

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА ПОД ДАВЛЕНИЕМ: ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА В МЕГАБАРНЫЙ ДИАПАЗОН

В.В.Бражкин¹⁾

Институт физики высоких давлений РАН
142092, Троицк, Московской обл., Россия

Поступила в редакцию 11 августа 1998 г.

Измерен средний размер кристаллитов в образцах Fe, полученных быстрой закалкой из расплава при высоких давлениях до 95 кбар. Полученные данные позволили оценить барическую зависимость вязкости расплава Fe. Установлен рост вязкости при сжатии вдоль кривой плавления в противоречие с существующими эмпирическими моделями. Экстраполяция полученных барических зависимостей к P, T -условиям, соответствующим ядру Земли, дает чрезвычайно высокие значения вязкости от 10^2 Па·с до 10^{11} Па·с во внешнем ядре, что позволяет высказать предположение о стеклообразном состоянии внутреннего ядра. Обсуждается возможность пересечения линий стеклования и плавления веществ в мегабарном диапазоне давлений.

PACS: 62.50.+p, 66.20.+d, 91.35.Ed,

1. В отличие от металлов в кристаллическом состоянии свойства металлических жидкостей при высоком давлении изучены крайне фрагментарно. Особенно это относится к таким кинетическим свойствам, как вязкость и коэффициент самодиффузии [1]. В то же время, важность информации об этих характеристиках для ряда металлических расплавов при высоких давлениях трудно переоценить, поскольку значительная часть недр небесных тел, в том числе внешняя часть ядра Земли, находится в жидком металлическом состоянии в условиях высокого статического сжатия [2,3].

Из металлических жидкостей надежные данные по вязкости под давлением получены лишь для Hg до давлений $10 \div 12$ кбар [4], а также по коэффициентам самодиффузии Cs, K и Na до давлений $3 \div 4$ кбар [5]. Рост вязкости и уменьшение коэффициентов самодиффузии в расплавах металлов при сжатии оказались незначительными – всего несколько десятков процентов при давлениях ~ 10 кбар [4,5].

Для описания вязкости металлических расплавов используются различные эмпирические модели. Согласно [1], вязкость жидкостей практически не меняется вдоль кривой плавления, что означает зависимость вязкости и коэффициента диффузии лишь от приведенной температуры T/T_m , где T_m – температура плавления. Слабая зависимость коэффициента самодиффузии от давления вдоль кривой плавления теоретически доказана лишь для систем с однородной потенциальной функцией межчастичного взаимодействия [6]. В рамках аррениусовской зависимости вязкости от температуры и давления

$$\eta \sim \exp\left(\frac{E_{act0} + PV_{act}}{kT}\right), \quad (1)$$

где V_{act} – активационный объем, E_{act0} – активационная энергия при нормальном давлении, активационный объем для металлических жидкостей оказывается очень малым, $\sim 0.05 V_{at}$, где V_{at} – атомный объем [1, 7].

¹⁾ e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

Заметим, что для других классов расплавов – органических жидкостей и жидких инертных газов – рост вязкости с давлением гораздо более значительный: $1 \div 3$ порядка величины при увеличении давления до 10 кбар и $5 \div 14$ порядков величины при росте давления до $30 \div 80$ кбар [8–10].

Изучение вязкости и затвердевания жидкого Fe под давлением представляет, пожалуй, наибольший интерес, поскольку большая часть ядра Земли, по-видимому, состоит из расплава на основе Fe (при этом внутренняя часть ядра считается кристаллической). Вязкость расплава в ядре в значительной степени определяет тепло- и массоперенос и магнитное поле Земли [2,3]. Различные косвенные эксперименты дают рекордный разброс оцененных значений вязкости внешнего ядра на 14 порядков от 10^{-3} до 10^{11} Па·с [1]!

Экспериментально вязкость расплава Fe под давлением не исследовалась. Рассмотренные выше эмпирические модели [1] предсказывают, что вязкость жидкого железа при условиях, соответствующих ядру Земли, должна быть близка к вязкости жидкого железа при нормальном давлении $\sim 10^{-2}$ Па·с [1], однако обоснованность экстраполяции этих моделей на мегабарный диапазон давлений и изменение плотности расплава в несколько раз остается под вопросом [7].

Таким образом, исследования под давлением вязкости расплава железа и построение соответствующих моделей, адекватно описывающих вязкость жидкостей в широком диапазоне давлений и плотностей, являются чрезвычайно актуальными задачами.

2. Высокие температуры плавления железа (1811 К при $P = 0$, ~ 5000 К при $P \sim 3$ Мбар) делают непосредственные измерения вязкости расплава под давлением крайне затруднительными. В настоящей работе был использован метод оценок изменения вязкости с давлением, основанный на исследовании среднего размера зерна в образцах, закристаллизованных при различных давлениях [11, 12]. Ранее этот метод использовался автором при исследовании под давлением расплавов, Рв, In, Cu [11, 13]. При высоких скоростях охлаждения $\dot{T} > 10^3$ К/с для достаточно чистых расплавов выполняется условие гомогенного зародышеобразования и роста кристаллических зерен. При этом размер зерна определяется, главным образом, величиной коэффициента диффузии или вязкостью и может быть оценен как [12]

$$d \sim \tau U \sim C \Delta T \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right)^2 \exp \left(\frac{-E_{act}}{kT_{cr}} \right), \quad (2)$$

где τ – среднее время роста зерна, соответствующее времени кристаллизации; U – скорость роста зерна; C – величина, зависящая от скорости охлаждения, температуры и энтальпии плавления, поверхностного натяжения, удельного объема твердой фазы и дебаевской частоты; T_{cr} – температура кристаллизации расплава, ΔT – величина переохлаждения ($\Delta T = T_m - T_{cr}$), E_{act} – эффективная энергия активации диффузии, определяющая величину вязкости. В первом приближении, относительное изменение с давлением размера зерна в образцах, закристаллизованных в P, T – области стабильности одной фазы, соответствует относительному изменению с давлением вязкости расплава при температурах кристаллизации (близких к температурам плавления):

$$\frac{\eta(P_1)}{\eta(P_2)} \approx \frac{d(P_2)}{d(P_1)}. \quad (3)$$

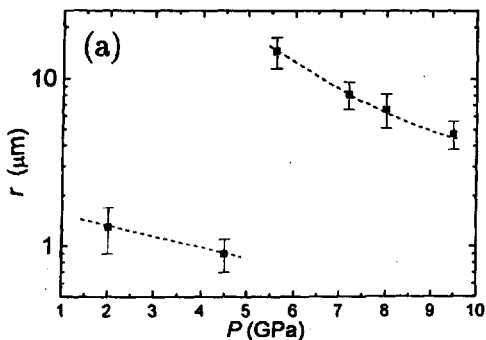
Следовательно, эмпирические модели, предложенные в [1], предсказывают одинаковый размер зерна в закристаллизованных при различных давлениях образцах.

3. В экспериментах использовалось железо чистотой 99.99%. Давление в диапазоне 10-95 кбар создавалось в камере типа "тороид". Образец, представляющий из себя спрессованный из порошка Fe цилиндр 2 мм высотой и 2 мм диаметром, помещался в ампулу из монокристалла NaCl. С торцов образец контактировал с шапками из Fe диаметром 6 мм. Нагрев и плавление образца осуществлялись прямым пропусканием импульса переменного тока длительностью ~ 0.3 с, $J \sim 1.5 - 2$ кА, $U \sim 2 - 3$ В. Измеренная средняя скорость охлаждения расплава вблизи температуры плавления с хорошей точностью совпала с оцененной из уравнений теплопроводности и составила $3 - 5 \cdot 10^3$ К/с. При этом при росте давления от 20 до 95 кбар средняя скорость охлаждения возрастала всего на $30 \div 40\%$. Размер и морфология кристаллических зерен исследовались на оптическом микроскопе МБС-10 и электронном сканирующем микроскопе Stereoscan МК2. Исследовались как сколы образца, сделанные в азоте, так и полированные шлифы, обработанные соответствующими травителями. Заметим, что при давлениях $0 < P < 50$ кбар расплав железа при охлаждении кристаллизуется в ОЦК δ -фазу, а при $P > 50$ кбар в ГЦК γ -фазу. Малые изменения объема при фазовых превращениях в твердом железе при охлаждении ($\sim 1\%$ для перехода $\gamma - \alpha$ и 0.5% для $\delta - \gamma$) и высокая пластичность кристаллов позволяют предположить, что измельчения зерна в твердом состоянии не происходило. Многократное плавление-затвердевание образцов не выявило заметного изменения размера кристаллитов, что согласуется с предположением о гомогенном зародышеобразовании.

В качестве размера зерен брался средний радиус столбчатых кристаллов. Полученные данные представлены на рис.1. Очевидно, что существенное изменение размера зерна (почти в 3 раза при изменении давления на 40 кбар) не соответствует моделям, рассмотренным в [1].

4. Оцененное изменение вязкости расплава Fe под давлением в диапазоне от 56 до 95 кбар соответствует эффективному активационному объему $V_{act} \sim 0.35 \div 0.4 V_{at}$. Разный уровень абсолютных значений размера зерна в поликристаллах железа, полученных при $P < 50$ кбар и $56 \text{ кбар} < P < 95$ кбар связан, по-видимому, с разными значениями поверхностного натяжения расплава относительно кристаллов δ - и γ -фаз. Ранее при исследовании вязкости под давлением до 80 кбар расплавов таких веществ как Pb, In и Cu также были установлены барические зависимости вязкости, соответствующие значению активационного объема $V_{act} \sim 0.2 \div 0.35 V_{at}$ [11, 13]. Можно предположить, что возрастание величины эффективного активационного объема для вязкости металлических расплавов от $\sim 0.05 V_{at}$ при $P < 10$ кбар до $0.2 \div 0.4 V_{at}$ при $P \geq 30$ кбар является достаточно общим явлением. Как следствие, эмпирические модели, рассмотренные в [1], некорректны, начиная с давлений в несколько десятков килобар. Заметим, что эффективные активационные объемы для молекулярных органических жидкостей и жидких инертных газов под давлением составляют по величине $0.2 \div 0.4 V_{mol}$, где V_{mol} – объем молекулы [8, 9]. Для коэффициентов самодиффузии в кристаллах под давлением эффективный активационный объем составляет по величине $0.3 \div 1 V_{at}$ [7], то есть активационный объем в расплавах под давлением приближается к величинам, характерным для твердых тел.

Экстраполяция вязкости жидкого железа к P, T -условиям, соответствующим ядру Земли (см. рис.2), дает величины $\sim 10^2$ Па·с вблизи границы ядро-мантия



(b)

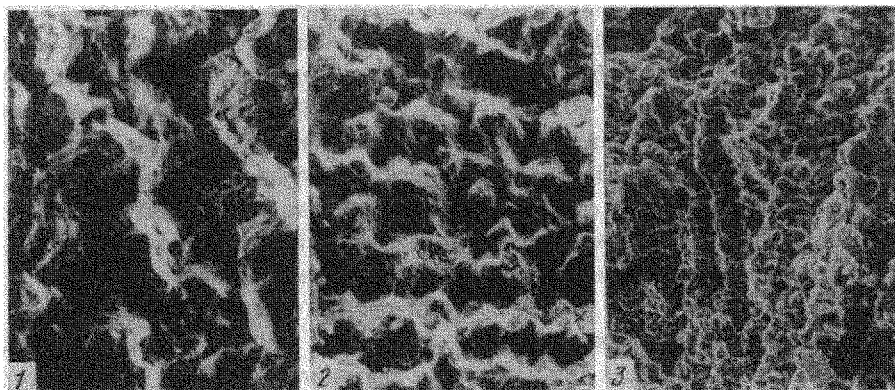


Рис.1. а) Зависимость среднего размера зерна в образцах железа, полученных быстрым охлаждением из расплава ($\dot{T} \sim 5 \cdot 10^3$ К/с) от давления, при котором проводилась закалка. б) Фотографии (с одинаковым увеличением) сколов образцов Fe, полученных при различных давлениях: 1 – 56 кбар, 2 – 72 кбар, 3 – 95 кбар. Размер приведенных полей составляет 190 мкм на 140 мкм

($P \approx 1.3$ Мбар, $T \approx 4000$ К, плотность расплава $\rho \approx 10.5$ г/см³) и $10^8 \div 10^{11}$ Па·с вблизи границы внешнего и внутреннего ядра ($P \sim 3.3$ Мбар, $T \sim 5000$ К, $\rho \approx 13.5$ г/см³). Достижение уровня вязкости $\sim 10^{10} \sim 10^{11}$ Па·с у границы внутреннего ядра Земли означает, что по отношению к сейсмическим колебаниям с частотой $\nu \geq 1$ Гц расплав железа будет вести себя как твердое тело [2]. Предположение о том, что ядро Земли представляет собой вязко-упругое тело с нарастанием вязкости во внутренней части до значений, соответствующих стеклу, выдвигалось довольно давно [2]. В свете вышеприведенных оценок есть все основания считать, что гипотеза о стеклообразном состоянии внутреннего ядра Земли получает право на "вторую жизнь". Высокие значения вязкости внешнего ядра Земли $\sim 10^4 \div 10^6$ Па·с, оцененные из данных по затуханию сейсмических волн [2], были, по-видимому, правильными и соответствовали средней величине по внешнему ядру между 10^2 Па·с и 10^{10} Па·с. Такие значения вязкости могут привести к неадиабатическому распределению температуры в ядре. Аномально большая для кристаллических металлов экспериментально

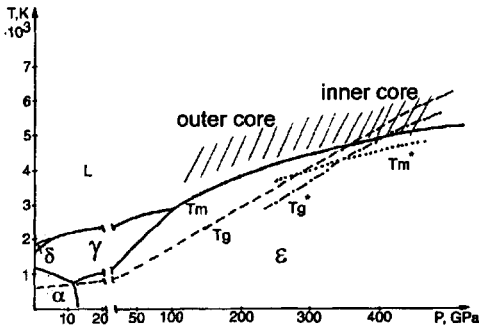


Рис.2. P, T -фазовая диаграмма Fe. Заштрихованная область соответствует P, T -условиям ядра Земли. Температура стеклования железа изображена штриховой линией, условные температуры плавления T_m^* и стеклования T_g^* вещества ядра Земли изображены пунктирной и штрих-пунктирной линиями, соответственно

измеренная величина коэффициента Пуассона для внутреннего ядра ~ 0.44 [2] находит естественное объяснение в рамках гипотезы о состоянии металлического стекла для внутренней зоны ядра. Новые данные по анизотропии [14] и по прецессии [15] внутреннего ядра также могут найти объяснение в рамках концепции постепенного стеклования ядра при эволюции Земли и продолжающейся медленной конвекции во внутреннем ядре.

Заметим, что из-за значительного роста вязкости расплава Fe при сжатии его быстрое охлаждение ($\sim 10^3 \div 10^6$ K/c) при давлениях $P > 0.5 \div 1$ Мбар должно привести к затвердеванию в нанокристаллическое или аморфное состояние, что допускает прямую экспериментальную проверку.

5. Полученные данные не согласуются с предположением о постоянстве вязкости металлических расплавов вдоль кривой плавления. В рамках барической зависимости аррениусовского типа условие постоянной вязкости означает $PV_{at}/T = \text{const}$ (в пренебрежении величиной E_{act} и при пропорциональности величин V_{act} и V_{at}). При значительном увеличении плотности это условие соответствует соотношению

$$\rho^{3 \div 4} T^{-1} = \text{const}, \quad (4)$$

поскольку $P \sim (\Delta\rho)^{4 \div 5}$ [16], где $\Delta\rho$ – изменение плотности под давлением. Вдоль кривой плавления железа в мегабарном диапазоне выполняется условие [17]

$$T_m \sim \rho^{1 \div 1.5}. \quad (5)$$

Для вязкости вдоль кривой плавления, соответственно, имеем

$$\eta \sim \exp(C_1 \rho^{1.5 \div 2.5}) \sim \exp(C_2 P^{0.4 \div 0.7}), \quad (6)$$

где C_1, C_2 – константы.

Барическая и температурная зависимости вязкости определяют положение на T, P -плоскости линии стеклования $T_g(P)$. Известно, что стеклование определяется, главным образом, отталкивательной частью эффективного парного межатомного потенциала:

$$\rho T_g^{-3/n} = \text{const}, \quad (7)$$

где n – показатель степени в потенциале отталкивания [18]. Для Fe в широкой области плотностей и температур с успехом используется эффективный парный межатомный потенциал с отталкивательной частью $\sim 1/r^8$ [19], что соответствует условию

$$T_g \sim \rho^{8/3}, \quad (8)$$

в хорошем согласии с условием (4) для линий постоянной вязкости. Из (5) и (8) следует, что при высоких давлениях кривая $T_g(P)$ может пересечь кривую плавления. При обычном для металлов соотношении при нормальном давлении $T_g \approx 0.3 - 0.4 T_m$ кривые $T_g(P)$ и $T_m(P)$ должны пересечься при росте плотности расплава в 2-2.5 раза, что полностью согласуется с вышеприведенными оценками о стекловании внутреннего ядра Земли. Заметим, что плавление также, главным образом, определяется потенциалом отталкивания, однако вклад притягивающей части потенциала в зависимость $T_m(P)$ для металлов весьма значительный вплоть до мегабарных давлений [20], что и приводит к более слабой зависимости (5).

Пересечение зависимостей $T_g(P)$ и $T_m(P)$ (см. рис.2) означает, что стеклование при сжатии возможно в P, T -области стабильности расплава. Рост вязкости расплавов до величин, характерных для стекол, при $T > T_m$ должен приводить к чрезвычайно большим временам плавления соответствующих кристаллов и возможности перегрева кристаллов при экспериментальных временах вплоть до температуры стеклования.

Автор благодарит С.М.Стишова, А.Г.Ляпина и С.В.Попову за многочисленные полезные советы и плодотворные дискуссии; Н.Ф.Боровикова, Н.В.Каляеву и П.И.Артемова – за помощь в проведении экспериментов.

-
1. J.P.Poirier, *Geophys. J.* **92**, 99 (1988).
 2. D.L.Anderson, *Theory of the Earth*, Blackwell Scientific Publications, Boston, 1989.
 3. У.Хаббард, *Внутреннее строение планет*, М.: Мир, 1987 [W.B. Hubbard, *Planetary Interiors*, Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1984].
 4. P.W.Bridgman, *Collected Experimental Papers*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1964, Vol. IV, Paper 72, p. 2155.
 5. M.Hsieh and R.A.Swalin, *Acta Metallurgica* **22**, 219 (1974).
 6. В.В.Жаховский, *ЖЭТФ* **105**, 1615 (1994).
 7. R.W.Keyes, *Continuum models of the effect of pressure of activated processes*, in "Solids under pressure", Eds. W.Paul and D.M.Warschauer, McGraw-Hill Book Comp., Inc., 1963, p.71.
 8. N.J.Trappeniers, P.S. van der Gulik, and H.van den Hooff, *Chem. Phys. Lett.* **70**, 438 (1980).
 9. P.W.Bridgman, *Collected Experimental Papers*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1964, Vol. VI, Paper 166, p. 3903.
 10. R.G.Munro, G.J.Piermarini, and S.Block, *Rev. Phys. Chem. Jap.* **50**, 79 (1980).
 11. V.V.Brazhkin, V.I.Larchev, S.V.Popova, and G.G.Skrotskaya, *Phys. Scripta* **39**, 338 (1989).
 12. В.В.Бражкин, С.В.Попова, *Расплавы* **4**, 97 (1989).
 13. В.В.Бражкин, С.В.Попова, *Расплавы* **1**, 10 (1990).
 14. В.В.Кузнецов, *УФН* **167**, 1001 (1997).
 15. X.Song and P.G.Richards, *Nature* **382**, 221 (1996).
 16. M.W.Gunian and D.J.Steinberg, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1501 (1974).
 17. R.Boehler, *Nature* **363**, 534 (1993).
 18. A.Tolle, H.Schober, J. Wuttke et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2374 (1998).
 19. J.M.Wills and W.A.Harrison, *Phys. Rev.* **B28**, 4363 (1983).
 20. С.М.Стишов, *УФН* **114**, 3 (1974).