

ОБ ОЦЕНКЕ ПАРАМЕТРА УРАВНЕНИЯ СТЕКЛОВАНИЯ. ОТВЕТ НА КОММЕНТАРИЙ С. В. НЕМИЛОВА

Д. С. Сандитов*

Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, Россия

Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
670047, Улан-Удэ, Россия

Поступила в редакцию 24 ноября 2016 г.

DOI: 10.7868/S004445101705011X

1. ВВЕДЕНИЕ

В процессе стеклования жидкости важную роль играет соотношение между временем структурной релаксации τ и скоростью охлаждения расплава $q = dT/dt$ [1–4]. Взаимосвязь этих величин выражается уравнением стеклования

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

предложенным Бартеневым [5]. Здесь τ_g — время релаксации при температуре стеклования T_g , C — эмпирический параметр с размерностью температуры.

Немилов [3] обратил внимание на то обстоятельство, что из известных релаксационных теорий стеклования [6, 7] следует аналогичное соотношение, которое он записал в виде

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

вводя обобщенное обозначение δT_g . Величина δT_g имеет смысл полосы температур, характеризующей интервал перехода от жидкости к стеклу в процессе охлаждения.

2. ФОРМУЛЫ ВОЛЬКЕНШТЕЙНА – ПТИЦЫНА

Исходя из условия стеклования

$$(d\tau/dT)|_{T=T_g} = -1/|q|$$

и полагая в нем справедливой экспоненциальную зависимость $\tau(T)$

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT) \quad (3)$$

при $U = \text{const}$ (τ_0 — период колебания атома, U — энергия активации процесса стеклования), Волькенштейн и Птицын получили соотношение ([6], с. 2210)

$$q\tau_g = kT_g^2/U, \quad (4)$$

а также равенство

$$\frac{U}{kT_g^2} = - \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial T} \right)_{T=T_g}, \quad (5)$$

которое следует из зависимости (3) при $T = T_g$ и $U = \text{const}$.

Отсюда (см. формулы (2), (4), (5)) выводится формула Волькенштейна – Птицына [3, 6]

$$\delta T_g = - \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \tau} \right)_{T=T_g} \approx \left(\frac{\partial T}{\partial \ln \eta} \right)_{T=T_g}, \quad (6)$$

которая с некоторой модификацией использована Немиловым для расчета δT_g [3]. Заметим, что соотношения (4) и (5) можно получить лишь при допущении $U = \text{const}$.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА БАРТЕНЕВА

Для нахождения параметра C (равного δT_g) Бартенев [1] воспользовался соотношением (4) и для силикатных стекол ($T_g \approx 800$ К) при $T = T_g$ получил оценку:

$$C = \frac{kT_g}{U} T_g \approx 0.03T_g \approx 20 \text{ К}. \quad (7)$$

* E-mail: Sanditov@bsu.ru

Значение $(kT_g/U) \approx 0.03$ следует из формулы (3) при $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с и $\tau_g \approx \text{const} \approx 10^2$ с. У аморфных полимеров, у которых $T_g \approx 300$ К, величина C примерно в два раза меньше: $C \approx 10$ К [1].

Оценка Бартенева $C \approx 20$ К по формуле (7), выведенной при $U = \text{const}$, является завышенной. В самом деле, при более строгом подходе, а именно, при выводе уравнения стеклования (1) с учетом температурной зависимости энергии активации процесса стеклования $U = U(T)$, вместо (4) получаем соотношение [2]

$$q\tau_g = \frac{kT_g^2}{U_g} \left[1 - \frac{T_g}{U_g} \left(\frac{dU}{dT} \right)_{T=T_g} \right]^{-1}, \quad (8)$$

где выражение в квадратных скобках больше единицы, так как $dU > 0$ при $dT < 0$. Это означает, что расчет по формуле (4) приводит к завышенным значениям C .

4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПО НЕМИЛОВУ

Немилов [3] вводит в формулу Волькенштейна–Птицына (6) эмпирический множитель 2.3 (или $\ln 10$) и, переходя от натурального логарифма к десятичному ($\ln \eta = 2.3 \lg \eta$), приводит соотношение (6) к удобному виду для расчета δT_g :

$$\begin{aligned} \delta T_g &= - \left(\frac{\partial T}{\partial \lg \eta} \right)_{T=T_g} = - \left(\frac{\Delta T}{\Delta \lg \eta} \right)_{T=T_g} = \\ &= - \frac{T_{12} - T_{13}}{\lg \eta_{12} - \lg \eta_{13}} = T_{12} - T_{13}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь T_{12} и T_{13} — температуры, соответствующие логарифмам вязкости $\lg \eta_{12} = 12$ и $\lg \eta_{13} = 13$.

По этой формуле (9) проведен расчет для 13 различных силикатных стекол [3]. У большинства из них величина δT_g близка к значению 20 К. Среднее из 13 значений δT_g составляет

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13} \approx 20 \text{ К}, \quad (10)$$

что совпадает с оценкой Бартенева (7) и примерно в два раза превышает типичные значения произведения $q\tau_g$ — левой части уравнения стеклования $q\tau_g = \delta T_g$ [2]:

$$q\tau_g \approx (5-10) \text{ К}, \quad (11)$$

а также такие же значения δT_g , полученные с помощью уравнения Вильямса–Ландела–Ферри [2].

5. НЕУМЫШЛЕННАЯ ОШИБОЧНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Поскольку Немилов при расчете δT_g использовал формулу Волькенштейна–Птицына (6), выведенную при $U = \text{const}$, я в работе [2] предположил, что завышенные значения δT_g (10) объясняются той же причиной, что и у Бартенева, а именно, допущением постоянства энергии активации процесса стеклования. Как выясняется сейчас [4], это было ошибочное предположение.

Я согласен с замечанием Немилова [4] о том, что расчет δT_g по формуле (6) не зависит от того, меняется или не меняется энергия активации процесса стеклования с температурой, поскольку в производной (6) зависимость $\eta(T)$ в интервале ΔT является непрерывной монотонной функцией [4].

В связи с этим в моей статье [2] в разд. 4 (Методика расчета δT_g по Немилову) следует считать ошибочным утверждение: «Таким образом, допущение постоянства энергии активации процесса стеклования при выводе расчетной формулы (22), на наш взгляд, приводит к завышенным значениям δT_g (24)» (с. 506), а также утверждение такого же содержания, введенное в аннотацию и заключение указанной статьи [2].

6. РАСЧЕТ δT_g ПО ВОЛЬКЕНШТЕЙНУ – ПТИЦЫНУ

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

Известно, что во многих случаях процесс стеклования вполне удовлетворительно описывается с использованием одного усредненного времени релаксации. Таким образом, представляет интерес расчет δT_g непосредственно по формуле Волькенштейна–Птицына (6), если принять в ней τ за усредненное время релаксации. Иными словами, предлагаю повторить процедуру расчета Немилова, но без введения эмпирического коэффициента пропорциональности 2.3. Такой подход приводит к следующему результату для ряда силикатных стекол (таблица):

$$\delta T_g = \frac{1}{2.3} (T_{12} - T_{13}) = (6-13) \text{ К}, \quad (12)$$

что хорошо согласуется с произведением $q\tau_g$ и с данными для этих же стекол, полученными с помощью уравнения Вильямса–Ландела–Ферри (см. [2] и таблицу):

Таблица. Расчет полосы температур δT_g для силикатных стекол различными способами

Стекло (состав стекла, мол. %)	T_{12} , К	T_{13} , К	δT_g , К				τ_g , с	C_1 , К	C_2 , К
			(7)	(10)	(12)	(13)			
Натриево-силикатные стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$									
15 $\text{Na}_2\text{O}-85 \text{SiO}_2$	819	790	25	29	13	12	239	36	430
20 $\text{Na}_2\text{O}-80 \text{SiO}_2$	792	766	24	26	11	11	217	36	390
25 $\text{Na}_2\text{O}-75 \text{SiO}_2$	769	745	23	24	10	10	202	35	355
30 $\text{Na}_2\text{O}-70 \text{SiO}_2$	749	727	23	22	10	9	184	35	322
33 $\text{Na}_2\text{O}-67 \text{SiO}_2$	738	717	22	21	9	9	174	35	304
35 $\text{Na}_2\text{O}-65 \text{SiO}_2$	726	705	22	21	9	8	166	35	291
Оконное стекло	846	825	25	21	9	8	160	36	305
Полищелочные силикатные стекла									
69.04 $\text{SiO}_2 \cdot 30.96 \text{Na}_2\text{O}$	736	718	22	18	8	7	147	46	340
79.29 $\text{SiO}_2 \cdot 12.97 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7.75 \text{Li}_2\text{O}$	700	683	21	17	7	7	140	45	315
43.22 $\text{SiO}_2 \cdot 9.55 \text{Na}_2\text{O} \cdot 47.23 \text{CsO}$	721	704	22	17	7	6	129	31	200
71.59 $\text{SiO}_2 \cdot 24.4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4.01 \text{Li}_2\text{O}$	695	681	21	14	6	6	128	36	231

Примечание: $\tau_g = C_2/qC_1$, C_1 и C_2 — параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри, $q = 0.05$ К/с.

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1} = (6-12) \text{ К}, \quad (13)$$

где C_1 и C_2 — параметры уравнения Вильямса–Ландела–Ферри [8]:

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

Это наводит на мысль о том, что завышенные значения δT_g (10) могут быть обусловлены введением в формулу Волькенштейна–Птицына (6) эмпирического множителя 2.3. Вообще говоря, откуда не следует необходимость введения такого эмпирического множителя, равного именно 2.3.

7. О ДРУГИХ ЗАМЕЧАНИЯХ

С. В. Немилов [4] в комментарии к моей статье [2] наряду с основным замечанием, рассмотренным выше, высказал и другие. Например, он отмечает, что рассчитанные им значения δT_g «оказались близкими к полученным Бартевыми из эксперимента», а результаты расчета Сандитова «в 2–5 раз меньше тех, которые получил на основании эксперимента Бартев».

Это ошибочное утверждение. Бартев не определял δT_g (или C) непосредственно из эксперимента, а получил значения $C \approx 20$ К для неорганических

стекол и $C \approx 10$ К для аморфных полимеров путем расчета (см. выше (7))¹.

Немилов [4] считает, что применение эмпирического уравнения Вильямса–Ландела–Ферри может привести к искаженным значениям δT_g .

Уже давно установлено, что в области стеклования простая экспоненциальная зависимость (3) 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 (не только в физике аморфных полимеров, но в целом в физике аморфных веществ, в том числе неорганических стекол). Оправданность этого уравнения показана во многих работах.

В заключение хочу отметить, что поиски корректных методов расчета δT_g находятся фактически лишь на начальной стадии [2, 3]. При дальнейших всесторонних исследованиях уравнения стеклования (2), думаю, что окончательно выяснятся настоящие причины расхождения в оценках величины δT_g у разных авторов.

¹ Использование экспериментальных данных для T_g в формуле (7), полученной без учета зависимости $U(T)$, не означает, что значение δT_g получено из эксперимента.

По приближенной оценке Волькенштейна–Птицына [6] интервал температур δT_g составляет несколько градусов, что согласуется с классическим представлением Саймона [9] о том, что структура стеклообразующего расплава замораживается в очень узкой области температур, включающей T_g . Значения $\delta T \approx (5-10)$ К у неорганических стекол и $\delta T_g \approx (1-3)$ К у органических стеклообразных систем [2], по-видимому, можно считать вполне приемлемыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартнев, *Строение и механические свойства неорганических стекол*, Стройиздат, Москва (1966).
2. Д. С. Сандитов, ЖЭТФ **150**, 501 (2016).
3. С. В. Немилов, *Физ. и хим. стекла* **39**, 857 (2013).
4. С. В. Немилов, ЖЭТФ **151**, 891 (2017).
5. Г. М. Бартнев, ДАН СССР **76**, 227 (1951).
6. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ **26**, 204 (1956).
7. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭТФ **7**, 438 (1937).
8. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
9. F. Simon, *Zs. Anorg. Allg. Chem.* **203**, 219 (1931).