

07,19

Модуль упругости и коэффициент теплового расширения стеклообразных твердых тел

© Д.С. Сандитов^{1,2}, Б.С. Сыдыков¹

¹ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия

² Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

E-mail: sanditov@bsu.ru

(Поступила в Редакцию 17 сентября 2013 г.)

Для неорганических стекол установлена линейная корреляция между модулем упругости и обратной величиной квадрата коэффициента теплового расширения. Обсуждается природа взаимосвязи между линейными и нелинейными свойствами твердых тел.

1. Введение

Баркер [1] для 68 твердых тел установил постоянство произведения квадрата коэффициента линейного теплового расширения (КТР) α^2 и модуля упругости при одноосной деформации E

$$\alpha^2 E = 150 \text{ (dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}\text{)}. \quad (1)$$

Данное правило (1) выполняется вполне удовлетворительно в достаточно широком интервале температур, например, у алюминия в интервале (100–500 К), у серебра — (100–700 К), у полистирола — (65–300 К). Лишь при значительно низких температурах наблюдается отклонение от данного правила, в частности, у полистирола в области 5–15 К [1].

Из исследованных Баркером 79 материалов (в основном металлы и аморфные органические полимеры) 11 твердых тел (кремний, некоторые металлические сплавы и гранулированные тела) выпали из этой закономерности.

Настоящая работа посвящена применению данного правила к различным классам неорганических стекол.

2. Правило Баркера для стекол

Необходимые экспериментальные данные о величинах E и α нами взяты из справочников [2,3]. Были рассмотрены силикатные, германатные, боратные, фосфатные, халькогенидные и другие двухкомпонентные неорганические стекла. Значения модуля упругости относятся к комнатной температуре, а коэффициента теплового расширения — к интервалу температур ниже температуры стеклования ($T < T_g$). Содержание компонентов менялось в достаточно широких пределах (табл. 1 и 2).

У бескислородных халькогенидных стекол P–Se при изменении содержания фосфора P в пределах от 2.02 до 20.73 mol.% (табл. 1) произведение $\alpha^2 E$

$$\alpha^2 E \cong 160 \text{ (dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}\text{)} \quad (2)$$

находится в удовлетворительном согласии с правилом Баркера (1). То же самое можно сказать относительно халькогенидных стекол As–Se (в интервале содержания As от 4.76 до 24.03 mol.%) и стекол MoO₃–TeO₂ (табл. 2)

$$\alpha^2 E = 145 \text{ (dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}\text{)}. \quad (3)$$

Значение $\alpha^2 E$ также близко к правилу (1) для стекол ZnO–TeO₂ и MgO–TeO₂ (табл. 2)

$$\alpha^2 E \cong 135 \text{ (dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}\text{)}. \quad (4)$$

У ряда неорганических стекол произведение $\alpha^2 E$ при определенных содержаниях компонентов постоянно, однако его значение отличается от величины $\alpha^2 E$ в

Таблица 1. Произведение модуля упругости E и квадрата коэффициента линейного теплового расширения α^2 для ряда стекол

№ п/п	Состав стекла, mol.%		$E \cdot 10^{-9}$, dyn · cm ⁻²	$\alpha \cdot 10^7$, K ⁻¹	$\alpha^2 E$, dyn · cm ⁻² · K ⁻²	
1–6	P	Se	101	400	162	
			104	392	161	
	8.93	91.07	120	370	164	
		91.07	116	375	164	
		86.42	115	370	158	
		79.27	113	383	166	
7–9	Ge	Se	102	406	168	
			116	383	170	
			128	351	158	
10–14	PbO	B ₂ O ₃	311	94	28	
			364	83	25	
			407	79	25	
			449	74	24	
			497	71	25	

Таблица 2. Произведение $\alpha^2 E$ для стекол $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$, MgO-TeO_2 , ZnO-TeO_2

№ п/п	Состав стекла, mol.%		$E \cdot 10^{-9}$, dyn · cm ⁻²	$\alpha \cdot 10^7$, K ⁻¹	$\alpha^2 E$, dyn · cm ⁻² · K ⁻²
	MoO_3	TeO_2			
1	13.73	86.27	509	169.5	146
2	18.4	81.6	495	169.8	143
3	23.11	76.89	497	171.3	146
4	27.88	72.12	497	169.5	143
5	32.69	67.31	500	170.5	145
<hr/>					
6	MgO	TeO ₂			
	4.27	95.73	523	162	137
7	5.94	94.06	534	159	135
8	7.76	92.24	547	160	141
<hr/>					
9	ZnO	TeO ₂			
	8.26	91.74	490	167	137
10	11.31	88.69	489	165	134
11	14.53	85.47	501	159	127

соотношении Баркера (1). Так, например, у свинцово-боратных стекол $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ имеем (табл. 1)

$$\alpha^2 E \approx 25 \text{ (dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}\text{)}, \quad (5)$$

а у фосфатных стекол $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ данное произведение равно

$$\alpha^2 E \approx 38 \text{ (dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}\text{)}. \quad (6)$$

Для стекол F-SiO_2 оно постоянно, но имеет аномально низкое значение

$$\alpha^2 E = 0.09 \text{ (dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}\text{)}. \quad (7)$$

В соответствии с правилом Баркера (1) у большинства исследованных стекол между модулем упругости E и обратной величиной квадрата КТР $1/\alpha^2$ наблюдается линейная корреляция (рис. 1–3).

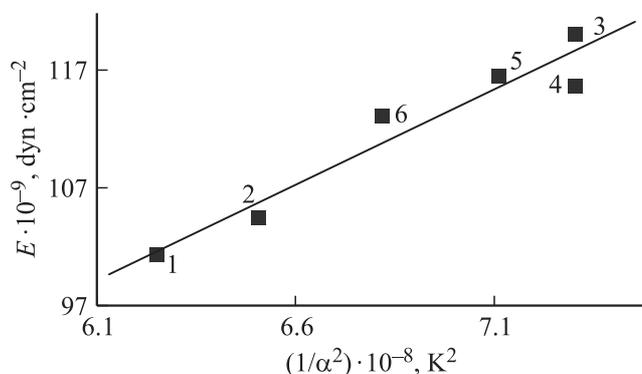


Рис. 1. Линейная корреляция между модулем упругости при одноосной деформации E и обратной величиной квадрата коэффициента линейного теплового расширения $1/\alpha^2$ для стекол P-Se . Номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 1.

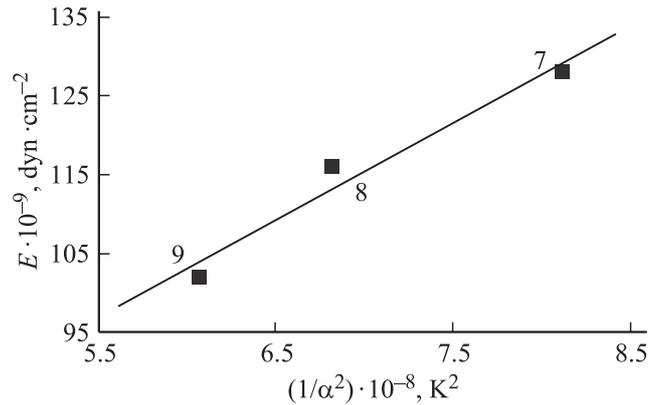


Рис. 2. Линейная корреляция между E и $1/\alpha^2$ для халькогенидных стекол Ge-Se . Номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 1.

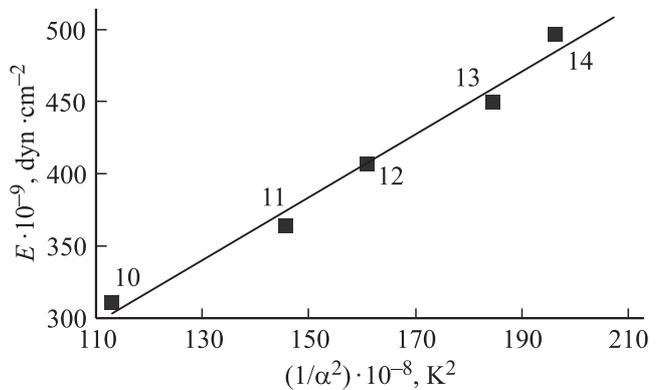


Рис. 3. Линейная корреляция между E и $1/\alpha^2$ для свинцово-боратных стекол $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. Номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 1.

Таким образом, проверка применимости правила Баркера (1) к двухкомпонентным неорганическим стеклам приводит к следующим заключениям. Во-первых, постоянство произведения

$$\alpha^2 E \approx \text{const} \quad (8)$$

наблюдается в определенных интервалах содержания компонентов. Во-вторых, значение константы в этом равенстве не является универсальным, а меняется, как правило, при переходе от одного класса стекол к другим. Тем не менее у стекол одного структурного типа произведение модуля упругости и квадрата коэффициента теплового расширения является постоянной величиной.

3. Обсуждение результатов

Особенность правила Баркера заключается в том, что данное равенство (1) однозначно связывает линейную (гармоническую) E и нелинейную (ангармоническую) α величины. Встречаются другие подобные корреляции [4–10], например, соотношение Беломестных–

Теслевой [4], выражающее связь параметра Грюнайзе-на γ с функцией коэффициента Пуассона μ

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (9)$$

где μ — гармоническая, γ — ангармоническая величины.

Вместе с тем в настоящее время природа этого явления остается во многом неясной. Представляет интерес работы Конторовой [6–8], где на основе приближенного подхода сделана попытка качественно объяснить данный факт.

В рамках одномерной модели твердого тела потенциальная энергия межатомного взаимодействия двух смежных частиц записывается в виде

$$U \cong \frac{ax^2}{2} - \frac{bx^3}{6},$$

где $a = (d^2U/dr^2)_{r=r_0}$ — гармонический, $b = -(1/2) \times (d^3U/dr^3)_{r=r_0}$ — ангармонический коэффициенты в разложении $U(x)$ в ряд по смещениям частиц из равновесного положения $x = (r - r_0)$. Используя в указанных производных уравнение Ми

$$U = -Ar^{-m} + Br^{-n}, \quad (10)$$

Конторова [6] получает следующую связь между гармоническим и ангармоническим коэффициентами

$$b = \left(\frac{m + n + 3}{2r_0} \right) a. \quad (11)$$

Она установила функциональную зависимость коэффициента теплового расширения и модуля упругости (и других подобных свойств) от этих коэффициентов a и b . Отсюда объясняет обсуждаемое явление наличием связи между a и b типа (11) и зависимостью от них линейных и нелинейных свойств твердых тел.

Таким образом, подход Конторовой указывает на принципиальную возможность реализации корреляций между, казалось бы, совершенно различными по своей природе физическими свойствами твердых тел, в том числе гармоническими и ангармоническими величинами. Причиной существования этих связей является общность закона взаимодействия между частицами для данной группы твердых тел [6].

Полный ответ на данный вопрос можно получить только при условии знания функции $U(x)$ и наличия микроскопических теорий гармонических и ангармонических свойств. К сожалению, в настоящее время нет таких общепризнанных микроскопических теорий и строго установленной функции $U(x)$.

Элементарная молекулярная теория теплового расширения твердых тел по Френкелю [11] приводит к выводу о том, что у твердых тел, у которых молярные объемы близки $V \approx \text{const}$, произведение КТР на модуль упругости постоянно [12]

$$\alpha E \approx \frac{R}{2V} \approx \text{const}, \quad (12)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Баркер [1] показал, что у однородных изотропных твердых тел разность теплоемкостей

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 V T$$

с привлечением формулы теории упругости

$$B_T = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$$

может быть выражена через произведение $\alpha^2 E$. Он приходит к заключению, что постоянство произведения $\alpha^2 E$ означает постоянство отношения $(C_P - C_V)/V$. Из правила Баркера, устанавливающего взаимосвязь между гармонической и ангармонической величинами, следует, что глубина потенциальной ямы влияет на форму кривой потенциала $U(r)$ [1].

4. Заключение

У двухкомпонентных неорганических стекол разных классов при определенных изменениях содержания компонентов произведение квадрата коэффициента линейного теплового расширения на модуль упругости остается постоянной величиной: $\alpha^2 E \approx \text{const}$. В соответствии с этим правилом между E и $1/\alpha^2$ наблюдается линейная корреляция (рис. 1–3). Причиной существования определенной связи между гармоническими и ангармоническими величинами является общность закона взаимодействия между атомами для данного класса стекол.

Список литературы

- [1] R.E. Barker. J. Appl. Phys. **34**, 1, 107 (1963).
- [2] О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.Н. Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1–6. Наука, СПб. (1973–1998).
- [3] SciGlass 6.6. 2006 Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA (www.sciglass.info)
- [4] В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. ЖТФ **74**, 8, 140 (2004).
- [5] Д.С. Сандитов, В.Н. Беломестных. ЖТФ **81**, 77 (2011).
- [6] Т.А. Конторова. В кн.: Некоторые проблемы прочности твердых тел / Под ред. С.Н. Журкова. Изд-во АН СССР, М. (1959).
- [7] Т.А. Конторова. ЖТФ **26**, 2021 (1956).
- [8] В.П. Жузе, Т.А. Конторова. ЖТФ **28**, 727 (1958).
- [9] Д.С. Сандитов, Г.В. Козлов. Физика и химия стекла **21**, 549 (1995).
- [10] Д.С. Сандитов, Ш.Б. Цыдыпов. Акуст. журн. **53**, 613 (2007).
- [11] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ОГИЗ, Л.–М. (1948). 291 с.
- [12] В.К. Жуковский, А.Р. Гохман. ЖТФ **79**, 90 (2009).