

05;03

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© Л.А.Битюцкая, Е.С.Машкина

В настоящее время известны различные подходы, объясняющие механизмы неустойчивости при плавлении и механическом разрушении: термоупругая, термодинамическая неустойчивость и неустойчивость, рассматриваемая в рамках синергетического подхода [1-3]. В работах [4-7]* было показано, что плавление кристаллических веществ с различным типом химической связи, в том числе и ионных кристаллов, характеризуется возникновением возбужденных областей — пред- и постплавления, которые по совокупности отличительных признаков имеют коллективный механизм возникновения, что согласуется с подходом [2]. Кооперативный характер переходных эффектов при плавлении предполагает зависимость их термодинамических параметров от скорости нагревания.

В настоящей работе представлены результаты исследований методом дифференциально-термического анализа (ДТА) влияния скорости нагревания на термодинамические параметры предплавления и T_{bm} -точку начала плавления кристаллического КС1.

Термографирование проводилось в кварцевых вакуированных сосудах Степанова по методике, ранее описанной в

* В работах [3-6] на кривых ДТА по оси ΔT следует мкВ.

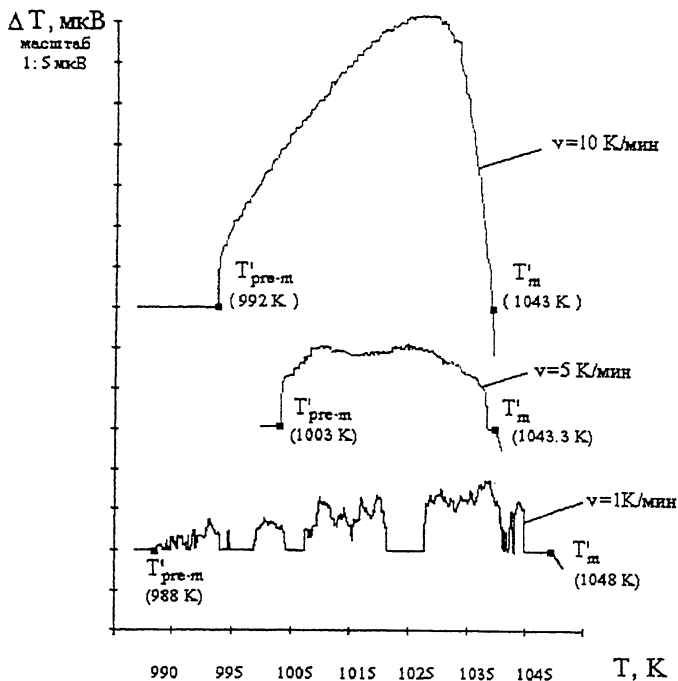


Рис. 1. Кривые ДТА предплавления КСl при различных скоростях нагревания v .

[4-7], при скоростях нагревания $v = 0.5, 1, 1.5, 5, 10$ К/мин. Для обеспечения надежности получаемых данных исследования проводились при многократном циклировании на нескольких образцах в идентичных условиях эксперимента. Для выявления влияния начальных условий (предыстории образца) на переходные процессы при плавлении нагрев осуществлялся в двух режимах: 1 — от комнатной температуры до 1123 К и 2 — от 923 до 1123 К.

Различие кинетических режимов нагревания приводит к множественности стационарных состояний, характеризующих эффект предплавления (рис. 1). Каждой скорости нагревания соответствуют свои характерные значения параметров предплавления: T'_{pre-m} — температура начала предплавления, $\Delta\tau_{pre-m}$ — длительность теплового импульса предплавления, P — площадь эффекта предплавления, амплитуда теплового импульса. Имея для всех скоростей нагревания общие признаки: экзотермичность, скачкообразность, флуктуационность, — эффекты предплавления при больших скоростях нагревания качественно отличаются от соответствующих эффектов при меньших скоростях

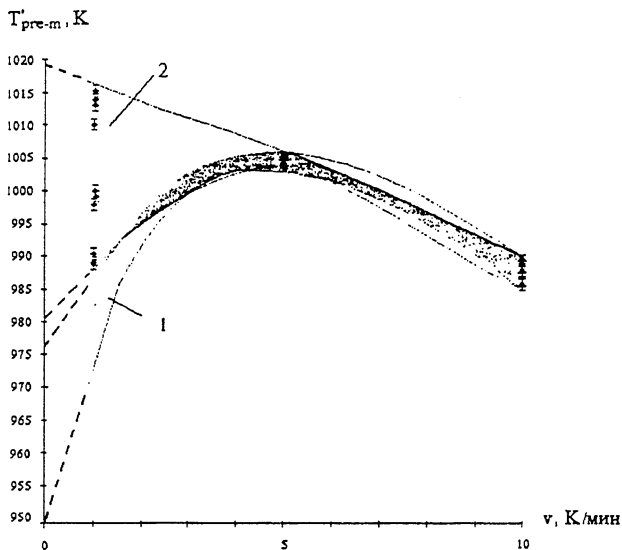


Рис. 2. Нестабильность температуры начала предплавления кристаллического KCl: 1 — нагрев от комнатной температуры до 1123 К; 2 — нагрев от 923 до 1123 К.

нагревания. Экзотермики предплавления видоизменяются от устойчивых циклов при $v = 5, 10$ К/мин к “шумящим” при $v = 0.5-1.5$ К/мин. Нестационарным состояниям предплавления при малых скоростях нагревания соответствует аномально высокие значения дисперсии $\sigma(T'_{pre-m})$. Дисперсия рассчитывалась для 10 точек и отличается для разных режимов нагревания: $\sigma_1(T'_{pre-m}) = 19.48$ — режим 1; $\sigma_2(T'_{pre-m}) = 27.49$ — режим 2. Как видно (рис. 2), при $v = 5, 10$ К/мин система “забывает” о своем начальном состоянии и характеризуется значением T'_{pre-m} , не зависящим от режима нагревания. При малых скоростях наблюдается разделение областей неустойчивости для режимов нагревания 1 и 2. Таким образом, кинетическая зависимость переходных состояний проявляется во временной дифференциации и эволюции — от множественности стационарных состояний к нестационарным. Это, в свою очередь, свидетельствует о структурной иерархии ионных кристаллов KCl в стадии предплавления в различных кинетических режимах.

Неустойчивость T'_{pre-m} при малых скоростях нагревания порождает неустойчивость точки начала плавления T_{bm} (рис. 3). При $v = 5, 10$ К/мин T_{bm} находится в коридоре

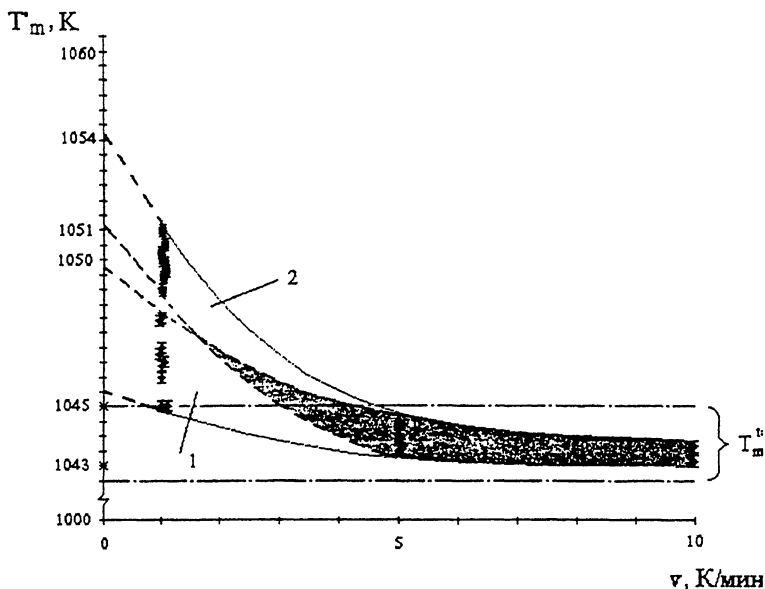


Рис. 3. Нестабильность температуры начала плавления кристаллического KCl (T_m^v — область табличных значений температуры плавления): 1 — нагрев от комнатной температуры до 1123 К; 2 — нагрев от 923 до 1123 К.

табличных значений температуры плавления T_m [8,9]. При $v = 0.5-1.5$ К/мин наблюдается аномальная дисперсия T_{bm} , которая рассчитывалась для 10 точек и также различна для разных режимов нагревания: $\sigma_1(T_{bm}) = 3.28$ для режима 1, $(T_{bm}) = 3.31$ для режима 2. Обращает внимание, что области неустойчивости для обоих режимов находятся выше табличных значений T_m , что объясняет природу перегревных явлений как проявление динамических неустойчивостей при малых скоростях нагревания [3].

Список литературы

- [1] Boyer L.L. // Phase Transitions. 1985. V. 5. P. 1-48.
- [2] Олемской А.И., Наумов И.И. // Синергетика и усталостное разрушение металлов. М.: Наука, 1989. 246 с.
- [3] Николис Г., Пригожин И. Познание сложного М.: Мир, 1990. 344 с.
- [4] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. Т. 21. В. 18. С. 8-11.
- [5] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. Т. 21. В. 18. С. 85-87.
- [6] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. Т. 21. В. 20. С. 30-33.

- [7] *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Письма в ЖТФ. Т. 21. В. 24. С. 90-93.
- [8] *Уббелоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. М.: Metallurgia, 1982. 376 с.
- [9] *Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. Ch. D. Hodgman. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co., 33rd Edition. 1951-1952. P. 1925-1926.

Поступило в Редакцию
29 июля 1996 г.
