

05

Об изменении коэффициента самодиффузии при фазовом переходе кристалл—жидкость

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
Махачкала
E-mail: mahmag@iwt.ru

Поступило в Редакцию 21 мая 2008 г.

Показано, что для металлов и полупроводников коэффициент самодиффузии (D_f) при фазовом переходе кристалл—расплав принимает универсальные значения: $D_f(S-L) \cong 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, которые можно считать условием, необходимым для начала фазового перехода, а $D_f < 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ и $D_f > 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ — условиями, достаточными для окончания фазового перехода в твердую либо жидкую фазу соответственно. Данные значения применимы как для нормально плавящихся веществ, так и для веществ, плавящихся с уменьшением удельного объема при переходе в жидкую фазу. Указано, что причина плавления — это резкая делокализация определенной доли атомов кристалла.

PACS: 61.20.-p, 64.70.Dv, 66.10.Cb

Во многих аналитических моделях (см., например, [1,2]) для эн-
тальпии активации объемной самодиффузии была получена следующая
зависимость:

$$E_d = \text{const}(m/k_p^{2/3})(3ck_B\Theta/8\hbar)^2,$$

где k_B и \hbar — постоянные Больцмана и Планка, Θ — температура Дебая,
 $c = (6k_pV/\pi N)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, m
и k_p — масса атома и коэффициент упаковки структуры, V и N — объем
и число атомов.

Исходя из этой зависимости, для отношения эн-
тальпий активации самодиффузии в твердой (s) и жидкой (l) фазах при температуре
плавления (T_m) легко получить:

$$\begin{aligned} E_d(s)/E_d(l) &= [k_p(l)/k_p(s)]^{2/3} [c(s)/c(l)]^2 [\Theta(s)/\Theta(l)]^2 \\ &= [V(s)/V(l)]^{2/3} [\Theta(s)/\Theta(l)]^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Используя модель плавления Френкеля–Мотта [3, с. 287; 4, с. 45], т.е. предполагая, что жидкость, как и кристалл, представляет собой систему гармонических осцилляторов, для отношения характеристических температур можно получить: $\Theta(s)/\Theta(l) = \exp(\Delta s_m/3k_B)$, где Δs_m — изменение удельной (на атом) энтропии при плавлении. Но подстановка этого отношения в (1) не дает реальной величины для $E_d(s)/E_d(l)$. Поэтому для согласования теории с экспериментом Б.Н. Ощерин ввел в (1) подгоночную постоянную B_{os} в виде [1]:

$$E_d(s)/E_d(l) = B_{os} [V(s)/V(l)]^{2/3} \exp(2\Delta s_m/3k_B). \quad (2)$$

Оказалось, что значение B_{os} практически одинаково как для простых веществ, так и для ионных и молекулярных кристаллов: $B_{os} \cong 2.5$ [1]. Возникает вопрос: почему в (2) возникает величина B_{os} и какова природа ее универсальности для различных веществ?

Для обоснования данного значения B_{os} используем выражение, которое обобщает формулу Френкеля–Мотта на случай учета наличия в расплаве заметной доли делокализованных атомов (x_l) [5]:

$$\Theta(s)/\Theta(l) \cong \exp\{[(\Delta s_m/3k_B) + x_l[1 - \ln(3\Theta_s/4T_m)]]/(1 - x_l)\}. \quad (3)$$

Из (2) и (3) при $B_{os} \cong 2.5$ для доли делокализованных атомов в расплаве получим

$$x_l(T_m) \cong 0.9163 / [3.4917 + 2 \ln(T_m/\Theta_s) + (2\Delta s_m/3k_B)]. \quad (4)$$

Изменение энтропии при плавлении практически постоянно для определенных групп веществ [3, с. 237; 4, с. 55]. Причем для простых веществ можно принять: $\Delta s_m/k_B \cong 1$ — для „плотных“ структур (ГЦК, ГПУ, ОЦК); $\Delta s_m/k_B \cong 3.5$ — для „рыхлых“ структур, где выполняется $k_p < 0.6$. Тогда (4) преобразуется к виду

$$x_l(T_m) \cong 0.9163 / [K_m + 2 \ln(T_m/\Theta_s)], \quad (5)$$

где $K_m \cong 4.16$ для „плотных“ структур и $K_m \cong 5.83$ для „рыхлых“ структур.

Так как $1 > x_l(T_m) > 0$, то отношение T_m/Θ_s должно удовлетворять условиям:

$$T_m/\Theta_s > \begin{cases} 0.1975 \text{ для „плотных“ структур: ГЦК, ГПУ, ОЦК;} \\ 0.0857 \text{ для „рыхлых“ структур, где } k_p < 0.6. \end{cases} \quad (6)$$

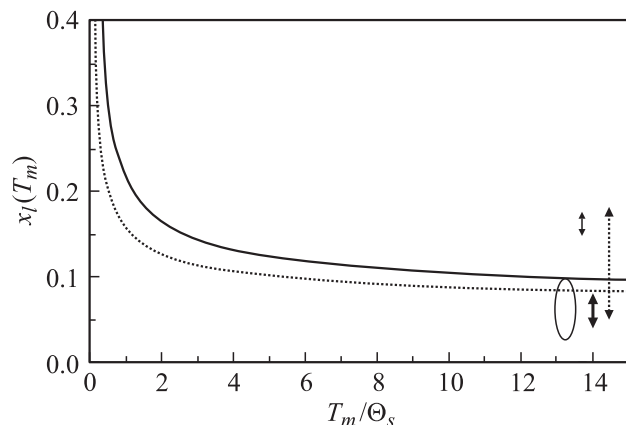


Рис. 1. Доля атомов расплава, находящихся в делокализованном состоянии при температуре плавления, как функция отношения T_m/Θ_s .

Согласно данным из [3, с. 118], величина T_m/Θ_s для элементарных кристаллов лежит в интервале: 21 (уран) $\geq T_m/\Theta_s \geq 0.2$ (гелий). Таким образом, неравенство (6) соблюдается.

На рис. 1 показана $x_l(T_m)$ — доля атомов расплава, находящаяся в делокализованном состоянии при температуре плавления, как функция отношения T_m/Θ_s , рассчитанная по формуле (5) для „плотных“ (сплошная линия) и для „рыхлых“ (точечная линия) структур. У правой оси указаны оценки $x_l(T_m)$ из следующих работ: [6] — тонкая вертикаль: $x_l(T_m) = 0.162 \pm 0.014 = 0.148-0.176$, получено для системы жестких сфер; [4, с. 75] — эллипс: $x_l(T_m) \approx 0.1 \approx 0.025$ (Cu)–0.073 (Sn) [4, с. 74], получено для жидких металлов и полупроводников; [7] — толстая вертикаль: $x_l(T_m) = 0.04-0.08$, получено для жидких металлов, инертных газов и метана; [8] — точечная вертикаль: $x_l(T_m) = 0.05-0.18$, указана оценка, полученная для переохлажденного алюминия (при $T = 800$ К, $T_m/\Theta_s = 2.01$, $\Theta_s = 398$ К [3]). Как видно из рис. 1, зависимость (5) хорошо согласуется с оценками величины $x_l(T_m)$ из работ [4,6–8]. Это подтверждает то, что использование зависимости (3) позволяет получить множитель $B_{os} \cong 2.5$ в выражении (2).

Таким образом, величина B_{os} возникает в (1) из-за наличия в жидкой фазе заметной доли делокализованных атомов: $x_l(T_m)$. Постоянство

величины $B_{os} \cong 2.5$ для многих веществ есть следствие того, что при $T_m/\Theta_s > 5$ значение $x_l(T_m)$ лежит в узком интервале $x_l(T_m) = 0.09-0.11$ и мало зависит от структуры кристалла. Возникает вопрос: как постоянство величины $x_l(T_m)$ для разных веществ отразится на величине коэффициента объемной самодиффузии?

Как показано в [9], зависимость коэффициента объемной самодиффузии от плотности ($\rho = N/V$) и температуры простого вещества имеет вид

$$D_f(\rho, T) = D_d(\rho)x(\rho, T), \quad D_d(\rho) = (4f_{cor}/\pi)(c/k_p^{1/3})^2(k_B\Theta/8\pi\hbar), \quad (7)$$

где f_{cor} — это „фактор корреляции“,

$$\begin{aligned} x(\rho, T) &= (2/\pi^{1/2}) \int_{E_d/k_B T}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \\ &= 2(E_d/\pi k_B T)^{1/2} \exp(-E_d/k_B T) + 1 - \text{erf}[(E_d/k_B T)^{1/2}]. \end{aligned} \quad (8)$$

Физический смысл множителя $D_d(\rho)$ в (7) состоит в том, что это коэффициент самодиффузии, который теоретически может иметь система при изохорической ($\rho = \text{const}$) делокализации всех атомов, т.е. при $x(\rho, T) = 1$. Множитель $D_d(\rho)$ связан с $D_{\text{Агг}}$ — „предэкспоненциальным множителем“ из формулы Аррениуса $D_f = D_{\text{Агг}} \exp(-E_d/k_B T)$ соотношением

$$D_{\text{Агг}}(\rho, T) = 2[E_d(\rho, T)/\pi k_B T]^{1/2} D_d(\rho). \quad (9)$$

На рис. 2 показана зависимость множителей: $D_d(\rho)$ из (7) — нижняя линия и $D_{\text{Агг}}$ из [9] от температуры для ГЦК-аргона ($k_p = 0.7405$, $f_{cor} = 0.78146$). Размерность cm^2/s . При увеличении температуры от 0 до 100 К величина $D_d(\rho)$ даже для аргона уменьшается от $0.8334 \cdot 10^{-3}$ до $0.6239 \cdot 10^{-3}$, т.е. на 25%, а величина $D_{\text{Агг}}$ уменьшается от $8.169 \cdot 10^{-3}$ до $2.559 \cdot 10^{-3}$, т.е. более чем в три раза. Таким образом, величину $D_d(\rho)$ можно с большим основанием считать не зависящей от температуры константой для данного вещества, чем „предэкспоненциальный множитель“ $D_{\text{Агг}}$ в законе Аррениуса.

На рис. 3 показана зависимость значения множителя $D_d(\rho) \cdot 10^3$ из (7) от массы атома для 77 элементарных металлов и полупроводников при различных кристаллических модификациях и температурах:

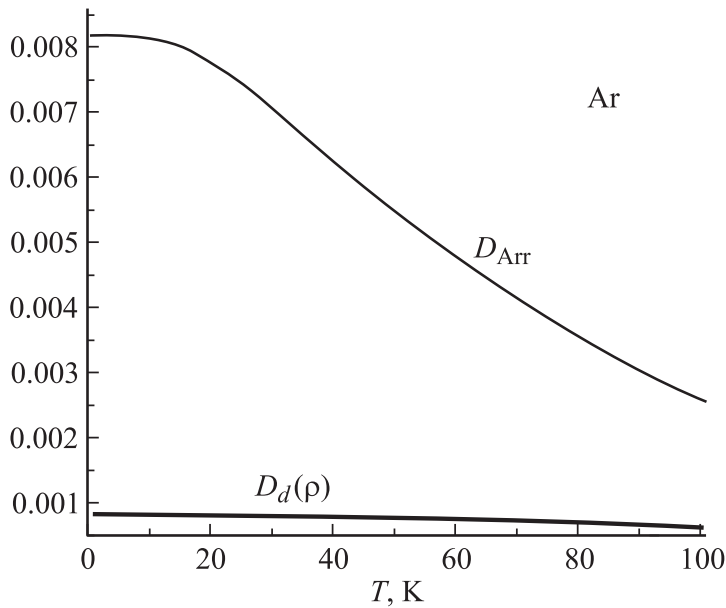


Рис. 2. Зависимость множителей $D_d(\rho)$ из (7) — нижняя линия (размерность cm^2/s), и D_{Ar} из (9) от температуры при изобарическом ($P = 0$) нагреве ГЦК-аргона.

всего 323 точки (величины s и Θ взяты из [3,4]). Пунктиром показано значение: $1.41 \pm 0.68 = 2.09 \div 0.73$ — эти крайние значения отмечены точечными линиями. Здесь 1.41 — среднее арифметическое значение $D_d(\rho)$, а 0.68 — среднеквадратичное отклонение для 323 точек. Максимальное значение $D_d(\rho)$ получено для ГПУ-бериллия: 4.684 (α -Be), а минимальное — для ртути: 0.277 (β -Hg).

Таким образом, величина $D_d(\rho)$ из (7) имеет слабую зависимость от температуры и массы атома, и для нее можно принять универсальное значение: $D_d(\rho) \approx 10^{-3} cm^2/s$. Тогда используя здесь $x_l(T_m) = 0.09-0.11$, для коэффициента самодиффузии жидкой фазы при температуре плавления получим:

$$D_f(\rho_l, T_m) = x_l(\rho_l, T_m) D_d(\rho_l) \approx (9 \div 11) \cdot 10^{-5} [cm^2/s]. \quad (10)$$

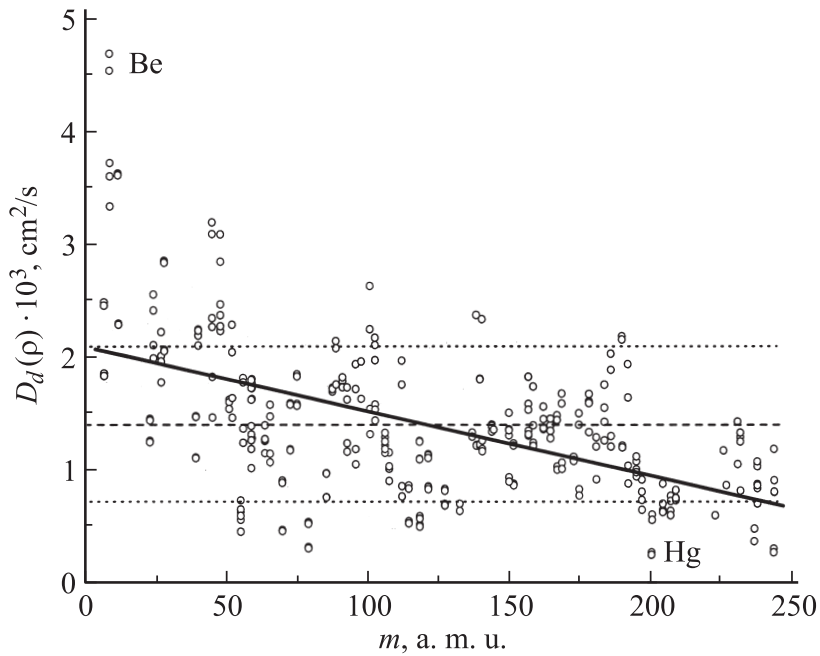


Рис. 3. Зависимость значения множителя $D_d(\rho) \cdot 10^3$ из (7) от массы атома для 77 элементарных металлов и полупроводников при различных кристаллических модификациях температуры: всего 323 точки. Линейная аппроксимация данной зависимости с коэффициентом корреляции $R_{cor} = -0.54777$ описывается выражением: $D_d(\rho) \cdot 10^3 [\text{cm}^2/\text{s}] = 2.09262 - 0.0057 m [\text{a.m.u.}]$ — сплошная линия. Пунктир — среднее арифметическое значение по всем 323 точкам: $1.41 \pm 0.68 = 2.09 - 0.73$ — эти крайние значения отмечены точечными линиями. Максимальное значение $D_d(\rho)$ получено для ГПУ-бериллия 4.684 (α -Be), а минимальное — для ртути 0.277 (β -Hg).

Эти оценки отлично согласуются с экспериментальными данными для расплавов:

$$D_f(\rho_l, T_m) / [\text{cm}^2/\text{s}] \approx \begin{cases} (4-20) \cdot 10^{-5} & [10]; \\ (1-6) \cdot 10^{-5} & [11, \text{с. } 107]; \\ [1.68(\text{Pb})-7.00(\text{Li})] \cdot 10^{-5} & [12, \text{с. } 206]. \end{cases}$$

Таким образом, коэффициент самодиффузии в жидкой фазе при температуре плавления есть величина постоянная для различных веществ, что обусловлено универсальностью величин $x_l(\rho_l, T_m)$ и $D_d(\rho_l)$.

Именно постоянство величины $D_f(\rho_l, T_m)$ обусловило введение в работе [13] критерия, согласно которому на границе кристалла–расплав величина коэффициента самодиффузии приблизительно постоянна: $D_f(S-L) \cong 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Из выражения (8) видно, что доля делокализованных атомов зависит от одного аргумента: $x(Y_d) = 2(Y_d/\pi)^{1/2} \exp(-Y_d) + \text{erfc}[(Y_d)^{1/2}]$, где $Y_d = E_d/k_B T$. Как показано в [14], при определенном значении Y_d начинаются как плавление, так и кристаллизация $E_d(s)/k_B T_m = E_d(l)/k_B T_N \approx 5.67$. При этом на границе кристалл–расплав выполняется $x(S-L) \cong 10^{-2}$. Это на порядок меньше величины $x_l(\rho_l, T_m)$, что логически понятно. Возникает вопрос: а постоянны ли величины $x_s(\rho_s, T_m)$ и $D_f(\rho_s, T_m)$ для твердой фазы?

Исходя из выражения для вероятности образования вакансии [2] $\phi = \text{erfc}[(E_v/k_B T)^{1/2}]$, из „вакансионного критерия“ плавления металлов [15] $\phi_s(\rho_s, T_m) \cong 3.7 \cdot 10^{-3}$ и из эмпирической связи энтальпии образования вакансии с температурой плавления металлов [10–12, 15] $h_v(s)/k_B T_m \cong 9.671$, можно получить следующие оценки для доли делокализованных атомов в твердой фазе плотноупакованных металлов при плавлении (k_n — координационное число):

$$x_s(\rho_s, T_m) \cong 2.525 \cdot 10^{-4} \quad \text{— для } k_n = 12;$$

$$x_s(\rho_s, T_m) \cong 19.215 \cdot 10^{-4} \quad \text{— для } k_n = 8.$$

Это на один-два порядка меньше величины $x(S-L)$ и на три-четыре порядка меньше величины $x_l(\rho_l, T_m)$. Отсюда, используя оценку $D_d(\rho) \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, получаем:

$$D_f(\rho_s, T_m) \cong 2.5 \cdot 10^{-7} \quad \text{— для } k_n = 12;$$

$$D_f(\rho_s, T_m) \cong 1.9 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}] \quad \text{— для } k_n = 8. \quad (11)$$

Эти оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными [16]: $D_f(\rho_s, T_m)/[\text{cm}^2/\text{s}] \approx 10^{-8}$ — для металлов с ГЦК и ГПУ структурой; $10^{-6} - 10^{-8}$ — для ОЦК-металлов.

Таким образом, при выполнении $x(\rho, T) < x_s(\rho_s, T_m) \cong \cong 2.525 \cdot 10^{-4}$ (ГЦК)– $1.922 \cdot 10^{-3}$ (ОЦК) или при условии $D_f(\rho, T) < < D_f(\rho_s, T_m)$ из (11) вещество находится в устойчивом твердом состоянии. При условии $x(\rho, T) > x_l(T_m) = 0.11$ или $D_f(\rho, T) > 11 \cdot 10^{-5}$ [см²/с] вещество находится в устойчивом жидком состоянии. При этом на границе кристалл–расплав выполняется $x(S-L) \cong 10^{-2}$ или $D_f(S-L) \cong 10^{-5}$ см²/с. Поэтому условие $D_f(S-L) \cong 10^{-5}$ см²/с можно считать условием, необходимым для начала фазового перехода, а условия (10) и (11) — условиями, достаточными для окончания фазового перехода.

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что причина плавления — это резкая делокализация определенной доли атомов кристалла, обусловленная уменьшением отношения $E_d/k_B T$. Возникновение вакансий является сопутствующим и взаимосвязанным с делокализацией эффектом, но возникающие вакансии сами по себе (без делокализации атомов) не могут сделать кристалл текучим. Подтверждением этому является тот факт, что существует множество простых веществ, плавящихся с уменьшением объема и с уплотнением структуры. Но при этом они все же становятся текучими, ибо, несмотря на уплотнение структуры, необходимая для „текучести решетки“ часть их атомов ($x(S-L)$) перешла в делокализованное состояние. Быстрым охлаждением жидкой фазы можно получить твердую аморфную структуру, подобную структуре жидкости. Но аморфная структура не обладает физическими свойствами жидкой фазы, ибо для этого необходимо, чтобы часть атомов в ней находилась в делокализованном состоянии. Аналогично сказанному можно утверждать, что причина солидификации (кристаллизации или аморфизации) жидкой фазы — это резкая локализация определенной доли атомов жидкости, обусловленная увеличением отношения $E_d/k_B T$. Поэтому для описания фазового перехода кристалл–жидкость необходимо учитывать не столько образование вакансий, сколько переход атомов из локализованного в делокализованное состояние и обратно. Как показано в [14], именно этим можно легко объяснить гистерезис фазового перехода кристалл–жидкость $T_m > T_N$ и для нормально плавящихся веществ, и для веществ, плавящихся с уменьшением удельного объема.

Автор выражает благодарность А.Д. Филенко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Список литературы

- [1] *Ощерин Б.Н.* // ЖФХ. 1970. Т. 44. № 1. С. 187–188.
- [2] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 10. С. 40–49.
- [3] *Регель А.Р., Глазов В.М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 342 с.
- [4] *Глазов В.М., Айвазов А.А.* Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980. 250 с.
- [5] *Магомедов М.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 1. С. 61–63.
- [6] *Серовский Л.А.* // Теплофизика высоких температур. 1987. Т. 25. № 1. С. 39–45.
- [7] *Серовский Л.А.* // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 6. С. 1574–1579.
- [8] *Иванов О.А., Попель С.И.* // Расплавы. 1989. Т. 3. № 4. С. 116–119.
- [9] *Магомедов М.Н.* // Физика металлов и металловедение. 1995. Т. 80. № 4. С. 36–50.
- [10] *Уббеллоде А.* Плавление и кристаллическая структура / Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 420 с. (*Ubbelohde A.R. Melting and Crystal Structure. Oxford: Clarendon Press, 1965.*)
- [11] *Туркдоган Е.Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 344 с. (*Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. N.Y.: Academic press, 1980.*)
- [12] *Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е.* Физика жидких металлов. Киев: Вища школа, 1979. 248 с.
- [13] *Adams J.P., Stratt R.M.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 2. P. 1332–1346, 1358–1368.
- [14] *Магомедов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 19. С. 65–71.
- [15] *Gorecki T.* // High Temperature — High Pressure. 1979. V. 11. N 1. P. 683–692.
- [16] *Соколовская Е.М., Гузей Л.С.* Металлохимия. М.: Изд-во МГУ, 1986. 264 с.