

## О ПРИРОДЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО

Д. С. Сандитов\*

Бурятский государственный университет  
670000, Улан-Удэ, РоссияИнститут физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
670047, Улан-Удэ, Россия

Поступила в редакцию 14 октября 2015 г.

В рамках модели делокализованных атомов показано, что параметр  $\delta T_g$ , входящий в уравнение стеклования  $q\tau_g = \delta T_g$  и характеризующий интервал температур, в пределах которого происходит замораживание структуры жидкости, определяется долей флуктуационного объема  $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ , замороженной при температуре стеклования  $T_g$ , и самой температурой  $T_g$ . По данным о  $f_g$  и  $T_g$  проведена оценка  $\delta T_g$ . Полученные результаты находятся в согласии с результатами расчета  $\delta T_g$  с помощью уравнения Вильямса–Ландела–Ферри, а также с произведением  $q\tau_g$  — левой частью уравнения стеклования ( $q$  — скорость охлаждения расплава,  $\tau_g$  — время структурной релаксации при температуре стеклования). У стекол одного класса, у которых  $f_g \approx \text{const}$ , между  $\delta T_g$  и  $T_g$  наблюдается линейная корреляция. Установлено, что используемые в настоящее время способы расчета  $\delta T_g$  по Бартеневу и Немиллову приводят к завышенным значениям, что объясняется допущением постоянства энергии активации процесса стеклования при выводах расчетных формул. Дается вывод обобщенного уравнения Бартенева для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава с учетом температурной зависимости энергии активации процесса стеклования. Предложен модифицированный вариант кинетического критерия стеклования. Развита предположение о том, что долю флуктуационного объема  $f = \Delta V_e/V$  можно трактовать как внутренний структурный параметр, аналогичный параметру  $\xi$  в теории Мандельштама–Леонтовича, а также высказано предположение о том, что делокализацию активного атома — его критическое смещение из равновесного положения — можно рассматривать как один из возможных вариантов процесса возбуждения частицы в теории Волькенштейна–Птицына. В работе использованы экспериментальные данные, относящиеся к постоянной стандартной скорости охлаждения  $q = 0.05$  К/с (3 К/мин).

DOI: 10.7868/S004445101609008X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Переходу аморфных веществ из жидкого в твердое стеклообразное состояние посвящено довольно много работ. Несмотря на это, данная проблема не решена до конца (см., например, обзоры [1–3]).

С точки зрения релаксационных теорий [4–7] в процессе стеклования жидкости решающую роль играет соотношение между временем структурной релаксации  $\tau$  и скоростью охлаждения расплава  $q = dT/dt$ . Поэтому равенство, устанавливающее взаимосвязь этих величин,

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

иногда называют основным уравнением стеклования [8, 9]. Здесь  $\tau_g$  — время релаксации при темпе-

ратуре стеклования  $T_g$ . Эмпирический параметр  $C$  имеет размерность температуры.

Данное уравнение, предложенное Бартеневым [4] в 1951 г., успешно использовалось для вывода формулы зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения [4, 10], а также в релаксационной спектроскопии полимеров и стекол [8, 9] как условие реализации структурного релаксационного перехода при  $T = T_g$  аналогично тому, как при механической релаксации существует условие ( $\omega\tau = 1$ ), при котором наблюдается максимум механических потерь. Уравнение (1) привлекается и для других релаксационных процессов ( $q\tau_i = C_i$ , где  $\tau_i$  — время релаксации  $i$ -го процесса релаксации), например, для термостимулированной электрической деполяризации аморфных полимеров [8] (см. стр. 144).

\* E-mail: sanditov@bsu.ru

Недавно Немилов [7] в результате обобщения релаксационных теорий стеклования [5, 6] получил аналогичное соотношение:

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

Здесь  $\delta T_g$  есть «масштабный фактор, который вводит величину изменения температуры, которой соответствует определенное изменение времени релаксации, необходимое для появления стекла» [7]. Иными словами, величина  $\delta T_g$  определена «как полоса температур, характеризующая интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения». Но это — не сам («макроскопический») интервал стеклования  $\Delta T_g$ , который определяется как область температур вблизи  $T_g$ , где наиболее резко меняются физические свойства (объем, энтальпия, теплоемкость и т. д.) [7, 11, 12]. Температура стеклования  $T_g$  экспериментально находится как координата точки пересечения экстраполированных температурных зависимостей свойств стекла и стеклообразующей жидкости. При этом точное установление начала и конца переходного интервала остается не совсем определенным. Из общих соображений можно ожидать, что  $\delta T_g$  впишется в величину  $\Delta T_g$ , но их равенство ниоткуда не следует. Поэтому для полосы температур  $\delta T_g$  используется словосочетание «характеризующая интервал перехода ...», но не «равная интервалу перехода ...».

В теории Волькенштейна – Птицына [5] критерием стеклования в процессе охлаждения служит соотношение, полученное на основании математического решения задачи отыскания максимума функции, описывающей скорость замерзания структуры,

$$|q|\tau_g = \frac{1}{\Psi(T_g)}, \quad (3)$$

где  $1/\Psi(T_g)$  определено авторами как «полоса температур, характеризующая интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения». Величина  $(\Psi(T_g))^{-1}$  составляет несколько градусов.

Как показал Немилов [7], из теории Мандельштама – Леонтовича [6] следует выражение

$$|q|\tau_g = \Delta T_0,$$

которое совпадает с уравнением Волькенштейна – Птицына (3). Здесь  $\Delta T_0$  — масштабный фактор, который позволяет «рассматривать линейное снижение температуры в полосе  $\Delta T_0$  как часть растянутого периодического процесса с частотой  $\omega$ » [7].

Принимая во внимание, что

$$\Delta T_0 \equiv \frac{1}{\Psi(T_g)},$$

Немилов [7] вводит единое обозначение

$$\Delta T_0 \equiv \frac{1}{\Psi(T_g)} = \delta T_g$$

и взаимосвязь скорости охлаждения  $q$  и времени релаксации  $\tau_g$  выражает общим соотношением (2).

Уравнение (2) представляет собой наиболее важный результат, следующий из релаксационных теорий стеклования [5, 6], оно не имеет аналогов ни в одной из известных теоретических работ по проблеме перехода жидкость–стекло. В дальнейшем представляет интерес всестороннее изучение этого соотношения.

Настоящая работа посвящена обсуждению физического смысла температурного интервала  $\delta T_g$  в рамках релаксационной теории стеклования [5] и модели делокализованных атомов [13], а также выяснению причины расхождения в оценках величины  $\delta T_g$  и поиску более корректного способа ее расчета.

## 2. ТИПИЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПРОИЗВЕДЕНИЯ $q\tau_g$ . СТАНДАРТНАЯ СКОРОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ

В отличие от температур фазовых переходов температура стеклования  $T_g$ , хотя и слабо, но зависит от скорости охлаждения стеклообразующего расплава  $q$ . Для учета этой зависимости вводится понятие о стандартной скорости охлаждения. Температура, при которой достигается предельная вязкость  $\eta_g \approx 10^{12}$  Па·с (предельное время структурной релаксации  $\tau_g \approx 10^2$  с), названа стандартной температурой стеклования  $T_g$ , а соответствующая скорость охлаждения стеклообразующих жидкостей

$$q = 3 \text{ К/мин} = 0.05 \text{ К/с} \quad (4)$$

принимается за стандартную скорость охлаждения [10–13]. Понятие о стандартной скорости охлаждения носит условный характер. Тем не менее на данном этапе оно оправдано.

В дилатометрии стекол и полимеров практически во всех странах мира используют, как правило, примерно такую же скорость охлаждения (4). Ввиду слабой (полулогарифмической) зависимости  $T_g$  от  $q$  небольшие колебания  $q$  около стандартного значения особо не сказываются на величине  $T_g$ , за редкими исключениями. При изменении  $q$  в 10 раз температура стеклования смещается лишь на малую величину  $\Delta T = 0.03T_g$  [10, 11]. Поэтому обычно полага-

ют, что подавляющее большинство имеющихся данных о  $T_g$  относится фактически к постоянной стандартной скорости охлаждения и величина  $T_g$  рассматривается как «константа» материала.

Уравнения стеклования (1) и (2) справедливы, в принципе, при любых скоростях охлаждения  $q$ . Однако в настоящее время, как мы отметили, имеются данные в основном для стандартной скорости охлаждения, для других скоростей  $q$  мало данных. Поэтому в нашей работе, как и у других авторов, рассмотрены экспериментальные данные, относящиеся к стандартной скорости охлаждения  $q = 0.05$  К/с.

На уровне приближенных оценок для времени структурной релаксации неорганических стекол  $\tau_g$  при температуре  $T_g$  обычно приводится значение порядка [10–13]

$$\tau_g \approx (1-2) \cdot 10^2 \text{ с},$$

которое относится к стандартным температуре стеклования и скорости охлаждения. Как показал Немилов [7], примерно к такому же значению  $\tau_g$  приводит известная формула Максвелла

$$\tau_g = \frac{\eta_g}{G}, \quad (5)$$

где мгновенный модуль сдвига  $G$  для оксидных неорганических стекол от комнатной температуры до температуры размягчения уменьшается лишь на 3–5%, а вязкость при стандартной температуре стеклования слабо зависит от природы стекол  $\eta_g \approx \text{const} \approx 10^{12}$  Па·с. Ссылки на подобные оценки можно найти в работе Немилова [7].

Таким образом, при типичных стандартных значениях скорости охлаждения  $q = 0.05$  К/с и времени структурной релаксации  $\tau_g \approx (1-2) \cdot 10^2$  с произведение  $q\tau_g$  для неорганических (например, силикатных) стекол имеет величину в следующих пределах:

$$q\tau_g = (5-10) \text{ К}. \quad (6)$$

Для правой части уравнения стеклования (2)  $\delta T_g$  при стандартных условиях мы вправе ожидать примерно такие же значения:  $\delta T_g \approx (5-10)$  К. Ниже рассмотрены способы расчета  $\delta T_g$ , которые находятся в согласии со значением произведения  $q\tau_g$ , приведенным выше (6).

### 3. РЕЛАКСАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ И УРАВНЕНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПО БАРТЕНЕВУ

В теории Волькенштейна – Птицына [5] молекулы стеклюющейся системы могут находиться в основном и возбужденном состояниях и их динамика

характеризуется временем релаксации  $\tau$ . 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. При этом условие перехода из жидкого в твердое стеклообразное состояние выражается соотношением

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

Ввиду отсутствия общепризнанной теоретической формулы для своеобразной температурной зависимости времени структурной релаксации  $\tau(T)$  в области перехода жидкость–стекло, авторы работы [5] при качественном рассмотрении ограничились простейшим случаем, когда предполагается, что данная зависимость в первом приближении описывается известным уравнением [14]

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{U}{kT} \right). \quad (8)$$

Здесь энергия активации процесса стеклования  $U$  не зависит от температуры,

$$U = \text{const}, \quad (9)$$

а  $\tau_0$  — период колебания молекулы около равновесного положения.

Подстановка зависимости (8) в критерий стеклования (7) при условии (9) приводит к результату [5]

$$q\tau_g = \frac{kT_g^2}{U}. \quad (10)$$

При таком подходе параметр основного уравнения стеклования (1) приобретает следующий физический смысл:

$$C = \frac{kT_g}{U} T_g. \quad (11)$$

Бартеневым с сотрудниками (см., например, [8, 10, 11]) это соотношение было использовано для расчета  $C$ . Отношение  $kT_g/U$  определялось из уравнения времени релаксации (8) при «универсальных» стандартных значениях  $\tau \approx \tau_g \approx 10^2$  с,  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  с и  $T = T_g$ :

$$\frac{kT_g}{U} = \frac{1}{\ln(\tau_g/\tau_0)} \approx \text{const} \approx 0.03,$$

откуда с учетом (11) следует способ расчета  $C$  по данным о стандартной температуре стеклования:

$$C \approx 0.03T_g. \quad (12)$$

Оценка  $C$  по этой формуле дает следующее значение для неорганических силикатных стекол ( $T_g \approx \approx 700$  К) [8, 10, 11]:

$$C \approx 20 \text{ К}, \quad (13)$$

что существенно выше значения произведения  $q\tau_g$  (6).

Известно, что энергия активации процесса стеклования вблизи  $T_g$  резко возрастает [8, 9]. Поэтому допущение постоянства энергии активации (9) при выводе расчетной формулы (11), на наш взгляд, приводит к завышенным значениям параметра  $C$  (13).

Легко убедиться, что, повторив приведенную выше процедуру с учетом температурной зависимости энергии активации  $U(T)$ , можно получить основное уравнение стеклования (1), в котором параметр  $C$  определен соотношением

$$C = \frac{kT_g^2}{U_g} \left[ 1 - \frac{T_g}{U_g} \left( \frac{dU}{dT} \right)_{T_g} \right]^{-1}, \quad (14)$$

где  $U_g$  — энергия активации стеклования при  $T = T_g$ . Производная в квадратных скобках имеет отрицательный знак,  $(dU/dT)_{T_g} < 0$ , поскольку при охлаждении расплава ( $dT < 0$ ) энергия активации возрастает ( $dU > 0$ ). Отсюда видно, что выражение в квадратных скобках в уравнении (14) больше единицы, а это означает, что приведенная выше оценка  $C \approx 20$  К по формуле (9) завышена.

Для температурной зависимости времени релаксации  $\tau(T)$  вместо формулы (8) используем уравнение Вильямса – Ландела – Ферри (ВЛФ) [15, 16]

$$\ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (15)$$

которое успешно описывает температурную зависимость времени релаксации  $\tau(T)$  и вязкости  $\eta(T)$  в области стеклования различных аморфных веществ [12, 15–20].

В эмпирическом уравнении ВЛФ в неявном виде учтена температурная зависимость энергии активации процесса стеклования в области перехода жидкость–стекло.

Подстановка  $\tau(T)$  из соотношения ВЛФ (15) в условие перехода (7) приводит к основному уравнению стеклования

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (16)$$

откуда величина  $\delta T_g$  в равенстве Немилова (2) определяется отношением эмпирических параметров  $C_1$  и  $C_2$ :

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (17)$$

Оценка  $\delta T_g$  по этой формуле для натриево-силикатных стекол (табл. 1)

$$\delta T_g \approx (8-10) \text{ К} \quad (18)$$

находится в удовлетворительном согласии с произведением  $q\tau_g$  (6), значение которого можно рассматривать как критерий согласия расчета с экспериментом при стандартной скорости охлаждения  $q$ .

#### 4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА $\delta T_g$ ПО НЕМИЛОВУ

Прологарифмировав уравнение времени релаксации (8) и взяв производную по температуре ( $\partial \ln \tau / \partial T$ ) при  $U = \text{const}$  и  $T = T_g$ , имеем

$$-\left( \frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g} = \frac{kT_g^2}{U}. \quad (19)$$

Из соотношений (2), (10) и (19) вытекает следующая формула для температурного интервала  $\delta T_g$  [5, 7]:

$$\delta T_g = -\left( \frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g} = -\left( \frac{\partial T}{\partial \ln \eta} \right)_{T=T_g}. \quad (20)$$

Немилов [7] знак равенства в этой формуле предлагает заменить на знак пропорциональности и записать ее в виде

$$\delta T_g \propto \left[ -\left( \frac{\partial T}{\partial \ln \eta} \right)_{T=T_g} \right], \quad (21)$$

поскольку в теории Волькенштейна – Птицына [5] «рассматривался не спектр времен релаксации ..., а лишь единственное время».

Далее предполагается, что коэффициент пропорциональности в выражении (21) должен быть достаточно универсальным для разных аморфных веществ и принимается равным  $\ln 10 = 2.3$ . При переходе от натурального логарифма к десятичному ( $\ln \eta = 2.3 \lg \eta$ ) указанный коэффициент пропорциональности сокращается и окончательно приходим к соотношению

$$\delta T_g = -\left( \frac{\partial T}{\partial \lg \eta} \right)_{T=T_g}. \quad (22)$$

Таблица 1. Параметры уравнения ВЛФ  $C_1$ ,  $C_2$  и характеристики стеклования аморфных веществ

Аморфное вещество	$T_g$ , К	$C_1$	$C_2$ , К	$\frac{\delta T_g}{C_1} = \frac{C_2}{C_1}$ , К	$f_g$	$\frac{\delta T_g}{T_g} \cdot 10^3$	$\delta T_g$ , К (27)	$\tau_g$ , с	$C_0$	$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g}$ , %
Натриево-силикатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [21]										
$\text{Na}_2\text{O}$ , мол. %										
15	782	36	430	12	0.028	7.8	6.1	240	0.5	3.5
20	759	36	390	11	0.028	7.8	5.9	220	0.5	3.4
25	739	35	355	10	0.028	7.8	5.8	200	0.5	3.5
30	721	35	322	9	0.028	7.8	5.6	180	0.5	3.5
33	712	35	304	9	0.028	7.8	5.6	180	0.6	3.5
35	705	35	291	8	0.028	7.8	5.5	160	0.6	3.5
Металлические стекла (аморфные сплавы) [17]										
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	93	2.4	0.026	7.1	4.3	48	0.8	3.6
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	500	37	95	2.6	0.027	7.5	3.7	52	0.8	3.6
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	653	38	100	2.6	0.026	7.1	4.6	52	0.8	3.7
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	120	3.2	0.026	7.1	5.2	64	0.8	3.6
Аморфные органические полимеры [16] и селен [12]										
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	0.028	7.8	2.4	61	0.8	3.5
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	0.026	7.1	2.1	57	0.8	3.6
Метакрилат этиловый	335	40	65	1.6	0.025	6.8	2.3	50	0.8	3.6
Селен	303	32	58	1.8	0.031	8.9	2.7	44	0.8	3.6
Низкомолекулярные органические стекла [18]										
Пропанол	98	41	25	0.6	0.024	6.4	0.6	12	0.7	3.6
Протиленгликоль	160	44	40	0.9	0.023	6.1	1.0	18	0.7	3.7
Глицерин	185	42	53	1.3	0.024	6.4	1.2	26	0.7	3.9

Примечание:  $f_g = 1/C_1$ ,  $\tau_g = C_2/C_1q$ .

На основе этого равенства величина  $\delta T_g$  принимается равной интервалу температур, в котором вязкость  $\eta(T)$  меняется на порядок, от  $10^{13}$  до  $10^{12}$  Па·с [7],

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13}, \tag{23}$$

где  $T_{12}$  и  $T_{13}$  — температуры, соответствующие  $\lg \eta = 12$  и  $\lg \eta = 13$ .

Расчет по формуле (23) температурного интервала  $\delta T_g$  для натриево-силикатных стекол приводит к следующим значениям (табл. 2):

$$\delta T_g = (20-29) \text{ К}. \tag{24}$$

Экспериментальные данные взяты нами из электронной базы SciGlass [21]. Результат (24) совпадает с данными Немилова [7], полученными по формуле (23) для ряда силикатных стекол. Как видно, методика расчета по Немилову (23) приводит к значениям  $\delta T_g$  (24), которые заметно превышают произведение  $q\tau_g \approx (5-10)$  К (см. (6)).

Здесь важно обратить внимание на тот факт, что формула (22) выводится при допущении  $U = \text{const}$ . Однако, как мы отметили выше, энергия актива-

**Таблица 2.** Расчет интервала температур  $\delta T_g$  для натриево-силикатных стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  тремя различными способами (использованы данные [21])

$\text{Na}_2\text{O}$ , мол. %	$T_{12}$ , К	$T_{13}$ , К	$\delta T_g =$ $= T_{12} - T_{13}$	$\delta T_g =$ $= 0.03T_{13}$ , (12)	$C_1$	$C_2$ , К	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$	$\tau_g = \frac{C_2}{C_1 q}$ , (30)	$\nu_{equiv} \cdot 10^4$ , Гц, (31)
15	819	790	29	24	36	430	12	239	6.6
20	792	766	26	23	36	390	11	217	7.2
25	769	745	24	22	35	355	10	202	8.0
30	749	727	22	22	35	322	9	184	8.8
33	738	717	21	21	35	304	9	174	8.8
35	726	705	21	21	35	291	8	166	9.9

Примечание:  $T_{12}$ ,  $T_{13}$  — температуры, соответствующие  $\lg \eta = 12$ ,  $\lg \eta = 13$ ,  $C_1$  и  $C_2$  — параметры уравнения Вильямса – Ландела – Ферри (15).

ции процесса стеклования вблизи  $T_g$  резко возрастает [8, 12].

Легко убедиться, что, если учесть температурную зависимость энергии активации  $U(T)$  в формуле времени релаксации (8), то вместо промежуточного соотношения (19) получим выражение, аналогичное (14),

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau}\right)_{T=T_g} = \frac{kT_g^2}{U_g} \left[1 - \frac{T_g}{U_g} \left(\frac{dU}{dT}\right)_{T_g}\right]^{-1}.$$

Отсюда следует, что оценка  $\delta T_g$  по формуле (22) завышена.

Таким образом, допущение постоянства энергии активации процесса стеклования при выводе расчетной формулы (22), на наш взгляд, приводит к завышенным значениям  $\delta T_g$  (24).

Оценка  $\delta T_g = C$  по Бартенеу (12) при  $T_g \approx T_{13}$  для натриево-силикатных стекол приводит к таким же завышенным значениям (табл. 2)

$$\delta T_g \approx 0.03T_{13} = (21-24) \text{ К},$$

что и соотношение Немилова (24).

Наряду с рассмотренной выше методикой Немилов [7] приводит оценку  $\delta T_g$  по произведению  $q\tau_g$  с привлечением уравнения Максвелла (5):

$$\delta T_g = q\tau_g = \frac{q\eta_g}{G}.$$

Как и следовало ожидать, расчет по этой формуле по данным о величинах  $q$ ,  $\eta_g$  и  $G$  для силикатных стекол приводит к более низким значениям  $\delta T_g$ , чем

соотношение (23), и находится в удовлетворительном согласии со значением  $q\tau_g \approx (5-10) \text{ К}$ , приведенным выше (6). Так, например, по данным Немилова [7], полученным по данной формуле, имеем  $\delta T_g = 3.4 \text{ К}$  (NSB 711),  $\delta T_g = 12.3 \text{ К}$  (NSB 710),  $\delta T_g = 9.1 \text{ К}$  (C92-2),  $\delta T_g = 3.1 \text{ К}$  (50 PbO–50 SiO<sub>2</sub>),  $\delta T_g = 12.6 \text{ К}$  (20 K<sub>2</sub>O–80 SiO<sub>2</sub>) [7].

### 5. УРАВНЕНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ В МОДЕЛИ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ АТОМОВ

Обратимся к модели делокализованных атомов [13], одним из важных параметров которой является флуктуационный объем аморфной системы  $\Delta V_e$ , который возникает в результате тепловых смещений частиц из равновесных положений,

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e.$$

Здесь  $N_e$  — число делокализованных атомов,  $\Delta v_e$  — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации активного атома — его смещения из равновесного положения. Подвижность делокализованных атомов в области стеклования определяется главным образом долей флуктуационного объема,

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

С точки зрения данной модели параметры уравнения ВЛФ (15) приобретают следующий физический смысл [13]:

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (25)$$

где  $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$  — доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования,  $\beta_f$  — коэффициент теплового расширения флуктуационного объема при  $T = T_g$  ( $\beta_f = (df/dT)_{T=T_g}$ ). Произведение  $\beta_f T_g$  зависит только от величины  $f_g$  [13, 22]:

$$\beta_f T_g = f_g \ln(1/f_g). \quad (26)$$

Из выражений (17), (25) и (26) следует, что относительный интервал температур ( $\delta T_g/T_g$ ) является однозначной функцией доли флуктуационного объема  $f_g$ , замороженной при температуре стеклования,

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \approx \frac{f_g}{\ln(1/f_g)}. \quad (27)$$

Имеющиеся данные о величине  $f_g$  так же, как и в случае  $T_g$ , относятся к стандартной скорости охлаждения.

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели параметр уравнения Немилова  $\delta T_g$  определяется температурой стеклования  $T_g$  и долей флуктуационного объема  $f_g$ , замороженной при  $T = T_g$  [23].

Примечательно то, что параметр уравнения ВЛФ  $C_1$  оказывается практически универсальной постоянной, по крайней мере, у стекол одного класса (табл. 1). Это означает постоянство доли флуктуационного объема  $f_g = 1/C_1$  (см. (25)) (табл. 1):

$$f_g = \left( \frac{\Delta V_e}{V} \right)_{T=T_g} = \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0.024\text{--}0.028. \quad (28)$$

При  $f_g \approx \text{const}$  из равенства (27) следует линейная корреляция между  $\delta T_g$  и  $T_g$ . В самом деле, у ряда стекол между температурой стеклования  $T_g$  и интервалом температур  $\delta T_g$  (определенным по формуле (17)) наблюдается линейная корреляция (рис. 1–3).

Зная  $f_g$  и  $T_g$ , по формуле (27) можно оценить величину интервала температур  $\delta T_g$ , характеризующего переход жидкости в стекло (табл. 1) [23]. У натриево-силикатных стекол он равен  $\delta T_g = (5\text{--}6)$  К, а у аморфных органических полимеров  $\delta T_g \approx 2$  К. Стеклообразный селен ( $\delta T_g = 1.8$  К) представляет собой неорганический аморфный полимер с цепочной линейной структурой  $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-$ . Металлические стекла по значениям  $\delta T_g \approx (4\text{--}5)$  К близки к силикатным стеклам, а не к аморфным полимерам. У низкомолекулярных органических стекол имеем  $\delta T_g \approx 1$  К (табл. 1).

Таким образом, результаты расчета по модели делокализованных атомов температурного интерва-

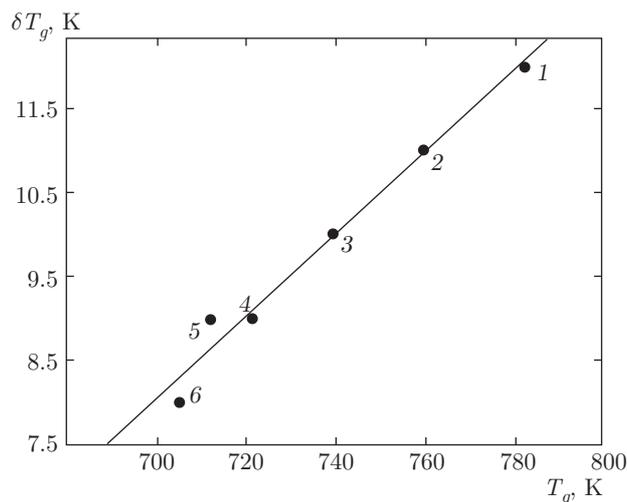


Рис. 1. Линейная корреляция между  $\delta T_g$  и  $T_g$  для натриево-силикатных стекол. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ , мол. %: 15 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 33 (5), 35 (6). Использованы данные [21]

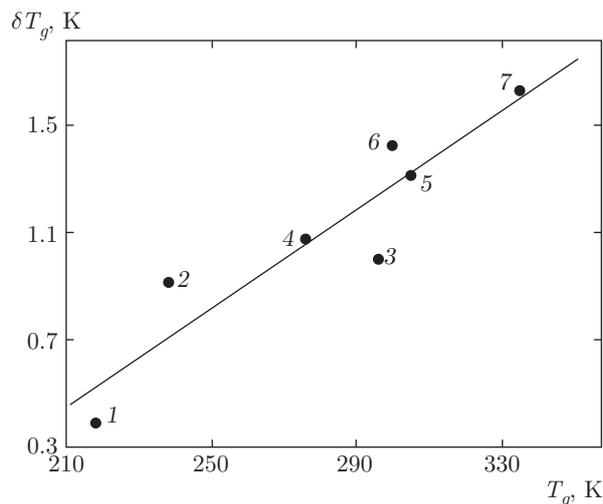
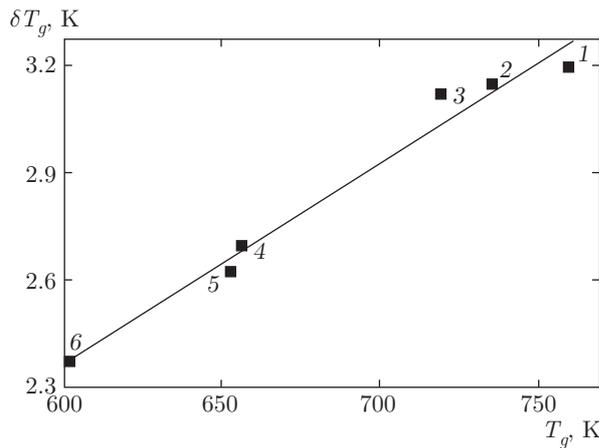


Рис. 2. Линейная корреляция между  $\delta T_g$  и температурой стеклования  $T_g$  для аморфных органических полимеров: 1 — полигексен-1, 2 — полиуретан, 3 — поливинилхлорид, 4 — полиметилакрилат, 5 — поливинилацетат, 6 — натуральный каучук, 7 — метакрилат этиловый. Использованы данные [16]

ла  $\delta T_g \approx (5\text{--}6)$  К для натриево-силикатных стекол находятся в согласии со значением произведения  $qT_g \approx (5\text{--}10)$  К для щелочно-силикатных стекол (6) и результатом расчета  $\delta T_g$  по данным о параметрах уравнения ВЛФ (18).

У большинства стеклообразных систем величина  $\delta T_g$ , согласно (27), при  $f_g \approx 0.025$  составляет около 0.7% от температуры стеклования, и относительный



**Рис. 3.** Корреляция между  $\delta T_g$  и  $T_g$  для металлических стекол. Использованы данные [17]. 1 —  $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ , 2 —  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ , 3 —  $\text{Fe}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{B}_{17}$ , 4 —  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ , 5 —  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ , 6 —  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$

интервал температур  $\delta T_g/T_g$  оказывается практически универсальным для исследованных аморфных веществ (табл. 1),

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \approx \text{const} \approx 0.006\text{--}0.008. \quad (29)$$

Тот факт, что температурный интервал  $\delta T_g$  оказывается очень узким, объясняется низким значением доли флуктуационного объема  $f_g$ , замороженной при температуре стеклования, иными словами, небольшим масштабом локальной флуктуации структуры вблизи  $T_g$ . Такая интерпретация  $\delta T_g$  находится в согласии с классическим представлением Саймона [24] о незначительной величине интервала температур, в котором происходит замораживание структуры жидкости.

Из приведенных выше способов расчета интервала температур  $\delta T_g$ , на наш взгляд, наиболее предпочтительным является оценка по данным о параметрах уравнения ВЛФ с помощью формулы (17).

Расчет  $\delta T_g$  для аморфных органических полимеров и низкомолекулярных органических стекол из данных о  $C_1$  и  $C_2$ , а также по модели делокализованных атомов (27), приводит к низким значениям (табл. 1):

$$\delta T_g \approx (1\text{--}3) \text{ К},$$

которые согласуются с произведением  $q\tau_g \approx (1\text{--}3) \text{ К}$  при стандартной скорости охлаждения. Металлические стекла по значениям  $\delta T_g \approx (3\text{--}5) \text{ К}$  занимают промежуточное положение между неорганическими и органическими стеклами (табл. 1).

На первый взгляд кажется, что оценки  $\delta T_g$  с помощью уравнения ВЛФ (17) и модели делокализованных атомов (27) зависят друг от друга, поскольку  $f_g$  в формуле (27) определяется по данным о параметре уравнения ВЛФ  $C_1$ . Однако легко убедиться в обратном, если, пользуясь соотношениями  $f_g = 1/C_1$  и  $C_2 = f_g/\beta_f$  (см. (25)), из расчетных формул исключим  $f_g$ :

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1} = \frac{1}{C_1^2 \beta_f},$$

$$\delta T_g = \frac{f_g T_g}{\ln(1/f_g)} = \frac{T_g}{C_1 \ln C_1}.$$

Хотя в обе формулы входит  $C_1$ , видно, что они независимы друг от друга.

Поскольку  $C_1 \approx \text{const}$  у стекол одного структурного типа (табл. 1), между  $C_2$  и  $T_g$  наблюдается линейная корреляция. В связи с этим уравнение (15) можно представить в модифицированном виде:

$$\ln \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = -C_1 \frac{T - T_g}{T - C_0 T_g},$$

где безразмерная величина  $C_0$ ,

$$C_0 = 1 - \frac{C_2}{T_g},$$

в отличие от  $C_2$  слабо зависит от природы стекол:  $C_0 \approx \text{const}$  (табл. 1).

Таким образом, уравнение ВЛФ можно записать в модифицированной форме, где фигурируют две безразмерные практически «универсальные» постоянные  $C_1$  и  $C_0$ .

В релаксационной теории стеклования Волькенштейна – Птицына [5], как отмечалось выше, молекулы жидкости могут находиться в двух энергетических состояниях, а именно в основном и возбужденном, но при этом не раскрывается физический смысл процесса возбуждения частицы — ее перехода из основного состояния в возбужденное. По-видимому, делокализацию активного атома в первом приближении можно рассматривать как один из возможных вариантов возбуждения частицы по Волькенштейну и Птицыну. Тогда число делокализованных атомов соответствует числу возбужденных (активных) частиц в данной теории. Под делокализацией атома, например, в силикатных стеклах подразумевается некоторое критическое поперечное смещение мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si [13].

Концентрация делокализованных (мостиковых) атомов ( $N_e/N$ ), участвующих выше  $T_g$  в вязком

течении стеклообразующих расплавов, в интервале стеклования уменьшается до ничтожно малого значения, порядка (3–4) %, что равносильно «замораживанию» (табл. 1),

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g} \approx \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT_g}\right) \approx \text{const} \approx 0.03.$$

Здесь  $\Delta\varepsilon_e = p_i \Delta v_e$  — энергия делокализации атома, равная по величине работе смещения атома, совершаемой против внутреннего давления  $p_i$ , обусловленного силами межатомного (межмолекулярного) притяжения. При температуре стеклования замораживается процесс делокализации атома (переход частицы из основного состояния в возбужденное). В процессе размягчения стекла при нагревании постепенно размораживается процесс делокализации атома и количество делокализованных атомов возрастает от малых значений в замороженном состоянии — до концентрации, соответствующей жидкости.

Мандельштам и Леонтович [6] при описании неравновесного замороженного состояния жидкости наряду с независимыми переменными ( $p$  и  $T$ ) ввели некоторый дополнительный параметр  $\xi$ , характеризующий внутреннее состояние неравновесной системы. В модели делокализованных атомов в качестве внутреннего (структурного) параметра типа  $\xi$ , на наш взгляд, выступает доля флуктуационного объема  $f$ , которая определяется главным образом концентрацией делокализованных атомов. С этой точки зрения относительный интервал температур  $\delta T_g/T_g$  в равенстве (27) является однозначной функцией внутреннего параметра  $f_g$ , характеризующего структуру системы вблизи температуры стеклования.

## 6. ФРАГИЛЬНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ $\delta T_g$

В равенстве (27) левая часть ( $\delta T_g$ ) относится к жидкости вблизи температуры стеклования, а правая ( $f_g$ ) — к твердому стеклу. Это на самом деле является кажущимся противоречием, ибо структура стекла представляет собой фактически структуру «замороженной» жидкости. Тем более величина  $\delta T_g$  характеризует замораживание расплава вблизи  $T_g$ . Поэтому считаем, что здесь нет противоречия. Встречаются другие аналогичные случаи [25–27]. Так, например, в уравнении состояния Немилова [26]  $\Delta F_{\eta g} = GV_{\eta}$  свободная энергия активации вязкого течения  $\Delta F_{\eta g}$  является характеристикой жид-

кого состояния вблизи  $T_g$ , а модуль сдвига  $G$  — характеристикой твердого стекла. Кратко остановимся еще на одном примере подобного рода. Авторами [25] у ряда стеклообразных систем обнаружена линейная корреляция между отношением модулей упругости стекол  $B/G$  и так называемой хрупкостью их расплавов  $m$

$$m = 29 \left( \frac{B}{G} - 0.41 \right).$$

Хрупкость определяется температурной зависимостью вязкости жидкости  $\eta(T)$  вблизи температуры стеклования [28]:

$$m = \left. \frac{d \ln \eta(T)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (30)$$

Следовательно, хрупкость жидкости определяется отношением упругих модулей ( $B/G$ ) соответствующего стекла.

Легко убедиться, что подстановка температурной зависимости вязкости  $\eta(T)$

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

из уравнения ВЛФ (15) в равенство (30) приводит к выражению [27]

$$m = \frac{C_1}{C_2} T_g.$$

Отсюда с учетом того, что  $\delta T \approx C_2/C_1$  при  $m = \text{const}$  у стекол одного класса, вытекает также линейная корреляция между  $\delta T_g$  и температурой стеклования  $T_g$ :

$$\delta T_g \approx \left( \frac{1}{m} \right) T_g.$$

Величина  $m$  используется для классификации стекол [28].

## 7. ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПО ДАННЫМ О ПАРАМЕТРАХ УРАВНЕНИЯ ВЛФ

По уравнению (16) мы рассчитали время структурной релаксации  $\tau_g$  для натриево-силикатных стекол при стандартной скорости охлаждения  $q = 0.05$  К/с (табл. 2):

$$\tau_g = \frac{C_2}{C_1 q} \approx (1-2) \cdot 10^2 \text{ с.}$$

Примерно к такой же оценке  $\tau_g$  для щелочно-силикатных стекол приводит формула Максвелла

(5) при стандартных условиях ( $\eta_g \approx 10^{12}$  Па·с). Время структурной релаксации обычно считают совпадающим с максвелловским временем релаксации в уравнении (5). Как отмечалось выше, мгновенный модуль сдвига  $G$  мало изменяется с изменением температуры. Для большинства неорганических стекол при температуре стеклования он всего лишь на 3–5% меньше, чем при комнатной температуре [7].

Тот факт, что значение  $\tau_g$ , рассчитанное по данным о параметрах уравнения ВЛФ, совпадает со стандартным временем релаксации  $\tau_g$ , полученным другими методами, подтверждает предположение о том, что величины, входящие в уравнение ВЛФ ( $T_g$ ,  $\tau_g$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ), относятся к стандартной скорости охлаждения.

Время структурной релаксации  $\tau_g$  у аморфных органических полимеров (табл. 1),

$$\tau_g = \frac{C_2}{C_1 q} \approx (20-60) \text{ с},$$

замедлено ниже, чем у силикатных стекол. Это обусловлено низким значением  $C_2$ , что, в свою очередь, можно объяснить с помощью формулы (25) более высоким, чем у силикатных стекол значением коэффициента теплового расширения  $\beta_f$  этих систем.

Жидкость переводится в стеклообразное состояние не только ее охлаждением (структурное стеклование), но и при периодическом механическом воздействии с определенными частотами  $\nu$  (динамическое стеклование — переход от вязкой ньютоновской жидкости к упругому стеклообразному телу) [6, 8].

Уравнение Бартенева  $q\tau_g = C$  представляет собой условие реализации структурного стеклования, аналогичное условию динамического стеклования:  $2\pi\nu\tau_g = 1$  [6]. Исключив из этих соотношений время релаксации  $\tau_g$ , можно получить частоту  $\nu = \nu_{equiv}$ , эквивалентную данной скорости охлаждения  $q$  [8],

$$\nu_{equiv} = \frac{1}{2\pi C} q.$$

При  $C = q\tau_g$  это равенство переходит в более удобную известную формулу [6]:

$$\nu_{equiv} = \frac{1}{2\pi\tau_g}. \quad (31)$$

Полученные выше данные о величине  $\tau_g$  (табл. 2) используем для вычисления эквивалентной частоты. Подставив значения  $\tau_g$  в формулу (31), найдем эквивалентную частоту натриево-силикатных стекол (табл. 2):

$$\nu_{equiv} \approx 10^{-3}-10^{-4} \text{ Гц}.$$

Этот результат означает, что только при низких частотах, порядка  $10^{-3}$  Гц, величина  $T_g$  совпадает с  $T_g$  — происходят одновременно структурное и динамическое стеклования, т. е. замораживаются одновременно топологический (структурный) и вязкий компоненты деформации.

## 8. ОБ УРАВНЕНИИ БАРТЕНЕВА ДЛЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ

Известно [3, 12], что основные закономерности процесса стеклования в качественном отношении оказываются одинаковыми для всех аморфных веществ независимо от их природы: для аморфных органических полимеров, неорганических стекол, металлических аморфных сплавов, водных растворов, халькогенидов и т. д. Так, зависимость температуры стеклования  $T_g$  от скорости охлаждения стеклообразующих расплавов  $q$  описывается одним и тем же уравнением Бартенева [4] (рис. 4)

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - a_2 \lg q, \quad (32)$$

где отношение эмпирических параметров практически постоянно для различных аморфных веществ, в том числе для органических аморфных полимеров и силикатных стекол (рис. 5; табл. 3) [10, 29]:

$$\frac{a_2}{a_1} \approx \text{const} \approx 0.027-0.035. \quad (33)$$

Обращает внимание совпадение значений  $a_2/a_1$  и  $f_g$  в равенствах (28) и (33). Как будет видно ниже, это неслучайно.

Легко убедиться, что уравнение Бартенева (32) выводится из равенства (1) и формулы времени релаксации (8) при  $T = T_g$ :

$$\tau_g = \tau_0 \exp\left(\frac{U_g}{kT_g}\right).$$

При этом параметры  $a_1$  и  $a_2$  получают следующую трактовку:

$$a_1 = a_2 \ln \frac{C}{\tau_0}, \quad (34)$$

$$a_2 = \frac{k}{U_g}, \quad (35)$$

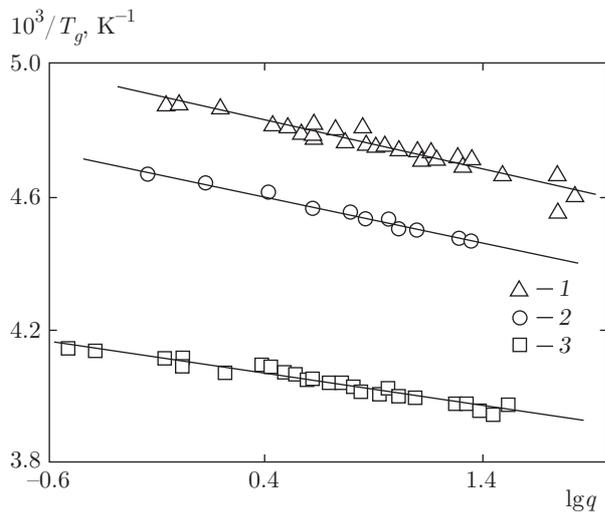
где  $k$  — постоянная Больцмана,  $U_g = U(T_g)$  — энергия активации процесса стеклования при  $T = T_g$ , равная энергии активации вязкого течения при  $T_g$ .

**Таблица 3.** Параметры уравнения Бартенева (32) и доля флуктуационного объема  $f_g$  при температуре стеклования [10, 12, 29]

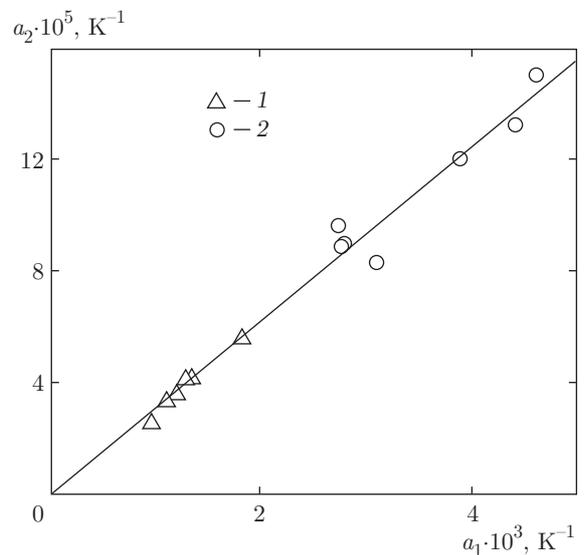
Стекло	$T_g$ , К	$a_1 \cdot 10^3$ , $K^{-1}$	$a_2 \cdot 10^5$ , $K^{-1}$	$\frac{a_2}{a_1}$	$\frac{a_1}{a_2} + 2.9$	$f_g$ , уравнение (37)
Канифоль	313	3.098	8.3	0.027	40	0.025
ПС	345	2.78	9.0	0.032	34	0.029
ПММА	349	2.75	8.9	0.032	34	0.029
Каучук СКС-30	208	4.62	15.0	0.032	34	0.029
Каучук СКН-18	218	4.41	13.2	0.030	36	0.028
Каучук СКН-40	246	3.90	12.0	0.031	35	0.028
Эбонит	349	2.72	9.6	0.035	31	0.032
Борный ангидрид	534	1.81	5.6	0.031	35	0.028
Силикатное стекло* (мас. %)						
№ 1	714	1.34	4.28	0.032	34	0.029
№ 2	744	1.29	4.24	0.033	33	0.030
№ 3	809	1.19	3.60	0.030	36	0.028
№ 4	885	1.086	3.33	0.031	35	0.028
№ 5	1025	0.94	2.67	0.028	39	0.026

\* Силикатные стекла: № 1: SiO<sub>2</sub> — 55.3, Na<sub>2</sub>O — 3.8, K<sub>2</sub>O — 9.2, PbO — 30, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1.7; № 2: SiO<sub>2</sub> — 38.1, Na<sub>2</sub>O — 1.3, K<sub>2</sub>O — 2.5, PbO — 52, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 3.4, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1.8, CaO — 0.5, MgO — 0.4; № 3: SiO<sub>2</sub> — 70.9, Na<sub>2</sub>O — 16.1, K<sub>2</sub>O — 0.6, CaO — 8.1, MgO — 2.9, другие оксиды — 1.4; № 4: SiO<sub>2</sub> — 56, Na<sub>2</sub>O — 10.1, CaO — 17, MgO — 4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 11, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2; № 5: SiO<sub>2</sub> — 57.6, CaO — 7.4, MgO — 8, K<sub>2</sub>O — 2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 25.

Примечание. ПС — полистирол, ПММА — полиметилметакрилат.



**Рис. 4.** Зависимости обратной величины температуры стеклования  $1/T_g$  от логарифма скорости охлаждения  $\lg q$  [29]. Каучуки СКС-30 (1), СКН-18 (2) и СКН-40 (3)



**Рис. 5.** Линейная корреляция между параметрами уравнения Бартенева  $a_1$  и  $a_2$ . 1 — неорганические силикатные стекла, 2 — аморфные органические полимеры

Принимая во внимание выражение (35), соотношение Бартенева (32) представим в виде

$$\frac{U_g}{kT_g} = \frac{a_1}{a_2} - \ln q. \quad (36)$$

Если сравнить выражение для вязкости [13]

$$\eta_g = \eta_0 \exp\left(\frac{1}{f_g}\right)$$

и известное уравнение Эйринга (см. [12])

$$\eta_g = \eta_0 \exp\left(\frac{U_g}{kT_g}\right),$$

записанные при  $T = T_g$ , то прослеживается связь между энергией активации вязкого течения  $U(T_g)$  и долей флуктуационного объема  $f_g$ :

$$\frac{U_g}{kT_g} \approx \frac{1}{f_g}.$$

Тогда соотношение (36) принимает вид

$$\frac{1}{f_g} = \frac{a_1}{a_2} - \ln q. \quad (37)$$

Таким образом, оказывается, что доля флуктуационного объема  $f_g$ , замороженная при температуре стеклования, зависит от скорости охлаждения расплава, что вполне естественно. При заданной скорости охлаждения  $q = \text{const}$  величина  $f_g$  постоянна.

Подставив в формулу (37) стандартное значение  $q$  из равенства (4) и величины  $a_1$  и  $a_2$  из табл. 3, приходим к заключению о том, что доля флуктуационного объема  $f_g$ , вычисленная из данных о зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения (табл. 3),

$$f_g = \left(\frac{a_1}{a_2} + 2.9\right)^{-1} \approx \text{const} \approx 0.025\text{--}0.030, \quad (38)$$

согласуется с результатами расчета  $f_g$  по вязкости в области стеклования (28) (табл. 1). Значение  $f_g$  в равенствах (28) и (38) относится к стандартной скорости охлаждения. Видно, что постоянная уравнения ВЛФ  $C_1 = 1/f_g$  тесно связана с отношением параметров уравнения Бартенева ( $a_2/a_1$ ). Как правило, в равенстве (37)  $a_1/a_2 \gg \ln q$ , поэтому  $C_1$  и  $a_1/a_2$  практически совпадают.

При стекловании расплавов аморфных металлических сплавов используется существенно более высокая скорость охлаждения, чем у аморфных органических полимеров и неорганических стекол. Тем

не менее, они подчиняются общим закономерностям перехода жидкость–стекло (см. значение  $f_g$  в табл. 1). Недавно с помощью метода молекулярной динамики было показано [30], что обратная величина температуры стеклования расплава алюминия  $1/T_g$  линейно зависит от логарифма скорости охлаждения  $\lg q$  в полном соответствии с уравнением Бартенева (32). Скорость охлаждения расплава алюминия менялась в достаточно широком диапазоне от  $3 \cdot 10^{10}$  К/с до  $4 \cdot 10^{13}$  К/с.

Оправданность уравнения Бартенева (32) достаточно убедительно была подтверждена Ритландом [31]. В связи с этим данное соотношение иногда называют уравнением Бартенева – Ритланда [1].

Вместе с тем возникает вопрос, почему зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения (32), которая выводится без учета температурной зависимости энергии активации процесса стеклования  $U = U(T)$ , оказывается вполне правильной.

С целью выяснения указанного вопроса рассмотрим вывод уравнения Бартенева (32) с учетом температурной зависимости энергии активации  $U(T)$ .

## 9. ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ БАРТЕНЕВА

Энергию активации перехода молекулы (кинетической единицы) стеклообразующей жидкости из одного равновесного положения в другое в широком интервале температур можно представить в виде следующего соотношения [32–34]:

$$U = U_\infty + bkT \left[ \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right) - 1 \right], \quad (39)$$

где  $U_\infty$  – высокотемпературный предел энергии активации,  $\Delta\varepsilon_e$  – энергия делокализации атома, т. е. его флуктуационного смещения из равновесного положения,  $b$  – коэффициент порядка единицы (далее будем полагать  $b \approx 1$  [32]).

При низких температурах, в области стеклования, в этом выражении можно пренебречь единицей в квадратных скобках и первым слагаемым  $U_\infty$  в сравнении с экспоненциально зависимым вторым слагаемым, что значительно упрощает зависимость (39):

$$U \approx kT \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT}\right). \quad (40)$$

Принимая во внимание данное равенство, уравнение времени релаксации (8) при температуре стеклования  $T = T_g$  можно переписать в виде «двойной экспоненты»:

$$\tau_g = \tau_0 \exp \left[ \exp \left( \frac{\Delta \varepsilon_e}{kT_g} \right) \right]. \quad (41)$$

Такого рода зависимость — «двойная экспонента» — для молекулярно-кинетических процессов в стеклообразующих жидкостях в области стеклования предлагалась Шишкиным [35], Бредбери [36] и другими авторами [37, 38] в виде эмпирических и полуэмпирических соотношений.

Подставив в основное уравнение (1) время релаксации  $\tau_g$  из формулы (41), после некоторых преобразований получаем обобщенное уравнение Бартенева:

$$\frac{1}{T_g} = a_1 + b_1 \ln \left( 1 - \frac{\ln q}{b_2} \right), \quad (42)$$

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

Таким образом, зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения  $T_g(q)$  является слабой, поскольку  $q$  входит в полученное выражение (42) под двойным логарифмом.

Полагая  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  с и  $C \approx 10$  К при стандартной скорости охлаждения, можно оценить  $b_2 = \ln(C/\tau_0) \approx 30$ . При сравнительно небольших скоростях охлаждения  $\ln q \ll b_2$  можно логарифм в правой части (42) разложить в ряд и ограничиться его первым членом:

$$\ln \left( 1 - \frac{\ln q}{b_2} \right) \approx -\frac{\ln q}{b_2} - \dots \quad (43)$$

Тогда равенство (42) переходит в уравнение Бартенева (32):

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - \frac{b_1}{b_2} \ln q, \quad (44)$$

где  $b_1/b_2 = a_2$ . Следовательно, уравнение Бартенева (32) справедливо при не очень больших скоростях:  $\ln q \ll 30$ . В самом деле, с ростом скорости охлаждения для ряда стекол, например, свинцово-силикатных, наблюдается отклонение от зависимости (32) (рис. 6) [10]. Заметим, что параметр  $C$  в основном уравнении стеклования, хотя и слабо, но зависит от скорости охлаждения  $q$  через  $T_g(q)$ . Однако  $T_g$  зависит от  $q$  логарифмически и, кроме того,  $C$  входит в логарифм. Поэтому параметр  $C$  можно считать практически константой, что подтверждается оправданностью уравнения Бартенева–Ритланда при умеренных скоростях охлаждения.

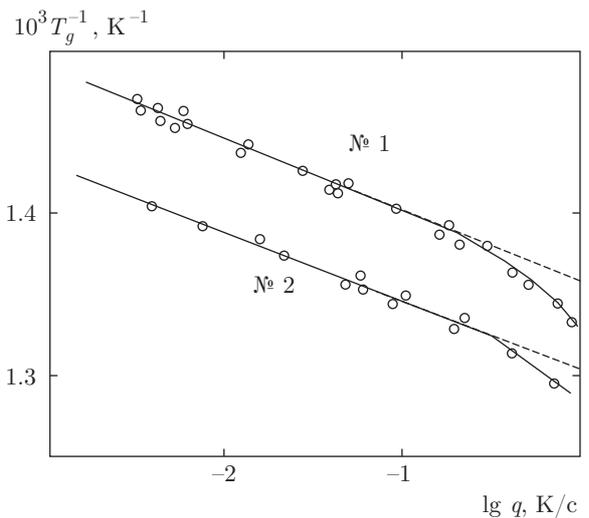


Рис. 6. Зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава свинцово-силикатных стекол № 1 и № 2 в координатах  $1/T_g - \lg q$  по данным Бартенева и Лукьянова [10]

### 10. КИНЕТИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ СТЕКЛОВАНИЯ

В серии работ Гуцова, Шмельцера и др. [1, 39–41] сформулирован следующий критерий стеклования:

$$\left( \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g} = C_3, \quad C_3 \approx 1. \quad (45)$$

С этой точки зрения условие стеклования жидкости сводится к равенству времени структурной релаксации  $\tau$  и характерного времени  $\tau_T$  изменения температуры:  $\tau \approx \tau_T$ , где  $\tau_T$  определяется следующим образом:

$$\tau_T = \frac{T}{|q|}, \quad \tau_T = - \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right)^{-1}. \quad (46)$$

Как отмечает Немилев [7] при критическом анализе данного критерия, у оксидных (например, силикатных) стекол при  $T = T_g$  произведение  $q\tau_g$ , согласно (45), должно соответствовать величине  $T_g \approx 800$  К:

$$q\tau_g \approx T_g \approx 800 \text{ К}, \quad (47)$$

что противоречит условиям стеклования классических релаксационных теорий [5–7]. Типичные значения произведения  $q\tau_g$  составляют около  $q\tau_g \approx (5–10)$  К.

С привлечением результатов проведенного выше исследования рассмотрим один из вариантов уточнения критерия стеклования (45).

Если разделим обе части уравнения Немилова (2) на температуру стеклования  $T_g$ , придем к соотношению

$$\frac{q\tau_g}{T_g} = C^*, \quad (48)$$

где величина  $C^*$  оказывается фактически универсальной постоянной (см. уравнения (27) и (29)),

$$C^* = \frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 0.007. \quad (49)$$

Следуя авторам работ [1, 39–41], введем характеристическое время изменения температуры  $\tau^*$  вблизи  $T_g$ :

$$\tau^* = \frac{T_g}{|q|}, \quad \tau^* = T_g \frac{dt}{dT}.$$

В соответствии с равенством (48) время  $\tau^*$  при стекловании удовлетворяет условию

$$\frac{T_g}{\tau^*} = C^*. \quad (50)$$

Это соотношение можно рассматривать как уточненный вариант кинетического критерия стеклования (45) и записать его в обобщенном виде:

$$\left( \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \right) \tau \Big|_{T=T_g} = C^*, \quad C^* \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (51)$$

Предлагаемое условие стеклования (51) не противоречит классическим релаксационным теориям [5–7]. Для произведения  $q\tau_g$  применительно к оксидным стеклам ( $T_g \approx 800$  К) оно дает следующее значение:

$$q\tau_g = C^* T_g \approx (5–6) \text{ К},$$

которое находится в согласии с типичными данными для  $q\tau_g$  (уравнение (6)).

## 11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчета температурного интервала  $\delta T_g$ , в пределах которого замораживается структура стеклюющихся жидкостей, по данным о параметрах уравнения ВЛФ и по модели делокализованных атомов для неорганических оксидных стекол находятся в удовлетворительном согласии со значением произведения  $q\tau_g \approx (5–10)$  К, т. е. левой части уравнения стеклования  $q\tau_g = \delta T_g$ . Основной причиной повышенных значений  $\delta T_g \approx 20–24$  К, следующих из используемых в настоящее время способов расчета  $\delta T_g$  по Бартеневу и Немилу, является допущение постоянства энергии активации процесса стеклования

при выводе расчетных формул. Аналогичное утверждение справедливо и для органических стекол, у которых  $\delta T_g$  имеет низкие значения,  $\delta T_g \approx (1–3)$  К, согласующиеся с произведением  $q\tau_g$  для этих систем.

Рассмотрена интерпретация уравнения стеклования (2) в рамках модели делокализованных атомов и релаксационной теории стеклования.

В настоящей работе так же, как и у других авторов, использованы экспериментальные данные, относящиеся к стандартной скорости охлаждения расплава  $q = 0.05$  К/с; это обусловлено тем, что в настоящее время имеются данные в основном для стандартной скорости охлаждения, а для других скоростей  $q$  данных мало.

Приводятся аргументы в пользу утверждения, что подавляющее большинство имеющихся данных о температуре стеклования относятся к стандартной скорости охлаждения. Предполагается также, что закономерности, наблюдаемые при размягчении стекла в процессе его нагрева и при стекловании стеклообразующего расплава при охлаждении, в первом приближении одинаковы.

Рассмотрен вывод уравнения Бартенева (32) с учетом температурной зависимости энергии активации процесса стеклования. Показано, что данное уравнение справедливо при сравнительно небольших скоростях охлаждения.

Предложен уточненный вариант кинетического критерия стеклования. Показано, что уравнение ВЛФ можно модифицировать так, чтобы в нем фигурировали две безразмерные универсальные постоянные. Для натриево-силикатных стекол проведен расчет частоты  $\nu_{equiv}$ , эквивалентной стандартной скорости охлаждения расплава. Только при низких частотах механического воздействия, порядка  $10^{-3}$  Гц, температура динамического стеклования  $T_\nu$  совпадает с температурой структурного стеклования  $T_g$  — происходит одновременно структурное и динамическое стеклования (замораживаются одновременно топологический (структурный) и вязкий компоненты деформации). Доля флуктуационного объема  $f_g$ , вычисленная из данных о зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава, совпадает с результатами расчета  $f_g$  по данным о вязкости в области стеклования. Установлена взаимосвязь параметров уравнения ВЛФ и уравнения Бартенева (32).

Развито представление о том, что за вязкое течение стеклообразующих жидкостей ответственны возбужденные делокализованные атомы, концентрация которых уменьшается при охлаждении

и в области стеклования достигает ничтожно малого значения (около 3%), что равносильно замораживанию. При температуре стеклования замораживается процесс делокализации атома (его переход из основного состояния в возбужденное).

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Тропин, Ю. В. П. Шмельцер, В. Л. Аксенов, УФН **186**, 47 (2016).
2. M. I. Klinger, *Glassy Disordered Systems, Glass Formation and Universal Anomalous Low-Energy Properties*, ICP (2013).
3. M. I. Ojovan, *Adv. Condens. Matter Phys.*, Article ID817829 (2008).
4. Г. М. Бартнев, ДАН СССР **76**, 227 (1951).
5. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ **26**, 2204 (1956).
6. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭТФ **7**, 438 (1937).
7. S. V. Nemilov, *Glass Physics and Chemistry* **39**, 609 (2013).
8. Г. М. Бартнев, А. Г. Бартенева, *Релаксационные свойства полимеров*, Химия, Москва (1992).
9. Г. М. Бартнев, Д. С. Сандитов, *Релаксационные процессы в стеклообразных системах*, Наука, Новосибирск (1986).
10. Г. М. Бартнев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии **29**, 2586 (1955).
11. Г. М. Бартнев, *Строение и механические свойства неорганических стекол*, Стройиздат, Москва (1966).
12. Д. С. Сандитов, Г. М. Бартнев, *Физические свойства неупорядоченных структур*, Наука, Новосибирск (1982).
13. Д. С. Сандитов, ЖЭТФ **142**, 123 (2012).
14. Я. И. Френкель, *Введение в теорию металлов*, ОГИЗ, Ленинград–Москва (1948).
15. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955).
16. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, J. Wiley & Sons, New York (1970).
17. Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, Б. Д. Сандитов, *Физ. и хим. стекла* **26**, 84 (2000).
18. В. А. Дуров, М. И. Шахпаронов, *Ж. физ. химии* **53**, 2456 (1979).
19. Д. С. Сандитов, Д. Б. Доржиев, Ж. П. Балданов, *Ж. физ. химии* **47**, 2990 (1973).
20. В. А. Bestul, *Glastechn. Ber.* **32**, 59 (1959).
21. MDL® SciGlass-7.8, Institute of Theoretical Chemistry, M. A. (2012).
22. Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, Б. Д. Сандитов, *Физ. и хим. стекла* **39**, 553 (2013).
23. Д. С. Сандитов, М. В. Дармаев, Б. Д. Сандитов, *ФТТ* **57**, 1629 (2015).
24. F. Simon, *Zs. Anorg. Allg. Chem.* **203**, 219 (1931).
25. V. N. Novikov and A. P. Sokolov, *Nature* **431**, 961 (2004).
26. С. В. Немилов, *Ж. физ. химии* **42**, 1391 (1968).
27. Д. С. Сандитов, А. А. Машанов, Б. Д. Сандитов, В. В. Мантатов, *Физ. и хим. стекла* **34**, 512 (2008).
28. С. А. Angell, *J. Phys. Chem. Sol.* **49**, 836 (1988).
29. Г. М. Бартнев, Ю. А. Горбаткина, *Высокомолек. соединения* **29**, 769 (1959).
30. Л. Н. Колотова, Г. Э. Норман, В. В. Писарев, *Ж. физ. химии* **89**, 796 (2015).
31. H. N. Ritland, *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 370 (1954).
32. D. S. Sanditov and S. B. Munkueva, *Glass Physics and Chemistry* **42**, 135 (2016).
33. D. S. Sanditov, *J. Non-Cryst. Sol.* **400**, 12 (2014).
34. Д. С. Сандитов, ДАН **451**, 650 (2013).
35. Н. И. Шишкин, ЖТФ **26**, 1461 (1956).
36. D. Bredbury, M. Mark, and R. V. Kleinschmidt, *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.* **73**, 667 (1951).
37. S. C. Waterton, *J. Soc. Glass Technol.* **16**, 244 (1932).
38. Б. А. Поспелов, *Ж. физ. химии* **29**, 70 (1955).
39. J. W. P. Shmelzer and T. V. Tropin, *J. Non-Cryst. Sol.* **407**, 170 (2015).
40. J. W. P. Shmelzer, *J. Chem. Phys.* **136**, 074512 (2012).
41. I. S. Gutzow and J. W. P. Shmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, Springer, Berlin (2013).