

Релаксационные аспекты перехода жидкость – стекло

Д.С. Сандитов, М.И. Ожован

Представлены релаксационные теории стеклования и вязкого течения стеклообразующих расплавов. Основное внимание уделено современным представлениям уравнения стеклования $q\tau_g = \delta T_g$, которое определяет появление стеклообразного состояния в процессе охлаждения. Здесь $q = dT/dt$ — скорость изменения температуры при охлаждении расплава, τ_g — время релаксации при температуре стеклования T_g . Рассмотрены различные способы расчёта характерной полосы температуры δT_g в случае перехода от жидкости к стеклу. Дается вывод обобщённого уравнения для зависимости T_g от скорости охлаждения расплава. В рамках модели делокализованных атомов обсуждается модифицированный кинетический критерий стеклования. Приводится вывод обобщённого уравнения вязкости стеклообразующих жидкостей.

Ключевые слова: стеклование, аморфные полимеры, неорганические стёкла, металлические аморфные сплавы, уравнение стеклования, вязкость, критерий стеклования, релаксационные теории

PACS numbers: 61.43.Gt, 64.70.Q–, 81.05.kf

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038319>

Содержание

1. Введение (113).
2. Подход Бартенева (114).
 - 2.1. Эмпирическое уравнение стеклования. 2.2. Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения расплава.
3. Теория Мандельштама – Леонтовича (116).
4. Релаксационная теория Волькенштейна – Птицына (117).
5. Теория перколяции конфигураонов (118).
6. Уравнение стеклования. Значение произведения скорости охлаждения на время структурной релаксации $q\tau_g$ (119).
7. Оценка полосы температур стеклования δT_g (119).
 - 7.1. Методика расчёта по Бартеневу. 7.2. Расчёт δT_g с помощью уравнения Вильямса – Ландела – Ферри. 7.3. Методика расчёта по Немилу. 7.4. Расчёт по формуле Волькенштейна – Птицына без эмпирического множителя.
8. Фрагильность и температурный интервал стеклования δT_g (122).
9. Уравнение стеклования в модели делокализованных атомов (122).
10. Кинетический критерий стеклования (124).
11. Оценка доли флуктуационного объёма f_g (124).
12. Обобщённое уравнение Бартенева – Ритланда (125).
13. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов (126).
 - 13.1. Эмпирические уравнения вязкости стеклообразующих жидкостей. 13.2. Вывод уравнения вязкости. 13.3. Сравнение с экспериментом.

14. Механизм вязкого течения и стеклование жидкостей (129).

14.1. О роли делокализации атома в процессах текучести и стеклования. 14.2. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения.

15. Заключение (131).

Список литературы (132).

1. Введение

Природа стеклования жидкости остаётся одной из актуальных нерешённых проблем физики конденсированного состояния. С одной стороны, переход аморфного вещества из жидкого состояния в твёрдое стеклообразное носит ярко выраженный релаксационный, кинетический характер [1–7]. С другой стороны, стеклование жидкости по ряду фундаментальных признаков похоже на фазовый переход второго рода (см., например, [8–12]). Дискуссия по данной проблеме продолжается начиная с первой половины XX в. После некоторого затишья она заметно усиливается, особенно во втором десятилетии XXI в. [13–16].

Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) определяет стеклование (glass transition) как фазовый переход второго рода [17]. Предложены молекулярные модели, рассматривающие микроскопические механизмы замедления релаксации структуры при температурах, близких к температуре стеклования T_g , и описывающие переходы жидкость – жидкость и жидкость – стекло как фазовые превращения [18–26]. Например, Турни рассматривает переход при T_g с привлечением изменения свободной энергии Гиббса переохлаждённой жидкости, которое служит движущей силой перехода жидкость – стекло. Классическое изменение свободной энергии Гиббса при кристаллизации было дополнено изменением энтальпии, что позволило Турни описывать как переходы жидкость – жидкость, так и стеклование. Как модель Турни [18–21, 23], так и модели,

Д.С. Сандитов. Бурятский государственный университет, ул. Смолина 24а, 670000 Улан-Удэ, Российская Федерация; Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой 6, 670047 Улан-Удэ, Российская Федерация
E-mail: Sanditov@bsu.ru

М.И. Ожован. Imperial College London, SW7 2AZ, United Kingdom; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, 119991 Москва, Российская Федерация
E-mail: m.ojovan@imperial.ac.uk

Статья поступила 17 января 2018 г.,
после доработки 27 марта 2018 г.

основанные на теории перколяции [22, 24–26], вполне успешно описывают скачки теплоёмкости и коэффициента теплового расширения при T_g . Результаты экспериментов [29–31] указали на термодинамическую (хотя и кинетически контролируруемую) природу стеклования. В серии работ [22, 24, 25, 27, 32–34] предполагается, что стеклование можно отнести к классу критических явлений, обобщённо называемых топологическими фазовыми переходами. Тем не менее в многочисленных теоретических и экспериментальных исследованиях [1–7, 35–48] переход жидкость–стекло рассматривается как чисто релаксационный, кинетический, процесс.

В отличие от кристалла и жидкости, стеклообразное твёрдое тело находится в неравновесном состоянии, которое оказывается достаточно устойчивым, поскольку его переход в равновесное состояние ограничен потенциальным барьером. В качестве примера можно указать ископаемые смолы (например, янтарь), сохранившие аморфное строение в течение нескольких десятков миллионов лет. При внешнем воздействии в стёклах, в частности при их отжиге, наблюдается хотя и очень медленное, но непрерывное увеличение их плотности — релаксация объёма, которая отражает стремление системы к равновесному состоянию.

Настоящий обзор посвящён обсуждению современных аспектов релаксационной природы стеклования и вязкого течения стеклообразующих жидкостей. Приведены новые результаты, полученные с привлечением модели делокализованных атомов. Рассмотрено дальнейшее развитие этой модели.

2. Подход Бартенева

2.1. Эмпирическое уравнение стеклования

В области стеклования молекулярные перегруппировки становятся настолько медленными (время структурной релаксации оказывается настолько большим), что изменение структуры не успевает следовать за изменением внешних параметров (в данном случае температуры). Поэтому, естественно, температура стеклования T_g зависит от скорости охлаждения стеклообразующего расплава $q = dT/dt$. Чем меньше скорость охлаждения, тем при более низкой температуре стеклется жидкость.

Из этих и других экспериментальных данных следует, что стеклование представляет собой релаксационный процесс и подчиняется кинетическим закономерностям. Эволюция стеклообразующей системы зависит как от скорости изменения внешних параметров (температуры, давления), так и от времени релаксации системы к соответствующему состоянию равновесия.

Таким образом, с точки зрения релаксационного подхода в процессе стеклования жидкости решающую роль играет соотношение между временем структурной релаксации τ и скоростью охлаждения q [5–7, 35–37].

В 1951 г. Бартнев [37], исходя из общих соображений, предложил следующий кинетический критерий стеклования:

$$q\tau_g = C, \quad (2.1)$$

где τ_g — время релаксации при температуре стеклования T_g , C — эмпирический параметр с размерностью температуры. Здесь и далее под q следует понимать абсолют-

ную величину скорости изменения температуры $|q|$ при охлаждении расплава или нагревании стекла.

Соотношение (2.1), которое иногда называют основным уравнением стеклования [38–40], успешно используется в релаксационной спектроскопии полимеров и стёкол [39, 40] как условие реализации структурного релаксационного перехода при $T = T_g$ аналогично тому, как при механической релаксации применяется критерий $\omega\tau = 1$, где ω — круговая частота, при котором наблюдается максимум механических потерь. Уравнение вида (2.1) привлекается и для других релаксационных процессов, например для термостимулированной электрической деполаризации аморфных полимеров [39] ($q\tau_i = C_i$, где τ_i — время релаксации i -го процесса).

Переход жидкости в стеклообразное состояние при охлаждении (а также под действием высокого давления) называют структурным стеклованием, а переход от вязкой ньютоновской жидкости к упругому стеклообразному телу под периодическим механическим воздействием с определённой частотой ν — динамическим (иногда механическим) стеклованием [39]. Уравнение Бартенева (2.1) представляет собой условие реализации структурного стеклования, аналогичное критерию динамического стеклования при температуре T_v [39, 41]

$$2\nu\tau_g = 1. \quad (2.2)$$

Исключив из соотношений (2.1) и (2.2) время релаксации τ_g , можно получить частоту $\nu = \nu_{\text{equiv}}$, эквивалентную данной скорости охлаждения q [39],

$$\nu_{\text{equiv}} = \frac{1}{2\pi C} q. \quad (2.3)$$

При $C = q\tau_g$ это равенство переходит в более удобную известную формулу [41]:

$$\nu_{\text{equiv}} = \frac{1}{2\pi\tau_g}. \quad (2.4)$$

Время структурной релаксации τ_g при температуре стеклования неорганических стёкол по порядку величины составляет [38–40, 42]:

$$\tau_g \approx (1-2) \times 10^2 \text{ с}, \quad (2.5)$$

в частности, у натриево-силикатных стёкол [36] (см. также табл. 4 в разделе 9)

$$\tau_g = (160-240) \text{ с}, \quad (2.6)$$

откуда величина эквивалентной частоты в соответствии с равенством (2.4) для этих стёкол

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

Последний результат означает, что только при низких частотах, порядка 10^{-3} Гц, температура динамического стеклования T_v совпадает с температурой структурного стеклования T_g — одновременно происходят структурное и динамическое стеклования: замораживаются одновременно структурный (топологический) и вязкий компоненты деформации [39].

2.2. Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения расплава

Проблема зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава является важнейшей

Таблица 1. Параметры уравнения Бартенева–Ритланда* (2.8) и доля флуктуационного объёма f_g при температуре стеклования [44, 45]

Стекло	T_g , К	$a_1 \times 10^3$, К ⁻¹	$a_2 \times 10^5$, К ⁻¹	a_2/a_1	$a_1/a_2 + 2,9$	f_g (см. уравнение (11.4))
Канифоль	313	3,098	8,3	0,027	40	0,025
Полистирол	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
Силикатные стёкла***						
№ 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

* Значения a_1 и a_2 соответствуют случаю десятичного логарифма ($\log q$) в уравнении Бартенева (2.8).
** Полиметилметакрилат.
*** Состав силикатных стёкол (масс. %). № 1: SiO₂ — 55,3, Na₂O — 3,8, K₂O — 9,2, PbO — 30, Al₂O₃ — 1,7;
№ 2: SiO₂ — 38,1, Na₂O — 1,3, K₂O — 2,5, PbO — 52, Al₂O₃ — 3,4, B₂O₃ — 1,8, CaO — 0,5, MgO — 0,4;
№ 3: SiO₂ — 70,9, Na₂O — 16,1, K₂O — 0,6, CaO — 8,1, MgO — 2,9, другие оксиды — 1,4;
№ 4: SiO₂ — 56, Na₂O — 10,1, CaO — 17, MgO — 4, Al₂O₃ — 11, B₂O₃ — 2;
№ 5: SiO₂ — 57,6, CaO — 7,4, MgO — 8, K₂O — 2, Al₂O₃ — 25.

частью теории стеклообразного состояния. Эта проблема важна и для практических приложений, например при разработке оптимального режима отжига стёкол.

Подставив в уравнение стеклования (2.1) время релаксации τ_g из известной формулы

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \quad (2.7)$$

при $T = T_g$ и $\tau = \tau_g$, Бартенев [37] получил следующую зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения:

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - a_2 \ln q, \quad (2.8)$$

$$a_1 = \frac{R}{U} \ln\left(\frac{C}{\tau_0}\right), \quad (2.9)$$

$$a_2 = \frac{R}{U}, \quad (2.10)$$

где a_1 и a_2 — эмпирические постоянные, τ_0 — период колебаний молекулы, U — энергия активации процесса стеклования, R — универсальная газовая постоянная, C — параметр уравнения стеклования (2.1). При выводе (2.8) величина U принималась постоянной, не зависящей от температуры,

$$U = \text{const.}$$

В 1954 г., тремя годами позднее, основываясь на других исходных посылах, такое же соотношение (2.8) предложил Ритланд [43]. Поэтому соотношение (2.8) часто называют уравнением Бартенева–Ритланда [1, 2].

Температура стеклования измеряется как в режиме нагревания в процессе размягчения стекла, так и в режиме охлаждения стеклообразующего расплава. При этом оказывается, что, хотя значения T_g , полученные при этих режимах, несколько различаются, зависимость температуры стеклования от скорости нагревания примерно такая же, как и зависимость T_g от скорости охлаждения. Проверку зависимости (2.8) Бартенев [37]

проводил при нагревании по кривой теплового расширения силикатного стекла, а также при охлаждении по кривой закалки того же стекла. Экспериментальные точки в обоих режимах легли на прямую в координатах $1/T_g - \lg q$, соответствующих уравнению (2.8). Линейная зависимость $1/T_g$ от $\lg q$ наблюдается для самых разных стёкол [38, 44–47], в том числе для металлических [48].

Вместе с тем для ряда стёкол обнаружено отклонение от уравнения Бартенева–Ритланда (2.8) при сравнительно высоких скоростях нагревания (охлаждения) [45].

В работах Бартенева с сотрудниками [44, 45] систематически исследована зависимость $T_g(q)$ в широком диапазоне скоростей нагревания, 0,2–50 К мин⁻¹. В этих работах изучены различные аморфные вещества: канифоль, эбонит, органические аморфные полимеры, силикатные стёкла с температурами стеклования от 208 до 1025 К (табл. 1). Подтверждена справедливость уравнения Бартенева (2.8), за редкими исключениями.

Установлено [38, 44, 45], что отношение параметров a_1 и a_2 практически постоянно ($a_2/a_1 \approx 0,03$) для различных аморфных веществ (см. табл. 1):

$$\frac{a_2}{a_1} \approx \text{const} \approx 0,027 - 0,035. \quad (2.11)$$

В таблице 2 приводятся результаты нашего исследования бескислородных стёкол Se–Ga, Se–Bi, In–Se, As–Sb–Se. Используются данные из базы SciGlass [49]. Зависимость $1/T_g$ от $\ln q$ оказывается линейной (рис. 1), что подтверждает применимость уравнения (2.8) к этим системам. Для бескислородных стёкол наблюдаются те же закономерности, что и для оксидных: $a_2/a_1 \approx 0,028 - 0,034$. Лишь стекло In–Se выпадает из общей закономерности.

В работе Бартенева и Лукьянова [45] зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания изучалась методом теплового линейного расширения. Образцы в виде круглых стержней диаметром 4 мм и длиной 50 мм помещались в среднюю часть трубчатой электропечи, имеющей длину 500 мм. Температура вдоль образца была одинаковой с точностью до

Таблица 2. Параметры уравнения Бартенева – Ритланда (2.8) и доля флуктуационного объёма f_g для бескислородных и ряда оксидных стёкол. (Использованы данные [49].)

Стекло	T_g, K	$a_1 \times 10^3, K^{-1}$	$a_2 \times 10^5, K^{-1}$	a_2/a_1	f_g (см. (11.4))
Se–Bi	309	3,12	10,45	0,034	0,031
Se–Ga	315	3,09	9,29	0,030	0,027
In–Se	316,7	3,09	5,54	0,018	0,017
As–Sb–Se	444,8	2,15	6,74	0,031	0,028
GeO ₂	762	1,23	3,45	0,028	0,026
P ₂ O ₅ –TeO ₂	578	1,67	4,99	0,030	0,027
SiO ₂ –Al ₂ O ₃ –B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ –MgO–Na ₂ O–K ₂ O	1064	0,89	3,20	0,036	0,032

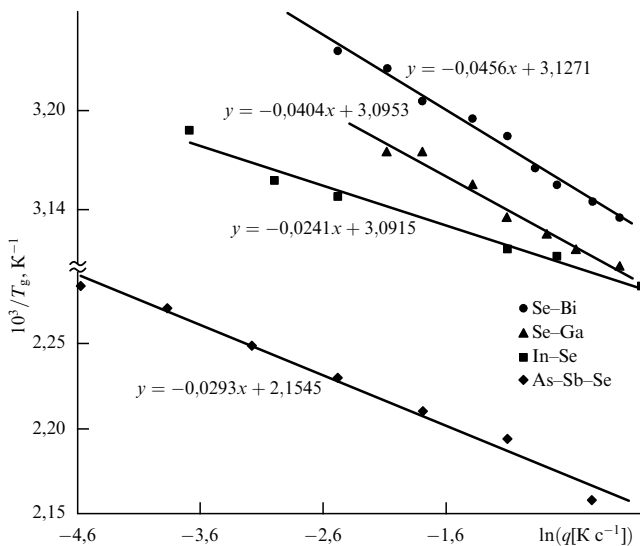


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от скорости нагрева для бескислородных стёкол в координатах $1/T_g - \ln q$. Содержание Se/Bi, мол. %: 77,28/22,72; Se/Ga, мол. %: 95,56/4,44; In/Se, мол. %: 7,11/92,89; As/Sb/Se, мол. %: 32,91/7,64/59,45. (По данным [49].)

одного градуса. Ошибки при измерении температуры составляли 0,5 К для полимеров и 1 К для силикатных стёкол. Точность отсчёта удлинения образца при расширении составляла 1–2 мкм. Для того чтобы исключить влияние тепловой предыстории, использовали тщательно отожжённые образцы. Бартенев и Горбаткина [44] исследовали зависимость температуры стеклования каучуков от скорости охлаждения. Длину образцов измеряли с точностью 1,5–2,0 мкм. Скорость охлаждения варьировалась от 0,3 до 30 К мин⁻¹.

3. Теория Мандельштама – Леонтовича

В рамках подхода, основанного на неравновесной термодинамике (де Донде [50], Пригожин, Дефэй [51]), помимо параметров, характеризующих состояние системы в классической равновесной термодинамике, для описания неравновесных состояний вводятся дополнительные внутренние (структурные) параметры порядка. Рассмотрение перехода жидкости в стекло с этих позиций является развитием представлений, сформулированных Брэггом и Вильямсом [52] в 1934 г. и Мандельштамом и Леонтовичем [41] в 1937 г.

Для описания стеклования жидкости или, наоборот, размягчения стекла вводится по крайней мере один дополнительный внутренний параметр ξ , описывающий переход системы в неравновесное состояние [41]. Если состояние системы в равновесии полностью опреде-

ляется двумя независимыми переменными, давлением p и температурой T , то для равновесного значения параметра $\xi = \xi^e$ имеем

$$\xi = \xi^e(p, T).$$

Однако если p и T изменяются, то ξ достигает нового равновесного значения не мгновенно, а с некоторой конечной скоростью, так что в общем случае $\xi \neq \xi^e$. При таком неравновесном процессе параметр ξ представляет собой новую независимую переменную, определяющую состояние системы. Например, изменение ξ может приводить к изменению объёма V системы. Тогда уравнение состояния примет вид

$$V = V(p, T, \xi). \quad (3.1)$$

Если определить параметр ξ через "внутреннее" приращение энтропии, соответствующее необратимому процессу установления равновесия,

$$T dS_{\text{int}} = \varphi d\xi,$$

то, например, дифференциал термодинамического потенциала Гиббса приобретёт следующий вид:

$$d\Phi = SdT + Vdp - \varphi d\xi, \quad \varphi = - \left. \frac{d\Phi}{d\xi} \right|_{p, T}.$$

Далее, чтобы термодинамические уравнения были замкнутыми, необходимо ввести релаксационное уравнение для величины ξ , при малых отклонениях от равновесия имеющее вид [41]

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\tau} (\xi - \xi^e), \quad (3.2)$$

где τ — время релаксации системы.

Задача описания процесса релаксации, таким образом, заключается в надлежащем выборе параметра ξ , способного характеризовать неравновесную структуру вещества в области стеклования, и в составлении уравнений, описывающих её релаксацию.

Наиболее известны теории, в которых в качестве внутреннего параметра ξ выступают доля частиц n_2 в возбуждённом состоянии (теория Волькенштейна – Птицына [6, 7] и Готлиба – Птицына [53]), фиктивная температура T^* [54] и доля свободного объёма f [55].

Мандельштам и Леонтович [41] рассмотрели периодическое (синусоидальное) механическое воздействие на равновесную жидкость, создаваемое звуковой волной с круговой частотой ω . Вследствие этого воздействия возникают области локального уплотнения и разрежения, характеризующиеся отклонениями плотности $\Delta\rho$ от средней по системе, отклонениями температуры ΔT и структурного параметра $\Delta\xi$ от их равновесных значений.

Теория Манделъштама–Леонтовича имеет строгую физическую основу и математически ясно сформулирована в терминах отклика свойств системы на внешнее воздействие. Кроме того, исходя из этой теории выводятся системы уравнений неравновесной термодинамики (см. обзор [56]).

Следуя Немилову [35], рассмотрим, как на основе теории Манделъштама–Леонтовича можно установить связь между скоростью охлаждения расплава q и временем релаксации структуры τ_g при температуре T_g (в виде выражения, аналогичного уравнению Бартенева (2.1)).

Соотношение теории Манделъштама–Леонтовича, описывающей возникновение твердоподобного состояния жидкости, можно представить в виде [41]

$$P = P_\infty \pm \frac{\Delta P}{1 + \omega\tau}. \quad (3.3)$$

Здесь P_∞ — значение свойства P , соответствующее твёрдому состоянию жидкости, ω — круговая частота внешнего воздействия (в общем случае — оператор $\partial/\partial t$, определяющий временной режим воздействия на систему), ΔP — вклад в свойство, вносимый структурными изменениями, имеющими релаксационный характер (релаксационный вклад).

Поскольку твердоподобное поведение жидкости по современным представлениям соответствует стеклообразному состоянию, данная теория применима и для описания указанного состояния. Условием перехода жидкость–стекло в этом варианте кинетической теории стеклования [35] является равенство (2.2):

$$\omega\tau_g = 1. \quad (3.4)$$

Согласно соотношению (3.3) переход от равновесной жидкости к стеклу реализуется не в точке T_g , а внутри некоторого интервала температур. Предположим, что температура изменяется по синусоидальному закону:

$$T = \Delta T_0 \sin(\omega t). \quad (3.5)$$

Часть синусоиды на достаточно широком отрезке времени t может рассматриваться как линейная зависимость T от t . На этом временном отрезке изменение температуры составляет примерно ΔT_0 [35].

Скорость изменения температуры находим дифференцированием соотношения (3.5) при $\omega = \text{const}$,

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_0 \omega \cos(\omega t).$$

Тогда для величины ωt , кратной π (в пределах указанных изменений ωt), $|\cos(\omega t)| \equiv 1$, отсюда при $q = dT/dt$

$$\omega = (\Delta T_0)^{-1} \frac{dT}{dt} = \frac{q}{\Delta T_0}. \quad (3.6)$$

Данное равенство совпадает с соотношением (2.3) при $C = \Delta T_0$, где C — эмпирический параметр уравнения Бартенева (2.1) с размерностью температуры.

Подставив ω из выражения (3.6) в условие стеклования (3.4), получим связь скорости охлаждения расплава q с временем структурной релаксации τ_g при температуре T_g [35],

$$|q|\tau_g = \Delta T_0, \quad (3.7)$$

что можно рассматривать как обоснование уравнения стеклования (2.1). Здесь ΔT_0 — некоторый масштабный

фактор, который позволяет приближённо рассматривать линейное изменение температуры в полосе ΔT_0 как часть растянутого периодического процесса с частотой ω . Поскольку за пределами интервала стеклования ΔT_g внешнее воздействие на систему с частотой ω никаких изменений в системе не оставляет, ΔT_0 имеет смысл полосы температур, в которой действительно происходит стеклование.

В самом деле, при высоких температурах системы, когда время релаксации мало и периодические изменения ΔT_0 не удовлетворяют условию (3.6), жидкость находится в метастабильном состоянии и все локальные изменения T никак не проявляются в её свойствах, поскольку замораживания состояния не происходит, все области системы возвращаются к равновесному состоянию: условие $\tau\omega < 1$. Время релаксации структуры τ меньше времени периода механического воздействия $1/\omega$ ($\tau < 1/\omega$) и жидкость успевает за время $1/\omega$ вернуться в равновесное состояние. При низких температурах ввиду большого времени релаксации выполняется условие $\tau\omega > 1$ и периодические изменения ΔT_0 не возвращают систему в состояние метастабильной жидкости. За время механического воздействия $1/\omega$ структура жидкости не успевает релаксировать к равновесному состоянию. В промежуточном интервале температур, когда температура системы снижается и соответствует условию $\omega\tau_g = 1$, система пребывает в замороженном состоянии, которое с понижением термодинамической температуры не переходит в состояние метастабильной жидкости.

4. Релаксационная теория Волькенштейна–Птицына

Волькенштейн и Птицын [6, 7] разработали строгую физическую теорию, позволяющую исследовать поведение кинетических единиц, которые могут находиться в двух состояниях с различными энергиями, разделённых энергетическим барьером. Энергия возбуждённого состояния 2 с долей частиц n_2 больше энергии основного состояния 1 с долей частиц n_1 на величину $\Delta E = U_1 - U_2$, где U_1 и U_2 — кинетические барьеры для переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$ соответственно.

Кинетическое уравнение для такой системы имеет вид, аналогичный уравнению (3.2),

$$\frac{dn_2}{dT} = -\frac{1}{q\tau} (n_2 - n_{20}), \quad (4.1)$$

где n_{20} — равновесное значение n_2 , τ — время релаксации. Решение уравнения (4.1) и довольно трудоёмкий математический анализ показывают, что при некоторой температуре T_g происходит замораживание значения n_2 — стеклование системы.

Температура стеклования T_g отвечает условию

$$\left. \frac{d\tau}{dT} \right|_{T=T_g} = -\frac{1}{|q|}. \quad (4.2)$$

Из теории следует, что равновесный баланс частиц существенно изменяется только в очень узком интервале температур. Это проявляется в том, что при охлаждении в его пределах скорости аннигиляции активных частиц проходят через максимум и со временем убывают вплоть до нуля.

Критерием стеклования в процессе охлаждения служит соотношение, полученное на основе математического решения задачи отыскания максимума функции, описывающей скорость замерзания структуры,

$$|q|\tau_g = \frac{1}{\Psi(T_g)}. \quad (4.3)$$

Здесь $[\Psi(T_g)]^{-1}$ определено Немиловым [35] как полоса температур, характеризующая интервал перехода от жидкости к стеклу при охлаждении.

Из теории Волькенштейна–Птицына [6, 7] следуют известные экспериментальные закономерности процесса стеклования: зависимость T_g от q , изломы на кривых зависимости от объёма и энтальпии от температуры при $T = T_g$. Теория описывает гистерезисные явления при стекловании.

Заметим, что соотношение (4.3) совпадает с уравнениями стеклования (2.1) и (3.7).

5. Теория перколяции конфигуронов

Структурные перестройки, возникающие в аморфном материале при стекловании, приводят к характерным скачкам производных термодинамических величин, таких как коэффициент теплового расширения. В связи с этим стеклование рассматривалось как фазовый переход второго рода. В экспериментах эти скачки (изгибы) позволяют найти T_g при типичных скоростях нагрева (охлаждения). Рисунок 2 иллюстрирует это на примере зависимости коэффициента линейного расширения стекла от температуры. Коэффициент теплового расширения (Thermal Expansion Coefficient — TEC) сильно возрастает при приближении температуры к значению T_g , достигая при T_g максимума, и затем быстро убывает, т.е. образует резкий пик, что видно из температурной зависимости отклонения TEC от его значения в стеклообразном состоянии, показанной на рис. 2. Теория перколяции конфигуронов (ТПК) рассматривает переход стекло–жидкость как пороговый эффект, при кото-

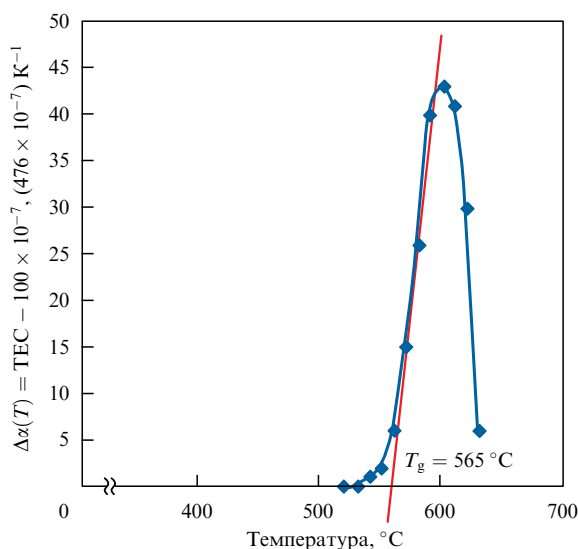


Рис. 2. Температурная зависимость отклонения коэффициента теплового расширения (TEC) от его значения в стеклообразном состоянии $\Delta\alpha(T)$ для высокощелочного силикатного стекла $60\text{SiO}_2 - 10\text{B}_2\text{O}_3 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 20,5\text{ZrO}_2 - 20\text{Na}_2\text{O}$, предназначенного для иммобилизации ядерных отходов. $T_g = 565^\circ\text{C}$.

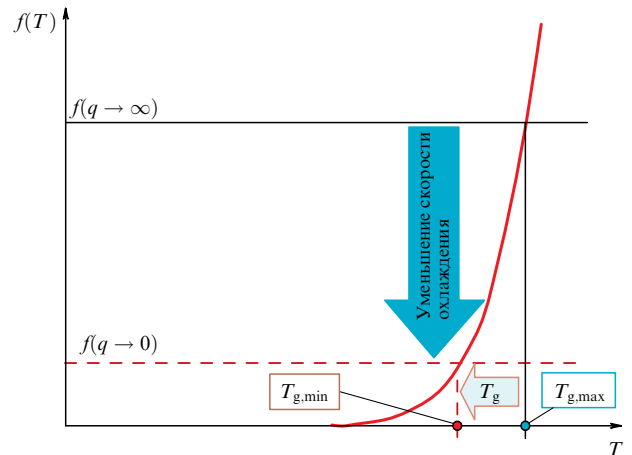


Рис. 3. Схема эффективного убывания порога перколяции конфигуронов с уменьшением скорости охлаждения расплава (нагрева стекла) и соответственного уменьшения T_g [32].

ром перколяция происходит через разорванные химические связи, называемые конфигуронами. Температура стеклования определяется следующим образом [24, 25, 32–34]:

$$T_g = \frac{H_d}{S_d + R \ln [(1 - f_c)/f_c]}, \quad (5.1)$$

где H_d и S_d — соответственно квазиравновесная энтальпия и энтропия образования конфигуронов (разорванных связей), f_c — критическая доля пространства, занимаемого конфигуронами при перколяции (порог перколяции). Расплавы, такие как SiO_2 , имеют порог перколяции, равный универсальному порогу Шера–Заллена $f_c = \vartheta_c$, где $\vartheta_c = 0,15 \pm 0,01$, в то время как сложные материалы характеризуются зависимыми от материала порогами $f_c \ll \vartheta_c$ [32–34]. Однако переход стекло–жидкость кинетически контролируется и имеет определённый температурный диапазон. Рисунок 3 иллюстрирует это согласно ТПК, которая объясняет зависимость T_g от скорости охлаждения релаксацией конфигуронов (вовлечением большего объёма вещества при разрыве связей). Большой радиус конфигурона приводит к эффективному уменьшению порога перколяции, поскольку со снижением скорости охлаждения системе даётся больше времени на релаксационные процессы [32]. Таким образом, порог перколяции является максимальным при максимальной скорости изменения температуры и уменьшается с убыванием скорости охлаждения.

Действительно, разрыв связей всегда обусловлен локальными перестройками центров атомной вибрации, при которых мгновенный разрыв связи приводит к образованию неравновесного конфигурона с малым начальным объёмом V_d , постепенно затем эволюционирующим в релаксированный объём V_c . Это приводит к следующей зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{S_d}{H_d} + \frac{[\ln(1/\vartheta_c) + \ln((V_c - V_d)/V_d)]R}{H_d} - \frac{mR}{H_d} \ln \frac{q}{q_0}, \quad (5.2)$$

где q_0 — некая стандартная скорость охлаждения, которая вводится для получения безразмерной величины

под логарифмом. Индекс $m < 1$ является показателем в уравнении Рэлея–Плессета для динамики пузырька в жидкости ($m = 2/3$ для V_2O_3) [32]. Уравнение (5.2) совпадает с уравнением Бартенева–Ритланда (2.8), что свидетельствует о их согласии. Коэффициенты a_1 и a_2 в уравнении Бартенева–Ритланда в рамках ТПК определяются формулами:

$$a_1 = \frac{S_d}{H_d} + \frac{R}{H_d} \left(\ln \frac{1}{\vartheta_c} + \ln \frac{V_c - V_d}{V_d} \right), \quad (5.3)$$

$$a_2 = \frac{mR}{H_d}. \quad (5.4)$$

Сравнение (2.10) с (5.4) показывает, что энергия активации процесса стеклования в (2.7) определяется делением энтальпии разрыва химической связи на показатель m :

$$U = \frac{H_d}{m}. \quad (5.5)$$

Следовательно, энергия активации релаксации выше, чем H_d , поскольку показатель Рэлея–Плессета меньше единицы. Следует отметить, что a_1 и a_2 обратно пропорциональны H_d . Таким образом, существует линейная корреляция между a_1 и a_2 , которая соответствует экспериментальным данным (см. табл. 1).

6. Уравнение стеклования.

Значение произведения скорости охлаждения на время структурной релаксации $q\tau_g$

Немилов [35], принимая во внимание совпадение соотношений (3.7) и (4.3), следующих из классических теорий стеклования [6, 7, 41], для правых частей этих равенств вводит единое обозначение:

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

Тогда взаимосвязь скорости охлаждения q и времени структурной релаксации τ_g выражается общим соотношением — уравнением стеклования [35]

$$q\tau_g = \delta T_g, \quad (6.1)$$

которое определяет появление стеклообразного состояния при температуре T_g в процессе охлаждения. Согласно Немилову [35], "правая часть уравнения (6.1) — это масштабный фактор, который вводит величину изменения температуры, которой соответствует определённое изменение времени релаксации, необходимое для появления стекла".

Данное уравнение представляет собой наиболее важный результат, вытекающий из релаксационных теорий Мандельштама–Леонтовича [41] и Волькенштейна–Птицына [6, 7]. В дальнейшем представляет интерес всестороннее исследование этого соотношения.

Прежде всего необходимо найти способы расчёта величины δT_g — "полосы температур, характеризующей интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения" [35]. Отметим, что δT_g — это не сам "макроскопический" интервал стеклования ΔT_g , который определяется как область температур в окрестности T_g , где резко изменяются физические свойства (объём,

энтальпия, теплоёмкость и т.д.). Из общих соображений можно было ожидать, что δT_g впишется в величину ΔT_g , но их равенство ниоткуда не следует.

Температура стеклования T_g экспериментально находится как координата точки пересечения экстраполированных температурных зависимостей свойств стекла и стеклообразующего расплава. При этом установление точных значений начала и конца (границ) переходного интервала ΔT_g остаётся не до конца решённой задачей (см. обзор [1]).

В связи с зависимостью температуры стеклования T_g от скорости охлаждения q ряд исследователей [38–40, 45] предложили пользоваться понятием о стандартной скорости охлаждения

$$q = 3 \text{ К мин}^{-1} = 0,05 \text{ К с}^{-1}, \quad (6.2)$$

принятой в технологии стекла. В dilatометрии стёкол и полимеров фактически во всех странах используют, как правило, скорость охлаждения (6.2). Ввиду слабой (полулогарифмической) зависимости T_g от q небольшие отклонения q от 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 $\Delta T = 0,03 T_g$ [38, 45]. Поэтому обычно полагают, что подавляющее большинство данных о T_g относится к стандартной скорости охлаждения. В настоящем обзоре использованы экспериментальные данные, полученные при стандартной скорости охлаждения (нагревания). Для других значений q данных мало.

Значения (2.5) и (2.6) времени структурной релаксации неорганических стёкол $\tau_g \approx 100–240$ с относятся к стандартной скорости охлаждения расплава [36–40, 42].

Таким образом, при стандартных значениях скорости охлаждения $q = 0,05 \text{ К с}^{-1}$ и времени релаксации $\tau_g \approx 100–250$ с произведение $q\tau_g$ — левая часть уравнения стеклования (6.1) — для неорганических (в частности, силикатных) стёкол по порядку величины составляет

$$q\tau_g \approx 5–12 \text{ К}. \quad (6.3)$$

Поэтому для полосы температур δT_g — правой части уравнения стеклования (6.1) — при стандартных условиях мы вправе ожидать примерно таких же значений: $\delta T_g \approx 5–12 \text{ К}$.

7. Оценка полосы температур стеклования δT_g

7.1. Методика расчёта по Бартеневу

Ввиду отсутствия общепризнанной теоретической формулы для своеобразной температурной зависимости времени структурной релаксации $\tau(T)$ в области стеклования Волькенштейн и Птицын [6, 7] ограничились простейшим случаем, в котором предполагается, что эта зависимость в первом приближении описывается обычной экспонентой — уравнением Френкеля (2.7).

Подставив $\tau(T)$ из уравнения (2.7) в условие стеклования (4.2) при $U = \text{const}$, Волькенштейн и Птицын получили соотношение [6, 7]

$$q\tau_g = \frac{RT_g^2}{U}, \quad (7.1)$$

совпадающее с уравнением стеклования (6.1). При таком приближении параметр уравнения (6.1) приобретает следующий физический смысл:

$$\delta T_g = \frac{RT_g}{U} T_g. \quad (7.2)$$

Бартенев [38, 45] использовал соотношение (7.2) для расчёта C — параметра своего уравнения (2.1). Далее заменим C величиной δT_g , поскольку $C = \delta T_g$. Отношение RT_g/U определялось из уравнения времени релаксации (2.7) при $T = T_g$,

$$\frac{RT_g}{U} = \frac{1}{\ln(\tau_0/\tau_g)} \approx \text{const} \approx 0,03,$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с, $\tau_g \approx 10^2$ с. Отсюда с учётом (7.2) следует способ расчёта δT_g по данным о температуре стеклования:

$$\delta T_g \approx 0,03 T_g. \quad (7.3)$$

Оценка по этой формуле для неорганических силикатных стёкол ($T_g \approx 800$ К) даёт приближённое значение

$$\delta T_g \approx 20 \text{ К}, \quad (7.4)$$

которое существенно больше произведения $q\tau_g \approx 5-10$ К (см. (6.3)).

На наш взгляд, завышенное значение (7.4) обусловлено допущением постоянства энергии активации процесса стеклования ($U = \text{const}$) при выводе расчётной формулы (7.1). Известно, что U при температурах, близких к T_g , резко возрастает [3–5]. Легко убедиться в том, что, повторив приведённую выше процедуру с учётом температурной зависимости энергии активации $U(T)$, можно вместо (7.1) получить уравнение стеклования, в котором параметр δT_g определён как [15]

$$\delta T_g = \frac{RT_g^2}{U_g} \left[1 - \frac{T_g}{U_g} \left(\frac{dU}{dT} \right)_{T=T_g} \right]^{-1}. \quad (7.5)$$

Здесь U_g — энергия активации процесса стеклования при температуре стеклования. Производная $(dU/dT)_{T_g}$ отрицательна, поскольку при охлаждении ($dT < 0$) энергия активации возрастает ($dU > 0$). Поэтому выражение в квадратных скобках в правой части (7.5) больше единицы, следовательно, оценка по формуле (7.2) завышена.

7.2. Расчёт δT_g с помощью уравнения Вильямса – Ландела – Ферри

Как отмечено выше, в области стеклования простая экспоненциальная зависимость (2.7) при $U = \text{const}$ "не работает". Поэтому предложены эмпирические уравнения, которые в неявном виде учитывают температурную зависимость энергии активации процесса стеклования $U(T)$. Среди них широкое распространение получило уравнение Вильямса – Ландела – Ферри (ВЛФ) [57, 58] для времени релаксации $\tau(T)$ и вязкости $\eta(T)$:

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}. \quad (7.6)$$

Справедливость уравнения (7.6) подтверждена во многих работах для различных аморфных веществ [5, 57–61].

Подстановка $\tau(T)$ из уравнения (7.6) в условие стеклования (4.2) приводит к уравнению стеклования вида [36]

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1}, \quad (7.7)$$

откуда следует формула для расчёта δT_g по данным об эмпирических параметрах уравнения ВЛФ C_1 и C_2 :

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}. \quad (7.8)$$

Оценка по этому соотношению для силикатных стёкол (табл. 3)

$$\delta T_g \approx 8-12 \text{ К} \quad (7.9)$$

находится в удовлетворительном согласии с произведением $q\tau_g$ (6.3).

7.3. Методика расчёта по Немиллову

Прологарифмировав уравнение времени релаксации (2.7) и взяв производную по температуре ($d \ln \tau / dT$) при $U = \text{const}$ и $T = T_g$, получим

$$-\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \Big|_{T=T_g} = \frac{RT_g^2}{U}. \quad (7.10)$$

Из соотношений (7.2) и (7.10) следует формула Волькенштейна – Птицына [6, 7] для δT_g :

$$\delta T_g = -\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \Big|_{T=T_g}. \quad (7.11)$$

Немилов [35] предлагает заменить в этой формуле знак равенства знаком пропорциональности, поскольку в теории Волькенштейна – Птицына рассматривается не спектр времён релаксации, а лишь единственное время τ . Далее предполагается, что коэффициент пропорциональности должен быть универсальным, и он несколько произвольно принимается равным $\ln 10 = 2,3$:

$$\delta T_g = -2,3 \frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \Big|_{T=T_g}. \quad (7.12)$$

При переходе от натурального логарифма к десятичному указанный коэффициент пропорциональности сокращается и с учётом взаимосвязи между временем релаксации $\tau(T)$ и вязкостью $\eta(T)$ соотношение (7.12) преобразуется в следующее [35]:

$$\delta T_g = -\frac{\partial T}{\partial \lg \tau} \Big|_{T=T_g} \cong -\frac{\partial T}{\partial \lg \eta} \Big|_{T=T_g}. \quad (7.13)$$

Рассматривается интервал температур, в котором вязкость $\eta(T)$ изменяется на порядок, от 10^{13} до 10^{12} Па с, и равенство (7.13) приводится к удобному для расчёта виду:

$$\delta T_g = -\frac{\partial T}{\partial \lg \eta} \Big|_{T=T_g} \approx -\frac{\Delta T}{\Delta \lg \eta} = \frac{T_{12} - T_{13}}{\lg \eta_{12} - \lg \eta_{13}}, \quad (7.14)$$

где T_{12} и T_{13} — температуры, соответствующие логарифмам вязкости $\lg \eta_{12} = 12$ и $\lg \eta_{13} = 13$, откуда окончательно приходим к соотношению Немилова [35]

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13}. \quad (7.15)$$

Таблица 3. Расчёт полосы температур δT_g для силикатных стёкол и аморфных полимеров различными способами*

Стекло (состав стекла, мол.%)	T_{12} , К	T_{13} , К	δT_g , К (7.15)	δT_g , К (7.17)	$\delta T_g = C_2/C_1$, К (7.8)	C_1	C_2 , К	τ_g , с
Натриево-силикатные стёкла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [49]								
15 $\text{Na}_2\text{O}-85 \text{SiO}_2$	819	790	29	13	12	36	430	239
20 $\text{Na}_2\text{O}-80 \text{SiO}_2$	792	766	26	11	11	36	390	217
25 $\text{Na}_2\text{O}-75 \text{SiO}_2$	769	745	24	10	10	35	355	202
30 $\text{Na}_2\text{O}-70 \text{SiO}_2$	749	727	22	10	9	35	322	184
33 $\text{Na}_2\text{O}-67 \text{SiO}_2$	738	717	21	9	9	35	304	174
35 $\text{Na}_2\text{O}-65 \text{SiO}_2$	726	705	21	9	8	35	291	166
Оконное стекло** [40]	846	825	21	9	8	36	305	160
Полищелочные силикатные стёкла [62]								
69,04 $\text{SiO}_2-30,96 \text{Na}_2\text{O}$	736	718	18	8	7	46	340	147
79,29 $\text{SiO}_2-12,97 \text{Na}_2\text{O}-7,75 \text{Li}_2\text{O}$	700	683	17	7	7	45	315	140
43,22 $\text{SiO}_2-9,55 \text{Na}_2\text{O}-47,23 \text{CsO}$	721	704	17	7	6	31	200	129
71,59 $\text{SiO}_2-24,4 \text{Na}_2\text{O}-4,01 \text{Li}_2\text{O}$	695	681	14	6	6	36	231	128
Аморфные полимеры [58]								
Полиизобутилен	—	202	6	—	2,7	38	104	54
Поливинилацетат	—	305	9	—	1,3	36	47	26
Поливинилхлорид	—	296	9	—	1,0	40	40	20
Полиметилакрилат	—	276	8	—	1,1	42	45	22
Полиуретан	—	238	7	—	0,9	36	33	18
Натуральный каучук	—	300	9	—	1,4	38	54	57
Метакрилатные полимеры:								
этиловый	—	335	10	—	1,6	40	65	32
н-бутиловый	—	300	9	—	2,5	39	97	50
н-октиловый	—	253	8	—	2,9	37	107	58

* $\tau_g = C_2/(qC_1)$, C_1 и C_2 — параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри, $q = 0,05 \text{ К с}^{-1}$.
** Состав оконного стекла (вес.%) [40]: $\text{SiO}_2 - 72,7$, $\text{CaO} - 8,6$, $\text{MgO} - 3,4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,3$, $\text{Na}_2\text{O} - 13,6$, $\text{K}_2\text{O} - 0,4$.

По формуле (7.15) проведён расчёт для 13 силикатных стёкол [35]. У большинства из них величина δT_g близка к 20 К. Среднее из 13 значений составляет

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13} \approx 20 \text{ К}, \quad (7.16)$$

что совпадает с оценкой Бартенева (7.4) и примерно в два раза превышает типичные значения произведения $q\tau_g \approx 5-10 \text{ К}$, а также такие же значения δT_g , полученные с помощью уравнения ВЛФ (7.9). Для натриево-силикатных стёкол формула Немилова (7.15) приводит к значениям (см. табл. 3): $\delta T_g = 21-29 \text{ К}$.

Поскольку Немиллов использовал формулу Волькенштейна–Птицына (7.11), выведенную при $U = \text{const}$, можно было предположить, что завышенные значения δT_g (7.16) объясняются той же причиной, что и у Бартенева, а именно допущением постоянства энергии активации процесса стеклования при выводе расчётной формулы (7.11). Однако Немилловым используется не формула (7.2), а производная (7.13), которая не зависит от того, изменяется или не изменяется энергия активации процесса стеклования с температурой, поскольку в производной (7.13) зависимость $\eta(T)$ (или $\tau(T)$) в интервале ΔT является непрерывной монотонной функцией [35].

В связи с этим возникает вопрос о причине расхождения оценки δT_g по Немиллову с произведением $q\tau_g$. Рассмотрим один из вариантов объяснения.

7.4. Расчёт по формуле Волькенштейна–Птицына без эмпирического множителя

Известно, что во многих случаях процесс стеклования жидкости вполне удовлетворительно описывается с использованием одного усреднённого времени релакса-

ции, под которым подразумевается наиболее вероятное время релаксации τ_α , соответствующее максимуму кривой на непрерывном спектре времён релаксации, характеризующем процесс стеклования жидкостей и полимеров [1–7, 39]. В релаксационной спектроскопии это дискретное время релаксации, обозначаемое как τ_α , служит характеристикой α -процесса релаксации (стеклования) [39, 40].

В связи с этим представляет интерес рассчитать δT_g непосредственно по формуле Волькенштейна–Птицына (7.11), приняв в ней τ за время α -процесса релаксации. Иными словами, предлагается повторить процедуру расчёта Немилова без введения эмпирического коэффициента пропорциональности 2,3.

Легко убедиться в том, что такой подход приводит к следующим значениям для ряда силикатных стёкол (см. табл. 3):

$$\delta T_g = \frac{1}{2,3} (T_{12} - T_{13}) = 6-13 \text{ К}, \quad (7.17)$$

которые согласуются с произведением $q\tau_g$ (6.3) и с результатами для этих же стёкол, полученными с помощью уравнения ВЛФ (7.9) (см. табл. 3).

Это наводит на мысль, что завышенные значения (7.16) могут быть обусловлены введением в формулу Волькенштейна–Птицына (7.13) эмпирического множителя 2,3.

Поиски корректных методов расчёта δT_g находятся фактически на начальной стадии [35, 36]. При дальнейших исследованиях уравнения стеклования (6.1), очевидно, выяснятся настоящие причины расхождения в оценках δT_g разных авторов. По приближённой оценке

Волькенштейна – Птицына [6, 7] полоса температур δT_g составляет несколько градусов, что согласуется с классическим представлением Симона [63] о том, что структура стеклообразующих расплавов замораживается в очень узкой области температур, включающей в себя T_g . К такому же заключению приводит и теория Волькенштейна – Птицына [6, 7].

Ввиду важности формулы Волькенштейна – Птицына (7.11) рассмотрим новый подход к её пояснению. Обратимся к уравнению, полученному Разумовской и Бартеневым [64] без конкретизации вида температурной зависимости $\tau(T)$,

$$\ln a_T = -\frac{A^2}{B} \frac{T - T_g}{T - T_g(1 - A/B)}, \quad a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \cong \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)}, \quad (7.18)$$

$$A = -\left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial (T/T_g)} \right|_{T=T_g}, \quad (7.19)$$

$$B = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \tau}{\partial (T/T_g)^2} \right|_{T=T_g}. \quad (7.20)$$

Параметр A положителен, так как $\partial \ln \tau > 0$ при $\partial (T/T_g) < 0$.

Подстановка $\tau(T)$ из формулы (7.18) в общее условие стеклования (4.2) [6, 7]

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

приводит к выражению

$$q\tau_g = \frac{T_g}{A},$$

откуда с учётом выражения для производной A (7.19) получаем обсуждаемое равенство Волькенштейна – Птицына (7.11):

$$\delta T_g = \frac{T_g}{A} = -\left. \frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right|_{T=T_g}. \quad (7.21)$$

Отметим важный момент, заключающийся в том, что в предлагаемом выводе формула (7.21) не зависит от вида функциональной зависимости $\tau(T)$. Таким образом, соотношение (7.11) носит более общий характер, чем в интерпретации Волькенштейна – Птицына [6, 7].

Важно также отметить, что уравнение Разумовской – Бартенева (7.18) совпадает с эмпирическим соотношением ВЛФ (7.6), которое, как видим, вытекает из простого разложения в ряд функции $\ln \tau(T)$ [64]. Отсюда становится понятным, почему расчёты δT_g по формуле Волькенштейна – Птицына (7.17) и ВЛФ-соотношению (7.9) находятся в хорошем согласии (см. табл. 3).

8. Фрагильность и температурный интервал стеклования δT_g

В последние десятилетия получило распространение понятие о фрагильности, которая определяется температурной зависимостью вязкости при температурах, близких к температуре стеклования [65]:

$$m = \left. \frac{d \ln \eta(T)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (8.1)$$

Легко убедиться в том, что подстановка зависимости $\eta(T)$ из уравнения ВЛФ (7.6) в выражение (8.1) приводит к соотношению [66]

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

Отсюда с учётом $\delta T_g = C_2/C_1$ при $m \approx \text{const}$ для стёкол одного класса вытекает линейная корреляция между δT_g и температурой T_g :

$$\delta T_g = \frac{1}{m} T_g, \quad (8.2)$$

что подтверждается экспериментальными данными для ряда стёкол [36]. Величина m используется для классификации стёкол.

9. Уравнение стеклования в модели делокализованных атомов

Обратимся к модели делокализованных атомов [67], одним из важных параметров которой является флуктуационный объём аморфной системы ΔV_e , возникающий в результате тепловых смещений частиц из равновесных положений,

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

Здесь N_e — число делокализованных атомов, Δv_e — элементарный флуктуационный объём, необходимый для делокализации активного атома — его смещения из равновесного положения. Подвижность делокализованных атомов в области стеклования определяется главным образом долей флуктуационного объёма

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

С точки зрения данной модели параметры уравнения ВЛФ (7.6) приобретают следующий физический смысл [67]:

$$C_1 = \frac{1}{f_g}, \quad C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}, \quad (9.1)$$

где $f_g = (\Delta V_e/V)_{T=T_g}$ — доля флуктуационного объёма, замороженная при температуре стеклования, β_f — коэффициент теплового расширения флуктуационного объёма при $T = T_g$ ($\beta_f = (df/dT)_{T=T_g}$). Произведение $\beta_f T_g$ зависит только от величины f_g [67, 68]:

$$\beta_f T_g = f_g \ln \frac{1}{f_g}. \quad (9.2)$$

Из выражений (7.8), (9.1) и (9.2) следует, что относительный интервал температур ($\delta T_g/T_g$) является однозначной функцией доли флуктуационного объёма f_g , замороженной при температуре стеклования,

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \cong \frac{f_g}{\ln(1/f_g)}. \quad (9.3)$$

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели параметр уравнения стеклования δT_g определяется температурой T_g и долей флуктуационного объёма f_g , замороженной при $T = T_g$ [36, 69]:

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

Таблица 4. Параметры уравнения ВЛФ C_1 , C_2 и характеристики стеклования аморфных веществ* [36]

Аморфное вещество	T_g , К	C_1	C_2 , К	$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}$, К	f_g	$\frac{\delta T_g}{T_g} \times 10^3$	τ_g , с	C_0	$\frac{N_c}{N} \Big _{T=T_g}$, %
Натриево-силикатные стёкла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [49]									
Na_2O , мол. %									
15	782	36	430	12	0,028	7,8	240	0,5	3,5
20	759	36	390	11	0,028	7,8	220	0,5	3,4
25	739	35	355	10	0,028	7,8	200	0,5	3,5
30	721	35	322	9	0,028	7,8	180	0,5	3,5
33	712	35	304	9	0,028	7,8	180	0,6	3,5
35	705	35	291	8	0,028	7,8	160	0,6	3,5
Металлические стёкла (аморфные сплавы) [70, 71]									
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	602	39	93	2,4	0,026	7,1	48	0,8	3,6
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	500	37	95	2,6	0,027	7,5	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	52	0,8	3,7
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	736	38	120	3,2	0,026	7,1	64	0,8	3,6
Аморфные органические полимеры [58] и селен [5]									
Поливинилацетат	305	36	47	1,3	0,028	7,8	61	0,8	3,5
Натуральный каучук	300	38	54	1,4	0,026	7,1	57	0,8	3,6
Метакрилат этиловый	335	40	65	1,6	0,025	6,8	50	0,8	3,6
Селен	303	32	58	1,8	0,031	8,9	44	0,8	3,6
Низкомолекулярные органические стёкла [61]									
Пропанол	98	41	25	0,6	0,024	6,4	12	0,7	3,6
Пропиленгликоль	160	44	40	0,9	0,023	6,1	18	0,7	3,7
Глицерин	185	42	53	1,3	0,024	6,4	26	0,7	3,9

* $f_g = 1/C_1$, $\tau_g = C_2/C_1 q$.

Примечательно то, что параметр уравнения ВЛФ C_1 оказывается практически универсальной постоянной, по крайней мере для стёкол одного класса (табл. 4). Это означает постоянство доли флуктуационного объёма $f_g = 1/C_1$ (см. (9.1)) (см. табл. 4):

$$f_g = \frac{\Delta V_c}{V} \Big|_{T=T_g} = \frac{1}{C_1} \approx \text{const} \approx 0,024 - 0,028. \quad (9.4)$$

При $f_g \approx \text{const}$ из равенства (9.3) следует линейная корреляция между δT_g и T_g . В самом деле, как отмечалось выше, у ряда стёкол между температурой стеклования T_g и интервалом температур δT_g (определённым по формуле (7.8)) наблюдается линейная корреляция [36].

Если известны f_g и T_g , то по формуле (9.3) можно оценить интервал температур δT_g , характеризующий переход жидкости в стекло. У натриево-силикатных стёкол $\delta T_g = 5-6$ 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 цепочечной линейной структурой $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-$. У низкомолекулярных органических стёкол $\delta T_g \approx 1$ К (см. табл. 4).

Таким образом, результаты расчёта по модели делокализованных атомов температурного интервала $\delta T_g \approx 5-6$ К для натриево-силикатных стёкол находятся в удовлетворительном согласии с произведением $q\tau_g \approx 5-10$ К для силикатных стёкол (6.3) и результатом расчёта δT_g по данным о параметрах уравнения ВЛФ (7.9).

У большинства стеклообразных систем величина δT_g , согласно (9.3), при $f_g \approx 0,025$ составляет около 0,7% от температуры стеклования и относительный интервал температур $\delta T_g/T_g$ оказывается практически универсаль-

ным для исследованных аморфных веществ (см. табл. 4),

$$\frac{\delta T_g}{T_g} \approx \text{const} \approx 0,006 - 0,008. \quad (9.5)$$

Тот факт, что интервал δT_g оказывается очень узким, объясняется малым значением доли флуктуационного объёма f_g , замороженной при температуре стеклования, иными словами небольшим масштабом локальной флуктуации структуры вблизи T_g .

Из приведённых выше способов расчёта δT_g , на наш взгляд, предпочтительным является оценка по данным о параметрах уравнения ВЛФ с помощью формулы (7.8).

Расчёт δT_g для аморфных органических полимеров и низкомолекулярных органических стёкол из данных о C_1 и C_2 , а также по модели делокализованных атомов (9.3) приводит к низким значениям (см. табл. 4):

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

которые согласуются с произведением $q\tau_g \approx 1-3$ К при стандартной скорости охлаждения. Металлические стёкла по значениям $\delta T_g \approx 3-5$ К занимают промежуточное положение между неорганическими и органическими стёклами (см. табл. 4).

Поскольку $C_1 \approx \text{const}$ у стёкол одного структурного типа (см. табл. 4), в соответствии с соотношениями (7.8) и (9.3) между C_2 и T_g наблюдается линейная корреляция. В связи с этим уравнение ВЛФ (7.6) 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

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

в отличие от C_2 , слабо зависит от природы стёкол: $C_0 \approx \text{const}$ (см. табл. 4).

Таким образом, уравнение Вильямса – Ландела – Ферри можно записать в модифицированном виде, где фигурируют две безразмерные практически "универсальные" постоянные, C_1 и C_0 .

В релаксационной теории стеклования Волькенштейна – Птицына [6, 7], как отмечалось выше, молекулы жидкости могут находиться в двух энергетических состояниях, а именно в основном и возбуждённом, но при этом не раскрывается физический смысл процесса возбуждения частицы — её перехода из основного состояния в возбуждённое. По-видимому, делокализацию активного атома можно рассматривать как один из возможных вариантов возбуждения частицы по Волькенштейну – Птицыну. Тогда число делокализованных атомов соответствует числу возбуждённых (активных) частиц в данной теории. Под делокализацией атома, например, в силикатных стёклах подразумевается некоторое критическое поперечное смещение мостикового атома кислорода в мостике Si – O – Si [67].

Концентрация делокализованных (мостиковых) атомов (N_c/N), ответственных при температурах выше T_g за вязкое течение стеклообразующих расплавов, в интервале стеклования уменьшается до ничтожно малого значения, порядка 3–4 %, что равносильно "замораживанию" (см. табл. 4),

$$\frac{N_c}{N} \Big|_{T=T_g} \cong \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_c}{k_B T_g}\right) \approx \text{const} \approx 0,03,$$

где k_B — постоянная Больцмана, $\Delta\epsilon_c = p_i \Delta v_c$ — 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 возбуждённое). В процессе размягчения стекла при нагревании постепенно размораживается процесс делокализации атома и количество делокализованных атомов возрастает от малых значений в замороженном состоянии до их концентрации, соответствующей жидкости.

В модели делокализованных атомов в качестве внутреннего (структурного) параметра типа ξ , на наш взгляд, выступает доля флуктуационного объёма f , которая определяется главным образом концентрацией делокализованных атомов. С этой точки зрения относительный интервал температур $\delta T_g/T_g$ в равенстве (9.3) является однозначной функцией внутреннего параметра f_g , характеризующего структуру системы вблизи температуры стеклования.

10. Кинетический критерий стеклования

В серии работ Гуцова, Шмельцера и других [1, 2, 72] сформулирован следующий критерий стеклования:

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau\right) \Big|_{T=T_g} = C_3, \quad C_3 \approx 1. \quad (10.1)$$

Как отмечает Немилов [35], у оксидных (например, силикатных) стёкол при $T = T_g$ произведение $q\tau_g$, согласно (10.1), должно соответствовать величине $T_g \approx 800$ К,

$$q\tau_g \approx 800 \text{ К}, \quad (10.2)$$

что противоречит классическим релаксационным теориям стеклования [6, 7, 41, 63] и типичным значениям произведения $q\tau_g$, которые составляют около $q\tau_g \approx 5 - 10$ К (см. (6.3)).

С привлечением результатов исследования, проведённого в разделах 6–9, рассмотрим один из вариантов уточнения критерия стеклования (10.1).

Если разделить обе части уравнения стеклования (6.1) на температуру стеклования T_g , то мы придём к соотношению

$$\frac{q\tau_g}{T_g} = C_g, \quad (10.3)$$

в котором C_g оказывается фактически универсальной постоянной (см. уравнения (9.3) и (9.5)),

$$C_g = \frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx \text{const} \approx 0,007. \quad (10.4)$$

Соотношение (10.3) можно рассматривать как новый вариант кинетического критерия стеклования и записать его в обобщённом виде:

$$\left(\frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau\right) \Big|_{T=T_g} = C_g, \quad C_g \approx 7 \times 10^{-3}. \quad (10.5)$$

Предлагаемое условие стеклования (10.5) не противоречит классическим релаксационным теориям [7, 63] и значениям $q\tau_g$. Для произведения $q\tau_g$ применительно к оксидным стёклам ($T_g \approx 700 - 800$ К) оно даёт следующее значение:

$$q\tau_g = C_g T_g \approx 5 - 6 \text{ К},$$

которое согласуется с типичными данными для $q\tau_g$.

11. Оценка доли флуктуационного объёма f_g

Как отмечалось выше, основные закономерности процесса стеклования в качественном отношении оказываются одинаковыми для всех аморфных веществ независимо от их природы: для аморфных органических полимеров, неорганических стёкол, 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 – Ритланда (2.8), в котором отношение эмпирических параметров (a_2/a_1) практически постоянно для различных аморфных веществ, в том числе для органических аморфных полимеров и силикатных стёкол (см. табл. 1 и 2).

Обращает на себя внимание совпадение значений a_2/a_1 и f_g в равенствах (2.11) и (9.4). Как видно из нижеупомянутого, это не случайно. Принимая во внимание выражение (2.10), представим соотношение Бартенева – Ритланда (2.8) в виде

$$\frac{U}{RT_g} = \frac{a_1}{a_2} - \ln q. \quad (11.1)$$

Если сравнить выражение для вязкости [67]

$$\eta_g = \eta_0 \exp\left(\frac{1}{f_g}\right) \quad (11.2)$$

и известное уравнение Френкеля (см. [73])

$$\eta_g = \eta_0 \exp\left(\frac{U}{RT_g}\right),$$

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

$$\frac{U}{RT_g} \approx \frac{1}{f_g}.$$

Как правило, энергия активации стеклования и вязкого течения совпадают. Тогда соотношение (11.1) принимает вид

$$\frac{1}{f_g} = \frac{a_1}{a_2} - \ln q. \quad (11.3)$$

Таким образом, оказывается, что доля флуктуационного объёма 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 (11.3) стандартное значение q из равенства (6.2) и величины a_1 и a_2 из табл. 1, приходим к заключению о том, что доля флуктуационного объёма f_g , вычисленная из данных о зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения (см. табл. 1),

$$f_g = \left(\frac{a_1}{a_2} + 2,9\right)^{-1} \approx \text{const} \approx 0,025 - 0,030, \quad (11.4)$$

согласуется с результатами расчёта f_g по вязкости в области стеклования (9.4) (см. табл. 4). Значения f_g в равенствах (9.4) и (11.4) относятся к стандартной скорости охлаждения. Видно, что постоянная уравнения Вильямса–Ландела–Ферри $C_1 = 1/f_g$ тесно связана с отношением параметров уравнения Бартенева a_2/a_1 . Как правило, в равенстве (11.3) отношение $a_1/a_2 \approx 40$ значительно больше $\ln q$ (при $q = 0,05 \text{ К с}^{-1}$: $a_1/a_2 \gg \lg q$, поэтому C_1 и a_1/a_2 практически совпадают).

Вместе с тем возникает вопрос: почему зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения (2.8), которая выводится без учёта температурной зависимости энергии активации процесса стеклования $U = U(T)$, оказывается вполне справедливой?

С целью выяснения этого вопроса рассмотрим вывод уравнения Бартенева–Ритланда (2.8) с учётом температурной зависимости энергии активации $U(T)$.

12. Обобщённое уравнение Бартенева–Ритланда

В модели делокализованных атомов [67, 68] доля флуктуационного объёма f_g , замороженная при температуре стеклования, выражается соотношением

$$f_g = \frac{\Delta v_c}{v} \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_c}{RT_g}\right), \quad (12.1)$$

где $v = V/N$ — атомный объём, Δv_c — элементарный объём, необходимый для делокализации атома, $\Delta \varepsilon_c$ — энергия делокализации атома.

Подставив f_g из соотношения (12.1) в уравнение вязкости (11.2), приходим к выражению

$$\eta_g = \eta_0 \exp\left[\frac{v}{\Delta v_c} \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_c}{RT_g}\right)\right],$$

которое совпадает с эмпирическими уравнениями вязкости, предложенными независимо Брэдбури [74], Шишкиным [75] и Уотертоном [76].

Принимая во внимание известную взаимосвязь между временем релаксации $\tau(T)$ и вязкостью $\eta(T)$, для температурной зависимости $\tau(T)$ можно записать аналогичное выражение

$$\tau_g = \tau_0 \exp\left[\exp\left(\frac{\Delta \varepsilon_c}{RT_g}\right)\right]. \quad (12.2)$$

Здесь принято, что объём делокализации атома близок к атомному объёму ($v/\Delta v_c \approx 1$) [77].

Подставив в уравнение стеклования (2.1) время релаксации τ_g из формулы (12.2), после некоторых преобразований получаем обобщённое уравнение Бартенева–Ритланда

$$\frac{1}{T_g} = a_1 + b_1 \ln\left(1 - \frac{\ln q}{b_2}\right), \quad (12.3)$$

где $b_1 = R/\Delta \varepsilon_c$, $b_2 = \ln(C/\tau_0)$, $a_1 = b_1 \ln b_2$. Необходимо отметить, что первое и второе слагаемые в правой части (12.3) содержат логарифмы размерных величин, $\ln q$ и $\ln(C/\tau_0)$, где q и C/τ_0 имеют одинаковые размерности [К с^{-1}]. Во всех расчётах для этих величин следует пользоваться этой размерностью (или другой общей размерностью).

Полагая $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с и $C \approx 10 \text{ К}$ [36] при стандартной скорости охлаждения, можно оценить $b_2 = \ln(C/\tau_0) \approx 30$. При сравнительно небольших скоростях охлаждения, $\ln q \ll b_2$, логарифм в правой части (12.3) 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 равенство (12.3) переходит в уравнение Бартенева–Ритланда (2.8):

$$\frac{1}{T_g} = a_1 - \frac{b_1}{b_2} \ln q,$$

где $a_2 = b_1/b_2$. Следовательно, уравнение Бартенева–Ритланда (2.8) справедливо при не очень больших скоростях. В самом деле, с возрастанием скорости охлаждения для ряда стёкол, например свинцово-силикатных, наблюдается отклонение от зависимости (2.8) [45]. Заметим, что параметр C в 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 под знак логарифма. Поэтому параметр C можно считать практически константой, что подтверждается справедливостью уравнения Бартенева–Ритланда при умеренных скоростях охлаждения.

С целью проверки соотношения (12.3) были построены графики в координатах $1/T_g - \ln[1 - (\ln q/30)]$ для различных аморфных веществ [78]. Экспериментальные данные [38, 45, 49] в указанных координатах ложатся на прямые, в том числе для свинцово-силикатных стёкол, для которых наблюдается отклонение от уравнения Бартенева (2.8).

Таким образом, полученное обобщённое уравнение (12.3) удовлетворительно согласуется с опытными данными в более широком интервале скорости охлаждения, чем уравнение Бартенева – Ритланда (2.8).

13. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов

13.1. Эмпирические уравнения вязкости стеклообразующих жидкостей

Известно, что температурная зависимость вязкости $\eta(T)$ стеклообразующих расплавов, в отличие от таковой для простых жидкостей типа ацетона, не описывается обычной аррениусовской экспоненциальной формулой. Ввиду отсутствия для стеклообразующих расплавов общепризнанной теоретической зависимости $\eta(T)$ в явном виде неоднократно делались попытки установить, какое из известных эмпирических соотношений лучше всего описывает температурную зависимость вязкости.

Мауро и др. [79], сравнивая уравнения Уотертона [76], Фогеля – Фульчера – Таммана [80–82] и Аврамова – Милчева [83], содержащие по три подгоночных параметра, отдают предпочтение формуле Уотертона ("двойной экспоненте")

$$\eta = A \exp \left[\frac{B_1}{T} \exp \left(\frac{D_1}{T} \right) \right]. \quad (13.1)$$

Брэдбури и др. [74] и Шишкиным [75] предложено аналогичное уравнение:

$$\eta = A \exp \left[B_2 \exp \left(\frac{D_2}{T} \right) \right]. \quad (13.2)$$

Поспелов [84], проанализировав ряд уравнений вязкости, также пришёл к заключению, что предпочтительным из них является "двойная экспонента" типа (13.1). Поскольку в соотношении Уотертона (13.1) экспоненциальная зависимость в квадратных скобках является сильной функцией температуры в сравнении с предэкспоненциальным множителем B_1/T , последний можно принять практически за константу. Поэтому формулы Уотертона (13.1) и Брэдбури – Шишкина (13.2) фактически совпадают.

Меерлендер [85] провёл сравнение пяти наиболее распространённых эмпирических уравнений вязкости, включая соотношения (13.1) и (13.2), и пришёл к выводу, что из рассмотренных формул более точно описывает экспериментальные данные в широком интервале температур уравнение Енкеля [86], если внести небольшое изменение и представить его в обобщённом виде [85],

$$\eta = A \exp \left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp \left(\frac{D}{T} \right) \right]. \quad (13.3)$$

При низких температурах в области стеклования можно пренебречь первым слагаемым B/T в квадратных скобках этого уравнения ввиду его малости по сравнению с экспонентой. Тогда (13.3) переходит в соотношение Уотертона (13.1). В свою очередь из "двойной экспоненты" типа формул Уотертона (13.1) и Брэдбури – Шишкина (13.2) алгебраически выводится известное уравнение Вильямса – Ландела – Ферри (7.6) [57, 58], которое эквивалентно соотношению Фогеля – Фульчера – Таммана (см. [5, с. 90, 91]).

Таким образом, уравнение Енкеля (13.3) можно рассматривать как один из обобщённых вариантов основных эмпирических соотношений вязкости стеклообразующих расплавов, поэтому представляет интерес изучение его природы.

Температурная зависимость вязкости стеклообразующих жидкостей по Енкелю [65] обусловлена процессами диссоциации и ассоциации молекул. Предполагалось, что при изменении температуры изменяется степень ассоциации частиц в этих системах, что сопровождается разрывом и восстановлением межатомных и межмолекулярных связей в окружении данной кинетической единицы. Исходя из этих представлений Енкель получил уравнение вязкости, которое мы приводим так, как оно выглядит в оригинале [86]:

$$\eta = A \exp \left\{ \frac{Q}{RT} \left[1 + \alpha \exp \left(\frac{Q}{RT} \right) \right] \right\}, \quad (13.4)$$

где выражение в квадратных скобках отражает изменение степени ассоциации молекул при охлаждении и нагревании жидкости.

Как видим, в теории Енкеля рассматривается лишь одна энергетическая величина — Q , связанная с энергией распада ассоциатов молекул. Для жидкостей типа глюкозы и спиртов величина Q близка к энергии водородной связи.

Обобщённый вариант уравнения Енкеля (13.3), предложенный Меерлендером [85], в отличие от оригинала (13.4), содержит две энергетические величины: B и D . Физический смысл активационных параметров RB и RD Меерлендером не обсуждался. Он лишь показал, что в обобщённом виде уравнение Енкеля лучше согласуется с экспериментальными данными.

Были рассмотрены возможные варианты обоснования этого уравнения [5, 87–89], отличные от подхода Енкеля [86].

В работе Сандитова и Мункуевой [77] предлагается обновлённый вывод уравнения Енкеля, откуда следует, что формула (13.3) фактически содержит не четыре, а три подгоночных параметра (A , B и D).

Наконец, отметим, что теория перколяции конфигуруонов даёт для температурной зависимости коэффициента сдвиговой вязкости универсальное уравнение, справедливое как для стёкол, так и для расплавов [11, 24, 25, 90–96]:

$$\eta(T) = A_1 T \left[1 + A_2 \exp \left(\frac{H_m}{RT} \right) \right] \left[1 + C \exp \left(\frac{H_d}{RT} \right) \right], \quad (13.5)$$

где A_1 , A_2 и C — постоянные, H_d — энтальпия образования конфигурона, H_m — энтальпия его перемещения. Сравнение с другими моделями вязкости и численные расчёты с использованием метода подгонки постоянных подтвердили вполне удовлетворительное описание вязкости по уравнению (13.5) для различных стеклообразующих систем (как простых, так и сложных органических и неорганических композиций) [93, 97]. Рисунок 4 иллюстрирует это применительно к вязкости стеклообразного и расплавленного ангидрида борной кислоты. Кривая рассчитана с помощью уравнения (13.5), экспериментальные данные показаны кружками [12, 24]. Термодинамические параметры уравнения (13.5) можно определить из экспериментальных данных о вязкости [24].

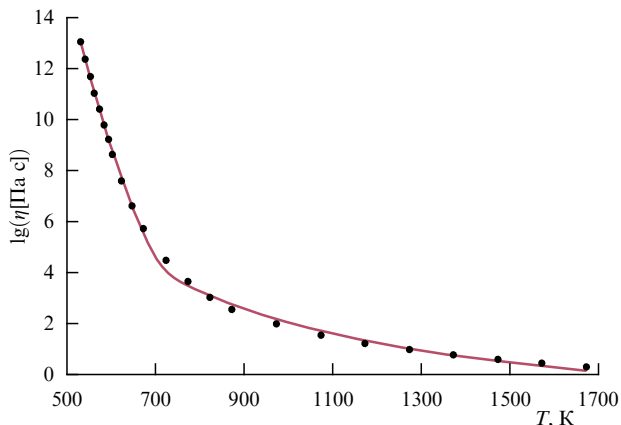


Рис. 4. Зависимость вязкости расплава борного ангидрида B_2O_3 от температуры. Кружки — опытные данные, кривая — расчёт по уравнению (13.5).

13.2. Вывод уравнения вязкости

Используя представление о двухэтапном элементарном акте текучести стёкол и их расплавов [98–100], примем, что вероятность перехода кинетической единицы W из одного равновесного положения в другое определяется, во-первых, вероятностью W_1 локального конфигурационного изменения структуры у данной кинетической единицы и, во-вторых, вероятностью W_2 того, что она обладает достаточной энергией ΔF_∞ для перескока в новое положение (в микрообласть структурного изменения),

$$W = W_1 W_2.$$

При этом локальное конфигурационное изменение структуры кинетической единицы предшествует её перескоку и рассматривается как необходимое условие для реализации последнего (аналогично тому, как для перескока атома в соседнее положение необходимо предварительно создать около него дырку, в которую он может перескочить [98, 99]).

По Мюллеру [100] необходимым условием переключения валентной связи — основного молекулярного механизма вязкого течения неорганических стёкол и их расплавов — служит предварительная локальная низкоактивационная деформация структурной сетки межатомных связей. Последняя может быть принята как один из вариантов локального конфигурационного изменения структуры кинетической единицы, ответственной за текучесть.

При повышенных температурах молекулярная подвижность определяется вероятностью перескока кинетической единицы в одну из "готовых разрыхлённых микрообластей", которые, как правило, имеются при высоких температурах ($W_1 = 1$),

$$W_2 = \exp\left(-\frac{\Delta F_\infty}{kT}\right). \quad (13.6)$$

С понижением температуры структура расплава в области стеклования уплотняется и в подвижности молекул существенную роль начинает играть вероятность локального изменения структуры W_1 . Рассмотрим это понятие с привлечением модели делокализованных атомов [67, 101].

Делокализация связанного атома — его смещение из равновесного положения — в аморфных веществах сопровождается перегруппировкой соседних частиц и, по существу, она отражает локальное конфигурационное структурное изменение. Принимая это во внимание, под вероятностью W_1 будем понимать вероятность делокализации атома, которая выражается как [67]

$$W_1 = \exp\left(-\frac{\Delta v_e}{v_f}\right), \quad (13.7)$$

где Δv_e — элементарный флуктуационный объём, необходимый для делокализации атома, $v_f = \Delta V_e/N$ — средний флуктуационный объём, приходящийся на кинетическую единицу. Флуктуационный объём аморфного вещества ΔV_e возникает в результате делокализаций атомов — их тепловых смещений из равновесного положения (N_e — число делокализованных атомов): $\Delta V_e = N_e \Delta v_e$ (см. раздел 9).

С помощью квазирешёточной модели [102] раскроем явный вид температурной зависимости флуктуационного объёма $v_f(T)$. Предположим, что при делокализации связанного атома в результате локальной деформации решётки (сетки связей) соответствующий узел смещается из основного положения. Такой дефектный смещённый узел решётки назовём возбуждённым узлом. Число возбуждённых узлов равно числу делокализованных атомов N_e . Общее число узлов в решётке, как основных N , так и возбуждённых N_e , равно $N + N_e$.

Принимая это во внимание, для составляющей свободной энергии системы, связанной с наличием дефектов решётки, можно записать соотношение

$$\Delta F = N_e \Delta \epsilon_e - k_B T \ln \frac{(N + N_e)!}{N! N_e!},$$

где выражение под знаком логарифма отражает число способов размещения делокализованных атомов по возможным для них узлам, $\Delta \epsilon_e$ — энергия делокализации атома.

Можно показать, что минимуму ΔF соответствует следующее число делокализованных атомов:

$$\frac{N_e}{N} = \left[\exp\left(\frac{\Delta \epsilon_e}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (13.8)$$

Доля флуктуационного объёма

$$f = \frac{\Delta V_e}{V} = \frac{\Delta v_e}{v} \frac{N_e}{N}$$

с учётом (13.8) определяется формулой ($v = V/N$)

$$f = \frac{\Delta v_e}{v} \left[\exp\left(\frac{\Delta \epsilon_e}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (13.9)$$

Подставив эту зависимость $f(T)$ в показатель экспоненты в правой части (13.7),

$$\frac{\Delta v_e}{v_f} = \frac{\Delta v_e/v}{v_f/v} = \frac{\Delta v_e}{v} \frac{1}{f},$$

приходим к выражению для вероятности локального изменения структуры $W_1(T)$ в виде "двойной экспоненты":

$$W_1 = \exp\left\{-\left[\exp\left(\frac{\Delta \epsilon_e}{k_B T}\right) - 1\right]\right\}. \quad (13.10)$$

Таблица 5. Характеристики вязкого течения неорганических стёкол* R_2O-SiO_2 ($R = Li, Na, K$), $PbO-SiO_2$, Na_2O-GeO_2 и $Na_2O-B_2O_3$ (использованы данные [49])

$R_2O, PbO,$ мол. %	$-\lg(\eta_0[\Pi])$	$\Delta\epsilon_c,$ кДж моль $^{-1}$	$\Delta F_\infty,$ кДж моль $^{-1}$	T_g, K	$\Delta F_\eta(T_g),$ кДж моль $^{-1}$	f_g	$\Delta\epsilon_c,$ кДж моль $^{-1}$ (14.8)
Li_2O	Li_2O-SiO_2						
10	2,55	20	127	814	245	0,028	24
14	2,57	20	120	788	237	0,028	23
25	2,41	19	91	738	219	0,028	22
30	2,25	19	78	721	212	0,028	21
33,3	2,23	19	71	708	208	0,028	21
Na_2O	Na_2O-SiO_2						
15	2,53	19	118	783	235	0,028	23
20	2,35	19	101	759	225	0,028	23
25	2,36	19	94	739	219	0,028	22
30	2,36	19	87	721	214	0,028	21
33	2,26	19	78	712	209	0,028	21
K_2O	K_2O-SiO_2						
13	2,33	19	121	795	235	0,028	24
15	2,31	19	117	793	232	0,028	24
20	2,14	19	100	759	222	0,025	23
25	2,22	19	90	739	217	0,025	23
PbO	$PbO-SiO_2$						
25	3,15	21	100	785	245	0,027	24
30	2,95	21	79	761	234	0,027	23
45	3,34	20	57	696	218	0,027	21
50	3,33	19	42	674	212	0,027	20
Na_2O	Na_2O-GeO_2						
15	3,81	22	79	801	259	0,026	24
20	3,21	22	58	773	241	0,027	23
25	3,10	21	49	749	232	0,027	22
30	3,12	21	40	727	225	0,027	22
Na_2O	$Na_2O-B_2O_3$						
10	3,45	18	47	618	194	0,026	19
15	3,93	20	44	680	221	0,026	21
20	3,41	21	26	727	229	0,026	22
25	3,77	22	19	735	237	0,026	22
30	4,45	23	3	748	250	0,025	23

* ΔF_∞ — высокотемпературный предел свободной энергии активации вязкого течения, $\Delta F_\eta(T_g)$ — свободная энергия активации текучести при T_g .

Далее, используя соотношения (13.6) и (13.10), а также известную связь между вязкостью η и величиной W в соответствии с теорией Стокса–Эйнштейна (см., например, [5]),

$$\eta \sim \frac{1}{W} = \frac{1}{W_1 W_2},$$

окончательно получаем уравнение вязкости

$$\eta = \eta_0 \exp \left\{ \frac{\Delta F_\infty}{k_B T} + \left[\exp \left(\frac{\Delta \epsilon_c}{k_B T} \right) - 1 \right] \right\}, \quad (13.11)$$

которое фактически совпадает с эмпирическим уравнением Енкаля (13.3). Здесь η_0 — коэффициент пропорциональности (вязкость η при $T \rightarrow \infty$). По-видимому, можно полагать [87], что η_0 совпадает с предэкспоненциальным множителем в известном уравнении Эйринга: $\eta_0 = h/v_\eta$, где v_η — объём частицы, преодолевающей потенциальный барьер, h — постоянная Планка.

13.3. Сравнение с экспериментом

В уравнение (13.11) входят три параметра: η_0 , ΔF_∞ и $\Delta \epsilon_c$. Предэкспоненциальный множитель η_0 , соответствующий вязкости при повышенных температурах, находится экстраполяцией (с помощью полинома Лагранжа [103]) кривой вязкости $\lg \eta - 1/T$ к температуре $T \rightarrow \infty$ [104]. Если известно значение η_0 , то подгонкой оставшихся двух параметров, ΔF_∞ и $\Delta \epsilon_c$, по уравнению (13.11) можно рассчитать вязкость η .

Экспериментальные данные о температурной зависимости вязкости стеклообразующих расплавов $\eta(T)$, необходимые для сравнения с результатами расчёта, брали из базы данных SciGlass [49]. В качестве объектов исследований были взяты двухкомпонентные силикатные, германатные и боратные стёкла. На рисунке 5 в координатах $\lg \eta - 1/T$ символы соответствуют экспериментальным данным, а сплошные кривые — расчёты по уравнению (13.11). Как видно, теоретическая кривая хорошо ложится на экспериментальные точки. В таблице 5 приводятся значения параметров η_0 , ΔF_∞ и $\Delta \epsilon_c$, при которых

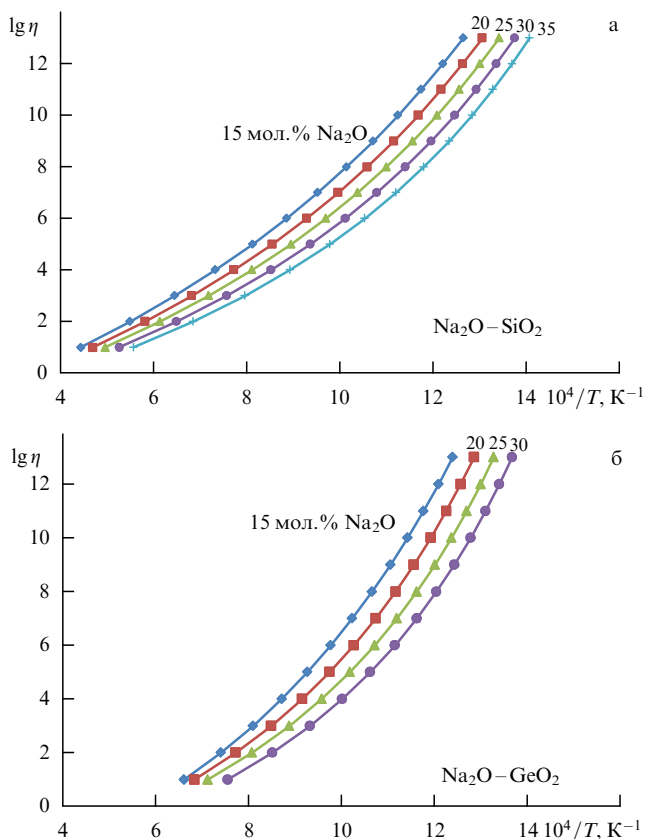


Рис. 5. Температурная зависимость вязкости натриево-силикатных (а) и натриево-германатных (б) стёкол. Различными символами показаны экспериментальные данные, кривые — результаты расчёта по уравнению (13.11).

результаты расчёта согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, уравнение вязкости (13.11), выведенное из уточнённой модели [88, 89], находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для стеклообразующих расплавов [77].

14. Механизм вязкого течения и стеклование жидкостей

14.1. О роли делокализации атома в процессах текучести и стеклования

Вязкость стёкол является принципиально важным свойством, определяющим специфику стеклообразного состояния. Именно повышенная вязкость, замедляющая процесс кристаллизации, способствует переходу расплава в стекло.

Атомный механизм вязкого течения в неорганических стёклах описан в работах Дугласа [105] и других учёных [56, 106–108]. Мюллер [107] впервые предложил механизм, основанный на активированном переключении мостиковых связей, т.е. на обмене местами мостиковых атомов.

Смит, Финлейсон и Ремде [106] разработали модель вязкого течения силикатного стекла, в которой предусматривается возможность разрыва связи Si–O и переключение связей Si–O на ненасыщенные связи кремния и кислорода (рис. 6). Если мостиковый ион кислорода 2

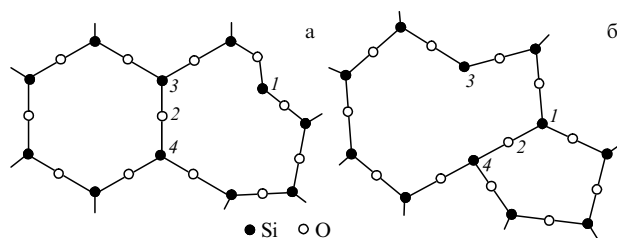


Рис. 6. Схема переключения связей в теории вязкого течения Смита, Финлейсона и Ремде [106].

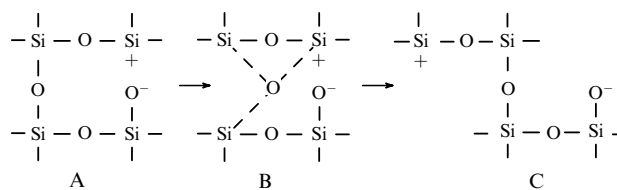


Рис. 7. Схема переключения валентной мостиковой связи в силикатном стекле по Немилову [110].

результате поперечных тепловых колебаний приблизится к ненасыщенному иону кремния 1, то могут произойти переключение валентной связи 2–3 на 2–1 и изменение партнёров, приводящее к новой конфигурации сетки стекла. Авторы [106] полагают, что основную роль для вязкого течения играет переключение связей на ненасыщенные связи кремния, а не кислорода, как считают Филипович [108] и Сандитов [109].

На рисунке 7 приводится схема переключения валентной мостиковой связи на ненасыщенный ион кремния по Немилову [110]. Одним из авторов настоящего обзора было развито представление о том, что в этой схеме перемещение мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si в процессе вязкого течения силикатных стёкол состоит из двух этапов [111]. Первый этап представляет собой делокализацию (смещение) атома кислорода, приводящее к локальному низкоактивационному растяжению кремнекислородной сетки (переход А → В). Второй этап связан с подъёмом мостикового атома кислорода на вершину потенциального барьера, что соответствует переключению валентной мостиковой связи (переход В → С) — перескоку мостикового атома. При этом этап А–В рассматривается как необходимое условие для реализации последующего этапа В–С. В приведённой выше теории (модели) вязкого течения вероятности переходов А–В и В–С описываются соответственно соотношениями (13.7) и (13.6) для величин W_1 и W_2 .

Из сопоставления уравнения вязкости (13.11) с известным уравнением Эйринга (см. [56]):

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta F_\eta(T)}{RT}\right), \tag{14.1}$$

следует, что свободная энергия активации вязкого течения $\Delta F_\eta(T)$ представляет собой сумму двух слагаемых,

$$\Delta F_\eta = \Delta F_\infty + \Delta F_s(T), \tag{14.2}$$

где ΔF_∞ можно назвать потенциалом перескока кинетической единицы (мостикового атома), а $\Delta F_s(T)$ — потенциалом локального конфигурационного изменения структуры, который оказывается функцией темпера-

туры,

$$\Delta F_s(T) = RT \left[\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon_c}{RT} \right) - 1 \right]. \quad (14.3)$$

Величина ΔF_∞ представляет собой высокотемпературный предел свободной энергии активации текучести, поскольку при $RT \gg \Delta \varepsilon_c$ второе слагаемое в правой части равенства (13.2) обращается в нуль и уравнение вязкости (13.11) сводится к обычной экспоненциальной зависимости с постоянной свободной энергией активации

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{\Delta F_\infty}{RT} \right). \quad (14.4)$$

При низких температурах в области стеклования энергия делокализации атома $\Delta \varepsilon_c$ становится сравнимой с энергией тепловых колебаний решётки ($\sim 3k_B T$) и число делокализованных атомов, ответственных за текучесть, существенно уменьшается (по закону $\exp[-\Delta \varepsilon_c/(k_B T)]$). Поэтому для активационного перескока мостикового атома (переключения валентной связи) требуется предварительная локальная деформация структурной сетки (делокализация мостикового атома, переход А \rightarrow В (см. рис. 7): потенциал локального конфигурационного изменения структуры $\Delta F_s(T)$ резко возрастает. Этим объясняется экспоненциальное возрастание свободной энергии активации текучести в области стеклования.

Без делокализации мостикового атома ("пускового механизма" текучести) невозможен перескок кинетической единицы и, следовательно, невозможно вязкое течение. Поэтому замораживание процесса делокализации активного атома при низких температурах приводит к прекращению вязкого течения и переходу расплава в стеклообразное состояние. Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решётки ($ik_B T/2 \approx 3k_B T$), отнесённая к атому, становится равной энергии делокализации атома или меньшей её:

$$3k_B T \leq \Delta \varepsilon_c. \quad (14.5)$$

Число степеней свободы атома аморфного твёрдого тела i для грубой оценки приближённо принимаем равным $i \approx 6$ (по аналогии с таковым в ионном кубическом кристалле).

Как и следовало ожидать, энергия $\Delta \varepsilon_c$, определённая независимым способом по данным об эмпирическом параметре D уравнения Енकेля (13.3),

$$\Delta \varepsilon_c = RD, \quad (14.6)$$

линейно зависит от температуры T_g (рис. 8). Равенство (14.6) получено из сравнения соотношения (13.11) с эмпирическим уравнением Енकेля (13.3).

Результат расчёта энергии делокализации атома для силикатного стекла № 15 ($D = 2500$ К) [64]

$$\Delta \varepsilon_c = RD = 21 \text{ кДж моль}^{-1} \quad (14.7)$$

находится в удовлетворительном согласии с результатами расчёта $\Delta \varepsilon_c$ по модели делокализованных атомов [67] для ряда силикатных стёкол (см. табл. 5 и рис. 8)

$$\Delta \varepsilon_c = RT_g \ln \frac{1}{f_g} \approx 20 - 24 \text{ кДж моль}^{-1}. \quad (14.8)$$

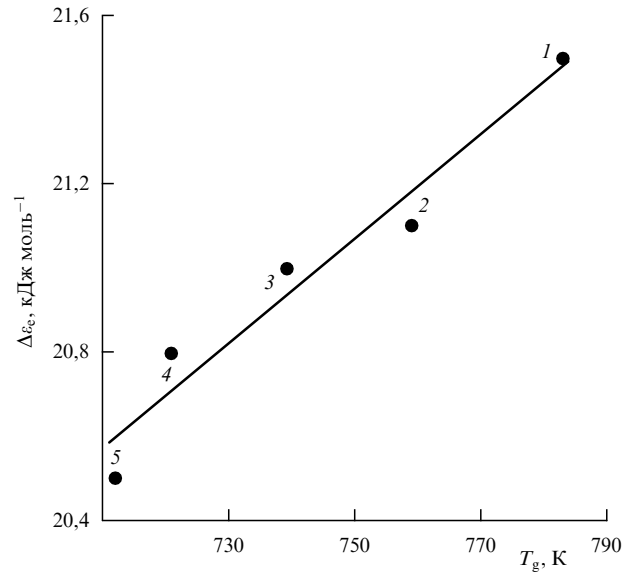


Рис. 8. Линейная корреляция между энергией делокализации атома $\Delta \varepsilon_c$ и температурой T_g натриево-силикатных стёкол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Содержание Na_2O , мол. %: 15 (1); 20 (2); 25 (3); 30 (4). $\Delta \varepsilon_c = RD$, где D — эмпирический параметр уравнения Енकेля (13.3).

Из формулы (14.8) также следует линейная корреляция между $\Delta \varepsilon_c$ и T_g , поскольку $f_g \approx \text{const} \approx 0,024 - 0,028$ (см. табл. 1 и 4). В соответствии с равенствами (14.5) и (14.8) величина логарифма $\ln(1/f_g)$ должна быть близка к трём ($i/2 \approx 3$). В самом деле, при среднем значении $f_g \approx 0,025 - 0,030$ (см. табл. 1 и 4)

$$\ln \frac{1}{f_g} \approx \text{const} \approx 3,5.$$

Величина $\Delta \varepsilon_c$, рассчитанная по формуле (14.8), остаётся постоянной в широком интервале температур в области стеклования [112].

Таким образом, локальное конфигурационное изменение структуры, которое описывается в рамках модели делокализованных атомов, является необходимым условием реализации элементарного акта вязкого течения стеклообразующих расплавов и оказывается ответственным за своеобразную температурную зависимость вязкости стёкол и их расплавов. Вторые слагаемые в уравнениях вязкости (13.11) и свободной энергии активации текучести (14.2), связанные с конфигурационным структурным изменением (с процессом делокализации атома), отражают основное отличие стеклообразующих расплавов от простых жидкостей типа расплавов металлов. При высоких температурах ($k_B T \gg \Delta \varepsilon_c$) эти слагаемые исчезают и указанные уравнения переходят в обычные соотношения для простых жидкостей.

14.2. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения

Немиловым [56, 110] предложена валентно-конфигурационная теория текучести стёкол и их расплавов, которая приводит к следующему уравнению вязкости:

$$\eta = \frac{Nh}{V_\eta} \exp \left(\frac{\Delta E_\eta^0 + \Delta E_{\eta k}(T)}{Nk_B T} \right), \quad (14.9)$$

где ΔE_{η}^0 — потенциал переключения мостиковой валентной связи, $\Delta E_{\eta k}(T)$ — потенциал конфигурационного изменения структуры, V_{η} — молярный или атомный объём частиц, преодолевающих потенциальный барьер, равный свободной энергии активации вязкого течения $\Delta E_{\eta}(T)$,

$$\Delta E_{\eta} = \Delta E_{\eta}^0 + \Delta E_{\eta k}(T). \quad (14.10)$$

Величина $\Delta E_{\eta k}(T)$ определяется по экспериментальным данным о температурной зависимости конфигурационной составляющей молярной теплоёмкости $C_{p \text{ conf}}$ [56].

Немилов [56, 110] назвал свою теорию валентно-конфигурационной, поскольку она учитывает валентную структуру аморфного вещества и её конфигурационные изменения при активации. Им впервые была чётко высказана идея о решающей роли конфигурационного структурного изменения в температурной зависимости вязкого течения стеклообразующих расплавов и стёкол.

Уравнение вязкости (14.9) основано на модификации уравнения Эйринга (14.1), а именно на разделении свободной энергии активации $\Delta E_{\eta}(T)$ на две составляющие: ΔE_{η}^0 и $\Delta E_{\eta k}(T)$.

15. Заключение

Стеклование жидкости представляет собой ярко выраженный релаксационный процесс и подчиняется кинетическим закономерностям. При приближении к области перехода жидкость–стекло молекулярные перегруппировки в стеклообразующих расплавах становятся настолько медленными, что изменение структуры не успевает следовать за уменьшением температуры. С точки зрения релаксационного подхода в процессе стеклования жидкости решающую роль играет соотношение между временем структурной релаксации τ и скоростью охлаждения расплава $q = dT/dt$. Взаимосвязь этих величин выражается уравнением стеклования: $q\tau_g = \delta T_g$, где τ_g — время релаксации при $T = T_g$, δT_g — полоса температур, характеризующая интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения.

Результаты расчёта температурного интервала δT_g по данным о параметрах уравнения Вильямса–Ландела–Ферри и по модели делокализованных атомов для неорганических оксидных стёкол находятся в удовлетворительном согласии с произведением $q\tau_g \approx 5 - 10$ К, т.е. с левой частью уравнения стеклования. Аналогичное утверждение справедливо и для органических стёкол, у которых δT_g имеет низкие значения $\delta T_g \approx 1 - 3$ К, согласующиеся с произведением $q\tau_g$ для этих систем.

В настоящем обзоре, так же как и у других авторов, использованы экспериментальные данные, относящиеся к стандартной скорости охлаждения расплава $q = 0,05$ К с⁻¹. Это обусловлено тем, что пока имеются данные в основном для стандартной скорости охлаждения, для других скоростей q данных мало. Приводятся аргументы в пользу представления о том, что подавляющее большинство данных о температуре стеклования относится к стандартной скорости охлаждения.

Рассмотрена интерпретация уравнения стеклования в рамках модели делокализованных атомов и релаксационной теории стеклования. Предлагается вывод уравнения Бартенева–Ритланда (2.8) с учётом температурной зависимости энергии активации процесса стеклования.

Показано, что это уравнение справедливо при сравнительно небольших скоростях охлаждения. Доля флуктуационного объёма f_g , вычисленная из данных о зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения расплава, совпадает с результатами расчёта f_g по данным о вязкости в области стеклования.

Предложен новый вариант кинетического критерия стеклования. Проведён расчёт частоты, эквивалентной стандартной скорости охлаждения расплава. Только при низких частотах механического воздействия, порядка 10^{-3} Гц, у неорганических стёкол температура динамического стеклования T_v совпадает с температурой структурного стеклования T_g — одновременно происходят структурное и динамическое стеклования (одновременно замораживаются топологический (структурный) и вязкий компоненты деформации).

Развита предположение о том, что за вязкое течение стеклообразующих жидкостей ответственны возбуждённые делокализованные атомы, концентрация которых при охлаждении уменьшается и в области стеклования принимает ничтожно малое значение (около 3%), что равносильно замораживанию. При температуре стеклования замораживается процесс делокализации атома (переход атома из основного состояния в возбуждённое).

В данном обзоре рассмотрены в основном релаксационные аспекты перехода жидкость–стекло и лишь кратко описаны теория перколяции конфигурационных [24, 25, 32–34] и применения неравновесной термодинамики к стеклованию [41, 50–52, 56]. Упомянем также некоторые другие подходы, заслуживающие, на наш взгляд, внимания.

Прежде всего отметим модель предельной конфигурационной энтропии (гипотезу о "предельном плато"). На основе теории Адама и Гиббса [9] предполагается, что существует некоторое промежуточное метастабильное состояние, в котором системе доступно лишь несколько конфигураций, и она не способна перейти из этого состояния в более низкое по энергии состояние за время, доступное для наблюдения. Вводится предельно достижимое значение конфигурационной энтропии. Исходя из подобных представлений, ряд авторов предлагает модель стеклования, использующую гипотезу о существовании предельной конфигурационной энтропии при релаксации системы при температурах ниже T_g [113–117].

Одной из популярных теорий, развитых в последнее десятилетие для описания динамики переохлаждённых жидкостей и стеклования, является теория взаимодействующих мод (ТВМ) (Mode-Coupling Theory — МСТ) [118–121]. В частности, ТВМ даёт обоснование известной эмпирической формулы Кольрауша (дробной экспоненты), описывающей температурную зависимость времени релаксации в области стеклования.

Заслуживает внимания гипотеза о мозаичности, иначе — теория случайных переходов первого рода, под которыми понимается замораживание жидкости и превращение её в мозаичную структуру — в набор "квазикристаллов", находящихся в различных аморфных состояниях. Так же как и в классической теории нуклеации, учитывается разница при перестройке, обусловленная межфазной поверхностью в системе, что отличает эту теорию от теории Адама и Гиббса [122–124]. Данный подход, являясь конгломератом разных теорий, имеет определённые преимущества, заключающиеся в ряде интересных аналитических предсказаний. Содержание этих

работ подробно изложено в обзоре Тропина, Шмельцера и Аксёнова [1].

В завершение ещё раз отметим, что проблема стеклования жидкости (размягчения стекла) окончательно до сих пор не решена. Разработка строгой теории переохлаждённой жидкости и процесса стеклования на основе статистической физики встречает серьёзные трудности, которые пока не удаётся преодолеть.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 3.5406.2017/8.9).

Список литературы

- Тропин Т В, Шмельцер Ю В П, Аксенов В Л *УФН* **186** 47 (2016); Tropin T V, Schmelzer J W P, Aksenov V L *Phys. Usp.* **59** 42 (2016)
- Schmelzer J W P et al. *Glasses and the Glass Transition* (Weinheim: Wiley-VCH, 2011)
- Ростиашвили В Г, Иржак В И, Розенберг Б А *Стеклование полимеров* (Л.: Химия, 1987)
- Мазурин О В *Стеклование* (Л.: Наука, 1986)
- Сандитов Д С, Бартнев Г М *Физические свойства неупорядоченных структур. Молекулярно-кинетические и термодинамические процессы в неорганических стеклах и полимерах* (Новосибирск: Наука, 1982)
- Волькенштейн М В, Птицын О Б *ЖТФ* **26** 2204 (1956)
- Волькенштейн М В, Птицын О Б *ДАН СССР* **103** 795 (1955)
- Gibbs J H, DiMarzio E A *J. Chem. Phys.* **28** 373 (1958)
- Adam G, Gibbs J H *J. Chem. Phys.* **43** 139 (1965)
- Angel C A *J. Am. Ceram. Soc.* **51** 117 (1968)
- Ojovan M I *Entropy* **10** 334 (2008)
- Ojovan M I *Int. J. Appl. Glass Sci.* **5** 22 (2014)
- Isayev A I (Ed.) *Encyclopedia of Polymer Blends Vol. 3 Structure* (Weinheim: Wiley-VCH, 2016)
- Klinger M I *Glassy Disordered Systems. Glass Formation and Universal Anomalous Low-Energy Properties* (New Jersey: World Scientific, 2013)
- Angell C A, Ansari Y, Zhao Z *Faraday Discuss.* **154** 9 (2012)
- Angell C A *MRS Bull.* **33** 544 (2008)
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. 66, 583 (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997)
- Tournier R F *Chem. Phys. Lett.* **641** 9 (2015)
- Tournier R F *Physica B* **454** 253 (2014)
- Tournier R F *Intermetallics* **30** 104 (2012)
- Tournier R F *Materials* **4** 869 (2011)
- Wool R P *J. Polym. Sci. B* **46** 2765 (2008)
- Tournier R F *Physica B* **392** 79 (2007)
- Ожован М И *ЖЭТФ* **130** 944 (2006); Ozhovan M I *JETP* **103** 819 (2006)
- Ожован М И *Письма в ЖЭТФ* **79** 769 (2004); Ojovan M I *JETP Lett.* **79** 632 (2004)
- Angell C A, Rao K J *J. Chem. Phys.* **57** 470 (1972)
- Stanzione J F (III), Strawhecker K E, Wool R P *J. Non-Cryst. Solids* **357** 311 (2011)
- Oreshkin A I et al. *Acta Mater.* **61** 5216 (2013)
- Louzguine-Luzgin D V et al. *J. Mater. Sci.* **50** 1783 (2014)
- Louzguine-Luzgin D V et al. *J. Non-Cryst. Solids* **419** 12 (2015)
- Albert S et al. *Science* **352** 1308 (2016)
- Continentino M A *Physica B* **505** A1 (2017)
- Ma D, Stoica A D, Wang X-L *Nature Mater.* **8** 30 (2009)
- Ojovan M I *J. Non-Cryst. Solids* **434** 71 (2016)
- Немилов С В *Физика и химия стекла* **39** 857 (2013); Nemilov S V *Glass Phys. Chem.* **39** 609 (2013)
- Сандитов Д С *ЖЭТФ* **150** 501 (2016); Sanditov D S *JETP* **123** 429 (2016)
- Бартнев Г М *ДАН СССР* **76** 227 (1951)
- Бартнев Г М *Строение и механические свойства неорганических стекол* (М.: Стройиздат, 1966)
- Бартнев Г М, Бартнева А Г *Релаксационные свойства полимеров* (М.: Химия, 1992)
- Бартнев Г М, Сандитов Д С *Релаксационные процессы в стеклообразных системах* (Новосибирск: Наука, 1986)
- Мандельштам Л И, Леонтович М А *ЖЭТФ* **7** 438 (1937)
- Mazurin O V *J. Non-Cryst. Solids* **25** 129 (1977)
- Ritland H N *J. Am. Ceram. Soc.* **37** 370 (1954)
- Бартнев Г М, Горбаткина Ю А *Высокомолек. соед.* **29** 769 (1959)
- Бартнев Г М, Лукьянов И А *Журн. физ. химии* **29** 1486 (1955)
- Moynihan C T et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** 12 (1976)
- Сандитов Д С, Машанов А А, Дармаев М В *ФТТ* **59** 338 (2017); Sanditov D S, Mashanov A A, Darmaev M V *Phys. Solid State* **59** 348 (2017)
- Kotova L N, Norman G E, Pisarev V V *J. Non-Cryst. Solids* **429** 98 (2015)
- SciGlass — Glass Property Information System (accessed on 27.01.2019), <http://www.akosgmbh.de/sciglass/sciglass.htm>
- de Donder Th, Van Rysselberghe P *Thermodynamic Theory of Affinity* (Stanford, Calif.: Stanford Univ. Press, 1936)
- Prigogine I, Defay R *Treatise on Thermodynamics, Based on the Methods of Gibbs and De Donder* (London: Longmans, 1954)
- Bragg W L, Williams E J *Proc. R. Soc. Lond. A* **145** 699 (1934)
- Готлиб Ю Я, Птицын О Б *ФТТ* **3** 33 (1961)
- Tool A Q *J. Am. Ceram. Soc.* **29** 240 (1946)
- Cohen M H, Turnbull D J *J. Chem. Phys.* **31** 1164 (1959)
- Nemilov S V *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State* (Boca Raton: CRC Press, 1995)
- Williams M L, Landel R F, Ferry J D *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3701 (1955)
- Ferry J D *Viscoelastic Properties of Polymers* (New York: Wiley, 1970)
- Bestul V A *Glastechn. Ber. K* **32** 59 (1959)
- Сандитов Д С, Доржиев Д Б, Балданов Ж П *Журн. физ. химии* **47** 2990 (1973)
- Дуров В А, Шахпаронов М И *Журн. физ. химии* **53** 2456 (1979)
- Столяр С В, Беседина С А *Физика и химия стекла* **18** (3) 88 (1992)
- Simon F Z. *Anorg. Allg. Chem.* **203** 219 (1931)
- Разумовская И В, Бартнев Г М, в сб. *Стеклообразное состояние. Труды V Всесоюз. совещ.* (Л.: Наука, 1971)
- Angell C A *J. Phys. Chem. Solids* **49** 836 (1988)
- Сандитов Д С и др. *Физика и химия стекла* **34** 512 (2008); Sanditov D S et al. *Glass Phys. Chem.* **34** 389 (2008)
- Сандитов Д С и др. *ЖЭТФ* **142** 123 (2013); Sanditov D S *JETP* **115** 112 (2012)
- Сандитов Д С, Сангадиев С Ш, Сандитов Б Д *Физика и химия стекла* **39** 553 (2013); Sanditov D S, Sangadiev S Sh, Sanditov B D *Glass Phys. Chem.* **39** 382 (2013)
- Сандитов Д С, Дармаев М В, Сандитов Б Д *ФТТ* **57** 1629 (2015); Sanditov D S, Darmaev M V, Sanditov B D *Phys. Solids States* **57** 1666 (2015)
- Сандитов Д С, Дармаев М В, Сандитов Б Д *ЖТФ* **87** (1) 44 (2017); Sanditov D S, Darmaev M V, Sanditov B D *Tech. Phys.* **62** 53 (2017)
- Судзуки К, Фудзимори Х, Хасимото К *Аморфные металлы* (М.: Металлургия, 1987)
- Schmelzer J W P *J. Chem. Phys.* **136** 074512 (2012)
- Френкель Я И *Введение в теорию металлов* (Л.–М.: ОГИЗ, 1948)
- Bredbury D, Mark M, Kleinschmidt R V *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.* **73** 667 (1951)
- Шишкин Н И *ЖТФ* **26** 1461 (1956)
- Waterton S C *J. Soc. Glass Technol.* **16** 244 (1932)
- Сандитов Д С, Мункуева С Б *Физика и химия стекла* **42** 191 (2016); Sanditov D S, Munkueva S B *Glass Phys. Chem.* **42** 135 (2016)
- Сандитов Д С, Машанов А А, Дармаев М В *ФТТ* **59** 338 (2017); Sanditov D S, Mashanov A A, Darmaev M V *Phys. Solids States* **59** 348 (2017)
- Mauro J C et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 19780 (2009)
- Vogel H Z. *Phys.* **22** 648 (1921)
- Fulcher G S *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 789 (1925)

82. Tammann G *Der Glaszustand* (Leipzig: L. Voss); Пер. на русск. яз.: Тамман Г *Стеклообразное состояние* (Л.–М.: ОНТИ, 1935)
83. Avramov I, Milchev A *J. Non-Cryst. Solids* **104** 253 (1988)
84. Поспелов Б А *Журн. физ. химии* **29** 70 (1955)
85. Meerlender G *Rheol. Acta* **6** 359 (1967)
86. Jenckel E Z. *Phys. Chem.* **184** 309 (1939)
87. Сандитов Д С *ЖЭТФ* **137** 767 (2010); Sanditov D S *JETP* **110** 675 (2010)
88. Сандитов Д С *Докл. РАН* **451** 650 (2013); Sanditov D S *Dokl. Phys. Chem.* **451** 187 (2013)
89. Sanditov D S *J. Non-Cryst. Solids* **400** 12 (2014)
90. Ojovan M I, Lee W E *J. Appl. Phys.* **95** 3803 (2004)
91. Ojovan M I, Lee W E *Phys. Chem. Glass.* **46** 7 (2005)
92. Ojovan M I, Lee W E *J. Phys. Condens. Matter* **18** 11507 (2006)
93. Ojovan M I, Travis K P, Hand R J *J. Phys. Condens. Matter* **19** 415107 (2007)
94. Ojovan M I, Lee W E *J. Non-Cryst. Solids* **356** 2534 (2010)
95. Ojovan M I *Phys. Chem. Glass.* **53** 143 (2012)
96. Ojovan M I *J. Non-Cryst. Solids* **382** 79 (2013)
97. Volf M B *Mathematical Approach to Glass* (Amsterdam: Elsevier, 1982)
98. Френкель Я И, в сб. *Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов* Т. 2 (Под общ. ред. Е А Чудакова) (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1944) с. 24
99. Macedo P B, Litovitz T A *J. Chem. Phys.* **42** 245 (1965)
100. Мюллер Р Л, в сб. *Стеклообразное состояние* Т. 2 *Труды Третьего Всесоюз. совещания, Ленинград, 16–20 ноября 1959* (М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959)
101. Сандитов Д С, Бадмаев С С *Физика и химия стекла* **41** 621 (2015); Sanditov D S, Badmaev S S *Glass Phys. Chem.* **41** 460 (2015)
102. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.–Л.: Наука, 1975); Пер. на англ. яз.: Frenkel J *Kinetic Theory of Liquid* (Oxford: The Clarendon Press, 1946)
103. Whittaker E T, Robinson G *The Calculus of Observations* (London: Blackie and Son, 1928); Пер. на русск. яз.: Уиттекер Э, Робинсон Г *Математическая обработка результатов наблюдений* (Л.–М.: ГТТИ, 1935)
104. Сандитов Д С, Машанов А А *Физика и химия стекла* **36** 55 (2010); Sanditov D S, Mashanov A A *Glass Phys. Chem.* **36** 41 (2010)
105. Douglas R W *Nature* **158** 415 (1946)
106. Smyth H T, Finlayson J R, Remde H F, in *Trav. IV Congress Intern. du verre Paris, 1956*
107. Мюллер Р Л *Журн. прикл. химии* **28** 1077 (1955)
108. Филипович В Н *Физика и химия стекла* **1** 256 (1975)
109. Сандитов Д С *Физика и химия стекла* **2** 515 (1976)
110. Немиллов С В *Физика и химия стекла* **4** 662 (1978)
111. Сандитов Д С *Делокализация атомов и вязкое течение стеклообразующих расплавов* (Saarbrücken: Lambert Acad. Publ., 2016)
112. Сандитов Д С, Дармаев М В, Машанов А А *Физика и химия стекла* **42** 609 (2016); Sanditov D S, Darmaev M V, Mashanov A A *Glass Phys. Chem.* **42** 445 (2016)
113. Brunacci A et al. *Macromolecules* **29** 7976 (1996)
114. Gómez Ribelles J L et al. *Polymer* **38** 963 (1997)
115. Mano J F et al. *Polymer* **46** 8258 (2005)
116. Koh Y P, Grassia L, Simon S L *Thermochim. Acta* **603** 135 (2015)
117. Boucher V M et al. *Macromolecules* **44** 8333 (2011)
118. Leutheusser E *Phys. Rev. A* **29** 2765 (1984)
119. Bengtzelius U, Gotze W, Sjolander A *J. Phys. C* **17** 5915 (2000)
120. Götz W, in *Liquids, Freezing and the Glass Transition* (Eds J P Hansen, D Levesque, J Zinn-Justin) (Amsterdam: North-Holland, 1990); Пер. на русск. яз.: Гетце В *Фазовые переходы жидкость–стекло* (М.: Наука, 1992)
121. Ediger M D, Angell C A, Nagel S R *J. Phys. Chem.* **100** 13200 (1996)
122. Kirkpatrick T R, Thirumalai D, Wolynes P G *Phys. Rev. A* **40** 1045 (1989)
123. Lubchenko V, Wolynes P G *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 235 (2007)
124. Wisitsorasak A, Wolynes P G *J. Phys. Chem. B* **118** 7835 (2014)

Relaxation aspects of the liquid–glass transition

D.S. Sanditov^(1,2), M.I. Ojovan^(3,4)

⁽¹⁾ Buryat State University, ul. Smolina 24a, 670000 Ulan-Ude, Russian Federation

⁽²⁾ Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Sakh'yanovoi 6, 670047 Ulan-Ude, Russian Federation

⁽³⁾ Imperial College London, SW7 2AZ, United Kingdom

⁽⁴⁾ Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory 1, 119991 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(1,2) Sanditov@bsu.ru, ^(3,4) m.ojovan@imperial.ac.uk

Relaxation theories of the glass transition and viscous flow of glass-forming melts are presented. The main attention is devoted to modern representations of the glass transition equation $q\tau_g = \delta T_g$ determining the appearance of a glassy state during cooling. Here, $q = dT/dt$ is the temperature change rate during melt cooling and τ_g is the relaxation time at the glass transition temperature T_g . Various methods for calculating the characteristic temperature band δT_g during the liquid–glass transition are considered. The generalized equation for the dependence of T_g on the melt cooling rate is derived. Based on the model of delocalized atoms, the modified kinetic glass transition criterion is discussed. The generalized viscosity equation for glass-forming liquids is derived.

Keywords: glass transition, amorphous polymers, inorganic glasses, metal amorphous melts, glass transition equation, viscosity, glass transition criterion, relaxation theories

PACS numbers: 61.43.Gt, 64.70.Q–, 81.05.kf

Bibliography — 124 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **189** (2) 113–133 (2019)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038319>

Received 17 January 2018, revised 27 March 2018

Physics–Uspekhi **62** (2) (2019)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.04.038319>