

Научная статья

УДК 51-72

DOI: 10.18101/2304-5728-2025-2-41-49

МОДЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

© **Мантатов Владимир Владимирович**

доктор физико-математических наук, доцент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
manv999@rambler.ru

Аннотация. Некоторые количественные характеристики аморфных и стеклообразных материалов, а также металлических стекол, несмотря на их структурное разнообразие, приблизительно совпадают. К примеру, энергия процесса возбуждения кинетической единицы, влияющей на процесс текучести. Примерно одинаковую величину для этих систем в твердой фазе имеет относительный флуктуационный объем, образовавшийся при температуре стеклования.

Модель делокализованных атомов, основанная на предлагаемом механизме флуктуации атома с образованием вакансии, использует понятие флуктуационного объема в равнозначном смысле флуктуационному свободному объему. Такая модель позволяет исключить расхождения и недостатки, свойственные флуктуационному свободному объему в интерпретации ряда экспериментальных фактов.

Ключевые слова: область стеклования, модель делокализованных атомов, относительный флуктуационный объем, металлические стекла, неорганические стекла, аморфные материалы.

Для цитирования

Мантатов В. В. Модельный подход к изучению свойств аморфных сплавов в области стеклования // Вестник Бурятского государственного университета. Математика, информатика. 2025. № 2. С. 41–49.

Введение

Концепция модели делокализованных атомов основана на предложенном механизме критически амплитудного движения кинетической единицы (атома, группы атомов) при соответствующем ее возбуждении. Максимальное значение силы межатомного (межчастичного) притяжения, вызывающее наибольшее смещение атома (группы атомов) или делокализацию атома, возникает при флуктуации взаимодействия с внешними атомами [1; 2]. Подобные кинетические единицы были названы «делокализованными атомами». Например, в силикатных стеклах в роли «делокализованного атома» выступает мостиковый атом кислорода во фрагменте кремнийкислородной сетки Si-O-Si, а в аморфных полимерах — небольшой участок основной цепи макромолекулы (группа атомов в повторяю-

щемся звене). Применяемая модель, модель делокализованных атомов, следует из обобщения теории флуктуационного свободного объема [3–5].

Флуктуационный объем стеклующейся системы, вызванный критически амплитудными смещениями делокализованных атомов из равновесных положений, служит существенным критерием модели

$$\Delta V_e = (\pi r^2 \Delta r_m) N_e = N_e \Delta v_e,$$

где N_e — число возбужденных кинетических единиц, πr^2 — площадь сечения атома, Δr_m — критически амплитудное смещение делокализованного атома, Δv_e — элементарный флуктуационный объем, требуемый для процесса делокализации атома:

$$\Delta v_e = \pi r^2 \Delta r_m.$$

Согласно термодинамической теории флуктуации плотности и модели делокализованных атомов можно утверждать, что относительная часть флуктуационного объема системы

$$f = \frac{\Delta V_e}{V}$$

связана со среднеквадратичным значением относительной флуктуацией плотности [6] следующим образом:

$$f = \frac{v}{\Delta v_e} \left\langle \frac{\Delta \rho}{\rho} \right\rangle^2.$$

Здесь $v=V/N$ — объем, приходящийся на кинетическую единицу.

При отсутствии в аморфной среде флуктуации плотности $\langle \Delta \rho / \rho \rangle^2 = 0$ флуктуационный объем будет равен нулю $V_e=0$. Включая вышеуказанную, а также ряд иных причин, флуктуационный объем не совпадает со свободным объемом жидкостей и стекол (при традиционном понимании последнего) [3; 6], иначе с объемом межатомного пространства [2].

Данная работа ставит своей целью определение значений относительного флуктуационного объема и ряда параметров модели для металлических стекол (аморфных сплавов) и сравнение полученных результатов с данными для аморфных полимеров и неорганических стекол.

1 Результаты расчета и их обсуждение

В теории стеклования имеется известное уравнение Вильямса — Ландаула — Ферри (ВЛФ) [4], описывающее температурную зависимость времени релаксации и вязкости в области стеклования

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2},$$

где $\tau(T)$ и $\eta(T)$ — время релаксации и вязкость соответственно, $a_T = \tau(T)/\tau(T_g) = \eta(T)/\eta(T_g)$ — их отношения температурных зависимостей со-

ответственно. Сопоставление этого уравнения с уравнением, полученным в рамках данной модели [2]

$$\ln a_T = -\frac{1}{f_g} \frac{T - T_g}{T - T_g + f_g / \beta_f},$$

где $\beta_f = (df / dT)_{T_g}$ — коэффициент теплового расширения относительно флуктуационного объема при температуре стеклования, приводит к тому, что связь между C_1 и C_2 — эмпирическими константами уравнения ВЛФ и относительным флуктуационным объемом — параметром модели делокализованных атомов, выглядит следующим образом:

$$C_1 = 1 / f_g, \quad (1)$$

$$C_2 = f_g / \beta_f. \quad (2)$$

Если обратиться к уравнению Фогеля — Фулчера — Таммана (ФФТ),

$$\eta = \eta_o \exp\left(\frac{B}{T - T_o}\right),$$

где B и T_o — эмпирические константы уравнения, определяемые путем подгонки исходя из свойств материала, то видим, что константы этого уравнения и уравнения ВЛФ взаимосвязаны следующим образом [5]:

$$C_1 = \frac{B}{T_g - T_o}, \quad C_2 = T_g - T_o. \quad (3)$$

Используя выражения (1), (2) и (3), можно рассчитать f_g и β_f по параметрам уравнения ФФТ

$$f_g = \frac{T_g - T_o}{B}, \quad \beta_f = 1 / B.$$

В таблице 1 приведены параметры уравнения ФФТ для металлических стекол, взятые из работы [7].

Таблица 1

Температуры плавления T_m , стеклования T_g и коэффициенты уравнения Фогеля — Фульчера — Таммана для металлических стекол [7]

Аморфный сплав	T_m , К	T_g/T_m	T_g , К	Коэффициенты уравнения Фогеля — Фульчера — Таммана		
				η_0 , кПа·с	B , К	T_0 , К
Ni	1 725	0.25	430	2.0	4 700	295
Ni _{62.4} Nb _{37.6}	1 442	0.66	945	0.49	5 380	810
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	1 340	0.58	782	2.53	4 280	670
Fe ₉₁ B ₉	1 628	0.37	600	14.1	4 635	513
Fe ₈₉ B ₁₁	1 599	0.40	640	8.53	4 625	515
Fe ₈₃ B ₁₇	1 448	0.52	760	3.3	4 630	638
Fe _{41.5} Ni _{41.5} B ₁₇	1 352	0.53	720	3.78	4 500	601
Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	1 419	0.58	818	1.9	4 505	701
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	1 258	0.59	736	2.25	4 600	616
Pd ₈₂ Si ₁₈	1 071	0.61	657	6.32	3 730	557
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	1 015	0.64	653	2.57	3 820	553
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	916	0.66	602	1.5	3 600	509
Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	875	0.57	500	5.31	3 560	405
Te	723	0.40	290	0.13	3 790	198
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	1 393	0.56	785	2.87	4 190	675
Ge	1 210	0.62	750	18.3	1 930	700

В таблице 2 показаны параметры модели делокализованных атомов, вычисленные по данным работы [7].

Таблица 2

Параметры уравнения ВЛФ и модели делокализованных атомов для металлических стекол (использованы данные [7])

Аморфный сплав		C_1	C_2 , К	f_g	$\beta_f \cdot 10^4$, К ⁻¹	$\beta_f T_g$	$\Delta \varepsilon_e$	U_∞	U_g (4)
№	состав	кДж/моль							
1	Ni	34.8	135	0.029	2.1	0.09	13	39	124
2	Ni _{62.4} Nb _{37.6}	39.9	135	0.025	1.9	0.17	29	45	313
3	Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	38.2	112	0.026	2.3	0.18	24	36	248
4	Fe ₉₁ B ₉	53.3	87	0.019	2.2	0.13	20	38	266
5	Fe ₈₉ B ₁₁	37.0	125	0.027	2.2	0.13	19	38	197
6	Fe ₈₃ B ₁₇	38.0	122	0.026	2.2	0.16	23	38	240
7	Fe _{41.5} Ni _{41.5} B ₁₇	37.8	119	0.026	2.2	0.16	22	37	226
8	Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	38.5	117	0.026	2.2	0.18	25	37	262
9	Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	38.3	120	0.026	2.2	0.16	22	38	234
10	Pd ₈₂ Si ₁₈	37.3	100	0.027	2.7	0.18	20	31	204
11	Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	38.2	100	0.026	2.6	0.17	20	32	207
12	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	38.7	93	0.026	2.8	0.17	18	30	194
13	Pt ₆₀ Ni ₁₅ P ₂₅	37.5	95	0.027	2.8	0.14	15	30	156
14	Te	41.2	92	0.024	2.6	0.07	9	31	99
15	Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	38.1	110	0.026	2.4	0.19	24	35	248
16	Ge	38.6	50	0.026	2.3	0.39	23	16	241

Примечание: $f_g = 1/C_1$, $\beta_f = 1/C_1 C_2$, $U_\infty = RC_1 C_2$, где U_∞ — свободная энергия активации вязкого течения при высоких температурах ($T \gg T_g$), R — газовая постоянная.

Важно подчеркнуть, что независимо от структуры и химического состава относительный флуктуационный объем в аморфных металлических сплавах, зафиксированный при температуре стеклования, сохраняет свое значение, которое примерно совпадает с относительным флуктуационным объемом для аморфных органических полимеров и неорганических стекол (табл. 3).

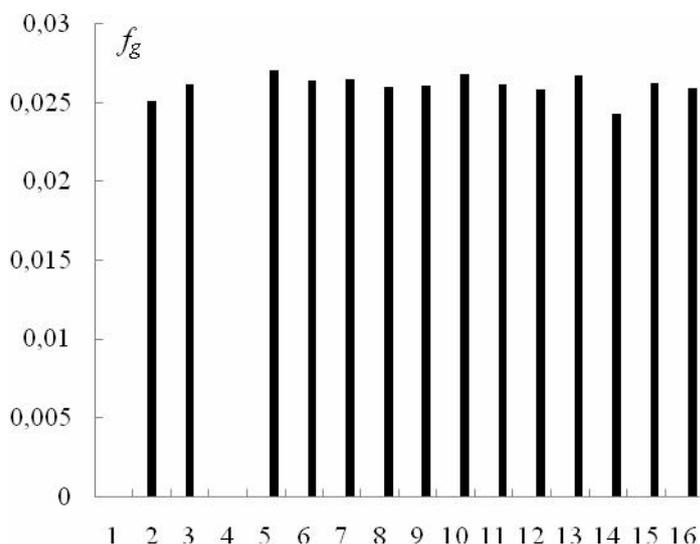


Рис. 1. Значения относительного флуктуационного объема аморфных сплавов из табл. 2. В рисунок не включены материалы № 1 и 4

Таблица 3

Константы уравнения ВЛФ и параметры теории флуктуационного свободного объема для аморфных полимеров и неорганических стекол [2; 4; 5]

Стекло	T_g , К	C_1	C_2 , К	f_g	β_f $\cdot 10^4$	$\Delta\beta$ $\cdot 10^4$	$\Delta\epsilon_e$	U_∞	U_g (4)
Поливинилацетат	305	35.9	46.8	0.028	5.9	5	9.2	14	91
Натуральный каучук	300	38.4	53.6	0.026	4.8	4	9.2	17	96
Метакрилатные полимеры:									
этиловый	335	40.5	65.5	0.025	3.7	3	10.5	22	113
<i>n</i> -бутиловый	300	39.1	96.6	0.026	2.6	3	9.2	31	97
<i>n</i> -октиловый	253	37.0	107.3	0.027	2.5	2.5	7.5	33	78
Na ₂ O-SiO ₂									
Na ₂ O, мол. %									
19.0	746	38	317	0.026	0.86	-	22.6	100	235
32.9	704	36	275	0.028	1.03	0.86	20.9	83	210
44.8	667	44	211	0.023	1.08	1.39	20.9	78	244
K ₂ O-B ₂ O ₃									
K ₂ O, мол.%									
0	578	29.6	121.4	0.034	2.9	-	16.3	30	142
2.1	586	29.7	89.0	0.034	3.8	-	16.5	22	144
8.5	623	33.4	116.9	0.030	2.6	-	18.4	32	173
23.5	712	36.0	140.4	0.028	2.0	-	21.2	42	213
34.4	701	38.4	142.1	0.026	1.8	-	21.2	45	223
Na ₂ O-GeO ₂									

Na ₂ O, мол.%									
5	729	40.0	220	0.025	1.1	-	22.6	73	242
25	755	40.0	160	0.025	1.6	-	23.4	53	250
Na ₂ O-PbO-SiO ₂	761	32.2	280	0.031	1.1	1.0	22.1	75	203
Na ₂ O-CaO-SiO ₂	833	36.8	320	0.027	0.9	0.9	25.2	98	254
Se	303	32.4	57.7	0.031	5.4	2.7	8.8	15	81

Располагая сведениями об относительном флуктуационном объеме и температуре стеклования, можно рассчитать энергию процесса делокализации атома [1; 2]

$$\Delta\varepsilon_e \cong kT_g \ln(1/f_g).$$

Как видим, значения $\Delta\varepsilon_e \cong 12\text{--}25$ кДж/моль энергии процесса делокализации атома для металлических стекол (табл. 2) и для неорганических стекол (табл. 3) приблизительно равны. По всей видимости, делокализация атома в металлических стеклах, как и в других стеклообразных системах [2], представляет собой низкоэнергетический мелкомасштабный процесс. Энергия активации вязкого течения при температуре стеклования $U_g = U(T_g)$ для металлических стекол была вычислена по известному уравнению [8]

$$U_g = C_1 k T_g. \quad (4)$$

Рассчитанные значения $U_g \approx 120\text{--}250$ кДж/моль (табл. 2) по порядку величины близки к данным для неорганических стекол (табл. 3). Значения коэффициента теплового расширения флуктуационного объема металлических стекол (аморфных сплавов) около температуры стеклования (табл. 2)

$$\beta_f = 1/C_1 C_2 \approx (2.0\text{--}2.8) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

совпадают с данными для калиевоборатных стекол (табл. 3). Величина этого коэффициента для ряда стеклообразных систем совпадает со скачком коэффициента теплового расширения $\Delta\beta$ при температуре стеклования (табл. 3) [4; 5].

Кроме выявленного постоянства $f_g \approx const$ целесообразно исследовать некоторые универсальные эмпирические и полуэмпирические закономерности, установленные в области стеклования жидкостей и полимеров, к примеру, известное правило Симхи — Бойера [9]

$$\Delta\beta T_g \approx const \approx 0.1.$$

Поскольку $\beta_f \approx \Delta\beta$, можно проверить неизменность произведения $\beta_f T_g$ для аморфных сплавов, представленных в табл. 2. Можно утверждать, что правило Симхи — Бойера $\beta_f T_g \approx const \approx 0.13\text{--}0.17$ выполняется для всех веществ, кроме ряда элементов (Ni, Te, Ge).

Для металлических стекол эмпирическое правило «двух третей» $T_g/T_m \approx 2/3$ имеет место лишь в первом приближении (табл. 1).

В области физики аморфных полимеров и стекол наиболее часто используется понятие о другом свободном объеме. Это понятие имеет свои истоки в классических работах по теории жидкостей [10; 11], а именно в так называемой «дырочной теории» жидкостей. Ряд авторов этот объем называют флуктуационным [4; 5] или избыточным [12; 13] свободным объемом. Флуктуации молекул (кинетических единиц) в области стеклования образуют флуктуационный свободный объем, который обеспечивает подвижность молекул и играет доминирующую роль в молекулярно-кинетических процессах, таких как вязкое течение жидкостей и аморфных веществ. Относительный флуктуационный свободный объем составляет около 2–4% [4; 5], что на порядок величины меньше доли геометрически структурно обусловленного свободного объема.

Заключение

В модели делокализованных атомов, где образование флуктуационной дырки возникает как результат делокализации отдельной кинетической единицы, объем, занимаемый этой дыркой (флуктуационный объем), будет соответствовать флуктуационному свободному объему — понятию, которое используется в теории свободного объема. При использовании предлагаемой модели делокализованных атомов термины теории флуктуационного свободного объема [2; 5] меняют прежний физический смысл. Например, размер дырки приобретает смысл объема делокализации кинетической единицы (атома, группы атомов), зависящий от ее размера и предельной деформации межчастичной связи. Число дырок соответствует числу делокализованных атомов.

Таким образом, флуктуационный свободный объем следует рассматривать как геометрический объем, сформированный в результате критических смещений атомов в процессе их делокализации.

Литература

1. Сандитов Д. С. Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденных атомов // Доклады академии наук. 2003. Т. 390, № 2. С. 209–217.
2. Сандитов Д. С. Модель возбужденных атомов и вязкоупругие свойства аморфных полимеров и стекол // Высокомолекулярные соединения А. 2005. Т. 47, № 3. С. 478–489.
3. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Ленинград; Москва: Гостехиздат, 1948. 290 с.
4. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Москва.: ИЛ, 1963. 536 с.
5. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 261 с.
6. О критическом смещении возбужденных кинетических единиц в жидкостях и стеклах / Д. С. Сандитов, С. С. Бадмаев, Т. Н. Мельниченко, Б. Д. Сандитов // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 1. С. 56–64.
7. Судзуки К., Фузимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. Москва: Металлургия, 1987. 328 с.

8. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С. Энергия активации и температура стеклования // Высокомолекулярные соединения Б. 1989. Т. 30, № 10. С. 748–751.

9. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 238 с.

10. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1945. 425 с.

11. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Москва: ИЛ, 1948. 583 с.

12. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, А. М. Глезер, А. Г. Кадомцев, А. Ю. Кипяткова // Физика твердого тела. 1998. Т. 40, № 1. С. 85–89.

13. Глезер А. М., Молотилов Б. В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. Москва: Металлургия, 1992. 208 с.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 06.06.2025; принята к публикации 03.09.2025.

MODEL APPROACH TO STUDYING THE PROPERTIES OF AMORPHOUS ALLOYS IN THE GLASS TRANSITION REGION

Vladimir V. Mantatov

Dr. Sci. (Phys. and Math.), A/Prof,
Department of General and Theoretical Physics
Dorzhi Banzarov Buryat State University
24a, Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia

Abstract. Some quantitative characteristics of amorphous and glassy materials, as well as metallic glasses, despite their structural diversity, approximately coincide. For example, the energy of the excitation process of a kinetic unit affecting the flow process. The relative fluctuation volume formed at the glass transition temperature has approximately the same value for these systems in the solid phase.

The model of delocalized atoms, based on the proposed mechanism of atomic fluctuation with the formation of a vacancy, uses the concept of fluctuation volume in an equivalent sense to fluctuation free volume. Such a model allows us to exclude discrepancies and shortcomings inherent in the fluctuation free volume in the interpretation of a number of experimental facts.

Keywords: glass transition region, model of delocalized atoms, relative fluctuation volume, metallic glasses, inorganic glasses, amorphous materials.

For citation

Mantatov V. V. Model Approach to Studying the Properties of Amorphous Alloys in the Glass Transition Region // Bulletin of Buryat State University. Mathematics, Informatics. 2025. N. 2. P. 41–49.

The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 06.06.2025; accepted for publication 03.09.2025.