

05.3

Эффекты неравновесной кристаллизации ионных кристаллов, индуцированные импульсным магнитным полем

© Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина, В.В. Крячко, Н.А. Румянцева

Воронежский государственный университет

E-mail: phme22-1@main.vsu.ru

В окончательной редакции 28 февраля 2002 г.

Методом цифрового дифференциально-термического анализа при изучении кристаллизации KCl, предварительно обработанного слабым импульсным магнитным полем, обнаружено латентное уменьшение энтальпии кристаллизации с последующей релаксацией к исходному состоянию через 144 часа после воздействия. Резкое уменьшение энтальпии кристаллизации через 72 часа после воздействия приводит к дополнительному релаксационному процессу — эффекту посткристаллизации, который проявляется как длинновременный флуктуационный выброс теплоты диссипации. По данным рентгеновской дифрактометрии воздействие импульсного магнитного поля в KCl инициирует внутрикристаллическую трансформацию, которая проявляется в слабом уменьшении параметра решетки и резком увеличении интенсивности рефлексов.

При изучении кинетики плавления ионных кристаллов KCl в динамических режимах методом цифрового дифференциально-термического анализа (ДТА) обнаружены кооперативные переходные эффекты пред- и постплавления, имеющие отличительные признаки неравновесных фазовых переходов и характеризующиеся системой параметров J [1–3]. Система параметров J кинетически зависима и чувствительна к внешним воздействиям. При изучении кинетики плавления кристаллов KCl после предварительной обработки импульсным магнитным полем ($H \sim 10^6$ A/m) обнаружен эффект латентного индуцирования особого неравновесного фазового состояния, образование которого сопровождается заметным изменением не только параметров переходных процессов J , но и фундаментального параметра — энтальпии плавления [4].

Настоящая работа является развитием работы [4] и посвящена изучению устойчивости индуцированной импульсным магнитным по-

лем (ИМП) мезофазы в KCl после перехода в расплав. В качестве критериев устойчивости рассматриваются параметры кристаллизации — переходные процессы и собственно эффект кристаллизации.

Исследование кинетики кристаллизации образцов, предварительно обработанных ИМП, проводилось в едином цикле с процессом плавления по методикам, описанным в [1–3] методом ДТА с применением цифровой регистрации и автоматическим управлением процесса и записи данных. Термографирование проводилось в кварцевых вакуированных сосудах Степанова при скорости нагревания $v = 5 \text{ K/min}$. В эксперименте использовался кристаллический KCl с навесками 2 g марки ХЧ, дважды подвергнутый перекристаллизации.

Магнитное поле с напряженностью $H \sim 10^6 \text{ A/m}$ создавалось с помощью импульсного соленоида; форма импульсов — полусинусоидальная с длительностью $30 \mu\text{s}$ и частотой следования 50 Hz; время воздействия $t \sim 30 \text{ s}$. Обработка ИМП проводилась при комнатной температуре. Термографирование проводилось после однократного воздействия ИМП через 24 (1 серия), 48 (2 серия), 72 (3 серия) и 96 (4 серия) h для каждой серии из трех образцов.

Для всех образцов перед воздействием ИМП контролировались исходные параметры плавления и кристаллизации в динамических режимах при скорости нагревания $v = 5 \text{ K/min}$. Нагрев проводился от комнатной температуры до 1123 K, охлаждение от 1123 K до комнатной температуры. Процесс кристаллизации имеет двухстадийный характер: предкристаллизация и кристаллизация (рис. 1). На кривой ДТА выделена область I — эндотермический эффект предкристаллизации и область II — собственно экзотермический эффект кристаллизации. Существование предкристаллизационных явлений в расплаве вблизи T_m подробно рассмотрено в монографии А.Р. Уббе-лоде [5]. Предкристаллизационные явления наблюдаются в расплавах ионных кристаллов, металлов, полупроводников и проявляются в виде аномалий физических, электрофизических свойств и структурирования расплава — образования „кристаллоподобных“ областей (кластеров). Фиксируемый нами предкристаллизационный эффект, по-видимому, отражает энтропийный процесс упорядочения расплава и характеризуется динамической системой параметров аналогично эффектам пред- и пост-плавления: T'_{pre-s} — температура начала предкристаллизации, T''_{pre-s} — температура конца предкристаллизации, $\Delta\tau_{pre-s}$ — временной интервал предкристаллизации, ΔQ_{pre-s} — теплота предкристаллизации. Эффект

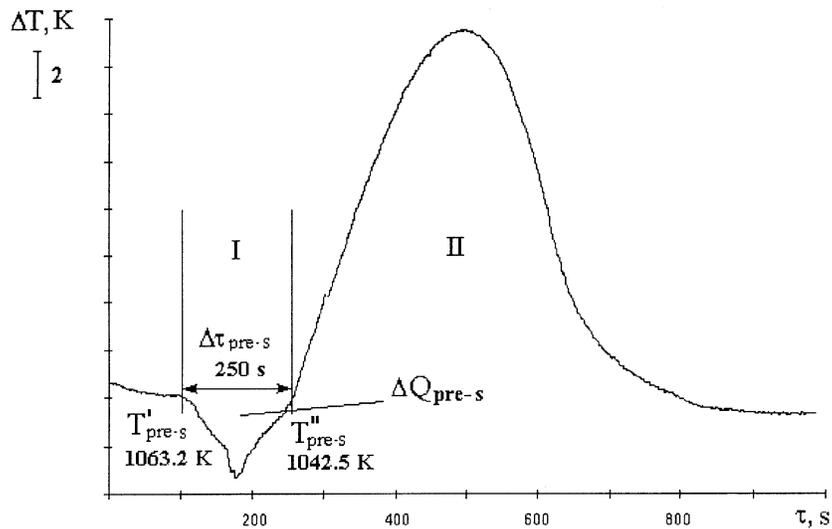


Рис. 1. Кривая ДТА процесса кристаллизации исходного образца KCl ($v = 5 \text{ K/min}$): I — предкристаллизация; II — кристаллизация.

предкристаллизации имеет одинаковые и характерные проявления для веществ с различным типом химической связи — KCl, Ge, Cu, Sb [6].

При термографировании четырех серий образцов обнаружено, что энтальпия кристаллизации индуцированной ИМП мезофазы изменяется симбатно энтальпии плавления и также имеет латентный характер с максимальным проявлением через 72 h после воздействия ИМП [4]. Относительные изменения энтальпии определялись по изменению площади пика кристаллизации кривых ДТА для одного и того же образца для 1, 2, 3, и 4-й серий. Изменение площади пика кристаллизации образцов, обработанных ИМП (S_{IMF}), определялось относительно исходного (S_0): $S_{\text{IMF}}/S_0 = \Delta H_{\text{IMF}}/\Delta H_{s,0}$, где $\Delta H_{s,0}$ — энтальпия кристаллизации, ΔH_{IMF} — энтальпия кристаллизации после обработки ИМП. Расчет площади пика проводился методом трапеции. Изменение параметров предкристаллизации и относительное изменение энтальпии кристаллизации в течение 96 h показано на рис. 2. Как и при плавлении через 72 h, после воздействия ИМП отношение

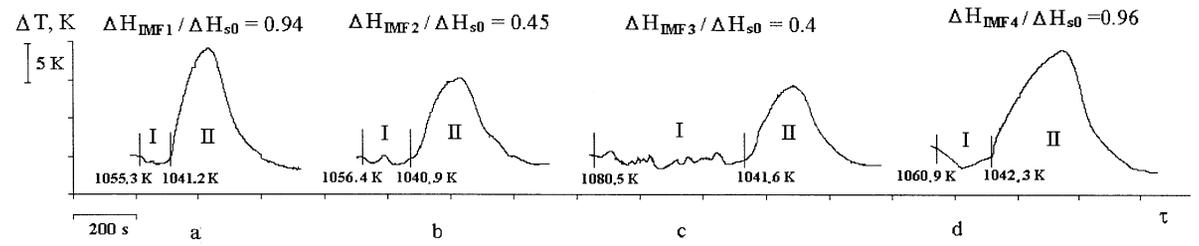


Рис. 2. Эволюция эффектов предкристаллизации (I) и кристаллизации (II) KCl после воздействия ИМП ($H \sim 10^6$ A/m, $t = 30$ s), через 24 h (a), 48 h (b), 72 h (c) и 96 h (d).

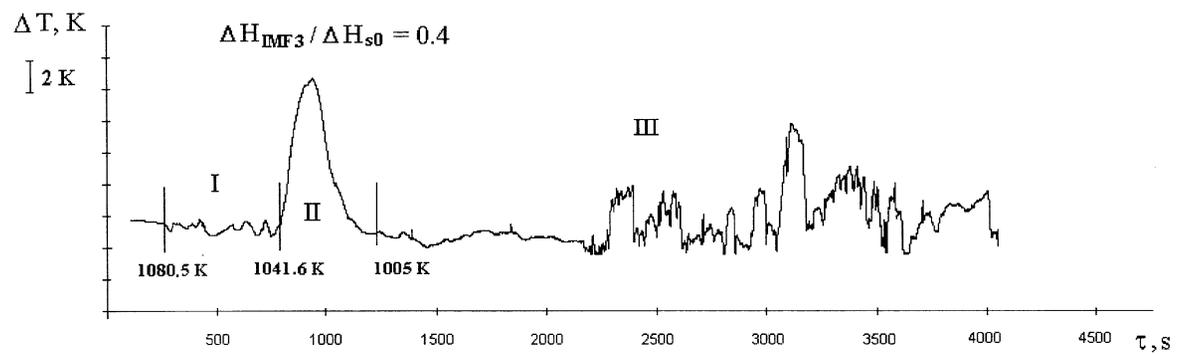


Рис. 3. Кривая ДТА процесса кристаллизации образца KCl через 72 h после воздействия ИМП ($H \sim 10^6$ A/m, $t = 30$ s, $v = 5$ K/min): I — предкристаллизация; II — кристаллизация; III — посткристаллизация.

$\Delta H_{\text{ИМП}}/\Delta H_{s,0}$ достигает экстремума и составляет для условий нашего эксперимента ~ 0.4 . Температурно-временной интервал предкристаллизации увеличивается и становится флуктуационным. Резкое уменьшение энтальпии кристаллизации приводит к релаксационному процессу — эффекту посткристаллизации (рис. 3, область III). Начиная с температуры $T = 1005$ К, наблюдается термодинамическая неустойчивость, которая приводит к длинновременному флуктуационному выбросу теплоты диссипации, заканчивающемуся при комнатной температуре.

Релаксация индуцированного магнитным полем неравновесного состояния в КС1 к исходному состоянию контролировалась по изменению параметров предкристаллизации и энтальпии кристаллизации. Так же как и для плавления, релаксация носит длинновременный характер и даже через 144 h сохраняется „память“ о воздействии ИМП.

Кристаллическая структура КС1 после воздействия ИМП контролировалась методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4 с использованием фокусировки по Брэггу–Брентано при отфильтрованном k_{α} -излучении кобальта со средневзвешенной длиной волны $\lambda = 1.79021$ Å при режиме трубки 30 kV, 20 mA. Определялись параметры решетки исходного образца КС1 (a_0) непосредственно после воздействия ИМП (a_1), через 72 (a_2) и 144 h (a_3) после воздействия ИМП. Обнаружена слабая тенденция к уменьшению параметра решетки для образца через 72 h после воздействия ИМП и релаксация к исходному в образце через 144 h после воздействия до величины, близкой к первоначальному значению: $a_1 = 6.2936$ Å, $a_2 = 6.2930$, $a_3 = 6.2937$ Å. А интенсивность рефлексов изменяется заметно. Так, наиболее интенсивный рефлекс (200) при съемке его через 72 h после воздействия ИМП ослабевает почти в три раза, а через 144 h восстанавливает свою первоначальную интенсивность. При этом изменение интенсивности рефлексов коррелирует с изменением параметра решетки: резкое уменьшение интенсивности рефлекса (200) связано с уменьшением параметра решетки и усилением эффекта первичной экстинкции. Обращает внимание то, что радикальное изменение термодинамических параметров, выявленное при кристаллизации, не связано с заметным изменением кристаллической структуры.

Таким образом, процесс плавления-кристаллизации ионных кристаллов КС1, предварительно обработанных ИМП, является обратимым. Это демонстрирует термодинамическую устойчивость индуцированной ИМП неравновесной мезофазы в широком интервале температур для

данного момента времени. Наблюдаемый флуктуационный длинновременный выброс тепловой энергии при фазовых переходах I рода аналогичен релаксационным эффектам при химически индуцированной магнитной поляризации ядер [7]. Обнаружение магниточувствительных термодинамических параметров при плавлении и кристаллизации дополняет и расширяет уже имеющиеся представления о магнитоспиновых эффектах в конденсированных средах [8,9].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 01-03-32848.

Список литературы

- [1] *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 85–87.
- [2] *Vityuiskaya L.A., Mashkina E.S.* // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317–330.
- [3] *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 7. С. 1189–1194.
- [4] *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С., Бутусов И.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 20. С. 14–19.
- [5] *Уббелоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. М.: Мир, 1982. 376 с.
- [6] *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Фракталы и прикладная синергетика. Материалы Первого Междисциплинарного семинара. М., 1999. С. 200–202.
- [7] *Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л.* // УФН. 1988. Т. 115. В. 1. С. 3–42.
- [8] *Левин М.Н., Зон Б.А.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373–1397.
- [9] *Головин Ю.И., Моргунов Р.Б.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 2. С. 605–618.