

УДК 539.219.3

© 1992

ДЕФОРМИРОВАНИЕ РЕШЕТКИ ДИФфуЗИОННЫМ ПЕРЕМЕЩЕНИЕМ АТОМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В. В. Мещеряков

Поля деформации, генерируемые диффундирующим в кристалле атомом, создают локализованную область высоких напряжений сдвига. Область окружает атом в плоскости, перпендикулярной его движению, и распространяется с продольной и поперечной скоростями вдоль главных направлений. Напряжения в области могут приводить к сдвиговой неустойчивости межатомных связей. Критерий равенства напряжений упругой постоянной сдвига и условие сохранения излучательного характера диффузии определяют два типа взаимодействий атомов среды, отличающихся силами поперечной связи. В простейшей модели это проявляется в двух значениях отношения поперечной и продольной упругих постоянных, которые соответствуют скачку температурной зависимости этого отношения в точке плавления кристалла и различаются приблизительно на порядок.

Возмущение кристалла одиночным диффузионным перемещением атома не относится к числу широко обсуждаемых тем. Связано это, по-видимому, с отсутствием экспериментальных данных. Однако при высоких температурах диффузия является ярко выраженным эффектом, обуславливая деградацию и плавление материалов.

Сравнимость кинетической и потенциальной энергии атомов кристалла приводит к тому, что энергия самодиффузии оказывается того же порядка, что и энергия межатомных взаимодействий. Выразаться это должно в значительных структурных искажениях решетки диффундирующим атомом [1].

Не касаясь более отдаленной проблемы возмущения квантовых ансамблей кристалла перемещением атома, для начала можно ограничиться исследованием отклика сплошной упругой среды. При не слишком низких температурах перемещение атома в кристалле имеет классический характер и дает основание полагать, что классический отклик среды для основных проявлений диффузии будет доминирующим. К тому же упругая модель, имея хорошо разработанную схему параметризации [2], допускает возможность ее использования на далеких расстояниях от диффундирующего атома, где эффектами дискретности и ангармоничности можно пренебречь.

Основная трудность — это структура силового возмущения. Преодолевается она введением плотности распределения точечной силы [3] как функции радиуса-вектора диффундирующего атома с последующим мультипольным разложением. Решением являются коротковолновые деформации среды, связанные с ее макроскопическими свойствами и массой атома. Анализ полей деформаций указывает на существование области высоких напряжений сдвига, которые при определенных условиях могут приводить к локальному расплавлению решетки. Образование области связано с ограничениями на отношение поперечной и продольной упругих постоянных, которые возникают при описании диффузии как процесса, обусловленного поглощением упругих волн среды. Эти ограничения свидетельствуют

о нетривиальном характере изменения межатомных взаимодействий при плавлении вещества, над которыми еще предстоит работать.

Тем не менее полученные ограничения вводят диффузионную задачу в круг известных вопросов о температурном ходе модулей упругости. Возникли они еще в работах Борна и Уббелоде, но и сегодня по-прежнему их экспериментальная и теоретическая стороны сохраняют значительную долю неопределенности [4, 5].

Не останавливаясь подробно на многочисленных обстоятельствах этой темы, отметим лишь некоторые моменты.

Исследования кристаллов элементов [4-7] дают отношение модулей сдвига $\mu(T_m)/\mu(0) \approx 0.5$, где T_m — температура плавления. Однако переход к жидкому состоянию связан с более резким падением модуля сдвига, осложняющим измерения. Это обстоятельство до сих пор (например, [5, 8]) дает основание использовать для анализа плавления зависимость Сазерленда $\mu(T)/\mu(0) = 1 - (T/T_m)^2$. Она соответствует критерию Борна, предполагающему для жидкого состояния $\mu(T_m) = 0$. Так, в работе [8] обсуждается взаимосвязь этого критерия с дислокационной моделью плавления.

Основанием такого подхода, по-видимому, является стремление исключить недоступную в экспериментальном отношении высокочастотную область нагрузок, где, как нередко отмечалось еще в ранних работах, модуль сдвига может не обращаться в нуль. Но эмпирические исследования показывают, что специфика плавления вещества обусловлена высокочастотным движением атомов [9], и, следовательно, заставляют усомниться в целесообразности связывания плавления с характером внешней нагрузки. Другими словами, исключение высокочастотного поведения упругих модулей должно исключать и возможность адекватного описания плавления.

Более того, макроскопический критерий Борна в отличие от такого же феноменологического правила, как и микроскопический критерий Линдемманна, ограниченный лишь отсутствием универсальности, качественно не справедлив уже в макроскопике. На это указывает существование такого макроскопического свойства, как вязкость классической жидкости, обусловленная сопротивлением сдвига ее слоев относительно друг друга и проявляющаяся именно при статическом тангенциальном нагружении жидкости.

Таким образом, возникает предположение, что ограниченность модуля сдвига должна быть как-то увязана с особенностями движений атомов при переходе кристалла в жидкое состояние. Проблема, однако, в том, с особенностями каких степеней свободы конденсированной среды плавление связано в большей мере. В этой связи диффузионная задача выступает как альтернатива имеющимся подходом, связывая плавление с поступательными степенями свободы и показывая, что вопрос о температурном ходе модуля сдвига может рассматриваться на пути поиска физических механизмов, обуславливающих плавление твердых тел, точнее, механизмов, вынуждающих конденсированную среду к изменениям межатомных взаимодействий, соответствующим процессу плавления.

Некоторые основания к возможности разработки подобных механизмов возникают в предлагаемой задаче о деформировании среды диффузионном перемещением атома.

1. Динамика деформирования упругой среды ускоренным перемещением атома

Перемещение атома по решетке подчиняется классическому закону

$$m d^2 r(t) = f(t), \quad (1)$$

где m — масса атома; $f(t)$ — точечная сила, действующая на атом.

Решетка — протяженный объект, поэтому для определения плотности силы F_{01} , действующей на решетку, умножим (1) на дельта-функцию, зависящую от \mathbf{r} -вектора атома

$$m \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{f}(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t)) = \mathbf{F}_{10}(\mathbf{r}, t),$$

где \mathbf{A} — плотность ускорения атома; \mathbf{F}_{10} — плотность силы, действующей на атом со стороны решетки. В отсутствие запаздывания между введенными плотностями сил

$$\mathbf{F}_{01} = -\mathbf{F}_{10} = -\mathbf{f}(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t)).$$

Полагая, что характерная область движения диффундирующего атома $r(t) \ll r$ — расстояния до точки наблюдения отклика решетки, представим \mathbf{F}_{01} мультипольным разложением

$$F_i(\mathbf{r}, t) = f_i(t) \delta(\mathbf{r}) - P_{in}(t) \partial_n \delta(\mathbf{r}), \quad (2)$$

в котором дипольную составляющую определим силовой диадой следующего вида:

$$\mathbf{P}(t) = [\mathbf{f}_0 + \mathbf{f}(t)] \otimes [\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}(t)]. \quad (3)$$

Постоянные векторы \mathbf{f}_0 и \mathbf{r}_0 в (3) характеризуют начальное статически деформированное состояние решетки и определяют тензор статических силовых диполей \mathbf{P}_0 [2], который описывает поле упругой деформации вакансии произведением $\mathbf{f}_0 \otimes \mathbf{r}_0$.

Тензор $\mathbf{f}(t) \otimes \mathbf{r}(t)$ в (5) определяет силовое дипольное возмущение решетки, обусловленное динамикой атома. Тензоры $\mathbf{f}_0 \otimes \mathbf{r}(t)$ и $\mathbf{f}(t) \otimes \mathbf{r}_0$ также имеют дипольный характер, а определяют они возмущение, обусловленное динамикой переноса по решетке начального упругого поля.

Предполагая, что на больших расстояниях от диффундирующего атома возмущение (2) мало, линейный отклик решетки можно описать в модели сплошной упругой среды

$$\rho_0 \partial_t^2 s_i(\mathbf{r}, t) = H_{ik, mn} \partial_m \partial_n s_k(\mathbf{r}, t) + F_i(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

где ρ_0 — плотность, $H_{ik, mn}$ — тензор Хуанга [2].

Решение уравнений (4) в приближениях для волновой зоны и тензора $H_{ik, mn} = c_{44} \delta_{ik} \delta_{mn} + (c_{11} - c_{44}) \delta_{ikmn}$, где c_{11} и c_{44} — упругие постоянные, определяющие продольную $c_l = (c_{11}/\rho_0)^{1/2}$ и поперечную $c_t = (c_{44}/\rho_0)^{1/2}$ скорости распространения деформаций, получено в работе [10]. Для момента ретардированного времени $t' = t - r_i/c_i$, где $r_i = [(\xi^2 - 1)x_i^2 \delta_{ij} + r^2]^{1/2}$, смещения среды в волновой зоне

$$s_i(\mathbf{r}, t) = \frac{\xi f_i(t')}{4\pi c_{44} r_i} + \frac{\xi \dot{U}_{in}(t') x_n}{4\pi c_{44} c_{11} c_i r_i^2} \quad (5)$$

и определяются динамическим тензором

$$U_{in} = \begin{cases} c_{11} (P - P_0)_{in}, & i = n, \\ c_{44} (P - P_0)_{in}, & i \neq n. \end{cases}$$

Отметим три следующих обстоятельства, связанных с формулой (5).

1) Смещения s_i возникают через время $t_0 = r_i/c_i$ в точке r_i после того, как в момент времени $t = 0$ атом начал движение из начала координат. Для наблюдателя, находящегося в точке r_i , процесс длится от момента времени r_i/c_i до $r_i/c_i + \tau$.

2) Смещения s_i представлены суперпозицией монопольного и дипольного слагаемых. Монопольные деформации складываются из продольной волны, движущейся в сторону, противоположную ускорению атома, и поперечной волны, движущейся, поперек движения атома. Эти главные направления характеризуются скоростями c_l и c_t , что следует из сравнения времен запаздывания соответствующих деформаций

$$\frac{(\xi^2 x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}{c_l} = \frac{(x^2 + y^2/\xi^2 + z^2/\xi^2)^{1/2}}{c_t},$$

которые получаются либо подстановкой $c_l = c_t/\xi$, либо составлением запаздывающего интеграла относительно скорости c_l с помощью масштабного преобразования $\bar{x} = x$, $\bar{y} = y/\xi$, $\bar{z} = z/\xi$.

Дипольная волна также складывается из продольных и поперечных деформаций, но в сумме это дает либо растяжение решетки, либо ее сдвиг. Если начальное состояние решетки было представлено центром растяжения, то ускоренное перемещение атома приводит к его усилению и, напротив, исходный центр сжатия ослабляется.

Образование центра сдвига оказывается не связанным с исходной статической деформацией типа сдвига. Можно показать, что причиной этого является структура плотности силы (2), исключаящая перемещение монополей в пространстве.

Образование центра растяжения или сжатия описывается диагональными компонентами тензора \bar{U} , центра сдвига — недиагональными.

3) Смещения (5) убывают с расстоянием по закону r^{-1} . Это обстоятельство приводит к выводу, что ускоренное перемещение атома может происходить за счет поглощения энергии волн решетки, и позволяет воспользоваться законами сохранения импульса и энергии для определения его динамических параметров.

2. Длины волн поперечных и продольных деформаций

Будем считать, что начальная скорость атома $v(0) = 0$, и найдем часть поглощенной энергии, идущую на увеличение кинетической энергии атома. Она связана с монопольным слагаемым s_i в (5), которое запишем для атома, движущегося вдоль оси x

$$s_x = \frac{\xi f_x \left(t - \frac{(\xi^2 x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}{c_l} \right)}{4\pi c_{44} (\xi^2 x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}. \quad (6)$$

Плотность тока упругих деформаций $j_k = -\sigma_{ki} \dot{s}_i$, где тензор напряжений $\sigma_{ik} = C_{ik, mn} \partial_m s_n$, определяется тензором плотности энергии $C_{ik, mn} = H_{im, kn} + H_{in, mk} - H_{ik, mn}$ [2]. Вычисляя соответствующие производные, найдем

$$j(r, t) = \frac{\dot{f}_x^2 r}{(4\pi)^2 c_{11} c_t (\xi^2 x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}$$

При нахождении интенсивности поглощения упругих волн $I = \int j_k dS_k$ возникает поверхностный интеграл по сфере, окружающей диффундирующий атом

$$\int \frac{r dS}{(\xi^2 x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{4\pi}{\xi}, \quad (7)$$

который вычисляется с помощью масштабного преобразования, использованного в [10] при решении уравнения (5).

Из (7) следует, что поток вектора плотности тока упругих деформаций при $\xi \rightarrow 0$ обращается в бесконечность. Особенность интеграла (7) связана с вырождением эллипсоида вращения

$$\frac{x^2}{c_t^2 t^2} + \frac{y^2 + z^2}{c_t^2 t^2} = 1,$$

соответствующего поверхности постоянных деформаций (6), в бесконечную трубку вдоль движения атома. Эта особенность говорит о том, что ограниченность модуля сдвига является характерным признаком конденсированной среды.

С учетом (7) интенсивность излучения

$$I = \frac{\dot{f}_x^2}{4\pi c_{11}^{1/2} c_{44}^{1/2} c_t}. \quad (8)$$

Для определения силы f , самосогласованной с динамикой возмущения решетки, воспользуемся кинематикой аппроксимационного вида и законом сохранения энергии в динамике движения атома.

Условие статического равновесия решетки на концах временного интервала, соответствующего полному пробегу атома, требует выбора осциллирующей функции для ускорения атома. Полагая, что при $t = 0$ атом находится в начале координат, и учитывая линейный пробег атома, определим его кинематику радиусом-вектором $\mathbf{r}(t) = \mathbf{f}_m (\omega t - \sin \omega t) / m\omega^2$, где \mathbf{f}_m и ω — неопределенные параметры движения.

Траектория $\mathbf{r}(t)$ описывает ускоренное движение атома в течение полупериода под действием силы $\mathbf{f}(t) = \mathbf{f}_m \sin \omega t$. Подставляя это значение \mathbf{f} в (8), найдем полную поглощенную энергию за время τ

$$E_{\text{мон}} = \frac{\omega \mathbf{f}_m^2}{8c_{44}^{1/2} c_{11}^{1/2} c_t}$$

Сравнивая $E_{\text{мон}}$ с кинетической энергией атома $E_{\text{кин}} = 2\mathbf{f}_m^2 / m\omega^2$, получим частоту

$$\omega = \left(\frac{16c_{44}c_t}{m} \right)^{1/3}, \quad (9)$$

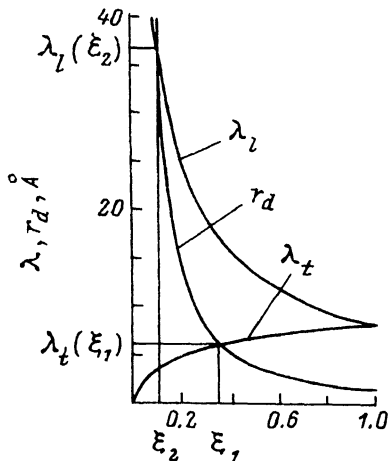


Рис. 1. Зависимости длин волн поперечной λ_t и продольной λ_l деформаций и их излучательной границы r_d от $\xi = (c_{44}/c_{11})^{1/2}$.

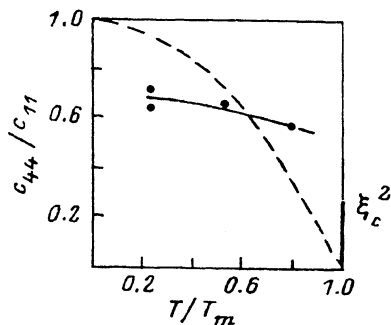


Рис. 2. Температурная зависимость отношения упругих постоянных. Сплошная кривая — [6, 7], штриховая — зависимость Сазерленда.

на которой происходит поглощение энергии в системе.

Результат (9) отличается от полученного в [10] тем, что содержит продольную скорость деформаций вместо поперечной. Это позволяет выразить через отношение упругих постоянных длину волны поперечной деформации

$$\lambda_t = 2\pi \left(\frac{m\xi}{16\rho_0} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

и продольной деформации

$$\lambda_l = 2\pi \left(\frac{m}{16\rho_0\xi^2} \right)^{1/3}. \quad (11)$$

Отношение длин волн $\lambda_t(\xi)/\lambda_l(\xi) = \xi$.

На рис. 1 показаны зависимости длин волн деформаций от отношения упругих постоянных $\xi = (c_{44}/c_{11})^{1/2}$. При $\xi < 1$, что выполняется для кристаллов всех элементов, длина поперечной волны должна иметь ограничение: $\lambda_t = 2a_0$, где a_0 — расстояние между ближайшими соседями в решетке.

Полагая $a_0 \approx \Omega^{1/3}$, где $\Omega = m/\rho_0$ — атомный объем, и используя (10), получим кристаллическое значение $\xi_c \approx 0.52$. На рис. 2 показаны значения ξ^2 в зависимости от относительной температуры. Помимо экспериментальных данных для Na [6, 7] и зависимости Сазерленда на рис. 2 обозначена также величина $\xi_c^2 \approx 0.27$ при $T/T_m = 1$. Ее можно улучшить, взяв для ОЦК-решетки точное равенство $a_0 = 27^{1/6}\Omega^{1/3}/4^{1/3}$, однако решеточная оценка ξ_c^2 имеет иллюстративный характер и ее уточнение вряд ли имеет смысл при использовании изотропных континуальных волн.

Более существенно другое: неправомочность использования зависимости Сазерленда для анализа плавления связана не только с принципиальной конечностью ξ^2 для конденсированной среды, но и с решеточным

ограничением ξ^2 . Слом кристаллической структуры твердой фазы соответствует скачкообразному падению величины ξ^2 . Это следует из того, что при плавлении исчезает строго фиксированное расстояние между атомами. В жидкой фазе статистически средний ближний порядок допускает отклонения ближайших расстояний от a_0 и, следовательно, решеточное ограничение на $\lambda_l(\xi)$ снимается.

Существование скачка ξ^2 приводит к выводу, что плавление кристаллов должно быть обусловлено качественным изменением межатомных связей. Простейшая модель (5), сводя задачу о деформациях среды к анализу функций отношения двух упругих постоянных, позволяет наряду с решеточной оценкой получить дополнительное ограничение на параметр ξ . Связано это ограничение с зависимостью длины продольной волны (11) от ξ .

3. Оценки сил и малого параметра

Анализ структуры деформаций, генерируемых точечной силовой неоднородностью, движущейся с ускорением в сплошной среде, требует оценок f_m и f_0 .

Для определения f_0 используем статические уравнения $H_{ik, mn} \partial_m \partial_n s_k(r) = P_{in}^{(0)} \partial_n \delta(r)$. Их решение приводит к полю смещений

$$s_i(r) = \frac{\xi U_{in}^{(0)} x_n}{4\pi c_{44} r^3}, \quad (12)$$

где тензор

$$U^{(0)} = \begin{bmatrix} \xi^2 f_{0x} x_0 & f_{0x} y_0 & f_{0x} z_0 \\ f_{0y} x_0 & \xi^2 f_{0y} y_0 & f_{0y} z_0 \\ f_{0z} x_0 & f_{0z} y_0 & \xi^2 f_{0z} z_0 \end{bmatrix}.$$

В приближении бесконечного кристалла ($\oint s \cdot dS = \Omega$) и сферической симметрии упругого поля вакансии ($f_{0x} = f_{0y} = f_{0z}$, $x_0 = y_0 = z_0$) получим $f_0 \cdot r_0 = c_{44} \Omega / K(\xi)$, где

$$K(\xi) = \frac{3\xi^2}{(1-\xi^2)} \left[1 - \frac{\xi \arcsin(1-\xi^2)^{1/2}}{(1-\xi^2)^{1/2}} \right].$$

Второе уравнение для f_{0z} и z_0 определяется из условий статического равновесия кристалла: $f_0 \times r(t) + f(t) \times r_0 = 0$, $f_0 \times r_0 = 0$, что дает $f_0 = -m\omega^2 r_0$ и $f_{0z} = mc_44\omega / K^{1/2}(\xi)$.

Условие сферической симметрии упругого поля вакансии позволяет воспользоваться наиболее простым видом связи силы f_{mx} , смещающей атом вдоль оси x , и силы f_{0z} , характеризующей «нагрузку» на атом: $f_{mx} = kf_{0z}$, где k — постоянный коэффициент. Ограничимся оценкой его верхнего значения для случая $\xi \rightarrow 1$. В этом приближении интенсивность суперпозиции всех типов волн (5)

$$I = \frac{\dot{f}_{mx}^2}{4\pi c_{44}c_l} + \frac{1}{12\pi c_{44}c_l^3} \left[(\ddot{f}_{mx}x + 2\dot{f}_{mx}\dot{x} + f_{mx}\dot{x}^2)^2 + (f_{0y}^2 + f_{0z}^2) \left(\frac{\dot{f}_{mx}^2}{m^2\omega^2} + \dot{x}^2 \right) \right]. \quad (13)$$

Полная поглощенная энергия

$$E = \frac{\omega f_{mx}^2}{8c_{44}c_l} + \frac{\alpha f_{mx}^4}{12c_{44}c_l^3 m^2\omega} + \frac{f_0^2 f_{mx}^2}{12c_{44}c_l^3 m^2\omega} \quad (14)$$

($\alpha \approx 4.55$, $f_0 = 2^{1/2}f_{0z}$), отнесенная к Ω , должна равняться плотности кинетической энергии упругих волн $\rho_0 c_l^2/2$, что приводит к уравнению для $f_{m\dot{x}}$, решение которого даст $k \approx 0.5$.

Наибольшее возможное значение максимальной скорости атома $v_m = 2kc_l/3^{1/2} < c_l$. Малый параметр $\xi x(\tau)/c_l\tau = k/3^{1/2} \ll 1$. Амплитуда смещений на больших расстояниях от диффундирующего атома $s \sim 16^{1/3}k\Omega^{2/3}/r \cdot 4\pi\xi^{4/3}$ при $\xi \sim 10^{-1}$ порядка тепловых колебаний решетки.

4. Излучательная граница деформаций сдвига

С уменьшением ξ и, следовательно, ростом амплитуды смещений напряжения сдвига:

$$\sigma_{yx}(x, r, 0) = c_{44} \frac{\partial s_y(x, r, 0)}{\partial x}$$

обнаруживают локализованную область, которая окружает атом в плоскости, перпендикулярной его движению, и распространяется со скоростями c_l и c_t в главных направлениях. Напряжения сдвига в этой области могут приводить к сдвиговой неустойчивости межатомных связей [3].

Здесь надо отметить, что влияние сдвиговых деформаций на плавление решетки уже обсуждалось в работах [11, 12]. Однако авторы рассматривали лишь деформации, связанные с колебательными степенями свободы.

Условие разрыва межатомных связей можно найти следующим образом.

Представим изотропную среду, разбитую квадратной решеткой на ячейки. Прикладывая постоянную силу вдоль одного из главных направлений к одному из узлов решетки, получим деформацию среды, которую можно охарактеризовать двумя постоянными. Постоянная c_{11} интерпретируется как работа (приведенная к объему ячейки) сжатия—растяжения продольной связи между узлами, а c_{44} — как работа изгиба поперечной связи.

В этой модели разрыв изгибной решеточной связи будет иметь место при условии

$$\sigma_{xy}(0, r_d, 0) = c_{44}. \quad (15)$$

Уравнение (15) имеет решение при

$$r_d(\xi) = \left(\frac{2k}{\pi^3} \right)^{1/2} \frac{\lambda_l(\xi)}{K^{1/2}(\xi)}. \quad (16)$$

Использованное при решении уравнений (4) приближение для волновой зоны сохраняет излучательный характер диффузии при условии $r_d \gg \lambda_l$. Используя формулы (16) и (10), получим неравенство

$$\frac{2k}{\pi^3} > \xi^2 K(\xi), \quad (17)$$

решением которого является ограничение на $\xi \ll 0.36 = \xi_1$. Значения ξ , соответствующие оценке (17), занижены по сравнению с решеточной оценкой ξ_c и потому еще менее надежны. Однако этот результат имеет значение. Выявляется это в связи с использованием неравенств $r_d \gg \lambda_l$ и

$$\frac{2k}{\pi^3} \gg K(\xi)$$

и другой оценкой $\xi \ll 0.11 = \xi_2$, которая и в количественном отношении значительно отличается от ξ_1 , и в качественном, поскольку определяется другим уравнением.

На рис. 1 показана также излучательная граница деформаций сдвига, пересечения которой с $\lambda_l(\xi)$ и $\lambda_l(\xi)$ дают различные значения ξ_1 и ξ_2 . Различие ξ_1 и ξ_2 приводит к еще большему различию в оценках упругих постоянных, поскольку $c_{44}/c_{11} = \xi^2$ и дает основание утверждать, что разрыв кристаллических изгибных связей напряжениями сдвига порождает качественно иные изгибные связи. Естественно связать их с жидким состоянием конденсированной среды.

Резюмируя сказанное, можно сделать вывод, что конденсированная среда при температуре плавления характеризуется двумя наборами сил связи (или упругих постоянных). Один из них (ξ_1) описывает взаимодействия в кристаллических областях, другой (ξ_2) — в областях разорванных кристаллических изгибных связей, что соответствует скачку температурной зависимости отношения поперечной и продольной упругих постоянных при температуре плавления.

Излучательная граница деформаций сдвига требует экспериментальных оценок, а ее теоретические оценки ξ_1 и ξ_2 , обусловленные диффузионным перемещением атома, невозможно использовать для определения свойств выделенных областей. Однако можно ожидать, что отношения физических характеристик среды до и после плавления должны удовлетворительно описываться функциями отношений ξ_1/ξ_2 . Поэтому для сравнения с опытом оценим отношение энергий самодиффузии в кристаллической E_1 и жидкой E_2 областях

$$\frac{E_1}{E_2} = \left(\frac{\xi_1}{\xi_2} \right)^2 \sim 10.$$

Неориентированный эксперимент, например [13], дает, по-видимому, усредненную величину $E_1/E_2 (T > T_m) = 5 \div 10$ для расплавов различных элементов.

Таким образом, отношение поперечной и продольной упругих постоянных при плавлении кристалла уменьшается приблизительно на порядок.

Наконец, можно убедиться, что, поскольку волновая зона поперечных деформаций подходит ближе к диффундирующему атому, чем продольная, монополюсные и дипольно-объемные напряжения $\sigma_{xx}(r_{ch}, 0, 0, \xi) \ll c_{11}$ и, следовательно, разрыва продольных связей и испарения атомов не происходит. С другой стороны, в статической зоне значения σ_{xx} могут превосходить c_{11} , однако деформации, соответствующие этим напряжениям, не связаны с переносом упругой энергии и не могут на далеких расстояниях от диффундирующего атома обуславливать какие-либо эффекты.

5. Дополнительные замечания

1. В связи с вышеизложенным уместно вспомнить вакансионную модель плавления вещества, о которой говорил Я. И. Френкель, сопоставляя ее с разрушением кирпичной кладки. Только вместо «степени дырвостности», которая не может обеспечить слома решетки из-за малого числа вакансий, по-видимому, можно говорить о разрушении кладки сдвиговыми деформациями, возникающими при вытаскивании кирпичей.

При вычислении интенсивности излучения (13) условие $f_0 = -m\omega^2 r_0$ привело к сокращению слагаемых с f_{0x} . Это значит, что волна сдвига обусловлена упругим полем вакансии, поперечным движением атома, а его продольная компонента переносится без затраты работы. В терминах френкелевской аналогии это означает, что кладку разрушает критическая сила трения между кирпичами $f_{mx} = kf_{0z}$, пропорциональная нормальной нагрузке, которую порождает поперечное движение атома упругое поле вакансии.

Из (14) следует, что вклад в полную поглощенную энергию, связанный с упругим полем вакансии, $E_d \sim f_{0y}^2 + f_{0z}^2$. И следовательно, в гармонической задаче снимается нередко возникающий вопрос о знаке упругого поля вакансии. На перенос центра растяжения или сжатия затрачивается одна и та же работа. Это находит свое подтверждение в существовании эмпирической линейной связи между энергией самодиффузии и температурой или теплотой плавления металлов, полупроводников и диэлектриков. Другими словами, если знак упругого поля вакансии определяется особенностями электронных спектров кристаллов, то это различие мало отражается на плавлении кристаллов, но, конечно, может проявиться при учете ангармонических эффектов.

2. Возникновение двух типов ограничений на ξ , удовлетворяющих критерию (15), не зависит от того, увеличиваются или уменьшаются напряжения сдвига с приближением к c_{44} . Это значит, что оба состояния конденсированной среды инвариантны относительно направления направления температурного хода и, следовательно, диффузионный пробег атома жидкости должен порождать область кристаллических связей. Подобная картина могла бы хорошо согласоваться с известными принципами зародышеобразования и пока что малообоснованной гипотезой локального кристаллического порядка [14]. Однако геометрия возможной диффузионной кристаллизации требует отдельного рассмотрения.

3. Не менее значимые неопределенности сохраняются в вопросах изменений волнового поля при торможении диффундирующего атома и при включениях начального сдвигового поля вакансии или (и) диффузион-фононного взаимодействия. Относительно последнего можно сказать лишь то, что, хотя взаимодействие волны (5) с фононами должно ее размывать и ограничивать длину пробега области высоких сдвиговых напряжений, однако это эффект следующего, ангармонического порядка.

4. Между тем ниже ограничение параметра ξ , устраняющее расходимость интеграла (7) и ограничивающее модуль сдвига жидкости при $T > T_m$, не получено. Однако теперь можно наметить пути поиска. Во-первых, это учет дискретности

электронных состояний атомов и анализ квантового аналога уравнения (14). Во-вторых, анализ следующего по температуре фазового превращения, соответствующего границе существования конденсированной среды.

Список литературы

- [1] Manning J. R. // Diffus. Anal. and Appl.: Proc. Sump. TMS Fall Meet. Chicago, 1989. P. 3—17.
- [2] Лейбфрид Г., Бройер Н. Точечные дефекты в металлах. М., 1981. 439 с.
- [3] Мещеряков В. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2472—2474.
- [4] Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. М., 1982. 374 с.
- [5] Bilgram J. H. // Phys. Reports. 1987. V. 153. N 1. P. 1—89.
- [6] Landolt-Bornstein H. Zahlenwerte and Funktionen aus Naturwissenschaften and Technik. Gr. III. B 11. 1979. 854 p.
- [7] Францевич И. Р., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев, 1982. 286 с.
- [8] Корнеев А. А., Тапинская О. В., Тронин В. Р. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 4. С. 1424—1436.
- [9] Стишов С. М. // УФН. 1988. Т. 154. № 1. С. 93—122.
- [10] Мещеряков В. В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 383—390.
- [11] Dickey J., Paskin A. // Phys. Lett. 1969. V. 30A. N 3. P. 209.
- [12] Shimada K., Yokota M. // J. Phys. Soc. Japan. 1974. V. 36. P. 1356.
- [13] Белашенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М., 1970. 397 с.
- [14] Паташинский А. З., Шумило Б. И. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 2 С. 315—328.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило в Редакцию
22 апреля 1992 г.
