

С. Э. ХАЙКИН и Н. П. БЕНЕ

О ЯВЛЕНИИ ПЕРЕГРЕВА ТВЕРДОГО ТЕЛА

(Представлено академиком Л. И. Мандельштамом 27 I 1939)

Согласно существующему взгляду на условия возникновения процесса плавления твердого тела, плавление тела должно начинаться тотчас же, как только температура тела достигла точки плавления. Все известные до сего времени факты находятся в полном согласии с этим взглядом. В частности, до сего времени не удавалось при плавлении наблюдать явления, соответствующего переохлаждению жидкости, — явления перегрева твердого тела. Однако произведенные нами опыты плавления монокристаллов олова в специальных условиях привели нас к результатам, которые повидимому заставляют пересмотреть существующие на этот счет представления.

Специальные условия, о которых идет речь, заключались в том, что температура внутри тела была выше, чем на его поверхности. Оловянные стержни диаметром 8—10 мм и длиной 10—12 см нагревались пропускаемым по ним постоянным током в 300—400 А. Так как джоулево тепло выделяется по всему сечению стержня практически равномерно, а часть тепла стержень отдает через боковую поверхность, то температура внутри стержня всегда должна быть выше, чем на его поверхности. При этих условиях картина плавления поликристаллических и монокристаллических стержней получалась совершенно различной. В то время как в случае поликристаллических стержней жидкое олово появлялось путем взрыва твердых стенок стержня*, в случае монокристаллов жидкая фаза появлялась на поверхности твердого стержня без всяких признаков взрыва стенок кристалла. Так как стержни располагались вертикально, то в случае монокристаллов появившееся на поверхности твердого кристалла жидкое олово стекало по твердым стенкам вниз, образуя своеобразные наплывы, по своему характеру совершенно отличные от тех извержений жидкого олова изнутри, которые наблюдались в поликристаллических стержнях. Таким образом, хотя распределение температур в обоих случаях было одно и то же и притом такое, что температура внутри стержня была заведомо выше, чем снаружи, поликристаллические стержни давали картину плавления изнутри (чего и следовало ожидать с обычной точки зрения), монокристаллы же давали картину, которую, как будет видно из дальнейшего, можно объяснить тем, что плавление начинается снаружи.

* Взрыв этот обусловлен гидростатическим давлением жидкого олова, расширяющегося при плавлении.

Однако при отсутствии специального охлаждения поверхности стержня тепло уходило главным образом не через боковую поверхность стержня, а через его концы в массивные электроды, в которые стержень был зажат. Поэтому разность температур между осью и поверхностью стержня при этих условиях была очень незначительна—порядка 0.2—0.4 градуса. Для получения большей разности температур между осью и поверхностью стержня было применено искусственное охлаждение стержней путем интенсивного обдувания их поверхности струей воздуха, направленной вдоль стержня. Электроды, в которые зажимается стержень, были тщательно защищены от обдувания, и струя воздуха охлаждала только боковую поверхность стержня. При этом для того, чтобы довести стержень до плавления, требовались токи уже не в 300—400 А, а в 600—700 А. Разность температур между осью и поверхностью стержня при обдувании можно вполне надежно оценить, сопоставляя мощности, которые необходимо подводить к стержню в двух случаях—с обдуванием и без обдувания—для того, чтобы медленно довести его до температуры плавления. Условие медленности позволяет при расчете рассматривать процесс как стационарный, т. е. считать, что вся мощность, подводимая к стержню, идет на теплоотдачу. Поэтому избыток мощности при наличии обдувания по сравнению с мощностью, подводимой без обдувания, определяет то количество тепла, которое при обдувании заведомо уносится через боковую поверхность стержня. Элементарные соображения дают для разности температур между осью и поверхностью цилиндра следующую формулу:

$$\Delta T = \frac{QR^2}{4\lambda},$$

где λ —теплопроводность, R —радиус цилиндра и Q —количество тепла, выделяемое в единице объема, т. е. в нашем случае только та часть общего количества тепла, выделяемого в единице объема, которая уносится через боковую поверхность цилиндра. Рассчитанная таким образом разность температур составляла в наших опытах обычно 1.2—1.5°, а в некоторых опытах достигала 2°*.

Для того, чтобы, с одной стороны, иметь право таким образом определять разность температур между осью стержня и его поверхностью, а с другой,—успеть во-время прекратить дальнейшее развитие процесса после того, как обнаружены первые признаки начавшегося плавления**, мы по возможности медленно увеличивали силу тока в стержне, так что вблизи точки плавления температура стержня возрастала на 1° не быстрее, чем за 10—15 сек. Так как через боковую поверхность стержня в наших опытах с обдуванием уносилось 20—30 малых калорий в секунду, а теплоемкость всего стержня составляла 2—3 малых калории на градус, то количество тепла, остающееся в стержне, составляет во всяком случае не более 1% от количества тепла, уносимого через стенки. Это конечно дает право для расчетов распределения температуры в стержне рассматривать наш случай как стационарный.

* В действительности разность температур должна быть еще больше, так как, во-первых, в середине длины стержня температура выше, чем у концов (поэтому плавление всегда начинается в середине длины стержня и поэтому нас середина именно и интересует), значит выше и сопротивление стержня, а вместе с тем и количество выделяемого тепла; во-вторых, и без обдувания часть тепла все-таки уходит через боковые стенки стержня.

** Если не остановить процесс в самом начале, то в дальнейшем он протекает очень бурно (вследствие увеличения удельного сопротивления олова при плавлении и уменьшения сечения стержня) и кончается полным разрушением средней части стержня.

При медленном нагревании интенсивно охлаждаемых с поверхности монокристаллических стержней мы наблюдали также две различных картины плавления. В некоторых монокристаллах наблюдался взлом твердых стенок кристалла, свидетельствующий о том, что внутри кристалла началось плавление. Если процесс во-время остановить, то получаются монокристаллы со взорванными изнутри стенками, но без всяких следов жидкой фазы на поверхности. Распилив стержень поперек в месте взлома, всегда можно обнаружить внутри пещерку с оплавленными краями. Шлифовка и протравливание разреза стержня дают явную поликристаллическую структуру. Словом, в этом случае получается совершенно очевидная картина плавления кристалла изнутри.

В других случаях обычно в наиболее тщательно выращенных монокристаллах* наблюдалась иная картина—жидкая фаза появлялась непосредственно на твердой поверхности кристалла без всяких признаков взрыва этой поверхности изнутри. В некоторых случаях никаких пустот внутри не обнаруживается. В других случаях обнаруживается тонкий канал, идущий более или менее глубоко внутрь кристалла. Однако протравливание разреза в этих случаях дает всегда чистую монокристаллическую структуру, не тронутую нигде, кроме самого канала. Наиболее правдоподобное объяснение этой картины таково: плавление начинается снаружи и вследствие того, что температура внутри выше, проникает внутрь, образуя канал.

Как же можно истолковать наблюдавшуюся нами картину появления жидкой фазы на поверхности твердого монокристалла? Прежде всего можно было предположить, что мы наблюдаем здесь нечто подобное тому, что наблюдали Volmer и Schmidt при плавлении кристаллов галлия. Именно, они обнаружили, что плавление поверхности кристалла галлия иногда начинается не в той точке, где температура наибольшая, а в расположенных поблизости «слабых местах», содержащих примеси и вкрапления. Можно было предположить, что именно при тщательном выращивании монокристалла на поверхность его выдавливаются какие-либо примеси, которые либо сами по себе понижают температуру плавления, либо при обдувании дают какие-либо соединения, понижающие температуру плавления олова. Для проверки этого предположения были поставлены контрольные опыты с тщательно выращенными монокристаллическими стержнями, вдоль которых было просверлено сквозное тонкое отверстие. Оказалось, что как с обдуванием, так и без обдувания плавление на внутренней поверхности (т. е. в отверстии) начиналось раньше, чем на наружной поверхности стержня. Это показывает, что наблюдаемое нами явление нельзя объяснить неоднородностью материала и что сам по себе материал стержня имеет внутри стержня и на его поверхности примерно одинаковую температуру плавления.

Далее, можно было предположить, что наблюдаемое нами явление есть результат повышения точки плавления внутренних слоев вследствие давления на них внешних слоев кристалла. Однако это предположение приходится отбросить, так как для заметного повышения точки плавления олова требуются значительные давления (около 300 атм для повышения температуры плавления на 1°), а механическая прочность монокристаллов олова, да еще при температуре, близкой к температуре плавления, очень мала. Прочность монокристаллов олова уже при температуре в 200° составляет лишь 7—10 кг/см², а при температуре, лежащей

* Тщательное выращивание заключалось в предварительной многократной очистке расплава от примесей и поглощенных газов и очень медленном выращивании кристаллов из расплава.

совсем близко к температуре плавления (как это имеет место в наших опытах), прочность несомненно еще много меньше, однако количественными данными на этот счет мы не располагаем. Но если даже принять явно преувеличенную цифру в 10 кг/см^2 , то, как показывают элементарные подсчеты, трубка из материала такой прочности и со стенками, толщина которых равна например внутреннему радиусу трубки, может выдержать внутреннее давление не более 15 атм, что соответствует повышению точки плавления олова лишь на сотые доли градуса. Поэтому как только внутри стержня образуется достаточно большая область, в которой температура лишь немного выше точки плавления, в этой области должно было бы начаться плавление, сопровождаемое пластической деформацией или разрывом внешних частей стержня. Таким образом напряжения, которые могут существовать в материале стержня, не в состоянии сколько-нибудь заметно изменить точку плавления внутренних слоев стержня. Поэтому если бы дело обстоит так, что плавление тела начинается тотчас же, как температура в данном месте достигла точки плавления, то плавление стержня должно было бы начинаться изнутри, так как при медленном повышении температуры стержня температура на оси стержня всегда выше, чем на поверхности. Между тем появление жидкой фазы на поверхности твердого кристалла позволяет утверждать, что плавление начинается снаружи. Действительно, так как температура внутри стержня всегда выше, чем на поверхности, то плавление стержня внутри должно было бы начаться до того, как температура на поверхности достигла точки плавления. Допустим, что плавление внутри началось. При этом происходит поглощение тепла, вследствие чего распределение температуры по радиусу стержня, вообще говоря, может как-то измениться. Но в однородном слое, на границах которого заданы какие угодно условия (но конечно не зависящие от времени), может существовать только один экстремум температуры. Поэтому в неплавящемся слое стержня, ограниченном, с одной стороны, внешней поверхностью стержня, а с другой, — плавящимся внутренним слоем, может существовать только один экстремум температуры, и это может быть только максимум, поскольку тепло из внешних слоев стержня во всяком случае продолжает течь наружу. Следовательно и после того, как началось плавление, распределение температуры может быть либо таково, что температура монотонно возрастает от поверхности внутрь, либо таково, что она возрастает до некоторого максимума, а затем падает, но не ниже, чем до точки плавления (так как температура плавящегося слоя во всяком случае не может быть ниже точки плавления). Отсюда ясно, что и после того, как внутри началось плавление, дальнейшее повышение температуры может идти только так, что температура всех внутренних слоев раньше пройдет через точку плавления, чем температура внешней поверхности стержня. Значит, если плавление началось внутри, то оно должно распространяться изнутри наружу, и вряд ли можно допустить, что плавление начинается и изнутри и снаружи, а промежуточный слой остается расплавленным. Таким образом появление жидкой фазы на поверхности твердого кристалла естественнее всего объяснить тем, что кристалл начинает плавиться только с поверхности. Повидимому, несмотря на то, что температура внутри кристалла на $1.5\text{--}2$ градуса выше, чем на поверхности, т. е. на $1.5\text{--}2$ градуса выше точки плавления, кристалл внутри все же не плавится. Отсюда следует вывод, что для того, чтобы твердое тело расплавилось, еще недостаточно, чтобы температура тела достигла той точки, которую принято называть точкой плавления. Чтобы плавление началось, налицо должны быть еще какие-то специальные условия. Эти условия повидимому всегда соблюдаются на поверхности

твердого тела и внутри поликристаллов, но не всегда соблюдаются в монокристаллах. Хороший монокристалл, в котором эти специальные условия отсутствуют, может не плавиться, хотя температура его и превышает точку плавления, т. е. кристалл может находиться в перегретом состоянии.

Займствуя терминологию из соответствующего явления переохлаждения жидкостей, можно сказать, что должны существовать какие-то «центры плавления», которые всегда присутствуют на поверхности кристалла или в поликристаллах, но могут отсутствовать внутри хороших монокристаллов.

Из наших опытов можно сделать вывод, что чем «лучше» монокристалл, тем более высокий перегрев он выдерживает, так как при отсутствии обдувания, когда перегрев составлял $0.2-0.4^\circ$, все монокристаллы вели себя одинаково — плавилась снаружи; при обдувании же, когда перегрев составлял $1.5-2^\circ$, лишь некоторые, по внешним признакам лучшие, монокристаллы плавилась снаружи; многие же монокристаллы давали картину взрыва изнутри.

Дальнейшие опыты, которые мы сейчас предпринимаем, имеют целью более прямыми, а потому и более надежными методами подтвердить правильность выводов, к которым мы пришли.

Научно-исследовательский институт физики
Московского гос. университета.

Поступило
8 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Volmer u. O. Schmidt, ZS. f. phys. Chemie, B. 35 (1937).