
РАЗДЕЛ ФИЗИКА

УДК 546.86:536.421.1

ИЕРАРХИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ СУРЬМЫ

Л.А.Битюцкая, Е.С.Машкина

Воронежский государственный университет

Цифровым методом дифференциально-термического анализа (ДТА) идентифицированы условия возникновения и существования переходных процессов при плавлении сурьмы. Кооперативные эффекты пред- и постплавления, возникающие в реальных условиях в динамических и квазистатических режимах, являются неравновесными фазовыми переходами. Эффекты пред- и постплавления характеризуются системой термодинамических параметров J . В результате динамической неустойчивости в квазистатических режимах наблюдается неустойчивость термодинамических параметров переходных процессов и точки начала плавления. Введенная система параметров характеризует образование особого фазового состояния - мезофазы пред- и постплавления.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физической природы процесса перехода вещества из твердого состояния в жидкое является до настоящего времени одной из важнейших проблем физики конденсированного состояния. "Интересно отметить, что все самые общие явления, известные человеку, самые трудные для понимания. Плавление является одним из них." (Cotterill R.M.J [1]). Внутренняя сложность процесса плавления настолько значительна, что в настоящее время не существует теории плавления, которая бы давала результаты, адекватные эксперименту. Обнаруживается противоречивость экспериментальных данных. С одной стороны: динамическая структура фаз предплавления [2]; изменение симметрии с появлением икосаэдрических структур, не свойственных кристаллическому состоянию [3]; изменение координационного числа; иерархия структур в расплаве [4]; осцилляции температуры в области предплавления [5]; изменение фотоакустического отклика [6] и т.д. С другой стороны: монотонное возрастание теплоемкости и других термодинамических параметров. Это противоречие снимается, если разделить экспериментальные данные, полученные в термостатических, квазистатических и динамических режимах. Неустойчивости наблюдаются в динамических и квази-

статических режимах, монотонные изменения - в термостатических. В теории также существуют две концепции: монотонное нелинейное изменение свойств в результате образования вакансий [7] и, с другой стороны, возникновение коррелированных состояний [8].

К настоящему времени сформировалась точка зрения, в соответствии с которой термодинамические параметры плавления тесно связаны с энергией разрушения и механическими свойствами кристаллических веществ. Проводится также структурная аналогия этих двух процессов. На основе подходов нового научного направления - синергетики деформируемое твердое тело рассматривается как синергетическая система, обменивающаяся энергией и веществом с окружающей средой, и разрушение трактуется как неравновесный фазовый переход, сопровождающийся переходными процессами спонтанной перестройки дефектной субструктуры [9].

В работах Френкеля Я.И. [10] и Уббелоде А. [11] показано наличие особых термодинамических переходных областей при плавлении кристаллических веществ. Аномалии термодинамических, электрофизических, оптических, акустических и других свойств не укладываются в рамки канонического представления о плавлении как фазовом переходе I рода. По анало-

гии рассмотрения процесса деформации твердого тела как диссипативного процесса, перестройки в переходных областях при плавлении также можно рассматривать с привлечением новых понятий самоорганизации и кооперативных явлений. Это требует пересмотра методических и концептуальных подходов в исследовании переходных процессов при плавлении. Подходы синергетики и устанавливаемая на их основе взаимосвязь между микро- и макропараметрами открывают новые возможности для построения кинетической модели плавления.

В наших работах [12-14] было показано, что плавление кристаллических веществ с различным типом химической связи (KCl, Ge, Cu) в динамических режимах нагревания при скорости нагревания $v=5, 10$ К/мин сопровождается возникновением возбужденных областей пред- и постплавления и характеризуется системой неравновесных термодинамических параметров.

Целью работы является исследование переходных процессов при плавлении сурьмы в динамических и квазистатических режимах методом цифрового дифференциально-термического анализа (ДТА).

МЕТОДИКА

Исследование переходных процессов при плавлении сурьмы проводилось методом цифрового ДТА, предложенного нами [15]. Контролируемая длина записи и полоса пропускания усилителя постоянного тока позволили определить условия, при которых на кривых плавления ДТА идентифицируются переходные процессы в динамических и квазистатических режимах.

Классические варианты метода ДТА при изучении плавления ориентированы на определение точки плавления T_m и энтальпии плавления ΔH_m , что достигается использованием малых масс вещества (~0.1-10 мг) и высоких скоростей нагревания (до 30 К/мин) [16]. Такой подход имеет фундаментальное обоснование, если рассматривать переход твердое тело-жидкость как катастрофу. Используя понятия теории катастроф, в данном случае условия эксперимента соответствуют принципу Максвелла. Согласно Гилмору Р. [17] переход в бимодальной системе (кристалл-расплав) из одного стабильного минимума к другому стабильному минимуму происходит в сверхбыстрой временной шкале.

В нашей методике используются экспериментальные условия, которые следуют друго-

му принципу теории катастроф - принципу максимального промедления, который мы называем реальным плавлением. Потенциальная функция в этом случае меняется медленно и переход из одного устойчивого минимума к другому происходит через серию метастабильных локальных минимумов, которые обуславливают переходные процессы при плавлении. Глубина потенциальной ямы метастабильных локальных минимумов значительно меньше глубины потенциальной ямы стабильных минимумов. Это выполняется при использовании достаточно больших масс образцов (до 5 г) и скоростей нагревания от 2 К/мин и выше.

Для проведения экспериментов использовался полуметалл сурьма со степенью чистоты не менее 99.9999%. В наших опытах использовались навески массой 2 г, которые давали хорошее разрешение и обеспечивали оптимальное представление данных. Эксперименты проводились в стандартных графитизированных кварцевых сосудах Степанова, откачанных до вакуума 10^{-4} мм рт.ст., в качестве датчика использовались Pt-Pt/Rh (10%) термопары.

Для обеспечения надежности и достоверности получаемых данных исследования переходных процессов при плавлении Sb проводились на 10 образцах в идентичных условиях эксперимента. Каждый образец сначала сплавлялся, затем проводилось трехкратное циклирование нагревание-охлаждение. Исследования проводились как в динамическом ($v=5, 10$ К/мин), так и в квазистатическом ($v=1$ К/мин) режимах. Для выявления влияния начальных условий (предыстории образца) на переходные процессы при плавлении нагрев осуществлялся в двух режимах: 1 - от комнатной температуры до 1000 К и 2 - от 820 К до 1000 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При критическом значении управляющего параметра - температуры и при фиксированных массе вещества и скорости нагревания происходит генерация теплового импульса с конечной временной разверткой. Как и в случае KCl, Ge, Cu, пред- и постплавление Sb характеризуются экзотермичностью, скачкообразностью, флуктуационностью, неравновесностью и необратимостью.

Типичные кривые ДТА пред- и постплавления Sb при скорости нагревания 5 К/мин представлены на рис. 1.

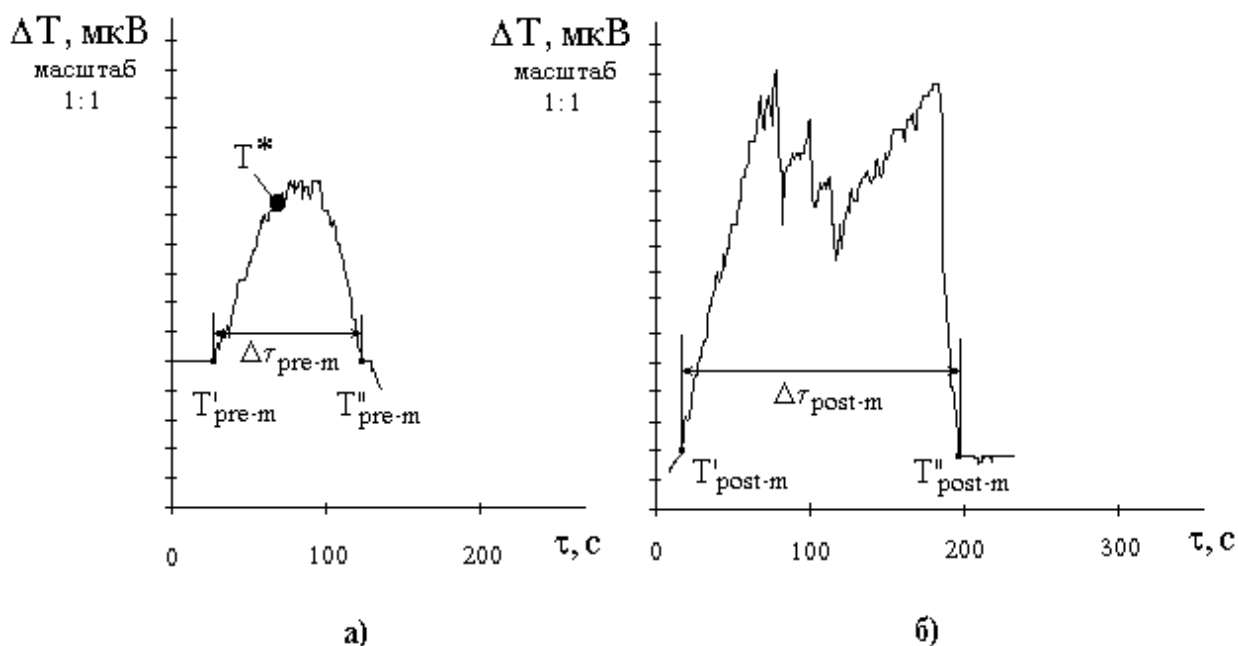


Рис. 1. Кривые ДТА переходных процессов при плавлении Sb ($v=5$ К/мин, $m=2$ г):
 а) предплавление (T^* - температура изотермической выдержки);
 б) постплавление.

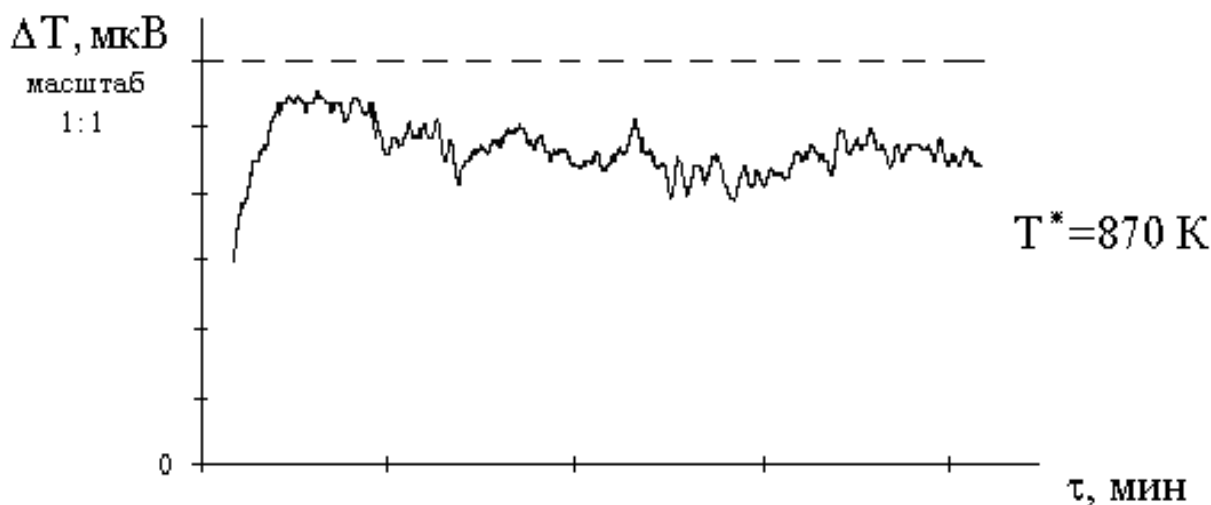


Рис. 2. Кривая ДТА изотермической выдержки предплавления Sb (T^* - температура изотермической выдержки).

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 площади основного эффекта P_2 . Расчет площади пика ДТА пред- и постэффекта проводился методом трапеции. Затем площади приводились на единицу массы.

Для изучения устойчивости возбужденного состояния наблюдаемых эффектов в динамических режимах были проведены изотермические остановки в условиях возникновения предплавления. Кривая ДТА изотермической выдержки предплавления Sb при температуре $T^*=870$ К показана на рис. 2, время выдержки составило 35 минут. В отличие от KCl, Ge и Cu в изотерми-

Таблица 1. Параметры переходных процессов при плавлении Sb

Скор. нагрев. К/мин	Предплавление				Постплавление			
	T'_{pre-m} , К	T''_{pre-m} , К	$\Delta\tau_{pre-m}$, с	ΔQ_{pre-m} , о.е.	T'_{post-m} , К	T''_{post-m} , К	$\Delta\tau_{post-m}$, с	ΔQ_{post-m} , о.е.
5	885.4	903.2	145	0.055	918.5	949.1	198	0.07
10	880.8	903.7	85	0.016	916.8	939.8	80	0.037

ческом режиме предплавления Sb величина размаха тепловых колебаний значительно меньше и не соизмерима с величиной самого эффекта предплавления в политермическом, хотя и прослеживается слабая периодичность. Спектральный Фурье-анализ тепловых флуктуаций, возникающих на этапе предплавления Sb, показал, что флуктуации теплоты диссипации в интервале температур предплавления могут быть идентифицированы как фликкер-шум [18, 19].

Т.о. обнаруженные эффекты пред- и постплавления обладают признаками термодинамически неравновесных явлений. Обнаруженные нами кооперативные эффекты пред- и постплавления, возникающие при непрерывном нагревании с конечной скоростью, являются новым типом неравновесных фазовых переходов, характеризующих кинетику плавления. А выделяемую теплоту на этапе пред- и постплавления можно рассматривать как теплоту диссипации. Такой подход позволяет ввести нам универсальную систему параметров J : T'_{pre-m} , T''_{pre-m} - температуры начала и конца эффекта предплавления; T'_{post-m} , T''_{post-m} - температуры начала и конца эффекта постплавления; $\Delta\tau_{pre-m}$, $\Delta\tau_{post-m}$ - длительности тепловых импульсов пред- и постплавления; ΔQ_{pre-m} , ΔQ_{post-m} - теплота диссипации предплавления и постплавления соответственно.

Рассмотрим параметры пред- и постплавления Ge в различных динамических режимах. Типичные значения параметров пред- и постпереходных процессов Sb при скоростях нагревания 5 и 10 К/мин приведены в табл. 1. Значение теплот пред- и постплавления представлено в относительных единицах (о.е.), являющихся модулем отношения площади переходного эффекта к площади основного эффекта плавления.

При увеличении скорости нагревания до 10 К/мин характер процессов не меняется, происходит только изменение кинетики энерговыделения.

Под квазистатическим режимом мы понимаем приближение условий близко к равновесным при непрерывном нагревании со скоростью нагревания $v \leq 1$ К/мин. Согласно классическим представлениям в этой области должно происходить монотонное изменение параметров, сопровождающееся возрастанием энтальпии. Это вызвано увеличением удельной теплоемкости, связанное с ангармонизмом колебаний решетки при высоких температурах. Монотонность в эксперименте достигается огрублением измерений, усреднением данных и длительными изотермическими выдержками в измеряемых точках. Такой подход связан с общепринятой точкой зрения, рассматривающей фазовый переход I рода как скачок с отсутствием переходных областей.

Переходные состояния, как неравновесное состояние вещества при фазовом переходе I рода, сохраняются и в квазистатических режимах при непрерывном нагревании. При уменьшении скорости нагревания от 5 К/мин до 1 К/мин в квазистатическом режиме импульс предплавления Sb распадается на серию флуктуирующих экзо- и эндотермических эффектов (рис. 3). Эндотермические импульсы наблюдаются вблизи точки начала плавления. При этом, как и в случае предплавления KCl и Ge, возбужденное состояние возникает при температурах гораздо ниже T'_{pre-m} для динамических режимов.

В квазистатическом режиме параметры переходных процессов Sb- T'_{pre-m} , T''_{pre-m} , $\Delta\tau_{pre-m}$ становятся неустойчивыми и зависимыми от начальных условий эксперимента. В динамических режимах параметр T'_{pre-m} не зависит от предистории образца, в квазистатических режимах

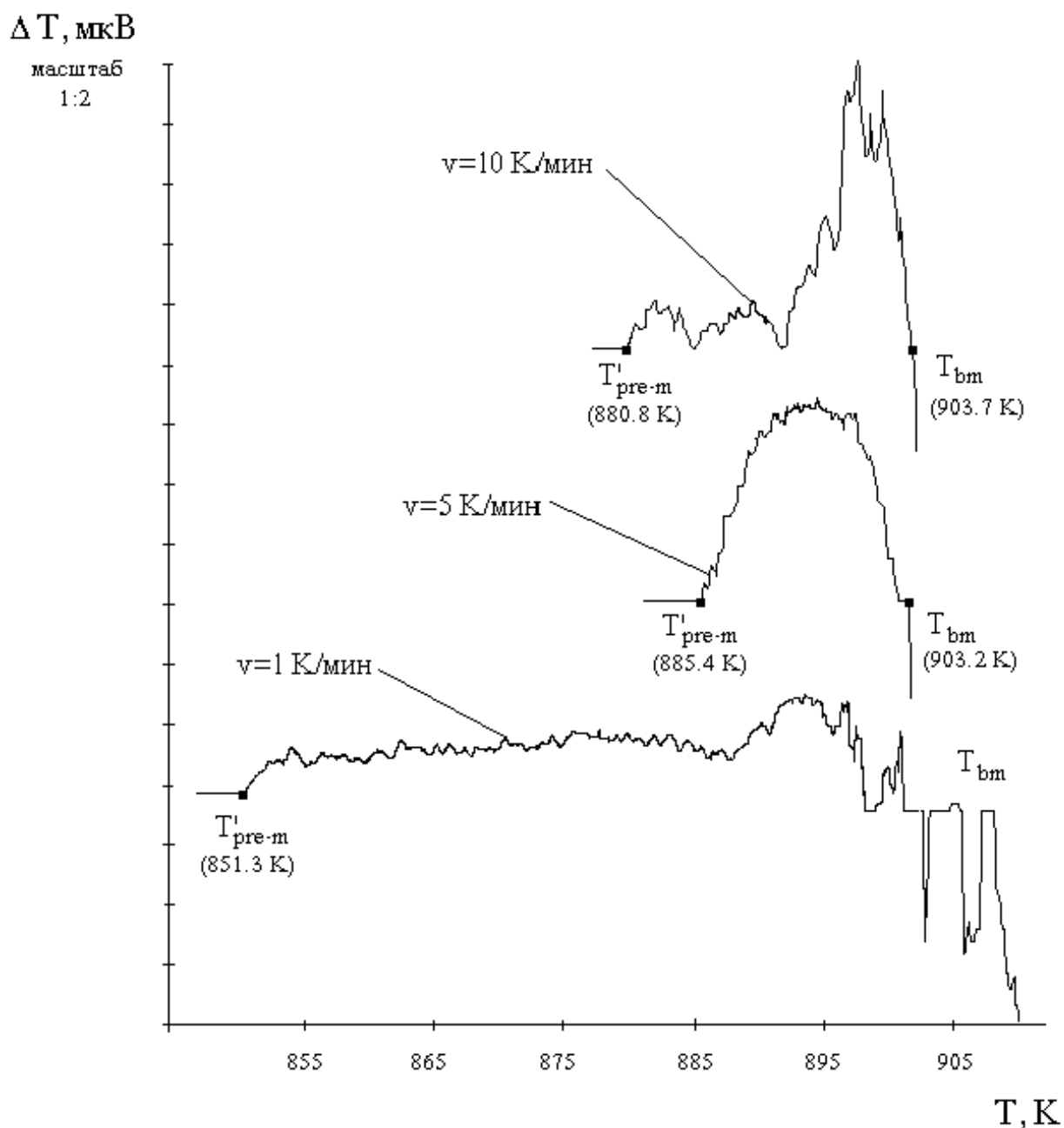


Рис. 3. Кривые ДТА предплавления Sb в динамических и квазистатических режимах ($m=2 \text{ г}$).

Таблица 2.

Скорость нагрева, К/мин	Дисперсия $\sigma(T'_{\text{pre-m}})$, К
1 – режим 1	15.6
2- режим 2	9.5
5	1
10	0.91

параметр T'_{pre-m} становится чувствительным к начальным условиям эксперимента. Неустойчивость T'_{pre-m} обнаруживается через аномальное значение дисперсии $\sigma(T'_{pre-m})$ этого параметра по сравнению с динамическими режимами в едином цикле нагревание-охлаждение. Дисперсия рассчитывалась для 10 точек для каждой скорости нагревания (табл. 2).

Зависимость T'_{pre-m} от скорости нагревания представлена на рис. 4. Как видно из данного рисунка, эта зависимость нелинейная. В зависимости $T'_{pre-m}(v)$ можно выделить области неустойчивости для режимов нагревания 1 и 2. Видно, что при $v=5, 10$ К/мин система “забывает” о своем начальном состоянии и характеризуется значением T'_{pre-m} , не зависящим от режима нагревания. При скоростях нагревания $v \leq 1$ К/мин наблюдается разделение областей неустойчивости для режимов нагревания 1 и 2. Для режима 1 интервал неустойчивости составил 10 К, а для режима 2 интервал составил 7 К и он смещен в сторону более высоких температур.

Неустойчивость T'_{pre-m} в квазистатическом режиме порождает неустойчивость точки нача-

ла плавления T_{bm} (рис.5) и область неустойчивости находится как в коридоре табличных значений T_m [20], так и выше него. Коридор неустойчивости T_{bm} Sb при аппроксимации к нулевой скорости составляет 7 К, перегрев составил 4 К относительно табличных данных. Дисперсия T_{bm} рассчитывалась для 10 точек и составила 3.96.

Т.о., квазистатический режим можно характеризовать дополнительными параметрами, отражающими неустойчивость системы и проявляющимися через аномальное значение дисперсии: коридор неустойчивости параметра $T'_{pre-m} - \delta T'_{pre-m}$, коридор неустойчивости параметра $T''_{pre-m} - \delta T''_{pre-m}$, коридор неустойчивости точки начала плавления - δT_{bm} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наши экспериментальные результаты показывают, что различным кинетическим режимам плавления германия соответствует множество стационарных и нестационарных состояний с четкими фиксированными значениями парамет-

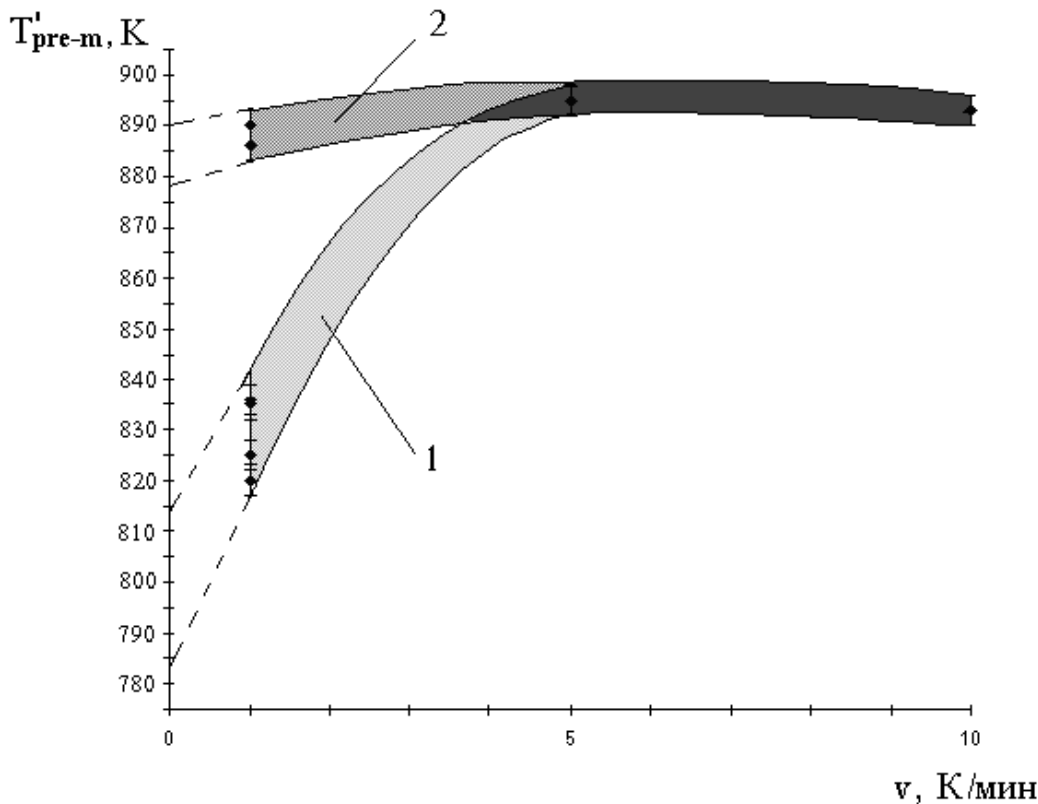


Рис. 4. Зависимость T'_{pre-m} Sb от скорости нагревания: 1- нагрев от комнатной температуры до 1000 К; 2- нагрев от 820 К до 1000 К.

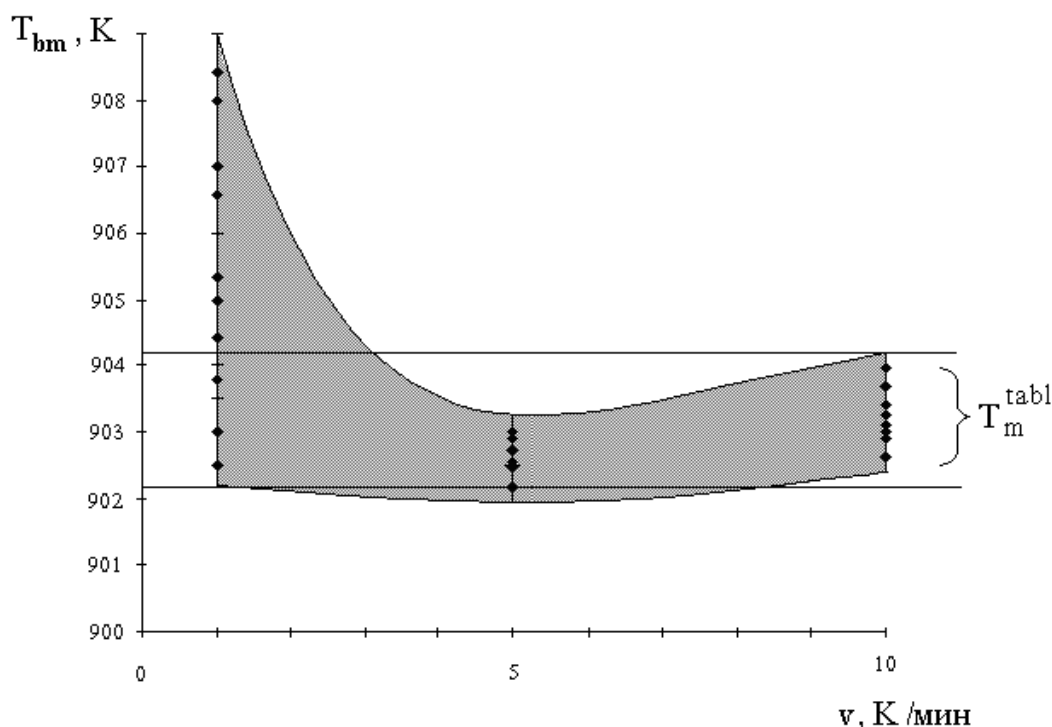


Рис. 5. Неустойчивость температуры начала плавления Sb (T_m^{tabl} - область табличных значений температуры плавления): 1- нагрев от комнатной температуры до 1000 К; 2 - нагрев от 820 К до 1000 К.

ров областей существования. Такие состояния соответствуют нелинейным динамическим процессам и по сумме отличительных признаков - экзотермичность, флуктуационность, скачкообразность, необратимость, неравновесность - могут быть классифицированы как неравновесные фазовые переходы [21]. Наблюдаемые кооперативные эффекты обусловлены ангармонизмом колебаний кристаллической решетки вблизи температуры плавления. Резкое возрастание концентрации вакансий приводит к радикальному изменению фононного спектра. В экспериментах по комбинационному рассеянию света при плавлении NaOH [22] обнаружено резкое уменьшение интенсивности фононных колебаний кристаллической решетки при температурах, близких к T_m .

Для интерпретации полученных результатов можно использовать модель Френкеля-Хайта [8]. Кооперативность на этапе предплавления по Хайту возникает в результате корреляции в фононной подсистеме, что приводит в конечном итоге к образованию кластеров. Для наших данных корреляционная модель Френкеля-Хайта является предельным квазистатическим

случаем при непрерывном нагревании со скоростью $v \sim 1$ К/мин. При этих скоростях нагревания предплавление характеризуется протяженным температурно-временным интервалом, наличием “шумящих” циклов и чувствительностью параметров переходных процессов к начальным условиям эксперимента. Это состояние можно рассматривать как систему со слабой корреляцией. При увеличении скорости нагревания до 5,10 К/мин “шумящий” цикл преобразуется в длинновременные тепловые импульсы, т.е. возникают сильно коррелированные состояния, приводящие к образованию кластеров, происходящему во всем объеме кристалла.

В приближении Френкеля-Хайта нами проведена оценка размеров кластеров, формирующихся на этапе предплавления. При этом решалась обратная задача Хайта - определение размеров кластера по величине температурного интервала предплавления $\delta T_{\text{pre-m}} = T_{\text{pre-m}} - T'_{\text{pre-m}}$ по данным наших экспериментов. Через характеристическую длину корреляции A_i оценивался диаметр кластеров d при экспериментально фик-

сиреуемом температурном интервале предплавления δT_{pre-m} :

$$A_i = \sqrt[3]{\frac{T_m^2}{\delta T_{pre-m}^2 z(T'_{pre-m})}},$$

$$d = A_i a$$

где z - теплоемкость на одну степень свободы, a - параметр решетки.

Для Sb диаметр кластеров составляет $\sim 20.6 \div 31.4$ А при температурном интервале предплавления $18 \div 25$ К.

Данные по расчету кластеров фаз предплавления имеют оценочный характер, т.к. в модели Хайта не учитывается динамическая зависимость параметров J и энергетика процессов, но они являются принципиальными, поскольку показывают возникновение особого фазового состояния в твердом теле - мезофазы предплавления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-03-32406).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotterill R.M.J. // J.Cryst.Growth. 1980. V.48. P.582.
2. Панова Н.Н., Жукова Л.А., Попель С.И. // Расплавы. 1991. № 6. С.15.
3. Жукова Л.А., Манов В.П., Попель С.И., Разикова Н.И. // Расплавы. 1992. № 5. С. 15.
4. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984. 176 с.
5. Hiroaki K. // J. Phys. Sos. Jap. 1983. V. 8. P. 2784.
6. Kojima S. // Jap J. Appl. Phys. Pt.1. 1989. V. 28. P. 228.
7. Карасевский А.И., Крис Р.Е., Панов Э.В. // Расплавы. 1992. №5. С.51.
8. Khait Yu.L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V.131. P. K19.
9. Иванова В.С. Синергетика: Прочность и разрушение металлических материалов. М.: Наука, 1992. 160 с.
10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л.:1975. 592 с.
11. Уббелоде А. Расплавленное состояние вещества. М.: 1982. 376 с.
12. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 85.
13. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 8.
14. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 24. С. 90.
15. Битюцкая Л.А., Китин Д.В., Хухрянский М.Ю., Быкадорова Г.В. // Заводская лаборатория. 1990. N 4. С.53.
16. Уэндланд У. Термические методы анализа.- М.: Мир, 1978.- 526 с.
17. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. Кн. 1.- М.: Мир, 1984. - 350 с.
18. Битюцкая Л.А., Селезнев Г.Д. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 14. С. 24.
19. Битюцкая Л.А., Селезнев Г.Д. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 9. С. 1679.
20. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Ch. D. Hodgman. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co., 33-rd Edition. 1951-1952, p.1925-1926.
21. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир. 1980. 404 с.
22. Закирьянова И.Д., Хайменов А.П., Хохлов В.А., Кочедыков В.А. // Расплавы. 1997. № 3. С. 45.