

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

Цыбиктаров Баяр Борисович

студент

Дамбуева Альбина Борисовна

канд. физ.-мат. наук, доцент, начальник отдела методической работы и
управления качеством образования

ФГБОУ ВПО «Бурятский государственный университет»

г. Улан-Удэ, Республика Бурятия

О КРИТЕРИИ ПЕРЕХОДА СТЕКЛО – ЖИДКОСТЬ

Аннотация: стеклование жидкости по ряду фундаментальных признаков напоминает фазовый переход второго рода. С другой стороны, переход жидкость – стекло носит ярко выраженный релаксационный характер. Природа этого явления до конца не выяснена. В статье показано, что при температуре размягчения стекла отношение среднеквадратичного смещения атома к среднему межатомному расстоянию есть практически постоянная величина для различных стекол.

Ключевые слова: стеклование, температура размягчения, модель делокализованных атомов, среднеквадратичное смещение атома.

При одинаковых скоростях охлаждения и нагревания интервал размягчения стекла совпадает с интервалом стеклования соответствующего расплава, а температура размягчения T_w оказывается несколько выше температуры стеклования T_g , определенной в режиме охлаждения. Разница между ними, как правило, незначительная, поэтому в первом приближении иногда их приравнивают $T_g \cong T_w$ [1].

При температуре плавления кристалла T_f среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов достигает некоторой критической величины Δr_m ,

причем её отношение к среднему межатомному расстоянию r_0 в первом приближении есть универсальная постоянная для различных кристаллов [2].

$$\delta_L = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)_{T=T_f}^{1/2} \approx const \quad (1)$$

Разные способы расчета δ_L дают практически один и тот же результат, и это означает, что элементарный акт процесса плавления кристаллов сводится к некоторому предельному среднеквадратичному смещению атома из равновесного положения, которое составляет определенную постоянную долю среднего межатомного расстояния.

Поскольку в стеклах ближний порядок примерно такой же, как и в соответствующих кристаллах, естественно предположить, что нечто подобное критерию Линдемана должно иметь место и в случае размягчения стеклообразных твердых тел.

Как при температуре плавления кристалла [3], так и при температуре размягчения стекла [4, 5] происходит резкая делокализация группы возбужденных атомов решетки, приводящая к её неустойчивости. В неорганических стеклах и их расплавах в качестве кинетической единицы, подвергающейся делокализации, выступает мостиковый атом, ответственный за вязкое течение.

В силикатных стеклах критическое смещение мостикового атома кислорода Δr_m , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения, называется делокализацией атома.

Предполагается, что делокализация мостикового атома служит необходимым условием реализации переключения валентной мостиковой связи элементарного акта процесса вязкого течения стекол и их расплавов [6].

В модели делокализованных атомов аморфных веществ относительная величина квадрата среднеквадратичного смещения возбужденного атома определяется по формуле

$$\left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right)_{T=T_g} = \frac{f_g}{3(1-2\mu)} \left(\frac{\Delta v_e}{r_0^3} \right) \quad (3)$$

В формулу (4) для расчетов параметра размягчения δ входит доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования T_g

$$\delta = \left(\frac{0.27 f_g}{1-2\mu} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Она определяется по данным о параметре C_1 уравнения Вильямса – Ланда – Ферри (ВЛФ) [7], описывающего температурную зависимость вязкости $\eta(T)$ в области стеклования. Постоянные C_1 и C_2 связаны с параметрами модели делокализованных атомов следующим образом: $C_1 = \frac{1}{f_g}$ и $C_2 = \frac{f_g}{\beta_f}$, β_f – коэффициент теплового расширения флуктуационного объема при T_g .

У стекол одного класса значение f_g в первом приближении оказывается практически постоянной величиной $f_g \approx \frac{1}{C_1} \approx const$.

Коэффициент Пуассона μ у неорганических стекол меняется в узких пределах ($\mu \approx 0.20 - 0.30$). Кроме того, у ряда стекол между f_g и $(1-2\mu)$ в соотношении наблюдается линейная зависимость: с ростом функции коэффициента Пуассона $(1-2\mu)$ возрастает и доля флуктуационного объема f_g . Поэтому следует ожидать, что параметр размягчения будет фактически универсальным у различных стекол.

Как видно из таблицы 1 у исследованных стекол он в первом приближении оказывается действительно универсальной константой, которая по порядку величины совпадает с параметром Линдемана,

$$\delta = \left(\frac{\langle \Delta r_m^2 \rangle}{r_0^2} \right) \approx cont \approx 0.11 - 0.14 \quad (7)$$

Необходимые экспериментальные данные взяты из справочника [8] и других источников [4 – 7].

Постоянство δ лучше выполняется у стекол одного структурного типа. Результаты расчета показывают, что для калиево-боратных стекол $\delta \approx 0.14$, сульфатно-фосфатных стекол – $\delta \approx 0.10$, щелочно-силикатных. У литиево-силикатных стекол имеем $\delta \approx 0.12$, а у натриево-силикатных и калиево-силикатных стекол – $\delta \approx 0.13$ и $\delta \approx 0.13 - 0.14$ соответственно. Ниже в таблице приведены расчеты для калиево-боратных стекол.

Таблица 1

Калиево – боратные стекла

Стекло	μ	f_g	δ
$K_2O - B_2O_3$			
K_2O , мол. %			
1.1	0.292	0.034	0.15
2.5	0.293	0.033	0.14
3.9	0.293	0.032	0.14
8.5	0.293	0.030	0.14
13.0	0.295	0.030	0.14
18.0	0.301	0.029	0.14
22.8	0.295	0.028	0.14
28.2	0.288	0.027	0.14
33.5	0.303	0.026	0.14

Таким образом, при температуре размягчения стекла отношение средне-квадратичного смещения атома к среднему межатомному расстоянию есть практически постоянная величина для различных стекол. Предполагается, что когда среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атома достигает определенной доли межатомного расстояния, возбужденный атом теряет устойчивость и начинается переход стекло – жидкость. Процесс размягчения стекла обусловлен так же, как и у кристаллов, возникновением колебательной неустойчивости атомов в узлах решетки.

Список литературы

1. Сандитов Д.С. Физические свойства неупорядоченных структур / Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенев. - Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
2. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура / А. Уббелоде. – М.: Мир, 1969. – 312 с.
3. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузий в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.

4. Сандитов Б.Д. Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки и размягчения стекол / Б.Д. Сандитов, М.В. Дармаев, Д.С. Сандитов, В.В. Мантатов // ЖТФ. – 2008. – Т.82. – №7. – С. 812-813.
5. Сандитов Д.С. О роли делокализации атомов в процессах плавления кристаллов и размягчения стекол / Д.С. Сандитов, С.Б. Мункуева, Е.А. Булыгина // ЖТФ. – 2011. – Т. 81. – Вып. 10. – С. 40-45.
6. Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния / Д.С. Сандитов // ЖЭТФ. – 2012. – Т.142. – Вып. 1. – С. 123-137.
7. Сандитов Д.С. Модель возбужденного состояния и элементарный акт размягчения стеклообразных твердых тел / Д.С. Сандитов // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 135. – Вып.1. – с.108-121.
8. MDL® SciGlass – 7.8/ Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2012. Справочник электронный.