

GONI-MG 57-0072

## The Melting Point Determination of Aluminum Copper at Pressures up to 18,000 kg/cm<sup>2</sup>.

### ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И МЕДИ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 18000 кг/см<sup>2</sup>

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

M. G. Goniikberg G. P. ShaKhovskoi V. P. Butuzov

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 кг/см<sup>2</sup> и висмута до 17 000 кг/см<sup>2</sup>.

С 1953 г. в Институте кристаллографии Академии наук СССР проводится исследование фазовых превращений металлов в условиях сверхвысокого давления. Разработанная методика получения и измерения высокой температуры внутри канала сосуда сверхвысокого давления позволила расширить температурный интервал при исследовании плавления металлов под сверхвысоким давлением [3]. Были измерены температуры плавления олова и свинца до давления 34 000 кг/см<sup>2</sup> [4] сурьмы, кадмия, цинка и галлия при давлении до 30 000 кг/см<sup>2</sup> [5] и висмута до давления 30 000 кг/см<sup>2</sup> [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 кг/см<sup>2</sup>, 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-платинородисевой термопарой. 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 кг/см<sup>2</sup>. 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 кг/см<sup>2</sup> 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.

Плавление 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-платинородиевой 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 электропровода 5. Его температура измерялась другой термопарой 6, введенной в корпус электропровода снаружи, причем расстояние от спая этой термопары до «холодного» спая термопары 3 не превышало 6 мм.

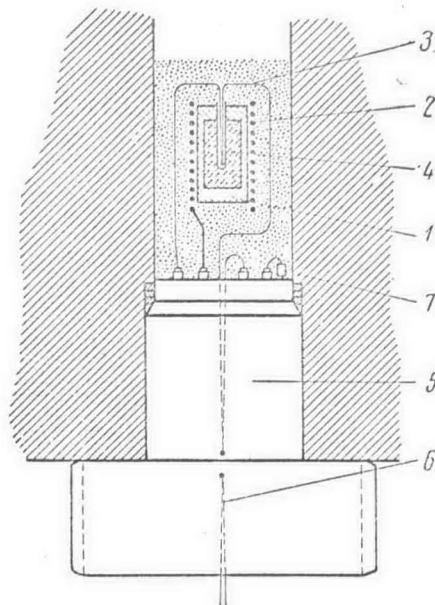


Рис. 1. Схематический разрез измерительного устройства в канале сосуда сверхвысокого давления

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 ПИ-1. Для определения давления в канале мульти-

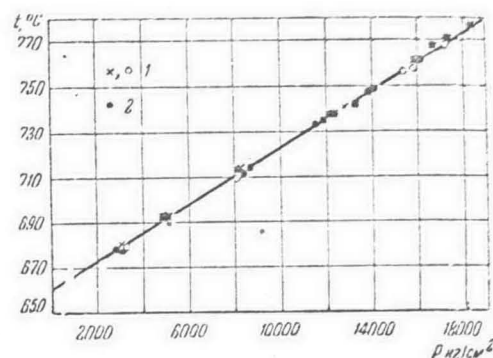


Рис. 2. Зависимость температуры плавления алюминия от давления: 1 — в среде аргона, 2 — в среде азота

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

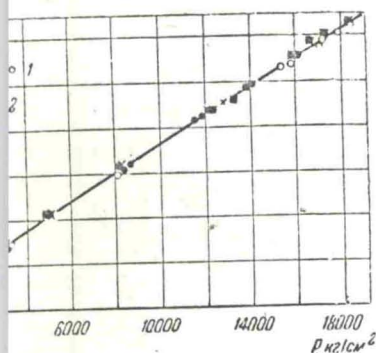
Опыты по плавлению алюминия под давлением были проведены в среде азота и аргона (в связи с возможностью взаимодействия алюминия с азотом с образованием нитрида). Результаты измерений приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, температура плавления алюминия в одинаковой степени возрастает при увеличении 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° 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  $6,3 \cdot 10^{-3}$  град·см<sup>2</sup>/кг и для меди  $4,6 \cdot 10^{-3}$  град·см<sup>2</sup>/кг.

а показана на рис. 1.

в графитовом тигле 1 диаметром 2 из нихромовых спиралей, тигель при плавлении алюминия под давлением в термонаре 3. Для плавки в расплавленном алюминии в графитовой крышке тигля. Его температура снаружи, причем от спая этой термонары до «холодереонары 3 не превышало 6 мм. изоляции печи от стенок камеры свободное пространство в тигляке за исключением стенок, в которой перемерцается д.с. обеих термонар измерялась термометрами типа ПП-1. Для давления в канале мульти-



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

ушка манганинового манометра 7. производилось мостом сопротивления температуры составляла соответственно

нием были проведены в среде взаимодействия алюминия опыты измерений приведены а плавления алюминия в оди давления в среде аргона и

ры плавления меди от давления нихромовая спираль была ол для предохранения «горярманом» со стенкой толщиной оставались прежними. Пережил азот. Результаты измерения температуры в интервале

температура плавления алюминия Для алюминия величина  $dT/dP$  и  $4,6 \cdot 10^{-3}$  град·см<sup>2</sup>/кг.

### 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,  $\alpha$  и  $c$  — константы. Для неполярных веществ величина  $\alpha$  оказалась близкой по значению к так называемому внутреннему давлению, определенному по энергии испарения вещества ( $\lambda$ )

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

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

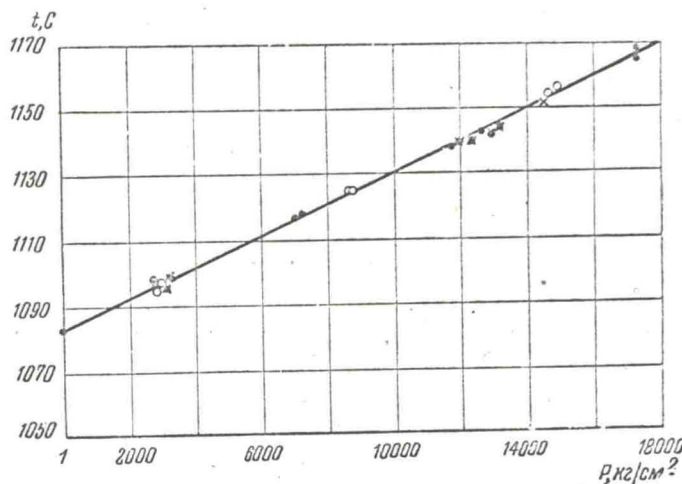


Рис. 3. Зависимость температуры плавления меди от давления. Точки — результаты отдельных опытов

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  $\alpha$  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  $kg/cm^2$ . Пайдено, 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. H. Tracy Hall, 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  $kg/cm^2$

*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 18000  $kg/cm^2$ . 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.