

14,11,19

Температурный интервал перехода жидкости в стекло

© Д.С. Сандитов^{1,2}, М.В. Дармаев¹, Б.Д. Сандитов¹

¹ Бурятский государственный университет,
Улан-Удэ, Россия

² Институт физического материаловедения СО РАН,
Улан-Удэ, Россия

E-mail: sanditov@bsu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2015 г.)

Показано, что используемая в настоящее время методика расчета температурного интервала δT_g в уравнении стеклования $q\tau_g = \delta T_g$ как разность $\delta T_g = (T_{12} - T_{13})$, приводит к завышенным значениям, что объясняется допущением постоянства энергии активации процесса стеклования при выводе расчетной формулы (T_{12} и T_{13} — температуры, соответствующие логарифмам вязкости $\lg \eta = 12$ и $\lg \eta = 13$). Рассмотрены способы оценки δT_g с помощью уравнения Вильямса–Ландзель–Ферри и модели делокализованных атомов, которые находятся в удовлетворительном согласии с произведением $q\tau_g$ (q — скорость охлаждения расплава, τ_g — время структурной релаксации при температуре стеклования). Предлагается расчет τ_g для неорганических стекол и аморфных органических полимеров.

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

1. Введение

Недавно Немилов [1] установил связь скорости охлаждения стеклообразующего расплава $q = (dT/dt)$ со временем структурной релаксации τ_g при температуре стеклования T_g

$$q\tau_g = \delta T_g, \quad (1)$$

где δT_g — ширина полосы температур, в пределах которой происходит замораживание структуры стеклообразующей жидкости при данной скорости охлаждения. Это соотношение дает обоснование уравнению Бартенева [2]: $q\tau_g = C$, предложенному в 1951 году. Здесь C — эмпирический параметр с размерностью температуры.

Равенство (1), полученное в результате обобщения релаксационных теорий перехода жидкость–стекло, не имеет аналогов в теоретических работах по стеклованию жидкостей.

В нашей предыдущей работе [3] было показано, что величина δT_g определяется температурой стеклования T_g и долей флуктуационного объема $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$, замороженной при температуре $T = T_g$,

$$\delta T_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} T_g. \quad (2)$$

Флуктуационный объем аморфного вещества $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$ возникает при тепловых смещениях частиц из равновесных положений; Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации активного атома — его смещения из положения равновесия, N_e — число делокализованных атомов [4].

Оценка δT_g по этой формуле, например, для натриево-силикатных стекол (табл. 1) [3],

$$\delta T_g = (5-6) K, \quad (3)$$

отличается от результата расчета δT_g по методике Немилова [1].

Настоящее сообщение посвящено выяснению причины расхождения в оценках величины δT_g и поиску более корректного способа ее расчета.

2. Типичные значения произведения $q\tau_g$. „Стандартная“ скорость охлаждения

В отличие от температур фазовых переходов температура стеклования T_g , хотя и слабо, но зависит от скорости охлаждения стеклообразующего расплава q . Для учета этой зависимости вводится понятие о „стандартной“ скорости охлаждения. Температура, при которой достигается „предельная“ вязкость $\eta_g \approx 10^{12}$ Pas („предельное“ время структурной релаксации $\tau_g \approx 10^2$ s), названа „стандартной“ температурой стеклования T_g , а соответствующая скорость охлаждения стеклообразующих жидкостей

$$q = 3 \text{ K/min} = 0.05 \text{ K/s} \quad (4)$$

принимается за „стандартную“ скорость охлаждения [10–12]. Понятие о стандартной скорости охлаждения носит условный характер. Тем не менее на данном этапе оно оправдано.

В дилатометрии стекол и полимеров практически во всех странах мира используют, как правило, примерно такую же скорость охлаждения (4). Ввиду слабой (полулогарифмической) зависимости T_g от q небольшие колебания q около „стандартного“ значения особо не сказываются на величине T_g , за редкими исключениями. При изменении q в 10 раз температура стеклования смещается лишь на малую величину $\Delta T = 0.03 T_g$ [10,11]. Поэтому можно предположить, что подавляющее большинство имеющихся данных о T_g относится фактически к „стандартной“ скорости охлаждения. В настоящей работе используется данное предположение.

Таблица 1. Расчет температурного интервала δT_g для различных аморфных веществ

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	C_2 , К	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$, К	$f_g = \frac{1}{C_1}$	δT_g , К по формуле (2)
1	2	3	4	5	6	7
Натриевосиликатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [5]						
Na_2O , mol.% 15	782	36	430	12	0.028	6.1
20	759	36	390	11	0.028	5.9
25	739	35	355	10	0.028	5.8
30	721	35	322	9	0.028	5.6
33	712	35	304	9	0.028	5.6
35	705	35	291	8	0.028	5.5
Аморфные полимеры [6]						
Полиизобутилен	202	38	104	2.7	0.026	1.4
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	0.028	2.4
Поливинилхлорацетат	296	40	40	1.0	0.025	2.0
Полиметилакрилат	276	42	45	1.1	0.024	1.8
Полиуретан	238	36	33	0.9	0.028	1.9
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	0.026	2.1
Метакрилатные полимеры						
этиловый	335	40	65	1.6	0.025	2.3
н-бутиловый	300	39	97	2.5	0.026	2.1
Н-октиловый	253	37	107	2.9	0.027	1.9
Металлические стекла [7]						
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	93	2.4	0.026	4.2
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	500	37	95	2.6	0.027	3.7
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.026	4.6
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	120	3.2	0.026	5.1
Низкомолекулярные органические стекла [8,9]						
Пропанол	98	41	25	0.6	0.024	0.6
Пропиленгликоль	160	44	40	0.9	0.023	1.0
Глицерин	185	42	53	1.3	0.024	1.1
Канифоль	303	36	29	0.8	0.028	2.4
Изобутиловый спирт	118	38	38	1.0	0.026	0.8
Фенолформальдегидная смола	323	27	58	2.1	0.037	3.6

Уравнение стеклования (1) справедливо в принципе при любых скоростях охлаждения q . Однако в настоящее время имеются данные в основном для „стандартной“ скорости охлаждения, для других скоростей q мало данных. Поэтому в нашей работе так же, как и у других авторов, в частности в статье Немилова [1], рассмотрены экспериментальные данные, относящиеся к „стандартной“ скорости охлаждения $q = 0.05 \text{ K/s}$.

На уровне приближенных оценок для времени структурной релаксации неорганических стекол τ_g при T_g обычно приводится значение [10–12]

$$\tau_g \approx (1-2) \cdot 10^2 \text{ s},$$

которое относится к „стандартным“ температуре стеклования и скорости охлаждения. Примерно к такому же

значению τ_g приводит известная формула Максвелла

$$\tau_g = \frac{\eta_g}{G}, \quad (5)$$

где мгновенный модуль сдвига G от комнатной температуры до температуры размягчения для большинства оксидных неорганических стекол уменьшается лишь на 3–5%, а вязкость при „стандартной“ температуре стеклования слабо зависит от природы стекол $\eta_g \approx \text{const} \approx 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Ссылки на подобные оценки можно найти в работе Немилова [1].

Таким образом, при типичных („стандартных“) значениях скорости охлаждения $q = 0.05 \text{ K/s}$ и времени структурной релаксации $\tau_g \approx (1-2) \cdot 10^2 \text{ s}$ произведение $q\tau_g$ для неорганических (например, силикатных) стекол со-

ставляет следующий порядок величины

$$q\tau_g \approx (5-10) \text{ К.} \quad (6)$$

Для правой части уравнения стеклования (1) δT_g при „стандартных“ условиях мы вправе ожидать примерно такие же значения: $\delta T_g \approx (5-10) \text{ К}$. Результат расчета δT_g по формуле (2) находится в согласии с произведением $q\tau_g$, приведенным выше (6) (см. (3)).

3. Методика расчета δT_g по Немилову

В теории Немилова [1] для интервала температур δT_g используется формула

$$\delta T_g = - \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \eta} \right)_{T=T_g}, \quad (7)$$

откуда величина δT_g принимается равной интервалу температур, в котором вязкость $\eta(T)$ меняется на порядок, от 10^{13} до 10^{12} Па·с,

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13}, \quad (8)$$

где T_{12} и T_{13} — температуры, соответствующие $\lg \eta = 13$ и $\lg \eta = 12$.

С помощью формулы (8) мы рассчитали температурный интервал δT_g для шести составов натриево-силикатных стекол (табл. 2)

$$\delta T_g = (T_{12} - T_{13}) = (20-29) \text{ К.} \quad (9)$$

Экспериментальные данные взяты из электронной базы SciGlass [5]. Результат (9) находится в согласии с данными Немилова [1], полученными по формуле (8) для ряда силикатных стекол: $\delta T_g = 20.2 \text{ К}$ ($20\text{K}_2\text{O}-80 \text{ SiO}_2$), $\delta T_g = 20.2 \text{ К}$ (NBS 710), $\delta T_g = 19.8 \text{ К}$ (NBS 711), $\delta T_g = 20.2 \text{ К}$ (C92-2), $\delta T_g = 21.3 \text{ К}$ (C52-1), $\delta T_g = 20 \text{ К}$ (оконное стекло).

Как видно, методика расчета по Немилову (8) приводит к значениям δT_g (9), которые заметно превышают произведение $q\tau_g$ (6), а также данные (3), следующие из модели делокализованных атомов [3,4].

С целью выяснения причины расхождения результатов расчета по этим двум способам (по формулам (2) и (8)) кратко рассмотрим вывод расчетной формулы (7) [1,13].

В релаксационной теории стеклования [13] условие перехода из жидкого в стеклообразное состояние выражается соотношением

$$\left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T=T_g} = - \frac{1}{|q|}. \quad (10)$$

Волькенштейн и Птицын [13] ограничились простейшим случаем, когда предполагается, что температурная зависимость времени структурной релаксации $\tau(T)$ в области стеклования в первом приближении описывается уравнением Френкеля [14]

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U}{kT} \right), \quad (11)$$

где энергия активации процесса стеклования U не зависит от температуры

$$U = \text{const}, \quad (12)$$

τ_0 — период колебаний молекулы около равновесного положения. Подстановка зависимости (11) в критерий стеклования (10) при условии (12) приводит к результату [13].

$$q\tau_g = \left(\frac{kT_g^2}{U} \right). \quad (13)$$

Прологарифмировав уравнение времени релаксации (11) и беря производную по температуре ($\partial \ln \tau / \partial T$) при $U = \text{const}$ и $T = T_g$, имеем

$$- \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g} = \left(\frac{kT_g^2}{U} \right). \quad (14)$$

Из соотношений (1), (13) и (14) находим формулу (7) для температурного интервала δT_g [13]

$$\delta T_g = - \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g} \cong - \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \eta} \right)_{T=T_g}.$$

Здесь важно обратить внимание на тот факт, что расчетная формула (7) выводится при допущении $U = \text{const}$. Однако хорошо известно, что энергия активации процесса стеклования вблизи T_g резко возрастает [11,12].

Легко убедиться, что, если повторить приведенную выше процедуру с учетом температурной зависимости энергии активации $U(T)$ в формуле времени релаксации (11), вместо соотношения (14) следует выражение

$$- \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g} = \left(\frac{kT_g^2}{U_g} \right) \left[1 - \frac{T_g}{U_g} \left(\frac{dU}{dT} \right)_{T_g} \right]^{-1}, \quad (15)$$

где U_g — значение U при $T = T_g$. Производная $(dU/dT)_{T_g}$ имеет отрицательный знак, ибо $dU > 0$ при $dT < 0$. Отсюда видно, что выражение в квадратных скобках больше единицы, а это означает, что оценка δT_g по формуле (7) завышена (см. (7), (14) и (15)).

Таким образом, допущение постоянства энергии активации процесса стеклования при выводе расчетной формулы (7), на наш взгляд, приводит к завышенным значениям δT_g (9).

Методика расчета параметра C в уравнении Бартенева $q\tau_g = C$ с привлечением формулы (13) [10,11]

$$C = \left(\frac{kT_g}{U} \right) T_g \approx 0.03T_g \quad (16)$$

приводит также к завышенным значениям, например для силикатных стекол ($T_g \approx 700 \text{ К}$): $C \approx 20 \text{ К}$, что также обусловлено допущением $U = \text{const}$ при выводе равенства (13).

Таблица 2. Расчет интервала температур δT_g для натриевосиликатных стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ двумя различными способами (использованы данные [5])

Na_2O mol. %	T_{12} , К	T_{13} , К	$\delta T_g = T_{12} - T_{13}$	$\delta T_g = 0.03T_{13}$ формула (17)	C_1	C_2 , К	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$	$\tau_g = \frac{C_2}{C_1 q}$ формула (23)
15	819	790	29	24	36	430	12	239
20	792	766	26	23	36	390	11	217
25	769	745	24	22	35	355	10	202
30	749	727	22	22	35	322	9	184
33	738	717	21	21	35	304	9	174
35	726	705	21	21	35	291	8	166

Примечание: T_{12} , T_{13} — температуры, соответствующие $\lg \eta = 13$, $\lg \eta = 12$, C_1 и C_2 — параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри (16).

Оценка $\delta T_g = C$ по Бартеневу (16) при $T_g \approx T_{13}$ для натриево-силикатных стекол приводит к таким же значениям (табл. 2)

$$\delta T_g \approx 0.03T_{13} = (21-24) \text{ К} \quad (17)$$

что и соотношение Немилова (9).

4. Оценка δT_g с помощью уравнения ВЛФ

Вместо формулы Френкеля (11) используем эмпирическое уравнение Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ) [6,15]

$$\ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (18)$$

которое успешно описывает температурную зависимость времени релаксации $\tau(T)$ в области стеклования различных аморфных веществ [6–9,12,15,16].

Подстановка $\tau(T)$ из этого равенства (18) в условие перехода жидкость–стекло (10) приводит к основному соотношению стеклования

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (19)$$

откуда величина δT_g в уравнении Немилова (1) определяется отношением эмпирических параметров соотношения ВЛФ

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (20)$$

Оценка δT_g по этой формуле на основе данных о C_1 и C_2 для натриево-силикатных стекол (табл. 1)

$$\delta T_g \cong (8-10) \text{ К} \quad (21)$$

находится в удовлетворительном согласии с результатом расчета (3) по формуле (2), а также с произведением $q\tau_g$ (6).

В эмпирическом уравнении ВЛФ в неявном виде учтена температурная зависимость энергии активации процесса стеклования в области перехода жидкость–стекло.

Немилов [1] наряду с рассмотренной выше методикой приводит оценку δT_g по произведению $q\tau_g$ с привлечением уравнения Максвелла (5)

$$\delta T_g = q\tau_g = \frac{q\eta_g}{G}. \quad (22)$$

Как и следовало ожидать, расчет по этой формуле по данным о величинах q , η_g и G для силикатных стекол приводит к более низким значениям δT_g , чем соотношение (8), и находится в удовлетворительном согласии с произведением $q\tau_g \approx (5-10) \text{ К}$, приведенным выше (6). Так, например, по данным Немилова [1], полученным по формуле (22), имеем: $\delta T_g = 3.4 \text{ К}$ (NSB 711), $\delta T_g = 12.3 \text{ К}$ (NSB 710), $\delta T_g = 9.1 \text{ К}$ (С92-2), $\delta T_g = 3.1 \text{ К}$ (50 PbO–50 SiO₂), $\delta T_g = 12.6 \text{ К}$ (20 K₂O–80 SiO₂).

Узость интервала температур δT_g находится в согласии с классическим представлением Саймона (Simon) [17] о незначительной ширине полосы температур, в которой происходит замораживание структуры жидкости. При этом δT_g не совпадает с макроскопической областью стеклования ΔT_g , где физические свойства меняются наиболее резко [11,12]. Как правило, $\Delta T_g > \delta T_g$. Тем не менее они должны быть, по-видимому, по порядку величины близки между собой.

Из приведенных выше способов расчета интервала температур δT_g , на наш взгляд, наиболее предпочтительным является оценка по данным о параметрах уравнения ВЛФ с помощью формулы (20).

Расчет δT_g для аморфных органических полимеров и низкомолекулярных органических стекол из данных о C_1 и C_2 , а также по модели делокализованных атомов (2), приводит к низким значениям (табл. 1)

$$\delta T_g \approx (1-3) \text{ К},$$

которые согласуются с произведением $q\tau_g \approx (1-3) \text{ К}$ при „стандартной“ скорости охлаждения. Металлические стекла по значениям $\delta T_g \approx (3-5) \text{ К}$ занимают промежуточное положение между неорганическими и органическими стеклами (табл. 1).

5. Оценка времени релаксации τ_g

По уравнению (19) мы рассчитали время структурной релаксации τ_g для натриево-силикатных стекол при „стандартной“ скорости охлаждения $q = 0.05$ K/s (табл. 2)

$$\tau_g = \frac{C_2}{C_1 q} \cong (1-2) \cdot 10^2 \text{ s.} \quad (23)$$

Примерно к такой же оценке τ_g для щелочносиликатных стекол приводит формула Максвелла (5) при „стандартных“ условиях ($\eta_g \approx 10^{12}$ Pa·s). Время структурной релаксации обычно считают совпадающим с максвелловским временем релаксации в уравнении (5). Как отмечалось выше, мгновенный модуль сдвига G мало меняется с температурой. Для большинства неорганических стекол при температуре стеклования он всего лишь на 3–5% меньше, чем при комнатной температуре [1].

Тот факт, что значение τ_g , рассчитанное по данным о параметрах уравнения ВЛФ, совпадает со „стандартным“ временем релаксации τ_g , полученным другими методами, подтверждает предположение о том, что величины, входящие в уравнение ВЛФ (T_g , τ_g , C_1 , C_2), относятся к „стандартной“ скорости охлаждения.

Время структурной релаксации τ_g у аморфных органических полимеров

$$\tau_g = \frac{C_2}{C_1 q} \approx (20-60) \text{ s} \quad (24)$$

заметно ниже, чем у силикатных стекол, что можно объяснить с помощью формулы Максвелла (5) низким значением модуля сдвига этих систем, чем у силикатных стекол, при приближенном постоянстве $\eta_g \approx \text{const}$ у подавляющего большинства аморфных веществ.

6. Заключение

Результаты расчета температурного интервала δT_g , в пределах которого замораживается структура стеклующихся жидкостей, по данным о параметрах уравнения Вильямса–Ландела–Ферри и по модели делокализованных атомов для неорганических оксидных стекол находится в удовлетворительном согласии с произведением $q\tau_g \approx (5-10)$ K, т.е. с левой частью уравнения стеклования $q\tau_g = \delta T_g$. Основной причиной завышенных значений $\delta T_g \approx 20-24$ K, следующих из используемых в настоящее время способов расчета δT_g , является допущение постоянства энергии активации процесса стеклования при выводе расчетных формул. Аналогичное утверждение справедливо и для органических стекол, у которых δT_g имеет низкие значения $\delta T_g \approx (1-3)$ K, согласующиеся с произведением $q\tau_g$ для этих систем.

Список литературы

- [1] С.В. Немилов. ФХС **39**, 857 (2013).
 [2] Г.М. Бартнев. ДАН СССР **76**, 227 (1951).

- [3] Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев, Б.Д. Сандитов. ФТТ **57**, 1629 (2015).
 [4] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **142**, 123 (2012).
 [5] MDL@SciGlass-7.8. Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA (2012).
 [6] J.D. Ferry. Viscoelastic properties of Polymers. John Wiley and Sons, N.Y. (1970). 565 p.
 [7] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Б.Д. Сандитов. ФХС **26**, 84 (2000).
 [8] В.А. Дуров, М.И. Шахпаронов. ЖФХ **53**, 2456 (1979).
 [9] Д.С. Сандитов, Д.Б. Доржиев, Ж.П. Балданов. ЖФХ **47**, 2990 (1973).
 [10] Г.М. Бартнев, И.А. Лукьянов. ЖФХ **29**, 2586 (1955).
 [11] Г.М. Бартнев. Строение и механические свойства неорганических стекол. Стройиздат, М. (1966). 216 с.
 [12] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартнев. Физические свойства неупорядоченных структур. Наука, Новосибирск (1982). 258 с.
 [13] М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын. ДАН СССР **103**, 795 (1955).
 [14] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ОГИЗ, Л.–М. (1948). 291 с.
 [15] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry. J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701 (1955).
 [16] В.А. Bestul. Glastechn. Ber. **32**, 59 (1959).
 [17] F. Simon. Zs. Anorg. Allg. Chem. **203**, 219 (1931).