

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Об измерении вязкости расплавов металлов при высоких давлениях и расчетах вязкости применительно к ядру Земли

В.Н. Минеев, А.И. Фунтиков

*Приводится обзор экспериментальных и расчетных данных по вязкости металлических расплавов на основе железа вдоль кривой плавления, интерес к которым обусловлен различающимися точками зрения о достаточно умеренном и значительном повышении вязкости в области высоких давлений. Особенно это различие проявляется при интерпретации значений вязкости расплавов железа и его соединений для условий внешнего ядра Земли. Вывод о значительном повышении вязкости в основном связан с предложенным Бражкиным и Ляпиным [1] универсальным законом изменения вязкости вдоль кривой плавления металлов в области высоких давлений. В обзоре анализируются имеющиеся экспериментальные и расчетные результаты, в частности полученные в последнее время. Рассмотрены также данные по вязкости металлов при ударно-волновом сжатии в области мегабарных давлений. Показано, что данные по вязкости металлических расплавов отвечают небольшому нарастанию вязкости вдоль кривой плавления. Обсуждаются особенности фазовой диаграммы железа, усложненной наличием нескольких фазовых переходов и неопределенностью положения кривой плавления в области высоких давлений. Отмечены неточности, которые возникают при экстраполяции результатов измерений вязкости в область давлений, отвечающих состояниям ядра Земли.*

PACS numbers: 62.50. + p, 66.20. + d, 81.30.Bx, 91.35. – x

### Содержание

1. Введение (727).
2. Методы измерения вязкости и коэффициента диффузии (728).
3. Результаты измерений вязкости (729).
  - 3.1. Железо. 3.2. Расплавы FeS.
4. Фазовая диаграмма железа в области высоких давлений (734).
5. Расчеты вязкости при высоких давлениях (735).
6. Измерения вязкости при ударном сжатии (738).
7. Заключение (741).

Список литературы (741).

### 1. Введение

Существующие представления о структуре ядра Земли основаны на наблюдениях распространения сейсмических волн, возникающих при землетрясениях и взрывах и проходящих через внутренние области Земли. Внешнее

ядро Земли является жидким, так как через него не проходят поперечные сейсмические волны. Наличие магнитного поля Земли и ряд других факторов также указывают на жидкое состояние внешнего ядра. Внутреннее ядро на основании сейсмических данных считается твердым [2].

Состав ядра определяется из сопоставления данных по плотности и модуля объемного сжатия с ростом давления внутри Земли. Распределение плотности по глубине установлено по несколько отличным друг от друга моделям, отвечающим совокупности данных о массе Земли, ее моменте инерции и модуле объемной сжимаемости, соответствующем скорости распространения сейсмических волн. Давление внутри Земли, определяемое как интеграл от произведения плотности на ускорение силы тяжести, рассчитано достаточно точно. По принятой в настоящее время модели PREM [3] давление на границах внешнего ядра составляет 133 и 330 ГПа, а в центре Земли — 360 ГПа (100 ГПа = 1 Мбар).

На рисунке 1 показаны зависимости плотности от давления, отвечающие модели PREM [3], изотермам железа  $T = 300$  и  $5000$  К по данным [4, 5], а также расчетная зависимость изменения плотности железа с температурой в ядре Земли (геотерма) [6].

Ядро Земли на 90% состоит из железа, а внутреннее ядро — из почти чистого железа [7]. Во внешнем ядре возможно содержание никеля в количестве до 6% и некоторых легких элементов (S, O, Si и др.). Наличие

**В.Н. Минеев, А.И. Фунтиков.** Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН  
125412 Москва, Ижорская ул. 13/19  
Тел. (095) 485-96-66  
Факс (095) 485-79-90  
E-mail: mineev@ihed.ras.ru; funtikov@ihed.ras.ru

Статья поступила 1 октября 2003 г.,  
после доработки 30 января 2004 г.

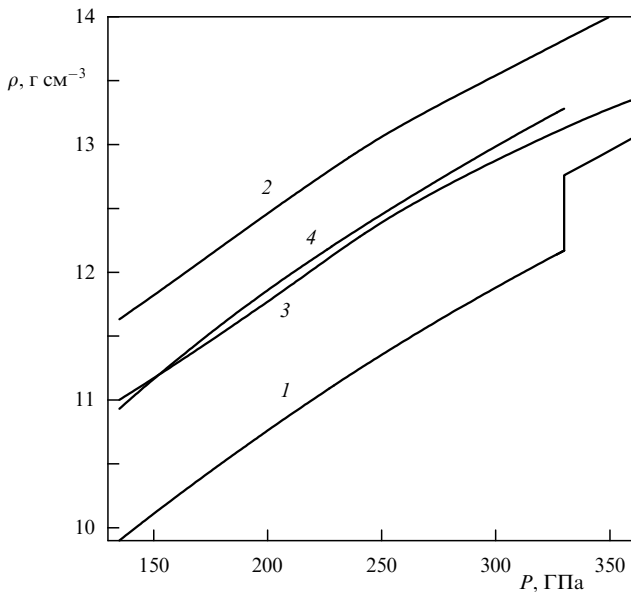


Рис. 1. Зависимость плотности от давления в ядре Земли: 1 — по модели PREM [3], 2, 3 — на изотермах железа  $T = 300$  К [4] и 5000 К [5], 4 — на геотерме железа [6].

последних (до 10 %) устраняет различие кривой распределения плотности по модели PREM с геотермой железа [6]. Скачок плотности на границе внешнего и внутреннего ядра отвечает переходу из жидкого состояния в твердое и изменению химического состава.

Кривая плавления железа играет основную роль в уточнении распределения температур во внутренних областях Земли. Возможность существования расплава железа (с добавками легких элементов) в ограниченной области давлений в первом приближении объясняется двойным пересечением кривой плавления на  $T$ - $P$ -диаграмме с кривой распределения температуры в ядре Земли. Изменение температуры на границе внешнего ядра с мантией связано с изменением химического состава вещества, поэтому температура плавления железа в этой области может быть меньше, чем на геотерме. Во внешнем ядре распределение температуры зависит от глубины и в основном обусловлено конвекцией, поэтому близко к изоэнтропе, отвечающей состоянию на границе с внутренним ядром. Вследствие этого кривая плавления в области внешнего ядра может проходить несколько ниже этой изоэнтропы.

Физические свойства железа как в жидком, так и в твердом состоянии при высоких давлениях являются определяющими для понимания процессов, происходивших при эволюции Земли, а также других планетарных тел.

В частности, вязкость жидкого железа, наряду с вязкостью сплавов на его основе и расплавленных силикатов, входящих в наружную оболочку (мантию) Земли, служит одним из основных параметров для интерпретации сейсмических данных, обоснования моделей, которые объясняют химическую дифференциацию вещества, приведшую к современному состоянию Земли, а также распределение температуры и генерацию магнитного поля.

В опубликованном недавно обзоре Бражкина и Ляпина [1], в котором рассматриваются эксперимен-

тальные данные и расчетные оценки вязкости металлических расплавов в области высоких давлений, выдвигается гипотеза об универсальном росте вязкости на кривой плавления с повышением давления. Авторы приходят к такому выводу на основании экспериментальных результатов для железа, полученных одним из авторов [8], имевшихся результатов измерений вязкости некоторых жидких металлов и расплавов [9, 10], аналогии по изменению вязкости с ростом давления ряда органических жидкостей и расчетной экстраполяции полученных в [1, 8] данных, определенных до давлений менее 10 ГПа, в область значительно более высоких давлений. Представленные в [1] результаты использованы авторами для прогнозирования нарастания вязкости  $\eta$  во внешнем ядре от  $10^2$  до  $10^{11}$  Па с с изменением глубины и перехода железа в стеклообразное состояние ультравязкой жидкости ( $\eta > 10^{11}$  Па с) во внутреннем ядре Земли.

В то же время имевшиеся результаты расчетов, выполненных в основном методами молекулярной динамики [11–14], отвечали значениям вязкости  $\sim 10^{-2}$  Па с на границах внешнего ядра. Близкие значения вязкости получены и в ряде новых, появившихся после публикации [1] расчетно-теоретических работах [15–20].

Результаты экспериментов [8, 10], использованные в [1], не согласуются с новыми измерениями коэффициента диффузии [21, 22] и вязкости [23–28] для жидкого железа и близких к железу жидких составов на основе железа и серы. Некорректной также представляется интерпретация в [1] результатов измерений вязкости при ударном сжатии.

В настоящей работе анализируются имеющиеся данные по вязкости расплавов на основе железа вблизи кривой плавления и рассмотрены возможности их экстраполяции в область высоких давлений и температур.

## 2. Методы измерения вязкости и коэффициента диффузии

К настоящему времени выполнено довольно большое количество работ по измерению сдвиговой вязкости и коэффициента диффузии в диапазоне давлений до 20 ГПа для жидких железа и его соединений с легкими элементами, которые могут входить в состав внешнего ядра Земли. В этих исследованиях используются три вида измерений:

1) различные модификации метода падающего шара с определением вязкости по соотношению Стокса;

2) измерения коэффициента самодиффузии атомов железа методом радиоактивных индикаторов (метод меченых атомов) по распределению изотопа, в частности  $^{57}\text{Fe}$ , в расплаве после его остывания;

3) определение вязкости методом кристаллизации из расплава по размерам зерен кристаллов.

Существенным и общим для всех видов измерений является использование установок для создания высокого давления в объеме исследуемого образца. При этом необходимо обеспечить равномерный прогрев образца до заданной температуры для исключения в нем температурных градиентов, которые могли бы привести к конвективному перемещению вещества после разогрева, в частности, препятствующему падению шарика или искажающему результаты оценки коэффициента диффузии. В первом и втором методах требуется поддержание

таких условий в течение сравнительно продолжительного времени [29].

Непосредственно измеренные скорости падающего шара, обычно изготавливаемого из платины, вольфрама или иридия, в расплавах железа и его соединений в последнее время существенно уточнены в работах [23–28] благодаря применению теневого метода регистрации перемещения. Это стало возможным в результате использования для просвечивания исследуемого образца жесткого рентгеновского излучения.

Значения вязкости по методу Стокса рассчитывались из соотношения

$$\eta = \frac{2wgr^2\Delta\rho}{9V}, \quad (1)$$

в котором  $r$  — радиус шара,  $V$  — скорость падения,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $\Delta\rho$  — разница плотностей шара и образца,  $w$  — поправка на соотношение между размерами шара и диаметром образца.

Определение коэффициента самодиффузии методом радиоактивного индикатора (метод меченых атомов) основано на измерении концентрации радиоактивных атомов  $^{57}\text{Fe}$  или  $^{60}\text{Co}$  на различных расстояниях от торца цилиндрического образца, на который нанесен радиоактивный материал [21, 22]. Коэффициент самодиффузии  $D$  определялся из соотношения

$$\frac{C}{C_0} = (\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + A(l, x, t), \quad (2)$$

в котором  $C/C_0$  — относительная концентрация радиоактивности на расстоянии  $x$  от торца образца,  $t$  — время выдержки образца в сжатом и разогретом состоянии;  $A(l, x, t)$  — поправочная зависимость, которая вносилась, когда диффузионная длина  $4Dt$  становилась сравнимой с длиной образца  $l$ . Точность измерений обеспечивалась временем выдержки в жидком состоянии, большим по сравнению со временами разогрева и охлаждения образца.

Метод оценки изменения вязкости на кривой плавления, основанный на определении среднего размера зерна в образцах, кристаллизовавшихся из расплава при разных давлениях, обоснован в [30]. Влияние давления на процессы зарождения и роста зерна из расплавов железа, свинца, меди и индия исследовалось в [8, 31]. При высоких скоростях охлаждения ( $dT/dt > 10^3 \text{ K c}^{-1}$ ), как показано в [30], выполняется условие гомогенного зародышеобразования и роста кристаллических зерен. Размер зерна  $d$  связан с эффективной энергией активации, которая отвечает диффузии и соответственно вязкости в расплавах, соотношением

$$d \approx C\Delta T \left(\frac{\Delta T}{T_m}\right)^2 \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right), \quad (3)$$

в котором  $C$  — величина, зависящая, в основном, от скорости охлаждения образца и параметров плавления,  $\Delta T = T_m - T_{\text{cr}}$  — величина переохлаждения,  $T_{\text{cr}}$  — температура кристаллизации расплава,  $E_{\text{act}}$  — эффективная энергия активации. При этом пренебрегается объемом критического зародыша, т.е. предполагается, что в процессе кристаллизации во всем объеме сохраняется постоянное начальное давление.

Экспериментально было установлено, что величина переохлаждения при заданном давлении не зависит от

перегрева расплава  $T - T_m$  и что при изменении давления в случае одинаковой скорости охлаждения предэкспоненциальный множитель в (3), как правило, изменяется в 5–10 раз меньше, чем экспонента [30]. Поэтому размер зерна, выкристаллизовавшегося из расплава, при небольшом его перегреве составляет

$$d \propto \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right). \quad (4)$$

Для зависимости вязкости от температуры и давления в [1, 8] использовано соотношение для энергии активации аррениусовского типа, в котором

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right), \quad (5)$$

$$E_{\text{act}} = E_{\text{act}0} + PV_{\text{act}}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{act}0}$  — энергия активации при нормальном давлении,  $V_{\text{act}}$  — активационный объем.

Считая, что вязкость расплава при температурах кристаллизации, близких к температуре плавления, определяется, в основном, изменением давления, в [8] предложили приближенную зависимость вязкости от размеров кристаллических зерен при разных давлениях

$$\frac{\eta(P_1)}{\eta(P_2)} \propto \frac{d(P_2)}{d(P_1)}, \quad (7)$$

которая, по-видимому, применима для ограниченного диапазона давлений.

### 3. Результаты измерений вязкости

Основные результаты измерения вязкости и коэффициента диффузии жидкого железа и расплава железа, содержащего серу, как возможного компонента состава внешнего ядра представлены в табл. 1. Звездочками отмечены данные, полученные при пересчете исходных результатов измерений.

Связь между коэффициентами диффузии и вязкости устанавливается из соотношения Стокса – Эйнштейна

$$D\eta = \frac{k_B T}{2\pi a}, \quad (8)$$

в котором  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $a$  — эффективный диаметр атома или диффузионная длина. Это соотношение, справедливое для вязкости и диффузии простых одноатомных жидкостей [32], применимо также для расплавов металлов. Выполнение соотношения (8) для данных, полученных при нормальном давлении в области температур выше температуры плавления металлов, подтверждается в [33]. В первом приближении это соотношение в ограниченной области давлений позволяет сопоставить результаты отдельных измерений вязкости и диффузии.

Применимость соотношения (8) для расплава FeS при давлении 5 ГПа и температурах 1300 и 1500 К, примерно соответствующих условиям измерений вязкости и коэффициента самодиффузии в [10, 22, 27], обоснована расчетными оценками [18], полученными из первых принципов методами молекулярной динамики.

Все представленные в табл. 1 данные по вязкости, за исключением данных работы [10], согласуются друг с

**Таблица 1.** Вязкость и коэффициент диффузии для жидкого железа и расплавов железа, содержащих серу, полученные разными методами измерений

Метод	Образец	$P$ , ГПа	$T$ , К	$D$ , $10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	$\eta$ , $10^{-2} \text{ Па с}$	Литература
Метод Стокса	Fe	2,7–5	1965–2093		1,5–2,4	[28]
		5–7	2026–2137		0,4–0,9	[28]
		1,6–5,5	2050		0,24–0,36	[23]
	Fe <sub>91,5</sub> S <sub>8,5</sub>	2,5–6	1823		0,36–1,6	[26]
	Fe <sub>73</sub> S <sub>27</sub>	1,5–6,9	1253–1821		0,8–3,6	[25]
	Fe <sub>73</sub> S <sub>27</sub>	2–5	1373–1573		160–4360	[10]
	Fe <sub>73</sub> S <sub>27</sub>	1,5–5,5	1423–1647		0,7–2,2	[27]
Метод кристаллизации	Fe	1–4,5	1850–1970*	6–8**	0,6–1,3**	[8]
		5,5–9,5	2000–2090*	2,3–4**		[8]
Метод меченых атом	Fe	2–20	1883–2393	3,6–10		[21]
	Fe <sub>73</sub> S <sub>27</sub>	2,2–5	1293–1373	1–10		[22]

\* Оценки, полученные в настоящей работе.

\*\* Оценки, полученные в [21].

другом и примерно соответствуют согласно соотношению (8) средним значениям измеренных коэффициентов диффузии.

В [10] для расплава эвтектики Fe<sub>73</sub>S<sub>27</sub> в области давлений от 2 до 5 ГПа получены аномально высокие значения вязкости расплава. Измерения были проведены методом Стокса по всплытию шара, изготовленного из корунда плотностью, меньшей плотности расплава. Скорость шара определялась косвенным способом по изменению сопротивления в цепи между пробными электродами, расположенными на боковой поверхности образца. Высокие значения вязкости в [10] объяснялись авторами возможностью полимеризации расплава с ростом давления, подобной наблюдаемой в молекулярном расплаве серы. Непосредственная проверка данных [10] в области близких состояний расплава произведена в работах [24–27]. Структурный анализ расплава Fe<sub>73</sub>S<sub>27</sub>, проведенный в [34], показал отсутствие полимерных образований при давлениях, достигнутых в работе [10]. Расчеты, выполненные из первых принципов [13, 18], также не подтвердили образование таких структур в этих условиях. Поэтому результаты [10] нельзя объяснить влиянием серы на вязкость расплава, и они рассматриваются авторами других измерений как ошибочные. Различие данных, возможно, связано с тем, что в [10] отношение размера шара к диаметру образца было больше, чем в остальных измерениях, что делало их более восприимчивыми к неоднородностям распределения температур и приводило к проявлению конвективных потоков в образце.

Для описания экспериментальных данных по влиянию давления и температуры на вязкость расплавов в ограниченной области изменения этих параметров наибольшее распространение получила активационная модель Аррениуса (5), (6), отвечающая также аналогичному соотношению для коэффициента диффузии

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right). \quad (9)$$

Квазирешеточный подход к описанию свойств и процессов переноса в жидкостях, при которых вязкость связана с диффузией, использован в работах Френкеля и Эйринга [35, 36]. Активационный объем  $V_{\text{act}}$ , входящий в соотношение (6), принимается не зависящим от давления. Приближенность такого подхода и стремление получить более точные зависимости для коэффициента диффузии привели к созданию ряда расчетных моделей. К ним, в частности, относятся:

- модель свободного объема [37], которая дает зависимость  $D \propto T^{1/2}$ ;
- модель на основе флуктуационной теории (функционала плотности) [38], в которой  $D \propto T^2$ ;
- модель гармонических колебаний атомов [39], в которой  $D \propto T$ .

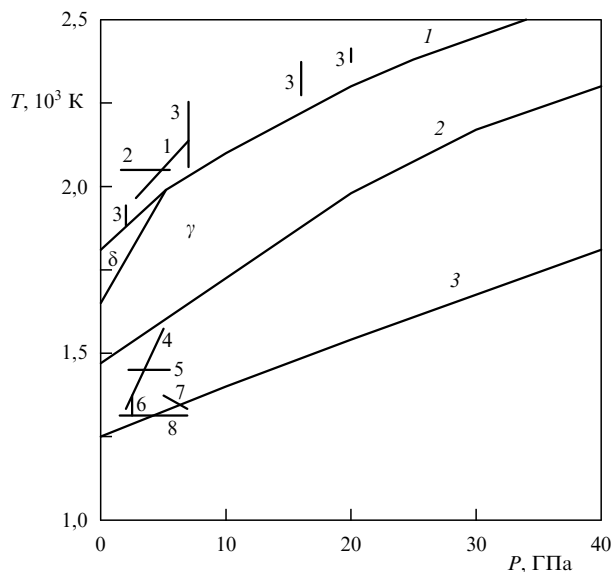
Имеющиеся температурные зависимости вязкости расплавленных металлов, в основном, получены из соотношения Аррениуса и отличаются видом предэкспоненциального коэффициента в уравнении (5), который может зависеть от плотности и температуры. Преимуществ этих зависимостей для описания данных по вязкости жидких металлов при нормальном давлении по сравнению с соотношением Аррениуса (5) не выявлено [40].

Так как энергия активации для коэффициента диффузии и вязкости одинакова, то из соотношения Стокса – Эйнштейна (8) следует, что в выражении для вязкости кроме экспоненциального множителя (5) должна быть линейная зависимость от температуры. Однако влияние этой зависимости мало по сравнению с экспоненциальной [41].

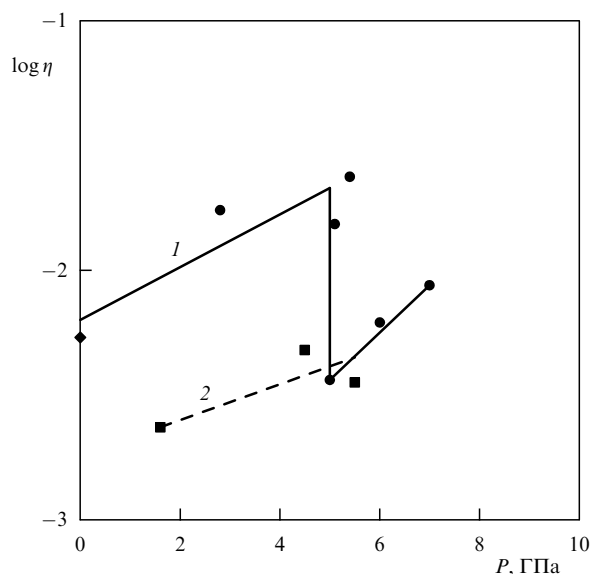
### 3.1. Железо

Области проведения измерений в рассмотренных ниже экспериментах представлены на фазовой диаграмме рис. 2.

На рисунке 3 представлены зависимости вязкости от давления, полученные в работах [23, 28]. Резкий излом зависимости в узкой зоне изменения давления по данным



**Рис. 2.** Кривые плавления и области проведения измерений вязкости и коэффициента диффузии. Кривые плавления: 1 — Fe [6], 2 — FeS [42], 3 — эвтектики  $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$  [43]; области измерений: 1 — данные [28], 2 — данные [23], 3 — данные [21], 4 — данные [4], 5 — данные [27], 6 — данные [22], 7 — данные [24], 8 — данные [25].



**Рис. 3.** Зависимость вязкости (Па с) от давления для жидкого железа: 1 — данные [28], 2 — данные [23], экспериментальные точки: ● — данные [28], ■ — данные [23], ◆ — данные [40].

[28] объяснялся возможным изменением структуры ближнего порядка в расплаве, отвечающим структурному переходу в области твердых фаз железа. Действительно, тройная точка на кривой плавления, разделяющая структуры оцк ( $\delta$ -фаза) и гцк ( $\gamma$ -фаза), соответствует давлению 5,2 ГПа и температуре 1990 К [44] (см. рис. 2). Изменение удельного объема в тройной точке при переходе  $\delta \rightarrow \gamma$  составляет 1%, а при плавлении этих фаз соответственно 3,6 и 4,6% [45]. Измерения вязкости в [23], проведенные при фиксированной температуре 2050 К, согласуются с данными [28] в области излома. Отличие значения вязкости [23] при  $P = 1,6$  ГПа, по-

видимому, связано с увеличением перегрева  $T - T_m$  до 200 К, что уменьшило влияние исходной структуры оцк на структурное состояние расплава, отвечающее, по данным [15], более плотной упаковке с координационным числом несколько выше 12. Дифракционные измерения, выполненные в [46], показали наличие смешанных оцк- и гцк-подобных структур в расплаве железа при температуре до 2300 К в диапазоне давлений от 4 до 5 ГПа.

Начальное значение вязкости  $\eta = 0,54 \times 10^{-2}$  Па с жидкого железа (см. рис. 3) отвечает обобщенным результатам измерений [40], которые согласуются с данными [33, 47]. Температурная зависимость вязкости железа при  $P = 0,1$  МПа, как показано в [40], зависит от содержания примесей в железе и для железа с малым содержанием примесей отвечает энергии активации  $E_{\text{act}} \sim 2,2$  кДж моль $^{-1}$ . Вместе с тем при нормальном давлении также было зарегистрировано наличие перегиба на зависимости вязкости от температуры в области температур 1850–1910 К, что коррелировало с изменением плотности расплава и объяснялось перестройкой структуры ближнего порядка от  $\delta$ -подобной к статистической упаковке атомов [40].

Наклоны изотермической и изобарической зависимостей вязкости по соотношениям Аррениуса (5), (6) определяют активационный объем

$$V_{\text{act}} = RT \left( \frac{\partial \ln \eta}{\partial P} \right)_T \quad (10)$$

и энергию активации

$$E_{\text{act}} = R \left[ \frac{\partial \ln \eta}{\partial (1/T)} \right]_P \quad (11)$$

Для вычисления последней обычно используется линеаризация зависимости вязкости от параметра  $1/T$ .

В [28] принималось, что основное влияние на вязкость оказывает давление. Пренебрегая изменением температуры в пределах, указанных в табл. 1, для  $V_{\text{act}}$  по соотношению (10) были получены значения 4,3 и 7,9 см $^3$  моль $^{-1}$  соответственно для  $P < 5$  ГПа и  $P > 5$  ГПа. В [23] предполагалось, что данные измерений вязкости в области давлений до 5 ГПа [23, 28] соответствуют более слабой зависимости от давления, отвечающей значению  $V_{\text{act}} = 0,3$  см $^3$  моль $^{-1}$ , а при более высоких давлениях — 2,8 см $^3$  моль $^{-1}$ . И те и другие значения имеют значительные погрешности, связанные с небольшим диапазоном изменения давления.

Зависимость размера зерна от давления, полученная для железа вдоль кривой плавления в [8], также имеет разрыв при  $P \approx 5$  ГПа, отвечающий изменению размера зерна примерно в 20 раз. Оба участка соответствуют зависимостям, близким к линейным, для которых выполняется соотношение (7). Разделение зависимости  $d(P)$  на две ветви интерпретировано в [8] как связанное с разными значениями поверхностного натяжения расплава при кристаллизации  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз.

Следует отметить, что полученные в [31] зависимости  $d(P)$  на кривой плавления для свинца и меди, не испытывающих фазовых переходов в области измерений, не имеют разрывов, а их наклоны близки к наклону зависимости для железа при давлении  $P > 5$  ГПа [8].

Значения вязкости и коэффициента диффузии расплава железа в [1, 8] не определялись. При оценке изменения вязкости с ростом давления для фазы высо-

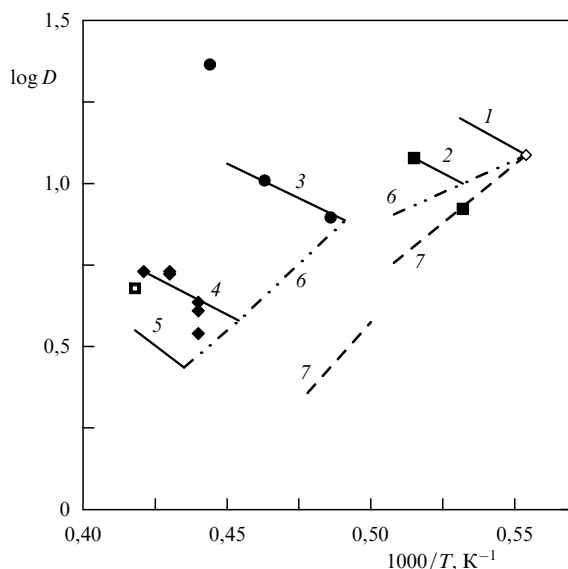
кого давления железа полагалось, что, как и у молекулярных жидкостей, происходит увеличение  $V_{\text{act}}$  от  $0,05V_{\text{act}}$  при  $P < 1$  ГПа до  $0,2-0,4 V_{\text{act}}$  при  $P > 3$  ГПа.

В работе [21] проводилось определение коэффициента диффузии в расплаве железа методом радиоактивного индикатора. Измерения распределения концентраций радиоактивных атомов  $^{57}\text{Fe}$ , а также  $^{60}\text{Co}$  в образцах железа были выполнены вдоль кривой плавления в области давлений от 2 до 20 ГПа и температур от 1883 до 2393 К (см. рис. 2). Широкий диапазон изменения давления и температуры позволил сопоставить полученные данные с результатами расчетов по соотношению Аррениуса и моделям [37–39].

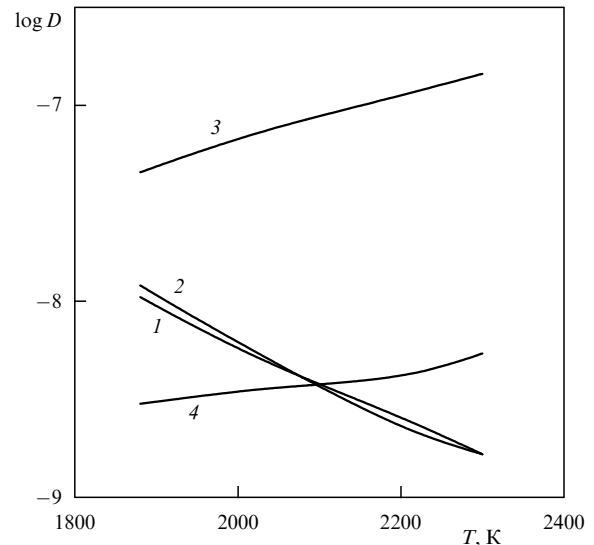
Оказалось, что к экспериментальным данным [21] близки только данные, рассчитанные по модели свободного объема и по уравнению (9). На рисунке 4 представлены результаты измерений и расчетные кривые, полученные по модели свободного объема [37], в зависимости от параметра  $10^3/T$ . От расчета отличаются только данные двух измерений при  $P = 16$  и  $20$  ГПа, отвечающие максимальным значениям перегрева. Начальное значение коэффициента диффузии  $D_0 = 12 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  при нормальном давлении отвечает данным [48]. Кривые 6 на рис. 4 соответствуют зависимости коэффициента диффузии на кривой плавления железа. Разрыв кривых 6 также, по-видимому, связан с фазовым переходом при давлении  $\sim 5$  ГПа.

На рисунке 5 представлены расчетные зависимости коэффициента диффузии от температуры вдоль кривой плавления железа по четырем моделям [35–39]. Видно существенное отличие зависимостей по моделям [38, 39] от аррениусовской зависимости и модели свободного объема [37], согласующихся с результатами измерений.

С использованием соотношения (8) в работе [21] проведены оценки коэффициента диффузии жидкого железа на кривой плавления по данным [8]. Последние,



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента диффузии ( $10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ) от давления для железа по данным [21]. Экспериментальные точки:  $\diamond$  — данные [48] для  $P = 0,1$  МПа,  $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ,  $\blacklozenge$ ,  $\square$  — данные [21] соответственно для  $P = 2, 7, 16$  и  $20$  ГПа; кривые 1–5 — расчет по модели свободного объема соответственно для  $P = 0,1$  МПа и  $P = 2, 7, 16, 20$  ГПа, 6 — расчет на кривой плавления, 7 — расчетные оценки, полученные в [21] для экспериментальных данных [8].



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента диффузии ( $\text{м}^2 \text{ с}^{-1}$ ) от температуры на кривой плавления железа по расчетным моделям: 1 — по соотношению Аррениуса (9), 2 — по модели свободного объема [37], 3 — по модели функционала плотности [38], 4 — по модели гармонических колебаний атомов [39].

представленные кривой 7 на рис. 4, отличаются от данных [21], что становится особенно существенным для давлений  $P > 5$  ГПа.

Параметры уравнения Аррениуса для зависимостей вязкости жидкого железа при  $P > 5$  ГПа приведены в табл. 2. Значение  $V_{\text{act}} = 4,9 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  для данных [8] получено по соотношению (7). По-видимому, более вероятными являются значения, полученные в работе [21]  $V_{\text{act}} = 2,8 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ ,  $E_{\text{act}0} = 120 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Определенное в [28] завышенное значение  $V_{\text{act}}$  обусловлено неточностью интерпретации экспериментальных данных вследствие ограниченности интервала изменения давления и отсутствия учета происходившего при этом небольшого изменения температуры. Значение  $E_{\text{act}}$  отвечает усредненным данным по соотношению (6). Использование аррениусовской зависимости и модели свободного объема [37], по-видимому, ограничено диапазоном исследованной области кривой плавления железа и их применимость к более высоким давлениям будет рассмотрена ниже.

### 3.2. Расплавы FeS

Экспериментальные данные по вязкости жидких составов FeS при вариации давления и температуры представляют интерес как для состояния внешнего ядра Земли, так и для сопоставления с результатами, полученными для чистого железа. Проведение этих исследований в [22, 24–27] частично было инициировано проверкой аномальных значений вязкости расплава FeS, полученных в работе [10], а также оценок вязкости железа в области высоких давлений в [1, 8].

Возможность содержания серы как наиболее вероятного компонента в составе внешнего ядра рассматривалась в [5, 49]. Предполагаемое количество серы, устраняющее дефицит плотности по отношению к чистому железу по модели [3], а также по уточненным данным [49], должно составлять  $\sim 7\%$  на границе с внутренним ядром. Ранее принятые значения, отвечающие геофизиче-

**Таблица 2.** Параметры уравнения Аррениуса, отвечающие результатам измерений, и оценки значений вязкости на границах внешнего ядра Земли

Образец	$V_{\text{act}}, \text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$	$E_{\text{act}0}, \text{кДж моль}^{-1}$	$E_{\text{act}}, \text{кДж моль}^{-1}$	$\eta_{135 \text{ ГПа}} 10^{-2} \text{ Па с}$	$\eta_{330 \text{ ГПа}} 10^{-2} \text{ Па с}$	Литература
Fe	4,9*	120*		10 <sup>4</sup>	10 <sup>10</sup> – 10 <sup>13</sup>	[2]
	2,8**			1,1***	70***	[21]
	7,9					[28]
	2,8*					[23]
Fe <sub>91,5</sub> S <sub>8,5</sub>	5,8		260	0,06	1,6	[26]
Fe <sub>73</sub> S <sub>27</sub>	1,51 – 3,61	240 – 405		10 <sup>-4</sup> *****	10 <sup>4</sup> *****	[10]
	4,03****					213 – 252
	9,0		100			[27]
	4,23****					[25]
	4,28****					
	1,5	30				
Fe <sub>61</sub> S <sub>39</sub>	0,7	40			20	[24]
FeS			255	0,86	1,6	[27]

\* Оценки, полученные в настоящей работе.  
 \*\* Данные для  $P > 5$  ГПа.  
 \*\*\* Оценки по модели свободного объема [37].  
 \*\*\*\* Оценки, полученные в [26].  
 \*\*\*\*\* Оценки, полученные в [22].

ческим данным, составляли 10–15 %, поэтому параметры расплава FeS исследовались в достаточно широком диапазоне концентраций серы.

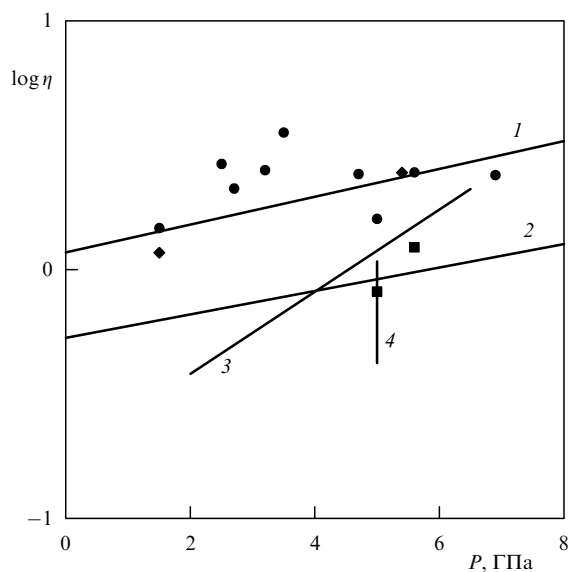
Растворимость серы в жидком железе при увеличении давления и влияние давления на параметры эвтектики в системе Fe–FeS изучались до давлений  $\sim 10$  ГПа в работе [50]. При нормальном давлении эвтектика отвечает составу Fe<sub>73</sub>S<sub>27</sub> и имеет температуру плавления 1260 К. С ростом давления содержание серы в эвтектике уменьшается. По расчетным данным [51] при давлении, превышающем 130 ГПа, стабильным становится состав Fe–Fe<sub>3</sub>S, отвечающий содержанию серы 7,5 %.

В измерениях, проведенных в алмазных наковальнях до давления 62 ГПа [43], установлено, что температура плавления эвтектической смеси Fe–FeS значительно ниже температуры плавления железа (см. рис. 2). Оценки температуры плавления FeS при более высоких давлениях были выполнены в [52] путем измерения температуры фронта ударной волны.

Непосредственные измерения зависимости вязкости расплава Fe–FeS от содержания серы выполнены в [25], где было установлено достаточно слабое уменьшение  $\log \eta$  с ростом содержания серы. В частности, при  $P = 2,7$  ГПа и  $T = 1923$  К вязкость уменьшалась от значения  $\eta = 2,7 \times 10^{-2}$  Па с для чистого железа [28] до  $\eta = 1,8 \times 10^{-2}$  Па с для эвтектики Fe<sub>73</sub>S<sub>27</sub> [25]. Значение вязкости для эвтектики по данным [25], по-видимому, отвечает минимальному значению при изменении содержания серы в расплаве Fe–FeS.

Более низкое положение кривой плавления эвтектики Fe<sub>73</sub>S<sub>27</sub> по сравнению с кривой плавления чистого железа на  $T$ – $P$ -диаграмме позволило ограничить область исследования ее вязкости, в основном, в пределах 1250–1570 К (см. рис. 2). Измерения проводились теми же методами, что и для жидкого железа. Данные всех

измерений, за исключением выполненных в работе [10] и на несколько порядков превышающих результаты остальных измерений, отвечают значениям в диапазоне  $(0,4–4) \times 10^{-2}$  Па с (см. табл. 1). Результаты измерений вязкости и коэффициента диффузии для жидких составов FeS, полученные в работах [10, 22, 24–27], представлены в виде зависимостей от давления и температуры на рис. 6–8.



**Рис. 6.** Зависимость вязкости (сПа с) от давления для разных составов Fe–FeS: 1, 2 — данные [25] для эвтектики при температурах 1253–1373 и 1813–1821 К соответственно, 3 — данные [26] для состава Fe<sub>91,5</sub>S<sub>8,5</sub> при температуре 1823 К, 4 — расчет [18] для эвтектики при температурах 1300 и 1500 К. Экспериментальные точки: ●, ■ — данные [25], ◆ — данные [27] ( $T = 1423–1563$  К).

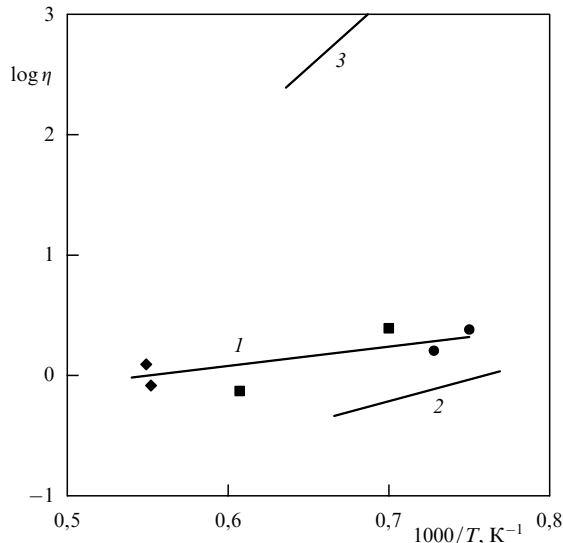


Рис. 7. Зависимость вязкости (сПа с) от температуры для эвтектики Fe–FeS: 1 — данные [25] для  $P = 4,7$  ГПа, 2 — расчет [18] для  $P = 5$  ГПа, 3 — данные [10] для  $P = 3,9$  и 5 ГПа. Экспериментальные точки: ● — данные [24] для  $P = 5$  и 6,9 ГПа, ■ — данные [27] для  $P = 2,2$  и 5 ГПа, ◆ — данные [25] для  $P = 4,7$  и 5,6 ГПа.

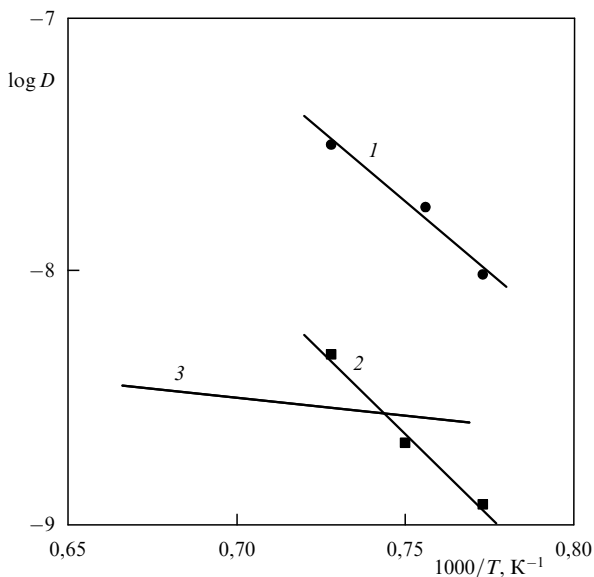


Рис. 8. Зависимость коэффициента диффузии ( $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$ ) от температуры для эвтектики  $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$ . 1, 2 — по данным [22] для  $P = 2,2$  и 5 ГПа, 3 — расчет [18] для  $P = 5$  ГПа.

На рисунке 6 сравниваются зависимости вязкости эвтектики  $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$  от давления по данным [25], полученным для двух температур, примерно 1310 и 1820 К, с данными [27] для состава  $\text{Fe}_{91,5}\text{S}_{8,5}$  [26] при температуре 1823 К и результатами расчета [18]. Для низкотемпературных данных вдоль кривой 1 прослеживается излом зависимости в области давлений  $\sim 4\text{--}5$  ГПа, аналогичный наблюдавшемуся для чистого железа (см. рис. 2).

На рисунке 7 данные [25, 27] и данные [10] для давления  $\sim 5$  ГПа представлены в зависимости от параметра  $10^3/T$ . Отличие данных [10] от результатов измерений [18, 26, 27], выполненных в близких условиях (см. рис. 2), подтверждает некорректность результатов [10].

Зависимости коэффициента диффузии в расплаве эвтектики  $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$  [22] (рис. 8) аналогичны данным для чистого железа [21].

В таблице 2 представлены значения активационного объема и энергии активации составов Fe–FeS, полученные для описания результатов измерений по соотношению (9), а также оценки вязкости, отвечающие параметрам на границах внешнего ядра Земли.

В исследованиях [24, 25] близкие к изотермическим зависимости вязкости расплава  $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$  от давления (см. рис. 6) отвечали значениям  $V_{\text{акт}} \sim 0,7\text{--}1,5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ , которые не согласуются со значением  $4,2 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ , полученным в [26] по результатам измерений [10, 22, 26, 27]. По мнению авторов [26], это может быть связано как с методическими погрешностями измерений методом Стокса, в которых не исключалось химическое взаимодействие материала шарика с расплавом, так и с пренебрежением учета некоторого изменения температуры на квазиизотермических зависимостях  $\eta(P)$ . Для устранения взаимодействия с расплавом в [26] использовался платиновый шарик в оболочке из корунда. Данные по вязкости [26] так же, как и зависимости коэффициента диффузии в [22], соответствовали энергии активации  $E_{\text{акт}} \sim 250 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

Для выяснения возможной причины расхождения результатов [10] и измерений [22, 24, 27] в работе [18] были проведены расчетные оценки вязкости и коэффициента диффузии для жидкой эвтектики Fe–FeS при давлении 5 ГПа, отвечающем полученным экспериментальным данным. Расчеты, выполненные из первых принципов методами молекулярной динамики, показали, что значения вязкости при температурах 1300 и 1500 К составляют  $1,08 \times 10^{-2}$  и  $0,42 \times 10^{-2}$  Па с соответственно, т.е. согласуются с результатами измерений [22, 24, 27] и противоречат данным [10]. Расчетные значения коэффициента диффузии ( $D \sim 2,5 \times 10^{-9}$  и  $3,5 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ) примерно соответствуют данным [22]. Для условий измерений на жидких составах Fe–FeS расчет [18] подтвердил применимость уравнения (8).

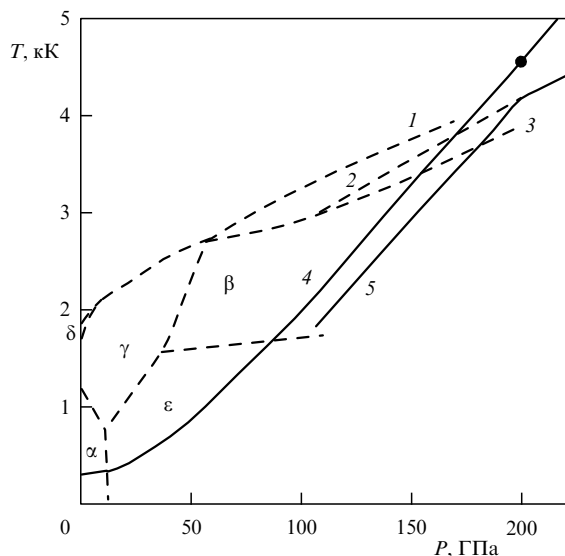
Таким образом, для представления экспериментальных данных по вязкости составов Fe–FeS, несмотря на их некоторый разброс, возможно, связанный с методическими погрешностями измерений, так же как и для расплава железа, допустимо использование аррениусовской зависимости, параметры которой не сильно отличаются от параметров для расплава железа.

#### 4. Фазовая диаграмма железа в области высоких давлений

Прежде чем прогнозировать изменение вязкости на кривой плавления в области более высоких давлений, рассмотрим данные по кривой плавления железа.

Выполненные в 90-х годах исследования фазовой диаграммы и кривой плавления железа в условиях статического сжатия в алмазных наковальнях с применением лазерного нагрева осуществлены в диапазоне давлений до 200 ГПа и температур до почти 4000 К [53, 54]. В этих работах плавление определялось по изменению градиента роста температуры при нагреве, а также по изменению отражательной способности поверхности образца. Изучению структуры твердых фаз способствовало развитие новых методов диагностирования состояния образца *in situ* с помощью рентгеновского излучения.





**Рис. 9.** Фазовая диаграмма железа. Штриховые кривые — фазовые границы и кривые плавления: 1 — по данным [60], 2 — по данным [17], 3 — по данным [9]. Сплошные кривые — ударные адиабаты: 4 — по данным [60] (без учета плавления), 5 — по данным [17] (с учетом плавления). Точка — плавление на ударной адиабате при  $P = 200$  ГПа.

Измерения показали наличие еще одной тройной точки на кривой плавления железа (рис. 9). В последующих дифракционных измерениях было установлено, что фазовый переход в области твердых фаз происходит из структуры гцк в новую  $\beta$ -фазу, определенную как двойная гексагональная плотная упаковка в работах [55, 56] или как орторомбическая структура в работе [57]. Тройная точка отвечала давлению 60 ГПа и температуре 2800 К [58]. Изменение объема при фазовом переходе  $\gamma \rightarrow \beta$  составило 1,8% [45].

Область  $\gamma$ -фазы на фазовой диаграмме железа и соответственно кривая плавления  $\gamma$ -фазы в настоящее время достаточно хорошо определены как в статических условиях [6, 45], так и при ударном сжатии [59]. Однако при более высоких давлениях данные статических и динамических измерений не согласуются друг с другом. Результаты экспериментальных исследований фазовой диаграммы и кривой плавления железа анализировались в [6, 60].

Результаты исследований в условиях лазерного нагрева и сжатия в алмазных наковальнях показали, что для переходных металлов наблюдается общая закономерность, заключающаяся в существенном уменьшении скорости нарастания температуры вдоль кривой плавления [61]. Для  $\gamma$ -фазы железа вблизи тройной точки  $\gamma - \beta - 1$  наклон  $dT_m/dP_m$  составляет  $\sim 4$  К ГПа $^{-1}$ . С увеличением давления до 200 ГПа по данным [6, 53] наклон кривой плавления железа остается небольшим и составляет  $dT_m/dP_m = 7-9$  К ГПа $^{-1}$ .

В области давлений выше 200 ГПа кривая плавления железа была определена также по ударно-волновым данным: по результатам измерения скорости звука за фронтом ударной волны [62, 63] и температуры на фронте ударной волны [64, 65]. И те и другие данные имеют погрешности, связанные с неточностями нахождения тепловых членов уравнения состояния железа в первом случае и с методическими неопределенностями

введения поправок к результатам измерений — во втором.

Резкое уменьшение продольной упругой скорости звука за фронтом ударной волны в железе на зависимости от давления в ударной волне и приближение упругой скорости к объемной пластической скорости звука было интерпретировано как плавление на ударной адиабате [62]. Начало плавления по данным [63] должно соответствовать давлению 200–220 ГПа, а его завершение  $\sim 240$  ГПа.

Данные по кривой плавления, определенные по излому зависимости измеренной температуры на ударной адиабате железа, соответствующему пересечению ударной адиабаты с кривой плавления, отвечали интервалу давлений 235–300 ГПа [65].

Положение тройной точки ( $\gamma - \beta - 1$ ) как исходной для кривой плавления в области более высоких давлений, несмотря на имеющиеся неопределенности в экспериментальных данных, вносит существенные ограничения на положение кривой плавления на фазовой диаграмме. В работе [60] это обстоятельство использовалось для оценки кривой плавления по изоэнтропическому расширению железа из состояния на ударной адиабате [66].

На рисунке 9 приведены кривая плавления железа [60], ударная адиабата, рассчитанная по полуэмпирическому уравнению состояния без учета плавления [60], а также расчетные данные [17], полученные с учетом плавления. Плавление по данным [17] начинается при давлении 200 ГПа и температуре 4000 К и продолжается на ударной адиабате до давления 280 ГПа.

Таким образом, данные по кривой плавления железа в области давлений, отвечающих состоянию ядра Земли, полученные из статических и ударно-волновых измерений, в настоящее время не согласуются друг с другом. Расхождение оценок температуры при давлении 200 ГПа составляет  $\sim 800$  К [67]. Объяснения такого расхождения пока не найдено. Значения температуры на границах внешнего ядра Земли по оценкам [67] составляют 3800 и 5790 К.

## 5. Расчеты вязкости при высоких давлениях

Имеются два подхода к расчетным оценкам и объяснению значений вязкости в ядре Земли. Геофизические оценки получены из интерпретации данных измерений распространения сейсмических волн, определения периодов собственных колебаний Земли и свободных нутаций внутреннего ядра [7]. Другой подход заключается в расчетном определении сдвиговой вязкости жидких железа и составов Fe–FeS из первых принципов методами молекулярной динамики на основании модели функционала плотности. В настоящее время он развит в работах [11, 12, 14–17, 20].

Большие значения объемной вязкости вытекают из расчетов затухания радиальных мод свободных колебаний и распространения сейсмических волн [2, 68]. Значение объемной вязкости во внешнем ядре Земли по оценкам [19] должно составлять порядка  $10^6 - 10^{11}$  Па с в зависимости от частоты колебаний. Так, для частоты  $10^{-3}$  Гц вязкость равняется  $10^8 - 10^{11}$  Па с. Затухание продольных, так называемых Р-волн с частотой  $\sim 1$  Гц во внешнем ядре отвечает вязкости  $10^6 - 10^9$  Па с. Однако не во всех случаях полученные значения вязкости могут быть связаны с параметрами, характеризующими физи-

ческое состояние ядра, а также с положением локальных областей, которые отвечают этим значениям вязкости, в частности, для переходных областей на границах внешнего ядра.

Возможность существенного повышения вязкости во внешнем ядре, объясняемая наличием в его составе компонентов (Ni, S, O), рассмотрена в [19, 69], наличием взвешенных частиц в нем — в [70]. В [71] допускается существование частично расплавленных локальных областей в ядре.

Детектирование колебаний внутреннего ядра во внешнем ядре (мод Сликхтера) позволило определить вязкость во внутреннем ядре и вблизи его границы [72, 73]. Полученное значение вязкости  $1,22 \times 10^{11}$  Па с [73] было отнесено к промежуточному, так называемому F-слою на границе внутреннего ядра, состоящему из смеси твердого и жидкого веществ. Полагалось, что в нем происходит долговременная релаксация сдвиговых напряжений, обусловившая повышение вязкости. Однако в последующих исследованиях [74] такая трактовка результатов этих измерений рассматривалась как неоднозначная.

В большинстве расчетных моделей внутреннее ядро считалось вязкоупругим. Применение к нему реологической модели Максвелла обусловлено эффективным значением сдвиговой вязкости от  $10^{12}$  до  $10^{17}$  Па с [75].

Геофизические оценки вязкости ядра Земли не согласуются с представленными ниже теоретическими оценками вязкости для жидкого состояния железа и его сплавов вблизи кривой плавления. Остается актуальным установление физических свойств вещества, в первую очередь железа, независимо от интерпретации геофизических данных. Рассматривая вязкость металлов на кривой плавления, Френкель [35] оценил ее незначительное изменение с ростом давления и температуры, составляющее для условий во внешнем ядре Земли  $10^{-3} - 10^{-2}$  Па с.

В последнее время значительное развитие получили расчетные оценки объемной и сдвиговой вязкости методами молекулярной динамики, отличающимися, в основном, подходами к описанию электронного состояния. Первоначально они были использованы для определения структурных параметров и плотности твердых фаз железа, а затем и его кривой плавления в области высоких давлений [17, 20, 76, 77].

Расчеты сдвиговой вязкости и коэффициентов диффузии жидкого железа были проведены для давлений и температур, соответствующих наружной и внутренней границам внешнего ядра. В расчетах принимались несколько различные значения температур в диапазонах 3970–4300 и 5400–6000 К соответственно, чтобы получить значения плотности и давления, близкие к параметрам по модели PREM [3]. Как видно из рис. 9, эти значения температур на границе внешнего ядра с мантией лежат выше представленных кривых плавления железа, т.е. отвечают перегреву  $\sim 700 - 800$  К. Температуры на границе внутреннего ядра, как указывалось выше, по-видимому, ближе к данным по кривой плавления.

В расчетах принималось, что механизм вязкости железа во внешнем ядре остается таким же, как и в исследованной области сравнительно невысоких давлений.

В таблице 3 представлены значения давления, плотности, коэффициента диффузии и сдвиговой вязкости жидкого железа, рассчитанные методами молекулярной

**Таблица 3.** Значения давления, температуры, плотности, коэффициента диффузии и сдвиговой вязкости жидкого железа, отвечающие состояниям на границах внешнего ядра Земли

$P$ , ГПа	$T$ , К	$\rho$ , г см $^{-3}$	$D$ , $10^{-9}$ м $^2$ с $^{-1}$	$\eta$ , $10^{-2}$ Па с	Литература
135	4300	10,70	5		[11]
135	4300	10,70	4	1,2	[12]
132	4300	10,70	5,2	0,85	[15]
132	4300	10,70	5,8		[20]
360	6000	13,30	5	1,5	[15]
330	6000	13,30	5	1,3	[12]
330	6000	13,30	4–5	2,6–3	[11]
330	5400	12,80		1,3	[17]
358	6000	13,60	3,2		[20]

**Таблица 4.** Значения сдвиговой вязкости ( $10^{-2}$  Па с) жидкого железа, отвечающие давлениям на границе внешнего ядра Земли

Автор, год	$P = 130$ ГПа	$P = 330$ ГПа
Gans, 1972 [78]	0,37	1,85
Poirier, 1988 [33]	0,3	0,6
Svendsen et al., 1989 [79]	0,9	1,4
Stixrude et al., 1998 [80]		0,5

динамики в указанных работах. Значения вязкости на границах ядра оказались равными  $(0,9 - 1,2) \times 10^{-2}$  и  $(1,3 - 3,3) \times 10^{-2}$  Па с и хорошо согласуются с более ранними расчетными данными [78–80] и скейлинговыми оценками [33] для жидкого железа (табл. 4). Данные для железа в [15] получены по более совершенной методике расчета и отличаются от более ранних результатов тех же авторов [81], дававших завышенные значения вязкости железа  $\sim 90 \times 10^{-2}$  Па с в условиях внешнего ядра, что на порядок превосходило вязкость простых жидких металлов.

Расчетные оценки вязкости для расплава железа с 12 % серы на границе внутреннего ядра ( $T = 6000$  К,  $\rho = 12,33$  г см $^{-3}$ ) были выполнены в [14]. Полученное значение  $\eta = 1,3 \times 10^{-2}$  Па с оказалось достаточно близким к данным [11, 12].

В работах [16, 19] методами молекулярной динамики, аналогичными применявшимся в [16–18], по-видимому, впервые проведены независимые расчеты объемной и сдвиговой вязкости. Расчетные значения плотности жидких железа и сплава железа с 10 % никеля на границах внешнего ядра, как и в приведенных выше данных, хорошо согласуются между собой и с данными [3]. Значения вязкости приведены в табл. 5. Оказалось, что объемная вязкость сплава примерно соответствует вязкости железа. Поэтому присутствие никеля во внешнем ядре может только немного уменьшить объемную вяз-

**Таблица 5.** Значения давления, температуры, плотности, коэффициента диффузии, сдвиговой и объемной вязкости жидких железа и сплава Fe $_{90}$ Ni $_{10}$ , отвечающие состояниям на границах внешнего ядра Земли

M	$P$ , ГПа	$T$ , К	$\rho$ , г см $^{-3}$	$D$ , $10^{-9}$ м $^2$ с $^{-1}$	$\eta_s$ , $10^{-2}$ Па с	$\eta_v$ , $10^{-2}$ Па с	Литература
Fe	135	3970	10,37	3,2	1,2	0,32	[16]
	330	5950	12,51	1,87	3,3	0,32	[16]
Fe $_{90}$ Ni $_{10}$	133	3961	10,37			0,1	[19]
	330	5975	12,54			0,34	[19]

кость расплава. Согласно расчетам во всем диапазоне давлений и температур для железа и сплава выполняется соотношение  $\eta_v = 0,12\eta_s$ . Сдвиговая вязкость, как и ранее в этих условиях, составляла  $\sim 10^{-2}$  Па с.

Следует также отметить близость других параметров железа и его сплава с никелем. Различие изотермической сжимаемости железа и сплава по экспериментальным данным [4] в области давлений до 300 ГПа при нормальной температуре составило менее 1,5 %. Кривая плавления для сплава железа с никелем в области давлений выше 60 ГПа, по-видимому, также близка к кривой плавления железа [82].

Значения вязкости на границах внешнего ядра, полученные из приближенных расчетных моделей, рассмотренных выше, представлены в табл. 2.

Оценки, проведенные по модели свободного объема [37] для давления 130 ГПа и температуры 4300 К в [21], соответствовали  $D = 2,5 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  и  $\eta = 1,1 \times 10^{-2} \text{ Па с}$ . Эти значения достаточно близки к расчетным, полученным в [15] методами молекулярной динамики —  $5,2 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$  и  $0,85 \times 10^{-2} \text{ Па с}$ . Однако применительно к границе внутреннего ядра ( $P = 330 \text{ ГПа}$ ,  $T = 6000 \text{ К}$ ) они оказались завышенными. Существенно большее расхождение (на 10–20 порядков), в частности с данными [15], дали оценки коэффициента диффузии, сделанные по соотношению Аррениуса в [21]. Аналогичная экстраполяция вязкости, определенной по модели Аррениуса в работах [10, 22–28], также дает завышенные и малодостоверные результаты.

Принимая для модифицированной модели Аррениуса зависимость  $V_{\text{act}}$  от давления вдоль кривой плавления в виде  $V_{\text{act}} \sim 1/\rho$ , в [1] получили оценки вязкости на границах внешнего ядра Земли от  $\eta \approx 10^4$  до  $10^{10} - 10^{13} \text{ Па с}$  (см. табл. 2). Соответствующие им значения коэффициента диффузии по оценкам [21] составляют  $1,2 \times 10^{-8}$  и  $9,2 \times 10^{-15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Последние остаются существенно более низкими, чем полученные по модели свободного объема.

Причина быстрого нарастания вязкости расплавов металлов вдоль их кривых плавления, по мнению авторов [1], заключается в более сильной зависимости давления от плотности по сравнению с зависимостью температуры плавления от плотности. При этом в [1] для кривой плавления принималось

$$P \propto \rho^{4-5}. \quad (12)$$

На самом деле такая зависимость, обычно представляемая в виде

$$P = K_{S0} \left[ 1 + \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{K'} \right], \quad (13)$$

где  $K_{S0}$  — начальное значение модуля  $K_S = \rho(dP/d\rho)_S$  при  $\rho = \rho_0$ ,  $K' = dK/dP$ , соответствует изотерме 300 К. Данные измерений для железа, выполненных в [4], отвечают  $K' = 4,81$  [83].

Изменение плотности вдоль кривой плавления может быть рассчитано по полуэмпирическому уравнению состояния Ми–Грюнайзена с разделением холодных (упругих) и тепловых составляющих давления и энергии

$$P = P_x + P_T, \quad E = E_x + E_T. \quad (14)$$

Для описания холодных составляющих уравнения состояния железа в [60] использовалось соотношение (13), а для тепловых

$$P_T = \gamma \rho E_T, \quad E_T = C_V(T - T_0), \quad (15)$$

в котором  $\gamma$  — коэффициент Грюнайзена,  $T_0 = 300 \text{ К}$ ,  $C_V$  — теплоемкость. В приближении  $\gamma \rho = \text{const}$  с помощью соотношения Линдемана

$$\frac{d \ln T_m}{d \ln \rho} = 2 \left( \frac{\gamma - 1}{3} \right) \quad (16)$$

температура плавления может быть связана с плотностью соотношением [84]

$$\frac{T_m}{T_{m0}} = \left( \frac{\rho}{\rho_{m0}} \right)^{2/3} \exp \left[ 2\gamma_{m0} \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_{m0}} \right) \right], \quad (17)$$

в котором  $T_{m0}$ ,  $\rho_{m0}$ ,  $\gamma_{m0}$  — начальные значения параметров.

Выбором значений  $\gamma \rho$  в [60] достигнуто описание кривых плавления в области  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз железа. Более пологая кривая плавления  $\gamma$ -фазы отвечала значению  $\gamma \rho = 9,5 \text{ г см}^{-3}$ , а более крутая —  $\gamma \rho = 13,5 \text{ г см}^{-3}$ . Ударно-волновым данным по кривой плавления в области  $P > 200 \text{ ГПа}$  соответствует еще большее значение  $\gamma \rho$ . В этом случае зависимость  $T_m(P_m)$  должна приближаться к линейной. Следует отметить, что в первоначальных измерениях Белера кривой плавления в области  $100 < P < 200 \text{ ГПа}$  была зарегистрирована кривая плавления железа с постоянным наклоном  $dT_m/dP_m = 9,5 \text{ К ГПа}^{-1}$  [53].

В рамках активационной модели Аррениуса

$$\eta = \eta_0 \exp \left( \frac{E_{\text{act}0}}{RT_m} \right) \exp \left( \frac{V_{\text{act}} P_m}{RT_m} \right) \quad (18)$$

линейное или еще большее (что нереально) нарастание температуры на кривой плавления, т.е. когда  $d^2 T_m / d^2 P_m \geq 0$ , должно приводить к уменьшению вязкости с ростом давления, в противоположном случае, которому отвечают данные для железа, вязкость вдоль кривой плавления должна возрастать.

Действительно, по уравнению состояния [60] вязкость в области  $\gamma$ -фазы увеличивается с повышением давления до значения 0,4 Па с и далее также возрастает. Можно ожидать, что изменение плотности на кривой плавления в тройной точке  $\gamma - \beta - 1$  так же, как и в тройной точке  $\delta - \gamma - 1$ , приведет к некоторому уменьшению роста вязкости. Однако применимость модели Аррениуса в области более высоких давлений отвергается указанными выше расчетно-теоретическими данными.

Таким образом, вязкость железа в состояниях, характерных для внешнего ядра Земли, более обоснована в рассмотренных расчетных работах, чем в экстраполяционных оценках, следующих из результатов экспериментов при сравнительно невысоких давлениях. Расчетные значения вязкости жидкого железа составляют  $\sim (1-1,5) \times 10^{-2} \text{ Па с}$ , что отвечает незначительному росту вязкости на кривой плавления. Добавки к железу никеля и серы не приводят к увеличению вязкости. Обоснование небольшой вязкости жидкого внешнего ядра важно для понимания циркуляций и конвективного теплообмена в нем. Объяснение проявления большой вязкости связано с возможностью существования частично расплавленных систем, а также суспензий внутри и на границах ядра Земли.

## 6. Измерения вязкости при ударном сжатии

Сжатие вещества с помощью ударных волн позволяет достигнуть давлений в десятки и сотни гигапаскалей, недоступных для статических методов [85]. Параметры сжатого материала, в частности его вязкость, определяются сопровождающими ударное сжатие процессами — высокоскоростной деформацией вещества на фронте ударной волны, его неадиабатическим нагревом и движением вещества за фронтом волны. При этом вязкость вещества влияет как на ширину фронта ударной волны, так и на протекание диссипативных процессов при распространении ударной волны. Таким образом, зависимость вязкости от интенсивности ударной волны неоднозначна.

Ссылка в [1] на результаты ударно-волновых экспериментов по измерению вязкости алюминия, железа, свинца, ртути и воды в мегабарном диапазоне давлений [86–90] как "указывающие на возрастание вязкости на несколько порядков" привела к необходимости более детального их рассмотрения.

Физическая картина высокоскоростной ударно-волновой деформации первоначально твердого вещества имеет довольно сложный характер, обусловленный реологическими свойствами материалов при ударном сжатии [91]. Проявление вязкости при течении вещества, отвечающее противодействию, вызванному градиентом скорости, аналогично диффузионным процессам, связанным с перемещением частиц и выравниванием состава при наличии градиента концентрации. Значение вязкости определяется не только термодинамическими параметрами, но и типом течения, а также скоростью деформирования. В зависимости от характера деформации различают сдвиговую и объемную вязкость. Объемная вязкость проявляется при сравнительно медленных релаксационных процессах, в частности, связанных с затуханием волн. Ньютоновская сдвиговая вязкость не зависит от скорости деформации.

Вязкость определяется также масштабами происходящих процессов. Низкие значения вязкости соответствуют процессам, связанным с генерацией и релаксацией дислокаций. Высокоскоростная деформация, протекающая на макроскопическом уровне, обусловлена повышением вязкости [92].

В условиях интенсивного ударного нагружения твердых тел, когда давление значительно превосходит сдвиговую прочность вещества, применимо гидродинамическое приближение, в котором не учитываются прочность и вязкость материалов. Термодинамические параметры — давление, температура и сжатие  $\sigma = \rho/\rho_0$  ( $\rho$ ,  $\rho_0$  — плотности сжатого и исходного вещества) — определяются из законов сохранения массы, импульса и энергии, а также из уравнения состояния вещества по кинематическим параметрам ударной волны: скорости  $D$  ударной волны и массовой скорости вещества  $U$  за фронтом ударной волны [85]:

$$P = \rho_0 U D; \quad \sigma = \frac{D}{D - U}. \quad (19)$$

Как показали экспериментальные исследования [93], еще до плавления материала в результате ударного сжатия напряженное состояние за фронтом ударной волны становится близким к изотропному. Однако прочностные свойства материалов влияют на процесс

ударного сжатия, отличающийся от поведения идеальной жидкости.

Метод исследования вязкости вещества за фронтом ударной волны был предложен А.Д. Сахаровым в 1957 г. [94]. Метод основан на определении временной эволюции гармонических возмущений, создаваемых на фронте распространяющейся по исследуемому веществу ударной волны, с последующим сопоставлением результатов экспериментов с теоретическим расчетом [86]. Экспериментальные исследования были выполнены во ВНИИЭФ (г. Саров) Минеевым, Олейником и др. [86–89], расчетная обработка проводилась совместно с Зайделем, который рассмотрел влияние вязкости на развитие возмущений в плоской ударной волне [95].

Позже Миллер и Аренс [96] более детально проанализировали метод определения сдвиговой вязкости, предложенный в [86]. Они рассмотрели влияние граничных условий и приближений, принятых в [95], на методику обработки экспериментальных данных по развитию возмущений за фронтом ударной волны для определения вязкости в работах [86–89]. Решение задачи о распространении возмущений в [96] так же, как и в [95], проведено в приближении ньютоновской жидкости с постоянной вязкостью, не зависящей от скорости нагружения. Сравнение оценок вязкости для воды [88, 90] на основании двух подходов [95, 96] показало незначительное различие в результатах, что подтвердило обоснованность полученных в [86–89] данных.

В проведенных экспериментах плоская ударная волна создавалась зарядом взрывчатого вещества. Гармонические возмущения задавались при выходе ударной волны на поверхность образца из исследуемого материала. Для этого на скошенной поверхности образца в виде клина были созданы выточки в виде параллельных полостей синусоидального профиля. Расстояние между полостями определяло длину волны возмущений на фронте ударной волны. При дальнейшем распространении ударной волны по клину волна, несущая возмущения, входила в зазор между свободной поверхностью образца и пластиной из прозрачного вещества (плексигласа). Измерения формы фронта ударной волны после ее распространения по образцу проводились по свечению в зазоре. Свечение регистрировалось сверхскоростным фотохронографом. С помощью системы щелей на пластине определялся профиль волны в разные моменты времени, отвечающие длине распространения ударной волны по клину.

Повышение давления в ударной волне достигалось за счет использования взрывных лабораторных устройств со сферической ударной волной [97], используемых во ВНИИЭФ для исследования ударного сжатия веществ. Постановка опытов была аналогичной опытам с плоской ударной волной.

И в том и другом случае искусственно задаваемые возмущения, характеризующиеся периодичностью в направлении вдоль поверхности фронта ударной волны, приводили вещество за фронтом в колебательное движение. Параметры возмущения выбирались таким образом, чтобы удовлетворить расчетному приближению [95], отвечающему пластическому течению без учета прочности и влияния малой вязкости на развитие возмущений

$$\frac{P a_0}{\lambda} > \sigma_p, \quad \frac{2\pi a_0}{\lambda} \ll 1, \quad (20)$$

где  $a_0$  — начальная амплитуда возмущений,  $\lambda$  — длина волны возмущений,  $P$  — давление в ударной волне,  $\sigma_p$  — динамический предел прочности. Постоянство течения за фронтом ударной волны, необходимое для соответствия расчета и эксперимента, обеспечивалось применением достаточно больших по размерам зарядов взрывчатого вещества и образцов.

В проведенных экспериментах изучалось распространение ударных волн с разными длинами волн возмущений на фронте  $\lambda$ . При этом осуществлялось полное геометрическое моделирование процесса, включая выполнение соотношения  $2\pi a_0/\lambda = \text{const}$ .

Экспериментальные данные по зависимости амплитуды возмущений на фронте ударной волны от приведенного пути распространения ударной волны  $x = s/\lambda$  ( $s$  — путь, пройденный волной) получены для длин волн  $\lambda = 1, 2$  и  $3,3$  см и начальных амплитуд  $2\pi a_0/\lambda = 0,23 - 1,74$ . Качественно экспериментальные кривые имели тот же характер, что и в расчете [95]: амплитуда возмущений затухает, меняя при этом несколько раз свой знак. В то же время было обнаружено, что кривые затухания амплитуды возмущений  $a(t)/a_0$  для разных значений длин волн  $\lambda$  и значений параметра  $2\pi a/\lambda$  в координатах  $x$  смещены по фазе. Расчетный анализ показал, что этот эффект является определяющим для величины сдвиговой вязкости, которая была рассчитана по смещению точки пересечения зависимости  $a/a_0$  с осью абсцисс для разных длин волн  $\Delta x = x_{02} - x_{01}$ :

$$\eta = \frac{\rho D \Delta x}{k(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)}, \quad (21)$$

где  $\rho$  — плотность за невозмущенным фронтом ударной волны,  $D$  — его волновая скорость. Параметр  $k$  находился из регрессионного анализа данных  $x_{0i} = f(1/\lambda_i, a_{0i}/\lambda_i)$  [86].

Наиболее детально были проведены измерения по ударному сжатию алюминия и свинца [86, 87]. Диапазон давлений изменялся от 31 до 250 ГПа и охватывал области твердого и жидкого состояния на адиабате ударного сжатия. Для выявления влияния ударного разогрева была также измерена вязкость на пористых образцах из алюминия с уменьшенной в  $m$  раз начальной плотностью [87]. Ударное сжатие пористых образцов позволило получить при примерно одинаковых давлениях существенно более высокие температуры ударного сжатия по сравнению с ударным сжатием сплошных образцов [98].

На рисунке 10 представлена фазовая диаграмма алюминия, ударные адиабаты для сплошного ( $m = 1$ ) и пористых ( $m = 1,23; 1,43$  и  $4$ ) образцов и результаты измерения вязкости.

Кривая плавления алюминия измерена в статических условиях в алмазных наковальнях до давлений 80 ГПа в работе [99]. При высоких давлениях она хорошо согласуется с данными теоретических расчетов [100], а также с данными по плавлению при ударном сжатии, полученными по измерениям скорости звука за фронтом ударной волны [101]. Более поздние расчеты кривой плавления из первых принципов [102] также дали результаты, близкие к данным [99]. Начальная область кривой плавления алюминия до давлений 15 ГПа подтверждена измерениями [103].

Оценки температур на адиабатах ударного сжатия сплошных и пористых образцов проводились по урав-

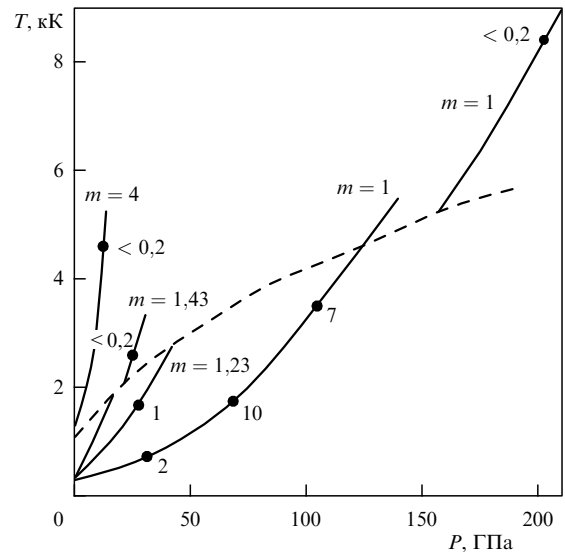


Рис. 10. Кривая плавления (штриховая) и ударные адиабаты алюминия (сплошные кривые) для разной начальной пористости  $m$  [99]. Числа возле экспериментальных точек указывают измеренную вязкость (в кПа с) [86, 87].

нению состояния типа Ми–Грюнайзена, разработанному для металлов в [104], с разделением вклада в давление и энергию решетки и электронов, учитывающему изменение теплоемкости и коэффициента Грюнайзена. Ударные адиабаты в области жидкой фазы взяты по данным [105]. Преломление адиабат на кривой плавления соответствует учету плавления при ударном сжатии.

Результаты измерения вязкости алюминия [86, 87] (в кПа с) представлены на рис. 10 числами возле точек, соответствующих параметрам ударной волны в проведенных экспериментах.

Существенное уменьшение вязкости при ударном сжатии зарегистрировано после плавления вещества. В большинстве измерений, выполненных в этой области, в пределах точности эксперимента развитие возмущений на фронте ударной волны не зависело от длины волны возмущений, что указывало на резкое уменьшение вязкости [87]. Так как предельные возможности регистрации развития возмущений составляли  $\Delta x < 0,02 - 0,03$ , то значения вязкости, определенные в [86, 87] для алюминия при  $P = 202$  ГПа, составили  $\eta < 2$  кПа с, а в отдельных экспериментах для пористого алюминия с  $m = 1,43$  были получены  $\eta < 0,2$  кПа с.

На рисунке 11 показаны кривая плавления и расчетная ударная адиабата свинца ( $m = 1$ ) в области твердой и жидкой фаз по данным [106]. Кривая плавления была определена с помощью оптических измерений по разгрузке ударно сжатого свинца в прозрачную преграду и, как и для алюминия, соответствует данным статических измерений [107]. На графике приведены данные, полученные по вязкости свинца при ударном сжатии, лежащие в области твердой фазы [86, 87]. В измерениях вязкости при давлениях  $P = 124$  и  $250$  ГПа, отвечающих оценкам температуры примерно 7000 и 20000 К, т.е. выше кривой плавления, также получены близкие зависимости развития возмущений для разных длин волн, соответствующие с учетом погрешности измерений значениям вязкости  $\eta < 30$  и  $13$  кПа с соответственно.

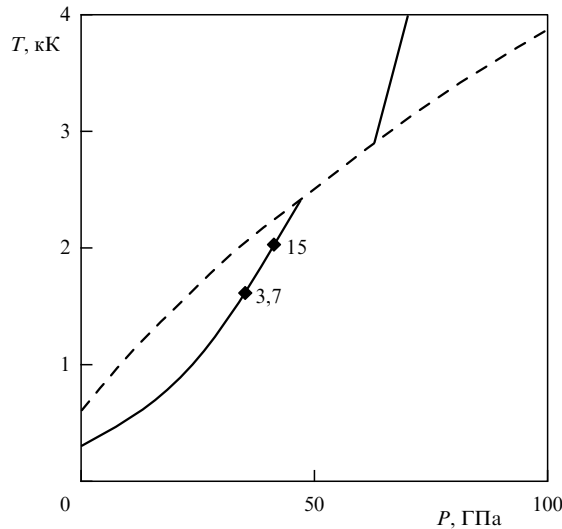


Рис. 11. Кривая плавления (штриховая) и ударные адиабаты свинца (сплошные кривые) для  $m = 1$  [106]. Числа возле экспериментальных точек — измеренная вязкость (в кПа с) [87].

Данные по вязкости алюминия в области твердой фазы описаны в [87] на основе активационной модели [35, 36]. Для этого использовалась зависимость для вязкости в виде

$$\eta(\delta, T) = \eta_0 \sigma \exp \frac{E_{\text{act}}(\sigma)}{RT}. \quad (22)$$

Такое представление температурной зависимости вязкости использовалось для описания экспериментальных данных для жидких металлов и расплавов при нормальном давлении наряду с другими зависимостями, в частности с зависимостью, предложенной в [108]. Однако, как указывалось выше, соотношение (22) существенно не отличалось от классического соотношения (5), принятого на основе структурной близости жидкого и твердого тела в вакансионной модели теплового движения атомов.

Из качественных соображений в [87] была выбрана зависимость

$$E_{\text{act}}(\sigma) = a + b\sigma^m. \quad (23)$$

Однако проведенные расчеты не позволили найти физически приемлемые значения постоянных  $a$  и  $b$ .

С помощью соотношения (22) в [109] описаны также данные по вязкости алюминия и свинца [86, 87] на ударной адиабате сплошного вещества ( $m = 1$ ) в области твердого и жидкого состояний. Обращая зависимость (22) в виде

$$E_{\text{act}}(\sigma) = T \left( \frac{\ln \eta}{\sigma} - \ln \eta_0 \right), \quad (24)$$

значения  $E_{\text{act}}(\sigma)$  находили из экспериментальных данных. Принималось, что зависимость  $E_{\text{act}}(\sigma)$  должна быть монотонно возрастающей функцией, отвечающей совокупности данных в пределах экспериментальной погрешности. Расчетные оценки показали, что в этом случае зависимость  $E_{\text{act}}(\sigma)$  имеет вид ступеньки, которая может быть представлена в форме

$$E_{\text{act}}(\sigma) = a + b \operatorname{th}[c(\sigma - d)]. \quad (25)$$

Численные значения параметров зависимости (25) определялись из условия минимальных отклонений найденных значений  $E_{\text{act}}(\sigma)$  методом наименьших квадратов. Начальные значения вязкости при  $P = 0,1$  МПа взяты из [110]. К ним близки также данные по вязкости алюминия и свинца, полученные в области давлений 0,1 – 5 ГПа в [111–113]. Расчетные данные [109], пересчитанные в зависимости от давления вместе с данными по вязкости на адиабатах ударного сжатия сплошных алюминия и свинца приведены на рис. 12.

Расчетным зависимостям  $\eta(P)$  на рис. 12 соответствуют значения энергии активации 2,1 и 56 кДж моль<sup>-1</sup> для алюминия и 4,2 и 60 кДж моль<sup>-1</sup> для свинца на начальной нарастающей и последующей спадающей ветвях соответственно. Такое значительное изменение энергии активации при ударном сжатии связано с тем, что в начальной области рост давления, отвечающий, в основном, холодному сжатию, сопровождается слабым ростом температуры.

С повышением давления вклад теплового давления увеличивается. В области жидкого состояния увеличение внутренней энергии и температуры с ростом давления существенно опережает энергию холодного сжатия вещества [104]. Так, при  $P = 200$  ГПа доля тепловой энергии для алюминия и свинца в энергии ударного сжатия составляет около 60 и 35 % соответственно. Для ударно сжатого железа доля тепловой энергии при том же давлении по оценкам, выполненным по уравнению состояния [60], составила 54 %. Таким образом, в области жидкого состояния металлов при ударном сжатии с ростом давления должно происходить уменьшение вязкости, связанное с повышением температуры.

Единичные измерения вязкости методом развития возмущений на фронте ударной волны в железе при  $P = 39$  ГПа в [86] дали значения, близкие к вязкости алюминия в этой области давлений. Хотя при более высоких давлениях в железе измерения не проводились, можно ожидать, что зависимость его вязкости при

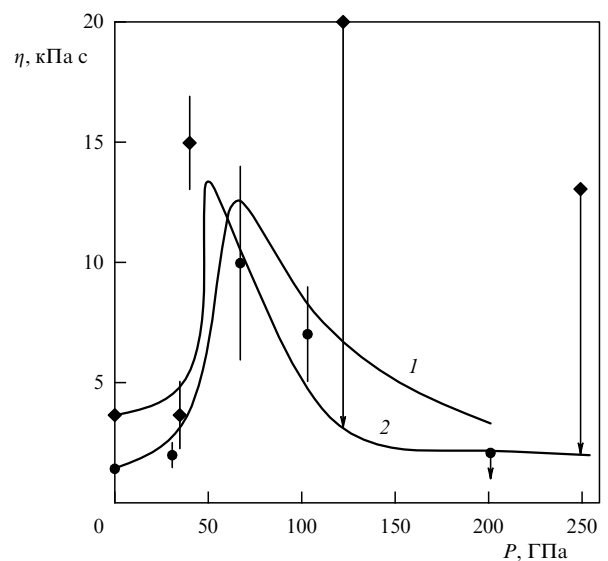


Рис. 12. Зависимости вязкости алюминия и свинца на ударных адиабатах ( $m = 1$ ): ● — данные для алюминия, ◆ — данные для свинца; 1, 2 — расчетные зависимости по данным [109] соответственно для алюминия и свинца.

ударном сжатии аналогична зависимостям, полученным для алюминия и свинца.

Следует отметить, что метод измерения вязкости по развитию гармонических возмущений на фронте ударной волны отвечает проявлению вязкости в области течения за фронтом, в которой уже произошла релаксация подвижных дислокаций и концентрация их по оценкам [114] составляет  $10^7-10^8 \text{ см}^{-2}$ , в то время как на фронте ударной волны их образуется более  $10^9 \text{ см}^{-2}$ . Деформация и скорость деформации за фронтом соответствуют

$$\varepsilon = \frac{2\pi a_0}{\lambda}, \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{4\pi^2 a_0 D}{\lambda^2}. \quad (26)$$

Скорость деформации для измерений вязкости в алюминии при  $P = 31 \text{ ГПа}$ , выполненных в [87], составляла  $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ , а в [86] изменялась от  $4 \times 10^5$  до  $8 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ . Как видно из рис. 12, значения вязкости в этой области давлений до  $\sim 30 \text{ ГПа}$ , где ударный разогрев невелик, оставались примерно постоянными и не зависели от скорости деформации, т.е. вязкость являлась ньютоновской. Значения вязкости в этой области давлений для алюминия и свинца оказались близкими. С увеличением давления на ударной адиабате при  $P = 50-100 \text{ ГПа}$  вязкость возрастала до  $\eta \sim 10-15 \text{ кПа с}$ .

В условиях динамического нагружения с меньшими скоростями деформации  $d\varepsilon/dt = 6 \times 10^2 - 6 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$  примерно одинаковые значения  $\eta = (3-4) \times 10^4 \text{ Па с}$  были определены для алюминия и сталей разных марок в [115, 116]. В области  $d\varepsilon/dt > 10^4 \text{ с}^{-1}$  вязкости алюминия и стали также были близки и слабо зависели от скорости деформации [113]. Начальное увеличение и последующее уменьшение вязкости алюминия с ростом давления наблюдалось также в [117] при скоростях деформации  $d\varepsilon/dt > 10^5 \text{ с}^{-1}$ .

Значения вязкости, полученные по измерениям ширины фронта ударной волны при давлениях ударного сжатия 41 и 139 ГПа в алюминии и стали [114], соответствующие скорости деформации  $7 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ , составили  $10^2$  и  $4 \times 10^2 \text{ Па с}$ .

Как было отмечено в [109], уменьшение вязкости в области перехода к плавлению на ударной адиабате аналогично изменению предела текучести [118-120] и откольной прочности [121].

Таким образом, изменение вязкости при ударном сжатии связано с конкуренцией процессов сжатия и нагрева вещества и определяется переходом из твердого состояния в жидкое.

## 7. Заключение

Результаты измерений вязкости вблизи кривой плавления железа при давлениях до 10-20 ГПа отвечают значениям  $\sim (0,5-1,5) \times 10^{-2} \text{ Па с}$  и примерно совпадают с данными измерений для расплава железа с серой, соответствующего возможному составу внешнего ядра Земли.

Расчетные значения молекулярной сдвиговой вязкости в области давлений  $\sim 5 \text{ ГПа}$  согласуются с результатами измерений.

Расчетные значения сдвиговой вязкости железа на границах внешнего ядра Земли при давлении 130 и 330 ГПа составляют  $\sim (1-1,5) \times 10^{-2} \text{ Па с}$ . Так как и те и другие данные отвечают состояниям вблизи кривой

плавления, то это противоречит предположению о значительном повышении вязкости с ростом давления и гипотезе о стеклообразном состоянии внутреннего ядра Земли.

Согласно результатам измерения вязкости металлов в условиях ударного сжатия наблюдается значительное уменьшение вязкости после плавления на ударной адиабате.

Различия оценок изменения вязкости вдоль кривой плавления железа в области давлений, характерных для внешнего ядра Земли, указывают на существующую проблему экстраполяции экспериментальных данных по имеющимся модельным представлениям, в том числе по активационной модели Аррениуса.

Сложный немонотонный и неоднозначный характер кривой плавления железа, выявленный в статических и динамических измерениях, затрудняет экстраполяцию вязкости в область высоких давлений, характерных для ядра Земли.

## Список литературы

1. Бражкин В В, Ляпин А Г *УФН* **170** 535 (2000)
2. Гутенберг Б *Физика земных недр* (М.: ИЛ, 1963)
3. Dziewonski A M, Anderson D L *Phys. Earth Planet. Inter.* **25** 297 (1981)
4. Mao H K et al. *J. Geophys. Res.* **95** 21737 (1990)
5. Poirier J-P *Phys. Earth Planet. Inter.* **85** 319 (1994)
6. Boehler R *Rev. Geophys.* **38** (2) 221 (2000)
7. Джекобс Дж *Земное ядро* (М.: Мир, 1979)
8. Бражкин В В *Письма в ЖЭТФ* **68** 469 (1998)
9. Bridgman P W *Collected Experimental Papers* Vol. IV (Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press, 1964) p. 2155
10. LeBlanc G E, Secco R A *Geophys. Res. Lett.* **23** 213 (1996)
11. Vočadlo L et al. *Faraday Discuss.* **106** 205 (1997)
12. De Wijs G A et al. *Nature* **392** 805 (1998)
13. Alfè D, Gillan M J *Phys. Rev. B* **58** 8248 (1998)
14. Alfè D, Gillan M *Phys. Rev. Lett.* **81** 5161 (1998)
15. Alfè D, Kresse G, Gillan M J *Phys. Rev. B* **61** 132 (2000)
16. Zhang Y, Guo G, Nie G *Phys. Chem. Minerals* **27** 164 (2000)
17. Laio A et al. *Science* **287** 1027 (2000)
18. Vočadlo L et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **120** 145 (2000)
19. Zhang J-G, Guo G-J *Phys. Earth Planet. Inter.* **122** 289 (2000)
20. Belonoshko A B, Ahuja R, Johansson B *Phys. Rev. Lett.* **84** 3638 (2000)
21. Dobson D P *Phys. Earth Planet. Inter.* **130** 271 (2002)
22. Dobson D P *Phys. Earth Planet. Inter.* **120** 137 (2000)
23. Rutter M D et al. *Phys. Rev. B* **66** 060102(R) (2002)
24. Urakawa S et al. *Am. Mineral.* **86** 578 (2001)
25. Terasaki H et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **190** 93 (2001)
26. Rutter M D et al. *Geophys. Res. Lett.* **29** (8) 58-1 (2002)
27. Dobson D P et al. *Am. Mineral.* **85** 1838 (2000)
28. Terasaki H et al. *Geophys. Res. Lett.* **29** (8) 68-1 (2002)
29. Dingwell D B *Rev. Mineral.* **37** 397 (1999)
30. Бражкин В В, Попова С В *Расплавы* (4) 97 (1989)
31. Бражкин В В, Волошин Р Н, Попова С В *Расплавы* (1) 10 (1990)
32. Mungall J E *Geochim. Cosmochim. Acta* **66** (1) 125 (2002)
33. Poirier J P *Geophys. J.* **92** 99 (1988)
34. Urakawa S et al. *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** 286 (1998)
35. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945)
36. Глестон С, Лейдлер К, Эйринг Г *Теория абсолютных скоростей реакций* (М.: ИЛ, 1948)
37. Cohen M N, Turnbull D J. *Chem. Phys.* **31** 1164 (1959)
38. Swalin R A *Acta Metall.* **7** 736 (1959)
39. Nahtrieb N *Adv. Phys.* **16** 309 (1967)
40. Арсентьев П П, Коледов Л А *Металлические расплавы и их свойства* (М.: Металлургия, 1976)
41. Френкель Я И *Введение в теорию металлов* 3-е изд. (М.: Физматгиз, 1958)
42. Boehler R *Earth Planet. Sci. Lett.* **111** 217 (1992)
43. Boehler R *Phys. Earth Planet. Inter.* **96** 181 (1996)

44. Anderson O L *J. Geophys. Res.* **95** (B13) 21697 (1990)
45. Andrault D et al. *Am. Mineral.* **85** 364 (2000)
46. Sanloup C F et al. *Europhys. Lett.* **52** 151 (2000)
47. Lucas L D *CR Acad. Sci.* **259** 3760 (1964)
48. Yang L, Simnad M T, Derge G J. *Met. Soc. Am.* **206** 1577 (1956)
49. Anderson O L, Isaak D G *Phys. Earth Planet. Inter.* **131** 19 (2002)
50. Кусков О Л, Хитаров Н И *Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли* (М.: Наука, 1982)
51. Sherman D M *Earth Planet. Sci. Lett.* **153** 149 (1997)
52. Anderson W W, Ahrens T J *J. Geophys. Res.* **101** (B3) 5627 (1996)
53. Boehler R *Nature* **363** 534 (1993)
54. Saxena S K, Shen G, Lazor P *Science* **260** 1312 (1993)
55. Saxena S K et al. *Science* **269** 1703 (1995)
56. Yoo C S et al. *Science* **270** 1473 (1995)
57. Andrault D et al. *Science* **278** 831 (1997)
58. Shen G et al. *Geophys. Res. Lett.* **25** (3) 373 (1998)
59. Ahrens T J, Holland K G, Chen G Q *Geophys. Res. Lett.* **29** (7) 54 (2002)
60. Фунтиков А И *ТБТ* **41** 954 (2003)
61. Errandonea D et al. *Phys. Rev. B* **63** 132104 (2001)
62. Brown J M, McQueen R G *J. Geophys. Res.* **91** 7485 (1986)
63. Nguyen J H, Holms N C, in *Science and Technology of High Pressure: Proc. of the Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-17), Honolulu, Hawaii, 25-30 July 1999* (Eds M H Manghni; W J Nellis, M F Nicol) (Hyderabad: Univ. Press (India), 2000) p. 156
64. Ahrens T J, Hua Tan, Bass J D *High Pressure Res.* **2** 145 (1990)
65. Yoo C S et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 3931 (1993)
66. Фунтиков А И, Осипов Р С, Цыганов В А *ТБТ* **37** 887 (1999)
67. Anderson O L, Isaak D G *Am. Mineral.* **85** 376 (2000)
68. Жарков В Н *Внутреннее строение Земли и планет* 2-е изд. (М.: Наука, 1983)
69. Anderson D L *Nature* **285** 204 (1980)
70. Stevenson D J *J. Geophys. Res.* **88** 2445 (1983)
71. Cormier V F *Phys. Earth Planet. Inter.* **24** 291 (1981)
72. Courtier N et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **117** 3 (2000)
73. Smylie D E, McMillan D G *Phys. Earth Planet. Inter.* **117** 71 (2000)
74. Rieutord M *Phys. Earth Planet. Inter.* **131** 269 (2002)
75. Greff-Lefftz M, Legros H, Dehant V *Phys. Earth Planet. Inter.* **122** 187 (2000)
76. Vočadlo L et al. *Geophys. Res. Lett.* **26** 1231 (1999)
77. Alfè D, Gillan M J, Price G D *Nature* **401** 462 (1999)
78. Gans R F *J. Geophys. Res.* **77** (B2) 360 (1972)
79. Svendsen B et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **55** 154 (1989)
80. Stixrude L, Cohen R E, Hemley R J *Rev. Mineral.* **37** 639 (1998)
81. Alfè D, Gillan M J *Phys. Rev. Lett.* **81** 5161 (1998)
82. Фунтиков А И *Физика Земли* (9) 3 (2001)
83. Фунтиков А И *Физика Земли* (11) 70 (2000)
84. Anderson O L *Geophys. J. R. Astron. Soc.* **84** 561 (1986)
85. Альтшулер Л В *УФН* **85** (2) 197 (1965)
86. Сахаров А Д и др. *ДАН СССР* **159** 1019 (1964)
87. Минеев В Н, Савинов Е В *ЖЭТФ* **52** 629 (1967)
88. Минеев В Н, Зайдель Р М *ЖЭТФ* **54** 1633 (1968)
89. Минеев В Н, Савинов Е В *ЖЭТФ* **68** 1321 (1975)
90. Альтшулер Л В, Канель Г И, Чекин Б С *ЖЭТФ* **72** 663 (1977)
91. Канель Г И, Разоренов С В, Уткин А В, Фортгов В Е *Ударно-волновые явления в конденсированных средах* (М.: Янус-К, 1996)
92. Савенков Г Г, Мещеряков Ю И *ФГВ* **36** (3) 113 (2002)
93. Дремин А Н, Канель Г И *ПМТФ* (2) 146 (1976)
94. Альтшулер Л В и др. *УФН* **169** 323 (1999)
95. Зайдель Р М *ПМТФ* (4) 30 (1967)
96. Miller G H, Ahrens T J *Rev. Mod. Phys.* **63** 919 (1991)
97. Альтшулер Л В и др. *УФН* **166** 575 (1996)
98. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Физматгиз, 1963)
99. Boehler R, Ross M *Earth Planet. Sci. Lett.* **153** 223 (1997)
100. Moriarty J A, Young D A, Ross M *Phys. Rev. B* **30** 578 (1984)
101. Shaner J W, Brown R G, McQueen R G, in *High Pressure in Science and Technology: Proc. of the 9th AIRAPT Intern. High Pressure Conf., New York, USA, July 24-29, 1983* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 22, Eds C Homan, R K MacCrone, E Whalley) (New York: North-Holland, 1984) p. 137
102. Vočadlo L, Alfè D *Phys. Rev. B* **65** 214105 (2002)
103. Asay J R, Hayes D V *J. Appl. Phys.* **46** 4789 (1975)
104. Кормер С Б и др. *ЖЭТФ* **42** 686 (1962)
105. Копышев В П, Медведев А Б *Термодинамическая модель сжимаемого ковола* (Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1995)
106. Mabire C, Hereil P L, in *Shock Compression of Condensed Matter, 2001* (AIP Conf. Proc., Vol. 620, Eds M D Furnish, N N Thadhani, Y Horie) (Melville, NY: AIP, 2002) p. 229
107. Godwal V K et al. *Science* **248** 462 (1990)
108. Andrade E N *Proc. R. Soc. London A* **215** 36 (1952)
109. Огородников В А и др. *ПМТФ* (5) 5 (1995)
110. Степанов Г В *Упругопластическое деформирование и разрушение материалов при импульсном нагружении* (Киев: Наукова думка, 1991)
111. Захаренко И Д, Мали В И, в сб. *Горение и взрыв: Материалы 3-го Всесоюз. симп., Ленинград, 5-10 июля 1971 г.* (М.: Наука, 1972) с. 575
112. Дерibas А А *Физика упрочнения и сварки взрывом* (Новосибирск: Наука, 1980)
113. Годунов С К и др. *ФГВ* (1) 135 (1971)
114. Chhabildas L C, Asay J R *J. Appl. Phys.* **50** 2749 (1979)
115. Илюшин А А *Ученые записки МГУ, Механика* **39** 11 (1940)
116. Попов С М *Инженерный сборник* **1** 27 (1941)
117. Степанов Г В, Харченко В В *Пробл. прочности* (8) 59 (1985)
118. Батьков Ю В, Глушак Б Л, Новиков С А *ФГВ* (5) 126 (1989)
119. Батьков Ю В и др. *ПМТФ* (1) 149 (1988)
120. Chhabildas L C, Furnish M D, Reinhart W D, in *Shock Compression of Condensed Matter-1999* (AIP Conf. Proc., Vol. 505, Eds M D Furnish, L C Chhabildas, R S Hixson) (Milville, NY: AIP, 2000) p. 97
121. Огородников В А и др. *ФГВ* (1) 94 (1992)

### Viscosity measurements on metal melts at high pressure and viscosity calculations in relation to the Earth's core

V.N. Mineev, A.I. Funtikov

*Institute for High Energy Densities, Associated Institute for High Temperatures,*

*Russian Academy of Sciences,*

*ul. Izhor'skaya 13/19, 125412 Moscow, Russian Federation*

*Tel. (7-095) 485-9666. Fax (7-095) 485-7990*

*E-mail: mineev@ihed.ras.ru; funtikov@ihed.ras.ru*

Experimental and calculated results on viscosity are reviewed for iron-based melts on the melting curve, the interest in which is due to the division of opinion on whether viscosity increases fairly moderately or significantly at high pressures. This disagreement is of particular importance as far as assessing the viscosity of melts of iron and its compounds at the conditions of the Earth's outer core is concerned. The idea of significantly increasing viscosity is mainly concluded from Brazhkin and Lyapin's [1] universal law concerning viscosity variation along the melting curves of highly compressed metals. In this review the available experimental and calculated results, in particular those obtained in recent years, are analyzed and viscosity data on metals shock-compressed to megabar pressures are examined. It is shown that data on metal melts correspond to viscosity increasing not significantly along the melting curves. The phase diagram of iron, complicated by several phase transitions and the uncertain position of the melting curve, are discussed. Uncertainties due to extrapolating measured viscosities to pressures in the Earth's core are pointed out.

PACS numbers: **62.50**, **+p**, **66.20**, **+d**, **81.30.Bx**, **91.35**. - x

Bibliography — 121 references

*Received 1 October 2003, revised 30 January 2004*