

03:05  
©1995

## КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРЕД- И ПОСТПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

*Л.А.Битюцкая, Е.С.Машкина*

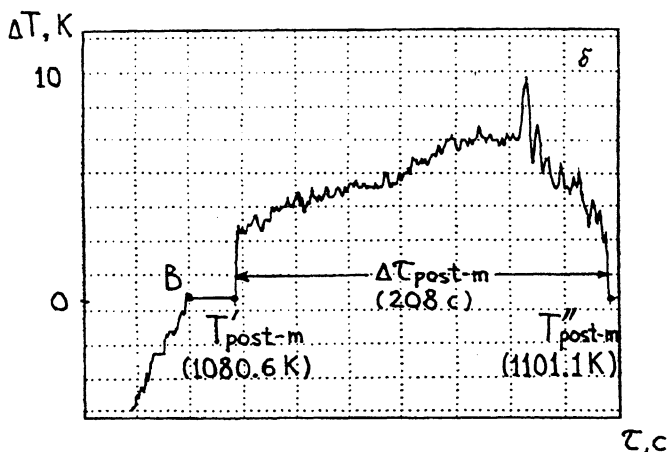
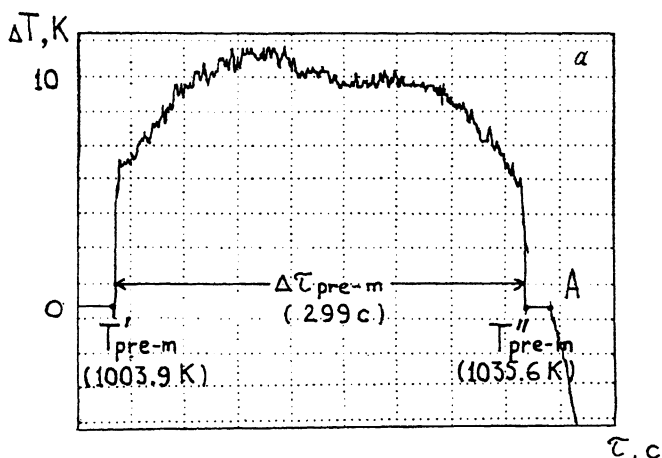
В последнее время появилось достаточно большое число работ, исследующих переходную область, предшествующую плавлению, — предплавление. На существование этой области впервые было указано Уббелоде [1]. Френкелем [2] для объяснения этих явлений была предложена теория кооперативных гетерофазных флуктуаций.

Для ионных кристаллов в монографии Уббелоде [3] и других работах [4] приведены многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии области предплавления, и рассмотрены различные теоретические подходы к объяснению наблюдаемых эффектов. В работе [5] переходные процессы рассматриваются с позиций кооперативных явлений как серия катастроф стабильности. Однако модельные представления не получили достаточного экспериментального подтверждения, отсутствуют четкие термодинамические критерии и параметры переходных процессов при плавлении.

В настоящей работе представлены результаты прецизионных термографических исследований эффектов пред- и постплавления ионных кристаллов, позволяющие ввести и оценить термодинамические параметры этих процессов и трактовать их с единых позиций — теории кооперативных явлений.

Исследования проводились на автоматизированной системе дифференциально-термического анализа (АС ДТА) [6], имеющей не только чувствительность по температуре 0.1 К и по разности температур 0.01 К, но и позволяющей фиксировать назкочастотные колебания (0.01–10 Гц). В качестве датчика использовались Pt/PtRh термодпары. Термографирование проводилось в графитизированных эвакуированных кварцевых сосудах Степанова при скоростях нагрева 5 и 10 К/мин. В эксперименте использовались соли KCl и NaCl с навесками 1, 2.5, 3 г марки ХЧ, дважды подвергнутые перекристаллизации.

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы, являющиеся эталонными и используемые в ка-



Кривые ДТА переходных областей при плавлении KCl (скорость нагрева 5 K/мин), A, B — точки начала и конца плавления. а — предплавление (масштаб по  $\tau$  1:39 с); б — постплавление (масштаб по  $\tau$  1:29.5 с).

честве реперов при градуировке термопар [7]. Это высокосимметричные кристаллы с простыми ионами, имеющими электронную конфигурацию инертных газов, у которых отсутствуют фазовые переходы до точки плавления и процесс плавления-кристаллизации которых хорошо изучен.

В результате многочисленных и многократных экспериментов по термографированию на АС ДТА выявлено, что процесс плавления ионных кристаллов KCl и NaCl имеет многостадийный характер с четко разделяемыми стадиями:

Скорость нагрева- вания, К/мин	Предплавление				Постплавление			
	$T'$ pre-m, К	$T''$ pre-m, К	$\Delta\tau$ pre-m, с	$P_1/P_2$ , отн.ед.	$T'$ post-m, К	$T''$ post-m, К	$\Delta\tau$ post-m, с	$P_3/P_2$ , отн.ед.
5	1003.9	1035.6	299	0.078	1080.6	1101.1	208	0.018
10	992.1	1045.3	217	0.2	1079.4	1110.2	147	0.12

предплавление, плавление, постплавление. Впервые обнаружено, что наряду с эффектом предплавления существует эффект постплавления (см. рисунок). Переходные эффекты имеют одинаковые и характерные проявления. В отличие от основного эндотермического эффекта плавления, имеющего форму треугольного импульса, эффекты пред- и постплавления — экзотермические, и кинетика этих процессов имеет вид “прямоугольного” импульса с ярко выраженными резкими фронтами начала и конца эффекта, разделенного с основным эффектом во времени и температуре. Форма экзотермик позволяет ввести такие параметры переходных процессов, как:  $T'_{pre-m}$ ,  $T''_{pre-m}$  — температуры начала и конца эффекта предплавления;  $T'_{post-m}$ ,  $T''_{post-m}$  — температуры начала и конца эффекта постплавления; длительность теплового импульса  $\Delta\tau - \Delta\tau_{pre-m}$  — для предплавления,  $\Delta\tau_{post-m}$  — для постплавления.

Как для пред-, так и для постплавления на экзотермике всегда наблюдаются мелкомасштабные низкочастотные флуктуации с частотами в интервале 0.04–0.25 Гц.

Количество теплоты, выделяемое при пред- и постплавлении, оценивалось относительно основного эффекта и определялось как модуль отношения площадей пред- и постэффекта  $P_1$  и  $P_3$  к основному эффекту  $P_2$ . Площади эффектов вычислялись методом Симпсона и приводились на единицу массы. Сравнение вводимых относительных величин для разных навесок и скоростей нагревания показало, что выделяемая теплота эффекта предплавления всегда больше выделяемой теплоты эффекта постплавления.

В таблице приведены параметры пред- и постэффектов для КС1 при различных скоростях нагревания. Как видно из таблицы, скорость нагревания не изменяет характер процессов, но приводит к изменению кинетики энерговыделения. При скорости нагревания 10 К/мин эти эффекты начинаются раньше и сливаются с основным эффектом.

При кристаллизации наблюдаемые эффекты не воспроизводятся, т.е. являются необратимыми.

Если при регистрации фазовых переходов 1 рода методом ДТА, таких как кристаллизация, плавление, полиморфизм, треугольная форма экзотермик и эндотермик, в основном определяется особенностями теплопередачи печь-объект исследования [8], то скачкообразность экзотермик пред- и постплавления и слабая кинетическая зависимость выделяемой энергии свидетельствует о качественном отличии изучаемых эффектов пред- и постплавления от собственного эффекта плавления. Эффекты плавления и кристаллизации определяются кинетикой подвода тепла к веществу, а тепловыделение при пред- и постплавлении происходит в результате достижения критической точки. При этом происходит скачкообразное самопроизвольное изменение теплосодержания системы, которое поддерживается в течение определенного температурно-временного интервала.

Таким образом, совокупное рассмотрение отличительных признаков и параметров эффектов пред- и постплавления в ионных кристаллах позволяет рассматривать эти переходные явления как кооперативные. Можно предположить, что в результате этих процессов происходит структурная перестройка системы, сопровождающаяся образованием кластеров [9]. Очевидно, переходные процессы при плавлении веществ с другим типом химической связи имеют одинаковые с ионными кристаллами проявления, что нами подтверждено экспериментально на простых полупроводниках и металлах.

### Список литературы

- [1] *Ubbelohde A.R.* // *Trans. Far. Soc.* 1938. V. 34. P. 292-300.
- [2] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975. 592 с.
- [3] *Уббелоде А.Р.* Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
- [4] *Nield V.M., Keen D.A., Hayes W., McGreevy R.L.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. V. 4. N 32. P. 6703-6714.
- [5] *Tallon J.L.* // *Nature.* 1989. V. 341. N 6250. P. 658-660.
- [6] *Битюцкая Л.А., Китин Д.В., Хухрянский М.Ю., Быкадорова Г.В.* // Заводская лаборатория. 1990. № 4. С. 53-56.
- [7] *Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. Ch.D. Hodgman. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co., 33-rd Edition. 1951-1952. P. 1925-1926.
- [8] *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М., 1978. 526 с.
- [9] *Смирнов Б.М.* // УФН. 1994. Т. 164. № 11. С. 1165-1184.

Воронежский государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
23 февраля 1995 г.