

03; 05.3

© 1992

О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ ПЕРЕГРЕВА КРИСТАЛЛА И ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА

М.П. Д о х о в

В настоящее время достигнуты относительно большие значения температур перегрева некоторых металлов и полупроводников. Так, измеренные температуры перегрева для Pb , In , Ga , Bi , по данным авторов [1-4], составляют: $\Delta T = 40, 38, 15, 25$ К соответственно.

Авторы объясняют такой перегрев существованием положительного барьера при плавлении кристалла, обусловленного неполной смачивания кристалла собственным расплавом. Авторы также отмечают, что в условиях медленного нагрева плавление поверхности кристалла начинается на загрязненных участках поверхности, где наличие примесей снижает высоту фазового барьера практически до нуля, что исключает перегрев. Плавление может происходить на ребрах и углах, не исключена также возможность выхода дислокаций на поверхность кристалла, снижающих барьер для плавления. В условиях кратковременного мощного нагрева влияние этих факторов на процесс плавления мало, поэтому кристалл перегревается заметно выше точки плавления $T_{пл}$.

Поскольку в дальнейшем речь будет идти о зародышах новой фазы, предполагается, что при фазовом переходе существенную роль играют поверхностные явления. При этом зависимость поверхностных характеристик от размера частицы не учитывается.

С нашей точки зрения, перегрев кристалла (твердого тела) объясняется следующими обстоятельствами.

Как известно, в однокомпонентной системе средняя удельная свободная поверхностная энергия кристалла $\sigma_{пл}$ при температурах ниже обычной точки плавления больше, чем удельная свободная поверхностная энергия расплава $\sigma_{жп}$, $\sigma_{пл} > \sigma_{жп}$.

Рассмотрим два возможных варианта плавления кристалла. В первом случае примем краевой угол смачивания твердой фазы собственным расплавом, равным нулю: $\theta = 0^\circ$. При повышении температуры $\sigma_{пл}$ кристалла уменьшается. Если поверхностная энергия твердого тела и в самой точке плавления остается большей, чем поверхностная энергия расплава $\sigma_{жп}$, то по достижении точки плавления сразу же начнется образование зародышей новой фазы, вследствие чего поверхность кристалла самопроизвольно покроется слоем расплава. Как только образуется жидкая фаза, появляется реальная межфазная граница между твердым телом и расплавом с отличной от нуля межфазной энергией $\sigma_{жк}$. Если при этом достиг-

нута равновесие между твердым телом, расплавом и паром, дальнейшее плавление кристалла должно прекратиться, так как межфазная энергия $\sigma_{тж}$ уравнивает значения поверхностной энергии твердой $\sigma_{тп}$ и жидкой фаз $\sigma_{жп}$ (правило Антонова):

$$\sigma_{тп} = \sigma_{жп} + \sigma_{тж} . \quad (1)$$

В этом случае перегрев кристалла невозможен.

Если же твердое тело сохраняется в твердом состоянии (без образования зародышей жидкой фазы внутри или на поверхности кристалла) в самой точке плавления, то это означает, что по мере приближения к температуре плавления поверхностная энергия твердого тела $\sigma_{тп}$ непрерывно уменьшается, и в самой точке плавления становится равной поверхностной энергии расплава.

В этом случае $\sigma_{тж}$ должна быть равной нулю, $\sigma_{тж} = 0$.

Действительно, термодинамический расчет работ образования новой фазы внутри и на поверхности и их сравнения однокомпонентной конденсированной системы показывает, что при $\theta = 0^\circ$ $\sigma_{тж} = 0$ [5]. В соответствии с уравнением Юнга в трехфазной системе, находящейся в термодинамическом равновесии ($\sigma_{тж} = 0$), должно выполняться равенство $\sigma_{тп} = \sigma_{жп}$, иначе равновесие нарушится и будет происходить непрерывное растворение твердого тела в собственном расплаве до тех пор, пока весь кристалл не станет расплавом. Однако опыт показывает, что и твердое тело остается в твердом состоянии, и жидкость остается в жидком состоянии в самой точке плавления (кристаллизации). Чтобы расплавить кристалл, доведенный до температуры плавления, необходимо сообщить дополнительное тепло, равное теплоте плавления кристалла. Если такой кристалл привести в контакт со своим расплавом, находящимся при температуре плавления, то кристалл и расплав будут сосуществовать в равновесии не уничтожая друг друга, что и наблюдается в эксперименте.

Рассмотрим теперь процесс плавления при наличии в однокомпонентной системе отличного от нуля краевого угла смачивания твердого тела собственным расплавом $\theta \neq 0^\circ$. При $\theta \neq 0^\circ$ имеет место неравенство

$$\sigma_{тп} < \sigma_{жп} + \sigma_{тж} . \quad (2)$$

При выполнении неравенства (2), чтобы расплавиться кристаллу необходимо перейти из состояния с меньшей поверхностной энергией $\sigma_{тп}$ в состояние с большей поверхностной энергией, обусловленной суммой $\sigma_{жп} + \sigma_{тж}$. Увеличение поверхностной энергии самопроизвольно не может произойти. Для этого требуется определенный перегрев кристалла. Однако при перегреве кристалла его поверхностная энергия $\sigma_{тп}$ не увеличивается, как этого требует ситуация, а наоборот, уменьшается. Но нужно учесть то обстоятельство, что при перегреве значения $\sigma_{жп}$ и $\sigma_{тж}$ также уменьшаются по сравнению с их значениями в обычной точке плавления. При этом

уменьшение $\sigma_{тп}$ кристалла гораздо меньше, чем суммарное уменьшение $\sigma_{жп} + \sigma_{тж}$. По достижении „критического“ [6] перегрева поверхностная энергия $\sigma_{тп}$ кристалла превалирует над суммой $\sigma_{жп} + \sigma_{тж}$. Таким образом, создаются реальные условия для перехода кристалла в жидкое состояние.

После образования капли на поверхности кристалла в виде сферического сегмента и установления термодинамического равновесия справедливо уравнение Юнга в виде

$$\sigma_{тп} = \sigma_{тж} + \sigma_{жп} \cos \theta. \quad (3)$$

Таковы, по нашему мнению, причины перегрева кристалла, если этот перегрев не связан с другими побочными явлениями.

Вопрос о переохлаждении расплава подробно рассмотрен в [7]. Здесь только отметим, что при переохлаждении поверхностная энергия расплава $\sigma_{жп}$ растет, а межфазная энергия $\sigma_{тж}$ уменьшается, и по достижении максимального переохлаждения $\sigma_{жп}$ стремится к значению поверхностной энергии кристалла $\sigma_{тп}$. Таким образом, создаются благоприятные условия для образования зародыша твердой фазы. Малейшая флуктуация плотности или других физических величин приведет к появлению зародыша твердой фазы. При этом поверхностная энергия твердого тела, вырастающего из переохлажденного расплава, также отличается от поверхностной энергии кристалла при температуре плавления.

Ответ на вопрос, почему для кристаллизации требуется большее переохлаждение, чем перегрев кристалла для плавления, необходимо искать в существовании несимметричных неравенства при $\theta \neq 0^\circ$:

$$\sigma_{тп} < \sigma_{жп} + \sigma_{тж} \quad - \text{ для плавления,}$$

$$\sigma_{жп} < \sigma_{тп} + \sigma_{тж} \quad - \text{ для кристаллизации.}$$

Как видно из последних неравенств, барьер для плавления кристалла меньше, чем соответствующий барьер для кристаллизации расплава.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Мартынюк М.М., Пантелейчук О.Г., Цапов В.И. // Ж. прикл. мех. и техн. физики. 1972. В. 4. С. 108-112.
- [2] Мартынюк М.М., Герреро Г.Э. // ЖФХ. 1974. Т. 48. В. 5. С. 1131-1133.
- [3] Мартынюк М.М., Ляховец В.Д. // ФТТ. 1974. Т. 16. В. 6. С. 1809-1811.
- [4] Мартынюк М.М., Ляховец В.Д. // ЖФХ. 1975. Т. 49. В. 1. С. 233-234.
- [5] Дохов М.П. // ЖФХ. 1981. Т. 55. В. 5. С. 1324-1327.
- [6] Френкель Я.И. Тепловое движение в твердых и жидких телах и теория плавления. В. 10. М.: ВСНТО, 1936. 24 с.
- [7] Дохов М.П. // Изв. АН СССР. Металлы. 1992. С. 65-68.