

CHUR-BR 65-0122

NOV 14 1966

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

B.R. Chiragulov, E.M. Feklichev, Ya. A. Kalashnikov,
Б. Р. ЧУРАГУЛОВ, Е. М. ФЕКЛИЧЕВ, Я. А. КАЛАШНИКОВ,
член-корреспондент АН СССР Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН
an SSSR L.F. Vereshchagin

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 цери 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° K (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

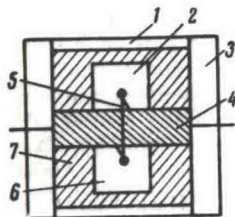


Рис. 1. Схема ввода дифференциальной термопары в камеру высокого давления. 1 — тальковая крышка; 2 — металлический висмут; 3 — тальковый изолирующий экран; 4 — тefлоновая или тальковая шайба; 5 — дифференциальная хромель-алюмелевая термопара; 6 — исследуемое вещество; 7 — передающая давление среда

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

фотографической записью. Навески исследуемых веществ составляли 0,05—0,1 г.

На рис. 2 представлены термограммы висмута, церия, бария и хлористого серебра.

Для определения знака тепловых эффектов полиморфных переходов второго спая дифференциальной термонары в качестве вещества сравнения помещался металлический висмут. Было показано, что переход в металлическом висмуте (89 кбар) эндотермичен, а в металлическом барии (59 кбар), в хлористом серебре (88 кбар) и в металлическом церии (7 кбар) — экзотермичны.

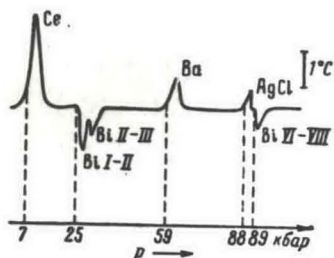


Рис. 2. Сводная термограмма для различных веществ

Полиморфного перехода для бария (17 кбар), отмеченного Бриджменом⁽⁸⁾, и церия (50—70 кбар), предполагаемого Л. Д. Лифшицем, Ю. С. Геншафтом, В. И. Марковым⁽⁹⁾, обнаружено не было.

Данный метод может быть с успехом использован не только как метод калибровки камеры по давлению, вместо метода электро-сопротивления, но и для оценки самой величины теплового эффекта с более или менее удовлетворительной точностью. В дальнейшем предполагается количественно оценивать величины тепловых эффектов некоторых полиморфных переходов при высоких давлениях.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 III 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской, В. П. Бутузов, ЖФХ, **31**, 350 (1957).
- ² В. П. Бутузов, Кристаллография, **2**, № 4, 536.
- ³ Е. Г. Понятовский, ДАН, **120**, № 5, 1021 (1958).
- ⁴ Е. Г. Понятовский, Кристаллография, **5**, № 1, 154 (1960).
- ⁵ Т. П. Ершова, Е. Г. Понятовский, ДАН, **151**, № 6, 1364 (1964).
- ⁶ Т. П. Ершова, Физ. мет. и металловед., **17**, № 1, 144 (1964).
- ⁷ Е. Г. Понятовский, ДАН, **159**, № 6, 1342 (1964).
- ⁸ А. Jayaraman, W. Klement et al., J. Phys. Chem. Solids, **24**, 7 (1964).
- ⁹ Р. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., **72**, 187, 220 (1938).
- ¹⁰ Л. Д. Лифшиц, Ю. С. Геншафт, В. К. Марков, ЖЭТФ, **43**, 1262 (1962).