

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В.Р. Чурагулов, Е.М. Фекличев, Я.А. Калашников
Б. Р. ЧУРАГУЛОВ, Е. М. ФЕКЛИЧЕВ, Я. А. КАЛАШНИКОВ,
член-корреспондент АН СССР Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 100 кбар *

Как известно, фазовые переходы первого рода сопровождаются скачкообразным изменением объема и тепловыми эффектами, которые определяются по уравнению Клаузиуса — Клайперона:

$$dT / dp = T \Delta V / \Delta H.$$

В исследованиях при высоких давлениях полиморфные переходы фиксируются чаще всего методом смещения поршня (по скачку объема ΔV) или по скачку электросопротивления. Метод дифференциально-термического анализа (д.т.а.), позволяющий фиксировать фазовые переходы первого рода по тепловому эффекту, а также количественно определять величину теплового эффекта, стал применяться для исследования $P-T$ -диаграмм различных веществ при высоких давлениях лишь в последнее десятилетие, но уже в настоящее время нашел довольно широкое применение в работах многих исследователей в нашей стране и за рубежом.

В условиях гидростатических давлений до 34 кг/см² и при температурах до 800° методом д.т.а. были определены теплоты полиморфных переходов в металлическом цинке и висмуте и изучены их фазовые диаграммы, а также исследованы кривые плавления некоторых металлов (1-4). Е. Г. Понятовский с сотрудниками провел исследование фазовых $P-T$ -диаграмм системы Fe — С при давлениях до 30 кбар и температурах до 1000° К (5), а также системы Bi — Sn при более низких температурах (6).

В последнее время Кеннеди с сотрудниками был выполнен ряд работ по изучению фазовых диаграмм как металлов, так и двойных соединений элементов II—VI и III—V групп до давлений 70 кбар и температур до 1200°. Методика исследования описана в работе (7), в которой авторы указывают на невозможность точного фиксирования методом д.т.а. полиморфных переходов типа твердая фаза I — твердая фаза II из-за недостаточной чувствительности метода, поэтому эти участки фазовых диаграмм изучались методом смещения поршня.

В связи с изложенным, нами был разработан метод фиксирования полиморфных превращений первого рода в твердой фазе методом д.т.а. до давлений 100 кбар при комнатной температуре. Конструкция, при помощи которой проводились исследования, представлена на рис. 1.

Показания дифференциальной хромель-алюмелевой термопары записывались низкочастотным термографическим регистратором (НТР-63) с

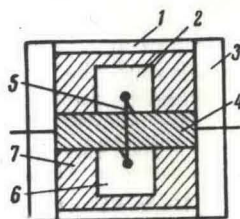


Рис. 1. Схема ввода дифференциальной термопары в камеру высокого давления. 1 — тальковая крышка; 2 — металлический висмут; 3 — тальковый изолирующий экран; 4 — тефлоновая или тальковая шайба; 5 — дифференциальная хромель-алюмелевая термопара; 6 — исследуемое вещество; 7 — передающая давление среда

* По материалам статьи сделано сообщение в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского 10 февраля 1965 г.