

Effect of dynamic nanostructuring near KCl melting point

E. S. Mashkina[†], E. N. Bormontov

[†]me22-1@phys.vsu.ru

Voronezh State University, 1 University Sq., Voronezh, 394006, Russia

The existence of transient phenomena near the melting point T_m is usually accompanied by an anomalous behavior of various macroscopic parameters (heat capacity, thermal conductivity, electrical conductivity, thermal expansion coefficient, self-diffusion coefficient, surface melting) with an increase in the temperature. In addition, an exponential increase in the concentration of point and linear defects with temperature, structural transitions of some types of crystals to a disordered state indicate that, as the melting point is approached, the structure and properties of the solid undergo changes that are nonlinearly dependent on the heating rate, and in the very transition point T_m change abruptly. Some transient processes manifest themselves only under the conditions when the substance is brought into a strongly nonequilibrium state, for example, at significant heating rates. In this work, we analyze the dynamics of structuring of the transitional phases of premelting of KCl in various kinetic regimes. It is revealed that the premelting process is a nonequilibrium fluctuation process accompanied by the appearance of dissipative states near the melting point, characterized by a set of thermodynamic and spectral parameters that nonlinearly depend on the heating rate. Based on the data of X-ray diffraction analysis, the average size of the coherent scattering regions of the premelting phase of KCl was calculated, which vary in the range of 65 – 90 nm. The size of the coherent scattering regions is in a satisfactory agreement with model calculations of the parameters of nanocluster structures in the transition region ($\sim 10 - 14$ nm). In the premelting phase of KCl, a nonmonotonic change in the peak intensity was found, which is associated with thermal fluctuations in the temperature range $T \geq 0.85 T_m$. The nonlinear change in the thermodynamic and structural parameters of KCl, as well as the fluctuation character of heat release in the transitional premelting region, indicate the dynamic nature of the formation of the nanophase near the melting point of KCl.

Keywords: potassium chloride, premelting, fluctuations, nanostructuring, coherent scattering region.

УДК: 538.975

Эффект динамического наноструктурирования вблизи точки плавления KCl

Машкина Е. С.[†], Бормонтов Е. Н.

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006, Россия

Возникновение вблизи точки плавления T_m переходных явлений, как правило, сопровождается аномальным поведением при повышении температуры различных макроскопических параметров (теплоемкости, теплопроводности, электропроводности, коэффициента теплового расширения, коэффициента самодиффузии, поверхностного плавления). Кроме того, экспоненциальный рост концентрации точечных и линейных дефектов с температурой, структурные переходы некоторых типов кристаллов в разупорядоченное состояние, указывают на то, что по мере приближения к точке плавления структура и свойства твердого тела претерпевают изменения, нелинейно зависящие от скорости нагревания, а в самой точке перехода T_m изменяются скачком. Некоторые переходные процессы проявляются только в тех условиях, когда вещество приводится в сильно неравновесное состояние, например, при существенных скоростях нагрева. В настоящей работе проведен анализ динамики структурирования переходных фаз предплавления KCl в различных кинетических режимах. Выявлено, что процесс предплавления — это неравновесный флуктуационный процесс, сопровождающийся вблизи точки плавления

возникновением диссипативных состояний, характеризующихся системой термодинамических и спектральных параметров, нелинейно зависящих от скорости нагревания. На основе данных рентгеноструктурного анализа рассчитан средний размер областей когерентного рассеяния фазы предплавления KCl, варьирующийся в пределах $\sim 65 - 90$ nm. Размер областей когерентного рассеяния находится в удовлетворительном согласии с модельными расчетами параметров нанокластерных структур в переходной области ($\sim 10 - 14$ nm). В фазе предплавления KCl обнаружено немонотонное изменение пиковой интенсивности, которое связано с тепловыми флуктуациями в области температур $T \geq 0.85T_m$. Нелинейное изменение термодинамических и структурных параметров KCl, а также флуктуационный характер тепловыделения в переходной области предплавления свидетельствуют о динамической природе формирования нанофазы вблизи точки плавления KCl.

Ключевые слова: хлорид калия, предплавление, флуктуации, наноструктурирование, область когерентного рассеяния.

1. Введение

В настоящее время особый интерес представляет исследование переходных состояний, возникающих в окрестности фазовых переходов I рода. Так, например, вблизи точки плавления T_m происходит структурирование вещества с образованием особых переходных фаз, которое сопровождается аномалиями термодинамических, электрофизических, оптических, акустических свойств [1–5]. А с помощью прямых (*in situ*) структурных исследований процесса плавления показано, что в области фазового перехода I рода возникает слоистая фаза толщиной ~ 3 nm и кристаллические блоки (нанокластеры) размером $\sim 2.5 \times 15$ nm [6].

При изучении плавления веществ с различным типом химической связи методом дифференциально-термического анализа (ДТА) при $T \geq 0.85T_m$ нами выявлено, что в различных кинетических режимах возникает множество стационарных и нестационарных состояний предплавления с четкими фиксированными значениями параметров областей существования [7,8]. Переходные состояния соответствуют нелинейным динамическим процессам [7] и по сумме таких отличительных признаков как экзотермичный, флуктуационный характер с резкими фронтами начала и конца эффекта и необратимость, по сравнению с основным эффектом плавления-кристаллизации, могут быть классифицированы как неравновесные кинетические фазовые переходы. Тепловые флуктуации переходных процессов при плавлении являются предвестником нелинейных неустойчивостей, приводящих к структурным перестройкам и образованию диссипативных структур. Выделяемая на этапе предплавления теплота является теплотой диссипации, а флуктуации выделяющегося тепла — флуктуациями теплоты диссипации [8]. Это указывает на то, что вблизи точки плавления происходит преобразование структуры и изменение свойств твердого тела, которые, как правило, нелинейно зависят от кинетических режимов нагревания. Некоторые переходные процессы проявляются только в тех условиях, когда вещество приводится в сильно неравновесное состояние, например, при существенных скоростях нагрева.

Целью настоящей работы является комплексное исследование динамической перестройки в области предплавления ионных кристаллов KCl в различных кинетических режимах.

2. Параметризация фаз предплавления KCl

Кинетика плавления KCl изучалась методом ДТА при скоростях нагревания $v=1$ K/min (квазистатистический режим) и $v=5, 10, 15$ K/min (динамический режим). Термографирование проводилось на установке Linseis DTA-L62D1150 по методике, описанной в [7]. В эксперименте использовались ионные кристаллы KCl марки ОСЧ (ТУ 6-09-3678-74) с содержанием основного компонента не менее 99.8%.

Типичные кривые ДТА предплавления KCl в различных кинетических режимах представлены на Рис. 1. Нами выявлено, что на кривых ДТА в динамических и квазистатистических режимах возникающие на этапе предплавления динамические состояния имеют четкие температурные границы. Таким образом, эти состояния характеризуются системой экспериментально определяемых неравновесных термодинамических параметров: температуры начала и конца эффекта предплавления (T'_{pre-m}, T''_{pre-m}), температурный интервал предплавления (δT_{pre-m}), теплота диссипации предплавления (ΔQ_{pre-m}) (Рис. S1, дополнительный материал) [7]. При охлаждении расплава регистрируется эндотермический предкристаллизационный эффект, который имеет другую форму и длительность температурного интервала (Рис. S2, дополнительный материал). Это дает основание считать предэффекты необратимыми, в отличие от собственного эффекта плавления-кристаллизации, имеющих одинаковую площадь и топологию в виде треугольного эндо- и экзотермического пика. Различие кинетических режимов нагревания приводит к множественности состояний, характеризующих эффекты предплавления. Каждому режиму нагревания соответствуют свои значения термодинамических параметров переходных процессов (Табл. 1).

По сравнению с динамическими режимами в квазистатистическом режиме при $v \leq 1$ K/мин кривые ДТА для KCl в области переходных процессов качественно меняются. Единичный флуктуирующий импульс предплавления распадается на серию флуктуирующих импульсов с малой амплитудой. При этом возбужденное состояние возникает при температурах гораздо ниже температуры начала предплавления T'_{pre-m} для динамических режимов.

Для спектрального анализа флуктуаций теплоты диссипации и параметризации фаз предплавления KCl использовался метод вейвлет-анализа. Выявляя локальные особенности сигнала на разных масштабах,

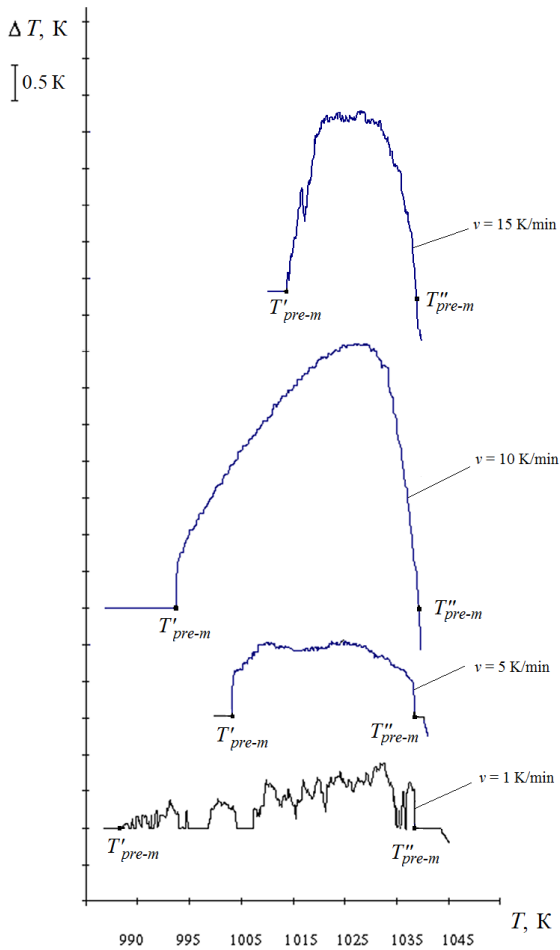


Рис. 1. Кривые ДТА предплавления KCl в динамических и квазистатическом режимах.

Fig. 1. DTA-curves of KCl premelting in dynamic and quasistatic regimes.

Табл. 1. Термодинамические параметры фазы предплавления KCl в различных кинетических режимах.

Table 1. Thermodynamical parameters KCl premelting phase in different kinetic regimes.

ν , K/min	δT_{pre-m} , K	ΔQ_{pre-m} , kJ/mol
1	54.4	2.9
5	38.7	2.2
10	51.2	3.5
15	30.6	3.1

мы можем изучать локальные свойства процесса, выделяя характеристические частоты флуктуационного процесса. Как показал спектральный анализ, флуктуации теплоты диссипации предплавления KCl представляют собой низкочастотный шум в интервале частот $\Delta f_{pre-m} = 0.01 - 0.14$ Hz. Частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации различных кинетических режимах представляет собой нелинейный броуновский шум или шум $1/f^2$, отражающий наличие корреляций в системе [8]. Таким образом, флуктуационный характер тепловыделения косвенным образом свидетельствуют о динамической перестройке вещества, находящегося в возбужденном состоянии предплавления.

3. Рентгеноструктурный анализ фаз предплавления KCl

Для определения структурных параметров нанокластеризованных фаз предплавления KCl применялся метод рентгеновской дифракции. Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Thermo ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientifics) в Центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ при комнатной температуре ($T_0 = 297.2$ K) и в области предплавления ($T_1 = 1012.5$ K, $T_2 = 1018.2$ K, $T_3 = 1034.1$ K). Использовалось $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение ($\lambda = 1.54056$ Å) в интервале углов 2θ от 22° до 60° с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Скорость нагревания образца составила 2 K/min.

На Рис. 2 приведены рентгеновские спектры KCl при комнатной температуре и в температурной области предплавления. Как видно из приведенного рисунка в переходной области интенсивность рефлекса (200) падает по мере приближения к точке плавления в 2.8–3.6 раз. В то же время для рефлексов (220) и (222) происходит немономтонное изменение пиковой интенсивности. Так для рефлекса (220) первоначально наблюдается падение интенсивности при $T_1 = 1012.5$ K, а при дальнейшем увеличении температуры интенсивность возрастает и при $T_3 = 1034.1$ K становится больше интенсивности рефлекса (200). Рефлекс (222), фиксируемый при комнатной температуре, в предплавлении наблюдается только при $T_2 = 1018.2$ K.

Размер областей когерентного рассеяния D в переходной области предплавления KCl определялся по формуле Шеррера [9]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, β — интегральная ширина дифракционного пика, θ — угловое положение пика. Для более точного определения β проводилась аппроксимация функцией псевдо-Фойгта.

Параметры ОКР фазы предплавления KCl приведены в Табл. 2. Видно, что размер ОКР в фазе предплавления KCl нелинейно изменяется в зависимости от температуры.

В процессе формирования фазы предплавления KCl также происходит изменение межъядерных расстояний (d) в пределах 4% ($d = 3.14$ Å при $T_0 = 297.2$ K, $d = 3.28$ Å, $T_1 = 1012$ K).

Приведенные данные указывают на ослабление межатомных связей и появление энергетических возможностей для структурной перестройки в переходной области. А немономтонное изменение пиковой интенсивности и размеров ОКР, связанное с флуктуациями теплоты диссипации, фиксируемыми методом ДТА, свидетельствуют о динамическом характере формирования нанофазы вблизи точки плавления KCl. Однако, этого недостаточно для осуществления перехода твердое тело — жидкость. Следует учитывать наличие дефектов при возрастании температуры. В объеме кристалла с сильными смещениями атомов из узлов кристаллической решетки существуют атом-вакансионные состояния. В нашем случае атом-вакансионные состояния образуются в результате теплового воздействия. Концент-

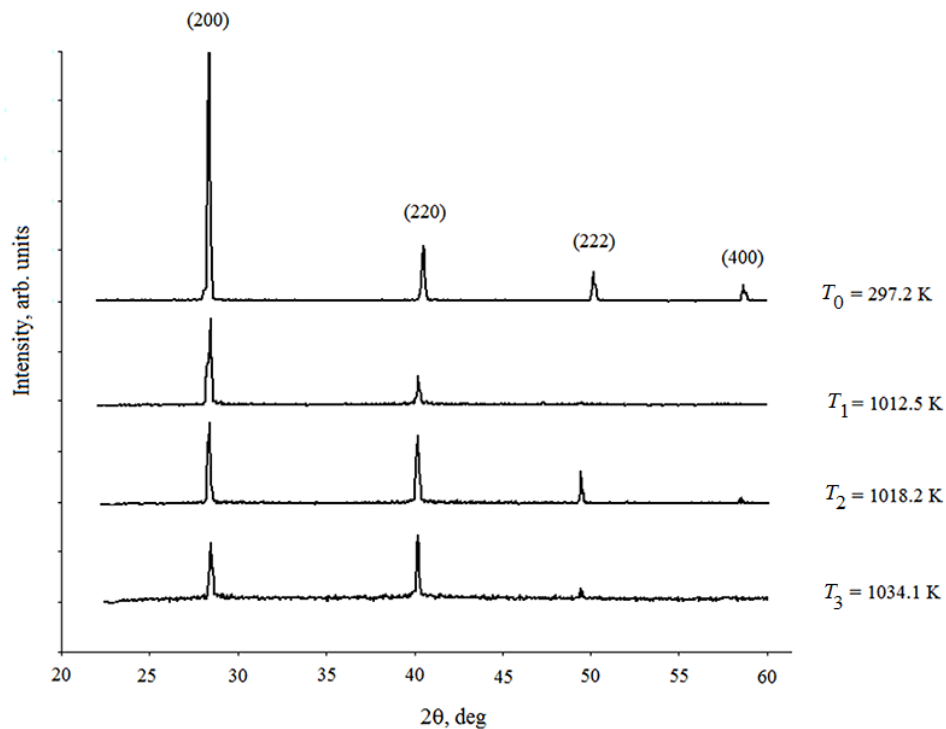


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции KCl при различных температурах.

Fig. 2. X-ray diffraction spectra of KCl at different temperatures.

Табл. 2. Оценки размеров ОКР в фазе предплавления KCl.

Table 2. Evaluations of coherent scattering region in KCl premelting phase.

	Положение линии $\kappa\alpha_1$, 2θ , град Position of the line $\kappa\alpha_1$, 2θ , degree	Полуширина линии (FWHM) $\kappa\alpha_1$, 2θ , град Half-width of the peak line (FWHM) $\kappa\alpha_1$, 2θ , degree	D , нм D , nm
$T_0 = 297.2$ K	28.255	0.07	>1 мкм / >1 μm
$T_1 = 1012.5$ K	28.264	0.115	~ 90
$T_2 = 1018.2$ K	28.225	0.15	~ 65
$T_3 = 1034.1$ K	28.282	0.12	~ 85

рация вакансий при низкой температуре мала и они не вносят вклад в термодинамические свойства системы. При повышении температуры начинается термическая активация вакансий, которые вносят существенный вклад в возбуждение системы. В этом случае температура начала предплавления T'_{pre-m} будет соответствовать критической концентрации вакансий, способствующей нарушению кристаллического порядка и распаду системы на кластеры, т.е. происходит формирование промежуточной фазы — фазы предплавления. При дальнейшем увеличении температуры происходит переход вещества из состояния предплавления в расплав, который сопровождается поглощением тепла, т.е. происходит объемное плавление вещества.

4. Расчет параметров кластерных структур фаз предплавления KCl

Впервые о кооперативной природе переходных областей высказано в фундаментальной работе Френкеля Я.И. [10], в которой теоретическое рассмотрение предплавления проведено в соответствии с представлениями о гетерофазных флуктуациях.

В развитие идей кооперативности Френкеля Я.И. Хайтом Ю.Л. [11] предложен кинетический механизм плавления, основанный на том, что вблизи точки плавления посредством единичных короткоживущих энергетических флуктуаций в твердом теле возникают коррелированные переходные состояния — нанокластерные фазы. Эти наноструктурированные фазы существуют в пределах узкого, но конечного температурного интервала $\delta T \ll T_m$ вблизи точки плавления.

Развитый нами подход Хайта позволяет оценить размеры нанокластерных структур вблизи точки плавления KCl на основе экспериментально определенных термодинамических параметров переходных процессов. Вдали от точки фазового перехода слабые флуктуации не оказывают заметного воздействия на поведение системы, отличающейся высокой устойчивостью. Если же система находится вблизи критической точки (T'_{pre-m}), то вследствие ангармонизма колебаний кристаллической решетки происходит усиление флуктуаций. Усиление флуктуаций играть конструктивную роль — приводит к образованию упорядоченных кластерных структур (порождение так называемых диссипативных структур, или упорядочение через флуктуации) [12].

Табл. 3. Рассчитанные параметры кластерной структуры фаз предплавления KCl.

Table 3. Calculated parameters of cluster structure of KCl premelting phase.

ν , K/min	T'_{pre-m} , K	Δf_{pre-m} , Гц, эксп. Δf_{pre-m} , Hz, exp.	Δf_{pre-m} , Гц, расч. Δf_{pre-m} , Hz, calc.	A_i	r , nm
1	993.8	0.01–0.06	0.01–0.14	14.6	9
5	1003.9	0.02–0.14		22.7	14
10	987.1	0.005–0.025		17.4	11
15	1007.2	0.03–0.12		25.2	16

Частота флуктуаций теплоты диссипации в конденсированных средах связана с характеристической длиной корреляции A_p , определяющей размеры кластеров переходных фаз при плавлении [8]:

$$f = \Delta t_{01}^{-1} \exp \left[-\frac{3A_i^3 z(T)}{2} \left(\frac{\delta T_{pre-m}}{T} \right)^2 \right], \quad \Delta t_{01} \approx \frac{A_i^2 a}{c_0}, \quad (2)$$

где t_{01} — время жизни тепловой флуктуации, A_p — характеристическая длина корреляции, a — параметр решетки, $z(T)$ — теплоемкость на одну степень свободы, δT_{pre-m} — температурный интервал предплавления.

Средний размер кластеров r , формируемых на этапе предплавления, оценивался через характеристическую длину корреляции A_i [8]:

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

$$r = A_i \cdot a.$$

где T'_{pre-m} — температура начала эффекта предплавления, $z(T'_{pre-m})$ — теплоемкость на одну степень свободы в области предплавления.

В Табл. 3 приведены параметры размеров кластеров, формирующихся в фазе предплавления KCl в квазистатических ($\nu=1$ K/min) и динамических режимах ($\nu=5, 10, 15$ K/min). Как видно из приведенной таблицы частотный интервал тепловых флуктуаций (Δf_{pre-m}), рассчитанный по (1), совпадает частотным интервалом флуктуаций теплоты диссипации предплавления KCl в различных кинетических режимах, определяемым методом вейвлет-анализа.

Данные расчетов кластерной структуры фазы предплавления KCl показывают, что в динамических режимах нагревания по сравнению с квазистатическим режимом происходит увеличение корреляционной длины, а соответственно увеличение размеров кластеров. Следовательно, в квазистатическом режиме ($\nu=1$ K/min) фазу предплавления можно рассматривать как систему со слабой корреляцией, а в динамических режимах ($\nu=5, 10, 15$ K/min) — с более сильной. Нелинейная зависимость размеров кластеров от скорости нагревания связана с нелинейной зависимостью термодинамических параметров предплавления δT_{pre-m} и T'_{pre-m} от скорости нагревания. Таким образом, результаты оценки параметров кластерной структуры фаз предплавления KCl обнаруживают нелинейное изменение их размеров в зависимости от температуры, что находится в хорошем согласии с расчетами размеров ОКР.

5. Заключение

Таким образом, в результате исследования кинетики плавления ионных кристаллов KCl выявлено, что при достижении критической точки T'_{pre-m} происходит флуктуационное изменение теплосодержания системы. Усиление флуктуаций в области предплавления приводит к образованию в температурной области $T \geq 0.85 T_m$ неравновесных пространственно-временных структур.

При температурах значительно ниже точки плавления $T \ll T'_{pre-m} < T_m$ время жизни тепловых флуктуаций мало и существуют только единичные тепловые флуктуации, т.е. корреляции в системе отсутствуют и существует кристаллический порядок. При возрастании температуры $T \rightarrow T'_{pre-m}$ концентрация дефектов и частота тепловых флуктуаций возрастают экспоненциально, что приводит к возникновению корреляций в системе. При этом происходит переходное разрушение кристаллического порядка и распад системы на кластеры.

С помощью рентгеноструктурного анализа проведена оценка размеров ОКР фаз предплавления KCl, и выявлен нелинейный характер изменения размеров нанокристаллитов в зависимости от температуры. Немонотонное изменение интенсивности пиков, связанное с колебательным характером теплоты диссипации вблизи точки плавления, свидетельствует о динамической природе образования переходных фаз по механизму упорядочения через флуктуации.

Следует отметить, что для понимания природы флуктуаций теплоты диссипации в переходных процессах при фазовом переходе кристалл-жидкость наибольший интерес будут представлять не однофазные флуктуации в окрестности критической точки, а гетерофазные флуктуации при зарождении и формировании новой фазы, а именно, жидкой фазы или мезофазы в объеме кристалла. В условиях сосуществования фаз А и В, где термодинамически возможно, имеют место два различных механизма перехода: распад в области неустойчивости, т.е. нарастание делокализованных флуктуаций, и, в метастабильных областях, зарождение и рост локализованных микродоменов (кластеров) новой фазы. Между этими двумя механизмами нет резкого различия, а имеет место постепенный переход от одного к другому. Очевидно, что при фазовых переходах I рода эволюция по типу «устойчивое-неустойчивое» должна сопровождаться флуктуациями выделения или поглощения тепловой энергии, т.е. флуктуациями теплоты диссипации.

Дополнительный материал/Supplementary material.

Электронная версия статьи содержит дополнительный материал, доступный безвозмездно на сайте журнала (lettersonmaterials.com). / The online version of this paper contains supplementary material available free of charge at the journal's Web site (lettersonmaterials.com).

Литература/References

1. L. L. Boyer. Phase Transition. 5 (1), 1 (1985). [Crossref](#)
2. G. D. Kosopov, D. Yu. Bardyug. Technical Physics Letters. 33 (7), 622 (2007). [Crossref](#)
3. V. M. Glazov. Inorganic Materials. 32 (11), 1125 (1996). (in Russian) [В. М. Глазов. Неорганические материалы. 32 (11), 1125 (1996).]
4. T. G. Zagurenko, V. M. Kornilov, A. N. Lachinov. Technical Physics. 71 (8), 27 (2001). (in Russian) [Т. Г. Загуренко, В. М. Корнилов, А. Н. Лачинов. Журнал технической физики. 71 (8), 27 (2001).]
5. A. R. Aliev, I. R. Akhmedov, M. G. Kagasanov, Z. A. Aliev. Solid State Physics. 62 (6), 890 (2020). (in Russian) [А. Р. Алиев, И. Р. Ахмедов, М. Г. Кагасанов, З. А. Алиев. Физика твердого тела. 62 (6), 890 (2020).] [Crossref](#)
6. V. P. Maiboroda, A. P. Shpak, Yu. A. Kunitski. Progress in Physics of Metals. 4 (3), 123 (2003). (in Russian) [В. П. Майборода, А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий. Успехи физ. мет. 4 (3), 123 (2003).] [Crossref](#)
7. L. A. Bityutskaya, E. S. Mashkina. Phase Transition. 71 (4), 317 (2000). [Crossref](#)
8. E. S. Mashkina. Condensed Matter and Interphases. 13 (3), 309 (2011). (in Russian) [Е. С. Машкина. Конденсированные среды и межфазные границы. 13 (3), 309 (2011).]
9. B. E. Warren. X-Ray Diffraction. Dover Publications, New York (1990) 381 p.
10. Ya. I. Frenkel. Kinetic theory of a liquids. Leningrad, Nauka (1975) 592 p. (in Russian) [Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград, Наука (1975) 592 с.]
11. Yu. L. Khait. Phys. Stat. Sol. B. 131, K19 (1985). [Crossref](#)
12. M.-G. M. Zulpukarov, G. G. Malinetsky, A. V. Podlazov. Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics. 13 (5-6), 3 (2005). (in Russian) [М.-Г. М. Зильпукаров, Г. Г. Малинецкий, А. В. Подлазов. Изв. вузов. ПНД. 13 (5-6), 3 (2005).] [Crossref](#)