

## О самодиффузии и поверхностной энергии при сжатии или растяжении кристалла железа

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
367030 Махачкала, Россия  
e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 3 мая 2012 г.)

Исходя из парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннарда–Джонса, рассчитаны зависимости активационных (образования вакансий и самодиффузии) параметров и удельной поверхностной энергии от величины относительного объема ( $V/V_0$ ) для ОЦК-Fe вдоль изотерм 300 К и 3000 К. Показано, что при больших сжатиях ( $V/V_0 < 1$ ) или растяжениях ( $V/V_0 > 1$ ) поверхностная энергия имеет отрицательное значение, что должно вести к фрагментации структуры кристалла.

### Введение

Используемые ныне различные критерии разрушения вещества и формирования поверхностей раздела при сжатии либо растяжении кристалла содержат в своем формализме такие параметры, как коэффициент самодиффузии ( $D_f$ ) и удельная (на единицу площади) поверхностная энергия ( $\sigma$ ) [1,2]. Причем если функцию  $\sigma$  используют при прогнозе условий образования трещины, то функцию  $D_f$  — для изучения кинетики развития трещины при различных давлениях ( $P$ ) и температурах ( $T$ ). Очевидно, что функции  $D_f$  и  $\sigma$  зависят от  $P$ – $T$ -аргументов, однако при конкретных расчетах в большинстве случаев используют экспериментальные значения функций  $D_f$  и  $\sigma$ , полученные при относительно невысоких температурах и при  $P = 0$ . Это связано с тем, что экспериментальных данных для функций  $D_f$  и  $\sigma$  при высоких  $P$ – $T$ -условиях нет, а теоретические прогнозы используют в своем формализме различные подгоночные параметры, поведение которых при различных  $P$ – $T$ -условиях трудно предсказать или обосновать. Например, в большинстве теоретических работ, изучающих зависимость  $D_f(P)$  (см. обзор в [13]), зависимостью функции  $D_f$  от температуры вообще пренебрегают. В связи с этим в настоящей работе разработана аналитическая методика, описывающая с единых позиций зависимость функций  $D_f$  и  $\sigma$  как от температуры, так и от  $V/V_0$  — относительного объема кристалла. Под „едиными позициями“ здесь имеется в виду, что в формализм модели не должно входить никаких подгоночных констант, кроме таких характеристик вещества, как параметры межатомного потенциала, масса атома и структура кристалла. Здесь  $V/V_0$  — отношение молярных объемов кристалла при  $P$  и  $T$  и при  $P = 0$  и  $T = 0$  К. На основе данной методики будут рассчитаны зависимости коэффициента самодиффузии и удельной поверхностной энергии железа от аргумента  $V/V_0$  вдоль различных изотерм.

### 1. Метод расчета образования вакансий и самодиффузии атомов

Представим систему как структуру из  $N + N_v$  ячеек одинакового размера, в которой  $N_v$  ячеек вакансии. Кроме этого, аналогично тому, как это было сделано в [4–6], будем считать, что атомы в системе могут находиться в двух состояниях: в локализованном (Л) и в делокализованном (Д). В Л-состоянии атом локализован в ячейке решетки и имеет только колебательные степени свободы. В Д-состоянии атому доступен весь объем системы, и он имеет только трансляционные степени свободы. Атом переходит из Л- в Д-состояние (т.е. начинается миграция), когда его скорость позволяет ему за полпериода колебания в Л-состоянии ( $\tau/2$ ) пройти расстояние, равное радиусу области доступности для Д-атома в безвакансионной, несрелаксировавшей решеточной структуре:

$$\lambda/2 = c_0/(2k_p^{1/3}). \quad (1)$$

Здесь  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры из  $N + N_v$  ячеек,  $c_0$  — размер ячейки в безвакансионной системе:

$$c_0 = (6k_p/\pi\rho)^{1/3}, \quad (2)$$

где  $\rho = N/V$  — плотность числа атомов.

Релаксация системы в активированном вакансиями состоянии приводит к уменьшению размеров ячейки до величины, определяемой соотношением

$$c = \left[ \frac{6k_p V}{\pi(N + N_v)} \right]^{-1/3} = c_0(1 - \phi_v)^{1/3}, \quad (3)$$

где  $\phi_v$  — вероятность обнаружить вакансию в структуре из  $N + N_v$  ячеек [4,6]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{(E_v/k_b T)^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt. \quad (4)$$

Здесь  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $E_v$  — энергия создания вакансии в решетке:

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x_d[(C_D E_L / k_b T) - 1]},$$

$$E_L = \left(\frac{m}{k_n^0}\right) \left(\frac{c_0 k_b \Theta_{e0}}{2\hbar}\right)^2 f_w(y), \quad C_D = \frac{4k_n^0}{3k_p^{2/3}}, \quad (5)$$

где  $k_n^0$  — число всех ячеек (как занятых, так и вакантных), ближайших к данному атому,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса атома,  $\Theta_{e0}$  — температура Эйнштейна в безвакансионном (т.е. при  $\phi_v = 0$ , так как  $\lambda$  в (1) определяется при  $\phi_v = 0$ ) кристалле,

$$f_w(y) = \frac{2[1 - \exp(-y)]}{y[1 + \exp(-y)]}, \quad y = \frac{\Theta_{e0}}{T} = \frac{3\Theta_0}{4T}, \quad (6)$$

где  $\Theta$  — температура Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна [7]:  $\Theta = (4/3)\Theta_e$ .

Доля атомов в Д-состоянии определяется как доля атомов, имеющих кинетическую энергию выше порогового значения  $E_d$  — энергии делокализации, т.е. энергии, необходимой для перехода атома из Л- в Д-состояние [5,6]

$$x_d = \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/k_b T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt. \quad (7)$$

Для того чтобы атом перешел из Л- в Д-состояние, его скорость должна быть не менее чем  $v_m = \lambda/\tau$ . Для эйнштейновской модели кристалла период колебания атома в безвакансионной (так как  $\lambda$  в (1) определяется для такой системы), несрелаксировавшей решеточной структуре равен  $\tau = 2\pi\hbar/(k_b\Theta_{e0})$ . Поэтому функцию  $E_d$  определим в виде

$$E_d = \left(\frac{3}{2}\right) m v_m^2 f_w(y) = \left(\frac{3}{2}\right) m \left(\frac{\lambda}{\tau}\right)^2 f_w(y)$$

$$= \left(\frac{3}{8\pi^2}\right) m \left(\frac{c_0 k_b \Theta_{e0}}{\hbar k_p^{1/3}}\right)^2 f_w(y) = C_{ld} E_L, \quad (8)$$

где введено обозначение

$$C_{ld} = \frac{3k_n^0}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left(\frac{9}{8\pi^2}\right) C_D. \quad (9)$$

Выражение для коэффициента самодиффузии в объеме кристалла имеет вид [5,6]

$$D_f(\rho, T) = D_d(\rho) x_d(\rho, T),$$

$$D_d(\rho) = f_{\text{cor}}(4/\pi) \left(c/k_p^{1/3}\right)^2 (k_b \Theta_0 / 8\pi \hbar). \quad (10)$$

Здесь  $f_{\text{cor}}$  — „фактор корреляции“, возникающий из-за того, что ушедший в вакансию атом может сразу же вернуться обратно, не внося вклада в диффузию [8].

Множитель  $D_d(\rho)$  — это такой коэффициент самодиффузии, который теоретически может иметь кристалл при изохорической ( $\rho = \text{const}$ ) делокализации всех его атомов

$$D_d(\rho) = \lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T) / x_d(\rho, T) = \lim_{\substack{x_d=1 \\ \rho = \text{const}}} D_f(\rho, T). \quad (11)$$

Как показано в [6], данный метод позволяет хорошо описать функции  $\phi_v(\rho, T)$  и  $D_f(\rho, T)$  как в области плавления, так и при  $T = 0$  К. Но расчеты в [5,6] были выполнены при низком давлении, где и были получены экспериментальные данные, по которым тестировалась методика. Здесь же расчеты проведены при высоких  $P$ - $T$ -параметрах.

## 2. Метод расчета температуры Дебая

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми-Леннарда-Джонса, имеющего вид [6,9]

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left(\frac{r_0}{r}\right)^b - b \left(\frac{r_0}{r}\right)^a \right], \quad (12)$$

где  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциальной ямы,  $b$  и  $a$  — параметры.

Тогда температуру Дебая и параметр Грюнайзера при  $T = 0$  К и при произвольной плотности можно определить в виде [6,10]

$$\Theta_{T=0\text{K}} = A_w \xi \left[ -1 + \left(1 + \frac{8D}{k_b A_w \xi^2}\right)^{1/2} \right], \quad (13)$$

$$\gamma_{T=0\text{K}} = - \left( \frac{\partial \ln \Theta_{T=0\text{K}}}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6[1 + (A_w \xi / \Theta_{T=0\text{K}})]}, \quad (14)$$

где функция  $A_w$  возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“:

$$A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c}\right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_b r_0 m},$$

$$\xi = \frac{9}{k_n^0}, \quad k_n = k_n^0 (1 - \phi_v). \quad (15)$$

Выражения (13) и (14) показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов с различными структурами, характером химической связи и ролью квантовых эффектов [6,10]. Поэтому при расчетах активационных параметров используем выражения (13)–(15), полагая, что температура Дебая не зависит от температуры  $\Theta_0(\rho, T) = \Theta_0(\rho) = \Theta(k_n^0, c_0)_{T=0\text{K}}$ .

Из (13) следует, что при сверхсильном сжатии значение  $\Theta$  не стремится к бесконечности, а достигает при  $V/V_0 = 0$  максимума:

$$\Theta(0) = \Theta_{\text{max}} = 4D/(\xi k_b) = 4k_n^0 D / (9k_b),$$

при этом  $\gamma(0) = \gamma_{\text{min}} = 0.$  (16)

### 3. Поверхностная энергия и барическая фрагментация кристалла

Используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, межатомный потенциал (12) и формулы (13)–(15), для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) кристалла и ее изохорной производной по температуре ( $T$ ) было получено выражение [6,11]

$$\sigma(100) = -\frac{k_n D R^2 L_e}{12 \alpha_3^{2/3} r_0^2},$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V = -\frac{3 \gamma k_b R^2}{2 \alpha_3^{2/3} (b+2) r_0^2} F_E \left(\frac{\Theta_e}{T}\right), \quad (17)$$

где введены обозначения  $R = r_0/c$ ,  $\alpha_3 = \pi/(6k_p)$ ,

$$L_e = U(R) + \frac{18\gamma}{(b+2)} \frac{k_b \Theta_e}{D k_n} E_w \left(\frac{\Theta_e}{T}\right),$$

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a},$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]},$$

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad y = \frac{\Theta_e}{T} = \frac{3\Theta}{4T}. \quad (18)$$

Формула (17) была апробирована при  $P = 0$  и температурах от 0 К до плавления и показала хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов [6]. Поэтому используем ее для оценки тех пределов сжатия или растяжения, где  $\sigma < 0$  и где кристалл должен стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) площадь поверхности: либо свободной, либо межкристаллитной.

Как было показано в [6,11,12], при изотермическом сжатии кристалла функция  $\sigma(T, V/V_0)$  при определенном значении  $(V/V_0)_{frs}$  переходит в область отрицательных значений:  $\sigma(T, V/V_0)_{frs} = 0$ . Легко понять, что при  $\sigma < 0$  кристалл стремится распасться на дендритные осколки с максимально возможной удельной площадью поверхности. То есть при  $V/V_0 < (V/V_0)_{frs}$  возможен процесс экзотермической барической фрагментации кристалла, что необходимо учитывать при изучении вещества при высоких давлениях. Поэтому при изучении диффузионных процессов необходимо учесть, что при высоких степенях сжатия может начаться процесс фрагментации кристалла, при котором его поверхностная энергия отрицательна [6,11]. Например, для ОЦК-Fe при  $T = 0$  К поверхностная энергия становится отрицательной при  $V/V_0 < 0.59-0.63$  [12]. Здесь  $V_0 = N_A(\pi/6k_p)r_0^3$ , где  $N_A$  — число Авогадро.

### 4. Результаты расчетов для ОЦК-железа

Для проведения конкретных расчетов возьмем кристалл железа ( $m = 55.847$  а.е.м.) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой:  $k_n^0 = 8$ ,  $k_p = 0.6802$ . Тогда структурные параметры решеточной модели будут равны  $C_D = 13.791$  из (5),  $C_{ld} = 1.572$  из (9),  $\xi = 1.125$  из (15),  $\alpha_3 = 0.7698$  из (17). ОЦК-структура железа была выбрана потому, что при высоких  $P$ – $T$ -условиях железо переходит в  $\beta$ -фазу, структура которой менее плотная, чем гранцентрированная кубическая (ГЦК) структура  $\gamma$ -фазы или гексагональная плотно упакованная (ГПУ) структура  $\varepsilon$ -фазы [13]. Тройная ( $\gamma$ – $\varepsilon$ – $\beta$ ) точка имеет параметры:  $P = 37$  ГПа = 370 kbar и  $T = 1550$  К [13].

Параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса (12) для железа, определенные по методу, описанному в [6,9], равны

$$r_0 = 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_b = 12576.7 \text{ К},$$

$$a = 3.58, \quad b = 8.26. \quad (19)$$

Тогда термодинамические константы модели будут равны  $V_0 = N_A(\pi/6k_p)r_0^3 = 7.0494 \text{ см}^3/\text{моль}$  из (2),  $K_R = 0.1415 \text{ К}$  и  $A_w(1) = 2.3 \text{ К}$  из (15),  $\Theta_e(1) = 358.85 \text{ К}$ ,  $\Theta(1) = 478.463 \text{ К}$ ,  $\gamma(1) = 1.701$  из (13) и (14),  $\Theta_{\max} = 44\,717.16 \text{ К}$  из (16).

Значения  $1$  у  $A_w$ ,  $\Theta$  и  $\gamma$  указывают, что они определены из (13)–(15) при  $V/V_0 = 1$ .

На рис. 1 показаны зависимости температуры Дебая ( $\Theta$ ), первого ( $\gamma$ ) и второго ( $q$ ) параметров Грюнайзена от аргумента  $V/V_0$  для ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (19) по формулам (13)–(15). При этом второй параметр Грюнайзена рассчитывался по формуле, которая следует из (14),

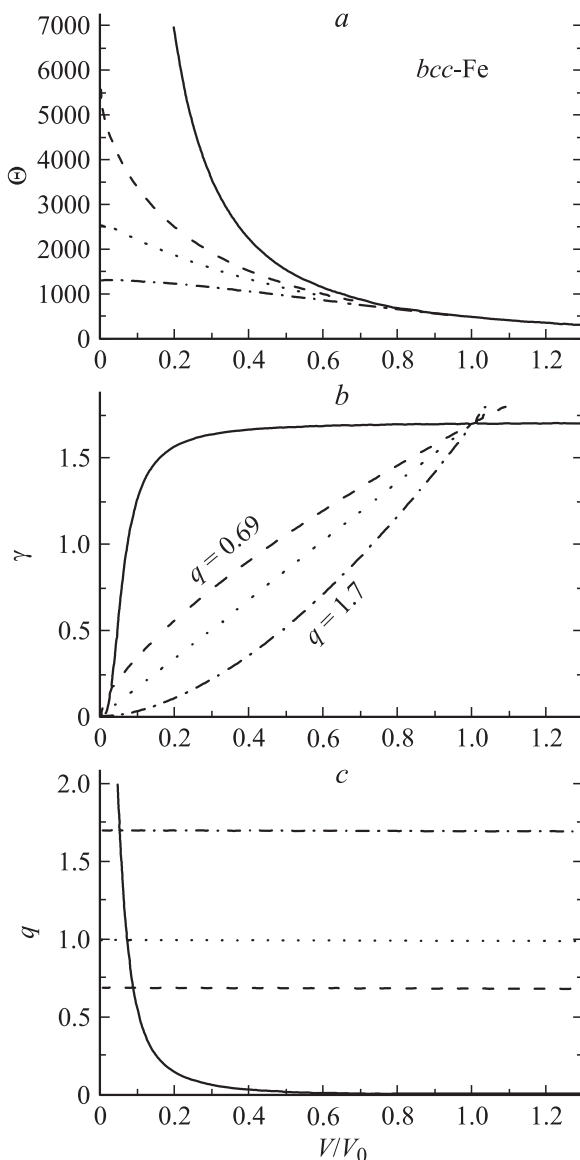
$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma \frac{X(1+2X)}{(1+X)}, \quad \text{где } X = \frac{A_w \xi}{\Theta}. \quad (20)$$

Другие линии показывают широко употребляемые зависимости вида [13]:

$$q = \text{const}, \quad \gamma = \gamma(1) \left(\frac{V}{V_0}\right)^q,$$

$$\Theta = \Theta(1) \exp \left\{ \frac{\gamma(1)}{q} \left[ 1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^q \right] \right\}, \quad (21)$$

где  $\Theta(1) = 478.463 \text{ К}$  и  $\gamma(1) = 1.701$  получены нами при  $V/V_0 = 1$ , а второй параметр Грюнайзена брался:  $q = 0.69$  — пунктир,  $q = 1$  — точечная,  $q = 1.7$  — штрихпунктир, так как экспериментальная оценка величины  $q$  изменяется в этом интервале [13]. Зависимость из (21) имеет максимум при:  $\Theta(0) = \Theta(1) \exp[\gamma(1)/q]$ , т.е.  $\Theta(0) = 5629.5 \text{ К}$  для  $q=0.69$ ,  $\Theta(0) = 2621.7 \text{ К}$  для  $q = 1$ ,  $\Theta(0) = 1301.4 \text{ К}$  для  $q = 1.7$ .



**Рис. 1.** Зависимость функций  $\Theta$  (a),  $\gamma$  (b) и  $q$  (c) от аргумента  $V/V_0$  для ОЦК-Fe. Сплошные линии — наши расчеты. Другие линии — зависимости (21) с величинами, полученными нами:  $\Theta(1) = 478.463$  К и  $\gamma(1) = 1.701$ . Штриховые линии:  $q = 0.69$ , точечные линии:  $q = 1$ , штрихпунктирные линии:  $q = 1.7$ . Все функции  $\Theta(V/V_0)$  при  $V/V_0 = 0$  достигают максимума: 44 717.16 К — на сплошной кривой, 5629.5 К — на штриховой линии ( $q = 0.69$ ), 2627.1 К — на точечной линии ( $q = 1$ ), 1301.4 К — на штрихпунктирной линии ( $q = 1.7$ ). Наша зависимость  $q(V/V_0)$  при  $V/V_0 = 0$  достигает максимума, равного  $q_{\max} = 3.42$ .

Экспериментальные значения  $\Theta$  и  $\gamma$  при  $V/V_0 = 1$  (т.е. при  $P = 0$ ) лежат в интервале [6]:  $\Theta = 420\text{--}478$  К,  $\gamma = 1.4\text{--}1.81$ , что хорошо согласуется с нашими оценками. Наша зависимость  $q(V/V_0)$  при  $V/V_0 = 0$  достигает максимума, равного

$$q(0) = q_{\max} = (b + 2)/3 = 3.42. \quad (22)$$

Отметим, что здесь не учитывается электронный вклад в параметр Грюнайзена, так как рассчитываем температуру Дебая для решетки нейтральных атомов.

Расчет изотермической зависимости функций  $\phi_v$ ,  $x_d$ ,  $D_f$  и  $\sigma$  от аргумента  $V/V_0$  был проведен по формулам (4), (7), (10) и (17) соответственно. В табл. 1 представлены результаты расчетов логарифмов активационных параметров и поверхностной энергии при  $V/V_0 = 1$  (т.е. при  $P \cong 0$ ), полученные для ОЦК-железа с потенциалом (19).

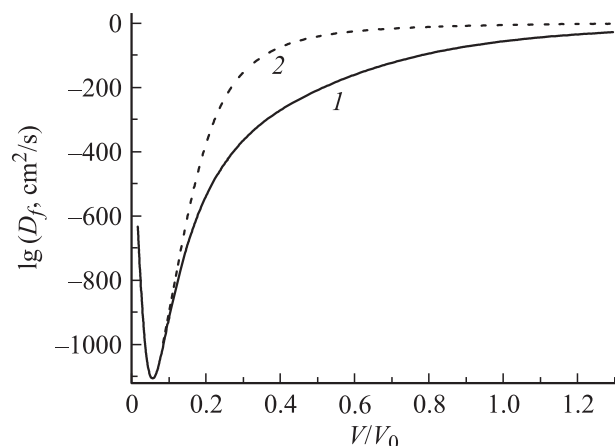
Оценки других авторов для  $\lg(\phi_v)$ ,  $\lg(D_f)$  и  $\sigma(100)$  при  $P = 0$  и температурах, близких к температуре плавления железа ( $T_m = 1810$  К), лежат в интервале [6]:

$$-\lg(\phi_v) = 2.43 - 3, \quad -\lg(D_f[\text{cm}^2/\text{s}]) = 7.1 - 8.7,$$

$$\sigma(100) = 1720 - 2480 \text{ мДж/м}^2.$$

Легко видеть, что согласие рассчитанных значений с экспериментальными оценками вполне хорошее. При этом необходимо учесть, что при изобарическом (при  $P \cong 0$ ) нагреве железа до предплавления температур (при которых обычно и измеряют активационные параметры) вызовет превышение аргументом  $V/V_0$  единицы.

Оказалось, что изотермические зависимости функций  $\phi_v$ ,  $x_d$  и  $D_f$  от  $V/V_0$  образуют минимумы при  $(V/V_0)_{\min} = 0.0549$ , после чего они растут при дальнейшем сжатии. При  $V/V_0 < 1$  данные функции уже не зависят от температуры. На рис. 2 показана зависимость  $\lg(D_f)$  от  $V/V_0$  при 300 К (сплошная линия) и 3000 К (штриховая линия). Параметры минимумов для логарифмов других активационных функций, полученные с потенциалом (19), представлены в табл. 2. Там же указаны оценки давления для данной степени сжатия. При этом использовались экспериментальные зависимости для „холодной“ (упругой) составляющей



**Рис. 2.** Изотермические зависимости логарифма коэффициента самодиффузии (в  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) от аргумента  $V/V_0$  для ОЦК-Fe, рассчитанные с потенциалом (19) по формуле (10). 1 — изотерма  $T = 300$  К, 2 — изотерма  $T = 3000$  К.

**Таблица 1.** Результаты расчетов логарифмов активационных параметров и поверхностных свойств при  $V/V_0 = 1$  (т.е. при  $P \cong 0$ ), полученные для ОЦК-Fe с потенциалом (19)

$T, K$	$-\lg(\phi_v)$	$-\lg(x_d)$	$-\lg(D_f [cm^2/s])$	$\sigma(100), mJ/m^2$	$-(\partial\sigma/\partial T)_V, 10^{-6} J/Km^2$
300	38.083	56.842	59.579	2223.16	59.19
3000	4.867	5.807	8.545	2045.43	66.51

**Таблица 2.** Параметры минимумов для логарифмов активационных функций, полученные для ОЦК-Fe с потенциалом (19). В правых столбцах указаны значения давления в данных точках, рассчитанные из аппроксимирующих выражений, полученных для железа в работах [13,14]

$T, K$	$(V/V_0)_{min}$	$-\lg(\phi_v)_{min}$	$-\lg(x_d)_{min}$	$-\lg(D_f [cm^2/s])_{min}$	$P_\epsilon(V/V_0)_{min}, Mbar [13]$	$P_\gamma(V/V_0)_{min}, Mbar [13]$	$P(V/V_0)_{min}, Mbar [14, eq.(4)]$
300	0.0549	705.7	1104.7	1106.4	475 437	45 865	322.69
3000	0.0549	705.4	1104.2	1105.9	475 437	45 865	322.69

давления, взятые из обзора [13]:

$$P_x = \rho_0 C_0^2 [(V/V_0)^{-n} - 1]/n. \quad (23)$$

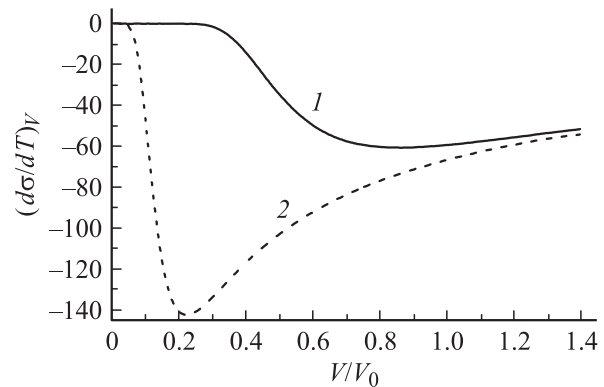
Ввиду отсутствия параметров для высокобарической фазы ОЦК-β-Fe мы использовали параметры, которые приведены в обзоре А.И. Фунтикова [13]:

для ГПУ-ε-Fe (полученные до ~ 2.5 Mbar)  $\rho_0 = 8.3 g/cm^3, C_0 = 4.444 km/s, n = 4.88,$

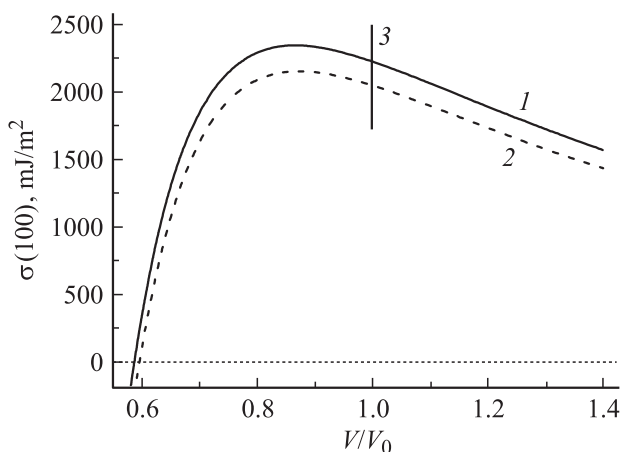
для ГЦК-γ-Fe (полученные до ~ 0.4 Mbar)  $\rho_0 = 7.98 g/cm^3, C_0 = 4.57 km/s, n = 4.0.$

Также мы использовали зависимости  $P(V/V_0)$ , полученные в работе [14] путем аппроксимации экспериментальных данных для ударных адиабат при сжатиях железа от  $V/V_0 = 1$  до 0.5 (выражение (4) из работы [14]).

На рис. 3 и 4 показаны изтермические зависимости удельной поверхностной энергии и ее изохорной



**Рис. 4.** Изотермические зависимости функции  $(\partial\sigma/\partial T)_V$  (в  $10^{-6} J/K \cdot m^2$ ) от  $V/V_0$ , рассчитанные с потенциалом (19) по формуле (17) для ОЦК-Fe. 1 — изотерма  $T = 300 K$ , 2 — изотерма  $T = 3000 K$ .



**Рис. 3.** Изотермическая зависимость удельной поверхностной энергии (в  $10^{-3} J/m^2$ ) грани (100) ОЦК-Fe (с учетом образования вакансий и делокализации атомов) от аргумента  $V/V_0$ , рассчитанная с потенциалом (19) по формуле (17). 1 — изотерма  $T = 300 K$ , 2 — изотерма  $T = 3000 K$ . Вертикальная линия 3 показывает область разброса экспериментальных данных при  $V/V_0 \cong 1$ .

производной по температуре для грани (100) ОЦК-Fe от аргумента  $V/V_0$ . Эти зависимости, рассчитанные с потенциалом (19) по формуле (17), получены с учетом образования вакансий и делокализации атомов. Функция  $\sigma(V/V_0)$  достигает максимума при небольших сжатиях  $(V/V_0)_{max}$ , после чего резко уменьшается, переходя при  $(V/V_0)_{frs}$  в область отрицательных значений. Именно такое поведение поверхностной энергии и было получено другим методом в работах А.И. Темрокова и др. [15,16] при  $T = 0 K$ . Из рис. 3 видно, что с ростом температуры условие фрагментации (т.е.  $\sigma \leq 0$ ) достигается при меньших сжатиях или растяжениях.

В табл. 3 представлены координаты  $(V/V_0)_{max}$  — точки максимума и  $(V/V_0)_{frs}$  — точки фрагментации при сжатии на изотермах зависимости  $\sigma(V/V_0)$ . Там же указаны соответствующие данным точкам давления, полученные для ГПУ-ε-Fe и ГЦК-γ-Fe из выражений (23). Для ОЦК-Fe мы использовали зависимости  $P(V/V_0, T)$ , полученные в [14] методом молекулярной динамики для изотерм  $T = 0 K$  и  $3000 K$  (табл. 2 из [14]).

**Таблица 3.** Координаты точки максимума  $(V/V_0)_{\max}$  и точки фрагментации  $(V/V_0)_{frS}$  на изотермах зависимости  $\sigma(V/V_0)$  для оценки ОЦК-Fe. Там же указаны и соответствующие данным точкам значения давления, полученные для железа в работах [13,14]

$T$ , К	$(V/V_0)_{\max}$	$\sigma_{\max}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$P_\varepsilon(\sigma_{\max})$ , kbar [13]	$P_\gamma(\sigma_{\max})$ , kbar [13]	$P_\beta(\sigma_{\max})$ , kbar [14]	$(V/V_0)_{frS}$	$P_\varepsilon(V/V_0)_{frS}$ , Mbar [13]	$P_\gamma(V/V_0)_{frS}$ , Mbar [13]	$P_\beta(V/V_0)_{frS}$ , Mbar [14]
300	0.866	2343.54	341.9	324.1	262.5	0.587	4.18	3.09	2.85
3000	0.874	2150.11	312.2	297.4	393.2	0.595	3.89	2.91	2.87

В работе [17] был предложен „локализационный“ критерий фазового перехода кристалл–жидкость (ФПК-Ж), согласно которому ФПК-Ж начинается, когда доля делокализованных атомов достигнет определенной величины:

$$x_d(S-L) \cong 10^{-2}. \quad (24)$$

Было показано, что данный критерий обобщает критерий плавления Линдемманна на случай кристаллизации и критерий кристаллизации Левена на случай плавления.

Оказалось, что оцененные нами значения  $(V/V_0)_{frL}$  — величин растяжения, при которых поверхностная энергия ОЦК-Fe переходит в отрицательную область, лежат, согласно „локализационному“ критерию ФПК-Ж (24), в области жидкой фазы. Величины относительного объема, при которых достигается условие (24), равны:  $(V/V_0)_{S-L} = 3.2875$  — для изотермы 300 К и  $(V/V_0)_{S-L} = 1.4245$  — для изотермы 3000 К. Поэтому кристалл при всестороннем растяжении переходит в жидкую фазу, не достигая отрицательного значения поверхностной энергии. Но условие фрагментации может достигаться при одноосном растяжении, как это показано в работе [1].

## 5. Обсуждение полученных результатов

Как видно из рис. 1, при  $V/V_0 = 0$  величина температуры Дебая достигает максимума, что обусловлено квантовыми эффектами: при сверхсильном сжатии (т.е. при  $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$  или при  $P > P(V/V_0)_{\min}$ ) растет роль энергии „нулевых колебаний“, т.е. при  $A_w \rightarrow \infty$  следует  $k_b \Theta / D \rightarrow 4/\xi$ . Поэтому при  $P \rightarrow \infty$  возрастания функции  $\Theta(P)$  до бесконечности не происходит. Это объясняется тем, что при  $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$  (или при  $P > P(V/V_0)_{\min}$ ) межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к подбарьерному туннельному переносу атомов по объему кристалла. Усиление туннельной миграции атомов приводит к росту эффективного числа пустующих узлов решетки. Рост вероятности подбарьерного туннельного активационного процесса при  $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$  (или при  $P > P(V/V_0)_{\min}$ ) приводит к усилению активационного процесса в кристалле при сжатии и к независимости активационных параметров от температуры, что ясно видно из рис. 2. Отметим, что на возможность перехода вещества в состояние квантовой

жидкости при сверхсильном сжатии кристалла в области низких температур было указано в работе [18].

Вместе с тем если величина сжатия меньше значения  $(V/V_0)_{frS} > (V/V_0)_{\min}$ , то поверхностная энергия имеет отрицательное значение. В таких условиях кристалл стремится любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: свободную или межкристаллитную. Это ведет к усилению процессов, приводящих к фрагментации кристалла. Флуктуационно отделившийся от кристалла и образовавший поверхность (свободную или межкристаллитную) домен в таких случаях будет испытывать дополнительное „поверхностное“ давление (давление Лапласа) [6,19], которое тем больше, чем меньше размер домена. Это „поверхностное“ давление еще более сожмет флуктуационно отделившийся домен. Это приведет к самосжатию образующихся при фрагментации доменов и к освобождению некоторого пространства между ними. Образующееся при этом „дисперсное“ состояние вещества будет текучим, подобно жидкой фазе: оно примет форму сосуда, в котором находится. Вязкость „дисперсного“ состояния будет тем меньше, чем больше сжимающее давление и чем меньше средний размер доменов. Таким образом, при сверхвысоких давлениях реализуется экзотермический процесс диспергирования макрокристалла на домены, который, с одной стороны, приводит к росту плотности образующихся доменов, а с другой — к уменьшению вязкости образовавшейся „дисперсной“ среды [20]. Кроме этого, образовавшаяся при барической фрагментации „дисперсная“ среда будет иметь теплоемкость, отличную от теплоемкости кристалла той же плотности. Особенно заметно эта разница теплоемкостей должна проявляться при низких температурах ( $T \ll \Theta$ ), как это показано в [21]. Можно полагать, что обнаруженная недавно разность теплоемкостей между микрокристаллическим и аморфно-нанокристаллическим состоянием сплава  $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$  [22] обусловлена именно сильной развитой межкристаллитной поверхностью в пластически деформированном кручении сплава.

Исходя из эффекта барической фрагментации нами была выдвинута гипотеза, согласно которой наблюдающиеся на границе нижней мантии и верхнего ядра Земли (раздел Гуттенберга на глубине 2900 km, где  $P \geq 1.5$  Mbar и  $T \geq 3500$  K) эффекты (резкое увеличение плотности, рост электропроводности с одновременным падением скорости сейсмических волн и вязкости вещества) можно объяснить переходом вещества в „дис-

перное“ текучее состояние при высоких  $P$ – $T$ -условиях [6,12].

Легко понять, что при фрагментации возрастает роль межкристаллитной самодиффузии [8], что неизбежно ведет к росту эффективного коэффициента самодиффузии. Например, для металлов с ОЦК-структурой отношение энергии активации самодиффузии по границам зерен ( $E_g$ ) к энергии активации самодиффузии в объеме ( $E_d$ ) равно [8]:  $E_g/E_d = 0.5–0.7$ . Причем при высоких температурах (близких к температуре плавления) у всех металлов при  $P = 0$  величина коэффициента межкристаллитной диффузии практически равна коэффициенту самодиффузии в объеме жидкого металла:  $D_g \cong 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . При переходе к нанокристаллическим средам коэффициент самодиффузии возрастает еще более [8].

Поэтому полученные здесь результаты для изотерм  $D_f(V/V_0)$  справедливы в области:  $(V/V_0)_{fRS} < V/V_0 < (V/V_0)_{fRL}$ . Данные значения функций  $\sigma(V/V_0, T) > 0$  и  $D_f(V/V_0, T)$  можно использовать при прогнозе как условий образования трещины, так и для изучения кинетики развития трещины в различных  $P$ – $T$ -условиях. А результаты для  $D_f(V/V_0, T)$ , полученные в области фрагментации, т. е. при  $V/V_0 < (V/V_0)_{fRS}$ , можно считать минимально возможными, справедливыми при отсутствии барической фрагментации в ОЦК-Fe. Отклонение измеренной при  $V/V_0 < (V/V_0)_{fRS}$  изотермической зависимости  $D_f(V/V_0)$  от зависимости, полученной здесь, можно использовать как для индикации барической фрагментации, так и для оценки роли межкристаллитной самодиффузии в эффективной подвижности атомов по „дисперсной“ среде.

## Заключение

1. Разработана методика и рассчитаны изотермические зависимости активационных параметров (как для образования вакансий, так и для самодиффузии) в ОЦК-железе при всестороннем сжатии до  $V/V_0 = 0.001$  и при  $T = 300$  и  $3000 \text{ K}$ .

2. Показано, что если при  $V/V_0 > (V/V_0)_{\min}$  происходит подавление активационных процессов при изотермическом сжатии и их усиление при изохорическом нагреве, то при  $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$  происходит усиление активационных процессов в кристалле при изотермическом сжатии, и к независимости активационных параметров от температуры. Это обусловлено квантовыми эффектами: при сверхсильном сжатии межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к подбарьерному туннелированию атома в соседние ячейки.

3. Разработана методика и рассчитаны изотермические зависимости удельной поверхностной энергии и ее изохорной производной по температуре для грани (100) ОЦК-Fe при всестороннем сжатии до  $V/V_0 = 0.001$  и растяжении до  $V/V_0 = 3.5$  и при  $T = 300$  и  $3000 \text{ K}$ .

4. Показано, что при  $V/V_0 < (V/V_0)_{fRS}$  поверхностная энергия имеет отрицательное значение, что должно стимулировать процесс фрагментации кристалла, который, с одной стороны, приводит к росту плотности образующихся доменов, а с другой — к уменьшению вязкости образовавшейся „дисперсной“ среды и к росту в ней подвижности атомов.

5. На основе „локализационного критерия“ (24) показано, что значения величин всестороннего растяжения, при которых достигается фрагментация, лежат в области жидкой фазы. Поэтому при изотермическом всестороннем растяжении ОЦК-Fe условие фрагментации не достигается.

6. Оценены давления в характерных точках зависимостей активационных параметров и поверхностной энергии ОЦК-Fe. Указано, что наблюдающиеся на границе нижней мантии и верхнего ядра Земли эффекты можно объяснить переходом кристаллического вещества в „дисперсное“ текучее состояние при высоких  $P$ – $T$ -условиях, присущих границе нижней мантии и верхнего ядра Земли.

Автор благодарит Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедова, З.М. Сурхаеву и М.М. Гаджиеву за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке программы президента РАН (проект № П2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

## Список литературы

- [1] Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
- [2] IV Междунар. конф. „Деформация и разрушение материалов и наноматериалов“. Москва, 25–28 октября 2011 г. / Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2011. 993 с.
- [3] Валикова И.В., Назаров А.В. // Физика металлов и металловедение. 2010. Т. 109. № 3. С. 237–244.
- [4] Магомедов М.Н. // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 10. С. 1153–1164.
- [5] Магомедов М.Н. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 3. С. 289–301.
- [6] Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [7] Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 383 с.
- [8] Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с.
- [9] Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44. № 4. С. 518–533.
- [10] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33–36.
- [11] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 924–937.
- [12] Магомедов М.Н. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6. С. 82–87.
- [13] Фунтиков А.И. // Теплофизика высоких температур. 2003. Т. 41. № 6. С. 954–969.
- [14] Белащенко Д.К., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 6. С. 1063–1073.

- [15] *Темроков А.И.* // В сб.: „Экстремальные состояния вещества“ / Под ред. В.Е. Фортова, Е.А. Кузьменкова. М.: ИВТАН, 1991. С. 340–344.
- [16] *Кяров А.Х., Темроков А.И., Хаев Б.В.* // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 3. С. 386–390.
- [17] *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 93–100.
- [18] *Марченко В.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. № 4. С. 245–246.
- [19] *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1206–1214.
- [20] *Фатеев Е.Г.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 2. С. 53–56.
- [21] *Магомедов М.Н.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 99–104.
- [22] *Коуров Н.И., Королев А.В., Пушин В.Г.* // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 4. С. 828–830.