

В заключение автор выражает глубокую признательность О. В. Мазуру за интерес к работе и полезную дискуссию.

**ԱՊԱԿԵՅՎՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՀԱՆՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱՐԱԳԸՆԹԱՑ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ԴԵՊՐՈՒՄ**

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հեղուկների հատկությունների ջերմաստիճանային փոփոխության օրինաչափությունն արագընթաց ջերմաստիճանային ռեժիմների դեպքում: Հատկությունների փոփոխության մի մոնոտոնությունից մյուսին անցման ջերմաստիճանն ընդունված է որպես ապակեցման ջերմաստիճան: Հեղուկների հատկությունների փոփոխությունը նշված պայմանների դեպքում կապվում է հավասարակշռության վիճակից կառուցվածքի ետ մնալու հետ:

**CHANGES IN PROPERTIES OF VITRIFIABLE SYSTEMS
INCASE OF HIGH-SPEED METHODS OF MELS COOLING**

V. P. PETROSSIAN

The regularities of temperature changes in properties of liquids under rapidly proceeding temperature regimes have been investigated. The temperature transfer of properties from one monotonous state to the other has been taken as the vitrification temperature. The change in properties of liquids under mentioned conditions is related to the retardation of the sample structure from the equilibrium state.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. В. Мазурин, Стеклование и стабилизация неорганических стекол, Изд. «Наука», Л., 1978.
2. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов, Курс физики полимеров, Изд. «Химия», Л., 1976.
3. Л. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 291—295 (1985 г.)

УДК 666.11.01

СТРУКТУРНОЕ СТЕКЛОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА

В. П. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 IV 1984

Изучена закономерность изменения температуры стеклования образца от скорости его охлаждения в условиях структурного стеклования вещества. Показано, что в веществе может создаваться неравновесное, но стабильное состояние.

Рис. 4, библи. ссылок 6.

При скоростном охлаждении в веществе создается неравновесная и неустойчивая структура. Ее неравновесность определяется тем, что вещество не кристаллизуется. Неустойчивость же характеризуется неспособностью вещества сохранять образовавшуюся структуру при достижении какой-то температуры и длительном выдерживании образца при данной температуре.

При скоростном охлаждении расплава в веществе создается структура, соответствующая более высоким температурам [1, 2]. Поэтому параметры вещества будут определяться значением некоторой структурной температуры $T_{стр.}$, способ определения которой нами рассмотрен в работе [3].

При структурном стекловании должна возникать своеобразная зависимость температуры стеклования вещества от скорости его охлаждения. Определение такой зависимости позволит найти характер изменения свойств веществ при его структурном стекловании.

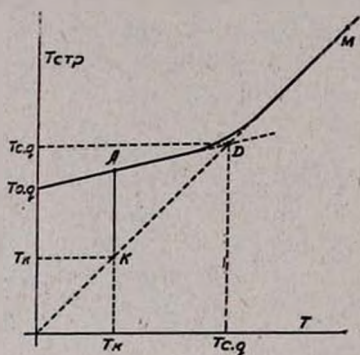


Рис. 1. Кривая зависимости структурной температуры от температуры образца, соответствующая режиму его охлаждения с некоторой скоростью q .

На рис. 1 показана кривая зависимости $T_{стр.}$ от T для режимов охлаждения расплава [3]. Величина $T_{стр.} \gg T$, т. к. за время изменения температуры тела в нем не успевают происходить процессы перехода системы к своему равновесному состоянию. Прямая КДМ соответствует равновесному (жидкому) состоянию вещества. Температура $T_{стр.}$ показывает ту температуру жидкости, при которой она обладает параметрами, равными параметрам данного состояния вещества.

Допустим, что в какой-то момент времени температура тела оказалась равной комнатной температуре T_k . Величина структурной температуры при этом станет равной $T_{стр. А}$. На рис. 1 этой температуре соответствует точка А.

Достигнутое состояние системы неустойчиво. Если температуру тела поддерживать постоянной, то произойдет переход системы к своему равновесному состоянию. Этот процесс на рисунке указан стрелкой. В связи с релаксацией системы структурная температура станет уменьшаться до значения комнатной. Равновесие будет достигнуто в том случае, когда $T_{стр.}$ окажется равной T_k .

Коэффициент вязкости и время релаксации системы представляются соотношениями [4, 5]:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{u_w}{k(T - T_\infty)} \right] \quad (1)$$

и

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{u_\infty}{k(T - T_\infty)} \right] \quad (2)$$

где u_w и T_∞ — постоянные, определяемые из опытных данных. Величина u_w показывает энергию активации кинетических элементов в области высоких температур образца.

Для рассматриваемого случая перехода системы в равновесное состояние (от точки А к точке К) величина τ будет определяться равенством:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{u_w}{k(T_{стр} - T_\infty)} \right] \quad (3)$$

Из последнего соотношения вытекают следующие основные положения.

а). Существует некоторая предельная температура T_∞ , при приближении к которой время релаксации системы и ее вязкость становятся бесконечно высокими.

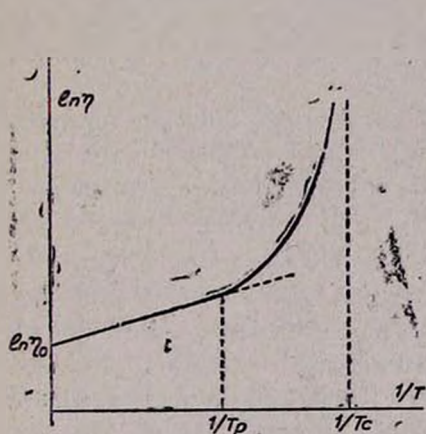


Рис. 2. Кривая температурного изменения коэффициента вязкости стеклующегося вещества.

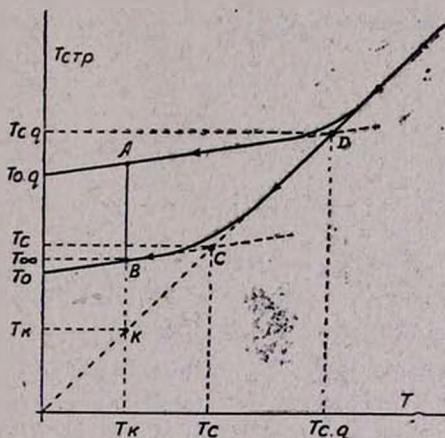


Рис. 3. Диаграмма процесса перехода системы в равновесное состояние.

Это положение удовлетворяет опытным данным. На рис. 2 показана кривая температурного изменения $\ln \eta$. Температура T_c , при которой вязкость образца становится бесконечно высокой, является температурой его структурного стеклования.

б) Структурная температура при стабильном неравновесном состоянии не может быть равной T или меньше нее.

в). Система, параметры которой соответствуют условно (2), никогда не может достигнуть равновесных состояний, если ее предварительно охладить с постоянной скоростью и выдержать длительное время при заданной температуре.

Эти результаты наглядно демонстрируются на рис. 3, из которого видно, что переход от точки А к точке К приостанавливается в некоторой точке В. Линия $T_0\text{СМ}$ является граничной. Она будет характеризовать собою стабильное состояние вещества. Ее легко построить. Необходимо только учесть, что температура стеклования T_c , определяемая по данным рис. 2, также является предельной. Если при известной T_c провести из соответствующей точки прямой $T_0\text{СМ}$ прямую, параллельную серии опытных прямых, соответствующих более высоким температурам, но приближающимся к T_c , то можно определить величину T_- . Температуры T_- и T_c близки друг к другу.

При кинетическом стекловании вещества температура T_c оказывается функцией скорости охлаждения расплава q и определяется из условия [6]:

$$q\tau_{c,q} = C, \quad (4)$$

где C —постоянная.

Если $\tau_{c,q}$ выразить формулой Аррениуса, записанной в виде

$$\tau_{c,q} = \tau_0 \exp\left(\frac{u}{kT_{c,q}}\right), \quad (5)$$

то можно получить условие:

$$\frac{1}{T_{c,q}} = C_1 - C_2 \ln q, \quad (6)$$

где C_1 и C_2 —постоянные, определяемые из опытных данных [6].

Из полученного соотношения видно, что существует линейная зависимость $1/T_{c,q}$ от $\ln q$. Такая зависимость действительно наблюдается на опыте для относительно высоких q . Однако из этого же условия вытекает, что при $q \rightarrow 0$ величина $T_{c,q} \rightarrow 0$. Последнее не-

применимо к случаю структурного стеклования вещества, т. к. величина $T_{c,q}$ при таком стекловании не может быть меньше T_c . Эта температура является предельной и с дальнейшим уменьшением скорости охлаждения системы она не может изменяться.

На рис. 4 показан график изменения $1/T_{c,q}$ от q в случае структурного стеклования образца. Кривая должна иметь изгиб при некоторой скорости q_0 . Приведенная на этом рисунке кривая описывается другим соотношением:

$$\frac{1}{T_{c,q}} = \frac{1}{T_c} - \frac{b}{\alpha} \ln \left[1 + \left(\frac{q}{q_0} \right)^\alpha \right], \quad (7)$$

где « b » определяется наклоном прямой, соответствующим большим значениям q , а α —параметр, характеризующий скорость перехода кри-

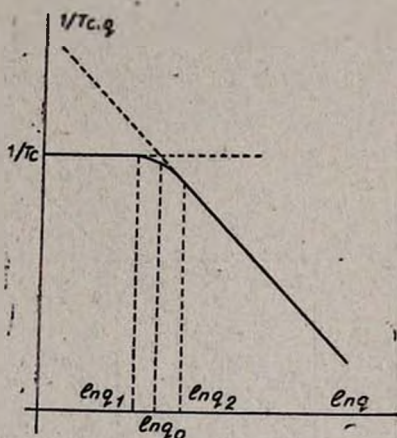


Рис. 4. График зависимости $1/T_{c,q}$ от $\ln q$ для процесса структурного стеклования образца.

вой от одной линейной части к другой. Этот параметр находится по условию:

$$a = 4/(\ln q_2 - \ln q_1) \quad (8)$$

Таким образом, представления о стабильном состоянии вещества могут дать данные по коэффициенту его вязкости. Из рис. 2 видно, что эти состояния ограничиваются некоторыми температурами T_p и T_c . Классификация этих состояний требует специального рассмотрения.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность О. В. Мазурину за интерес к работе, полезные советы и дискуссию.

ՆՅՈՒԹԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՊԱԿԵՑՈՒՄԸ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նմուշի ապակեցման ջերմաստիճանի փոփոխության օրինաչափությունը կախված նրա սառեցման արագությունից, երբ հաբույթի սառեցումն ուղեկցվում է միջմոլեկուլային կապերի ուժեղացումով, վերամոլեկուլային կառուցվածքների, տիրույթների և կառուցվածքային տարրերի խիստ որոշակի տեղաբաշխումով, տեղամասերի առաջացումով: Այս դեպքում նյութում կարող է առաջանալ անհավասարակշիռ, բայց կայուն վիճակ: Այդպիսի վիճակին հասնելու պրոցես է հանդիսանում նյութի կառուցվածքային ապակեցումը:

THE STRUCTURAL VITRIFICATION OF THE SUBSTANCE

V. P. PETROSSIAN

Regularities in changes of the sample vitrification temperature have been investigated, depending on its cooling rate for conditions when the cooling of the melted mass is accompanied by intramolecular bond intensification, formation of submolecular structure regions and sites with a sharp distribution of structural elements. As a result of this an unbalanced but stable state may arise in the substance. The process of reaching such a state is the structural vitrification of the substance.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. В. Мазурин, Стеклование и стабилизация неорганических стекол, Изд. «Наука», Л., 1978.
2. Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленов, Курс физики полимеров, Изд. «Химия», Л., 1976.
3. В. П. Петросян, Арм. хим. ж., 38, 285 (1985).
4. Н. Vogel, Phys. Zs., 22, 645 (1921).
5. Г. М. Бартнев, Н. М. Лялина, ВМС, Б18, 350 (1967).
6. Г. М. Бартнев, Строение и механические свойства неорганических стекол, Стройиздат, М., 1966.