

ФОНОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Корниенко Н.Е.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
03680, Киев, проспект акад. Глушкова, 2, физический факультет
nikkorn@mail.univ.kiev.ua

Известно, что фазовые переходы (ФП) представляют собой коллективные изменения состояния конденсированной среды, и для малых количеств веществ ФП размываются и температуры плавления T_m уменьшаются. Но кооперативная природа ФП исследована недостаточно, что связано с малой изученностью как в экспериментальном, так и в теоретическом плане сильно ангармонической системы колебательных возбуждений кристаллов при плавлении. Принято считать, что повышение температуры вещества приводит к увеличению амплитуд колебаний составляющих частиц, увеличению расстояний между ними в результате ангармонизма колебаний и ослаблению сил взаимодействия. Вблизи границы устойчивости определенных кристаллических структур эффекты ангармонизма весьма значительны и, вероятно, не могут быть описаны с использованием теории возмущений для ангармонических добавок к потенциальной энергии взаимодействия. Довольно давно известна колебательная концепция плавления Линдемана и ее модификации, согласно которым с ростом амплитуды колебаний атомов возникают неустойчивости кристаллических решеток. Металлы имеют особенно простой колебательный спектр, поэтому на их примере и пытались подтвердить колебательные теории плавления. Отношение критических амплитуд, вызывающих плавление, к межатомным расстояниям в Al, Cu, Ag и Au составляет 7-8%, а в щелочных металлах ~11-12% [1]. Металлы интересны также тем, что для теплот их плавления ранее была установлена эмпирическая зависимость $\Delta H_m \sim R\theta_D(n-1)[1]$, где R – универсальная газовая постоянная, θ_D – температура Дебая, а n – главное квантовое число внешних электронных состояний атома металла. Линейная зависимость от n наблюдалась до $n=5$, но теоретического обоснования этому не было дано.

Нами впервые была установлена фононная дискретность теплот фазовых переходов для ковалентных, ионных и молекулярных кристаллов. На основе анализа обширного экспериментального материала для различных твердых тел установлено, что теплоты плавления в расчете на одну структурную единицу ΔH_m определяются энергиями соответствующих решеточных или внутримолекулярных оптических фононов, их обертонов или составных тонов. Для огромного количества кристаллов частоты оптических фононов достаточно подробно изучены методами колебательной спектроскопии. Однако для металлов изучать оптические фононы спектральными методами сложно, что связано с тем, что они в большинстве случаев содержат только один атом в элементарной ячейке. Поэтому в них существуют только акустические фононы, которые нельзя наблюдать методами колебательной спектроскопии. Кроме того в металлах колебательные возбуждения накладываются на электронные, что сильно затрудняет их наблюдение. Ширины колебательных линий в металлах примерно на порядок больше чем в диэлектрических кристаллах, что указывает на меньшее время жизни фононов. В гексагональных плотноупакованных структурах Be, Mg и Zn в элементарных ячейках содержится по два атома, что позволяет наблюдать оптические фононы в спектрах комбинационного (рамановского) рассеяния света. В частности, в Mg теплота плавления равна энергии шести оптических фононов $\nu_0=120 \text{ см}^{-1}$, а в Zn – примерно равно энергии 9 фононов.

Для большинства металлов предельные частоты акустических фононов ν_{\max} для границы зоны Бриллюэна, которые могут проявляться в процессе плавления, можно оценить с использованием известных температур Дебая θ_D . Нами проведено сравнение удельных

теплот плавления ΔH_{m1} большого числа металлов с энергиями предельных фононов E_{max} . Связь теплот плавления некоторых металлов с энергиями их оптических и предельных акустических фононов демонстрируется данными таблицы 1.

Таблица 1

Металл	T_m, K	$\Delta H_m,$ кДж/моль	$\Delta H_{m1}, cm^{-1}$	θ_D, K	ν, cm^{-1}	$\Delta H_{m1}/\nu$
Mg	923.15	8.56	715.56		$6 \times 120 = 720$	6
Zn	692.65	7.2	601.87		9×66.87	~ 9
Li	453.69	3	250.78	344	239.10	1.049
Be	1560.15	13	1086.71	1481	1029.37	1.056
Na	371.05	2.6	217.34	156	108.43	2.004
Ga	302.93	5.59	467.29	325	225.89	2.069
Al	933.39	10.8	902.81	433	300.96	3.000
K	336.65	2.33	194.77	91	63.25	3.079
La	1193.15	6.3	526.64	150	104.26	5.051
Rh	2236.15	21.8	1822.33	512	355.87	5.121
Ag	1233.65	11.3	944.60	227	157.78	5.987
Zr	2125.15	14.6	1220.46	290	201.56	6.055

В последней колонке приведены отношения удельных теплот плавления и энергий оптических и предельных акустических фононов. Видно, что они очень близки к целочисленным значениям. Оказалось, что для Li и Be величины ΔH_{m1} соответствуют возбуждению акустических мод ν_{max} в области максимальной плотности колебательных состояний. В остальных случаях удельные теплоты плавления кратны энергиям предельных акустических фононов $\Delta H_{m1} = kE_{max}$, где $k=1,2,3,4,5,6$, что соответствует установленной ранее эмпирической закономерности, в которой порядок резонанса ошибочно связывался с главным квантовым числом электронов. Однако в целом наблюдается некоторое соответствие в номерах обертонов k колебательных мод и главными квантовыми числами связующих электронов, поскольку теплоты переходов даже при их фононной дискретности должна отражать также энергию связи частиц в кристалле. Фононная дискретность теплот ФП является точной, что особенно хорошо проявляется для щелочных металлов Li, Na и K. Наблюдаемые некоторые отступления от установленной ранее приближенной корреляции с квантовым числом n могут быть обусловлены тем, что взаимодействие атомов в металлах реализуется не только посредством внешних электронов, но и с участием незаполненных d - и f -оболочек с другими главными квантовыми числами.

Рассматриваемое совпадение теплот переходов с энергиями фононов является достаточно точным, если учитывать точность теплофизических данных и определения температур Дебая, а также ангармонизм колебаний. Влияние фононов на структурные превращения в металлах подтверждается также переходом во многих металлах от плотноупакованных к высокотемпературным объемноцентрированным решеткам, в которых вместе со снижением частот колебаний уменьшаются и теплоты переходов. Например, в γ -Fe с гранецентрированной кубической решеткой и 12 ближайшими соседями $\Delta H_m = 18,4$ кДж/моль, а в высокотемпературной структуре δ -Fe и 8 соседями $\Delta H_m = 13,8$ кДж/моль [1]. Как показано нами для молекулярных, ковалентных и ионных кристаллов, твердотельные структурные переходы также связаны с энергиями оптических фононов.

Много интересных закономерностей плавления наблюдается для металлических сплавов. Существует достаточно много типов сплавов, для которых температуры плавления уменьшаются на многие сотни градусов по сравнению с температурами плавления их компонентов или повышаются приблизительно на тысячу градусов. Некоторые сведения о

таких сплавах с выраженными минимумами и максимумами температур плавления приведены соответственно в таблицах 2,3.

Таблица 2

Сплав	T_{m1} , К	T_{m2} , К	T_{min} , К	ΔT , К
Tl(72%)-Au	1063.4	303.5	131	-721.91
Ca(78%)-Ni	842	1455	605	-715.14
Sb(66.7%)-Au	1063.4	630.5	380	-539.07
Au(83%)-Si	1063.4	1415	370	-985.23
Ca(24.5)-Cu	842	1083	482	-419.05

Таблица 3

Сплав, C_1 %	T_{m1} , К	T_{m2} , К	T_{max} , К	ΔT , К
SbY , 50	903.65	1801.15	2583.15	1230.75
L₃Bi 75	453.69	490.55	1418.15	936.82
Ga₂Pr 66.67	302.93	1205.15	1743.15	838.80
UBe₁₃ 7.14	1407.15	1560.15	2323.15	905.07
PbCa₂ 33.33	600.59	1115.15	1383.15	611.06

Здесь указано атомное содержание первого компонента в сплаве, а также теплоты плавления отдельных компонентов и минимальные и максимальные температуры плавления указанных сплавов. Изменение температур плавления ΔT рассчитывалось относительно вычисленной по значениям $T_{m1,2}$ температуры плавления идеальных сплавов в предположении линейной зависимости их температуры плавления от концентрации. Ситуация с изменением температур плавления сплавов, указанных в табл.2, подобна сильному уменьшению температур плавления кристаллогидратов, несмотря на возрастание энергии связи в кристаллах, по сравнению с аналогичными кристаллами без кристаллизационной воды. Снижение температур ФП характерно для многих молекулярных сред. Например, вода, перекись водорода H_2O_2 и гидразин N_2H_4 плавятся около $0^{\circ}C$, а H_2SO_4 – при $10,4^{\circ}C$, но температуры замерзания их смесей могут понижаться ниже $-50^{\circ}C$, несмотря на сильное межмолекулярное взаимодействие их компонент.

Все обнаруженные закономерности могут быть объяснены на основе предлагаемого нелинейного волнового механизма ФП 1-го рода. Суть его состоит в том, что тепловое движение частиц конденсированных сред представляет собой низкочастотные акустические или более высокочастотные волны, соответствующие оптическим фононам, а динамика ФП во многом определяется динамикой нелинейного взаимодействия волновых возбуждений. Тепловые возбуждения решеточных акустических и оптических мод приводят к нелинейной генерации обертонов или суммарных тонов, обуславливающей ФП. Причем температура определяет уровень термического возбуждения волн и соответствует как бы начальным условиям для системы нелинейно взаимодействующих волн, а теплоты переходов определяются энергиями эффективно генерируемых обертонов. При хорошей выраженности фононных мод в сплавах и возрастании нелинейности среды эффективность возбуждения обертонов возрастает, теплоты плавления увеличиваются, а температуры плавления существенно понижаются. При уменьшении нелинейности среды или ухудшении качества фононных мод в сплавах температуры их плавления сильно повышаются.

1. Уббелодде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 375 с.