

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БАРТЕНЕВ

**О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ СТЕКЛОВАНИЯ
СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И СКОРОСТЬЮ ОХЛАЖДЕНИЯ
ИЛИ НАГРЕВАНИЯ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 2 XI 1950)

1. Силикатное стекло исторически является первым материалом, на котором наблюдался переход аморфного вещества из вязко-текучего в хрупкое или стеклообразное состояние. В настоящее время под стеклом в широком смысле понимают любой аморфный материал в застеклованном состоянии (¹⁻⁴).

Силикатное стекло сравнительно легко переохлаждается и сохраняет аморфно-жидкое состояние ниже точки кристаллизации. При его дальнейшем охлаждении достигается область температур, в которой плавный характер температурной зависимости физических свойств нарушается и последние испытывают аномальные изменения. При этом силикатное стекло из вязко-жидкого переходит в хрупкое, стеклообразное состояние. Эта область температур, условно характеризуемая температурой T_g , называется областью стеклования в случае процесса охлаждения и областью размягчения в случае процесса нагревания.

2. В настоящее время имеются два воззрения на природу стеклования переохлажденной жидкости.

Первое из них (^{1,5,6}) рассматривает переход в стеклообразное состояние как процесс агрегации простых молекул. При этом вязкость возрастает настолько, что материал становится хрупким. Точка T_g определяется как температура, при которой заканчивается процесс агрегации молекул. При этой температуре все молекулы связаны в агрегаты и возможны только колебательные движения частиц.

Второй взгляд основан на релаксационной природе явлений, происходящих в жидкостях. В молекулярной физике под релаксацией обычно понимается способность материала к самопроизвольному рассеиванию внутренних напряжений, возникших в результате деформации.

Период релаксации τ уменьшается с повышением температуры, так как процесс релаксации протекает тем быстрее, чем интенсивнее тепловое движение.

Установлено (^{7,8}), что стеклование не является фазовым переходом, а может быть объяснено релаксационным характером процессов в жидкостях. Это же подтверждается опытами с силикатными стеклами (⁹).

Нами были рассмотрены (⁴) различные определения температуры стеклования T_g . Известно, что многие дифференциальные свойства (теплоемкость, коэффициент термического расширения, деформируемость и др.) при стекловании жидкости изменяются с температурой

по кривой, обнаруживающей точку перегиба, которой соответствуют наиболее резкие изменения физических свойств. Было предложено поэтому под T_g понимать температуру, соответствующую точке перегиба на кривых свойства — температура. Преимущество этого определения перед другими заключается в том, что температура T_g не зависит от чувствительности прибора.

3. Уже давно было замечено, что переход в стеклообразное состояние происходит неодинаково для различных свойств аморфно-жидкого состояния и, более того, что для данного физического свойства T_g зависит от режима воздействия на материал. В частности, опыт показывает, что T_g зависит от частоты механических воздействий на материал ⁽⁴⁾, от скорости охлаждения и т. д.

Эти факты легко объясняются релаксационными представлениями. Так например, понятно, что область стеклования и точка T_g при уве-

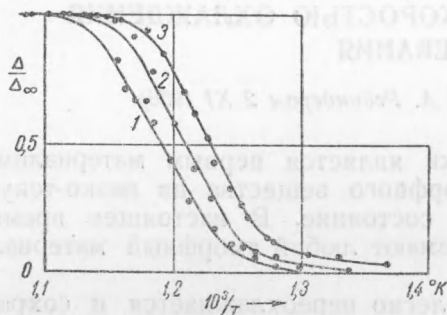


Рис. 1. Кривые закалки для различных скоростей охлаждения: 1—11,5°/сек.; 2—4°/сек.; 3—1°/сек.; Δ — степень закалки; Δ_∞ — максимальная степень закалки при заданном режиме охлаждения; T — абсолютная температура

личении частоты деформации, скорости охлаждения или нагревания и т. д. должны перемещаться в сторону малых периодов релаксации и, следовательно, в сторону высоких температур. Для установления зависимости между T_g и скоростью охлаждения или нагревания введем следующие обозначения: ΔT — температурная область стеклования, определенная каким-либо образом; она принимается положительной независимо от знака процесса; T — абсолютная температура; Δt — время, в течение которого стекло при нагревании (или при охлаждении) находится в области стеклования.

Дальнейший вывод основывается на допущении, что скорость нагревания или охлаждения задана постоянной в процессе нагревания или охлаждения при любой температуре.

Очевидно, что Δt пропорционально ΔT . При малых временах Δt , обратно пропорциональных скорости процесса, тот же самый наблюдаемый процесс стеклования успеет пройти при соответственно малых периодах релаксации. Поэтому между Δt и некоторым усредненным периодом релаксации τ должна существовать прямая пропорциональность.

Отсюда следует зависимость

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} \tau = \text{const.}$$

Поскольку область ΔT определена произвольно, то, стягивая ее к нулю в окрестности T_g , получим предыдущее выражение в следующей дифференциальной форме:

$$\left| \frac{dT}{dt} \right|_{T_g} \tau = \text{const.} \quad (1)$$

где τ — период релаксации, отнесенный к температуре T_g , а численное значение постоянной зависит только от физического свойства, которое рассматривается при стекловании. Написанная формула дает зависимость между скоростью процесса $w = \left| \frac{dT}{dt} \right|$ и температурой стеклования в неявном виде.

Принимая во внимание известную формулу для периода релаксации

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}, \quad (2)$$

где U — энергия активации, k — постоянная Больцмана, τ_0 — некоторая постоянная, при условии $T = T_g$ найдем

$$\frac{1}{T_g} = C_1 - C_2 \lg w, \quad (3)$$

где w — абсолютная скорость нагревания или охлаждения в град/сек.; C_1 — постоянная, в которую вошла величина $\lg \tau_0$; $C_2 = 2,3 k/U$ и где T_g выражено в °К.

Формула (3) дает простую зависимость между T_g и скоростью процесса w , которая по форме совпадает с ранее полученной зависимостью между T_g и частотой деформации для полимеров (4).

4. Проверка формулы (3) была произведена как при нагревании по кривым теплового расширения стекла, так и при охлаждении по кривым закалки стекла. Как показано (10), закалка стекла тесно связана с явлением теплового расширения, поэтому следует ожидать, что температура стеклования, определенная первым способом, будет совпадать с температурой стеклования, определенной вторым способом.

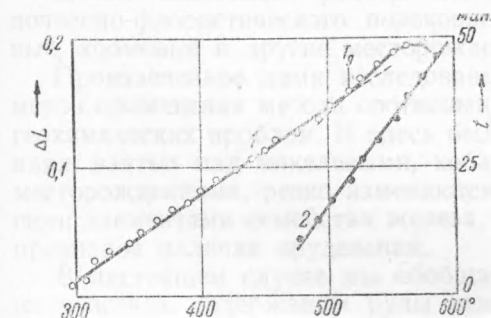


Рис. 3. Типичная кривая линейного расширения щелочно-силикатного стекла (1) и соответствующая ей кривая нагревания (2); $T_g = 517^\circ$ и $w = 3,1^\circ/\text{мин.}$

ки при различных скоростях охлаждения по точкам перегиба. На рис. 1 приведены кривые закалки для трех скоростей охлаждения. Стрелки указывают точки перегиба, отвечающие температуре T_g .

Так как образцы для закалки были взяты в виде пластинок, а относительный коэффициент теплоотдачи h для этого стекла известен (10), то скорость охлаждения определялась по формуле

$$w = 2h\lambda(T_g - \theta)/c\rho d,$$

где λ — теплопроводность, c — теплоемкость, ρ — плотность, d — толщина пластинки, θ — температура охлаждающей среды.

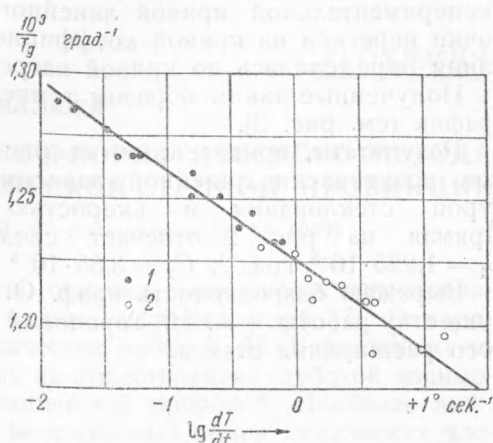


Рис. 2. Зависимость между обратной температурой стеклования и логарифмом скорости нагревания или охлаждения щелочно-силикатного стекла. 1 — по кривым линейного расширения, 2 — по кривым закалки

В качестве исследуемого материала было взято стекло следующего состава: SiO_2 70,9%, Na_2O 16,1, K_2O 0,6, CaO 8,1, MgO 2,9, Al_2O_3 0,8, SO_3 0,5, Fe_2O_3 0,1%. Как известно (10), ниже области стеклования стекло закалить не удастся, выше области стеклования степень закалки достигает максимального значения и не зависит от температуры.

Таким образом, кривая закалки образует перегиб. Температура T_g может быть определена, следовательно, из кривых закалки

Определенные таким образом обратные температуры стеклования нанесены на график (см. рис. 2).

Для исследуемого стекла на dilatометре были получены кривые линейного расширения при различных скоростях нагревания. В качестве примера на рис. 3 показана кривая линейного расширения для $\omega = 3,1^\circ/\text{мин}$. Точка T_g определялась нами по точке перелома на экспериментальной кривой линейного расширения, соответствующей точке перегиба на кривой коэффициента расширения. Скорость нагревания определялась по кривой нагревания (см. рис. 3, 2).

Полученные таким образом температуры стеклования нанесены на график (см. рис. 2).

Результаты, приведенные на рис. 2, позволяют утверждать наличие практически линейной зависимости между обратной температурой стеклования и скоростью нагревания или охлаждения. Прямая на рис. 2 отвечает следующим значениям постоянных: $C_1 = 1,225 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$; $C_2 = 3,55 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$; $U = k \cdot 6,5 \cdot 10^4$.

Выражаю благодарность проф. О. К. Ботвинкину за замечания по существу работы и А. И. Тороповой за помощь в измерениях теплового расширения стекла.

Поступило
6 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Кобеко, Аморфное состояние, 1933. ² Г. Таммманн, Стеклообразное состояние, 1935. ³ В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 530 (1949). ⁴ Г. М. Бартнев, ДАН, 69, 373 (1949). ⁵ О. К. Ботвинкин, Введение в физическую химию силикатов, 1938. ⁶ Е. Бергер, Сборн. Строение стекла, 117, 1933. ⁷ П. Кобеко, Е. Кувшинский и Г. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 329 (1937). ⁸ W. Richards, Journ. Chem. Phys., 4, 449 (1936). ⁹ A. Winter, Journ. Am. Ceram. Soc., 26, 189 (1943). ¹⁰ Г. М. Бартнев, ЖТФ, 18, 383 (1948); 19, 1423 (1949).