

УДК 539.213
doi: 10.18101/2306-2363-2016-2-3-40-46

© А. А. Машанов, С. С. Бадмаев, Д. С. Сандитов

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА

Предлагается вывод уравнения для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава с учетом температурной зависимости энергии активации процесса стеклования. Обсуждается физический смысл параметров полученного соотношения. Вывод уравнения Бартенева с учетом температурной зависимости энергии активации процесса стеклования показывает, что это уравнение справедливо при не очень больших скоростях охлаждения стеклообразующих расплавов.

Ключевые слова: скорость охлаждения, температура стеклования, делокализации атома, энергия активации.

A. A. Mashanov, S. S. Badmaev, D. S. Sanditov

DEPENDENCE OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE ON THE MELT COOLING RATE

It is proposed to derive the equation for the dependence of the glass transition temperature on the melt cooling rate, taking into account the temperature dependence of the activation energy of the glass transition process. The physical meaning of the parameters of this relation. Bartenev's equation is discussed to be valid at not very high cooling rates of glass melts if taking into account the temperature dependence of the activation energy of glass transition

Keywords: cooling rate, the glass transition temperature, the delocalization of an atom, the energy of activation.

Природа стеклования жидкостей остается одной из актуальных нерешенных задач физики конденсированного состояния [1, 2]. В отличие от температур фазовых переходов температура стеклования T_g зависит от скорости охлаждения расплава $q = dT/dt$. Проблема взаимосвязи этих величин является важнейшей частью теории стеклообразного состояния. Она важна и для практики, например, для отжига и закалки стекол.

Настоящее сообщение посвящено исследованию зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения.

Вывод уравнения

Обратимся к критерию стеклования Бартенева [3]

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

и известной формуле времени релаксации

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta F}{kT}\right), \quad (2)$$

где τ_g – время релаксации τ при температуре стеклования T_g , C – эмпирическая постоянная, τ_0 – период колебаний молекулы около равновесного положения, ΔF – свободная энергия активации стеклования.

В области перехода жидкость-стекло величина $\Delta F(T)$ резко возрастает [1, 2], что требует модификации формулы (2). Как правило, свободная энергия активации стеклования ΔF совпадает со свободной энергией активации вязкого течения стеклообразующих расплавов. Принимая это во внимание, для температурной зависимости $\Delta F(T)$ примем следующее выражение [4]

$$\Delta F = \Delta F_\infty + kT \left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right], \quad (3)$$

которое справедливо в широком интервале температур. Первое слагаемое ΔF_∞ – потенциал перескока атома (кинетической единицы) в новое положение – представляет собой высокотемпературный предел свободной энергии активации $\Delta F_\infty = \Delta F(T \rightarrow \infty)$. Во второе слагаемое – потенциал локального конфигурационного изменения структуры $\Delta F_s(T)$ – входит энергия делокализации атома $\Delta \varepsilon_e$. Процессу «делокализация атома» в неорганических стеклах и их расплавах соответствует некоторое критическое смещение мостикового атома (типа атома кислорода в мостике Si-O-Si), связанное с локальной низкоактивационной деформацией сетки валентных связей [4-6]. У силикатных стекол величина $\Delta \varepsilon_e$ составляет около $\Delta \varepsilon_e \approx 20$ кДж/моль [5].

При низких температурах, в области стеклования, в выражении (3) можно пренебречь единицей в квадратных скобках и первым слагаемым ΔF_∞ в сравнении с экспоненциальной зависимостью второго слагаемого, что значительно упрощает зависимость (3)

$$\Delta F \cong kT \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT}\right). \quad (4)$$

Принимая во внимание данное равенство, уравнение времени релаксации (2) при температуре стеклования $T = T_g$ можно записать в виде “двойной экспоненты”

$$\tau_g = \tau_0 \exp\left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_e}{kT_g}\right)\right]. \quad (5)$$

Такого рода зависимость для молекулярно-кинетических процессов в стеклообразующих жидкостях в области стеклования предлагалась рядом исследователей в виде эмпирических и полуэмпирических соотношений (например, [7, 8]).

Подставив в равенство (1) время релаксации τ_g из формулы (5), после некоторых преобразований получаем следующее уравнение для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения

$$\frac{1}{T_g} = a_1 + b_1 \ln\left(1 - \frac{\ln q}{b_2}\right), \quad (6)$$

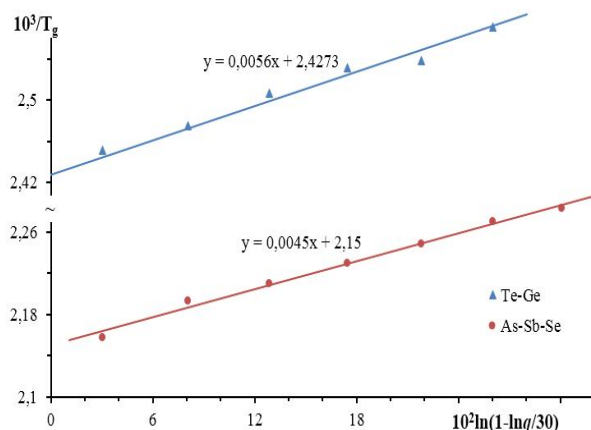


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения для стекол As-Sb-Se и Te-Ge в координатах уравнения (6): $1/T_g - \ln[1 - (\ln q/30)]$.

Содержание As/Sb/Se, мол. %: 32.91/7.64/59.45 и Te/Ge, мол. %: 90.87/9.13. Параметры уравнения (6) для стекла As-Sb-Se: $a_1 = 2,1 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $b_1 = 4,5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; для стекла Te-Ge: $a_1 = 2,4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $b_1 = 5,6 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Используются данные [11].

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

Сравнение с экспериментом и обсуждение результатов

Температура стеклования чаще всего измеряется в режиме нагревания стекла в процессе его размягчения, поскольку определение T_g в режиме охлаждения стеклообразующего расплава труднее реализовать экспериментально. Будем полагать, что зависимость температуры стеклования от скорости нагревания примерно такая же, как и зависимость T_g от скорости охлаждения. В обоих случаях будем пользоваться одним и тем же обозначением q .

Полагая $\tau_0 \approx 10^{-12} c$ и $C \approx 10 K$ [2, 9, 10], приходим к приближенной оценке параметра b_2

$$b_2 = \ln(C/\tau_0) \approx \text{const} \approx 30$$

Здесь выражение под логарифмом (C/τ_0) имеет размерность (K/c) – градус Кельвина, деленный на секунду. В уравнении (6) скорость охлаждения q имеет такую же размерность: $\ln(q, K/c)$.

С целью проверки полученного соотношения (6) мы построили графики в координатах $\frac{1}{T_g} - \ln\left(1 - \frac{\ln q}{30}\right)$

для различных аморфных веществ.

Экспериментальные данные [9, 11] в указанных координатах в соответствии с уравнением (6) ложатся на прямые (рис. 1, 2).

При скоростях охлаждения или нагревания $\ln q \ll b_2$ логарифм в правой части равенства (6) можно разложить в ряд и ограничиться его первым членом

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

Тогда соотношение (6) переходит в известное уравнение Бартенева [2, 3]

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - a_2 \ln q, \quad a_2 = \frac{2.3b_1}{b_2}. \quad (7)$$

Следовательно, уравнение Бартенева, которое выводится при допущении $\Delta F = const$ [3], справедливо при не очень больших скоростях охлаждения: $\ln q \ll 30$. В самом деле, при сравнительно высоких скоростях охлаждения для ряда стекол, например, у стеклообразного борного ангидрида и свинцовосиликатных стекол, наблюдается отклонение от этого уравнения (7) (рис. 2). Важно отметить тот факт, что у указанных стекол нет отклонений от эксперимента в координатах, соответствующих полученному соотношению (6) (рис. 3).

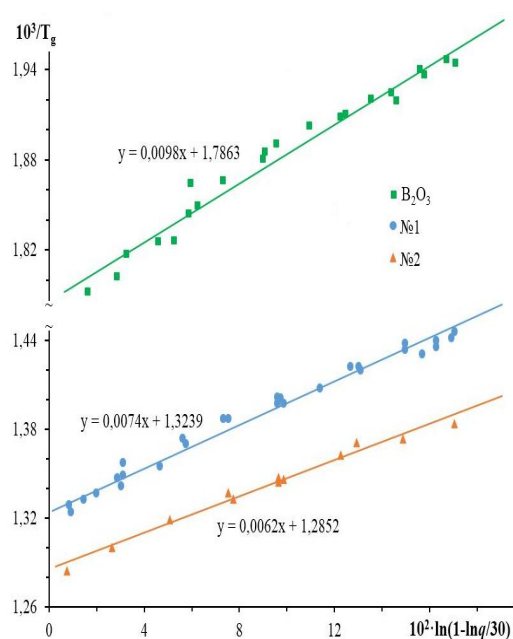


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от скорости нагрева для свинцово-силикатных стекол №1 и №2 и борного ангидрида B_2O_3 в координатах $1/T_g - \ln(1-\ln q/30)$. Используются данные [2, 9]. Содержание PbO в стеклах $PbO - SiO_2$: №1 – 30 мол.%, №2 – 52 мол.%. Параметры уравнения (6) для стекла №1: $a_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $b_1 = 7,4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; для стекла №2: $a_1 = 1,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $b_1 = 6,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ и для B_2O_3 : $a_1 = 1,7 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $b_1 = 9,8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

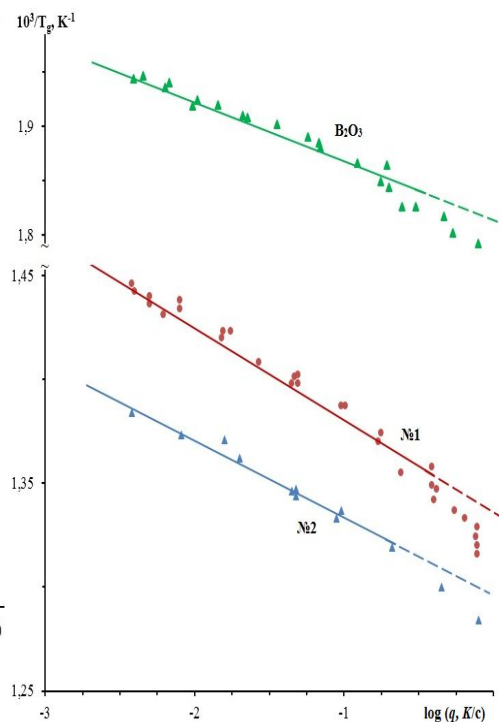


Рис. 3. Зависимость $1/T_g$ от $\log q$ для стеклообразного борного ангидрида B_2O_3 и для свинцовосиликатных стекол №1 и №2 [2, 9].

Таким образом, предлагаемое нами уравнение (6) находится в удовлетворительном согласии с опытными данными в более широком

диапазоне скоростей охлаждения (или нагревания), чем уравнение Бартенева (7). Остановимся кратко на физическом смысле параметров уравнений (6) и (7).

Поскольку параметр $b_2 \approx 30$ является константой, величина a_1 пропорциональна $b_1 = R/\Delta\varepsilon_e$

$$a_1 = b_1 \ln b_2 \approx 3.4b_1 \approx 3.4 \left(\frac{R}{\Delta\varepsilon_e} \right). \quad (8)$$

Отсюда следует, что в обобщенное уравнение (6) входит фактически один параметр, а именно энергия делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$,

$$\frac{1}{T_g} \cong \frac{R}{\Delta\varepsilon_e} \left[3.4 - \ln \left(1 - \frac{\ln q}{30} \right) \right],$$

где R – газовая постоянная. То же самое можно сказать и относительно уравнения Бартенева (7)

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - a_2 \lg q = \frac{R}{\Delta\varepsilon_e} [3.4 - 0.08 \lg q],$$

поскольку параметр a_2 в уравнении (7) оказывается также пропорциональным b_1

$$a_2 = \frac{2.3b_1}{b_2} \approx \frac{2.3}{30} \left(\frac{R}{\Delta\varepsilon_e} \right) \approx 0.08 \left(\frac{R}{\Delta\varepsilon_e} \right). \quad (9)$$

Таким образом, зависимость $T_g = T_g(q)$ определяется энергией $\Delta\varepsilon_e$. Этот результат находится в согласии с представлением о том, что в области стеклования замораживается процесс делокализации активного атома – его смещение из равновесного положения (переход частицы из основного состояния в возбужденное) [5, 6, 10, 12].

Под делокализацией атома в неорганических стеклах и их расплавах подразумевается смещение мостикового атома (типа атома кислорода в мостике Si-O-Si), связанное с локальной низкоактивационной деформацией сетки валентных связей [6].

Бартеневым и Лукьяновым [5, 6] на основе опытных данных a_1 и a_2 было установлено, что отношение этих параметров является практически универсальной величиной у канифоли, эбонита, борного ангидрида, органических аморфных полимеров и силикатных стекол:

$$\frac{a_2}{a_1} \approx const \approx 0.020 - 0.030. \quad (12)$$

Данный результат получает определенную интерпретацию в рамках модели делокализованных атомов. В самом деле, как видно из соотношений (8) и (9), отношение a_2/a_1 оказывается постоянным

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{0.08R/\Delta\varepsilon_e}{3.4R/\Delta\varepsilon_e} \approx const \approx 0.023, \quad (13)$$

что по порядку величины вписывается в интервал экспериментальных данных этого отношения (12).

Заключение

Вывод уравнения Бартенева (7) с учетом температурной зависимости энергии активации процесса стеклования показывает, что это уравнение справедливо при не очень больших скоростях охлаждения (нагрева) стеклообразующих расплавов: $\ln q \ll 30$. Полученное обобщенное уравнение для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения (6) описывает эту зависимость в более широком диапазоне скорости охлаждения/нагрева, чем уравнение Бартенева (7).

Установлено, что параметры уравнений (6) и (7) для зависимости $T_g(q)$ являются однозначными функциями энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, что согласуется с представлением о том, что в области стеклования замораживается процесс делокализации атома – его смещение из равновесного положения.

В рамках модели делокализованных атомов получает определенную интерпретацию постоянство отношения параметров уравнения Бартенева $(a_2/a_1) \approx const$.

Литература

1. Тропин Т. В., Шмельцер Ю. В., Аксёнов В. Л. Современные аспекты кинетической теории стеклования // УФН. - 2016. - Т. 186, № 1. - С. 47-73.
2. Бартенева Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. - М.: Стройиздат. - 1966. - 216 с.
3. Бартенева Г. М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагрева // ДАН СССР. - 1951. - Т. 76, № 2. - С. 227-230.
4. Сандитов Д. С., Мункуева С. Б. Температурная зависимость вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // Физика и химия стекла. - 2016. - Т. 42, №2. - С. 191-199.
5. Сандитов Д. С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. - 2012. - Т. 142, Вып. 1. - С. 123-137.
6. Сандитов Д. С., Бадмаев С. С. Делокализация атома в стеклах и их расплавах // Физика и химия стекла. - 2015. - Т. 40, № 5. - С. 621-630.
7. Bradbury D., Mark M., Kleinschmidt R. V. Viscosity and density of lubricating oils from 0 to 150000 Psig and 32 to 425 F. // Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. - 1951. - V. 73, № 5. - P. 667-676.
8. Шишкин Н. И. Зависимость кинетических свойств жидкостей и стекол от температуры, давления и объема // ЖТФ. - 1956. - Т. 26, Вып. 7. - С. 1461-1473.
9. Бартенева Г. М., Лукьянов И. А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагрева и связь температуры стеклования с энергией активации // Журн. физ. химии. - 1955. - Т. 29, Вып. 8. - С. 1486-1498.
10. Сандитов Д. С., Сыдыков Б. С. Время структурной релаксации и скорость охлаждения расплава в области стеклования // Журн. физ. химии. - 2015. - Т. 89, № 3. - С. 420-425.

11. MDL ® SciGlass – 7.8 Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2012. www.sciglass.info

12. Сандитов Д. С. О природе уравнения перехода жидкость-стекло // ЖЭТФ. - 2016. - Т. 150, Вып. 1(7). - С. 144-154

Машанов А. А., кандидат технических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, Россия, Улан-Удэ, E-mail: mashanov@bsu.ru

Бадмаев С. С., кандидат технических наук, доцент, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, Россия, Улан-Удэ, E-mail: sayan75@mail.ru

Сандитов Д. С., доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Бурятский государственный университет, Россия, Улан-Удэ, E-mail: sanditov@bsu.ru

Mashanov A. A., candidate of technical sciences, Department of General Physics, Buryat State University, Ulan-Ude, Russia, E-mail: mashanov@bsu.ru

Badmaev S. S., candidate of technical sciences, Department of General Physics, Buryat State University, Ulan-Ude, Russia, E-mail: sayan75@mail.ru

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