

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

B.R. Churagulov, E.M. Feklichev, Ya.A. Kalashnikov,
Б. Р. ЧУРАГУЛОВ, Е. М. ФЕКЛИЧЕВ, Я. А. КАЛАШНИКОВ,
член-корреспондент АН СССР Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН
ан СССР Л. Г. 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 Клаузуса — 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 дифференциалотермического 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 церии 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 — C 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

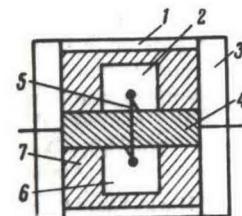


Рис. 1. Схема ввода дифференциальной термопары в камеру высокого давления. 1 — тальковая крышка; 2 — металлический висмут; 3 — тальковый изолирующий экран; 4 — тefлоновая или тальковая шайба; 5 — дифференциальная хромель-алюмелевая термопара; 6 — исследуемое вещество; 7 — передающее давление среды

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