

УДК 539.213

doi: 10.18101/ 978-5-9793-0898-2-47-54

УРАВНЕНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

© *Сандитов Д. С.*, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: sanditov@bsu.ru

© *Сангадиев С. Ш.*, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: sanser@mail.ru

© *Машанов А. А.*, кандидат технических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: mashanov@bsu.ru

© *Мантатов В. В.*, доктор физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: sanditov@bsu.ru

Рассмотрена интерпретация уравнения Бартенева $\tau_{\text{г}} = C$ в рамках модели делокализованных атомов. Показано, что эмпирический параметр C определяется температурой стеклования $T_{\text{г}}$ и долей флуктуационного объема $f_{\text{г}}$, замороженной при $T = T_{\text{г}}$ (q — скорость охлаждения расплава, $\tau_{\text{г}}$ — время структурной релаксации при $T_{\text{г}}$). Предложена модификация этого уравнения.

Ключевые слова: время релаксации, стеклование, уравнение Вильямса-Ландела-Ферри, модель делокализованных атомов, модификация уравнения Бартенева.

Введение

Переход жидкость-стекло представляет собой ярко выраженный релаксационный процесс, где важную роль играет соотношение между временем структурной релаксации τ и скоростью охлаждения расплава $q = dT/dt$ [1-8]. Бартнев [1, 8] из общих соображений предложил следующую связь между этими величинами

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

где τ_g — время релаксации τ при температуре стеклования T_g , C — эмпирический параметр с размерностью температуры. Это соотношение иногда называют основным уравнением стеклования [8].

В настоящей работе предлагается обсуждение физического смысла уравнения Бартенева (1) в рамках модели делокализованных атомов. Рассмотрена модификация данного уравнения.

Взаимосвязь уравнений Бартенева и Вильямса-Ландела-Ферри.

Обратимся к релаксационной теории Волькенштейна-Птицына [3], где молекулы стеклующейся жидкости могут находиться в двух энергетических состояниях — в основном и возбужденном — и их динамика характеризуется временем релаксации τ . Изменение концентрации частиц n в возбужденном состоянии определяется кинетическим уравнением

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{1}{q\tau}(n - n_0),$$

где n_0 — равновесное значение n . Анализ решения этого уравнения приводит к заключению, что при некоторой температуре T_g происходит замораживание n — стеклование жидкости. Условие перехода из жидкого в твердое стеклообразное состояние может быть выражено соотношением

$$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{T=T_g} = -\frac{1}{|q|}. \quad (2)$$

Элементарный механизм стеклования сводится к замораживанию при $T = T_g$ процесса перехода частицы из основного в возбужденное состояние.

Ввиду отсутствия общепризнанной теоретической формулы для своеобразной температурной зависимости времени структурной релаксации $\tau(T)$ стеклообразующей жидкости воспользуемся эмпирическим уравнением ВЛФ (Вильямса-Ландела-Ферри) [9, 10]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (3)$$

которое успешно описывает температурную зависимость времени релаксации $\tau(T)$ и вязкости $\eta(T)$ в области стеклования различных аморфных веществ [9-11],

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}.$$

В уравнении ВЛФ в неявном виде учтена температурная зависимость энергии активации процесса стеклования $U(T)$ в области перехода жидкость-стекло.

Можно убедиться, что подстановка $\tau(T)$ из уравнения ВЛФ (3) в критерий перехода (2) приводит к следующему выражению для расчета τ_g

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (4)$$

Из равенств (1) и (4) следует формула для параметра уравнения Бартенева

$$C = \frac{C_2}{C_1}. \quad (5)$$

Физический смысл параметра уравнения Бартенева.

Обратимся к модели делокализованных атомов [12, 13], одним из важных параметров которой является флуктуационный объем аморфного вещества ΔV_e , возникающий в результате тепловых смещений атомов из равновесных положений:

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

где N_e — число делокализованных атомов, Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома — его смещения из равновесного положения. Подвижность делокализованных атомов в области стеклования определяется долей флуктуационного объема

$$f = \frac{\Delta V_e}{V}.$$

В рамках данной модели параметры уравнения ВЛФ приобретают следующий физический смысл [20]

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

Здесь $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ — доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования, β_f — коэффициент теплового расширения флуктуационного объема при $T = T_g$

($\beta_f = (df/dT)_{T_g}$). Произведение $\beta_f T_g$ является функцией только f_g [12, 14]

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) следует, что параметр уравнения Бартенева $C = C_2/C_1$ определяется температурой стеклования T_g и долей флуктуационного объема f_g

$$C = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} T_g. \quad (8)$$

Примечательно, что величина f_g меняется в узких пределах и оказывается практически универсальной величиной, по крайней мере, у стекол одного класса (табл.) [12]

$$f_g = \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0.020 - 0.030. \quad (9)$$

Если разделим обе части уравнения Бартенева $q\tau_g = C$ на температуру стеклования T_g , придем к соотношению

$$\frac{q}{T_g} \tau_g = C_g, \quad (10)$$

где $C_g = C/T_g$ в соответствии с равенством (8) является фактически универсальной безразмерной постоянной

$$C_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (11)$$

Равенство (10) можно рассматривать как модифицированный критерий стеклования Бартенева и записать его в обобщенном виде ($q = dT/dt$)

$$\left[\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right]_{T=T_g} = C_g, \quad C_g \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

Таблица

*Доля флуктуационного объема f_g ,
замороженная при температуре стеклования T_g ,
и параметры уравнения ВЛФ C_1 и C_2 для неорганических стекол,
органических аморфных полимеров
и металлических аморфных сплавов*

Аморфные вещества	T_g, K	C_1	C_2	$f_g = \frac{1}{C_1}$	$C = \frac{C_2}{C_1}, K$
Натриево-силикатные стекла $Na_2O - SiO_2$ [16]					
Na_2O , мол. %					
15	782	36	430	0.028	12
20	759	36	390	0.028	11
25	739	35	355	0.028	10
30	721	35	322	0.028	9
33	712	35	304	0.028	9
35	705	35	291	0.028	8
Аморфные органические полимеры [10] и селен [11]					
Поливинилацетат	305	36	47	0.028	1.3
Натуральный каучук	300	38	54	0.026	1.4
Метакрилат этиловый	335	40	65	0.025	1.6
Селен	303	32	58	0.031	1.8
Металлические стекла (аморфные сплавы [17])					
$Pd_{40} Ni_{40} P_{20}$	602	39	93	0.026	2.4
$Pt_{60} Ni_{15} P_{25}$	500	37	95	0.027	2.6
$Pd_{77.5} Cu_6 Si_{16.5}$	653	38	100	0.026	2.6
$Fe_{80} P_{13} C_7$	736	38	120	0.026	3.2

В связи с этим отметим, что ранее в серии работ Шмельцера, Гущова, Тропина (см. ссылки в обзоре [6]) в виде критерия стеклования было постулировано аналогичное соотношение с другим значением константы

$$\left[\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right]_{T=T_g} = C_0, \quad C_0 \approx 1. \quad (13)$$

Немилов [5] обратил внимание на то обстоятельство, что у силикатных стекол при $T = T_g$, согласно данному условию стеклования

(13), произведение $q\tau_g$ должно соответствовать величине порядка $T_g \approx 800 K$

$$q\tau_g \approx 800 K,$$

что противоречит классическим релаксационным теориям стеклования [3, 4, 15] и типичным значениям произведения $q\tau_g \approx (5-10) K$ [7].

В отличие от критерия Шмельцера (13) предлагаемое нами условие стеклования (12) для произведения $q\tau_g$ применительно к силикатным стеклам ($T_g \approx 700 - 800 K$) дает следующее значение

$$q\tau_g \approx C_g T_g \approx 5-6 K, \quad (14)$$

т. е. не противоречит классическим теориям [3, 8, 15].

Недавно Немиллов [5] в результате обобщения релаксационных теорий стеклования [3, 4] получил соотношение, аналогичное (1):

$$q\tau_g = \delta T_g. \quad (15)$$

Тем самым дано обоснование уравнения Бартенева (1): $C = \delta T_g$. Здесь величина δT_g может быть трактована как «полоса температур, характеризующая интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения» [5].

Из соотношений (14) и (15) следует связь δT_g с параметром модели делокализованных атомов f_g и температурой стеклования T_g

$$\delta T_g = C_g T_g = \left(\frac{f_g}{f_g \ln(1/f_g)} \right) T_g.$$

С этой точки зрения полоса температур δT_g при среднем «универсальном» значении $f_g \approx 0.025$ составляет около 0.7% от температуры стеклования: $\delta T_g \approx 0.007 T_g$ (при $q = 0.05 K/c$). Таким образом, величина C_g показывает, какую долю от T_g составляет данная полоса температур δT_g .

Заключение

В рамках модели делокализованных атомов параметр C , входящий в уравнение стеклования $q\tau_g = C$, определяется долей флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g , и самой температурой T_g .

Предложена модификация уравнения Бартенева $(q/T_g)\tau_g = C_g$, куда вместо эмпирического параметра C , зависящего от природы стекол, входит безразмерная универсальная постоянная C_g с определенным физическим смыслом.

Литература

1. Бартенов Г.М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания // ДАН СССР. 1951. Т.76. №2. С. 227-230.
2. Ritland N.N. Density Phenomena in the Transformation Range of a Borosilicate Crown Glass // J. Am. Cer. Soc. 1954. V.37. N8. P. 370-378.
3. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. Релаксационная теория стеклования. I. Решение основного уравнения и его исследование // ЖТФ. 1956. Т.26. №10. С. 2204-2222
4. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А. К теории поглощения звука в жидкостях // ЖЭТФ. 1937. Т.7. №3. С. 438-449.
5. Немилев С.В. Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования // Физ. и хим. стекла. 2013. Т.39. №6. С. 857-878.
6. Тропин Т.В., Шмельцер Ю.В.П., Аксенов В.Л. Современные аспекты кинетической теории стеклования // УФН. 2016. Т.186. №1. С. 47-73.
7. Сандитов Д.С. О природе уравнения перехода жидкость-стекло // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2016. Т.150. Вып. 1(7). С. 144-154.
8. Бартенов Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
9. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V.77. N 14. P. 3701-3707.
10. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. N.Y., 1970. 671 p. (Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.)
11. Сандитов Д.С., Бартенов Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 269 с.
12. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // Журнал эксперим. и теор. физики. 2012. Т. 142. Вып. 1. С. 123-137.
13. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. Делокализация атома в стеклах и их расплавах // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 5. С. 621-630.
14. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Сандитов Б.Д. Параметр Грюнайзена и флуктуационный объем аморфных полимеров и стекол // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 4. С. 553-564.
15. Simon F. Über den Zustand der unterkühlten Flüssigkeiten und Gläser // Zs. anorg. allg. Chem. 1931. Bd. 203. N1-2. S. 219-227.
16. MDL ® SciGlass — 7.8 Institute of Theoretical Chemistry, Shrewbury, MA, 2012. www.sciglass.info.
17. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Сандитов Б.Д. Флуктуационный свободный объем металлических стекол // Физ. и хим. стекла. 2000. Т. 26. № 1. С. 84-90.

EQUATION MODELS GLASS TRANSITION ATOMS ARE DELOCALIZED

D. S. Sanditov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
Buryat State University,
24a Smolin str., Ulan-Ude, 670000, Russia
E-mail: sanditov@bsu.ru

S. Sh. Sangadiev, Ph.D, Department of General Physics,
Buryat State University,
24a Smolin str., Ulan-Ude, 670000, Russia
E-mail: sanser@mail.ru.

A. A. Mashanov, Ph.D, Department of General Physics,
Buryat State University,
24a Smolin str., Ulan-Ude, 670000, Russia
E-mail: mashanov@bsu.ru

V. V. Mantatov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
24a Smolin str., Ulan-Ude, 670000, Russia
Ulan-Ude, Russia

We consider the interpretation of the equation Bartenev $q\tau_g = C$ in the model — delocalized atoms. It is shown that empirical parameter C is determined by the glass transition temperature of T_g and share the f_g fluctuation volume, frozen at $T = T_g$ (q — melt cooling rate, τ_g — time structural relaxation when T_g). A modification of this equation.

Keywords: relaxation time, vitrification, the equation of Williams — Landel — Ferry, model delocalized atoms modification Bartenev equation.