

11,14,19

Температура стеклования и скорость охлаждения стеклообразующих расплавов

© Д.С. Сандитов^{1,2}, С.Ш. Сангадиев¹, М.В. Дармаев¹

¹ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия

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

E-mail: sanditov@bsu.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2016 г.)

Предлагается вывод уравнения Бартенева для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава с учетом температурной зависимости энергии активации процесса перехода жидкость–стекло.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 1932-014).

1. Введение

В отличие от температур фазовых переходов температура стеклования жидкости T_g хотя и слабо, но зависит от скорости охлаждения стеклообразующей жидкости $q = dT/dt$. Проблема взаимосвязи этих величин является важнейшей частью теории стеклообразного состояния. Она важна и для практических приложений, например для разработки режима отжига стекол.

В 1951 г. Бартеневым [1] был предложен один из оптимальных вариантов явного вида зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - a_2 \lg q, \quad (1)$$

где a_1 и a_2 — эмпирические постоянные. Уравнение Бартенева (1) получено на основе предложенного им

критерия стеклования

$$q\tau_g = C \quad (2)$$

и известной формулы времени релаксации

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (3)$$

записанной при температуре стеклования ($T = T_g$ и $\tau = \tau_g$). Здесь C — эмпирический параметр, τ_g — время релаксации τ при T_g , U — энергия активации процесса стеклования, которая при выводе (1) принималась за константу (не зависящую от температуры),

$$U = \text{const}, \quad (4)$$

а τ_0 — период колебания молекулы в положении равновесия.

В 1954 г. из других исходных посылок (независимо от работы Бартенева [1]) такое же выражение получил Ритланд (Ritland) [2].¹ Поэтому равенство (1) иногда называют уравнением Бартенева–Ритланда [3–5].

Как показывают многочисленные эксперименты [1–10], соотношение (1) вполне удовлетворительно описывает зависимость $T_g = T_g(q)$ в довольно широком диапазоне скоростей охлаждения (рис. 1). Вместе с тем в экспериментах Лукьянова [6,7] для ряда стекол наблюдалось отклонение от уравнения Бартенева при сравнительно высоких скоростях охлаждения (рис. 2). Наиболее вероятной причиной такого отклонения, на наш взгляд, является допущение постоянства энергии активации процесса стеклования (4). Уже давно известно, что в области перехода жидкости в стекло энергия активации резко возрастает [3]. В последние годы предпринимаются попытки совершенствования уравнения Бартенева путем использования более подходящей температурной зависимости времени структурной релаксации $\tau(T)$, чем простая экспонента (3) при $U = \text{const}$ [3–5].

¹ В работе Ритланда [2] нет ссылки на статью Бартенева [1].

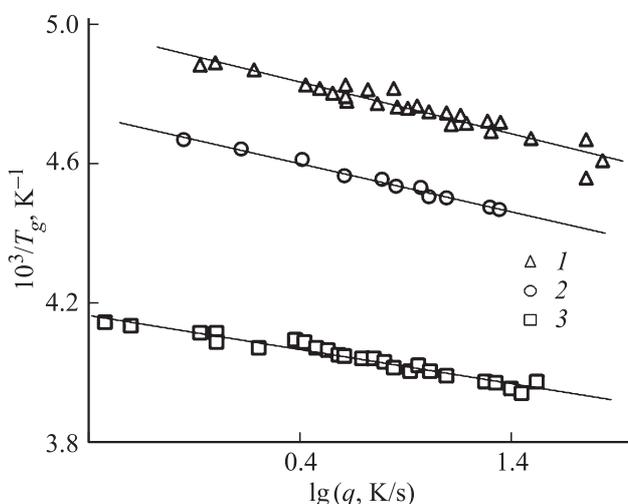


Рис. 1. Зависимость обратной величины температуры стеклования $1/T_g$ от логарифма скорости охлаждения расплава $\lg q$ [8] для каучуков SKC-30 (1), SKN-18 (2), SKN-40 (3).

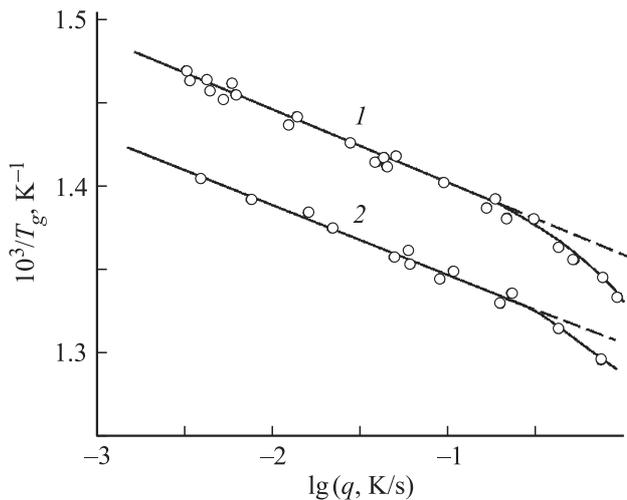


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения расплава для свинцово-силикатных стекол в координатах $1/T_g - \lg q$. Содержание PbO , mol.%: 1 — 30, 2 — 52. Используются данные [6,7].

Настоящая работа посвящена выводу формулы для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения с привлечением одной из наиболее распространенных температурных зависимостей энергии активации процесса стеклования [11–16], которая получает определенную интерпретацию в рамках активационной теории и модели делокализованных атомов [17,18].

2. Теоретическая часть

Энергию активации перехода молекулы (кинетической единицы) стеклообразующей жидкости из одного равновесного положения в другое в широком интервале температур можно представить в виде следующего соотношения [19–21]

$$U = U_\infty + b k T \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{k T}\right) - 1 \right], \quad (5)$$

где U_∞ — высокотемпературный предел энергии активации, $\Delta \varepsilon_e$ — энергия делокализации атома (его смещения из равновесного положения), b — коэффициент порядка единицы (далее будем полагать $b \cong 1$ [19]).

При низких температурах, в области стеклования, в этом выражении можно пренебречь единицей в квадратных скобках и первым слагаемым U_∞ в сравнении с экспоненциальной зависимостью второго слагаемого, что значительно упрощает зависимость (5)

$$U \cong k T \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{k T}\right). \quad (6)$$

Принимая во внимание данное равенство, уравнение времени релаксации (3) при температуре стеклования $T = T_g$ можно переписать в виде „двойной экспоненты“

$$\tau_g = \tau_0 \exp\left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{k T_g}\right)\right]. \quad (7)$$

Такого рода зависимость — „двойная экспонента“ — для молекулярно-кинетических процессов в стеклообразующих жидкостях в области стеклования предлагалась Шишкиным [14], Брэдбури [13] и другими авторами [11,12,15,16] в виде эмпирических и полуэмпирических соотношений.

Подставив в равенство (2) время релаксации τ_g из формулы (7), после некоторых преобразований получаем следующее уравнение:

$$\frac{1}{T_g} = a_1 + b_1 \ln\left(1 - \frac{\ln q}{b_2}\right), \quad (8)$$

где $b_1 = k/\Delta \varepsilon_e$, $b_2 = \ln(C/\tau_0)$, $a_1 = b_1 \ln b_2$.

Таким образом, в рамках данного подхода зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения $T_g(q)$ является слабой, поскольку q входит в полученное выражение (8) под двойным логарифмом.

3. Обсуждение полученных результатов

Полагая $\tau_0 \approx 10^{-12}$ s и $C \approx 10$ K при стандартной скорости охлаждения ($q = 0.05$ K/s) [6–8], можно оценить $b_2 = \ln(C/\tau_0) \approx 30$. При сравнительно небольших скоростях охлаждения $\ln q \ll b_2$ логарифм в правой части (8) можно разложить в ряд и ограничиться его первым членом

$$\ln\left(1 - \frac{\ln q}{b_2}\right) \approx -\frac{\ln q}{b_2} - \dots$$

Тогда равенство (8) переходит в уравнение Бартенева (1)

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - \left(\frac{b_1}{b_2}\right) \ln q \quad (9)$$

при $a_2 = b_1/b_2$. Следовательно, уравнение Бартенева справедливо при не очень больших скоростях охлаждения: $\ln q \ll 30$. В самом деле, как отмечалось выше, с ростом скорости охлаждения для ряда стекол наблюдается отклонение от зависимости (1) (рис. 2). Заметим, что параметр C в уравнении стеклования (2) хотя и слабо, но зависит от скорости охлаждения q через $T_g(q)$ [22]. Однако T_g зависит от q логарифмически и, кроме того, C в соотношении (8) входит под знаком логарифма. Поэтому параметр C можно считать практически константой, что подтверждается оправданностью уравнения Бартенева при умеренных скоростях охлаждения.

4. Заключение

Таким образом, вывод уравнения Бартенева (1) с учетом температурной зависимости энергии активации процесса стеклования (6) показывает, что это уравнение справедливо при не очень больших скоростях охлаждения стеклообразующих жидкостей: $\ln q \ll 30$. В дальнейшем представляет интерес применение полученной формулы (8) в широком интервале скоростей охлаждения и нагревания.

Список литературы

- [1] Г.М. Бартнев. ДАН СССР **76**, 227 (1951).
- [2] H.N. Ritland. J. Am. Ceram. Soc. **37**, 370 (1954).
- [3] Т.В. Тропин, Ю.В.П. Шмельцер, В.А. Аксенов. УФН **186**, 47 (2016).
- [4] J.W.P. Schmelzer. J. Chem. Phys. **136**, 074512 (2012).
- [5] J.W.P. Shmelzer, T.V. Tropin. J. Non-Cryst. Solids **407**, 170 (2015).
- [6] Г.М. Бартнев, И.А. Лукьянов. ЖФХ **29**, 2586 (1955).
- [7] И.А. Лукьянов. Зависимость температуры стеклования от скорости нагревания. Канд. дис. МГПИ им. В.П. Потемкина, М. (1953). 107 с.
- [8] Г.М. Бартнев, Ю.А. Горбаткина. Высокомолекуляр. соединения **29**, 769 (1959).
- [9] С.Т. Moynihan, A.J. Easteal, M.A. De Bolt, J. Tucker. J. Am. Ceram. Soc. **59**, 12 (1976).
- [10] Л.Н. Колотова, Г.Э. Норман, В.В. Писарев. ЖФХ **89**, 796 (2015).
- [11] S.C. Waterton. J. Soc. Glass Technol. **16**, 244 (1932).
- [12] E. Jenckel. Z. Phys. Chem. **184**, 309 (1939).
- [13] D. Bredbury, M. Mark, R.V. Kleinschmidt. Trans. Am. Soc. Mech. Eng. **73**, 667 (1951).
- [14] Н.И. Шишкин. ЖТФ **26**, 1461 (1956).
- [15] Б.А. Пospelov. ЖФХ **29**, 70 (1955).
- [16] G. Meerlender. Rheol. Acta **6**, 309 (1967).
- [17] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **142**, 123 (2012).
- [18] Д.С. Сандитов, С.С. Бадмаев. ФХС **40**, 621 (2015).
- [19] Д.С. Сандитов, С.Б. Мункуева. ФХС **42**, 135 (2016).
- [20] Д.С. Сандитов. ДАН **451**, 650 (2013).
- [21] D.S. Sanditov. J. Non-Cryst. Solids **400**, 12 (2014).
- [22] Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев, Б.Д. Сандитов. ФТТ **57**, 1629 (2015).