

05.3

Влияние магнитного поля на кинетику плавления ионных кристаллов

© Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина, И.Ю. Бутусов

Воронежский государственный университет
E-mail: phme22-1@main.vsu.ru

Поступило в Редакцию 20 апреля 2001 г.

Изучена кинетика плавления ионных кристаллов, предварительно обработанных импульсным магнитным полем ($H \sim 10^6$ A/m) методом цифрового дифференциально-термического анализа. Обнаружены заметные изменения неравновесных термодинамических параметров переходных процессов при плавлении и энтальпии плавления KCl, свидетельствующие об индуцировании магнитным полем особого неравновесного состояния в немагнитных кристаллах.

При изучении кинетики плавления KCl методом дифференциально-термического анализа (ДТА) выше и ниже точки плавления T_m обнаружены отличные от плавления кооперативные переходные эффекты [1–3]. Эти эффекты рассматриваются как новый класс универсальности кинетических фазовых переходов при реальном плавлении не только ионных кристаллов, но и кристаллов с другим типом химической связи и характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых термодинамических параметров J [3,4].

Существует большое количество работ, посвященных изучению влияния постоянных и импульсных магнитных полей на реальную структуру и физические свойства кристаллов [5–8]. В ионных кристаллах обнаружен целый ряд макроскопических эффектов, таких как магнитопластический эффект, возникновение люминесценции, изменение механических свойств [5–6]. Эти явления носят неравновесный характер, сохраняются даже при длительных отжигах при высоких температурах и, согласно [5,7], имеют спин-зависимую природу. Таким образом возникли предположения для изучения влияния магнитного поля на реальное плавление, включающее как переходные процессы, так и собственно эффект плавления.

Цель настоящей работы — исследование кинетики плавления кристаллического KCl, предварительно обработанного импульсным магнитным полем (ИМП).

Кинетика плавления KCl изучалась методом цифрового дифференциально-термического анализа (ДТА) по методике, ранее описанной в [2–4]. Термографирование проводилось в кварцевых эвакуированных сосудах Степанова при скоростях нагревания $\nu = 5, 10 \text{ K/min}$. В эксперименте использовался кристаллический KCl с навесками 2 g марки ХЧ, дважды подвергнутый перекристаллизации.

Магнитное поле импульсами напряженностью $H \sim 10^6 \text{ A/m}$ создавалось с помощью соленоида [9]; форма импульсов — полусинусоидальная с длительностью $30 \mu\text{s}$ и частотой повторения 50 Hz ; время воздействия $t = 30 \text{ s}$. Обработка ИМП проводилась при комнатной температуре. Между измерениями образцы, обработанные ИМП, хранились при комнатной температуре. После воздействия ИМП проводилось последовательное и циклическое термографирование образцов. При последовательном термографировании исследовались четыре независимые серии по три образца через 24, 48, 72 и 96 h после воздействия ИМП. Циклическое термографирование для одного и того же образца проводилось каждый день в течение 5 суток начиная с первого после воздействия ИМП. Перед воздействием ИМП для всех образцов контролировались исходные параметры пред- и постплавления.

При последовательном термографировании обнаружено, что воздействие ИМП носит латентный характер и имеет максимальное проявление через 72 h. Существенно, что заметное изменение характеристических параметров пред- и постплавления J связано с радикальным изменением такого фундаментального параметра, как энтальпия плавления при практически неизменной температуре плавления (рис. 1, 2).

Для переходных процессов пред- и постплавления KCl по сравнению с исходным значительно увеличивается температурно-временной интервал, размывается скачок теплового импульса, изменяется частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации. На рис. 1 приведены характерные кривые ДТА пред- и постплавления KCl через 72 h после воздействия ИМП в сравнении с исходным образцом. Как видно, после воздействия ИМП переходные состояния, наблюдаемые в исходном образце, сохраняются, однако импульсы пред- и постплавления существенно преобразуются. Флуктуации теплоты диссипации становятся бо-

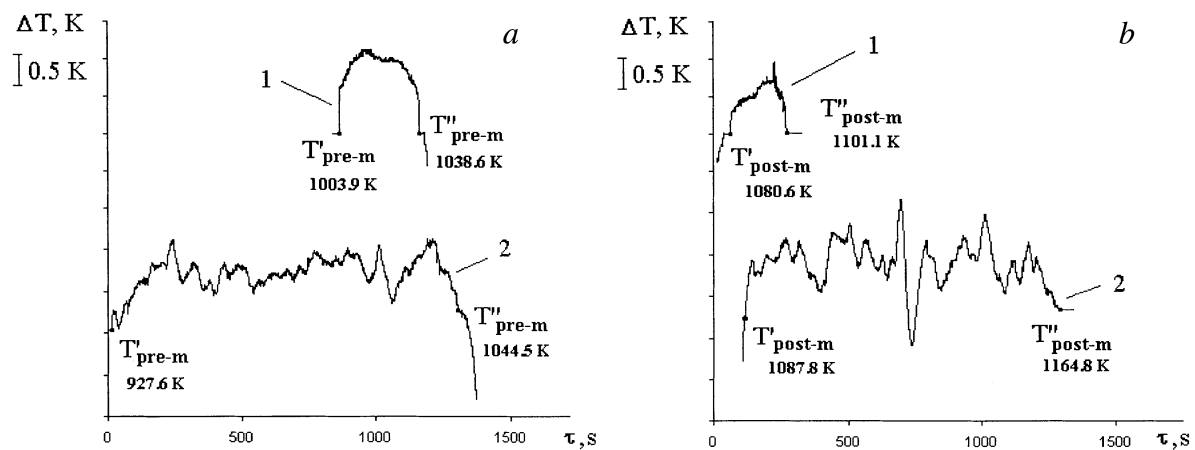


Рис. 1. Кривые ДТА переходных процессов при плавлении KCl ($m = 2 \text{ g}$, $v = 5 \text{ K/min}$): *a* — предплавление: 1 — до воздействия ИМП; 2 — через 72 h после воздействия ИМП ($H \sim 10^6 \text{ A/m}$, $t = 30 \text{ s}$); *b* — постплавление: 1 — до воздействия ИМП; 2 — через 72 h после воздействия ИМП ($H \sim 10^6 \text{ A/m}$, $t = 30 \text{ s}$).

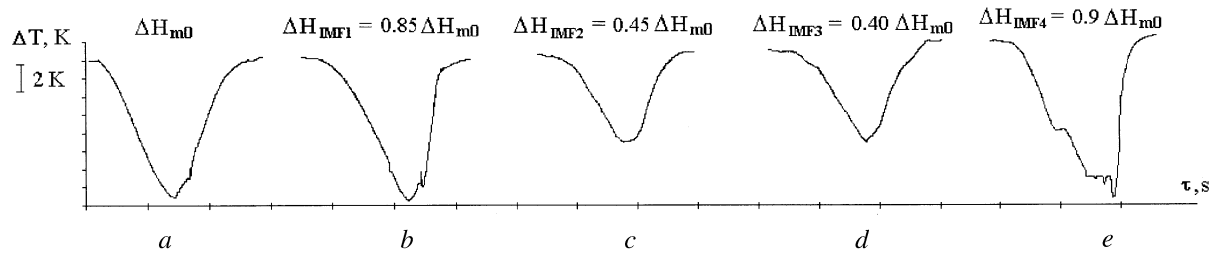


Рис. 2. Эволюция формы и площади пиков плавления KCl после воздействия ИМП ($H \sim 10^6$ A/m, $t = 30$ s) на исходный кристалл (a), через 24 h (b), 48 h (c), 72 h (d) и 96 h (e).

лее неоднородными, увеличивается их амплитуда. В отличие от необработанного кристаллического КСІ переходные возбужденные состояния предплавления возникают при температуре начала предплавления T'_{pre-m} в среднем на 70–100 К ниже T'_{pre-m} исходного образца, переходные возбужденные состояния постплавления возникают при температуре начала постплавления T'_{post-m} на 7–10 К выше T'_{post-m} образца до обработки.

Изменение формы и площади пиков плавления КСІ в зависимости от времени хранения исходного образца после воздействия ИМП представлено на рис. 2. После воздействия ИМП определялось изменение площади пика плавления образцов, обработанных ИМП S_{IMF} , относительно исходного S_0 : $S_{IMF}/S_0 = \Delta H_{IMF}/\Delta H_{m0}$. Расчет площади пика проводился методом трапеции. Уже начиная со второго дня после воздействия ИМП наблюдается значительное понижение энтальпии плавления. Через 72 h после воздействия ИМП отношение $\Delta H_{IMF}/\Delta H_{m0}$ достигает экстремума и составляет для условий нашего эксперимента 0.4. Начиная с четвертых суток после воздействия ИМП, наблюдается релаксация энтальпии плавления, но при этом форма пика становится сложной — на гладком пике плавления появляются дополнительные эффекты. В общем релаксация носит длинновременный характер и даже на 10-е сутки хранения у кристаллов сохраняется "память" о воздействии ИМП.

При циклическом термографировании обнаружено, что результат воздействия ИМП на кинетику плавления КСІ остается таким же, как и в случае последовательного термографирования: минимальное значение $\Delta H_{IMF}/\Delta H_{m0}$ достигается через 72 h и составляет ~ 0.4 с последующей релаксацией на четвертые-пятые сутки.

Таким образом, предварительная обработка ионных кристаллов КСІ ИМП при комнатной температуре приводит к индуцированию термодинамически неравновесной мезофазы, кинетика плавления которой имеет следующие характерные проявления: латентность образования; изменение параметров переходных процессов при плавлении; радикальное уменьшение энтальпии плавления при практически неизменной T_m ; длинновременная релаксация мезофазы к исходному состоянию; сохранение "памяти" о воздействии ИМП после нагревания выше T_m .

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] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 7. С. 1189–1194.
- [3] Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 57–61.
- [4] Bituyskaya L.A., Mashkina E.S. // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317–330.
- [5] Альшиц В.И., Даринская Е.В., Казакова О.Л. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 2. С. 615–626.
- [6] Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 2. С. 605–618.
- [7] Молоцкий М.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 3112–3125.
- [8] Левин М.Н., Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373–1397.
- [9] Чечерников В.И. Магнитные измерения. М.: МГУ, 1969. 386 с.