_g \approx 5-6 \text{ К},$$

которые находятся в согласии с типичными данными для указанных стекол.

Таблица 1. Параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри C_1 , C_2 и характеристики стеклования аморфных веществ (использованы данные [8])

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	C_2 , К	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$, К	$f_g = \frac{1}{C_1}$	$C_g \times 10^3$
Натриевосиликатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$						
Na_2O , mol % 15	782	36	430	12	0.028	7.8
20	759	36	390	11	0.028	7.8
25	739	35	355	10	0.028	7.8
30	721	35	322	9	0.028	7.8
33	712	35	304	9	0.028	7.8
35	705	35	291	8	0.028	7.8
Аморфные полимеры						
Полиизобутилен	202	38	104	2.7	0.026	7.1
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	0.028	7.8
Поливинилхлорацетат	296	40	40	1.0	0.025	6.8
Полиметилакрилат	276	42	45	1.1	0.024	6.4
Полиуретан	238	36	33	0.9	0.028	7.8
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	0.026	7.1
Метакрилатные полимеры						
этиловый	335	40	65	1.6	0.025	6.8
н-бутиловый	300	39	97	2.5	0.026	7.1
н-бутиловый	253	37	107	2.9	0.027	7.5
Металлические стекла						
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	93	2.4	0.026	7.1
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	500	37	95	2.6	0.027	7.5
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.026	7.1
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	120	3.2	0.026	7.1
Низкомолекулярные органические стекла						
Пропанол	98	41	25	0.6	0.024	6.4
Пропиленгликоль	160	44	40	0.9	0.023	6.1
Глицерин	185	42	53	1.3	0.024	6.4
Канифоль	303	36	29	0.8	0.028	7.8
Изобутиловый спирт	118	38	38	1.0	0.026	7.1

Предлагаемый нами обобщенный критерий перехода жидкость–стекло (9) можно сформулировать следующим образом: жидкость переходит в замороженное стеклообразное состояние, когда скорость ее охлаждения q достигает определенной доли C_g от характерной скорости охлаждения $q_g = T_g/\tau_g$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g ,

$$\frac{q}{q_g} = \frac{q}{T_g/\tau_g} = C_g. \quad (11)$$

Возможна аналогичная, но несколько другая формулировка: жидкость стеклуется, когда время релаксации структуры τ_g достигает доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = T_g/q$:

$$\frac{\tau_g}{\tau_T} = \frac{\tau_g}{T_g/q} = C_g. \quad (12)$$

Таким образом, предложено обобщение кинетических критериев стеклования Бартенева (1), Волькенштейна–Птицына (2), Шмельцера (3).

Обобщенный кинетический критерий стеклования (9) приводит к утверждению: жидкость переходит в стеклообразное состояние, когда скорость ее охлаждения q достигает определенной доли C_g от характерной скорости охлаждения $q_g = (T_g/\tau_g)$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g . Величина C_g определяется объемной долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g , и слабо зависит от природы стеклообразных систем.

В заключении отметим одно наблюдение общего характера. Ал.Ал. Берлин с соавторами в серии работ (см., например, [5, 6]) показали, что в процессе стеклования в деформационных и других свойствах стеклообразных систем решающую роль играют механически нестабильные частицы с малым числом контактов. Сравнение данного подхода с нашей моделью наводит на мысль, что делокализованные атомы в стеклах и их расплавах в определенной степени аналогичны механически нестабильным частицам. Например, при переходе жидкость–стекло замораживается около 2–3% механически нестабильных частиц [5], как и делокализованных атомов [8, 9]. Делокализованные атомы, как и указанные частицы, играют важную роль не только в процессе стеклования, но и в деформационных свойствах стекол [7, 9]. Элементарный акт замороженной (“пластической”) деформации стеклообразных материалов сводится к процессу делокализации атома [9].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.В. Дармаеву и В.В. Мантатову за участие в обсуждении результатов и в оформлении работы.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант № 3.5406.2017/Б4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тропин Т.В., Шмельцер Ю.П., Аксенов В.Л. // УФН. 2016. Т. 186. № 1. С. 47–73.
2. Сандитов Д.С., Ожован М.И. // УФН. 2019. Т. 189. № 2. С. 113–133.
3. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
4. Ростиашивили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
5. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 857–863.
6. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6–32.
7. Сандитов Д.С. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1(7). С. 123–137.
8. Сандитов Д.С. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. Вып. 3(9). С. 501–515.
9. Sanditov D.S., Ojovan M.I., Darmaev M.V. // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2020. V. 582. P. 411914.
10. Бартнев Г.М. // ДАН СССР. 1951. Т. 76. № 2. С. 227–230.
11. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // ЖТФ. 1956. Т. 26. № 10. С. 2204–2222.
12. Немилев С.В. // ФХС. 2013. Т. 39. № 6. С. 857–878.
13. Schmelzer J.W.P. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 074512.
14. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 535 с.
15. Сандитов Д.С., Разумовская И.В., Машанов А.А. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 2020. Т. 62. № 5. С. 68–76.

CHARACTERISTIC RATE OF COOLING AND GLASSING OF LIQUIDS

D. S. Sanditov^{a,b} and S. Sh. Sangadiev^a

^a *Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation*

^b *Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin

The work is devoted to the analysis and generalization of kinetic criteria for glass transition using the model of delocalized atoms. A generalized criterion for the liquid-glass transition is proposed. A liquid transforms into a frozen glassy state when its cooling rate $q = dT/dt$ reaches a certain fraction of C_g of the characteristic cooling rate $q_g = T_g/\tau_g$, which is closely related to the relaxation time of the structure τ_g at the glass transition temperature T_g .

Keywords: generalized criterion, glass transition temperature, relaxation time, cooling rate, model, atom delocalization