

УДК 536.421.4; 536.425

ПРОЦЕССЫ ТЕПЛООБМЕНА НА РАННЕЙ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ И ПОЛИМЕРАХ

© 2022 г. А. А. Минаков^{1,*}

Представлено академиком РАН И.А. Щербаковым 14.06.2022 г.

Поступило 14.06.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принято к публикации 10.08.2022 г.

Проведен анализ локальных тепловых возмущений в переохлажденных стеклообразующих жидкостях при зарождении и распаде зародышей кристаллической фазы. Неравновесный тепловой отклик стеклообразующих материалов на быстрые локальные тепловые возмущения описан при помощи интегрального уравнения с динамической теплоемкостью. Показано, что локальные тепловые возмущения, связанные с образованием зародышей кристаллической фазы, существенно влияют на скорость нуклеации в переохлажденных стеклообразующих жидкостях. Полученные фундаментальные знания могут быть полезны для технологии новых наноструктурированных материалов, полимеров и нанокмпозитов.

Ключевые слова: стеклообразующие материалы, неравновесный теплообмен, динамическая теплоемкость, кристаллизация, фазовые превращения

DOI: 10.31857/S2686740022060116

Стеклообразующие материалы и полимеры играют важную роль в разработке новых материалов с улучшенными свойствами. Физические свойства наноструктурированных стеклообразующих материалов можно изменять в широких пределах с помощью соответствующих термообработок без изменения их состава. Контролируемая кристаллизация, используемая для создания искусственных наноструктур, имеет множество применений, включая проектирование и разработку новых материалов и функциональных компонентов. Например, в аддитивном производстве контроль и манипулирование кристаллизацией в стеклах являются ключевым направлением развития различных отраслей промышленности [1]. Фактически, возможности применения стеклообразующих материалов могут быть значительно расширены за счет оптимальной термообработки [2]. Экспериментальное изучение ранних стадий кристаллизации затруднено из-за короткого времени жизни зародышей. Поэтому теоретический анализ нанокристаллизации на ранних стадиях зародышеобразования имеет большое значение

для разработки новых наноструктурированных материалов.

Важной особенностью стеклообразующих жидкостей является релаксация теплоемкости таких жидкостей при изменении их температуры [3–5]. Релаксация теплоемкости обусловлена относительно медленной структурной релаксацией и медленным обменом энергией между различными степенями свободы в стеклах и полимерах. Спектр времен релаксации динамической теплоемкости, диэлектрической проницаемости, рассеяния света, вязкости и других физических параметров стеклообразующих жидкостей чрезвычайно широк и зависит от температуры [3–5]. Динамическая теплоемкость стеклообразующих жидкостей, рассматриваемая как функция времени $c_{dyn}(t)$ или как функция частоты модуляции температуры $c_{dyn}(\omega)$, интенсивно исследовалась после публикации [5]. Поскольку удельная теплоемкость стеклообразующих материалов зависит от времени, то их отклик на тепловое возмущение в момент времени t зависит от распределения температуры $T(t, r)$ в системе в предыдущие моменты времени. Такое поведение может быть описано при помощи интегрального уравнения теплопроводности с запаздыванием [6]. Эффект запаздывания динамической теплоемкости особенно значителен при быстрых локальных тепловых возмущениях (на

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: minakov@nsc.gpi.ru

наносекундных временных и нанометровых пространственных масштабах [6]. Локальные изменения температуры, связанные с затратами энергии на образование зародышей кристаллической фазы, могут существенно влиять на развитие околокритических зародышей и на динамику нуклеации в стеклообразующих материалах. Цель данной работы – определение локальных тепловых возмущений и их влияние на скорость нуклеации в стеклообразующих материалах при зарождении и распаде околокритических зародышей кристаллов.

Классическая теория нуклеации рассматривает изотермические процессы [4, 7, 8], что справедливо для веществ с достаточно высокой теплопроводностью, когда локальные изменения температуры, связанные с затратой энергии на образование зародышей, пренебрежимо малы. Однако стеклообразующие жидкости имеют низкую теплопроводность порядка 0.1 Вт/м · К. При этом локальные изменения температуры, связанные с затратой энергии на образование зародышей, могут быть значительными. Вероятность флуктуационного образования зародыша кристалла пропорциональна $\exp(-R_{\min}/k_B T)$, где k_B – постоянная Больцмана, а R_{\min} – минимальная работа, необходимая для образования зародыша [8]. Заметим, что изменение локального давления, связанное с флуктуацией радиуса $r \sim 10$ нм, релаксирует в течение времени порядка $r/V_s \sim 10$ пс, где скорость звука $V_s \sim 10^3$ м/с. Поэтому локальное давление вблизи флуктуаций можно считать постоянным на шкале времен более 10 пс, что не является справедливым для локальной температуры. Обозначим через t_c время, в течение которого образуется кристаллический зародыш (с момента начала его зарождения); t_c следует отличать от времени запаздывания начала кристаллизации [9]. Формирование зародышей нанометровых размеров в различных материалах может происходить за время t_c порядка 0.01–1 нс [9] (и около 1 нс в полимерах [10]). Время t_c сравнимо со временем релаксации локальной температуры вблизи зародыша. Таким образом, необходимо учитывать локальные изменения температуры вблизи зародышей кристаллов.

Минимальная работа R_{\min} равна свободной энергии Гиббса

$$\Delta G(r) = 4\pi\sigma r^2 - \frac{4\pi r^3 \Delta g_v}{3},$$

необходимой для образования зародыша радиуса r , где σ – поверхностное натяжение жидкость–кристалл, $\Delta g_v = \Delta h_m \frac{\Delta T}{T_{m0}}$ – изменение объемной свободной энергии Гиббса при кристаллизации,

Δh_m – объемная энтальпия плавления, T_{m0} – равновесная температура плавления и $\Delta T = (T_{m0} - T)$ – степень переохлаждения жидкости [4, 7]. Устойчивыми являются зародыши, радиус которых больше критического радиуса $r_c = \frac{2\sigma}{\Delta g_v}$. Например,

для силикатного стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ и указанных в табл. 1 параметров $r_c = 4.1$ нм. Критическому радиусу соответствует энергетический барьер $\Delta G_C = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_v^2}$ или $\Delta G_C = \frac{V\Delta g_v}{2}$, где $V_C = \frac{4\pi r_c^3}{3}$ –

объем критического зародыша [4, 7]. В случае кристаллизации полимеров образуются зародыши в форме пластинок толщиной l и радиусом r .

В этом случае $\Delta G(l, r) = 2\pi r^2 \sigma_e + 2\pi r l \sigma - \pi r^2 l \Delta g_v$, где σ_e и σ – поверхностные натяжения на базисной и боковой поверхностях соответственно [4, 11].

В первом приближении $\Delta g_v = \frac{\Delta h_m \Delta T}{T_{m0}}$. Тогда критическая толщина и критический радиус равны

$l_c = \frac{4\sigma_e}{\Delta g_v}$ и $r_c = \frac{2\sigma}{\Delta g_v}$. Например, для полиэтилена и

указанных в табл. 1 параметров $l_c = 11$ нм и $r_c = 1$ нм. Критическим размерам соответствует энергетический барьер $\Delta G_C = \frac{8\pi\sigma^2 \sigma_e}{\Delta g_v^2}$, или $\Delta G_C = V_C \frac{\Delta g_v}{2}$, где

$V_C = \pi r_c^2 l_c$ – объем критического зародыша [4, 11].

Зародыши кристаллической фазы, созданные в результате термодинамических флуктуаций, обладают дополнительной энергией по отношению к исходной метастабильной жидкой фазе. Энергия $\Delta G(r)$, затрачиваемая на образование зародыша, компенсируется локальным охлаждением среды в месте образования зародыша. Локальное изменение температуры $\delta T(t, r)$ релаксирует за время порядка $\frac{r^2}{D_0} \sim 1$ нс при $r = 10$ нм и темпера-

туропроводности жидкости $D_0 \sim 10^{-7}$ м²/с. Локальные изменения температуры $\delta T(t, r)$, связанные с энергией, необходимой для образования зародышей, могут составлять порядка нескольких градусов, что может существенно изменить эволюцию околокритических зародышей и, соответственно, динамику нуклеации. Действительно, значительное количество подкритических зародышей может перейти в разряд стабильных, так

как критический радиус $r_c \left(1 + \frac{\delta T}{\Delta T}\right)$ и энергетический барьер $\Delta G_C \left(1 + \frac{2\delta T}{\Delta T}\right)$ уменьшаются с уменьшением локальной температуры (при $\delta T < 0$).

Рассмотрим скорость образования зародышей

Таблица 1. Значения относительного увеличения скорости образования зародышей $\frac{I(T + \delta T)}{I(T)}$ при $\delta T = -2$ К для некоторых силикатных стекол и полимеров

Материал	Δh_m , Дж/м ³	T_{m0} , К	T , К	ΔT , К	σ_e , Дж/м ²	σ , Дж/м ²	ΔG_C , Дж	$\frac{\Delta G_C}{k_B T}$	$\frac{I(T + \delta T)}{I(T)}$
Li ₂ O · 2SiO ₂	9.4×10^8	1310	1100	210		0.2	5.9×10^{-18}	345	1.7×10^3
BaO · 2SiO ₂	5.1×10^8	1690	1460	230		0.13	7.6×10^{-18}	392	7.0×10^2
Na ₂ O · 2CaO · 3SiO ₂	7.2×10^8	1560	1300	260		0.19	8.0×10^{-18}	445	9.4×10^2
iPP	1.57×10^8	461	401	60	0.07	0.0115	5.6×10^{-19}	101	8.4×10^2
PE	2.8×10^8	418	368	50	0.093	0.0146	4.4×10^{-19}	87	1.1×10^3
PBS	2.7×10^8	403	343	60	0.0337	0.0309	5.1×10^{-19}	107	1.3×10^3

$I(T)$, которая пропорциональна $\exp\left(-\frac{\Delta G_C}{k_B T}\right)$ [7, 8, 11]. В табл. 1 приведены значения относительного увеличения скорости образования зародышей $\frac{I(T + \delta T)}{I(T)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{k_B T} \cdot \frac{2\delta T}{\Delta T}\right)$ при $\delta T = -2$ К для некоторых силикатных стекол и полимеров таких, как изотактический полипропилен (iPP), полиэтилен (PE) и полибутилен сукцинат (PBS). Параметры этих материалов известны из литературы [7, 11–13]. При оценке отношения $\frac{I(T + \delta T)}{I(T)}$ мы пренебрегли несущественной поправкой $\frac{\delta T}{T}$ по сравнению с $\frac{2\delta T}{\Delta T}$. Кроме того, можно показать, что учет изменения вязкости при таком изменении температуры приводит к несущественному изменению величины $\frac{I(T + \delta T)}{I(T)}$.

Для определения величины δT рассмотрим процессы теплообмена в стеклообразующих материалах при флуктуационном образовании зародышей кристаллов. При этом учтем эффект запаздывания динамической теплоемкости $c_{dyn}(t)$, который особенно значителен для быстрых локальных тепловых возмущений. Поскольку динамическая теплоемкость стеклообразующих материалов $c_{dyn}(t)$ есть функция времени, то их отклик на тепловое возмущение в момент времени t зависит от распределения температуры $T(t, r)$ в предшествующие моменты времени. Поэтому тепловой отклик в стеклообразующих материалах с динамической теплоемкостью можно описать интегральным уравнением теплопроводности с “памятью” [6]. Ограничимся рассмотрением сферически-симметричной задачи. Для нулевых начальных условий это уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \rho c_{dyn}(t - \tau) T'(\tau, r) d\tau - \lambda \Delta T(t, r) = \Phi(t, r), \quad (1)$$

где $T'(t, r) = \frac{\partial}{\partial t} T(t, r)$, Δ – оператор Лапласа, ρ – плотность, λ – теплопроводность и $\Phi(t, r)$ – объемная плотность теплового потока. Оказалось, что уравнение (1) имеет аналитическое решение по крайней мере для однородных краевых задач с плоской, аксиальной и сферической геометрией при тепловом потоке $\Phi(t, r) = \Phi(r) F(t)$ с произвольными кусочно-гладкими $\Phi(r)$ и $F(t)$ [6], если динамическая теплоемкость $c_{dyn}(t)$ есть полностью монотонная функция времени, т.е. может быть представлена соотношением (2), что обычно справедливо для стеклообразующих материалов [6]:

$$c_{dyn}(t) = c_0 - (c_0 - c_{in}) \int_0^\infty H(\tau_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) d\tau_0, \quad (2)$$

где c_0 и c_{in} – равновесная и начальная теплоемкости ($c_{dyn}(t) \rightarrow c_{in}$ при $t \rightarrow 0$ и $c_{dyn}(t) \rightarrow c_0$ при $t \rightarrow \infty$), а $H(\tau_0)$ – нормированная функция распределения. Функцию распределения $H(\tau_0)$ можно определить при помощи широкополосной спектроскопии теплоемкости, измеряемой в достаточно широком интервале частот модуляции температуры или времен релаксации [3]. Затем, используя функцию распределения $H(\tau_0)$, можно получить искомое решение как линейную комбинацию решений для разных τ_0 . Таким образом, решение краевой задачи для уравнения (1) можно получить сначала для теплоемкости с дебаевской релаксацией:

$$c_{dyn}(t) = c_0 \left[1 - \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right], \quad (3)$$

где $\varepsilon_0 = \frac{c_0 - c_{in}}{c_0}$, а затем усреднить полученное решение по спектру времен релаксации, известному для заданного вещества из эксперимента. Для теплоемкости с дебаевской релаксацией уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} T(t, r) - D_0 \Delta T(t, r) = \\ = \frac{\Phi(t, r)}{\rho c_0} + \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_0}\right) T'(t, r) d\tau, \end{aligned} \quad (4)$$

где $D_0 = \frac{\lambda}{\rho c_0}$ – равновесная температуропроводность, а ε_0 может быть в диапазоне 0.2–0.5 для различных стеклообразующих жидкостей и полимеров [13].

Рассмотрим сферически-симметричную задачу с источником тепла $\Phi(t, r) = \Phi(r) F(t)$, которое выделяется в области радиусом r_0 при однородном граничном условии на расстоянии R от центра источника: $T(t, R) = 0$. Начальное условие: $T(t, r) = 0$ при $t \leq 0$. Решение краевой задачи $T(t, r)$ можно представить в виде суммы ряда (5):

$$T(t, r) = \sum_{n=1} \Psi_n(t) \frac{\sin(\pi n r / R)}{r}, \quad (5)$$

где функции времени $\Psi_n(t)$ удовлетворяют уравнению (6):

$$\begin{aligned} \Psi_n'(t) + \frac{\Psi_n(t)}{\tau_n} = \frac{r \Phi_n F(t)}{\rho c_0} + \\ + \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_0}\right) \Psi_n'(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Phi_n = \frac{2}{R} \int_0^R r \Phi(r) \sin(\pi n r / R) dr$ и $\tau_n^{-1} = D_0 \left(\frac{\pi n}{R}\right)^2$.

Для примера рассмотрим случай, когда тепловой поток равномерно распределен в области $[0, r_0]$ с плотностью Φ_0 . Тогда

$$\Phi_n = 2R\Phi_0 \frac{\sin(\pi n r_0 / R) - (\pi n r_0 / R) \cdot \cos(\pi n r_0 / R)}{(\pi n)^2}. \quad (7)$$

Рассмотрим случай синусоидального изменения теплового потока во времени: $F_S(t) = \sin(2\pi t / \tau_p)$ при $t \in [0, \tau_p]$ и $F_S(t) = 0$ вне интервала $(0, \tau_p)$. Тогда решением уравнения (6) является функция (8) при $0 \leq t \leq \tau_p$ и (9) при $\tau_p < t$:

$$\begin{aligned} \Psi_n(t) = \frac{\Phi_n}{\rho c_0} \frac{\tau_n \gamma_n \mu_n}{(\gamma_n - \mu_n)} \left[\frac{(\gamma_n \tau_0 - 1) \left[\gamma_n \sin(2\pi t / \tau_p) + \frac{\pi m}{\tau_p} (\exp(-\gamma_n t) - \cos(2\pi t / \tau_p)) \right]}{(\gamma_n)^2 + \left(\frac{2\pi}{\tau_p}\right)^2} + \right. \\ \left. + \frac{(1 - \mu_n \tau_0) \left[\mu_n \sin(2\pi t / \tau_p) + \frac{2\pi}{\tau_p} (\exp(-\mu_n t) - \cos(2\pi t / \tau_p)) \right]}{(\mu_n)^2 + \left(\frac{2\pi}{\tau_p}\right)^2} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Psi_n(t) = \frac{\Phi_n}{\rho c_0} \frac{2\pi \tau_n \gamma_n \mu_n}{\tau_p (\gamma_n - \mu_n)} \left[\frac{(\gamma_n \tau_0 - 1) [\exp(-\gamma_n t) - \exp(\gamma_n (\tau_p - t))]}{(\gamma_n)^2 + \left(\frac{2\pi}{\tau_p}\right)^2} + \right. \\ \left. + \frac{(1 - \mu_n \tau_0) [\exp(-\mu_n t) - \exp(\mu_n (\tau_p - t))]}{(\mu_n)^2 + \left(\frac{2\pi}{\tau_p}\right)^2} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где $-\gamma_n$ и $-\mu_n$ – корни полинома $(1 - \varepsilon_0)p^2 + p(\tau_n^{-1} + \tau_0^{-1}) + \tau_n^{-1}\tau_0^{-1}$. Причем параметры γ_n и μ_n –

действительные и положительные величины. Кроме того, $\gamma_n - \mu_n \neq 0$ при любых положительных τ_n , τ_0 и $0 < \varepsilon_0 < 1$.

Например, рассмотрим зарождение и распад кристаллического зародыша радиусом $r_0 = 10$ нм за время $\tau_p = 1$ нс (для качественной демонстрации результата предположим, что зародыш имеет сферическую форму). Рассмотрим краевую задачу при $R = 300$ нм. Поскольку $R \gg r_0$, то величина параметра R не имеет значения. В качестве простой модели возникновения и исчезновения зародыша кристалла рассмотрим синусоидальный поток $\Phi_0 \sin(2\pi t/\tau_p)$.

Заметим, что $\int_0^{\tau_p/2} \Phi_0 \sin(2\pi t/\tau_p) dt = \frac{\Phi_0 \tau_p}{\pi}$, а плотность теплового потока, необходимого для компенсации энергии, затраченной на образование зародыша, равна $-\frac{\Delta g_v}{2} = -\frac{1}{2} \Delta h_m \Delta T / T_{m0}$. Поэтому

$$\Phi_0 = (-\pi \Delta h_m / 2 \tau_p) \left(\frac{\Delta T}{T_{m0}} \right).$$

Для расчетов $\delta T(t, r)$ возьмем $\Delta T = 50$ К и используем теплофизические параметры жидкой фазы полиэтилена: $\rho = 1$ г/см³, $\rho c_0 = 2 \times 10^6$ Дж/м³К, $\lambda = 0.2$ Вт/м · К, $D_0 = 1 \times 10^{-7}$ м²/с, $\epsilon_0 = 1/2$, $T_{m0} = 418$ К и $\Delta h_m = 2.8 \times 10^8$ Дж/м³ [11, 13]. Рассчитаем величину $\delta T(t, r)$ по формуле (5) при $\tau_0 = 0, 0.1$ нс, 1 нс, 10 нс, 100 нс, а также используя функцию распределения $H(\tau_0)$, полученную из релаксационных экспериментов для полиэтилена низкой плотности [14]. Полиэтилен низкой плотности выбран как наиболее быстро релаксирующий полимер, т.е. полимер с минимальным эффектом запаздывания динамической теплоемкости (при более медленной релаксации эффект заведомо больше). Релаксационные явления в стеклообразующих материалах обычно описываются функцией Кольрауша $\exp(-t/\tau_K)^\beta$, где $\beta \sim 0.5$. Причем $H(\tau_0) = \frac{\exp(-\tau_0/4\tau_K)}{\sqrt{4\pi\tau_K\tau_0}}$ при $\beta = 0.5$ и среднее время релаксации равно $2\tau_K$ [15]. Таким образом, измеряя температурную зависимость среднего времени релаксации, можно определить $\tau_K(T)$ и $H(\tau_0)$ при различных температурах. Впрочем, вид функции распределения $H(\tau_0)$ не имеет большого значения, так как с ростом τ_0 эффект, связанный с запаздыванием динамической теплоемкости, насыщается уже при τ_0 порядка десятков нс. Таким образом, $\delta T(t, r)$ можно вычислить для различных τ_0 , а также для распределения $H(\tau_0)$. При расчете $\delta T(t, r)$ заметим, что сумма ряда (5) сходится как

$$S_N = \sum_{n=1}^N 1/n^2 \quad (S_N \rightarrow \pi^2/6 \text{ при } N \rightarrow \infty),$$

а остаток $(\pi^2/6 - S_N)$ не превышает 1% от $\pi^2/6$ при $N \sim 100$.

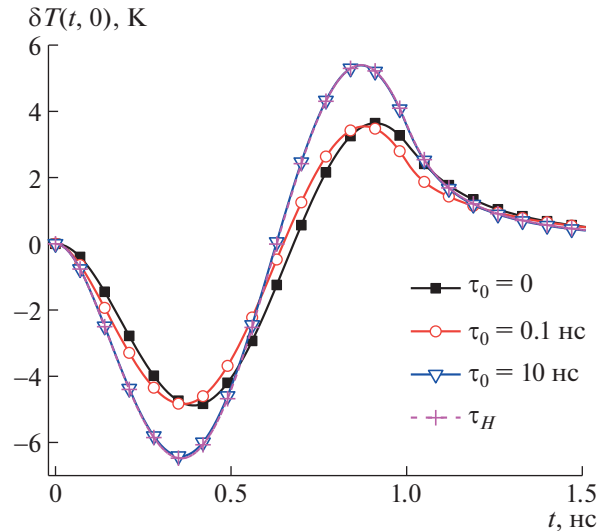


Рис. 1. Зависимость изменения температуры $\delta T(t, 0)$ от времени t при $\tau_0 = 0, 0.1$ и 10 нс и при усреднении по распределению $H(\tau_0)$.

Поэтому, проводя расчеты $\delta T(t, r)$ при $N = 400$, получаем погрешность меньше 1%.

Эффект запаздывания динамической теплоемкости весьма значителен при $\tau_0 = 10$ нс, см. рис. 1. Однако этот эффект еще мал при $\tau_0 = 0.1$ нс, см. рис. 1 и 2а. Эффект становится существенным уже при $\tau_0 = 1$ нс, см. рис. 2а. Впрочем, ростом τ_0 эффект насыщается. Поэтому $\delta T(t, r)$ при $\tau_0 = 10$ и 100 нс практически совпадает с результатом усреднения по $H(\tau_0)$, см. рис. 1, 2. Интересно, что из-за эффекта запаздывания динамической теплоемкости $\delta T(t_0, r)$ при $\tau_0 > 0.1$ нс и $\delta T(t, r)$ при $\tau_0 = 0$ имеют противоположные знаки при $r < 10$ нм и $t_0 = 0.65$ нс, см. рис. 2б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Локальные тепловые возмущения, связанные с образованием зародышей кристаллической фазы, существенно влияют на скорость нуклеации в переохлажденных стеклообразующих жидкостях. Локальное изменение температуры вблизи зародыша на величину $|\delta T| \sim 2$ К может значительно (на два-три и более порядков) изменить скорость нуклеации. Кроме того, эффект динамической теплоемкости в стеклообразующих материалах существенно влияет на величину δT локального изменения температуры вблизи зародыша. Этот эффект увеличивается с ростом времени релаксации динамической теплоемкости τ_0 и достигает насыщения при τ_0 порядка десятков наносекунд.

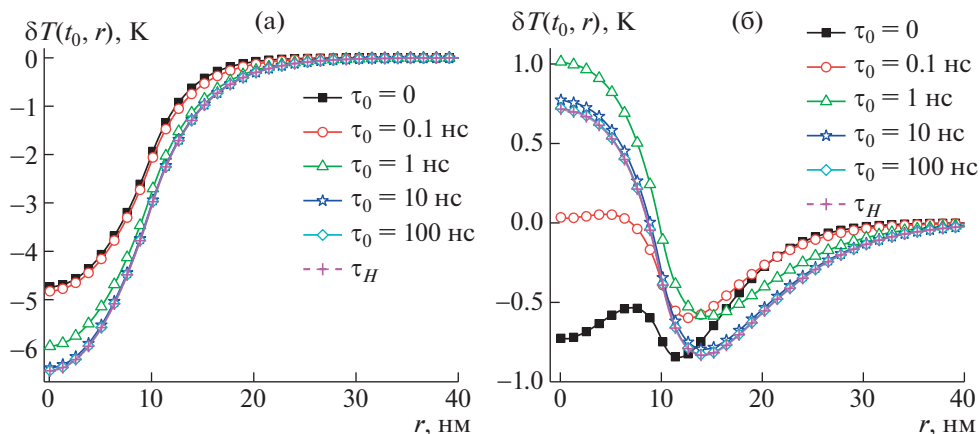


Рис. 2. Зависимость изменения температуры $\delta T(t_0, r)$ от расстояния при $t_0 = 0.35$ нс (а) и $t_0 = 0.65$ нс (б). + – при усреднении по распределению $H(\tau_0)$.

Развитая математическая модель и проведенные оценки $\delta T(t, r)$ могут быть полезны для понимания процессов, происходящих при нанокристаллизации стеклообразующих жидкостей, и при разработке технологии наноструктурированных материалов, полимеров и изделий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность профессору Ростокского университета (Германия) Кристофу Шиху за плодотворные обсуждения вопросов, связанных с динамикой кристаллизации и релаксации теплоемкости в стеклообразующих материалах и полимерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu H., Jiang Q., Huo J., Zhang Y., Yang W., Li X. Crystallization in additive manufacturing of metallic glasses: A review // Additive Manufacturing 2020. V. 36. P. 101568. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101568>
2. Perepezko J.H., Gao M., Wang J.Q. Nanoglass and nanocrystallization reactions in metallic glasses // Front. Mater. 2021. V. 8. P. 663862. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.663862>
3. Chua Y.Z., Schulz G., Shoifet E., Huth H., Zorn R., Schmelzer J.W.P., Schick C. Glass transition cooperativity from broad band heat capacity spectroscopy // Colloid Polym. Sci. 2014. V. 292. P. 1893–1904. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3280-2>
4. Ezquerro T.A., Nogales A. Crystallization as Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer, 2020. 290 p.
5. Birge N.O., Nagel S.R. Specific-heat spectroscopy of the glass transition // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 2674–2677. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.2674>
6. Minakov A.A., Schick C. Integral-Differential Equation for the Non-Equilibrium Thermal Response of Glass-Forming Materials: Analytical Solutions // Symmetry. 2021. V. 13. P. 256. <https://doi.org/10.3390/sym13020256>
7. Fokin V.M., Zanutto E.D., Yuritsyn N.S., Schmelzer J.W.P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective // J. Non-Crystal. Sol. 2006. V. 352. P. 2681–2714. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.02.074>
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
9. Mahata A., Zaeem M.A., Baskes M.I. Understanding homogeneous nucleation in solidification of aluminum by molecular dynamics simulations // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 26. P. 025007. <https://doi.org/10.1088/1361-651X/aa9f36>
10. Gu J., Wang X., Wu J., Wang X. Molecular Dynamics Simulation of Chain Folding for Polyethylene Subjected to Vibration Excitation, Int. J. Polymer Sci. // V. 2014. Article ID 506793. 9 p. <https://doi.org/10.1155/2014/506793>
11. Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I. The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding. In: Hannay N.B. (eds) Treatise on Solid State Chemistry. Springer, Boston, 1976. P. 497–614. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2664-9_7
12. Qiu Z., Yang W. Crystallization kinetics and morphology of poly(butylene succinate)/poly(vinyl phenol) blend // Polymer 2006. V. 47. P. 6429–6437. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.001>
13. van Krevelen D.W., Nijenhuis K.T. Properties of Polymers. Elsevier Science, 2009. 1004 p.
14. Frubing P., Blischke D., Gerhard-Mulhaupt R., Khalil M.S. Complete relaxation map of polyethylene: filler-induced chemical modifications as dielectric probes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 3051–3057. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/20/308>
15. Berberan-Santos M.N., Bodunov E.N., Valeur B. Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential) // Chem. Phys. 2005. V. 315. P. 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.04.006>

HEAT TRANSFER PROCESSES AT EARLY STAGES OF CRYSTAL NUCLEATION IN GLASS-FORMING MATERIALS AND POLYMERS

A. A. Minakov^a

^a*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Presented by Academician of the RAS I.A. Shcherbakov

Local thermal perturbations in supercooled glass-forming liquids during the nucleation and decay of nuclei of the crystalline phase are analyzed. The nonequilibrium thermal response of glass-forming materials to fast local thermal perturbations is described using an integral equation with dynamic heat capacity. It is shown that local thermal perturbations associated with the formation of nuclei of the crystalline phase significantly affect the nucleation rate in supercooled glass-forming liquids. The obtained fundamental knowledge can be useful for the technology of new nanostructured materials, polymers and nanocomposites.

Keywords: glass-forming materials, nonequilibrium heat transfer, dynamic heat capacity, crystallization, phase transformations