

钠玻璃与钛玻璃在静水压下的弹性性能

李凤英¹⁾ 傅顺声²⁾ 王汝菊¹⁾ M. H. Manghnani²⁾

¹⁾(中国科学院物理研究所 北京 100080)

²⁾(School of Ocean and Earth Science and Technology, University of Hawaii, U.S.A.)

(2000年2月24日收到 2000年4月10日收到修改稿)

用超声脉冲重叠法测量了钠玻璃(float glass)和钛玻璃($\text{SiO}_2 + 8.4 \text{ wt\% TiO}_2$)从大气压到2GPa静水压条件下的纵波声速和横波声速。发现两种玻璃有不同的变化规律。钛玻璃的纵波声速和横波声速,与钠玻璃的横波声速都随压力的增加而减小,而钠玻璃的纵波声速随压力的增加先增大,后减小。这一现象不同于别的氧化硅玻璃。对实验结果进行了讨论,并计算了弹性模量在压力下的变化和Murnaghan状态方程参数。

关键词:高压,超声,玻璃

PACC:0735, 6265, 6140D

1 引 言

二氧化硅玻璃和许多富二氧化硅玻璃在高压高温下显示反常的弹性行为^[1,2]。钠玻璃(float glass)也是一种富二氧化硅玻璃。到目前为止只见到0.5 GPa以下弹性行为的报道^[3]。文献[3]作者用脉冲回波重合方法测量了这种玻璃在0.5 GPa以下的声速,发现它的纵波声速与其他的富二氧化硅玻璃不同。声速不是随压力的增加而减小,而是和大部分物质一样,呈现正常的弹性行为。为解释这一现象,并且探索它在更高压力下的弹性性能,本文从大气压到2 GPa压力研究了钠玻璃。为进行比较,也研究了钛玻璃($\text{SiO}_2 + 8.4 \text{ wt\% TiO}_2$)在同一压力范围的弹性行为。

2 实 验

钠玻璃的成分为72.2 wt% SiO_2 , 4.1 wt% MgO , 8.8 wt% CaO , 13.8 wt% Na_2O 及其他少量成分。密度为 2.518 g/cm^3 。超声实验样品为直径为8 mm,长为5.974 mm的圆柱体,两端面平行并且被磨光。钛

玻璃的主要成分也为 SiO_2 ,其次为8.4 wt% TiO_2 。密度为 2.196 g/cm^3 。样品长度为9.736 mm。

室温下,用脉冲重叠方法^[4]测量了从大气压到2 GPa范围样品的超声脉冲重叠频率^[4],测频精度为0.00001,得到纵波声速和横波声速的变化。换能器采用谐振频率为20 MHz的铌酸锂。高压实验在活塞圆筒装置中完成。1:1 pentane-isopentane混合液作传压介质实现静水压条件。用锰铜电阻丝压力计检测压力,精度可达0.01 GPa。样品的长度和弹性模量在压力下的变化使用Cook方法同时计算^[5]。

3 结果与讨论

钠玻璃和钛玻璃的纵波声速和横波声速随压力的变化分别示于图1和图2。在2 GPa的压力范围内,钛玻璃的纵波声速和横波声速随压力的增加而减小。这与Tkachev等人用Brillouin散射方法所测得的结果符合得很好^[1]。而钠玻璃纵波声速随压力的增加最初缓慢增大,超过0.6 GPa后,又慢慢减小,横波声速随压力增加单调减小,从大气压到0.5 GPa压力,实验结果与文献[3]的数据一致。压力升降过程中,声速数据基本重叠,无压力滞后。

钠玻璃和钛玻璃的弹性模量的压力依赖关系分

¹⁾私人通讯。

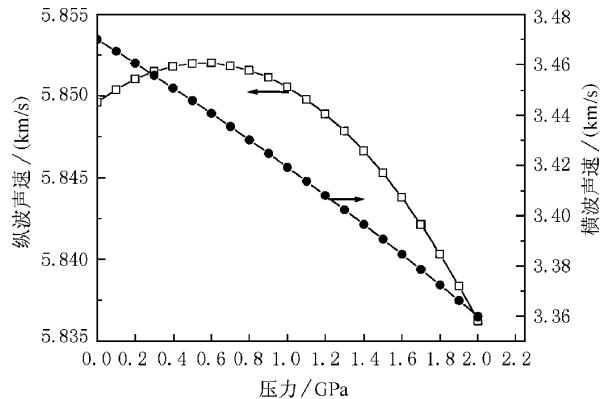


图 1 钠玻璃纵波声速和横波声速随压力的变化

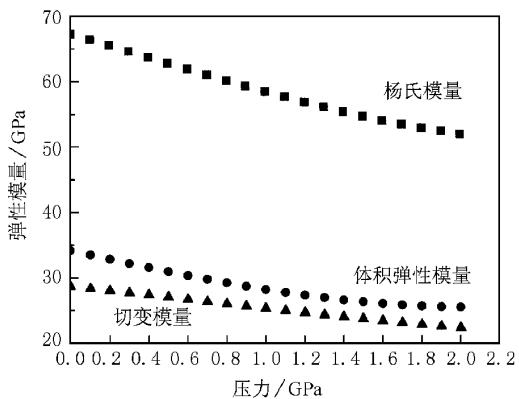


图 4 钛玻璃弹性模量的压力依赖性

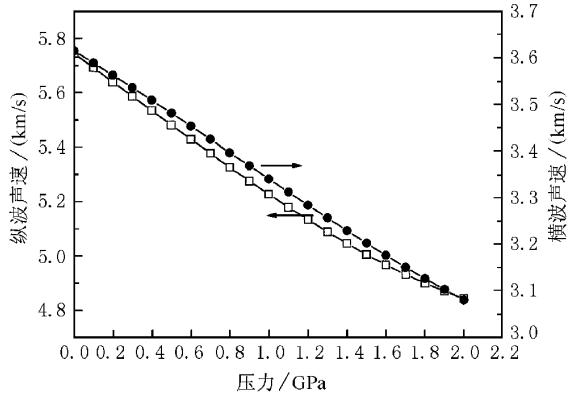


图 2 钛玻璃纵波声速和横波声速随压力的变化

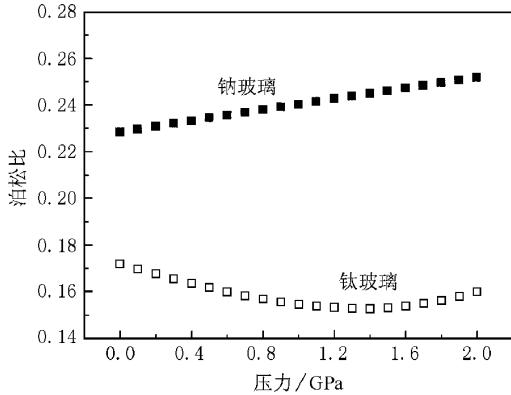


图 5 泊松比与压力的关系

别示于图 3 和图 4. 泊松比作为压力的函数示于图 5.

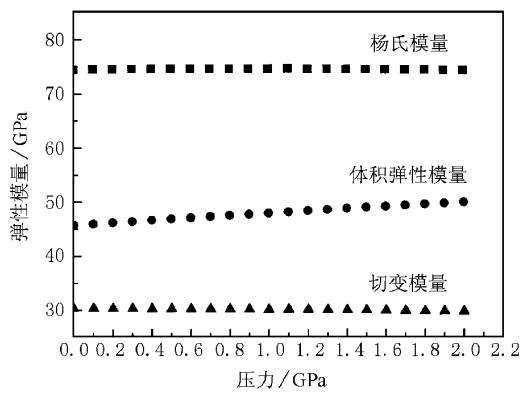


图 3 钠玻璃弹性模量的压力依赖性

人们知道,用超声方法得到的是物质的绝热体
积弹性模量 B_s . 根据公式

$$B_s = B_T (1 + \alpha \gamma^2 T),$$

由于热膨胀系数 α 很小, 可忽略与之有关的项, 那么 $B_s = B_T$, B_T 为等温体积模量. 这样, 就可使用 Murnaghan 等温状态方程^[6]

$$P = (B_0/B'_0) [(V_0/V)^{B'_0} - 1].$$

对于钠玻璃, 参数 B_0 和 B'_0 分别为 45.7 GPa 和 2.1; 钛玻璃的 B_0 为 34.2 GPa, B'_0 为 -4.5.

由于物质的体积弹性模量表征体积的抗形变能力, 从状态方程参数可看出, 钠玻璃的形变小于钛玻璃. 已知二氧化硅玻璃是长程无序的, 它是由随机取向的、几乎是理想的 Si-O 四面体组成. 但二氧化硅玻璃保持短程有序, 并且与二氧化硅晶体一样, 是一种敞型结构.

对于绝大多数物质而言, 纵波声速和横波声速都随压力的增加而增大. 这是由于连接原子之间的键长在压力的作用下缩短的缘故, 而二氧化硅玻璃却呈现反常的行为. 为解释这一现象, Vukcevich^[7] 提出了两状态模型. 在这个模型中, 假设有两种结构(也即 α 和 β 型结构)存在于二氧化硅玻璃中. Chan-

drasekhar 等人^[8]、Nakamoto^[9]以及 Xu 等人^[10]借助于 Raman 散射研究了钛玻璃,他们发现在这种玻璃中确实存在两种结构,也即某些 Si—O—Si 键角是 144° 而另一些大于 144°。Rau 等人^[11]用 Brillouin 散射在高压下研究了钛玻璃,并且根据双势阱模型解释了它在压力下的弹性反常。然而,这种模型的结构基础仍然是 Vukcevich 的两状态模型。Xu 等人也研究了钛玻璃在高压下的 Raman 散射,发现在一定的压力下代表大角度振动模的峰消失了。钠玻璃的主要成分也是二氧化硅,所以它也应该存在这两种结构。

事实上,当物质被压缩时,原子之间的距离会变小。但是在敞开型结构中,却不是这样,在这种结构中,发生了转动运动,也即两个原子之间的结合键弯曲了。在二氧化硅玻璃中,这种键是 Si—O—Si 键,根据弹性模量公式

$$E = \sigma/\epsilon,$$

其中 σ 为应力, ϵ 为应变,由于在 ϵ 中附加了转动运动,所以 E 值变小, V 值也变小。在一定的压力范围由于弯曲运动的刚度系数大大超过压缩的刚度系数,所以二氧化硅玻璃的纵波声速和横波声速呈现负的压力系数。并且 Si—O 四面体的转动使得在高压下二氧化硅玻璃中代表大于 144° 角的 Raman 散射峰消失。

在钛玻璃中,Ti 的引入使样品的密度减小。人们假设^[12],Ti 原子打断了随机排列的 Si—O 四面体链,因此,钛玻璃被认为是这样一种固体,即 Ti—O 四面体分布在 Si—O 四面体链中,使得 Si—O—Si 键角的平均值大于一般的玻璃,所以在压力下角的变化是大的。因此,这种材料的纵波声速和横波声速有相当大的负压力系数。

在钠玻璃中,Na,Mg,Ca 的加入使二氧化硅玻璃的密度提高了近 10%。由于这些原子可能填充在由 Si—O 四面体形成的三维短程有序网中^[13],使 Si—O 四面体在压力下不易转动,而且由于 Si—O 键是共价键,不易压缩,但可压缩性还是大于可转动性,所以在低压范围,纵波声速稍有增加。但超过 0.6 GPa, Si—O 四面体的可转动性又稍大于可压缩性。这样,声速随压力缓慢减小。但对于横波而言,由于它是一种切变波,对转动更敏感,所以即使在低压

下,它也随压力慢慢减小。总之,纵波声速和横波声速随压力的变化都很小,从而弹性模量的变化也很小。从泊松比随压力的变化也可以看到钠玻璃与钛玻璃的差别。

4 结 论

钠玻璃在 0.6 GPa 以下的弹性行为与一般的二氧化硅玻璃明显不同,也不同于钛玻璃。这是由于在这种玻璃中所加的 Na₂O,MgO 和 CaO 成分,使得 Si—O 四面体在压力下不易于转动的缘故。在超过 0.6 GPa 的压力后,钠玻璃却与其他玻璃相同,呈现反常弹性行为。

- [1] K. Suito ,M. Miyoshi ,T. Sasakura *et al.* ,High Pressure Research :Application to Earth and Planetary Sciences ,edited by Y. Syono ,M. H. Manghnani (Terra Scientific Publishing Company ,Tokyo/American Geophysical Union ,Washington ,D. C. , 1992),pp. 219—225.
- [2] J. A. Xu ,M. H. Manghnani *J. Phys. Rev.* ,**B45** (1992) 640.
- [3] R. J. Wang ,F. Y. Li ,J. A. Xu ,M. H. Manghnani ,*Chin. J. High Pressure Phys.* ,**A3** (1994),177.
- [4] H. J. Mcskimin *J. Acoustical Society of America* ,**33** (1961), 12.
- [5] R. K. Cook *J. Acoustical Society of America* ,**29** (1957) 445.
- [6] J. A. Xu ,*Acta Physica Sinica* ,**25** (1976),324(in Chinese) 徐济安 *物理学报* ,**25** (1976),324]
- [7] M. R. Vukcevich *J. Non-Cryst. Sol.* ,**11** (1972) 25.
- [8] H. R. Chandrasekhar ,M. Chandrasekhar ,M. H. Manghnani ,*J. Non-Cryst. Sol.* ,**40** (1980) 567.
- [9] K. Nakamoto ,in Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds (John Wiley & Sons , New York , 1986),p. 130.
- [10] J. A. Xu ,M. H. Manghnani ,L. C. Ming *et al.* ,High Pressure Research :Application to Earth and Planetary Sciences ,edited by Y. Syono ,M. H. Manghnani (Terra Scientific Publishing Company ,Tokyo/American Geophysical Union ,Washington ,D. C. , 1992),pp. 519—525.
- [11] S. Rau ,S. Baebler ,G. Kasper *et al.* ,*Ann. Phys.* ,**A** (1995) 91.
- [12] P. C. Schultz ,H. T. Smyth ,Proceedings of the Third Int. Conf. on the Physics of Non-Crystalline Solids ,edited by R. W. Douglas ,B. Ellis (Wiley-Interscience ,London ,1970),pp. 453—462.
- [13] Amorphous Materials ,translated by Ren-yuan Qian ,Bao-gong Qian *et al.* (Science Press ,Beijing ,1958).

ELASTIC PROPERTIES OF FLOAT GLASS AND $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ GLASS UNDER HIGH PRESSURE

LI FENG-YING¹⁾ FU SHUN-SHENG²⁾ WANG RU-JU¹⁾ M. H. MANGHNANI²⁾

¹⁾ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

²⁾ School of Ocean and Earth Science and Technology, University of Hawaii, U. S. A.)

(Received 24 February 2000 ; revised manuscript received 10 April 2000)

ABSTRACT

Compressional and shear wave velocities have been measured as functions of pressure up to 2 GPa for float glass and $\text{SiO}_2 + 8.4$ wt% TiO_2 glass using pulse superposition method. The compressional wave velocities for float glass are found to increase first, then decrease with increasing pressure. This phenomenon is different from that of other glasses. The shear wave velocities of float glass and both compressional and shear wave velocities of $\text{SiO}_2 + 8.4$ wt% TiO_2 decrease with increasing pressure as general SiO_2 glass. The experimental results are discussed. And the state parameters in Murnaghan equation have been calculated.

Keywords : high pressure, ultrasonic, glass

PACC : 0735, 6265, 6140D