

11,14,19

Скорость охлаждения расплавов и температура стеклования

© Д.С. Сандитов^{1,2}, А.А. Машанов¹, М.В. Дармаев¹

¹ Бурятский государственный университет,
Улан-Удэ, Россия

² Институт физического материаловедения СО РАН,
Улан-Удэ, Россия

E-mail: Sanditov@bsu.ru

(Поступила в Редакцию 13 мая 2016 г.)

Рассмотрено сравнение полученного недавно уравнения для зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава с экспериментальными данными. Обсуждается кинетический критерий стеклования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № 1932).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44059.183

Природа стеклования жидкости остается одной из актуальных нерешенных задач физики стеклообразного состояния [1]. В отличие от фазовых переходов для процесса перехода жидкости в стекло характерна зависимость температуры стеклования T_g от скорости охлаждения расплава $q = dT/dt$. Для этой зависимости недавно предложено новое уравнение [2]

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

где $b_1 = k/\Delta\epsilon_e$, $b_2 = \ln(C/\tau_0)$, $a_1 = b_1 \ln b_2$; k — постоянная Больцмана, $\Delta\epsilon_e$ — энергия делокализации атома — его смещения из равновесного положения [3], τ_0 — период колебаний атома в положении равновесия, C — эмпирический параметр в критерии стеклования Бартенева [4,5]

$$q\tau_g = C, \quad (2)$$

τ_g — время структурной релаксации τ при температуре стеклования.

Было показано, что при условии

$$\ln q \ll b_2, \quad (3)$$

и при $a_2 = b_1/b_2$ равенство (1) переходит в известное эмпирическое уравнение Бартенева [4,5]

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - a_2 \ln q. \quad (4)$$

Соответствие уравнения (1) экспериментальным данным не было проверено [2].

Данная работа посвящена сравнению соотношения (1) с экспериментальными данными.

Оценим порядок величины b_2 . Параметр C в равенстве (2) у стеклообразных систем одного класса можно принять за константу $C \approx \text{const}$ [4,5] — за коэффициент пропорциональности между q и $1/\tau_g$: чем больше скорость охлаждения q , тем меньше время релаксации

структуры τ_g . Полагая $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с и $C \approx 10$ К [6,7], приходим к приближенной оценке параметра b_2

$$b_2 = \ln(C/\tau_0) \approx 30. \quad (5)$$

Здесь выражение под логарифмом (C/τ_0) имеет размерность (K/s) — градус Кельвина, деленный на секунду. Такую же размерность имеет скорость охлаждения под логарифмом $\ln(q, \text{K/s})$. Отношение $\ln q/b_2$ в равенстве (1) является безразмерной величиной.

Для проверки уравнения (1) теперь можем построить графики в координатах

$$\frac{1}{T_g} - \ln\left(1 - \frac{\ln q}{30}\right).$$

Как видно из рис. 1 и 2, экспериментальные данные [8,9] в указанных координатах ложатся на прямые, что подтверждает оправданность этого соотношения.

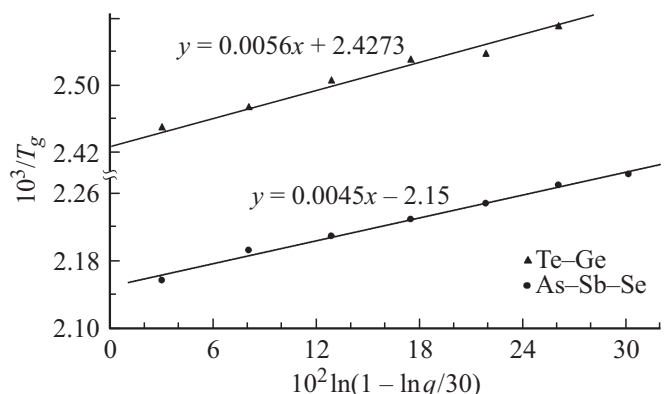


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения для стекол As-Sb-Se и Te-Ge в координатах уравнения (1): $1/T_g - \ln[1 - (\ln q/30)]$. Содержание As/Sb/Se, mol.%: 32.91/7.64/59.45 и Te/Ge, mol.%: 90.87/9.13. Параметры уравнения (1) для стекла As-Sb-Se: $a_1 = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $b_1 = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для стекла Te-Ge: $a_1 = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $b_1 = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Используются данные [8].

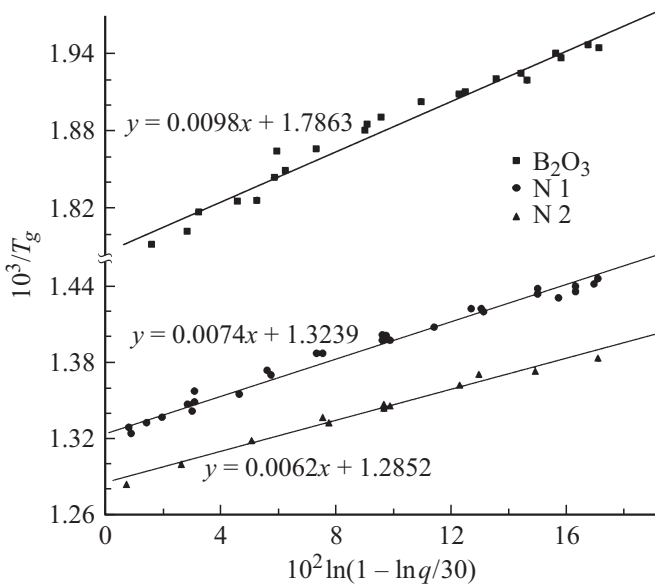


Рис. 2. Зависимость $T_g = T_g(q)$ для свинцовосиликатных стекол N 1 и 2 и борного ангидрида B_2O_3 в координатах $1/T_g - \ln(1 - \ln q/30)$. Используются данные [5,9]. Содержание PbO : № 1 — 30 mol.%, № 2 — 52 mol.%. Параметры уравнения (1) для стекла № 1: $a_1 = 1.3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $b_1 = 7.4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; 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 : $a_1 = 1.7 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $b_1 = 9.8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

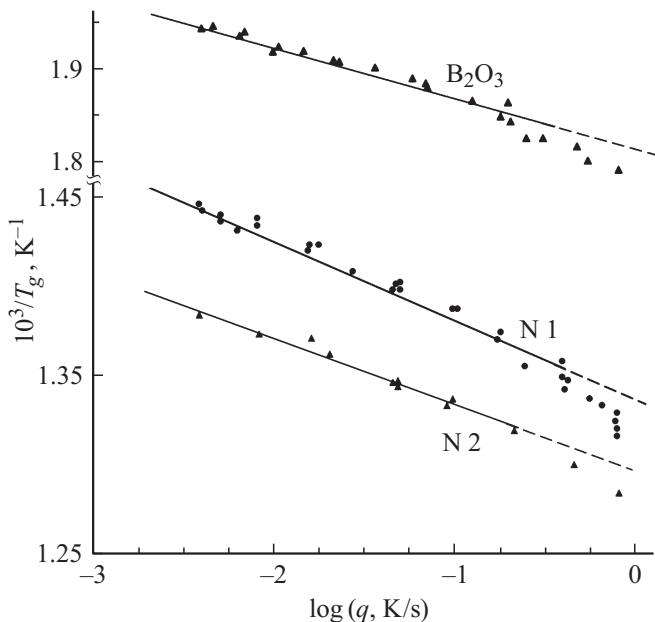


Рис. 3. Зависимость $1/T_g$ от $\log q$ для стеклообразного борного ангидрида B_2O_3 и для свинцовосиликатных стекол N 1 и 2 [5,9].

Из условия (3) и оценки (5) следует, что уравнение Бартенева (4) справедливо при не очень больших скоростях охлаждения: $\ln q \ll 30$. В самом деле при сравнительно высоких значениях q для ряда стекол,

например у стеклообразного борного ангидрида B_2O_3 и свинцовосиликатных стекол, наблюдается отклонение от прямой в координатах $1/T_g - \log q$ (рис. 3) [2]. Важно отметить, что у указанных стекол нет отклонений от прямых в координатах, соответствующих новому уравнению (1) (рис. 2).

Таким образом, это соотношение (1) находится в удовлетворительном согласии с опытными данными в более широком диапазоне скоростей охлаждения, чем уравнение Бартенева (4).

Остановимся на обсуждении критерия стеклования (2).

В серии работ Шмельцера и соавторов [1,10] сформулирован несколько иной подход к кинетическому критерию стеклования

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g} = C_0, \quad C_0 \approx 1. \quad (6)$$

При рассмотрении данного соотношения Немилов [11] обратил внимание на то обстоятельство, что у оксидных (например, силикатных) стекол, согласно равенству (6), произведение $q\tau_g$ при $T = T_g$ должно соответствовать величине: $q\tau_g \approx T_g \approx 700-800 K$, что противоречит классическим релаксационным теориям стеклования [12,13] и типичным значениям произведения $q\tau_g \approx (5-20)$ [5,7,9,11].

Если разделим обе части равенства Бартенева (2) на температуру стеклования T_g , то в соответствии с полученным ранее результатом [6] придем к соотношению, которое можно рассматривать как обобщенный критерий стеклования Бартенева

$$\frac{q}{T_g} \tau_g = C^*. \quad (7)$$

Здесь величина C^* является фактически универсальной постоянной [6]

$$C^* = \frac{C}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 0.007, \quad (8)$$

$f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ — доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования. Флуктуационный объем аморфного вещества ΔV_e обусловлен тепловыми смещениями атомов из положений равновесия

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

где N_e — число делокализованных атомов, Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома — его смещения из равновесного положения. Величина f_g слабо зависит от природы стекол. У подавляющего большинства стеклообразных систем она универсальна: $f_g \approx \text{const} \approx 0.025$ [3,6]. При температуре стеклования замораживается процесс делокализации атома.

По аналогии с выражением (6) критерий стеклования (7) можно записать в обобщенном виде

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau \right) \Big|_{T=T_g} = C^*, \quad C^* \approx 7 \cdot 10^{-3}. \quad (9)$$

Предлагаемое условие перехода жидкость–стекло (9) в отличие от (6) не противоречит классическим релаксационным теориям [12,13]. Для произведения $q\tau_g$ применительно к оксидным стеклам ($T_g \approx 700\text{--}800\text{ К}$) оно дает следующий порядок величины

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

что находится в согласии с типичными „стандартными“ данными для $q\tau_g$ [7].

Таким образом, известное уравнение Бартенева (4) справедливо при не очень больших скоростях охлаждения стеклообразующих расплавов: $\ln q \ll 30$. Обобщенное уравнение (1) описывает зависимость $T_g = T_g(q)$ в достаточно широком диапазоне скорости охлаждения. Предлагаемое условие перехода жидкость–стекло [соотношение (7)] можно рассматривать как модификацию кинетического критерия стеклования Шмельцера и других (6), а также как обобщение условия перехода жидкости в стекло по Бартеневу (2).

Список литературы

- [1] Т.В. Тропин, Ю.В.П. Шмельцер, В.Л. Аксёнов. УФН **186**, 47 (2016).
- [2] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, М.В. Дармаев. ФТТ **58**, 2005 (2016).
- [3] Д.С. Сандитов. ЖЭТФ **142**, 123 (2012).
- [4] Г.М. Бартенев. ДАН СССР **76**, 2, 227 (1951).
- [5] Г.М. Бартенев. Строение и механические свойства неорганических стекол. Стройиздат, М. (1966). 216 с.
- [6] Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев, Б.Д. Сандитов. ФТТ **57**, 1629 (2015).
- [7] Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев, Б.Д. Сандитов. ФТТ **58**, 372 (2016).
- [8] MDL ® SciGlass — 7.8 Institute of Theoretical Chemistry, Shrewbury, MA, (2012). www.sciglass.info
- [9] Г.М. Бартенев, И.А. Лукьянов. ЖФХ **29**, 1486 (1955).
- [10] T.V. Tropin, J.W.P. Schmelzer, I. Gutzov, C.J. Schick. Chem. Phys. **136**, 124 502 (2012).
- [11] С.В. Немилов. Физ. и хим. стекла **39**, 6, 857 (2013).
- [12] М.В. Волькенштейн, О.Б. Птицын. ЖТФ **26**, 2204 (1956).
- [13] F. Simon. Zs. Anorg. Allg. Chem. **203**, 219 (1931).