

New York, 1954.
 № 3, 73, 1955.
 ПИИ, 1952.
 1954.
 290, 1956.

TERMINATION OF THE
 COMPLEX MOLECULES

(Moscow)

differences between indi-
 e temperature dependence
 of these lines refers simul-

e differences in energy of

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И МЕДИ
 ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 18 000 $\text{кг}/\text{см}^2$

М. Г. Гоникберг, Г. Н. Шаховской и В. П. Бутузов

До недавнего времени наши сведения о влиянии сверхвысокого давления на температуру плавления металлов ограничивались данными Бриджмена [1, 2], изучавшего плавление некоторых легкоплавких металлов (калия, натрия, лития, рубидия и цезия, ртути и галлия) при давлениях до 12 000 $\text{кг}/\text{см}^2$ и висмута до 17 000 $\text{кг}/\text{см}^2$.

С 1953 г. в Институте кристаллографии Академии наук СССР проводятся исследования фазовых превращений металлов в условиях сверхвысокого давления. Разработанная методика получения и измерения высокой температуры внутри канала сосуда сверхвысокого давления позволила расширить температурный интервал при исследованиях плавления металлов под сверхвысоким давлением [3]. Были измерены температуры плавления олова и свинца до давления 34 000 $\text{кг}/\text{см}^2$ [4] сурьмы, кадмия, цинка и таллия при давлении до 30 000 $\text{кг}/\text{см}^2$ [5] и висмута до давления 30 000 $\text{кг}/\text{см}^2$ [6]. Указанные измерения производились с образцами металлов, помещенными в нагреваемый тигель, в среде изопентана в канале мультипликатора сверхвысокого давления. Температура плавления перечисленных выше металлов, за исключением висмута, галлия и сурьмы, повышается с увеличением давления. В случае висмута и галлия температура плавления понижается лишь до достижения тройной точки: α -фаза— β -фаза—расплав. В случае же сурьмы понижение температуры плавления наблюдалось во всем исследованном интервале давлений.

В 1955 г. были опубликованы измерения температуры плавления германия при давлениях до 180 000 $\text{кг}/\text{см}^2$, выполненные, по-видимому, в аппаратуре для синтеза алмаза [7]. Образец германия помещался в графитовый цилиндр, являвшийся одновременно и нагревательным элементом. Давление определялось с помощью градуированной кривой, построенной по точкам полиморфных превращений висмута, таллия, цезия и бария. Температура измерялась платино-платинородиевой термометром. Было найдено, что во всем интервале давлений температура плавления германия понижается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе излагаются результаты измерения температуры плавления алюминия и меди при давлениях до 18 000 $\text{кг}/\text{см}^2$. Получение в канале мультипликатора в среде изопентана температур выше 600° затруднительно, так как происходит крекинг изопентана, и выделяющийся при этом кокс замыкает витки нагревательной спирали. Поэтому при проведении опытов, сочетающих сверхвысокое давление с высокой температурой, в качестве среды, передающей давление, целесообразно применять газ.

В развитие описанной ранее конструкции мультипликатора [8] в Институте кристаллографии было разработано два типа аппаратуры, позволяющей создавать сверхвысокие газовые давления в сочетании с высокой температурой. В первом из них средой, передающей давление, являлась углекислота. В ней было проведено исследование зависимости полиморфного превращения черного фосфора от давления и температуры [9]. Во втором типе аппаратуры передающей давление средой является азот или аргон. Конический сосуд сверхвысокого давления в этой аппаратуре снабжается устройством, позволяющим подавать в него сжатый до 2000 $\text{кг}/\text{см}^2$ газ и затем отсекал объем канала конуса от газовой коммуникации.

Определение зависимости температуры плавления алюминия и меди от давления производилось в аппаратуре второго типа. Для исследований нами применялись чистые алюминий (99,99%) и медь (99,995%).

Схема монтажа в канале мультипликатора показана на рис. 1.

Плавнение образца алюминия производилось в графитовом тигле 1 диаметром 10 мм и высотой 14 мм, помещенном внутри нагревательного элемента 2 из нихромовой проволоки. Для того чтобы графит не замыкал витков нихромовой спирали, тигель был отделен от нее тонким слоем слюды. Температура плавления алюминия под давлением измерялась дифференциальной платино-платинородневой термопарой 3. Для предохранения «горячего» спая термопары от растворения в расплавленном алюминии он помещался в тонкий кварцевый чехол 4, укрепленный в графитовой крышке тигля. «Холодный» спай термопары помещался глубоко в тело электроввода 5. Его температура измерялась другой термопарой 6, введенной в корпус электроввода снаружи, причем расстояние от спая этой термопары до «холодного» спая термопары 3 не превышало 6 мм.

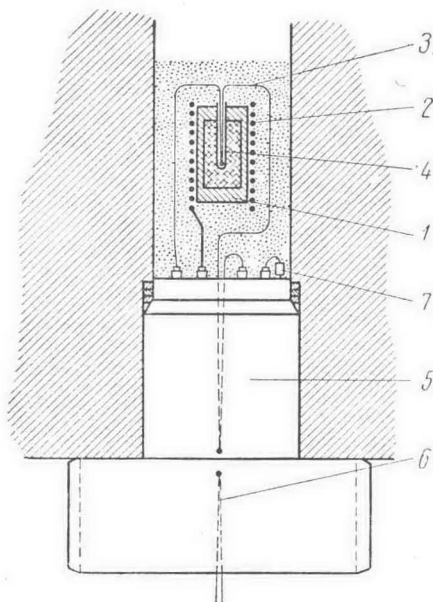


Рис. 1. Схематический разрез измерительного устройства в канале сосуда сверхвысокого давления

Для теплоизоляции печи от стенок канала конуса все свободное пространство в канале мультипликатора заполнялось мелким порошком окиси алюминия за исключением верхней части, в которой перемещается поршень. Э.д.с. обеих термопар измерялась двумя потенциометрами типа ПП-1. Для определения давления в канале мульти-

пликатора на электровводе была смонтирована катушка манганинового манометра 7. Измерение сопротивления манганиновой катушки производилось мостом сопротивления МВЛ-47. Точность измерения давления и температуры составляла соответственно $\pm 100 \text{ кг/см}^2$ и $\pm 2^\circ$.

Опыты по плавлению алюминия под давлением были проведены в среде азота и аргона (в связи с возможностью взаимодействия алюминия с азотом с образованием нитрида). Результаты измерений приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, температура плавления алюминия в одинаковой степени возрастает при увеличении давления в среде аргона и азота.

При определении зависимости температуры плавления меди от давления для получения более высокой температуры нихромовая спираль была заменена вольфрамовой, а кварцевый чехол для предохранения «горячего» спая термопары заменен стальным «карманом» со стенкой толщиной 0,4 мм. Весь монтаж и методика измерений оставались прежними. Передающей давление средой в этих опытах служил азот. Результаты измерений представлены на рис. 3. Точность измерения температуры в интервале $1050-1250^\circ$ мы оцениваем в $\pm 5^\circ$.

В пределах точности измерений температура плавления алюминия и меди повышается с давлением линейно. Для алюминия величина dT/dP оставляет $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ град} \cdot \text{см}^2/\text{кг}$ и для меди $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ град} \cdot \text{см}^2/\text{кг}$.

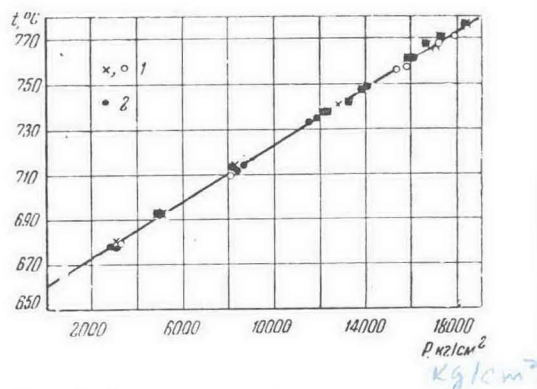


Рис. 2. Зависимость температуры плавления алюминия от давления: 1 — в среде аргона, 2 — в среде азота

Симон с
жающее за

где P — да
при давлени
лярных вещ
ваемому ве
вещества (ρ

где V — объ
между 1 и 2

азота—1,775
растать с да
все более от
сделал попы
лов, пользуя
с составляет
с на основе
(см. [14—16])
мона в случа
пирическое.

Расчет по
с равны сооти
что величины
кривой плавл
весьма невел
лений [5]. В
симость темп
делений мож

Можно на
териала по г
ское объясне
с особенност

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Симон с сотрудниками [10] предложили следующее уравнение, выражающее зависимость температуры плавления веществ от давления:

$$\frac{P}{\alpha} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^c - 1, \quad (1)$$

где P — давление, T и T_0 — температура плавления в °К соответственно при давлении P и атмосферном давлении, α и c — константы. Для неполярных веществ величина α оказалась близкой по значению к так называемому внутреннему давлению, определенному по энергии испарения вещества (λ)

$$\alpha = \frac{\lambda - RT}{V}, \quad (2)$$

где V — объем жидкости. Величина c для этих веществ оказалась лежащей между 1 и 2. Так c для аргона равно 1,16 [11], для гелия 1,554 [12] и для

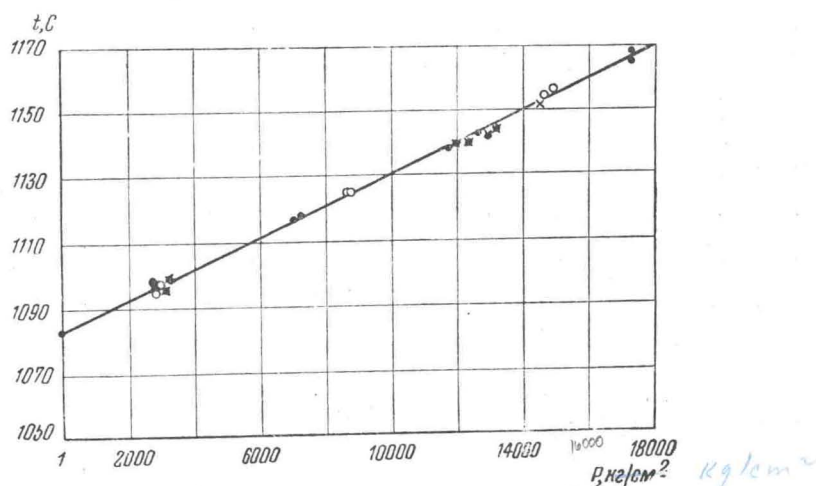


Рис. 3. Зависимость температуры плавления меди от давления. Точки — результаты отдельных опытов

азота—1,775 [11]. При $c=1$ температура плавления должна линейно возрастать с давлением. По мере увеличения c кривые плавления $T—P$ все более отклоняются от прямой в сторону оси давлений. Симон [13] сделал попытку применить уравнение (1) к плавлению щелочных металлов, пользуясь данными Бриджмена [1]. Оказалось, что для них величина c составляет от 3,8 до 4,8. Между тем, все попытки предвычислить величину c на основе различных уравнений состояния жидкостей и твердых тел (см. [14—16]) привели к значению $1 < c < 1,5$. По-видимому, уравнение Симона в случае плавления металлов может рассматриваться лишь как эмпирическое.

Расчет показывает, что в случае плавления свинца и олова [4] значения c равны соответственно приблизительно 2,5 и 4,0; следует, однако, отметить, что величины α и c чрезвычайно чувствительны к малейшим изменениям кривой плавления, поэтому точность определения их по кривым плавления весьма невелика. Кривая плавления таллия также вогнута к оси давлений [5]. В случае меди и алюминия, а также кадмия и цинка [5] зависимость температуры плавления от давления в пределах точности определений может быть выражена прямой линией.

Можно надеяться, что дальнейшее накопление экспериментального материала по плавлению металлов под давлением позволит дать теоретическое объяснение наблюдаемых при этом закономерностей и связать их с особенностями строения металлов.

ВЫВОДЫ

1. Определена температура плавления алюминия и меди в среде инертного газа при давлениях до $18\,000\text{ кг/см}^2$. Найдено, что в пределах точности измерений температура плавления этих металлов возрастает линейно с повышением давления.
2. Рассмотрен вопрос о применимости уравнения Симона к плавлению металлов при высоких давлениях.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила
3.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, The Physics of high pressure, London, 1949.
2. P. W. Bridgman, Phys. Rev., 48, 893, 1935.
3. В. П. Бутузов и М. Г. Гоникберг, С. П. Смирнов, ДАН СССР 89, 651, 1953.
4. В. П. Бутузов и М. Г. Гоникберг, ДАН СССР 91, 1083, 1953.
5. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский, Г. П. Шаховский, ДАН СССР, 109, 519, 1956.
6. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский, «Кристаллография», т. 1, вып. 5, 572, 1956.
7. Н. Трасу Халл, J. Phys. Chem., 59, 1144, 1955.
8. В. П. Бутузов, Г. П. Шаховский, М. Г. Гоникберг, Труды Института кристаллографии Академии наук СССР, вып. 11, стр. 233, 1955.
9. В. П. Бутузов, С. С. Бокша, Сборник «Рост кристаллов». Изд. АН СССР, 1957.
10. F. E. Simon, M. Ruhemann, W. A. M. Edwards, Z. phys. Chem., B2, 340, 1929; B6, 62, 1929.
11. D. W. Robinson, Proc. Roy. Soc., A225, 393, 1954.
12. I. S. Dugdale, F. E. Simon, Proc. Roy. Soc. A218, 291, 1953.
13. F. E. Simon, Nature, 172, 746, 1953.
14. C. Domb, Phil. Mag., 42, 1316, 1951.
15. De Boer, Proc. Roy. Soc., A215, 4, 1952.
16. L. Salter, Phil. Mag., 45, 369, 1954.

MEASUREMENT OF THE MELTING POINTS OF ALUMINA AND COPPER AT PRESSURES UP TO $18\,000\text{ kg/cm}^2$

M. G. Gonikberg, G. P. Shakhovskoi and V. P. Butuzov (Moscow)

Summary

The melting points of alumina and copper have been determined in an inert gas atmosphere at pressures up to $18\,000\text{ kg/cm}^2$. It was found that within the limits of experimental error the melting points of these metals rise linearly with the pressure.

The applicability of Simon's equation to the melting points of metals at high pressures is discussed.

ФИЗИКО-

И. ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТ

И. И. Кобс

Проблема высших
более богатых кислородом
лена в науке три

Пионерами в этом
[4]. Эти исследователи
водорода по существу
падения перманганатов
водорода различного
выделение кислорода.
водорода содержатся в
перекиси.

Однако тщательная
перевыделение кислорода
высших перекисей водородной
данных сторонник
отвергнута и сама гипотеза

В последнее время
поднят в ряде работ вопрос
взаимодействия разбавленного
пламени [9], кинетика
растворов H_2O_2 [11] —
характера), говорившая о
ка [9] была опровергнута
вела к однозначному выводу

Изучение низкотемпературного
чекском разряде паров водорода
[15], Гейбом и Гартксом
перекиси водорода наряду с
также Охара [17], тщательное
имеющихся в охлаждающей
ладающее весьма интересное
бурно разлагаться с выделением
ложения возрастает. Аргумент
является кислородом. Изучение
трированный раствор перекиси
выделяющегося кислорода
для каждой серии опытов
При взаимодействии атомов
близительно 0,1, при этом
за больше. В контрольных
перекиси водорода с последующим
лось. Все эти факты подтверждают
перекиси водорода и водород
рые могут рекомбинировать
При нагревании высших
водорода. Однако отсутствует

* Мы не останавливаемся
и «изомерной гипотезы»
не в состоянии объяснить
последним данным (см. [18])