

В. П. БУТУЗОВ, М. Г. ГОНИКБЕРГ и С. П. СМИРНОВ

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком П. А. Капицей 23 I 1953)

Бриджмен (1) измерил температуру плавления некоторых низкоплавких металлов при сверхвысоких давлениях. В его опытах исследуемый металл помещался в аппаратуру высокого давления, снабженную внешним обогревом. Фазовые переходы определялись по смещению поршня, сжимавшего образец. Недостатком метода, как указывает и сам автор, является невозможность проведения эксперимента при температурах, превышающих 200° , вследствие понижения механической прочности стали. Следует отметить, что при высоких температурах и давлениях может происходить и взаимодействие расплавленного металла с стальными стенками сосуда давления, приводящее также к снижению механической прочности и разрушению аппаратуры.

В настоящей работе описывается метод измерения температуры плавления металлов при сверхвысоких давлениях, свободный от указанных недостатков и позволяющий проводить исследования при более высоких температурах благодаря применению электронагрева внутри сосуда высокого давления. В основу этого метода положено измерение температуры затвердевания расплавленных металлов по остановке температуры охлаждающегося расплава.

На рис. 1 изображена схема измерений. В конический сосуд высокого давления, снабженный двойной поддержкой (о принципе механической поддержки см. (2-4)), помещались электронагревательный элемент 1, тигель с исследуемым металлом 2, дифференциальная термопара 3, термометр сопротивления 4 и манганиновый манометр 5. В нижней части сосуда давления был смонтирован четырехконцовый электроввод. Измерения проводились в среде (смесь изопентана и *n*-пентана), не затвердевающей при комнатной температуре до давления порядка $35\ 000\ \text{кг/см}^2$. Таким образом осуществлялось всестороннее гидростатическое сжатие исследуемого образца.

Измерение давления производилось при помощи манганинового манометра, имеющего сопротивление порядка $200\ \Omega$, находящегося в ниж-

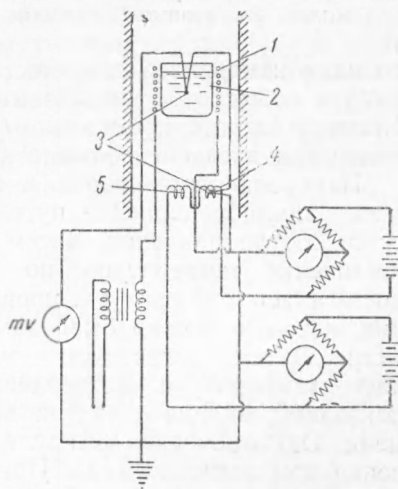


Рис. 1. Схема измерения температуры плавления металлов при сверхвысоких давлениях

ней части сосуда высокого давления. Коэффициент изменения сопротивления применяемого нами марганца при 20° составлял $2,32 \cdot 10^{-6}$ см²/кг. Как известно, значение этого коэффициента не изменяется в пределах давления до 30 000 кг/см². Повышение температуры на 1° в интервале $0-95^\circ$ вызывает увеличение коэффициента изменения сопротивления марганца с давлением на $2,2 \cdot 10^{-4}$ от его первоначальной величины (3). Это давало поправку на величину давления, равную 60 кг/см², при максимальной температуре марганцовой катушки 31° и давлении 22 000 кг/см². Точность измерения давления оценивается нами в 100 кг/см².

Измерение температуры металла осуществлялось при помощи дифференциальной термопары железо — нихром*. Один спай термопары помещался в тигель с исследуемым металлом, второй спай находился в нижней части сосуда давления (в «холодной» зоне, изолированной от нагревательного элемента слюдяными прокладками) внутри термометра сопротивления на одном уровне с манометром. Таким образом измерялась температура «холодного» спаи.

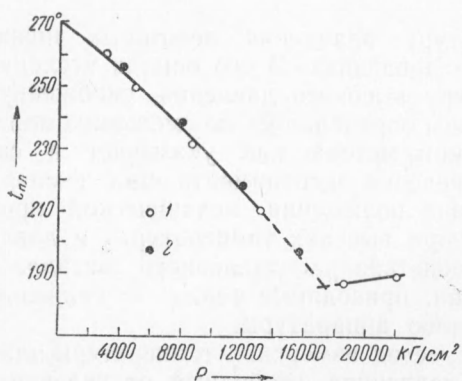


Рис. 2. Зависимость температуры плавления висмута от давления. 1 — наши данные, 2 — данные Бриджмена

го спаи измерялась с точностью $0,1^\circ$. Известно, что повышение температуры с 30 до 75° не оказывает влияния на изменение электросопротивления меди с повышением давления до 30 000 кг/см² (6), что делает излишним введение соответствующих поправок.

Измерение проводилось в мультипликаторе. В аппаратуре создавалось заданное давление путем перемещения поршня в канале конического сосуда давления. Затем включался электронагрев и наблюдалось повышение температуры по показаниям милливольтметра. Вначале достигалась температура, превышающая примерно на 50° точку плавления, которую можно было заметить по остановке стрелки милливольтметра. Затем производилось медленное охлаждение расплава и отмечалась температура затвердевания, характеризующаяся постоянством показаний милливольтметра в течение значительного промежутка времени. Одновременно измерялись температуры «холодного» спаи и давление при затвердевании. При постоянном давлении производилось 8—10 отдельных отсчетов, которые давали отклонения не более $0,5^\circ$ от среднего значения температуры затвердевания. Указанный метод позволяет в течение одного опыта снять кривую зависимости температуры плавления от давления.

Сопоставление результатов, полученных по описанному методу, с данными измерений Бриджмена было проведено на примере плавления

присоединялись к электровводу. Электродвижущая сила дифференциальной термопары измерялась стрелочным милливольтметром. Точность измерения разности температур спаев составляла $0,5^\circ$. Нами не принималась во внимание поправка, связанная с влиянием давления на термоэлектродвижущую силу термопары. По данным Берча (5), эта поправка для термопары хромель — алюминий при 600° и 4000 кг/см² не превышает $0,25^\circ$.

Термометр сопротивления был изготовлен из тонкой медной проволоки общим сопротивлением 14—15 Ω . Температура «холодного

* Применение термопар обычного типа приводит к значительным погрешностям.

висмута. Как известно, висмут принадлежит к числу немногих веществ, плавление которых при атмосферном давлении происходит с уменьшением объема, что обуславливает снижение их температуры плавления с повышением давления. Бриджмен провел измерение температуры плавления висмута до давления 15 700 кг/см²; при этом давлении температура плавления составляла 197°, т. е. на 74° ниже, чем при атмосферном давлении. Исследования при более высоких давлениях не могли быть им проведены ввиду разрушения аппаратуры под действием расплавленного висмута при сверхвысоких давлениях.

Измерение проводилось нами с чистым гранулированным висмутом, температура плавления которого при атмосферном давлении составляла 271°. Результаты измерения приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Из данных табл. 1 следует, что т. пл. висмута при увеличении давления до 18 700 кг/см² составляет всего 187°, а при 22 000 кг/см² возрастает до 190°. Это обстоятельство связано с полиморфным превращением висмута I в более плотную модификацию — висмут II. Точка пересечения понижающейся и повышающейся ветвей кривой t, P (показанная пересечением пунктирных линий на рис. 2) дает следующие параметры тройной точки висмут I — висмут II — расплав: $P = 17\,400$ кг/см², $t = 186^\circ$. Это значение близко совпадает с экстраполированным значением указанной тройной точки, найденной Бриджменом по пересечению кривой плавления висмута I с кривой полиморфного превращения висмут I — висмут II ($P = 17\,300$ кг/см², $t = 183^\circ$).

Как видно из рис. 2, экспериментально определенная нами температура плавления висмута при различных давлениях на 1—3° ниже измеренной Бриджменом. В связи с этим следует отметить, что применяемый им метод смещения поршня связан с необходимостью учета величины трения в аппаратуре, что оказывает существенное отрицательное влияние на точность получаемых результатов. Указанный недостаток полностью устранен в описанном выше методе, который к тому же не ограничен сравнительно невысокими температурами, как метод Бриджмена.

Изложенный метод позволяет надежно определять температуру плавления различных металлов при сверхвысоких давлениях.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
19 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. W. Bridgman, Phys. Rev., 48, 893 (1935). ² П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, 1948. ³ Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких давлениях, 1951. ⁴ P. W. Bridgman, Proc. Roy. Soc. (L), A, 203, 1 (1950). ⁵ F. Birch, Rev. Sci. Instr., 10, 137 (1939). ⁶ P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., 72, 157 (1938).

Таблица 1

P , кг/см ²	Т-ра „холод- ного“ спае в °	Разность т-р спаев в °	Т. пл. в °
1	32,3	239	271
2800	27,2	233	260
5000	25,8	224,5	250
8800	28,1	204	232
13200	27,9	182	210
18700	26,6	160	187
22200	31,0	159	190