



# ПЛАВЛЕНИЕ

Авторы: М. З. Файзуллин

---

ПЛАВЛЕНИЕ, переход вещества из твёрдого кристаллич. состояния в жидкое; фазовый переход 1-го рода, сопровождающийся скачкообразным изменением объёма и энтропии вещества. При постоянном давлении П. однокомпонентных веществ происходит при некоторой фиксированной темп-ре  $T_{пл}$ , называемой темп-рой плавления. Это свойство отличает кристаллич. вещества от аморфных, переход которых в жидкое состояние идёт постепенно в некотором интервале температур. В результате П. происходит позиционное разупорядочение системы: регулярное пространственное расположение атомов или молекул (дальний порядок) сменяется нерегулярным, причём ср. расстояния между частицами изменяются незначительно. В ряде молекулярных кристаллов выделяют также др. механизмы разупорядочения при П. (ориентационный, конфигурационный, колебательный). Энтропия вещества при П. возрастает, причём в зависимости от характера изменения структуры вещества те или иные механизмы разупорядочения вносят разл. вклад в её прирост. Напр., для полупроводников, переходящих при П. в металлич. состояние, существенный вклад в энтропию обусловлен увеличением концентрации электронов проводимости при П. Для разрыва связей между частицами при П. требуется энергия, величина которой зависит от конкретного вещества и называется *теплотой плавления*.

Темп-ры П. разных веществ лежат в широком интервале. Среди однокомпонентных веществ наиболее низкую темп-ру П. при атмосферном давлении имеет водород ( $T_{пл}=14\text{ К}$ ); самым тугоплавким металлом является вольфрам ( $T_{пл}=3693\text{ К}$ ), а наиболее тугоплавкими соединениями – карбиды, напр. TaC ( $T_{пл}=4258\text{ К}$ ) и HfC ( $T_{пл}=4163\text{ К}$ ).

На фазовой диаграмме однокомпонентного вещества (рис. 1) зависимость  $T_{пл}$  от давления (линия П.) описывается линией АВ, соответствующей фазовому равновесию

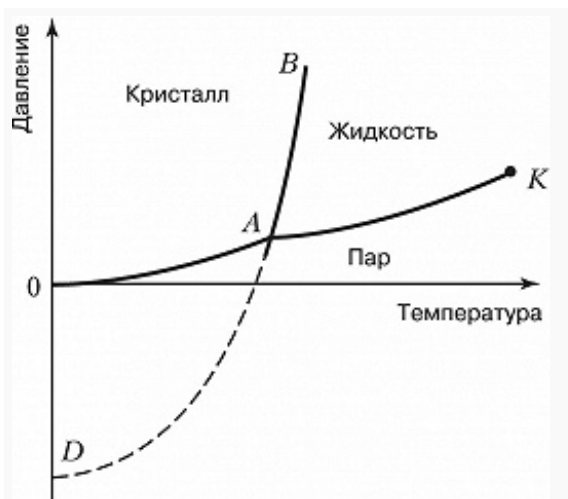


Рис. 1. Фазовая диаграмма однокомпонентного вещества; А – тройная точка; К – критическая точка.

между кристаллом и жидкостью. Линия AD (продолжение линии П. в область отрицательных давлений) описывает метастабильное состояние равновесия кристалла с жидкостью, находящихся в растянутом состоянии. Ход линии П. определяется знаком изменения объёма. Для большинства веществ наблюдается увеличение объёма при П. и неограниченный рост  $T_{пл}$  при увеличении давления (нормальный ход линии П.). Это означает более высокую упорядоченность и плотность кристаллич.

фазы по сравнению с расплавом. Вместе с тем известны вещества (напр., галлий, висмут, лёд), у которых при относительно низких давлениях наблюдается уменьшение объёма при П. и уменьшение  $T_{пл}$  с ростом давления (аномальный ход линии П.). При П. таких веществ происходит образование неупорядоченной структуры с более плотной упаковкой частиц. Однако с увеличением давления эти вещества испытывают полиморфный переход, после которого ход линии П. становится нормальным. На линиях П. некоторых веществ (напр., цезия, бария) наблюдается температурный максимум, за которым (при повышении давления) ход линии П. становится аномальным, причём в точке максимума кристалл и расплав имеют одинаковую плотность. При дальнейшем росте давления такие вещества испытывают полиморфный переход, после которого наклон кривых П. вновь становится положительным.

На линии П. (в отличие от линии равновесия жидкость–пар) отсутствуют особенности типа критической точки, что связано с различием симметрии кристалла и жидкости.

Особый вид имеет фазовая диаграмма гелия: на ней отсутствует тройная точка равновесия кристалл– жидкость–пар. Гелий твёрдый может существовать только при повышенном давлении, которое при 0 К для  $^4\text{He}$  составляет ок. 2,5 МПа, для  $^3\text{He}$  – ок. 3,4 МПа.

При П. имеет место размерный эффект, который заметно проявляется в образцах субмикронного размера. В таких кристаллах большая доля атомов находится в поверхностном слое. Это приводит к тому, что переход от кристаллич. состояния к жидкому, связанный с понижением энергии термодинамич. системы, происходит при более низкой темп-ре, чем в массивных образцах. Напр., если для макроскопич. образца свинца  $T_{пл}=600$  К, то для образцов размером 10, 5 и 3 нм  $T_{пл}$  составляет соответственно 580, 540 и 490 К.

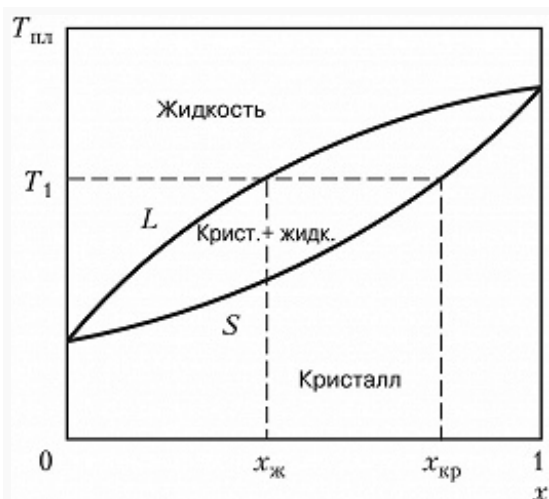


Рис. 2. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы.

Для многокомпонентных систем  $T_{пл}$  зависит от их состава. Так, для двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов зависимость  $T_{пл}$  от концентрации  $x$  одного из них при постоянном давлении и одинаковой симметрии кристаллич. решёток имеет вид, изображённый на рис. 2. Концентрации компонентов в кристалле и расплаве, находящихся в равновесии, различны ( $x_{кр}$  и  $x_{ж}$  на рис. 2 при темп-ре  $T_1$ ). Линии S и L на диаграмме описывают соответственно

зависимости темп-ры начала (кривая солидуса) и темп-ры окончания (кривая ликвидуса) П. от концентрации и ограничивают область, в которой сосуществуют кристаллы твёрдого раствора и расплав. Для случая ограниченной растворимости компонентов (с разл. симметрией кристаллич. решёток) фазовая диаграмма имеет более сложный вид.

П. играет важную роль в природе и жизнедеятельности человека (П. льда и снега, процессы в недрах Земли и космосе и др.). П. – составная часть мн. технологич. процессов (произ-во чистых металлов и сплавов, изделий из них).

## Литература

Лит.: Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975; Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М., 1975; Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы

элементов при высоком давлении. М., 1979; Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. М., 1982; Скрипов В. П., Файзуллин М. З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М., 2003.