

© М.В. Дармаев, Б.Д. Сандитов, В.В. Мантатов

Россия, Улан-Удэ, Бурятский государственный университет

© Д.С. Сандитов

Россия, Улан-Удэ, Бурятский научный центр СО РАН

Об элементарном акте процесса плавления твердых тел¹

Установлена линейная корреляция между температурой плавления и решеточным параметром Грюнайзена ряда стеклообразующих оксидов. При ее обосновании развивается представление о том, что средняя энергия теплового движения кинетической единицы при температуре плавления равна работе предельной деформации межатомной связи, соответствующей максимуму силы межатомного притяжения.

© M.V. Darmaev, B.D. Sanditov, V.V. Mantatov, D.S. Sanditov

On elementary act of melting process of solids¹

The linear correlation between temperature of melting and lattice Gryunayzens parameter for some glass forming oxides will founded. While reasoning it, one can conclude that the overage energy of heat movement of a kinetic unit under the temperature of melting is equal to a work of a limited deformation of atomic connection, corresponding to the maximum of interatomic connection

Следуя модели возбужденного состояния [1,2], допустим, что элементарным актом процесса плавления твердого тела служит критическая деформация межатомной связи или, что то же, предельное смещение атома из равновесного положения Δr_m , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m (рис. 1).

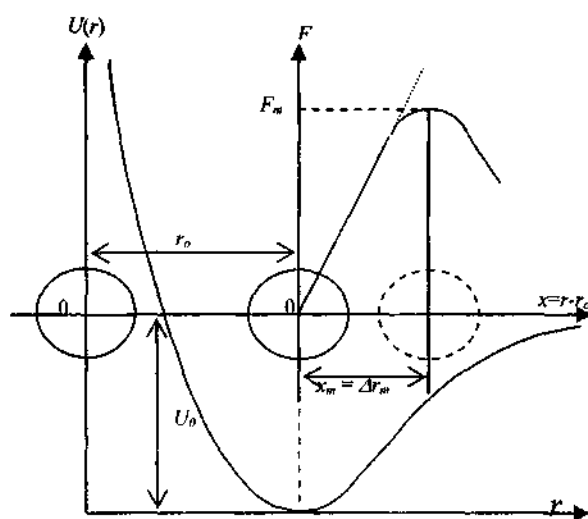


Рис. 1. Схема возбуждения атома. Δr_m – критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m , r_0 – среднее межатомное притяжение.

Такой атом называется возбужденным. Средняя энергия теплового движения возбужденного атома при температуре плавления равна работе предельной деформации межатомной связи (критического смещения атома):

$$\frac{1}{2} kT_f \cong \frac{F_m}{2} \Delta r_m, \quad (1)$$

где $\bar{F} = (F_m/2)$ – средняя сила, действующая на атом.

Было установлено [3], что относительная предельная деформация межатомной связи обратно пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена γ – мере ангармонизма

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma}. \quad (2)$$

Здесь r_0 – среднее расстояние между частицами. Это означает, что чем сильнее выражен ангармонизм, тем при меньшей деформации межатомной связи достигается максимум силы взаимодействия атомов.

Решеточный параметр Грюнайзена является функцией коэффициента Пуассона μ [4]

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

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код гранта 05-01-00071а) и гранта БГУ «Лучшая научная школа».

Ранее из других исходных посылок была получена аналогичная, но несколько иная форма взаимосвязи между этими величинами [3]: $\gamma \approx 0,7(1+\mu)/(1-2\mu)$.

Из соотношений (1) – (3) следует, что температура плавления твердых тел обратно пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена

$$T_f \sim \frac{1}{\gamma} \approx \left(\frac{2-3\mu}{1+\mu} \right), \quad (4)$$

что находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [5] для ряда стеклообразующих веществ (рис. 2).

В ряде работ [1, 6] развито представление о том, что размягчение стекла при нагревании обусловлено плавлением локальных микрообластей структуры. Установлена определенная взаимосвязь между условием стеклования жидкости и критерием плавления кристаллов [1]. Кроме того, известно критическое правило «двух третей» для корреляции между температурами стеклования и плавления: $T_g \approx (2/3)T_f$ [7].

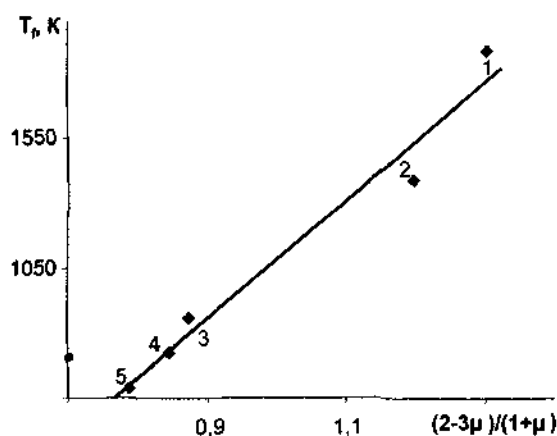


Рис. 2. Корреляция между температурой плавления и обратной величиной решеточного параметра Грюнайзена. 1 – SiO_2 , 2 – GeO_2 , 3 – P_2O_5 , 4 – B_2O_3 , 5 – As_2O_3 .

Поэтому можно предположить, что температура стеклования T_g , как и T_f , обратно пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена: $T_g \sim 1/\gamma_L$. Действительно, для ряда стекол такое предположение оправдывается. В качестве примера на рис. 3 приводится зависимость T_g от $1/\gamma_L$ для натриевосиликатных стекол.

Таким образом, процессы плавления и размягчения рассматриваемых твердых тел

тесно связаны с ангармонизмом колебаний межатомных связей. Представляет интерес тот факт, что температуры плавления и размягчения кристалла являются функцией коэффициента Пуассона μ – параметра линейной теории упругости (4).

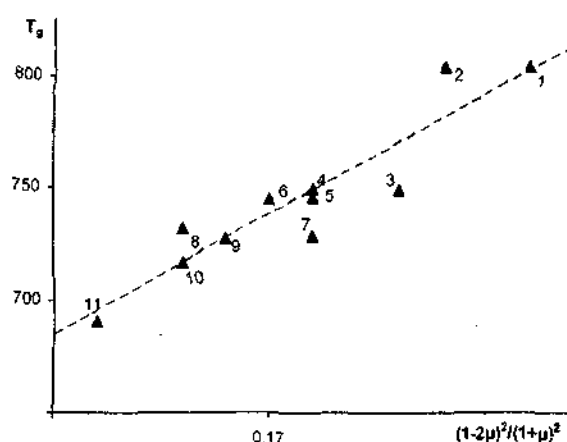


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования от обратной величины параметра Грюнайзена стекла $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. Содержание Na_2O , мол. %: 1-16, 2- 16,6, 3- 17,7, 4- 20, 5- 20,9, 6- 26,10, 7- 28, 8- 30, 9- 32, 10- 33,3, 11- 40.

Литература

1. Сандитов Д.С. Условие стеклования и критерий плавления Линдемана в модели возбужденных атомов // Доклады РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209-213.
2. Сандитов Д.С. Энтропия активации процесса возбуждения атома в области перехода жидкость-стекло // Доклады РАН. 2005. Т. 403. № 4. С. 498-501.
3. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. Ангармонизм колебаний межатомных и межмолекулярных связей и физико-механические свойства аморфных полимеров и стекол // Физика и химия стекла. 1995. Т. 21. № 6. С. 549.
4. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Взаимосвязь ангармонизма и поперечной деформации квазизотропных поликристаллических тел // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 8. С. 140.
5. Bridge B., Patel N.D., Waters D.N. On the elastic constants and structure of the pure inorganic oxide glass // Physica Status Solids. 1983. V. A-74. № 2. P. 655.
6. Убеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 316 с.
7. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.