

Научная статья
УДК 539.213:532.13
DOI 10.18101/2306-2363-2024-1-3-13

**О РАСЧЕТЕ ПОЛОСЫ ТЕМПЕРАТУР
ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЖИДКОСТЬ — СТЕКЛО
ДЛЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ**

© **Дармаев Мигмар Владимирович**

кандидат технических наук, доцент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Институт физического материаловедения Сибирского отделения РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
darmaev@bsu.ru

© **Машанов Алексей Алексеевич**

кандидат технических наук, доцент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
Mashanov@bsu.ru

© **Васильев Антон Дмитриевич**

студент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
anton.vasiliev.2013@bk.ru

Аннотация. В настоящее время известны разные подходы к описанию температурной зависимости вязкости различных веществ. В области перехода жидкость — стекло (температуры стеклования) одним из наиболее успешных уравнений для описания такой зависимости является уравнение Вильямса — Ландела — Ферри. В настоящей работе произведена попытка расчета такой важной характеристики перехода жидкость — стекло, как полоса температур δT_g , с использованием полученных нами значений эмпирических параметров C_1 и C_2 этого уравнения. В модели делокализованных атомов Сандитова рассматривается зависимость отношения температурного интервала к температуре стеклования ($\delta T_g / T_g$) от доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования T_g и определяющей молекулярную подвижность атомов в области перехода жидкость — стекло. Известно, что у большинства стеклообразных веществ величина $f_g = 1 / C_1$ слабо зависит от их природы, ввиду чего в рамках развитаемой модели температурный интервал δT_g должен линейно зависеть от температуры стеклования T_g . Проведены расчеты полосы температур для двухкомпонентных натриево-, свинцово-силикатных и халькогенидных стекол.

Ключевые слова: вязкость, уравнение Вильямса — Ландела — Ферри, кинетический критерий стеклования, температура стеклования, доля флуктуационного объема, переход жидкость — стекло.

Благодарности. Научная статья подготовлена при финансовой поддержке Бурятского государственного университета имени Доржи Банзарова (грант № 23-07-0502).

Для цитирования

Дармаев М. В., Машанов А. А., Васильев А. Д. О расчете полосы температур при переходе жидкость — стекло для двухкомпонентных неорганических стекол // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2024. Вып. 1. С. 3–13.

Введение

Современное материаловедение ставит во главу угла поиск и разработку функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами. К таким материалам относятся и стекла, аморфные сплавы, полимеры. Они обладают отличительными свойствами, которые позволяют использовать их в электронике и других областях.

Особое место в изучении неорганических стекол, полимеров, металлических сплавов и других аморфных веществ занимает исследование процесса перехода жидкость — стекло. Научные работы по данной тематике показывают наличие общих, независимых от природы соединений, закономерностей, универсальных правил, по которым происходит стеклование этих материалов [1–3].

Наличие выявленных общих для указанных выше материалов закономерностей позволяет высказать предположение о том, что процесс перехода жидкость — стекло для стеклообразующих жидкостей различной природы может быть описан единой теорией, разработка элементов которой соответствует основной задаче данной области физики конденсированного состояния.

Вместе с тем замечено, что для отдельных классов веществ при температуре стеклования T_g замораживается подвижность кинетических единиц, обладающих различным характером взаимодействия между собой. Для линейных аморфных полимеров процесс стеклования связан с релаксационным процессом и потерей сегментальной подвижности при температуре стеклования, а в неорганических стеклах с принципиально иной структурой этот процесс связан с химической релаксацией и замораживанием процесса переключения валентных химических связей.

При охлаждении стеклообразующей жидкости в области температуры стеклования резко возрастает ее вязкость. Принято считать, что переход жидкость — стекло происходит при достижении предельной вязкости $\eta_g = \eta(T_g)$:

$$\eta_g \approx const \approx 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot \quad (1)$$

Выражение (1) является приближенным правилом постоянства вязкости при температуре стеклования T_g , т. е. это соотношение можно рассматривать как условный феноменологический критерий стеклования. В литературе по тематике исследования установлено, что температура стеклования T_g для большинства рассмотренных стекол соответствует значениям, при которых вязкость η_g достигает величины в пределах 10^{11} – 10^{12} Па·с, т. е. приблизительно равна значению в выражении (1) с допустимой погрешностью [4]. Такая закономерность более отчетливо прослеживается, если рассматривать материалы одного класса.

Если обратиться к попыткам определить температурную зависимость вязкости аморфных веществ с применением уравнения Аррениуса, то становится очевидно то обстоятельство, что оно неэффективно ввиду зависимости энергии активации вязкого течения в области температуры стеклования от температуры и вследствие того возможностью расчета только в очень узком интервале T [4].

Температурная зависимость вязкости для маловязких жидкостей описывается известным уравнением Френкеля [1, 5]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right). \quad (2)$$

Однако уравнение (2) не применимо для стеклообразующих расплавов, поскольку в данной формуле энергия активации U вязкого течения учитывается как постоянная величина, тогда как для рассматриваемых расплавов данная такая энергия в области перехода жидкость — стекло значительно зависит от температуры $U = U(T)$. Таким образом, с учетом вышесказанного считаем, что для выражения температурной зависимости вязкости для аморфных веществ, таких как рассматриваемые стекла, более удачным будет применение уравнения Вильямса — Ландела — Ферри (ВЛФ) [1, 3, 6]:

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

где параметр a_T называется относительной вязкостью, τ — время структурной релаксации. Эмпирический параметр C_1 является безразмерной величиной, а C_2 имеет размерность температуры. Полученные в настоящей работе и ранее значения эмпирических параметров уравнения ВЛФ приведены в таблице 1 [7, 8]. Также на основе этих данных получены другие параметры стеклюющихся систем. Результаты расчетов показывают, что величина C_1 приблизительно остается универсальной постоянной для различных классов веществ, в том числе исследуемых силикатных и оптических стекол.

Таблица 1

Параметры уравнения ВЛФ (3) C_1 и C_2 и характеристики процесса стеклования стекол [8, 9]

Вещество			C_1	C_2, K	T_g, K	$\delta T_g, K$	f_g
№	Стекло, мол. %		Натриево-силикатные стекла				
	Na ₂ O	SiO ₂					
1	15	85	36	430	782	11,9	0,028
2	20	80	36	390	759	10,8	0,028
3	25	75	35	355	739	10,1	0,029
4	30	70	35	322	721	9,2	0,029
5	33	67	35	304	712	8,7	0,029
6	35	65	35	291	705	8,3	0,029
№	Стекло, мол. %		Свинцово-силикатные стекла				
	PbO	SiO ₂					
1	20	80	19	543	808	28,6	0,053
2	30	70	21	501	765	23,9	0,048
3	33,3	66,7	22	490	749	22,3	0,045
4	35	65	30	688	746	22,9	0,033
5	40,1	59,9	27	562	728	20,8	0,037
6	42,1	57,9	34	660	702	19,4	0,029
7	45	55	18	333	697	18,5	0,056

8	48	52	33	552	675	16,7	0,030
9	49,6	50,4	22	301	675	13,7	0,045
10	50	50	50	856	673	17,1	0,020
11	55	45	81	1272	646	15,7	0,012
12	60	40	188	2780	640	14,8	0,005
13	63	37	93	1180	632	12,7	0,011
14	66	34	26	262	618	10,1	0,038
15	66,6	33,4	26	263	619	10,1	0,038
16	68	32	49	559	627	11,4	0,020
№	Стекло, мол. %		Халькогенидные стекла				
	As	S					
1	12,5	87,5	12	81	319	6,7	0,083
2	15	85	13	102	326	7,8	0,077
3	17,5	82,5	12	87	338	7	0,081
4	20	80	14	113	352	8,1	0,072
5	25	75	15	121	379	8,3	0,069
6	27	73	17	175	387	10,1	0,058
7	28,6	71,4	19	217	392	11,3	0,052
8	30	70	19	211	396	11,2	0,053
9	32,5	67,5	18	210	404	11,6	0,055
10	35	65	22	287	419	12,9	0,045
11	36,7	63,3	23	304	423	13,4	0,044
12	37,6	62,4	26	364	432	13,8	0,038
13	39	61	26	351	441	13,7	0,039
14	40	60	27	356	450	13,2	0,037
15	40,6	59,4	28	379	446	13,7	0,036
16	41,1	58,9	26	360	444	13,7	0,038
17	42,1	57,9	27	361	440	13,3	0,037
18	42,7	57,3	27	360	434	13,3	0,037

Следует отметить, что данное уравнение ВЛФ находится во вполне удовлетворительном согласии с известным уравнением Фогеля — Фулчера — Таммана:

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left[\frac{B}{T - T_0}\right]. \quad (4)$$

Далее приводятся результаты расчета кинетического критерия стеклования в двухкомпонентных силикатных и халькогенидных стеклах.

Результаты расчета полосы температур

Уравнение ВЛФ с учетом постоянства параметров C_1 и C_2 удобно тем, что при преобразовании его в уравнение прямой, где $y = -(T - T_g) / \ln a_T$, а переменная $x = (T - T_g)$. Графики, построенные в данных координатах по известным данным о температурной зависимости вязкости стекол, показывают достаточно отчетливую линейную зависимость $y(x)$. Так, для двухкомпонентных силикатных и оптических стекол были построены соответствующие графики, которые показали применимость уравнения ВЛФ к описанию температурной зависимости вязкости. На рисунке 1 представлен график зависимости $y(x)$ для стекла As-S по данным о вязкости базы SciGlass [9].

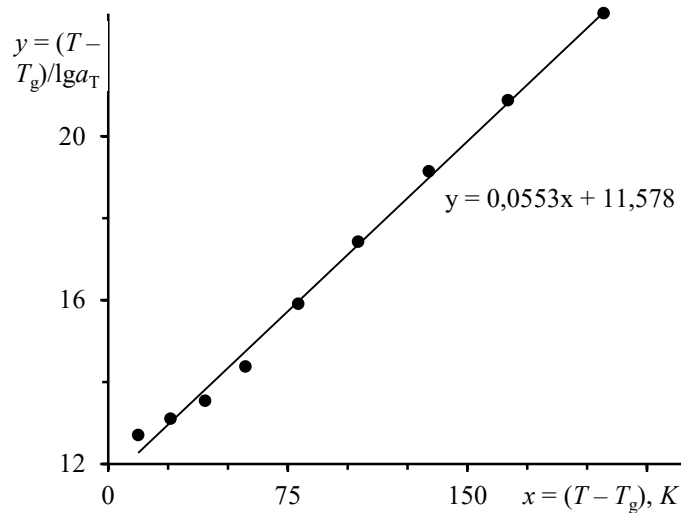


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости As-S стекол в координатах, соответствующих уравнению ВЛФ. Использованы данные [9].
Содержание As — 32,5 мол. %; S — 67,5 мол. %

Графики такого типа дают возможность получить приближенную оценку параметров уравнения ВЛФ C_1 и C_2 из данных уравнения прямой (табл. 1).

Модель делокализованных атомов Сандитова [7, 10, 11] предлагает следующее толкование одного из параметров уравнения ВЛФ: C_1 представляет собой обратную величину доли флуктуационного объема f_g при температуре стеклования:

$$C_1 = \frac{1}{f_g}. \quad (5)$$

Величина f_g , являющаяся одним из основных параметров модели делокализованных атомов, слабо зависит от природы вещества. Флуктуационный объем ΔV_e обусловлен тепловыми смещениями атомов аморфного вещества [10, 11]

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

где N_e — число делокализованных атомов, Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для предельного смещения атома из равновесного положения. Величина f_g , рассчитанная по данным о параметре C_1 , как и следовало, лежит в узком диапазоне значений до 10% [7, 10] (табл. 1):

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.03 - 0.08 \cdot$$

В области стеклования при уменьшении температуры вследствие замедления молекулярной подвижности и перегруппировки атомов структура расплава не успевает следовать за уменьшением температуры. В области T_g резко возрастает вязкость расплава, а также время релаксации $\tau(T)$, которое связано в уравнении стеклования со скоростью охлаждения расплава $q = (dT/dt)$. Данная связь согласно релаксационным теориям [12-17] играет решающую роль в процессе стеклования. Бартеневым [12] из общих соображений на основе экспериментальных данных было предложено уравнение, которое связывает эти величины в выражении

$$q \tau_g = C, \quad (6)$$

где τ_g — время структурной релаксации при температуре стеклования T_g , C — эмпирический параметр с размерностью температуры. Скорость q в данном уравнении подразумевает абсолютную величину скорости изменения температуры $|q|$ при охлаждении расплава или при нагревании стекла. Соотношение (6) хорошо зарекомендовало себя при определении зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения, при использовании методов релаксационной спектроскопии других стеклообразных материалов и других аморфных веществ [16].

Волькенштейном и Птицыным также была разработана строгая теория о поведении кинетических единиц, которые могут находиться в двух состояниях, разделенных энергетическим барьером [13]. Решение кинетического уравнения показывает, что стеклование системы происходит при некоторой температуре T_g , когда происходит замораживание доли частиц в возбужденном состоянии. Температура T_g в данной теории соответствует условию.

$$\left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T=T_g} = -\frac{1}{q}. \quad (7)$$

В указанной теории стеклования роль кинетического критерия перехода жидкость-стекло выполняет уравнение стеклования [11]:

$$q \tau_g = \delta T_g. \quad (8)$$

Величина δT_g , предложенная данным образом профессором Немиловым [14], характеризует температурный интервал перехода от жидкости к стеклу при охлаждении.

В данной работе предлагается оценка этого параметра уравнения стеклования δT_g для двухкомпонентных силикатных и бескислородных халькогенидных стекол, для чего предлагается обратить внимание на указанные выше формулы (3) и (7).

Подстановка зависимости $\tau(T)$ из ВЛФ (3) в выражение (7) приводит к соотношению

$$q \tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (9)$$

при сопоставлении которого с уравнением стеклования (8) можем записать формулу для расчета полосы температур δT_g с использованием полученных нами значений параметров уравнения ВЛФ:

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (10)$$

У исследуемых стекол (табл. 1) рассчитанная таким образом величина δT_g составляет $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$: 8.3 — 11.9 K; $\text{PbO} - \text{SiO}_2$: 10.1 — 28.6 K; $\text{As} - \text{S}$: 6.7 — 13.8 K.

Второй параметр уравнения ВЛФ C_2 равен отношению f_g к коэффициенту теплового расширения флуктуационного объема при температуре стеклования β_f [10]

$$C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (11)$$

но произведение $\beta_f \cdot T_g$ также является однозначной функцией f_g :

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (12)$$

Из равенств (5), (10) и (11) с учетом (12) следует, что параметр уравнения стеклования (8) δT_g можно определить температурой стеклования и долей флуктуационного объема f_g :

$$\delta T_g = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} T_g. \quad (13)$$

Ранее мы оговаривали, что материалы, особенно стекла одного класса, имеют значения $f_g \approx \text{const}$, поэтому следует предполагать, что между величинами δT_g и T_g должна наблюдаться линейная корреляция. Из рисунков 2–4 видно, что у всех исследуемых полоса температур δT_g , в пределах которой происходит переход от жидкости к стеклу, линейно зависит от температуры стеклования T_g . Однако следует сказать, что не для некоторых исследованных составов, которые здесь не приведены, такой закономерности не наблюдается с достаточной достоверностью.

Об относительном постоянстве угла наклона зависимости полосы температур δT_g от температуры стеклования T_g (13) также говорит достаточно малый разброс значений доли флуктуационного объема f_g (табл. 1).

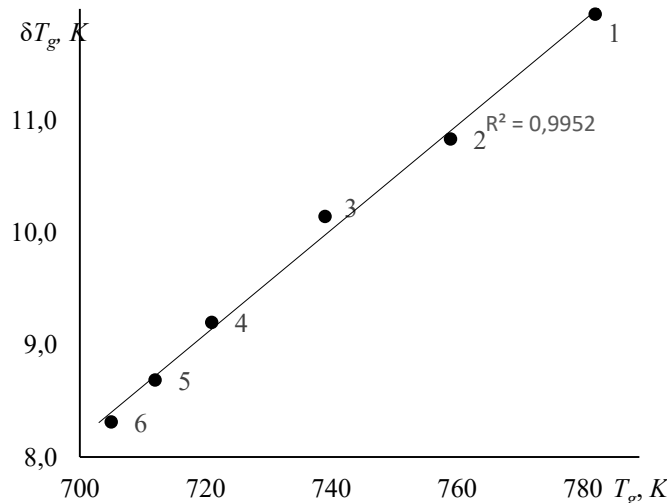


Рис. 2. Линейная корреляция между полосой температур δT_g , характеризующей интервал стеклования, и температурой стеклования T_g стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. Номера точек соответствуют номерам стекол в таблице 1

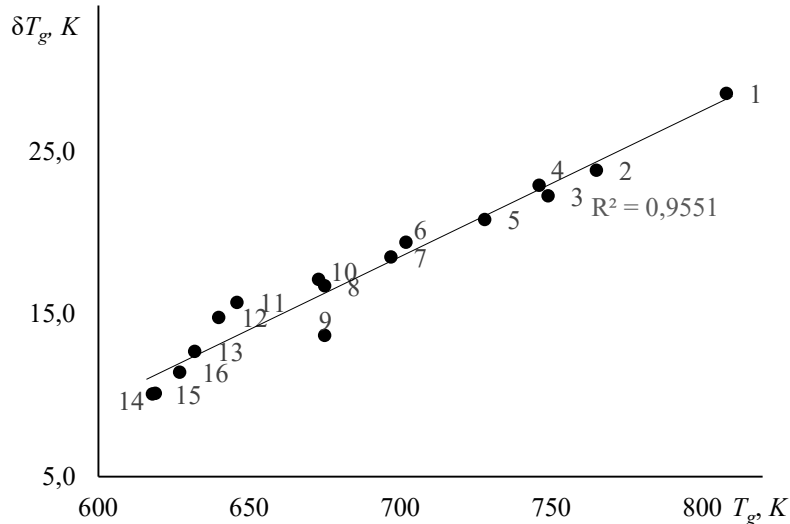


Рис. 3. Линейная корреляция между δT_g и T_g для стекол PbO — SiO₂.
Номера точек соответствуют номерам стекол в таблице 1

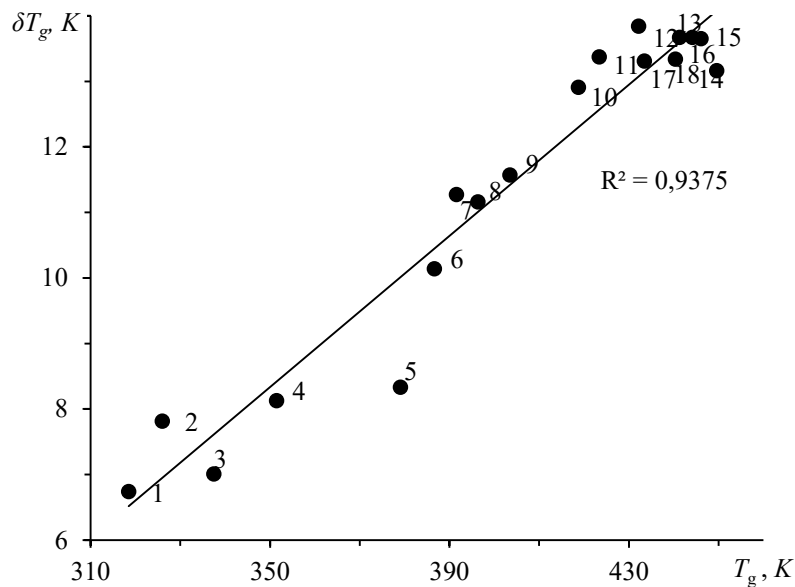


Рис. 4. Линейная корреляция между δT_g и T_g стекол системы As-S.
Номера точек соответствуют номерам стекол в таблице 1

Заключение

Переход жидкость — стекло с точки зрения релаксационной теории стеклования имеет ярко выраженный релаксационный характер. При охлаждении расплава в области температуры стеклования перегруппировки атомов, групп атомов становятся замедленными, в связи с чем изменение структуры не успевает следовать за уменьшением температуры. Данный подход в процессе стеклования жидкости отдает решающую роль соотношению между временем структурной ре-

М. В. Дармаев, А. А. Машанов, А. Д. Васильев. О расчете полосы температур при переходе жидкость — стекло для двухкомпонентных неорганических стекол

лаксации τ и скоростью охлаждения расплава $q = dT/dt$. Взаимосвязь этих величин лежит в основе уравнения стеклования: $q\tau_g = \delta T_g$.

В работе представлен расчет полосы температур δT_g , в пределах которой жидкость переходит в стекло, по рассчитанным нами данным об эмпирических параметрах уравнения Вильямса — Ландела — Ферри C_1 и C_2 . У исследованных двухкомпонентных натриево-, свинцово-силикатных и халькогенидных стекол величина δT_g находится в диапазоне от 6,7 К до 28,6 К.

Было предположено, что малый разброс значений доли флуктуационного объема f_g для исследованных стеклообразных систем одного класса дает основание для наличия линейной зависимости полосы температур δT_g от T_g . Результаты расчетов относительно близко демонстрируют данное предположение на графиках, хотя и не для всех материалов, что требует дальнейших исследований в данном направлении.

Уравнения типа уравнения Бартенева (6) имели успешное применение не только для процесса перехода жидкость — стекло, но и для других релаксационных процессов [12]. К таким процессам можно отнести термостимулирование электрической деполяризации аморфного полимера, которое описывается подобным соотношением [19].

Литература

1. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Москва: Наука, 1982. 259 с. Текст: непосредственный.
2. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Москва: Химия, 1987. 192 с. Текст: непосредственный.
3. The Temperature Interval of the Liquid–Glass Transition of Amorphous Polymers and Low Molecular Weight Amorphous Substances / M. V. Darmaev, M. I. Ojovan, A. A. Mashanov, T. A. Chimytov // *Appl. Sci.* 2023; V. 13. P. 2742.
4. Mazurin O. V. Problems of compatibility of the values of glass transition temperatures published in the world literature. *Glass Physics and Chemistry.* 2007; V. 33: 22–36.
5. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Москва: Гостехиздат, 1948. 291 с. Текст: непосредственный.
6. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Москва: Изд-во иностранной литературы. 1963. 535 с. Текст: непосредственный.
7. Sanditov D. S. On the nature of the liquid-to-glass transition equation. *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 2016; V. 123: 429–442.
8. Sanditov D. S., Ojovan M. I. Relaxation aspects of the liquid-glass transition. *Physics Uspekhi.* 2019; V. 62: 111–130.
9. MDL ® SciGlass — 7.8. Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA. 2012.
10. Sanditov D. S. Model of delocalized atoms in the physics of the vitreous state. *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 2012; V. 115: 112–124.
11. Sanditov D. S., Badmaev S. S. Delocalized-atom model and properties of sulfophosphate glasses. *Inorganic Materials.* 2019; V. 55: 90–95.
12. Бартенев Г. М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания // Доклады Академии наук. 1951. Т. 76. С. 227–230. Текст: непосредственный.
13. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Релаксационная теория стеклования. I. Решение основного уравнения и его исследование // Журнал технической физики. 1956. Т. 26. С. 2204–2222. Текст: непосредственный.

14. Nemilov S. V. Maxwell equation and classical theories of glass transition as a basis for direct calculation of viscosity at glass transition temperature. *Glass Physics and Chemistry*. 2013; V. 39: 609–623.
15. Schmelzer J. W. P. Kinetic criteria of glass formation and the pressure depends of the glass transition temperature. *J. Chem. Phys.* 2012; V. 136: 074512.
16. Бартенов Г. М., Лукьянов И. А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации // Журнал физической химии. 1955. Т. 29. С. 1486–1498. Текст: непосредственный.
17. Ojovan M. I. Viscosity and glass transition in amorphous oxides. *Adv. Cond. Matter. Phys.* 2008; Article ID 817829
18. Sanditov D. S. Elastic properties and anharmonicity of solids. *Physics of the Solid State*. 2022; V. 64: 235–247.
19. Бартенов Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. Москва: Химия, 1992. 384 с. Текст: непосредственный.

Статья поступила в редакцию 20.12.2023; одобрена после рецензирования 18.01.2024; принята к публикации 23.01.2024.

CALCULATION OF TEMPERATURE RANGE AT THE LIQUID-GLASS TRANSITION FOR TWO-COMPONENT INORGANIC GLASSES

Migmar V. Darmayev

Cand. Sci. (Engineering), A/Prof.,
Institute of Physical Material Science SB RAS
6 Sakhyanovoy St., 670047 Ulan-Ude, Russia
darmaev@bsu.ru

Alexey A. Mashanov

Cand. Sci. (Engineering), A/Prof.,
Mashanov@bsu.ru

Anton D. Vasilyev

student,
anton.vasiliev.2013@bk.ru

Dorzhi Banzarov Buryat State University
24a Smolina St., 670000 Ulan-Ude, Russia

Abstract. Currently, various approaches exist for describing the temperature dependence of viscosity for different substances. In the liquid-glass transition range (glass transition temperatures), one of the most successful equations for describing such dependence is the Williams-Landel-Ferry equation. In this study, an attempt is made to calculate an important characteristic of the liquid-glass transition, the temperature range δT_g , using the empirically determined values of the parameters C_1 and C_2 of this equation. The Sanditov model of delocalized atoms considers the dependence of the ratio of the temperature interval to the glass transition temperature ($\delta T_g / T_g$) on the fraction of the fluctuation volume f_g , frozen at the glass transition temperature T_g , which determines the molecular mobility of atoms in the liquid-glass transition region. It is known that for most glass-forming substances, the magnitude of $f_g = 1 / C_1$ weakly depends on their nature. Therefore, within the developed model, the temperature interval δT_g should linearly depend on the glass transition temperature T_g .

М. В. Дармаев, А. А. Машанов, А. Д. Васильев. О расчете полосы температур при переходе жидкость — стекло для двухкомпонентных неорганических стекол

Calculations of the temperature range were carried out for two-component sodium, lead-silicate, and chalcogenide glasses.

Keywords: viscosity, Williams-Landel-Ferry equation, kinetic criterion of glass transition, glass transition temperature, fraction of fluctuation volume, liquid-glass transition.

Acknowledgments

The article was written within the framework of the financial support of the Dorzhi Banzarov Buryat State University (grant No. 23-07-0502).

For citation

Darmayev M. V., Mashanov A. A., Vasilyev A. D. Calculation of Temperature Range at the Liquid-Glass Transition for Two-Component Inorganic Glasses. *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics*. 2024; 1: 3–13 (in Russ.).

The article was submitted 20.12.2023; approved after reviewing 18.01.2024; accepted for publication 23.01.2024.