

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЦЕРИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Открытый Бриджменом [1] фазовый переход в металлическом церии под высоким давлением представляет значительный теоретический интерес. В настоящее время установлено [2], что при этом переходе происходит уменьшение постоянной a гранецентрированной кубической решетки плотной упаковки с 5,14 до 4,84 Å, что соответствует уменьшению объема на 16,6%; тип кристаллической решетки при этом не изменяется.

Имеются основания предполагать, что рассматриваемое превращение церия обусловлено переходом $4f$ -электрона на уровень $5d$, т. е. превращением церия из трех- в четырехвалентный. Согласно расчетам Захариазена (см. [2]), ионные радиусы трех- и четырехвалентного церия при координационном числе 12 равны соответственно $1,85 \pm 0,01$ Å и $1,71 \pm 0,02$ Å, что весьма близко к значениям их, вычисляемым на основании наблюдаемых параметров решетки «обычной» и «плотной» фаз. Предположение об указанном электронном переходе подтверждается также данными [3] о происходящем при этом резком увеличении электропроводности церия.

Давление перехода в церии в различных исследованиях оценивается по-разному. Бриджмен в 1927 г. обнаружил переход при 30° и 7600 кг/см^2 ; при 75° давление перехода составляло 9400 кг/см^2 . Позднее [3], работая с церием неизвестной чистоты, он определил давление перехода равным 12430 кг/см^2 . Наконец, в 1951 г. [4] и в 1952 г. [5], применяя весьма чистый церий, Бриджмен наблюдал переход при давлении около 7000 кг/см^2 . Величина уменьшения объема при переходе также не установлена точно. Причина этого заключается в том, что еще до достижения области перехода сжимаемость церия с увеличением давления начинает быстро расти, что затрудняет «отсечение» величины уменьшения объема, при самом переходе. По оценке Бриджмена [4] эта величина составляет около 8%; общее уменьшение объема при изменении давления от атмосферного до 15000 кг/см^2 составляет 16,55%.

Указанная неопределенность величины уменьшения объема при переходе затрудняет проведение точного расчета скрытой теплоты рассматриваемого превращения по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. Между тем определение этой величины представляет несомненный интерес. Настоящая работа посвящена ее экспериментальному определению в условиях высокого давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения теплоты фазового перехода церия под давлением мы воспользовались методом термограмм (см. [6]). Применение метода термического анализа при высоких давлениях описано в работах [7, 8]. Сущность примененного метода заключается в сопоставлении площадей дифференциальной записи термограмм вещества с известным тепловым эффектом фазового превращения и исследуемого вещества. Обычно в качестве эталона выбирают вещество, фазовое превращение которого протекает при температуре, не равной, но достаточно близкой к температуре превращения исследуемого вещества. В этих условиях (при постоянной скорости нагревания) площади дифференциальной записи термограмм пропорциональны теплотам превращений и количеству взятых веществ. По принятой нами методике исследование проводилось

при постоянной температуре, но повышающемся давлении; поэтому в качестве эталона мы должны были выбрать вещество, в котором фазовый переход протекал бы при давлении, не равном, но близком к давлению перехода церия. В качестве такого эталона мы применили ртуть. Кривая плавления ртути достаточно хорошо изучена (см., например, [9, 10]). В работе Бриджмена [9] на основании этой кривой и данных о сжимаемости твердой и жидкой ртути вычислена теплота ее плавления при давлениях до 12000 кг/см^2 (что соответствует температуре плавления $22,2^\circ$).

Нами применялся церий 97% чистоты*. Как будет показано ниже, фазовое превращение этого церия происходило при давлениях, близких к найденным для чистого церия Бриджменом в его последних работах [4, 5]. При расчетах теплоты перехода вносилась поправка на 3% «инертных» примесей.

Опыты производились в мультипликаторе сверхвысокого давления с диаметром рабочего канала 25 мкм, позволяющем создавать необходимое гидравлическое (пентан) и газовое (азот) давление. На электровводе 1 (рис. 1) монтировался медный блок 5. Исследуемые образцы церия и ртути 3 и 6 помещались в два одинаковых стаканчика из плексигласа (с толщиной стенок 1,5 мм и внутренним диаметром 6 мм), плотно вставленные в блок 5. Повышение температуры при фазовых переходах (затвердевание ртути, переход церия в более плотную модификацию) измерялось при помощи дифференциальной термопары железо-нихром 7, покрытой тонким слоем шеллака, и регистрировалось пирометром Н. С. Курнакова. «Горячие» спай термопар центрировались в стаканчиках при помощи эбонитовых втулок 8.

Скорость повышения давления была во всех опытах одинаковой. Возрастание давления от 4000 до 13000 кг/см^2 (при опытах с гидравлическим давлением, создаваемым пентаном) достигалось за 11 мин. Давление измерялось манганиновым манометром сопротивления 2 с точностью $\pm 30 \text{ кг/см}^2$. Скорость повышения давления несколько возрастала в процессе сжатия вследствие уменьшения сжимаемости среды, передающей давление. Это могло обусловить погрешность при измерении тепловых эффектов за счет изменений условий теплопередачи. Для выяснения величины этой возможной погрешности мы провели опыты по затвердеванию ртути под давлением газа (азота) и пентана. Площадь дифференциальной записи термограмм для одной и той же навески ртути в этих опытах оказалась практически одинаковой (расхождение 3%). Дальнейшие опыты все проводились с заполнением канала мультипликатора пентаном.

Для выяснения точности методики было, кроме того, проведено 15 опытов, в которых в оба стаканчика заливалось одинаковое количество ртути, и повышение температуры при ее затвердевании измерялось двумя дифференциальными термопарами, присоединенными к двум зеркальным гальванометрам с фотозаписью на одном барабане. При этом каждая термопара присоединялась то к одному, то к другому гальванометру. На основании этих опытов мы оцениваем максимальную возможную погрешность при определении теплового эффекта фазового перехода в $\pm 5\%$.

Для определения теплоты фазового перехода в церии последний предварительно расплавлялся в вакууме в кварцевой трубке и затем обтачивался точно по размеру стаканчика. Термопара плотно вставлялась в отверстие, высверленное в центре образца. Опыты проводились с одной дифференциальной термопарой, спай которой помещался в образцы ртути и церия. Навеска ртути равнялась во всех опытах 2,00 г, церия — 1,15 г.

Типичная термограмма изображена на рис. 2. Первый скачок температуры (слева) отвечает фазовому переходу церия, второй (справа) — затвердеванию ртути.

* Он содержал 1,5% неодима, 1,3% празеодима, 0,1% свинца и 0,01% олова.

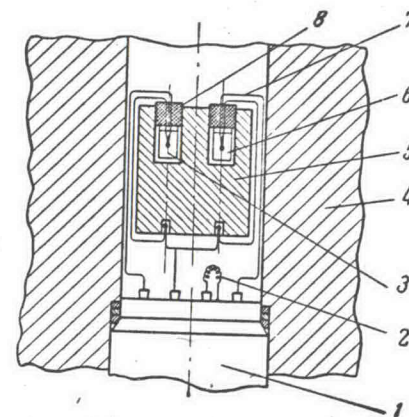


Рис. 1. Схематический разрез сосуда сверхвысокого давления. 1 — электроввод; 2 — манометр сопротивления; 3 — стаканчик с церием; 4 — корпус сосуда; 5 — медный блок; 6 — стаканчик с ртутью; 7 — термопара; 8 — эбонитовая втулка

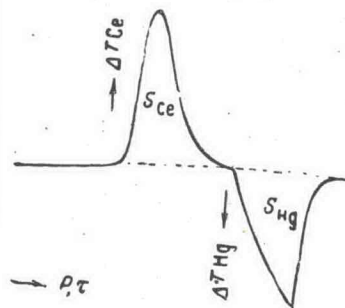


Рис. 2. Типичная термограмма, снятая при повышении давления и постоянной температуре

Для определения теплоты фазового перехода в церии последний предварительно расплавлялся в вакууме в кварцевой трубке и затем обтачивался точно по размеру стаканчика. Термопара плотно вставлялась в отверстие, высверленное в центре образца. Опыты проводились с одной дифференциальной термопарой, спай которой помещался в образцы ртути и церия. Навеска ртути равнялась во всех опытах 2,00 г, церия — 1,15 г.

Типичная термограмма изображена на рис. 2. Первый скачок температуры (слева) отвечает фазовому переходу церия, второй (справа) — затвердеванию ртути.

* Он содержал 1,5% неодима, 1,3% празеодима, 0,1% свинца и 0,01% олова.

(Engl trans didn't begin until 59)

Russian J of Phys Chem (Zhurnal Fiz. Khim.) 31, 1957