

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Универсальный рост вязкости металлических расплавов в мегабарном диапазоне давлений: стеклообразное состояние внутреннего ядра Земли

В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин

Приводится обзор экспериментальных данных и соответствующих теоретических представлений, касающихся вязкости различных типов жидкостей и расплавов под давлением. Наименее изученными в экспериментальном аспекте являются металлические расплавы, вязкость которых считается практически постоянной вдоль соответствующих кривых плавления. Предлагается новый подход к исследованию вязкости расплавов под давлением, основанный на измерении размеров кристаллических зерен в образцах, полученных закалкой из расплава. Данные выполненных авторами исследований жидких металлов под давлением до 10 ГПа свидетельствуют о значительном росте вязкости расплавов вдоль кривой плавления, что противоречит существующему эмпирическому подходу. Экспериментальные результаты и критический анализ современных представлений позволяют выдвинуть гипотезу об универсальных закономерностях поведения вязкости различных жидкостей под давлением. Экстраполяция результатов, полученных для расплава железа, к давлениям и температурам, существующим в ядре Земли, позволяет заключить, что внешнее ядро Земли состоит из расплава высокой вязкости от 10^2 Па с до 10^{11} Па с в зависимости от глубины. Можно предположить, что внутреннее ядро Земли находится в состоянии ультравязкой жидкости ($> 10^{11}$ Па с), близкой по свойствам к стеклу, в противоречии с существующими представлениями о кристаллической природе внутреннего ядра. Вывод о высокой вязкости недр небесных тел проливает свет на многочисленные загадки геофизики и астрономии Земли и планет. Анализ зависимостей температуры плавления и стеклования от давления позволяет выдвинуть концепцию стабильного состояния металлических жидкостей с уровнем вязкости, характерным для стекол, которая является абсолютно новой и требует дальнейшего теоретического и экспериментального изучения.

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.43. -j, 62.50. + p, 66.20. + d, 91.35.Ed

Содержание

1. Введение (535).
2. Вязкость жидкого состояния вещества при высоком давлении (536).
 - 2.1. Экспериментальные исследования.
 - 2.2. Эмпирические модели.
 - 2.3. Вязкость жидкого железа и строение Земли.
3. Измерение вязкости расплавов вдоль кривой плавления (540).
 - 3.1. Методика определения вязкости.
 - 3.2. Экспериментальное исследование вязкости расплавов металлов.
4. Универсальное поведение вязкости расплавов под давлением (542).
5. Переход к "твердотельному" режиму диффузии в расплавах при больших сжатиях (543).
6. Эволюция вязкости расплавов вдоль кривой плавления (544).

В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин. Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Российская Федерация
Тел. (095) 334-00-11
Факс (095) 334-00-12
E-mail: brazhkin@ns.hppi.troitsk.ru

Статья поступила 10 ноября 1999 г.

7. Вязкость металлических расплавов в недрах Земли и планет (546).
 8. Ультравязкое состояние расплавов в мегабарном диапазоне давлений (547).
 9. Заключение (550).
- Список литературы (550).

1. Введение

В отличие от твердых тел свойства расплавов при высоком давлении изучены крайне фрагментарно. Особенно это относится к атомным кинетическим свойствам: вязкости и коэффициентам диффузии. Несколько лучше исследованы термодинамические характеристики расплавов веществ — главным образом, уравнение состояния. Измерения проводились в ударно-волновых экспериментах вплоть до давлений ~ 10 Мбар (= 1000 ГПа) [1–3]. При этом существуют достаточно хорошо разработанные теоретические концепции, адекватно описывающие уравнение состояния вплоть до астрономических давлений $\sim 10^{10}$ Мбар и выше [4]. Электронные транспортные свойства металлических расплавов, преимущественно электропроводность, экспериментально также исследованы вплоть до мегабарного диапазона

давлений и их поведение неплохо описывается теоретически. В то же время атомные транспортные свойства расплавов исследованы под давлением лишь для небольшого числа жидкостей, в основном неметаллических, и до давлений около 10 кбар = 1 ГПа (в редких случаях до 30–80 кбар). Теоретический базис описания поведения атомных кинетических коэффициентов в расплавах под давлением практически не разработан. Редкие компьютерные расчеты атомной диффузии под давлением из первых принципов также пока не могут дать достоверных результатов.

Важность информации об атомных кинетических свойствах расплавов при высоких давлениях трудно переоценить, поскольку значительная часть недр планет и ряда других небесных тел находится в жидком состоянии в условиях сильного статического сжатия. Вязкость и коэффициенты диффузии соответствующих расплавов определяют тепло- и массоперенос внутри небесных тел, кинетику кристаллизации при охлаждении, возникновение и поддержание магнитного поля, собственные колебания планет, а также приливные силы, определяющие динамику вращения планет и их спутников. Согласно современным представлениям, внешняя часть ядра Земли состоит из расплава железа с примесью более легких атомов при давлениях $P \sim 1,35\text{--}3,3$ Мбар и температурах $T \sim 4000\text{--}7000$ К [5–10]. Расплав железа с различными добавками, по-видимому, присутствует и в ядрах других планет земного типа [11]. Предполагается, что основу планет-гигантов составляет главным образом водород и гелий в жидком состоянии, возможно в металлическом виде, под давлениями в десятки мегабар и при температурах в десятки тысяч градусов [11]. Принято также считать, что такие объекты вселенной, как белые карлики, находятся в частично расплавленном состоянии электрон-ионной плазмы при $P \sim 10^{10}$ Мбар и $T \sim 10^7$ К [4].

Разрыв по давлению от 3 до 12 порядков величины между экспериментально исследованной областью и состоянием металлических расплавов в небесных телах значительно затрудняет описание поведения сильно сжатых расплавов и зачастую не позволяет сделать выбор в пользу той или иной планетарной модели. При этом проблема заключается не только в чисто количественном описании соответствующих физических характеристик, но и в том, что важнейшие фундаментальные вопросы остаются невыясненными. Известно, например, что многие диэлектрические расплавы под давлением переходят в стеклообразное состояние. Процесс стеклования происходит, как правило, в метастабильной (переохлажденной или "передавленной") относительно линии плавления $T_m(P)$ области. Возможность стеклования металлических жидкостей при больших сжатиях остается под вопросом. Представляет большой интерес и вопрос о взаимном расположении кривых плавления и стеклования расплавов в мегабарном диапазоне давлений.

В настоящем обзоре делается попытка систематизировать экспериментальные исследования и теоретические подходы к описанию вязкости жидкого состояния при высоких давлениях (раздел 2). Оригинальные исследования вязкости железа и некоторых других расплавов металлов вдоль кривой плавления (раздел 3) позволили авторам сделать выбор в пользу более корректных эмпирических моделей и выдвинуть предположение об

универсальном характере изменения вязкости вдоль кривой плавления для расплавов различных классов веществ (раздел 4). Результаты критического обзора литературы, экспериментальных исследований и детального анализа существующих представлений дают возможность разработать подходы к теоретическому описанию поведения расплавов в мегабарном диапазоне давлений (разделы 5, 6 и 8) и сформулировать новые концепции, касающиеся внутреннего строения Земли и других планет (раздел 7).

2. Вязкость жидкого состояния вещества при высоком давлении

2.1. Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования вязкости жидкостей при высоких давлениях проводились, как правило, при невысоких температурах (100–400 К) с использованием методов падающего цилиндра или шарика [12–15], вибрирующего кристалла или струны [15, 16], перепада давления в капиллярах [17, 18] и др. В последние годы был разработан ряд методик измерения вязкости жидкостей в алмазных наковальнях, в том числе и для очень вязких состояний [19]. Вязкость η под давлением также может быть непосредственно оценена из величины коэффициента самодиффузии D : величины D и η в расплавах связаны соотношением типа соотношения Стокса–Эйнштейна

$$\eta \sim \frac{kT}{DL}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура и L — слабо меняющийся параметр размерности длины. Экспериментальные исследования диффузии в жидких металлах под давлением проводились с использованием метода измерения профиля концентрации радиоактивного изотопа [20]. Выражение (1) справедливо для жидкого состояния в достаточно общем случае [21–23] в широком диапазоне изменения вязкости от 10^{-4} – 10^{-2} Па·с (вязкость жидких металлов и жидких инертных газов) до 10^3 – 10^5 Па·с (вязкость некоторых органических жидкостей). Необходимо заметить, однако, что исследования последних лет [24–27] выявили систематические отклонения от зависимости (1) при больших значениях вязкости $\eta > 10^3$ Па·с. Нарушение закона Стокса–Эйнштейна связано с гетерогенной природой диффузии в вязких жидкостях на наномасштабах и возникающей в результате неоднозначностью при усреднении коэффициентов диффузии [24, 25]. В условиях высокой вязкости $D \sim \eta^{-\alpha}$, где α в различных случаях меняется от 0,28 до 0,75 [26, 27].

Исследованные расплавы могут быть условно разделены на три группы: 1) расплавы металлов; 2) молекулярные жидкости, включая как органические, так и неорганические (например, H_2O , CCl_4 , CS_2 и др.) жидкости; 3) жидкие инертные газы. Вязкость ионных и ковалентных расплавов неорганических веществ изучалась под давлением в значительно меньшей степени.

Из металлов надежные данные для вязкости получены лишь для Hg до 12 кбар [28]. Изучались также коэффициенты самодиффузии K, Rb и Na вплоть до давлений 3–4 кбар [20, 29]. Рост вязкости и уменьшение коэффициентов самодиффузии в расплавах металлов при

сжатии оказались незначительными — всего несколько десятков процентов (при давлениях порядка 10 кбар). Были предприняты единичные попытки исследовать вязкость металлических расплавов при более высоких давлениях. В работе [30] была изучена вязкость расплава $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{27}$ при давлениях 20–50 кбар. Наблюдался рост вязкости в этом интервале на несколько десятков процентов. Одним из авторов настоящей статьи ранее была разработана методика оценок вязкости и поверхностного натяжения расплава из экспериментальных данных по переохлаждению жидкости и размеру зерна закристаллизованной фазы (что подробнее будет рассмотрено в разделе 3) [31–36]. Оказалось, что вязкость исследованных расплавов возрастает на 2–3 порядка величины при изотермическом росте давления до 80 кбар.

Вязкость органических жидкостей быстро и нелинейно (как правило, экспоненциально) возрастает с давлением на 1–3 порядка величины при давлениях около 10 кбар [12]. При более высоких давлениях нарастание вязкости органических жидкостей становится более быстрым, на 2–7 порядков при давлении 30 кбар [13] и на 5–14 порядков при давлении 60–80 кбар [15, 17, 19]. При этом ряд исследуемых жидкостей приближаются по вязкости к уровню, характерному для стекол — 10^{12} – 10^{14} Па·с, если удастся избежать кристаллизации расплава при меньшем давлении. При приближении к давлению стеклования вязкость нарастает быстрее, чем экспоненциально (рис. 1) [15, 17, 19, 37]. По сути, наблюдается критическое поведение при подходе к линии стеклования $T_g(P)$ так же, как для переохлажденной жидкости. Критическое поведение для большинства исследованных под давлением молекулярных расплавов начинается с уровня вязкости 10^2 – 10^6 Па·с (см. рис. 1) [15, 17, 19]. Заметим, что по поведению вблизи линии стеклования жидкости могут быть условно разделены на 2 группы: "strong" и "fragile" [38]. Для первых аррениусовская экспоненциальная температурная зависимость наблюдается почти вплоть до области стеклования, в то время как для вторых экспоненциальное поведение сменяется на более сильное при малых уровнях вязкости 10^{-1} – 10^6 Па·с и в аррениусовских координатах зависимость вязкости существенно нелинейна [38]. Большинство исследованных под давлением органических распла-

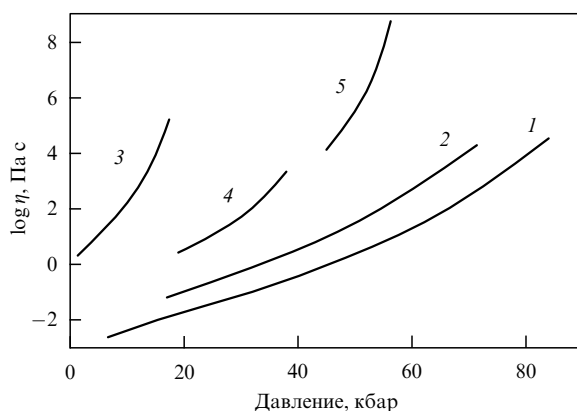


Рис. 1. Экспериментальные зависимости вязкости от давления для некоторых органических жидкостей из работ [15, 17, 19]: 1 — метанол; 2 — смесь метанола и этанола (4:1); 3 — толуол; 4 — бутилхлорид; 5 — эфир. С ростом давления наблюдается рост вязкости более быстрый, чем экспоненциальный.

вов относится к типу fragile. Кроме того известно, что для многих жидкостей зависимость вязкости, характерная для типа strong, становится при сжатии существенно нелинейной в аррениусовских координатах и жидкость соответственно переходит к поведению типа fragile [38].

Жидкие инертные газы занимают промежуточное положение между органическими жидкостями и металлами: их вязкость нелинейно возрастает примерно на порядок величины при давлении ~ 10 кбар [14, 16]. Предпринимались также попытки исследовать вязкость под давлением для ряда расплавов ионно-ковалентных кристаллов, таких как силикаты [39–42], а также для расплава серы [43].

Заметим, что помимо исследований при статических давлениях проводились попытки исследования вязкости в ударных волнах. Ударно-волновым методом исследовалась вязкость некоторых расплавов [44], а также жидкой ртути и воды [45–47] под давлением в сотни килобар, при этом полученные результаты получали неоднозначную трактовку [48]. Тем не менее существуют экспериментальные свидетельства возможности роста вязкости расплавов на несколько порядков величины, например, для жидкой воды уже при давлениях ~ 100 кбар [46, 47].

Суммируя экспериментальные данные для разных классов веществ, можно сделать заключение, что для всех расплавов наблюдается нелинейный рост вязкости с давлением. Степень нарастания вязкости с давлением различная для разных типов жидкостей: $\sim 10\%$ на 10 кбар для металлов; ~ 10 раз на 10 кбар для инертных жидких газов, $\sim 10^1$ – 10^6 раз на 10 кбар для органических жидкостей и 10^5 – 10^{14} раз для органических жидкостей при давлениях 50–80 кбар. К сожалению, большинство измерений проводились на изотермах, имеются лишь отдельные попытки экспериментальных исследований вязкости под давлением при различных температурах.

Жидкие металлы имеют меньшую сжимаемость, чем молекулярные расплавы и жидкие инертные газы [49, 50]. В результате и без того небольшой диапазон давлений, в котором проводились исследования вязкости и коэффициентов диффузии жидких металлов, соответствует очень малой величине сжатия металлических расплавов всего в несколько процентов. Соответствующая малая величина изменения вязкости расплавов и отсутствие систематических измерений температурных зависимостей вязкости под давлением делает крайне затруднительным, с одной стороны, экстраполяцию экспериментальных зависимостей в область мегабарных давлений, а с другой — сравнение экспериментальных данных для жидких металлов с различными теоретическими моделями.

Заметим, что диффузия в кристаллах под давлением исследована гораздо более детально и в большем диапазоне давлений, чем вязкость расплавов. В отличие от жидкостей для большинства кристаллов, в том числе металлических, наблюдается достаточно универсальное поведение: экспоненциальное замедление коэффициентов диффузии с давлением на 1–4 порядка при давлениях 20–50 кбар [51, 52].

2.2. Эмпирические модели

С различными классами исследуемых веществ связаны различные теоретические подходы для описания вязкости жидкости под давлением. Расчеты вязкости и коэф-

фициентов самодиффузии из первых принципов чрезвычайно сложны и проводились лишь для упрощенных модельных систем типа газа твердых сфер невысокой плотности [53–55]. Формально коэффициент самодиффузии связан с автокорреляционной функцией скорости соотношением [56, 57]:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \overline{v(0)v(t)} dt.$$

Попытки расчета подобных автокорреляционных функций предпринимались главным образом для частиц с однородной потенциальной функцией взаимодействия [56] и, в частности, для твердых сфер [53–55].

Для описания реальных расплавов различных классов веществ используются разные эмпирические модели. В большинстве расплавов вязкость с давлением нарастает, а с ростом температуры падает. Очевидно, что на P , T -плоскости должны существовать линии с положительным наклоном, соответствующие условию постоянной вязкости. Имеется ряд "физически" выделенных линий с положительным наклоном на P , T -плоскости: линия плавления, изохоры, адиабаты и др. Нет достаточных оснований полагать, что какие-то из этих линий будут соответствовать постоянной вязкости. Тем не менее есть соблазн интерпретации экспериментальных данных с использованием простых эмпирических моделей.

Условно можно выделить два эмпирических подхода: 1) вязкость постоянна вдоль кривой плавления [23]; 2) вязкость постоянна на изохорах [12, 13]. Заметим, что эти подходы дают существенно разные предсказания для поведения вязкости, поскольку наклон изохор на P , T -плоскости, как правило, в 2–20 раз больше наклона соответствующих кривых плавления [49, 58].

Для описания вязкости всех типов расплавов широко используется активационная модель аррениусовского типа [23]:

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{E_{\text{act}0} + PV_{\text{act}}}{kT} \right). \quad (2)$$

Обычно считается, что активационная энергия E_{act} линейно зависит от давления $E_{\text{act}} = E_{\text{act}0} + PV_{\text{act}}$, где V_{act} — соответствующий активационный объем. Имеются веские причины использовать активационную модель для описания вязкости жидкостей. Как отмечалось выше, вязкость связана с диффузией, которая определяется главным образом активационными процессами, во всяком случае, в твердых телах. Более того, в твердом состоянии (кристаллы, аморфные твердые тела) процессы диффузии успешно описываются активационной моделью. При этом активационный объем достаточно слабо меняется с давлением и составляет для разных веществ от $0,3V_{\text{at}}$ до $1,5V_{\text{at}}$ [37, 52], где V_{at} — атомный объем, а при высоких давлениях (> 20 кбар) от $0,3V_{\text{at}}$ до $0,4V_{\text{at}}$ [51].

Для описания вязкости расплавов металлов было предложено несколько моделей. Согласно подходу Райса и Нахтриба [59] и Пуарье [23], вязкость жидких металлов не меняется вдоль кривой плавления, откуда в рамках активационной модели следует:

$$V_{\text{act}} = E_{\text{act}} \frac{d \ln T_m}{dP}. \quad (3)$$

При этом вязкость зависит лишь от приведенной температуры T/T_m . Это означает, что все процессы (кинетика фазовых переходов, кристаллизация расплава и т.д.), связанные с вязкостью или диффузией, также определяются величиной T/T_m [37]. Согласно "модели упругой энергии" и теории активированных состояний [37, 52]:

$$V_{\text{act}} = C \frac{E_{\text{act}}}{B}, \quad (4)$$

где B — модуль сжатия и C — константа, равная примерно 4. Можно показать, что при выполнении критерия Линдемана для плавления [60] выражения (3) и (4) близки. Действительно, температура плавления по Линдеману

$$T_m \sim V^{2/3} \omega^2, \quad (5)$$

где V — соответствующий удельный объем и ω — дебаевская частота. Из (3) и (5) имеем

$$V_{\text{act}} \sim \frac{E_{\text{act}}}{B} + c \frac{\partial \ln \omega}{\partial P},$$

что для слабой барической зависимости $\ln \omega(P)$ хорошо согласуется с уравнением (4). Близкие результаты дает модель Андраде [61], согласно которой имеется слабый рост вязкости вдоль кривой плавления:

$$\eta \sim T_m^{1/2} \rho^{2/3}, \quad (6)$$

где ρ — плотность расплава. Все упомянутые выше модели (3), (4) и (6) соответствуют очень малому эффективному объему в активационной зависимости (2), составляющему всего несколько процентов. Более того, под давлением активационный объем согласно моделям (3), (4) и (6) должен уменьшаться. Экспериментальные данные действительно соответствуют малым активационным объемам $\sim 0,05V_{\text{at}}$ [28], хотя для расплава Na было получено значение $V_{\text{act}} = 0,17V_{\text{at}}$ [20].

Заметим, что определенное согласие оценок вязкости жидкой ртути из моделей (3), (4) и (6) и экспериментальных данных в начальном диапазоне давлений (где зависимость вязкости от давления почти линейна), очевидно, не дает возможности автоматического распространения этих моделей на высокие давления. Отметим также, что слабая зависимость вязкости от давления вдоль кривой плавления теоретически строго доказана лишь для систем с однородной потенциальной функцией межчастичного взаимодействия [56].

Объяснение аномально быстрого роста вязкости молекулярных органических жидкостей под давлением требует других подходов. Активационная зависимость (2) неплохо описывает экспериментальные данные для молекулярных расплавов под давлением, но при этом V_{act} возрастает от 0,05 до 0,3 V_{mol} (рис. 2), где V_{mol} — объем, приходящийся на молекулу [37]. Для описания более быстрого, чем экспоненциальный, роста вязкости под давлением были предложены эмпирические приближения Саудерса [62], Сандитова и Бартенева [63] и Дулитла [64].

Согласно [62]

$$\eta = A_1 \exp [\exp(A_2 \rho - A_3)], \quad (7)$$

где A_1 , A_2 и A_3 — константы и ρ — плотность жидкости, т.е. на изохоре вязкость не меняется. Слабое изменение

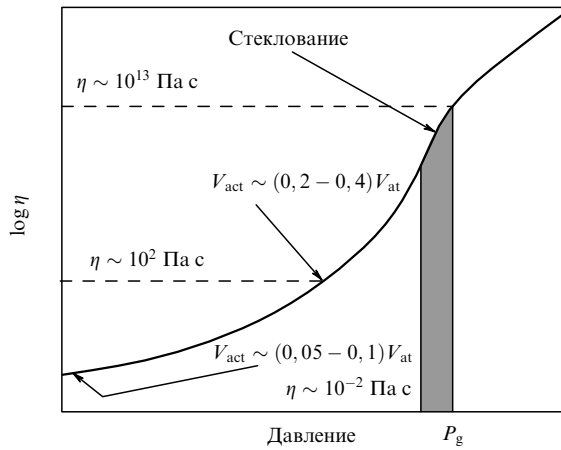


Рис. 2. Обобщенная схематическая зависимость вязкости расплавов от давления, иллюстрирующая рост эффективного активационного объема при приближении к точке стеклования. После стеклования активационный объем падает до уровня, характерного для твердых тел.

вязкости на изохорах отмечалось еще Бриджменом [12, 13]. Представляется на первый взгляд разумным, что вязкость во многом определяется средним расстоянием между молекулами, т.е. плотностью расплава, однако строгие теоретические доказательства этого предположения отсутствуют. Близкое по форме к уравнению (2) выражение было предложено Сандитовым и Бартеневым [63]:

$$E_{\text{act}} = E_{\text{act } 0} + kT \left(\exp \frac{E_{\text{act } 0} + V_{\text{act}} P}{kT} - 1 \right). \quad (8)$$

При малых P уравнение (8) переходит в обычную линейную зависимость $E_{\text{act}} = E_{\text{act } 0} + PV_{\text{act}}$. Согласно Дулитлу [64] вязкость при больших давлениях нарастает быстрее, чем экспоненциально, из-за уменьшения свободного объема в жидкости:

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{\theta}{V - V_0} \right), \quad (9)$$

где θ — константа, V_0 — объем, соответствующий стеклованию. Модель упругой энергии, которая неплохо описывает вязкость металлических расплавов в начальном диапазоне давлений [37], совершенно непригодна для описания поведения органических жидкостей, поскольку константа C в уравнении (4) меняется в несколько раз в исследуемом диапазоне давлений [37]. Были, однако, предприняты попытки модифицировать эту модель, объединив ее с "моделью свободного объема" Дулитла [37, 65, 66]. Согласно [37]

$$V_{\text{act}} = A E_{\text{act}} \frac{V}{V - V_0}, \quad (10)$$

где A — константа. Рост вязкости на много порядков величины и стеклование под давлением Бриджмен связывал с "заклиниванием" молекул в жидкостях, которое наступает тем ниже по давлению, чем больше размер молекулы и сложнее их форма [13].

Данные по вязкости жидких инертных газов, как правило, анализировались в рамках почти точно решаемых моделей твердых или мягких сфер [53–55]. Хорошее

согласие с экспериментом было получено для высоких температур, где плотность жидкостей ниже плотности вблизи тройной точки, и с хорошей точностью выполняются уравнения, описывающие плотные газы [54]. При температурах вблизи кривой плавления, где наблюдается значительный рост плотности под давлением, модели дают лишь качественное описание возрастания вязкости с давлением [14, 16]. Активационный подход при формальном применении к жидким инертным газам дает величины $V_{\text{act}} \sim 0,25 V_{\text{at}}$.

Суммируя, можно сделать вывод об отсутствии универсальных подходов к описанию поведения вязкости под давлением для различных классов веществ. Модель постоянства вязкости вдоль кривой плавления противоречит экспериментальным данным для молекулярных жидкостей [12, 13] и жидких инертных газов [67]. Постоянство вязкости вдоль изохор также выполняется лишь приближенно и лишь при плотностях ниже плотности расплава в тройной точке [14]. Заметим, что в рамках активационной зависимости (2) аррениусовского типа постоянство вязкости вдоль кривой плавления означает очень малую величину активационного объема (несколько процентов от атомного объема), уменьшающуюся с давлением, в то время как постоянство вязкости вдоль изохор соответствует большим ($0,2 - 0,4 V_{\text{at}}$) и возрастающим с давлением величинам активационного объема. Типичные данные для молекулярных жидкостей и жидких инертных газов качественно вполне соответствуют второму подходу (см. рис. 1 и 2), тогда как для жидких металлов малый исследованный диапазон давлений не позволяет сделать однозначного вывода об адекватности различных эмпирических моделей в области высоких давлений.

2.3. Вязкость жидкого железа и строение Земли

Вязкость жидкого Fe под давлением представляет, пожалуй, наибольший интерес, поскольку, как отмечалось выше, считается, что внешняя часть ядра Земли (рис. 3) состоит из расплава на основе Fe. В настоящее время общепринято, что внутренняя часть ядра Земли (см. рис. 3) является кристаллической [7]. Предлагалась также модель пористого кристаллического внутреннего ядра Земли, пропитанного металлическим расплавом

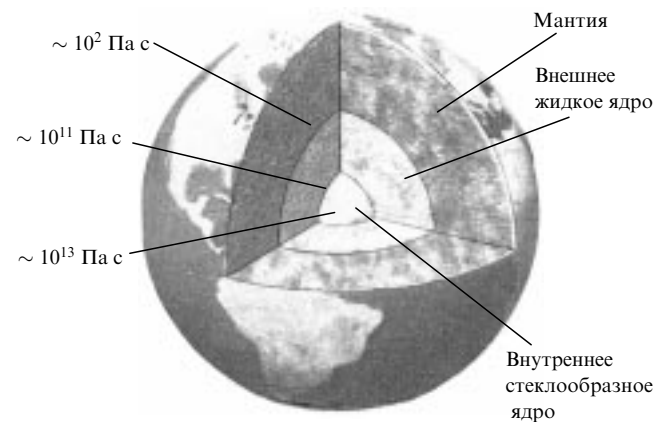


Рис. 3. Структура Земли. Предполагаемое состояние внутреннего и внешнего ядра Земли, а также уровни вязкости на границе мантии, между внешним и внутренним ядрами и в центральной части ядра указаны, исходя из приводимого в настоящем обзоре анализа.

несколько другого состава с дендритной границей между внутренним и внешним ядром [68]. В последние годы была обнаружена анизотропия внутреннего ядра Земли [69] и его прецессия [70–72]. К настоящему моменту внутреннее твердое ядро Земли также считается неоднородным, состоящим из внешней непрецессирующей и внутренней прецессирующей частей [73], хотя подобные представления не совсем согласуются с гипотезой кристаллического внутреннего ядра.

Плотность расплава Fe при условиях, соответствующих ядру Земли, составляет $10,5–13,5 \text{ г см}^{-3}$, что в $1,5–2$ раза превышает величину плотности жидкого железа при нормальном давлении. Вязкость расплава в ядре Земли в значительной степени определяет тепло- и массоперенос, магнитное поле и собственные колебания Земли, зарождение и движение массопотоков на границе ядро–мантия, образование месторождений и т.д. [7]. Различные косвенные эксперименты дают рекордный разброс оцененных значений вязкости внешнего ядра от 10^{-3} до 10^{11} Па с [7], причем наиболее достоверные оценки, основанные на измерении затухания сейсмических волн дают величину вязкости $10^4–10^8$ Па с [7, 74–76], что на $6–10$ порядков выше вязкости расплава Fe при нормальном давлении. Вместе с тем, исходя из моделей, рассмотренных выше, вязкость расплава Fe при условиях, соответствующих ядру Земли, должна быть близка к вязкости жидкого Fe при нормальном давлении вблизи температуры плавления [7, 23], т.е. $\eta \sim 10^{-2}$ Па с. К сожалению, эмпирические выражения (3), (4) и (6) хорошо описывают вязкость расплавов металлов лишь при малом изменении плотности, что заведомо неверно для ядра Земли. Недавно были предприняты попытки получить оценку вязкости расплава Fe в мегабарном диапазоне численными методами [77–80]. Были получены такие же малые величины $\eta \sim 10^{-2}$ Па с. Заметим, что разные уровни величины вязкости жидкого ядра соответствуют двум принципиально разным типам циркуляции расплава. При вязкости $\eta \sim 10^{-3}–10^1$ Па с должны наблюдаться мелкомасштабные турбулентные циркуляции, аналогичные атмосферным, а при $\eta \sim 10^3–10^{10}$ Па с должны наблюдаться глобальные ламинарные циркуляции, напоминающие циркуляции в мировом океане [75]. Различные модели динамики жидкого ядра соответствуют совершенно различным концепциям возникновения и сохранения магнитного поля Земли [7, 75, 81, 82].

Таким образом, исследования под давлением вязкости расплавов металлов, в особенности железа, и построение соответствующих теоретических моделей, адекватно описывающих вязкость жидкостей в широком диапазоне давлений и плотностей, являются чрезвычайно актуальными задачами. Особенно интересным представляется исследование вязкости металлических расплавов вблизи кривой плавления. Дело в том, что внутренние области многих небесных тел (планеты земного типа, белые карлики и т.д.) имеют, по-видимому, частично расплавленное, частично кристаллизовавшееся состояние, т.е. в этих объектах реализуются P, T -условия, близкие к температурам плавления $T_m(P)$ соответствующих веществ (рис. 4 для случая фазовой диаграммы железа и внутренних условий ядра Земли). Очевидно, что исследования вязкости расплавов этих веществ вдоль кривой плавления могут дать оценку для вязкости недр небесных тел. При этом появляется возможность установить, насколько верны эмпирические соотношения (3), (4) и (6).

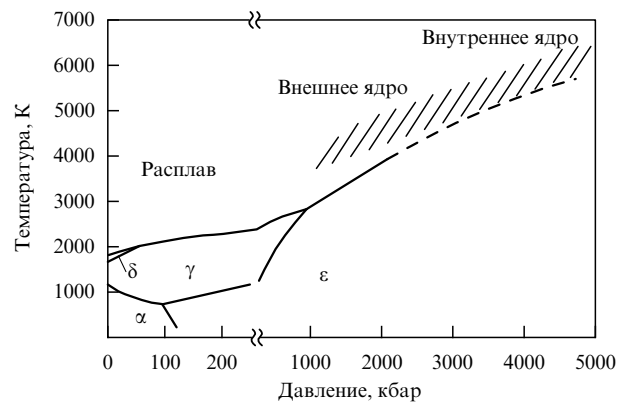


Рис. 4. Фазовая диаграмма железа по данным [8, 58] с экстраполяцией кривой плавления (штриховая линия). Штриховкой отмечена область давлений и температур, характерных для ядра Земли.

3. Измерение вязкости расплавов вдоль кривой плавления

3.1. Методика определения вязкости

Высокие температуры плавления большинства металлов (так, для железа $T_m = 1811 \text{ К}$ при $P = 0$ и $T_m \sim 5000 \text{ К}$ при $P = 3 \text{ Мбар}$) делают непосредственные измерения вязкости расплавов крайне затруднительными. Однако весьма плодотворным оказывается метод оценок изменения вязкости, основанный на исследовании среднего размера зерна в образцах, кристаллизовавшихся при различных давлениях [31, 34]. При высоких скоростях охлаждения $T > 10^3 \text{ К с}^{-1}$ для достаточно чистых расплавов выполняется условие гомогенного зародышеобразования и роста кристаллических зерен [34, 83]. При этом оказывается, что барическая зависимость относительного переохлаждения расплава $\Delta T/T_m$ определяется, в основном, зависимостью от давления поверхностного натяжения на границе расплав–кристалл, а размер зерна связан, главным образом, с величиной коэффициента диффузии или вязкостью.

В рамках гомогенного зародышеобразования частота зарождения I определяется выражением

$$I = nv \exp \left(- \frac{\alpha \sigma^3 V_s^2 T_m^2}{H_m^2 \Delta T^2 k T} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G'}{k T} \right), \quad (11)$$

где n — атомная концентрация, v — характерная частота (порядка дебаевской), α — численный коэффициент, V_s — молярный объем, H_m — энтальпия плавления в расчете на моль, σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе зародыш–расплав, k — постоянная Больцмана и $\Delta G'$ — энергия активации для диффузии атомов при образовании зародышей. Скорость роста кристаллов U может быть выражена как

$$U = Ca_0 v \left[1 - \exp \left(- \frac{H_m \Delta T}{T_m k T} \right) \right] \exp \left(- \frac{\Delta G''}{k T} \right), \quad (12)$$

где C — численная константа, a_0 — характерное расстояние (порядка межатомного) и $\Delta G''$ — энергия активации для диффузии атомов при росте кристаллов в расплаве. Для металлов обычно оба значения $\Delta G'$ и $\Delta G''$ близки к величине E_{act} , которая определяет вязкость и диффузию в расплавах [83].

Средний размер зерна d в кристаллизованном образце можно оценить как

$$d \sim Ut, \quad (13)$$

где t — время роста кристаллов. С другой стороны, для величины t существует оценка из условия завершения кристаллизации:

$$It(Ut)^3 \sim 1. \quad (14)$$

Из (13) и (14) получим

$$d \sim \left(\frac{U}{I}\right)^{1/4}. \quad (15)$$

При скоростях охлаждения $10^2 - 10^5 \text{ K c}^{-1}$ переохлаждения ΔT расплавов металлов составляют, как правило, $(0,05 - 0,2)T_m$, т.е. $\Delta T/T_m \ll 1$. Исключение представляют расплавы с высокой вязкостью, где переохлаждения могут достигать большой величины $\Delta T \sim (0,3 - 0,4)T_m$. Время охлаждения $\tau \sim \Delta T/\dot{T}$. Кристаллизация происходит вблизи температуры $T = T_m - \Delta T$. Температурный интервал $\Delta\tilde{T}$, в котором происходит кристаллизация при непрерывном охлаждении, можно определить из условия изменения в несколько раз интенсивности образования кристаллической фазы, определяемой величиной $U^3 I$ [31, 34, 83]:

$$\Delta\tilde{T} \sim \frac{H_m^2}{\sigma^3 V_s^2} \frac{T^2 \Delta T^4}{(4TT_m - 3T^2 - T_m^2)T_m^2}. \quad (16)$$

При $\Delta T \ll T_m$ имеем

$$\Delta\tilde{T} \sim \Delta T \left(\frac{\Delta T}{T_m}\right)^2. \quad (17)$$

Оценки для реальных металлических расплавов показывают, что $\Delta\tilde{T}$, как правило, намного меньше ΔT (при $T_m \sim 1000 \text{ K}$, $\Delta T \sim 100 \text{ K}$, $\Delta\tilde{T} \sim 10 \text{ K}$).

Время кристаллизации $t \sim \Delta\tilde{T}/\dot{T}$, следовательно, из (13) и (17) получим

$$d \approx C \Delta T \left(\frac{\Delta T}{T_m}\right)^2 \exp\left(\frac{-E_{\text{act}}}{kT}\right), \quad (18)$$

где величина C зависит от значений σ , V_s , H_m и \dot{T} . Экспериментально установлено, что предэкспоненциальный множитель $C \Delta T (\Delta T/T_m)^2$ при фиксированной скорости охлаждения изменяется с давлением, как правило, в 5–10 раз меньше, чем величина $\exp(-E_{\text{act}}/kT)$ [83], т.е. $d \sim \exp(-E_{\text{act}}/kT)$. Следовательно, в первом приближении относительное изменение с давлением размера зерна в кристаллизовавшихся образцах в области стабильности одной фазы соответствует относительному изменению с давлением вязкости расплава при температурах кристаллизации

$$d \sim D \sim \frac{1}{\eta}. \quad (19)$$

Таким образом, зависимость размера зерна от давления, при котором проводилась закалка из расплава, определяется в первую очередь барической зависимостью вязкости переохлажденного расплава при температуре

вблизи температуры плавления (при $T = T_m - \Delta T$). Аналогично можно показать, что величина относительного переохлаждения под давлением определяется, главным образом, барической зависимостью величины поверхностного натяжения, которую можно определить, решая совместно уравнения (15) и (18) [31, 34, 83].

Следовательно, количественная информация об изменении вязкости и поверхностного натяжения с давлением может быть получена из измерений величин d и ΔT в условиях быстрой ($\geq 10^3 \text{ K c}^{-1}$) закалки из расплава при различных давлениях. В настоящей работе обсуждается, главным образом, барическая зависимость вязкости. Заметим, что в рамках эмпирических моделей (3), (4) и (6) должен наблюдаться практически одинаковый размер зерна в образцах, кристаллизовавшихся при различных давлениях.

3.2. Экспериментальное исследование вязкости расплавов металлов

Представляется полезным кратко остановиться на некоторых экспериментальных деталях. Давление в диапазоне 10–95 кбар создавалось в камере типа "тороид" [84]. Образцы представляли собой цилиндры высотой 2 мм и диаметром 2 мм, спрессованные из порошков Fe, Cu, In и Pb с чистотой 99,99 %, и помещались в ампулу из монокристаллического NaCl. Измеренная средняя скорость охлаждения расплава вблизи температуры плавления с хорошей точностью совпадает с оцененной из уравнений теплопроводности и составляет для разных материалов $10^3 - 5 \times 10^3 \text{ K c}^{-1}$. При росте давления от 10 до 95 кбар средняя скорость охлаждения образцов возрастала всего на 15–40 %. Размер и морфология кристаллических зерен исследовались на оптическом микроскопе NEOPHOT и электронном сканирующем микроскопе Stereoscan MK2. Исследовались как сколы образцов, сделанные в азоте, так и полированные шлифы, обработанные соответствующими травителями.

Размер и морфология зерен, образующихся при кристаллизации расплавов, были исследованы для четырех металлов: Pb, In, Cu и Fe (примеры представлены на рис. 5 и 6). Причем для более легкоплавких расплавов Pb и In были получены также барические зависимости переохлаждения, позволившие оценить зависимость поверхностного натяжения от давления [31, 35]. Кристаллы Pb, In и Cu не испытывают фазовых превращений в исследуемом диапазоне давлений [58]. Многократные циклы плавления–затвердевания образцов всех исследуемых металлов не выявили заметного изменения размера кристаллитов, что согласуется с предположе-

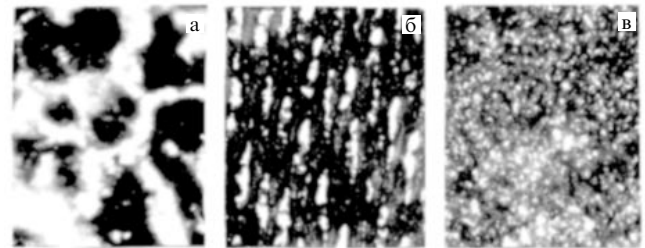


Рис. 5. Типичные микрофотографии шлифов с образцов меди, полученных быстрым охлаждением расплава при высоких давлениях: $P = 20$ кбар (а); 50 кбар (б); 80 кбар (в). Размер приводимых полей составляет 100 мкм на 80 мкм.

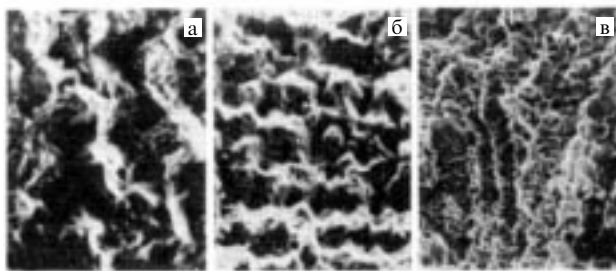


Рис. 6. Типичные микрофотографии сколов образцов железа, полученных быстрым охлаждением расплава при высоких давлениях: $P = 56$ кбар (а); 72 кбар (б); 93 кбар (в). Размер приводимых полей составляет 190 мкм на 140 мкм.

ниями о гомогенном зародышеобразовании и об отсутствии влияния переходов в твердом состоянии на размеры и морфологию зерен.

При изучении Fe нужно иметь в виду осложняющее обстоятельство: в температурном диапазоне от комнатной температуры до температуры плавления при $P < 50$ кбар кристаллы Fe испытывают фазовые переходы $\alpha-\gamma$ и $\gamma-\delta$, а при $P > 50$ кбар только переход $\alpha-\gamma$ (см. рис. 4) [58]. Данные переходы, в принципе, могут изменить размер и морфологию зерен, однако малый скачок объема при этих превращениях (1 и 0,5 % соответственно) и высокая пластичность кристаллов Fe позволяют предположить, что измельчения зерна железа в твердом состоянии не происходит.

В исследованных образцах зерна имели округлую, столбчатую или дендритную морфологию (см. рис. 5 и 6) с текстурой, соответствующей температурному градиенту при охлаждении, т.е. вдоль оси цилиндрического образца [36]. Полученные зависимости среднего размера зерна от давления представлены на рис. 7. Изменение вязкости расплава Fe под давлением от 56 до 95 кбар соответствует эффективному активационному объему в уравнении (2) $V_{\text{act}} \sim (0,35-0,4)V_{\text{at}}$. Скачок в абсолютных значениях размера зерна в поликристаллах железа связан, по-видимому, с разными значениями поверхностного натяжения расплава относительно δ - и γ -фаз. Для

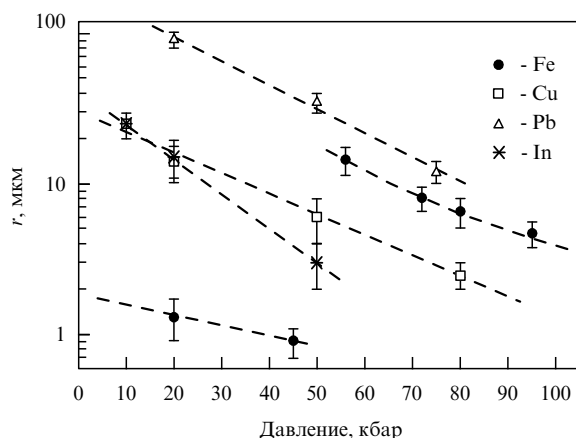


Рис. 7. Зависимость среднего размера зерна от давления для образцов металлов, полученных быстрым охлаждением. В случае железа наблюдается скачок размера d , связанный с фазовым переходом в железе при высоком давлении.

других расплавов — Pb, In и Cu — также установлено, что барические зависимости вязкости в диапазоне давлений от 20 до 80 кбар соответствуют эффективному активационному объему $V_{\text{act}} \sim (0,2-0,35)V_{\text{at}}$.

Уменьшение зерна металлов в несколько раз в исследованном диапазоне давлений (см. рис. 7) свидетельствует о росте вязкости соответствующих расплавов в несколько раз вблизи кривой плавления. Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на решение целого ряда проблем, связанных с поведением расплавов под давлением. Напомним, что модели (3), (4) и (6) предсказывают не зависящий от давления закалки размер зерен, что полностью противоречит экспериментальным данным. Несмотря на более сложную фазовую диаграмму, исследование затвердевания жидкого железа под давлением представляется наиболее актуальным по причинам, изложенным во введении. Поэтому в дальнейшем при обсуждении результатов главное внимание будет уделено данным, полученным для Fe.

4. Универсальное поведение вязкости расплавов под давлением

Данные, полученные для Fe [36], так же, как и результаты для Cu, In и Pb [31, 35] (см. рис. 7), противоречат предположению о постоянстве вязкости вдоль кривой плавления. В то же время они указывают, по-видимому, на существование общих закономерностей в поведении расплавов металлов под давлением. В первую очередь речь идет о росте вязкости вдоль кривой плавления. В настоящее время нет теоретических доказательств, что вязкость расплавов различных веществ и тем более различных классов веществ под давлением подчиняется единым универсальным законам. Тем не менее, как мы увидим ниже, существуют причины полагать, что такие универсальные закономерности могут существовать, что связано с общими чертами центрального взаимодействия (отталкивания) различных атомов при сжатии вещества. Рассмотрим, какие выводы вытекают из предположения универсальности роста вязкости расплавов при изотермическом сжатии.

Естественно связывать рост вязкости расплавов с активационной зависимостью (2). При этом можно предположить, что эффективный активационный объем в металлических расплавах, аналогично молекулярным органическим жидкостям, быстро нарастает с давлением от $0,05V_{\text{at}}$ при $P < 10$ кбар до $(0,2-0,4)V_{\text{at}}$ при $P > 30$ кбар (см. рис. 2). Заметим, что для жидких инертных газов $V_{\text{act}} \sim 0,25V_{\text{at}}$ уже при $P > 5$ кбар. То есть для всех жидкостей, начиная с определенных давлений (несколько десятков килобар для органических жидкостей и несколько десятков килобар для расплавов металлов), должно наблюдаться универсальное поведение вязкости при сжатии (см. рис. 2) с такими же, как у кристаллов, эффективными активационными объемами $\sim (0,2-0,4)V_{\text{at}}$.

Исходя из таких значений эффективного активационного объема для расплавов металлов можно ожидать экспоненциальный рост вязкости на 5–15 порядков величины уже в мегабарном диапазоне давлений и, следовательно, достижение при этом состояния с вязкостью стекла. Естественно полагать, что данные ударно-волновых экспериментов [44–47], указывающие, что вязкость возрастает на несколько порядков, вполне корректны, так как они также дают значения активацион-

ного объема $\sim (0,2-0,4)V_{\text{ат}}$. Аналогичные изменения вязкости органических жидкостей происходят при давлениях на порядок меньше (до 100 кбар). Это происходит просто из-за большего объема соответствующих молекул по сравнению с объемом атомов металла.

До сих пор рассматривалось равновесное изотермическое нарастание вязкости жидкого железа, причем вплоть до значений, характерных для стекла, что по существу должно означать стеклование расплава. Возможность стеклования расплава в переохлажденном состоянии при быстрой закалке также определяется, главным образом, его вязкостью [83, 85]. Если исходить из наших оценок вязкости жидкого железа под давлением, то оказывается, что при скоростях охлаждения $10^3-10^7 \text{ Кс}^{-1}$ можно избежать кристаллизации расплава Fe при затвердевании, начиная с давлений 0,7–1,5 Мбар. Близкие по величине оценки $\sim 0,5$ Мбар были получены одним из авторов ранее при рассмотрении стеклования при быстром охлаждении расплавов Pb и In [31, 35]. Справедливость этих оценок допускает прямую экспериментальную проверку: образцы твердого железа и других металлов после опытов по плавлению в мегабарном диапазоне после затвердевания должны иметь аморфную структуру.

5. Переход к "твердотельному" режиму диффузии в расплавах при больших сжатиях

Представляется крайне интересным рассмотреть причины изменения вязкости под давлением на микроскопическом уровне. Если рост вязкости расплавов при понижении температуры (как и стеклование переохлажденного расплава) естественно связывать с замораживанием движения атомов, то при изотермическом увеличении давления микроскопическая картина диффузионных процессов более сложная. Хорошо известно, что температурная зависимость коэффициентов диффузии как для твердых тел, так и для жидкостей хорошо описывается активационным законом. Это обусловлено тем, что процессы диффузии определяются флуктуационным созданием подвижных активированных состояний (вакансий, междоузельных атомов или их комплексов). Под давлением для большинства твердых тел и расплавов соответствующие энергии активации нарастают. В первом приближении изменение энергии активации можно считать пропорциональным давлению (см. (2)), соответствующий коэффициент пропорциональности и является активационным объемом.

С этой точки зрения экспоненциальный с давлением рост вязкости металлических расплавов при изотермическом сжатии, как и экспоненциальное уменьшение коэффициентов диффузии соответствующих кристаллов, не вызывает сомнений. В ряде случаев активационный объем имеет вполне конкретный физический смысл и определяется, по существу, геометрическими характеристиками активированных состояний, участвующих в диффузии. В других случаях активационная энергия нелинейно изменяется с давлением, и активационный объем не является постоянной величиной с определенным физическим смыслом. Такое поведение может наблюдаться, например, при смене одного механизма движения.

Увеличение активационного объема для вязкости расплавов под давлением также естественно связывать с

изменением механизмов атомного транспорта. Причина малой величины эффективных активационных объемов для барической зависимости вязкости жидкостей при малых давлениях заключается в наличии большого "свободного" объема в расплаве, $\sim 5-10\%$ от общего объема [37, 60]. Энергия активации диффузии фактически связана лишь с энергией активации перемещения вакансии, на создание же вакансий энергии не требуется, поскольку их в расплаве имеется в избытке. При высоких давлениях, однако, ситуация кардинально меняется: свободный объем в жидкости быстро уменьшается (как и скачок объема при плавлении) и, начиная с определенных давлений, термодинамически равновесные вакансии в жидкостях, как и в кристаллах, практически отсутствуют. В твердых телах при температурах 500–1000 К соответствующий диапазон давлений "закрытия" вакансий — 30–100 кбар; для расплавов металлов при $T \sim 1500-4000 \text{ К}$ вакансии отсутствуют уже при $P > 150-500$ кбар (для молекулярных органических жидкостей при давлениях на порядок ниже). При более высоких давлениях свободный объем в расплавах, возникающий при плавлении ($\sim 1\%$), распределяется не в виде вакансий и избыточного межатомного пространства (микропустот), а "размазывается" на области в десятки и сотни атомов (рис. 8), что связано с флуктуациями длин и углов между связями, подобно тому, как это имеет место в аморфных твердых телах. Анализ эксперимен-

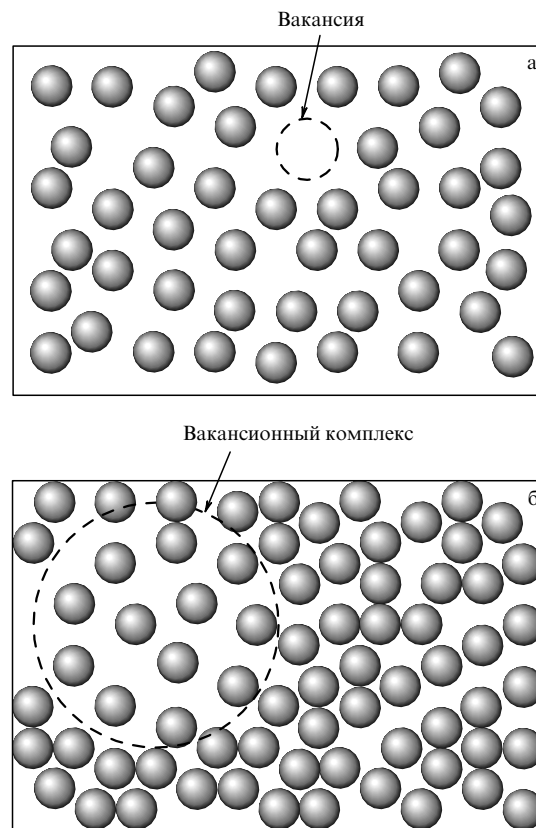


Рис. 8. При нормальных условиях свободный объем в расплавах в значительной степени связан с активацией вакансий (а), тогда как при высоком давлении — с многоатомными вакансионными комплексами (б). С ростом давления вакансионный механизм диффузии сменяется диффузией атомов по междоузлиям и кооперативными механизмами движения атомов в вакансионных комплексах.

тальных данных [12] показывает, что под давлением в органических жидкостях происходит рост не только энергии активации $E_{\text{акт}}$, но и падение предэкспоненциального фактора η_0 в уравнении (2). Это также свидетельствует о переходе к "твердотельному" режиму диффузии, поскольку предэкспоненциальный фактор η_0 в стеклах и кристаллах, как правило, на 1–2 порядка меньше, чем в соответствующих расплавах [86, 87].

Вакансионный механизм диффузии и в твердых телах, и в расплавах сменяется под давлением на диффузию атомов по междоузельным позициям [13, 51], причем из-за релаксации напряжения в одиночный акт диффузии вовлекается большее количество атомов. Первым это отметил Бриджмен [13], объяснявший аномально быстрый рост вязкости с давлением в органических жидкостях тем, что с давлением быстро возрастает эффективный размер активационных комплексов (см. рис. 8), определяющих процессы диффузии. Количественные оценки эффективного активационного объема при диффузии атомов в сжатом веществе по междоузельным позициям провести сложно из-за необходимости аккуратного учета релаксации возникающих напряжений на атомном уровне. Для расплавов дополнительную сложность создает необходимость аккуратного учета флуктуаций локальных структурных характеристик. Простая оценка энергии создания вакансии дает $V_{\text{акт}} \sim (0,7-1)V_{\text{ат}}$ [37, 51, 52, 88]. Напомним, что большинство расчетов, проведенных для диффузии в кристаллах, дают величины $V_{\text{акт}} \sim (0,4-1)V_{\text{ат}}$.

Диффузия атомов по междоузлиям может, по-видимому, соответствовать меньшим значениям величины $V_{\text{акт}}$. Соответствующая оценка $V_{\text{акт}}$ может быть получена в рамках приближения сплошной среды. Максимальные сдвиговые напряжения, которые может выдержать конденсированное вещество на масштабах межатомных длин $\sigma \sim G/(2\pi)$ [89], где G — эффективный модуль сдвига, который в расплаве на длинах порядка межатомных близок к соответствующему значению для твердого тела [90]. Под давлением модуль сдвига в первом приближении линейно нарастает с давлением $G \sim G_0 + \alpha P$, где $\alpha \sim 1-2$ [91], и при $P > G_0$ можно принять $G \sim \alpha P$, т.е. $\sigma \sim \alpha P/(2\pi)$. Энергия, связанная с этими напряжениями, $E \sim \sigma V_{\text{ат}} \sim (\alpha P/2\pi)V_{\text{ат}}$, т.е. $V_{\text{акт}} \sim (\alpha/2\pi)V_{\text{ат}} \sim (0,15-0,3)V_{\text{ат}}$. Для более точных оценок $V_{\text{акт}}$ с учетом реального межатомного взаимодействия требуются компьютерные расчеты из первых принципов.

6. Эволюция вязкости расплавов вдоль кривой плавления

Отдельного обсуждения требует изменение вязкости вдоль кривой плавления. Рассмотрение поведения вязкости становится более сложным при попытке одновременного учета изменения давления и температуры. Как показано в разделах 3.2 и 4, вязкость металлических расплавов вдоль кривой плавления сильно нарастает. Предположение о постоянстве вязкости металлических жидкостей вдоль кривой плавления, сделанное в [23], очевидно, верно лишь в начальном диапазоне давлений, и то приближенно. Так, для жидкой ртути линии постоянной вязкости на P , T -плоскости имеют наклон $(7,5-8)$ К кбар $^{-1}$ [28], в то время как наклон кривой плавления ртути ~ 5 К кбар $^{-1}$ [58] (рис. 9). Заметим, что предположение о постоянстве вязкости вдоль кривой плавления

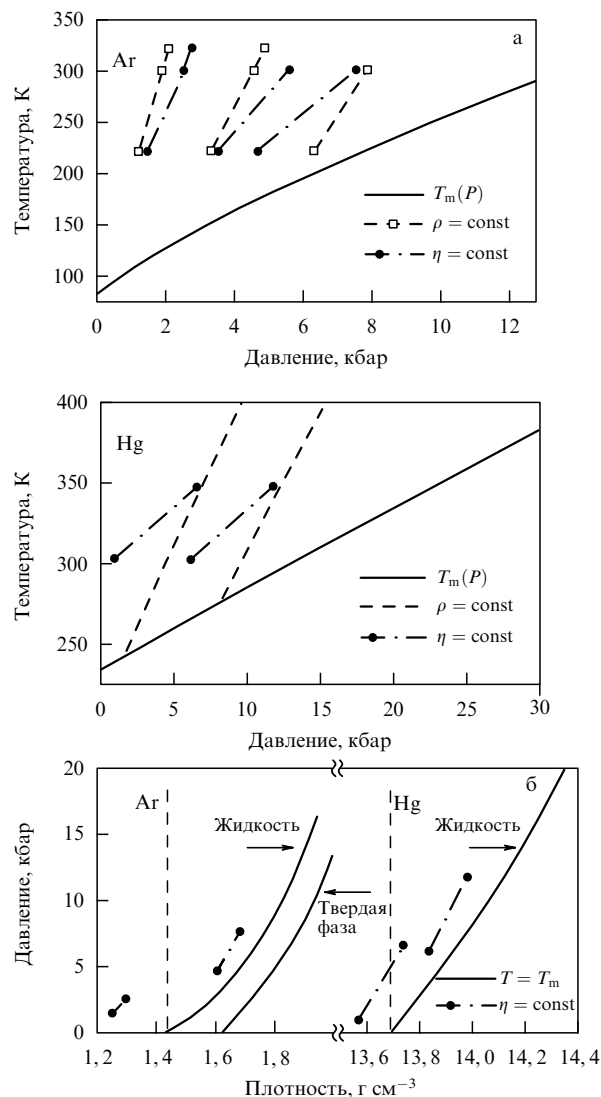


Рис. 9. Взаимное расположение линий постоянной вязкости ($\eta = \text{const}$), изохор ($\rho = \text{const}$) и кривых плавления ($T = T_m$) для ртути и аргона в P – T (а) и ρ – P (б) координатах. Изменение плотности ртути вычислялось из коэффициентов теплового расширения и всестороннего сжатия [49]. Вязкость ртути под давлением известна при 303 и 348 К [28]. Данные по плотности и вязкости жидкого аргона взяты из [16] для температур 223 и 301 К. Кривые плавления Hg и Ar и скачок объема при плавлении аргона взяты из работ [58, 92] и [93], соответственно.

для Fe приводит к "нефизическому" результату дальнейшего уменьшения с давлением малой величины $V_{\text{акт}}$: с $0,05V_{\text{ат}}$ при $P = 0$ до $0,02V_{\text{ат}}$ при $P = 3$ Мбар. Примеры других жидкостей (жидкие инертные газы [67] и органические вещества [13, 15, 19]) также свидетельствуют о том, что их вязкость сильно нарастает с давлением вдоль кривой плавления, причем с увеличением эффективного активационного объема.

Предположение о постоянстве вязкости жидкостей на изохорах также оказывается не вполне справедливым. Анализ экспериментальных данных для расплавов различной природы (металлы, органические жидкости, инертные жидкие газы) показывает, что на изохорах вязкость слабо падает с давлением. Линии постоянной вязкости можно описать уравнением $\rho^n T^{-1} = \text{const}$, где из данных [16, 28] можно оценить, что для жидкой ртути $n \sim 8 \pm 1$, а для жидкого аргона $n \sim 7 \pm 2$ (см. рис. 9).

В рамках барической зависимости аррениусовского типа при высоких давлениях условие постоянной вязкости дает $(E_{\text{act}0} + PV_{\text{act}})/T = \text{const}$, что в пренебрежении величиной $E_{\text{act}0}$ и при пропорциональности величин V_{act} и V_{at} означает $PV_{\text{at}}/T = \text{const}$. Для большинства металлов

$$P \sim \rho^{4-5}, \quad (20)$$

поскольку модуль сжатия B , определяемый как $B = \rho(\partial P/\partial \rho)$, в большинстве металлов линейно нарастает с давлением, $B = B_0 + \alpha P$ и $\alpha \sim 5$ [91]. С учетом того, что $V_{\text{at}} \sim 1/\rho$, условие постоянной вязкости означает

$$\rho^{3-4} T^{-1} \approx \text{const}, \quad (21)$$

что как раз соответствует слабому понижению вязкости на изохорах с ростом температуры.

Вдоль кривой плавления Fe в мегабарном диапазоне выполняется условие [8, 10]:

$$T_m \sim \rho^{1-1.5}. \quad (22)$$

Для вязкости вдоль кривой плавления соответственно получим

$$\eta \sim \exp(C_1 \rho^{1.5-2.5}) \sim \exp(C_2 P^{0.4-0.7}), \quad (23)$$

где C_1 и C_2 — константы. Причина быстрого нарастания вязкости металлических расплавов вдоль кривой плавления, таким образом, формально заключается в слабой зависимости $T_m(\rho)$ по сравнению с сильной зависимостью $P(\rho)$ (см. (20), (22)).

Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса следует

$$T_m(P) \sim T_{m0} + \int \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} dP, \quad (24)$$

где ΔV_m и ΔS_m — соответственно скачок объема и энтропии при плавлении. Скачок энтропии при плавлении металлов слабо меняется с давлением (как правило, от 1–1,5 до 0,8–1 [94]). Для больших давлений, где $T_m \gg T_{m0}$, из уравнения (24) получаем

$$T_m \sim \overline{\Delta V_m} P \sim \Delta V_m P, \quad (25)$$

где $\overline{\Delta V_m}$ — средний по рассматриваемому интервалу давлений скачок объема при плавлении, который главным образом определяется скачком объема ΔV_m при наиболее высоком давлении, а ΔS_m близка по величине к 1.

Для вязкости вдоль кривой плавления из (2) и (25) с учетом того, что под давлением $E_{\text{act}0} \ll PV_{\text{act}}$, получим

$$\eta \sim \exp\left(\frac{V_{\text{act}}}{\Delta V_m}\right) \sim \exp\left(\frac{V_{\text{act}}/V_{\text{at}}}{\Delta V_m/V_{\text{at}}}\right). \quad (26)$$

Относительный скачок объема при плавлении для металлов под давлением стремится к нулю, либо к очень малой величине, составляющей десятые или сотые доли процента [94], в то время как отношение $V_{\text{act}}/V_{\text{at}}$ может, по видимому, стремиться к конечной величине $\sim 0,2-0,4$. В результате вязкость жидких металлов вдоль кривой плавления формально может неограниченно возрастать

с давлением в соответствии с (26). Для жидких инертных газов относительный скачок объема при плавлении стремится при сжатии к конечной величине $\sim 0,03$ [94]. Следовательно, максимально возможный рост вязкости вдоль кривой плавления инертных газов составляет 3–5 порядков величины.

Различие в поведении относительного скачка объема при плавлении под давлением для металлов и инертных веществ связано с разными межатомными потенциалами. Скачок объема при плавлении уменьшается при смятии отталкивательной части потенциала. Для системы частиц, взаимодействующих по закону $U \sim 1/r^n$, справедливо $\Delta V_m/V_{\text{at}} \approx 0,1$ при $n = \infty$ (твердые сферы), $\Delta V_m/V_{\text{at}} \approx 0,04$ при $n = 12$, $\Delta V_m/V_{\text{at}} \approx 0,01$ при $n = 6$ и $\Delta V_m/V_{\text{at}} \approx 0,005$ при $n = 4$ [95]. Отталкивательный потенциал в металлах мягче (т.е. описывается зависимостью $1/r^n$ с меньшим n), чем в инертных веществах, что и приводит к меньшим значениям $\Delta V_m/V_{\text{at}}$. Более того, в металлах величина $\Delta V_m/V_{\text{at}}$ может, в принципе, при сжатии уменьшаться до нуля. Температура плавления, а значит, и скачок объема при плавлении, определяется разностью структурно-зависящих вкладов в энергию. Для металлов в пределах больших сжатий — это в первую очередь кулоновский вклад $T_m \sim \rho^{1/3}$ [4, 11, 96]. В то же время барическая зависимость объема в металлах при очень больших сжатиях определяется, главным образом, фермиевским структурно-независимым вкладом электронов в энергию $V_{\text{at}} \sim 1/\rho \sim P^{-3/5}$ [89, 97] и, следовательно, $T_m \sim \rho^{1/3} \sim P^{1/5}$. Поскольку из (25) следует $\Delta V_m \sim T_m/P \sim P^{-4/5}$, то

$$\frac{\Delta V_m}{V_{\text{at}}} \sim P^{-1/5}, \quad (27)$$

что подтверждает стремление к нулю при сжатии относительного скачка объема при плавлении металлов. Зависимость $\Delta V_m/V_{\text{at}}$ от P достаточно слабая, и реально достижимые значения $\Delta V_m/V_{\text{at}}$ в металлах при $P \sim 1-100$ Мбар составляют 0,1–0,5%; этого, однако, вполне достаточно для повышения вязкости до значений, типичных для стекол, в соответствии с (26).

В том случае, когда межатомное взаимодействие описывается парным центральным потенциалом, например, для инертных газов, относительный скачок объема при плавлении стремится к конечной величине при больших сжатиях, поскольку одна и та же структурно-зависящая часть энергии определяет барические зависимости как атомного объема, так и скачка объема при плавлении. Недавние экспериментальные исследования кривых плавления различных веществ в мегабарном диапазоне давлений [8, 98] полностью подтверждают вывод о более быстром уменьшении величины $\Delta V_m/V_{\text{at}}$ для металлов по сравнению с неметаллами при сжатии и о выполаживании кривых плавления металлов под давлением.

Конечная величина относительного активационного объема для диффузии $V_{\text{act}}/V_{\text{at}}$ в пределе больших сжатий как для ван-дер-ваальсовых веществ, так и для металлов связана с сильным межатомным потенциалом отталкивания и наличием жесткого атомного остова, что приводит к большой энергии активации движения атомов по междоузлиям. В пределе очень больших сжатий $P \gg 100$ Мбар металл представляет собой кристалличе-

скую плазму из голых ионов и электронов. В этом случае мягкий кулоновский межзонный потенциал отталкивания и отсутствие атомного остова должны приводить к уменьшению величины $V_{\text{act}}/V_{\text{at}}$ вплоть до нулевых значений. Действительно, в этом случае $E_{\text{act}} \sim \rho^{1/3}$, т.е. $V_{\text{act}} \sim \rho^{1/3}/P \sim P^{-4/5}$, т.е.

$$\frac{V_{\text{act}}}{V_{\text{at}}} \sim P^{-1/5}, \quad (28)$$

и $V_{\text{act}}/V_{\text{at}}$ стремится к нулю по тому же закону, что и $\Delta V_{\text{m}}/V_{\text{at}}$ (см. (27)). В результате вязкость такой плазмы вблизи кривой плавления, например, в белых карликах, остается, по-видимому, не слишком высокой. Заметим, что данные компьютерного моделирования методом молекулярной динамики также предсказывают слабый рост вязкости электрон-ионной плазмы при больших сжатиях вблизи кривой плавления [96, 99, 100].

Таким образом, эффект неограниченного возрастания вязкости вдоль кривой плавления может проявляться лишь для веществ с достаточно мягким межатомным отталкиванием (например, металлов) и лишь при определенных степенях сжатия (диапазон давлений 1–100 Мбар, соответствующий сжатию в несколько раз вдоль кривой плавления). При этом степень сжатия определяется в значительной степени кинетическим фермиевским и ион-ионным вкладами в энергию, а структурно зависящая часть энергии связи и, соответственно, температура плавления и скачок объема при плавлении определяются, главным образом, кулоновской частью взаимодействия. В то же время энергия активации диффузии атомов определяется отталкивательной частью межатомного потенциала и наличием остова из внутренних электронов. В этом случае активационный объем составляет заметную часть атомного объема, а относительный скачок объема при плавлении может стать очень малым.

Заметим, что вышеприведенное рассмотрение температуры плавления под давлением формально не вполне соответствует общепринятому подходу, согласно которому плавление определяется, главным образом, отталкивательной частью потенциала. Дело в том, что этот подход вполне оправдан лишь для систем с жестким отталкиванием в межатомных парных потенциалах (большое n в зависимости $1/r^n$). В случае же металлов вклад притягивающей части эффективного межатомного потенциала в величину температуры плавления не мал при любых давлениях, более того, при очень больших сжатиях он становится определяющим [94].

7. Вязкость металлических расплавов в недрах Земли и планет

Экстраполяция экспериментальных данных для вязкости расплавов и вышеприведенное теоретическое рассмотрение позволяют проанализировать поведение жидкого ядра Земли. Если исходить из полученной оценки для значения V_{act} , то вязкость расплава Fe в условиях, соответствующих ядру Земли, должна быть на 5–12 порядков больше, чем при нормальном давлении: $\sim 10^1$ – 10^3 Па·с вблизи границы ядро–мантия и $\sim 10^7$ – 10^{11} Па·с вблизи границы внешнего и внутреннего ядра (см. рис. 3). Таким образом, оценка вязкости в недрах Земли из данных по затуханию сейсмических волн

дает правильные результаты, соответствующие средней величине вязкости во внешнем ядре $\sim 10^3$ – 10^6 Па·с [7, 74–76]. Недавно на основе сейсмических данных был сделан вывод о возможности чрезвычайно высокой вязкости расплава ($\sim 10^{11}$ Па·с) вблизи границы внешнего и внутреннего ядра [101]. Следовательно, в жидком ядре должна иметь место глобальная бестурбулентная циркуляция [76]. Ламинарная циркуляция, в отличие от турбулентной, может приводить к неадиабатическому распределению температуры в жидком ядре. Кроме того, бестурбулентная циркуляция проводящего расплава в ядре должна приводить к картине возникновения и эволюции магнитного поля Земли, совершенно отличной от общепринятой [76]. Ламинарная циркуляция расплава ядра должна учитываться и при анализе зарождения плюмов на границе ядро–мантия [102].

Неверные оценки слабого роста вязкости с давлением для жидкого железа [23] связаны с неоправданной экстраполяцией эмпирических соотношений (3), (4) и (6), не имеющих достаточной общности для больших степеней сжатия. Не совсем понятны причины слабого роста вязкости расплава Fe, полученного при моделировании методом молекулярной динамики [77, 78]. Известно, что псевдопотенциалы, применявшиеся в цитированных работах, достаточно хорошо предсказывают термодинамические свойства расплава, однако для расчетов коэффициентов диффузии под давлением данные псевдопотенциалы стали применяться лишь в последнее время. Напомним также, что в вязкой области нарушается соотношение Стокса–Эйнштейна и рост вязкости на 8–11 порядков может соответствовать уменьшению вычисляемых коэффициентов диффузии всего на 2–3 порядка [24–27].

Возможное достижение уровня вязкости $\sim 10^{10}$ – 10^{11} Па·с на границе внешнего и внутреннего ядра означает, что по отношению к сейсмическим колебаниям с частотой ~ 1 Гц, типичным для эксперимента, расплав будет вести себя как твердое тело, поскольку характерное время релаксации $\tau \sim \eta/G$ (где G — модуль сдвига среды) становится сравнимым с обратной частотой сейсмических колебаний. Как отмечалось в разделе 2.1, вблизи давления стеклования вязкость нарастает быстрее, чем экспоненциально (наблюдается критическое поведение) [19]. Следовательно, рост вязкости расплава Fe от 10^4 – 10^7 до уровня 10^{11} Па·с может происходить в достаточно узком интервале давлений и, соответственно, глубин в ядре. В свете приведенных оценок есть все основания считать, что давняя гипотеза о "стеклообразном" состоянии внутреннего ядра Земли [7, 103] получает право на вторую жизнь.

После обнаружения аномального роста скорости продольных волн во внутреннем ядре Земли гипотеза о том, что ядро представляет собой вязко-упругое тело с нарастанием вязкости во внутренней части до значений, соответствующих стеклу, долгое время существовала наравне с версией кристаллического строения внутреннего ядра Земли [5, 103]. К гипотезе о стеклообразном состоянии внутреннего ядра всерьез не возвращались с начала 60-х годов, когда была выяснена несостоятельность силикатной модели ядра [5, 7]. Универсальность процесса стеклования для различных классов материалов в то время еще фактически не была осознана, а металлические стекла еще не заняли своего места в ряду аморфных веществ. Концепция же внутреннего ядра,

состоящего из металлического стекла на основе Fe или, точнее, из расплава на основе Fe с уровнем вязкости $> 10^{11}$ Па с (см. рис. 3) ранее не рассматривалась.

Возвращение к гипотезе об ультравязком состоянии внутреннего ядра Земли позволяет пролить свет на ряд прежде неясных моментов. Так, экспериментально измеренная по прохождению продольных волн, величина коэффициента Пуассона для внутреннего ядра имеет аномально большое для кристаллических металлов значение $\sim 0,44$ [7], что соответствует малым значениям модуля сдвига. Заметим, что как расчетные значения модуля сдвига [104, 105], так и экстраполяция экспериментальных данных [106, 107] для кристаллического железа дают для условий внутреннего ядра значения G , в 1,5–2,5 раза превышающие наблюдаемые (2–5 Мбар вместо 1,2–1,5 Мбар). В то же время для металлических стекол значения коэффициента Пуассона $\nu > 0,4$ вполне обычны [108]. Это связано с тем, что металлические стекла имеют модуль сдвига, как правило, на 20–50 % меньше, чем соответствующие кристаллические прототипы, тогда как уменьшение объемного модуля в аморфных металлах значительно меньше [108–110].

Значительная разница для температур плавления Fe, получаемая в статических [8, 98, 111] и ударных экспериментах [9, 10, 112, 113], также может быть понята при учете возможной высокой вязкости расплава. В этом случае в ударно-волновых экспериментах возможен значительный перегрев кристалла относительно равновесной температуры плавления. По-видимому, справедливости оценки Беллера для температуры плавления железа $T_m \sim 4800$ К при $P = 3,3$ Мбар [8]. С учетом понижения температуры плавления из-за возможных примесей Si, S, O, H можно оценить температуру плавления внутреннего ядра как ~ 3500 – 4000 К, в то время как реальная температура в центре Земли, по-видимому, ~ 5000 К, а на границе ядра и мантии ~ 4000 К [7] (см. рис. 4). Вблизи границы внешнего и внутреннего ядра скорость адиабатического нарастания температуры с давлением $\sim 0,45$ К кбар $^{-1}$ [7, 9], в то время как рост температуры плавления железа с давлением $\sim 0,7$ К кбар $^{-1}$ [8, 111]. Из-за большой вязкости расплава во внешнем ядре температурный градиент может быть значительно выше, чем адиабатический ($\sim 0,6$ – 1 К кбар $^{-1}$). То есть температура в ядре Земли, вероятно, везде заметно превышает температуру плавления и чистого железа и, тем более, его сплавов с легкими элементами.

Таким образом, эволюцию ядра Земли, по-видимому, надо представлять себе не как постепенную кристаллизацию, начавшуюся с центра, а как "загустевание" внутреннего ядра. Новые данные по анизотропии [68] и по прецессии [69, 72] внутреннего ядра также могут найти вполне естественное объяснение в рамках концепции постепенного стеклования ядра при эволюции Земли и продолжающейся медленной конвекции во внутреннем ядре. Недавно была предпринята попытка оценить среднюю вязкость внешнего ядра Земли из данных по скорости прецессии внутреннего ядра [114]. Полученные величины $\eta \sim 10^3$ Па с превышают вязкость расплава железа при нормальных условиях на 6 порядков величины и также хорошо согласуются с нашими оценками. Заметим, однако, что оценки вязкости внешнего ядра на основании наблюдаемых значений прецессии предпринимались и ранее и давали различные значения вязкости от 10^4 до 10^{-4} Па с [72].

Вопрос о величине вязкости ядра Земли важен не только для понимания ее строения, но и для решения многих задач небесной механики и движения Земли [6]. Так, описание относительно быстрых колебаний (нута-ций) оси вращения Земли существенно зависит от абсолютных величин вязкости земных недр [115, 116]. Высокие значения вязкости внешнего ядра Земли могут объяснить тот факт, что не удается наблюдать свободные колебания внутреннего ядра. Количественная информация о вязкости недр также важна для описания спектра вынужденных колебаний Земли, теории приливов и эффектов замедления собственного вращения Земли [6].

Высокую вязкость различных металлических жидкостей в мегабарном диапазоне давлений необходимо учитывать при рассмотрении поведения и других небесных тел. Так, высокая вязкость металлического жидкого водорода в недрах Юпитера и Сатурна может объяснить аномально низкие приливные коэффициенты этих планет [11]. Вязкость жидкого металлического водорода должна приниматься в рассмотрение при анализе температурных градиентов в недрах Юпитера и Сатурна и изучении магнитного поля этих планет [11].

8. Ультравязкое состояние расплавов в мегабарном диапазоне давлений

До сих пор мы рассматривали рост вязкости расплавов под давлением вплоть до значений, характерных для стекол. Между тем вопрос о взаимном расположении линий стеклования и плавления при высоком давлении интересен сам по себе.

Барическая и температурная зависимости вязкости определяют положение на P, T -плоскости линии стеклования $T_g(P)$, которая формально соответствует уровню вязкости $\sim 10^{14}$ Па с (кинетическое определение линии стеклования). Известно, что с точки зрения микроскопической теории стеклование определяется, главным образом, отталкивательной частью эффективного парного межатомного потенциала:

$$\rho^{n/3} T_g = \text{const}, \quad (29)$$

где n — показатель степени в потенциале отталкивания [117–119]. Для систем с однородной потенциальной функцией межчастичного взаимодействия выражение (29) является прямым следствием теоремы Клейна, утверждающей, что для системы, потенциальная энергия которой есть однородная функция порядка n от координат частиц, неидеальная часть статистической суммы не зависит отдельно от объема и температуры, а является функцией комбинированной переменной $\rho^{n/3}/T$ [94]. Для стеклования молекулярных жидкостей под давлением экспериментально установлено, что с хорошей точностью выполняется соотношение $T_g \sim \rho^4$, что соответствует $n = 12$ [119]. Условие $T_g \sim \rho^4$ было получено и при моделировании стеклования ван-дер-ваальсовых жидкостей методом молекулярной динамики [118, 120]. Для металлов, как уже было отмечено, корректное введение парного межатомного потенциала невозможно. Тем не менее для переходных металлов, в частности для Fe, наличие сильно локализованных d-электронов позволяет вполне корректно ввести эффективный парный потенциал, неплохо описывающий свойства веществ в

широкой области давлений и температур [121, 122]. Как правило используется потенциал $5/8$ с притягивающей частью $\sim 1/r^5$ и отталкивающей $\sim 1/r^8$ [121, 123]. Следовательно, для температуры стеклования переходных металлов выполняется соотношение

$$T_g \sim \rho^{8/3}, \quad (30)$$

в достаточно хорошем согласии с уравнением (21) для линий постоянной вязкости. Более сильная зависимость $T_g(\rho)$ по сравнению с $T_m(\rho)$ (ср. (22) и (30)) означает, что в принципе, при больших сжатиях, кривые $T_g(\rho)$ и $T_m(\rho)$ могут пересечься (рис. 10). При атмосферном давлении $T_g \sim (0,3-0,7)T_m$ [124], где верхние значения $T_g \sim (0,6-0,7)T_m$ относятся к хорошо стеклуемым веществам, в то время как величины $T_g \sim (0,3-0,4)T_m$ соответствуют стеклованию металлов. При $T_g \sim (0,3-0,4)T_m$ из (22) и (30) следует, что кривые $T_g(P)$ и $T_m(P)$ должны пересечься под давлением при росте плотности расплава металла вдоль кривой плавления в 2–3 раза, что хорошо согласуется с вышеприведенными оценками о стекловании внутреннего ядра Земли. Напомним, что более слабая зависимость $T_m(P)$ по сравнению с $T_g(P)$ связана с тем, что процесс стеклования, как и процесс диффузии, определяется, в основном, отталкивающей частью

межатомного потенциала и наличием жесткого остова из внутренних оболочек, в то время как плавление в значительной степени определяется притягивающей областью потенциала [94].

В модели твердых сфер процесс стеклования достаточно хорошо исследован и связан с достижением определенного коэффициента упаковки $\sim 0,5$ [19, 125]. Для более реалистичных потенциалов межатомного взаимодействия при рассмотрении стеклования, как правило, вводится понятие эффективных твердых сфер, после чего анализ эквивалентен модели твердых сфер. В металлах в качестве эффективной твердой сферы в первом приближении может рассматриваться ионный остов из внутренних электронных оболочек. Ионные радиусы металла в 1,5–3 раза меньше, чем атомные радиусы, т.е. стеклование в этом приближении должно наступать при изменении плотности расплава в 4–20 раз. Однако сильный потенциал отталкивания приводит к тому, что радиус эффективной твердой сферы заметно превышает ионный радиус. Существуют несколько критериев определения радиуса эффективной твердой сферы, дающих достаточно близкие между собой результаты [126]. Оцененные таким образом радиусы эффективных твердых сфер для молекулярных органических жидкостей позволяют с большой точностью описать процесс их стеклования [19]. Самая простая оценка радиуса эффективной твердой сферы для парного межатомного потенциала $U(r)$ соответствует условию $U(r) = 0$. При этом реальный парный потенциал заменяется на потенциал твердой сферы соответствующего радиуса с бесконечно слабым притяжением (рис. 11). В приближении парного m/n -потенциала радиус эффективной сферы равен:

$$r_{\text{eff}} \approx r_{\text{at}} \left(\frac{n}{m} \right)^{1/(m-n)}. \quad (31)$$

Для потенциала типа $6/12$ получим $r_{\text{at}}/r_{\text{eff}} \approx 2^{1/6}$, т.е. $V_{\text{at}}/V_{\text{eff}} \approx 2^{1/2}$, где V_{eff} — объем эффективной твердой сферы. Таким образом, стеклование молекулярных жидкостей при изотермическом сжатии должно наступать при росте плотности примерно на 40 %, что хорошо согласуется с экспериментом [19] (рис. 12). Для парного потенциала $5/8$, используемого для переходных металлов [121], получим соответственно $V_{\text{at}}/V_{\text{eff}} \approx 8/5$, т.е.

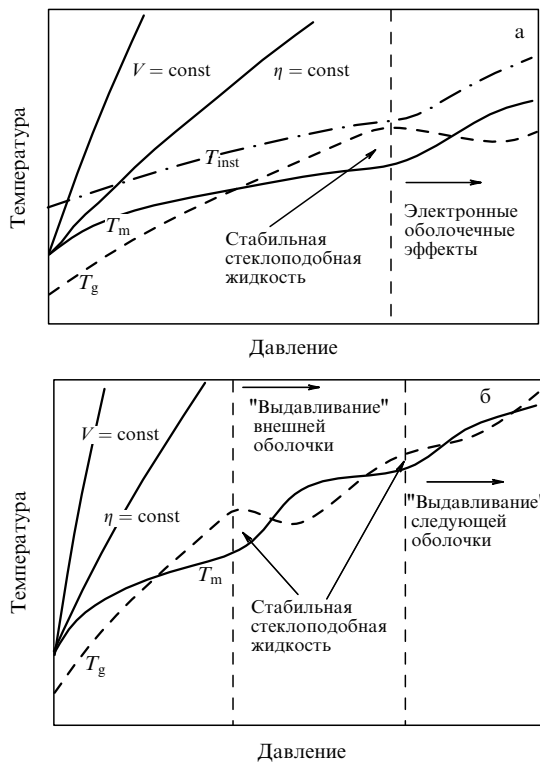


Рис. 10. Гипотетическая фазовая диаграмма металлического расплава, иллюстрирующая взаимное расположение кривой плавления $T_m(P)$ и линии стеклования $T_g(P)$ и возможность их пересечения. На рисунке приведены также линии постоянного объема $V = \text{const}$ и постоянной вязкости $\eta = \text{const}$, а также возможное положение линии механической неустойчивости $T_{\text{inst}}(P)$ (спинодали) кристаллической фазы (а). Ввиду того, что процесс "выдавливания" и делокализации электронов остова должен иметь последовательный многоступенчатый характер из-за наличия нескольких внутренних оболочек, гипотетически можно ожидать многократного пересечения кривой плавления и линии стеклования (б).

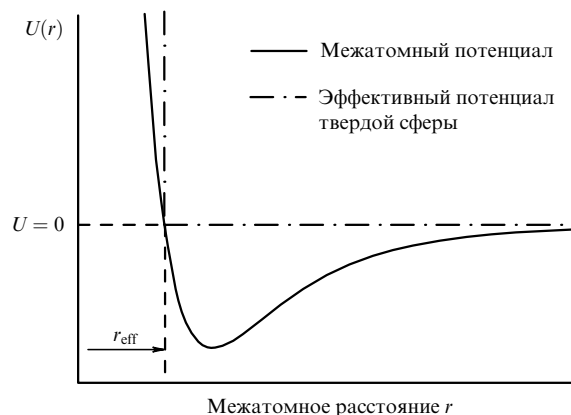


Рис. 11. Замена типичного парного межатомного потенциала $U(r)$ на потенциал бесконечно твердого шара с бесконечно слабым притяжением ($U \equiv 0$ при $r > r_{\text{eff}}$).

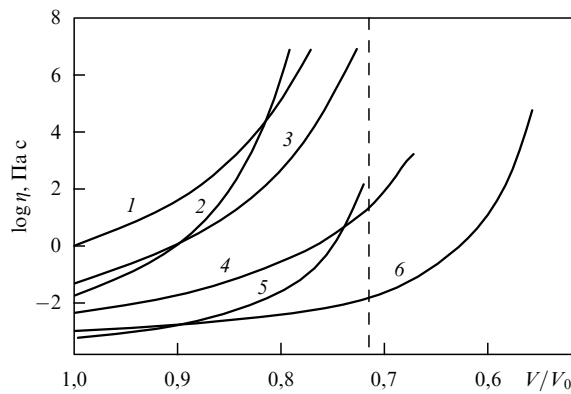


Рис. 12. Сравнение экспериментальных зависимостей вязкости некоторых органических жидкостей от относительного объема, взятые из [17], и оценка порога стеклования для молекулярных жидкостей с ван-дер-ваальсовым потенциалом взаимодействия. Приведены экспериментальные кривые: 1 — глицерин, 2 — дибутилфталат, 3 — 1,2-пропандиол, 4 — 1-пентанол, 5 — толуол и 6 — метанол.

стеклование металлов при изотермическом сжатии должно наступать при росте плотности примерно на 60 %. С ростом температуры радиус эффективной твердой сферы падает. Оценки для Fe, сделанные в соответствии с выражениями, приведенными в [126], дают для $T \sim 5000$ К и $P \sim 3,3$ Мбар

$$\frac{V_{\text{at}}}{V_{\text{eff}}} \sim 2-2,5. \quad (32)$$

Таким образом, и в модели эффективных твердых сфер при росте плотности расплава вдоль кривой плавления примерно в 2 раза должно достигаться состояние стекловой вязкости.

Пересечение зависимостей $T_g(P)$ и $T_m(P)$ означает, что стеклование при сжатии возможно не только в переохлажденной области (как это обычно имеет место для органических жидкостей в диапазоне давлений 20–80 кбар), но и в P, T -области стабильности расплава. Таким образом, при $T > T_m$ нарастание вязкости расплава может привести к новому состоянию жидкости с уровнем вязкости, типичным для стекла. Заметим, что ранее неоднократно выдвигались предположения о том, что для ряда органических веществ соотношение $T_g > T_m$ выполняется даже при атмосферном давлении [83, 124], т.е. при нормальном давлении существуют стабильные органические стекла, однако эти предположения не нашли экспериментального подтверждения. Переход же под давлением металлических расплавов в состояние термодинамически равновесного металлического стекла, по-видимому, является универсальным явлением. Степени сжатия расплавов в 2–3 раза вдоль кривой плавления соответствуют для различных металлов давлению 1–7 Мбар, диапазон соответствующих температур плавления — 2000–8000 К. Многие диэлектрики и полупроводники переходят в металлы при давлениях $P < 1$ Мбар, и к ним также относятся вышеприведенные рассуждения. Заметим, что "выдавливание" электронов из внутренних оболочек и квантовые явления при сжатии проявляются, как правило, начиная с давлений $P \sim 50$ Мбар, поэтому проведенное в настоящей работе

"классическое" рассмотрение металлических расплавов в диапазоне 1–10 Мбар вполне оправдано.

При давлениях выше давления пересечения зависимостей $T_g(P)$ и $T_m(P)$ кристалл должен "плавиться" в состояние стекла. Переход из кристалла в жидкость при нагреве происходит благодаря приросту энтропии при превращении. Более высокая энтропия жидкости достигается из-за возможности реализации различных атомных конфигураций в фазовом пространстве [94]. При уровне вязкости, типичном для стекла ($> 10^{14}$ Па·с), реализация большого числа конфигураций в расплаве достигается лишь при больших или сверхбольших временах ($> 10^3$ с). Фактически это означает большие времена плавления кристалла и возможность его перегрева. Перегреть кристаллы, расплавы которых имеют малую величину вязкости, относительно равновесной температуры плавления удастся лишь в импульсных экспериментах. В то же время для высоковязких расплавов значительный перегрев соответствующих кристаллов легко достижим [60]. При уровнях вязкости расплава, характерных для стекла, кристалл при обычных экспериментальных временах будет оставаться перегретым вплоть до температуры стеклования. Таким образом, экспериментально измеряемая температура плавления кристалла, начиная с определенных давлений (вблизи пересечения кривых $T_g(P)$ и $T_m(P)$), будет отличаться от термодинамической величины T_m и практически совпадать с температурой стеклования расплава T_g . При охлаждении из состояния жидкости с вязкостью $> 10^{14}$ Па·с обратная кристаллизация без специальных катализаторов также практически невозможна. Состояние стабильного стекла при $T > T_m$ является вполне эргодичным на больших временах (аналогично просто вязкой жидкости) и неэргодичным для малых промежутков времени ($< 10^3$ с). Этим высоковязкая жидкость отличается от метастабильного состояния стекла при $T < T_m$, которое принципиально неэргодично, поскольку на больших временах имеет место его кристаллизация и большинство реализаций в фазовом пространстве принципиально недостижимы.

Для расплавов с малой вязкостью перегрев в импульсных экспериментах ограничен температурой потери устойчивости кристаллической решетки (спинодали для кристалла) [60, 127]. При сверхвысоких давлениях линия спинодали кристалла, по-видимому, всегда лежит выше линии стеклования $T_g(P)$ (рис. 10а).

Как отмечалось в разделе 6, вязкость электрон-ионной плазмы с точечными ядрами-ионами (без электронов остова) вблизи кривой плавления невысока, и соответствующая температура стеклования лежит, по-видимому, ниже температуры плавления [96, 100]. В диапазоне 50–1000 Мбар в металлах должны наблюдаться оболочечные эффекты: "выдавливание" электронов из внутренних оболочек в зону. При этом должно наблюдаться резкое нарастание температуры плавления, поскольку для электрон-ионной плазмы $T_m \sim \sim Z^2 \rho^{1/3}$, где Z — заряд иона. Температура же стеклования, определяемая, в основном, размером и жесткостью остова, наоборот может уменьшаться. В результате в диапазоне 10–1000 Мбар возможны многократные пересечения кривых $T_g(P)$ и $T_m(P)$ (рис. 10б)

Поведение кривых $T_g(P)$ и $T_m(P)$ при переходе металлов в состояние вырожденной электрон-ионной плазмы в диапазоне 10–10⁴ Мбар может быть доста-

точно сложным и требует отдельного рассмотрения, выходящего за рамки настоящей статьи.

9. Заключение

Вывод о возможности роста вязкости металлических расплавов на много порядков при сжатии чрезвычайно важен для физики Земли и планет. По-видимому, результаты, полученные в настоящем обзоре, могут привести к пересмотру многих астрофизических концепций, связанных с конвекцией внутри планет, магнитными полями и приливными силами небесных тел, движением спутников планет и нутациями небесных тел. Особый интерес, на наш взгляд, представляет новое неожиданное заключение о существовании состояния стабильного металлического стекла ("загустевшей" жидкости) в мегабарном диапазоне давлений при температурах выше температуры плавления. Наличие P , T -области стабильности расплава с уровнем вязкости, характерным для стекла, является в значительной мере вызовом современным представлениям о природе стекла. Мы надеемся, что экспериментальные исследования расплавов при мегабарных давлениях так же, как и теоретические расчеты атомных кинетических коэффициентов с использованием реальных межатомных потенциалов, позволят в дальнейшем уточнить особенности поведения вязкости и диффузии в сильно сжатых расплавах различной природы.

В заключение авторы выражают благодарность С.М. Стишову, В.Н. Рыжову и С.В. Поповой за плодотворные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-16325) и Учебно-научного центра "Вещество в условиях высокого статического сжатия" (проект № 250).

Список литературы

1. Фортон В Е *УФН* **138** 361 (1982)
2. Young D A *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley: Univ. of California Press, 1991)
3. Грязнов В К и др. *ЖЭТФ* **114** 1242 (1998)
4. Киржниц Д А *УФН* **104** 489 (1971)
5. Жарков В Н, Калинин В А *Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах* (М.: Наука, 1989)
6. Жарков В Н, Трубицын В П *Физика планетных недр* (М.: Наука, 1980)
7. Anderson D L *Theory of the Earth* (Boston: Blackwell Sci. Publ., 1989)
8. Boehler R *Nature* (London) **363** 534 (1993)
9. Anderson O L *J. Geomag. Geoelectr.* **45** 1235 (1993)
10. Anderson W W, Ahrens T J *J. Geophys. Res.* **99** 4273 (1994)
11. Хаббард У Б *Внутреннее строение планет* (М.: Мир, 1987)
12. Bridgman P W *Collected Experimental Papers* Vol. VI (Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press, 1964) p. 2043
13. Bridgman P W *Collected Experimental Papers* Vol. VI (Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press, 1964) p. 3903
14. Слюсарь В П, Руденко Н С, Третьяков В М, в сб. *Теплофизические свойства веществ и материалов* Вып. 7 (М.: Изд. стандартов, 1973) с. 50
15. Munro R G, Piermarini G J, Block S *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **50** 79 (1980)
16. Trappeniers N J, Van der Gulik P S, Van den Hooff H *Chem. Phys. Lett.* **70** 438 (1980)
17. Barnett J D, Bosco C D *J. Appl. Phys.* **40** 3144 (1969)
18. Сидоров В А, Циок О Б *Физ. и техн. выс. дав.* **1** (3) 74 (1991)
19. Herbst C A, Cook R L, King H E (Jr.) *J. Non-Cryst. Sol.* **172**—**174** 265 (1994)
20. Hsieh M, Swalin R A *Acta Metallurg.* **22** 219 (1974)
21. Spaepen F, in *Physics of Defects* (USMG/NATO ASI. Les Houches, Session XXXV, 1980, Eds R Balian, M Kléman, J-P Poirier) (Amsterdam: North-Holland, 1981) p. 133
22. Чаудхари П, Спапен Ф, Стейнхардт П, в сб. *Металлические стекла* Вып. II (Под ред. Г Бека, Г Гюнтеродта) (М.: Мир, 1986) с. 151
23. Poirier J P *Geophys. J.* **92** 99 (1988)
24. Angelani L et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 4648 (1998)
25. Meyer A et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 4454 (1998)
26. Yamamoto R, Onuki A *Phys. Rev. Lett.* **81** 4915 (1998)
27. Perera D N, Harrowell P *Phys. Rev. Lett.* **81** 120 (1998)
28. Bridgman P W *Collected Experimental Papers* Vol. IV (Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press, 1964) p. 2155
29. Ozelton M W, Swalin R A *Phil. Mag.* **153** 441 (1968)
30. LeBlanc G E, Secco R A *Geophys. Res. Lett.* **23** 213 (1996)
31. Brazhkin V V et al. *Phys. Scripta* **39** 338 (1989)
32. Brazhkin V V, Popova S V, Voloshin R N *High Press. Res.* **6** 325 (1992)
33. Brazhkin V V et al. *High Press. Res.* **6** 333 (1992)
34. Бражкин В В, Попова С В *Расплавы* (4) 97 (1989)
35. Бражкин В В, Попова С В *Расплавы* (1) 10 (1990)
36. Бражкин В В *Письма в ЖЭТФ* **68** 469 (1998)
37. Keyes E W, in *Solids under Pressure* (Eds W Paul, D M Warschauer) (New York: McGraw-Hill, 1963) p. 71
38. Angell C A *Science* **267** 1924 (1995)
39. Kushiro I *J. Geophys. Res.* **81** 6347 (1976)
40. Sharma S K, Virgo D, Kushiro I *J. Non-Cryst. Solids* **33** 235 (1979)
41. Kushiro I, in *Physics of Magmatic Processes* (Ed. R B Hargraves) (Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press, 1980) p.93
42. Shimizu N, Kushiro I *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** 1295 (1984)
43. Doi T *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **33** 41 (1963)
44. Минеев В Н, Савинов Е В *ЖЭТФ* **52** 629 (1967)
45. Минеев В Н, Зайдель Р М *ЖЭТФ* **54** 1633 (1968)
46. Минеев В Н, Савинов Е В *ЖЭТФ* **68** 1321 (1975)
47. Альтшулер Л В, Канель Г И, Чекин Б С *ЖЭТФ* **72** 663 (1977)
48. Hamman S D, Linton M J. *Appl. Phys.* **40** 913 (1969)
49. *Свойства элементов* (Под ред. М Е Дрица) (М.: Металлургия, 1985)
50. Кэй Дж В, Лэби Т Г *Таблицы физических и химических постоянных* 2-е изд. (М.: Физматгиз, 1962)
51. Шиняев А Я *Фазовые превращения и свойства сплавов при высоком давлении* (М.: Наука, 1973)
52. Lazarus D, Nachtrieb N H, in *Solids under Pressure* (Eds W Paul, D M Warschauer) (New York: McGraw-Hill, 1963) p. 43
53. Longuet-Higgins H C, Pople J A *J. Chem. Phys.* **25** 884 (1956)
54. Alder B J, Gass D M, Wainwright T E *J. Chem. Phys.* **53** 3813 (1970)
55. Chandler D J. *Chem. Phys.* **62** 1358 (1975)
56. Жаховский В В *ЖЭТФ* **105** 1615 (1994)
57. Wallace D C *Phys. Rev. E* **58** 538 (1998)
58. Тонков Е Ю *Фазовые превращения соединений при высоком давлении* (М.: Металлургия, 1988)
59. Rice S A, Nachtrieb N H *J. Chem. Phys.* **31** 139 (1959)
60. Убеллоде А Р *Расплавленное состояние вещества* (М.: Металлургия, 1982)
61. Andrade E N *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **215** 36 (1952)
62. Souders M J. *Am. Chem. Soc.* **60** 154 (1938)
63. Сандитов Д С, Бартенев Г М *Физические свойства неупорядоченных структур* (Новосибирск: Наука, 1982)
64. Doolittle A K *J. Appl. Phys.* **22** 1471 (1951)
65. Cohen M H, Turnbull D J. *Chem. Phys.* **31** 1164 (1959)
66. Woodcock L V, Angell C A *Phys. Rev. Lett.* **47** 1129 (1981)
67. Skripov V P, Faizullin M Z *High Temp. High Press.* **18** 1 (1986)
68. Fearn D R, Loper D E, Roberts P H *Nature* (London) **292** 232 (1981)
69. Кузнецов В В *УФН* **167** 1001 (1997)
70. Song X, Richards P G *Nature* (London) **382** 221 (1996)
71. Whaler K, Holme R *Nature* (London) **382** 205 (1996)
72. Su W -J, Dziekowski A M, Jeanloz R *Science* **274** 1883 (1996)
73. Song X D, Helmberger D V *Science* **282** 924 (1998)
74. Toomre A *Geophys. J. R. Astron. Soc.* **38** 335 (1974)
75. Anderson D L *Nature* (London) **285** 204 (1980)
76. Officer C B *J. Geophys.* **59** 89 (1986)
77. Vočadlo L et al. *Faraday Discuss.* **106** 205 (1997)
78. De Wijs G A et al. *Nature* (London) **392** 805 (1998)
79. Alfe D, Gillan M *Phys. Rev. B* **58** 8248 (1998)
80. Alfe D, Gillan M *Phys. Rev. Lett.* **81** 5161 (1998)
81. Ladbury R *Phys. Today* **49** (11) 21 (1996)
82. Glatzmaier G A, Roberts P H *Nature* (London) **377** 203 (1995)

83. Бражкин В В Влияние высокого давления на затвердевание металлических расплавов (Pb, In, Sn, двойные сплавы на основе меди), Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. (Москва, 1987)
84. Khvostantsev L G, Vereshchagin L F, Novikov A P *High Temp. High Press.* **9** 637 (1977)
85. Бек Г, Гюнтеродт Г, в сб. *Металлические стекла* Вып. I (Под ред. Г-Й Гюнтеродта, Г Бека) (М.: Мир, 1983) с. 11
86. Чадхари П, Спаепен Ф, Стейнхардт П, в сб. *Металлические стекла* Вып. II (Под ред. Г Бека, Г Гюнтеродта) (М.: Мир, 1986) с. 151
87. *Metals Reference Book* 5th ed. (Ed. C J Smithells) (London: Butterworths, 1976)
88. Дамаск А, Динс Дж *Точечные дефекты в металлах* (М.: Мир, 1966)
89. Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978) Гл. 20
90. Ruocco G et al. *Nature* (London) **379** 521 (1996)
91. Guinan M W, Steinberg D J *J. Phys. Chem. Solids* **35** 1501 (1974)
92. Hardy W H, Crawford R K, Daniels W B *J. Chem. Phys.* **54** 1005 (1971)
93. Crawford R K, in *Rare Gas Solids* Vol. II (Eds M L Klein, J A Venables) (London: Acad. Press, 1977) Ch. 11
94. Стишов С М *УФН* **114** 3 (1974)
95. Hoover W G, Gray S G, Johnson K W *J. Chem. Phys.* **55** 1128 (1971)
96. Stevenson D J, Salpeter E E *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **35** 221 (1977)
97. Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979)
98. Boehler R et al. *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** 86 (1998)
99. Hansen J P, McDonald I R, Pollock E L *Phys. Rev. A* **11** 1025 (1975)
100. Vieillefosse P, Hansen J P *Phys. Rev. A* **12** 1106 (1975)
101. Smyle D E *Science* **284** 461 (1999)
102. Kerr R A *Science* **283** 1826 (1999)
103. Gutenberg B *Trans. Am. Geophys. Un.* **38** 750 (1957)
104. Söderlind P, Moriarty A, Wills J M *Phys. Rev. B* **53** 14063 (1996)
105. Steinle-Neumann G, Stixrude L, Cohen R E *Phys. Rev. B* **60** 791 (1999)
106. Singh A K et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 2157 (1998)
107. Mao H-K et al. *Nature* (London) **396** 741 (1998)
108. Кюнц Г-У, в сб. *Металлические стекла* Вып. II (Под ред. Г Бека, Г Гюнтеродта) (М.: Мир, 1986) с. 199
109. Weaire D et al. *Acta Metallurg.* **19** 779 (1971)
110. Golding B, Bagley B G, Hsu F S L *Phys. Rev. Lett.* **29** 68 (1972)
111. Boehler R, Von Barga N, Chopelas A *J. Geophys. Res.* **95** 21731 (1990)
112. Yoo C S et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 3931 (1993)
113. Williams Q et al. *Science* **236** 181 (1987)
114. Денисов Г Г, Новиков В В *ДАН* **362** 484 (1998)
115. Сидоренко В С *Астрон. вестник* **27** 119 (1993)
116. Hide R, Dickey J O *Science* **253** 629 (1991)
117. Hoover W G et al. *J. Chem. Phys.* **52** 4931 (1970)
118. Bengtzelius U *Phys. Rev. A* **33** 3433 (1986)
119. Tölle A et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 2374 (1998)
120. Nauroth M, Kob W *Phys. Rev. E* **55** 657 (1997)
121. Wills J M, Harrison W A *Phys. Rev. B* **28** 4363 (1983)
122. Mishin Y et al. *Phys. Rev. B* **59** 3393 (1999)
123. Hausleitner C, Hafner J J. *Phys. F* **18** 1025 (1988)
124. Фельц А *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М.: Мир, 1986)
125. Shumway S L, Clarke A S, Jónsson H *J. Chem. Phys.* **102** 1796 (1995)
126. Ben-Amotz D, Herschbach D R *J. Phys. Chem.* **94** 1038 (1990)
127. Brazhkin V V, Lyapin A G *High Press. Res.* **15** 9 (1996)

Universal viscosity growth in melted metals at megabar pressures: the vitreous state of the Earth's inner core

V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin

*Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-095) 334-00 11. Fax (7-095) 334-00 12
E-mail: brazhkin@ns.hppi.troitsk.ru*

Experimental data on and theoretical models for the viscosity of various types of liquids and melts under pressure are reviewed. Experimentally, the least studied melts are those of metals, whose viscosity is considered to be virtually constant along the melting curve. The authors' new approach to the viscosity of melts involves the measurement of the grain size in solidified samples. Measurements on liquid metals at pressures up to 10 GPa using this method show, contrary to the empirical approach, that the melt viscosity grows considerably along the melting curves. Based on the experimental data and on the critical analysis of current theories, a hypothesis of a universal viscosity behavior is introduced for liquids under pressure. Extrapolating the liquid iron results to the Earth's core pressures and temperatures reveals that the Earth's outer core is a very viscous melt with viscosity values ranging from 10^2 Pa s to 10^{11} Pa s depending on the depth. The inner Earth core is presumably an ultraviscous ($> 10^{11}$ Pa s) glass-like liquid — in disagreement with today's idea of a crystal inner core. The notion of the highly viscous interior of celestial bodies sheds light on many mysteries of planetary geophysics and astronomy. From the analysis of the pressure variation of the melting and vitrification temperatures, an entirely new concept of a stable metallic vitreous state arises, calling for further experimental and theoretical study.

PACS numbers: 61.25.Mv, **61.43. -j**, **62.50. +p**, **66.20. +d**, 91.35.Ed

Bibliography — 127 references

Received 10 November 1999