

Научная статья

УДК 532.2

DOI: 10.18101/2304-5728-2021-4-19-25

УСЛОВИЕ СТЕКЛОВАНИЯ В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

© Мантатов Владимир Владимирович

доктор физико-математических наук, доцент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
manv999@gambler.ru

Аннотация. Проведен краткий анализ кинетических критериев стеклования Бартенева и других авторов. На основании анализа и обобщения с привлечением модели делокализованных атомов предложено новое условие перехода жидкость — стекло. Приведена формулировка предложенного условия перехода жидкость — стекло. Для неорганических стекол по экспериментальным данным из других источников рассчитано предлагаемое модифицированное условие стеклования. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с типичными оценками критерия стеклования, применяемыми различными авторами. В отличие от критериев стеклования, опубликованных в статьях других исследователей, здесь в терминах используемой модели определен физический смысл эмпирической константы применяемой в этом критерии. Предлагаемый физический смысл данного коэффициента сводится к части флуктуационного объема замороженного при температуре стеклования с точностью до логарифма обратного значения этой величины.

Ключевые слова: условие стеклования, модель, делокализация атома, флуктуационный объем, критерий, переход жидкость — стекло.

Для цитирования

Мантатов В. В. Условие стеклования в модели делокализованных атомов // Вестник Бурятского государственного университета. Математика, информатика. 2021. № 4. С. 19–25.

Введение

Общая теория стеклования представляет собой на данный момент сложную и до сих пор нерешенную проблему теоретической физики. Подтверждением тому является многообразие феноменологических теорий и подходов, описывающих процесс стеклования, и которые в принципиальных вопросах отличаются коренным образом. В то же самое время микроскопические теории, обладая современными перспективными методами, не в состоянии дать количественную картину процесса стеклования сложных некристаллических систем.

С другой стороны, при качественном рассмотрении явлений перехода жидкость — стекло для различных неупорядоченных систем выявляются общие тенденции в виде универсальных правил и критериев.

В данной работе приведен краткий анализ наиболее популярных современных работ, касающихся критерия перехода расплава в твердое стеклообразное состояние. Предложено условие стеклования, следующее из модели делокализованных атомов, свободное от неточностей, присутствующих в ранее опубликованных работах других авторов в виде констант, имеющих расплывчатый физический смысл.

1 Переход жидкость — стекло в релаксационной теории

В теории стеклования принципиально важное значение имеет момент перехода жидкости в твердое стеклообразное состояние. При температуре стеклования в зависимости от структуры стекол теряется подвижность кинетических единиц с характером взаимодействия частиц, свойственным данной структуре. Тем не менее, рассматривая стеклование жидкости как релаксационный процесс, можно заметить, что определяющее значение имеет функциональная связь времени релаксации структуры τ со скоростью охлаждения расплава q [1–5].

Опубликованные критерии стеклования в разных источниках идентичны критерию Бартенева [1]:

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

где $q = |dT/dt|$ — скорость изменения температуры в ее абсолютном значении при нагревании или охлаждении системы, τ_g — время релаксации при температуре стеклования T_g , C — эмпирическая константа.

Авторы [6] в результате решения предлагаемого ими уравнения указывают на критерий перехода жидкость — стекло уравнение стеклования:

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

Температура стеклования, по их мнению [13], отвечает условию:

$$\left. \frac{d\tau}{dT} \right|_{T=T_g} = -\frac{1}{q}. \quad (3)$$

Сравнение уравнений (1) и (2) приводит к тому, что эмпирический параметр C в уравнении Бартенева обретает смысл полосы температур, в диапазоне которой при понижении температуры расплав переходит в стекло.

В исследовании других авторов [2; 7] считается, что жидкость переходит в твердое состояние, при наступлении условия, при котором время структурной релаксации τ и характерное время изменения температуры τ_T будут иметь по порядку величины равные значения:

$$\tau \approx \tau_T = \frac{T}{q} = T \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1},$$

т. е. вводится следующий кинетический критерий стеклования

$$\left[\frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) \tau \right]_{T=T_g} = C_3, \quad C_3 \approx 1. \quad (4)$$

Если быть точным, постоянная C_3 приравнена единице в виде постулата, без особого обоснования.

2 Условие стеклования в модели делокализованных атомов

В результате тепловых флуктуаций атомов неупорядоченной системы образуется объем, названный флуктуационным объемом:

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

где N_e — число делокализованных атомов (кинетических единиц), Δv_e — элементарный флуктуационный объем, требуемый для делокализации атома, т. е. его предельного смещения из локального равновесного положения. Доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования T_g есть один из параметров модели делокализованных атомов, и слабо зависит от природы аморфных веществ [8; 9] (таблица):

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

Тем более, для стекол одного класса эта величина оказывается практически универсальной постоянной.

Уравнение Вильямса — Ландела — Ферри (ВЛФ) [10]

$$\ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2} \quad (5)$$

содержит константы, которым можно придать физический смысл исходя из модели делокализованных атомов [8]:

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

где β_f — коэффициент теплового расширения флуктуационного объема при температуре стеклования. Здесь следует подчеркнуть, что произведение коэффициента теплового расширения флуктуационного объема и температуры стеклования

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

является только функцией доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования [8].

Из уравнения ВЛФ (5) найдем время релаксации и решим совместно с выражением условия стеклования (3), результат чего запишем в следующем виде:

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (8)$$

Анализ уравнений (6)–(8) приводит к уточненному уравнению стеклования Бартенева (1) в терминах модели делокализованных атомов:

$$q\tau_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} T_g. \quad (9)$$

Разделив уравнение (9) на температуру стеклования, приходим к обобщенному кинетическому критерию стеклования:

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

Чтобы получить температуру T_g , это выражение надо записать в следующем виде:

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g} = C_g. \quad (11)$$

Таким образом, подвергнув критерий стеклования авторов работ [2; 7] обобщению и модификации, получили новое условие стеклования. Кроме того, у авторов [2; 7] постоянная $C_3 \approx 1$, а здесь, в нашем новом критерии эта константа обретает физический смысл:

$$C_3 = C_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3},$$

т. е. эта константа равна части флуктуационного объема, замороженной при температуре стеклования, с точностью до логарифма обратного значения этой величины, или, другими словами, процесс перехода жидкости в стекло становится возможным при замораживании некоторого определенного значения доли флуктуационного объема.

Расчеты значения константы стеклования C_g приведены в таблице. Замечаем, что постоянная C_3 не может быть приблизительно равна единице. Действительно, для силикатных стекол при $T_g \approx 800\text{K}$ произведение скорости охлаждения на время релаксации при температуре стеклования, согласно вышеупомянутому критерию (4), как видим, имеет значение: $q\tau_g \approx 800\text{K}$ [11]. Согласно результатам исследования [9] типичные значения этой величины для силикатных стекол находятся в пределах: $q\tau_g \approx (5 \div 10)\text{K}$.

Расчеты произведения $q\tau_g$ для силикатных и металлических стекол по предлагаемому условию стеклования (11) находятся в согласии с типичными данными для этого произведения и составляют $\approx 4 - 6\text{K}$ (Таблица).

Таблица

Параметры уравнения Вильямса — Ландела — Ферри C_1 , C_2
и константа условия стеклования C_g некристаллических твердых тел

Вещество	T_g , К	C_1	C_2 , К	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$, К	$f_g = \frac{1}{C_1}$	$C_g \cdot 10^3$	$C_g T_g$, К
1	2	3	4	5	6	7	8
Неорганические стекла $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$							
Na_2O , mol.% 15	782	36	430	12	0.028	7.8	6.10
20	759	36	390	11	0.028	7.8	5.92
25	739	35	355	10	0.028	7.8	5.76
30	721	35	322	9	0.028	7.8	5.62
33	712	35	304	9	0.028	7.8	5.55
35	705	35	291	8	0.028	7.8	5.50
Металлические стекла							
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	93	2.4	0.026	7.1	4.27
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	500	37	95	2.6	0.027	7.5	3.75
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.026	7.1	4.64
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	120	3.2	0.026	7.1	5.23

Также, в отличие от подходов других авторов, в предлагаемом нами условии стеклования (10) появляются температура стеклования и универсальная безразмерная константа. Пусть $q_g = (T_g/\tau_g)$ характерная скорость охлаждения стеклообразующей жидкости, а q/q_g относительная скорость охлаждения:

$$\frac{q}{q_g} = \frac{q}{(T_g / \tau_g)} = C_g \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (12)$$

Тогда новое условие стеклования можно сформулировать так. Жидкость переходит в твердое стеклообразное состояние, когда относительная скорость охлаждения становится равной определенной константе C_g в момент времени релаксации τ_g равному C_g , являющийся частью характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g / q)$:

$$\frac{\tau_g}{\tau_T} = \frac{\tau_g}{(T_g / q)} = C_g \approx \text{const} \approx 7 \cdot 10^{-3}.$$

Заключение

Проведен краткий анализ кинетических критериев стеклования Бартенева (1) и других авторов [7]. Привлечение модели делокализованных атомов к анализу приводит к следующему физическому смыслу эмпирической константы критерия в статьях других авторов. Константа равна части флуктуационного объема замороженной при температуре стеклования с точностью до логарифма обратного значения этой величины, или, иначе жидкость переходит в стекло при замораживании некоторого зна-

чения доли флуктуационного объема. Анализ и обобщение в терминах используемой модели позволило получить новое условие перехода жидкость — стекло, в котором в отличие от других авторов появляются температура стеклования и практически универсальная безразмерная постоянная, определяемая долей флуктуационного объема, замороженной при температуре стеклования. Эта универсальная константа связана с относительной скоростью охлаждения и характерным временем изменения температуры.

Литература

1. Бартенев Г. М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания // Доклады АН СССР. 1951. № 2(76). С. 227–230. Текст: непосредственный.
2. Тропин Т. В., Шмельцер Ю. В. П., Аксенов В. Л. Современные аспекты кинетической теории стеклования // Успехи физ. наук (УФН). 2016. № 1(186). С. 46–73. Текст: непосредственный.
3. Сандитов Д. С., Ожован М. И. Релаксационные аспекты перехода жидкость — стекло // Успехи физ. наук (УФН). 2019. № 2(189). С. 113–133. Текст: непосредственный.
4. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с. Текст: непосредственный.
5. Мазурин О. В. Стеклование. Ленинград: Наука, 1986. 158 с. Текст: непосредственный.
6. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования // Журн. техн. физики. 1956. № 10(26). С. 2204–2222. Текст: непосредственный.
7. Schmelzer J. W. P. Kinetic Criteria of Glass Formation, Pressure Dependence of the Glass Transition Temperature, and the Prigogine – Defay Ratio // J. Non-Crystall. Solids. 2015. Vol. 407. P. 170–178.
8. Сандитов Д. С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // Журн. экспер. и теор. физики (ЖЭТФ). 2012. Т. 142. Вып. 1(7). С. 123–137. Текст: непосредственный.
9. Сандитов Д. С., Дармаев М. В., Сандитов Б. Д. Температурный интервал перехода жидкости в стекло // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 2. С. 372–376. Текст: непосредственный.
10. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Москва: Изд-во иностр. литры, 1963. 535 с. Текст: непосредственный.
11. Немилов С. В. Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования // Физ. и хим. стекла. 2013. № 6(39). С. 857–878. Текст: непосредственный.

Статья поступила в редакцию 06.12.2021; одобрена после рецензирования 09.12.2021; принята к публикации 14.12.2021.

GLASS TRANSITION CONDITION IN THE MODEL
OF DELOCALIZED ATOMS

Vladimir V. Mantatov

doctor of physical and mathematical sciences, associate professor,
Banzarov Buryat State University,
Russia, 670000, Ulan-Ude, Smolina str., 24a
manv999@rambler.ru

Abstract. A brief analysis of the kinetic criteria of glass transition by Bartenev et al. Authors is carried out. Based on the analysis and generalization with the involvement of the model of delocalized atoms, a new condition for the liquid-glass transition is proposed. The formulation of the proposed condition for the liquid-glass transition is given. For inorganic glasses, according to experimental data from other sources, the proposed modified glass transition condition is calculated. The results obtained are in satisfactory agreement with the typical estimates of the glass transition criterion used by various authors. In contrast to the glass transition criteria published in the articles of other researchers, here, in terms of the model used, the physical meaning of the empirical constant used in this criterion is determined. The proposed physical meaning of this coefficient is reduced to the part of the fluctuation volume frozen at the glass transition temperature to within the logarithm of the reciprocal of this value.

Keywords: glass transition condition, model, atom delocalization, fluctuation volume, criterion, liquid-glass transition.

For citation

Mantatov V. V. Glass Transition Condition in the Model of Delocalized Atoms // Bulletin of Buryat State University. Mathematics, Informatics. 2021. N. 4. Pp. 19–25.

The article was submitted 06.12.2021; approved after reviewing 09.12.2021; accepted for publication 14.12.2021.