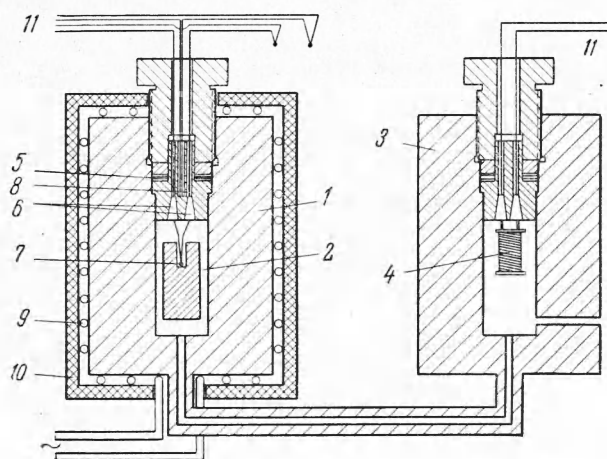


КРИВАЯ ПЛАВЛЕНИЯ СЕРЫ ДО $11\ 000\ \text{кг/см}^2$

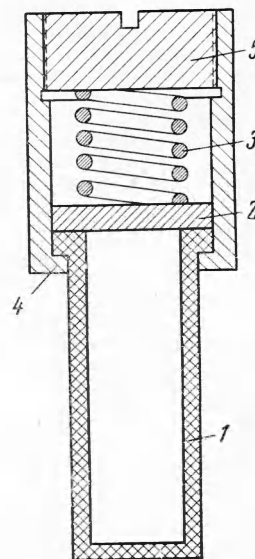
И. Е. Пауков, Е. Ю. Тошков (Новосибирск)

В настоящее время заметно возрос интерес исследователей к изучению кривых плавления веществ под давлением. Известное уравнение Симона [1], которое предполагает неограниченный рост температуры плавления с повышением давления, описывает экспериментальные данные по кривым плавления для большинства веществ. Однако работы последних лет, например, Банди [2], Кеннеди, Джайярмена и Ньютона [3], Тихомировой и Стишова [4], показали, что для рубидия, цезия и теллура уравнение Симона непригодно.

Ниже приводятся некоторые результаты по проверке применимости уравнения Симона для серы. Подобные исследования для серы были проведены Тамманом [5], а также Розе и Мюгге [6]. Тамман исследовал кривую плавления серы только до $3150\ \text{кг/см}^2$, а Розе и Мюгге — до $19\ 300\ \text{кг/см}^2$, причем полученные результаты различны. Заметим, что методика исследований Розе и Мюгге внушает сомнения в достоверности их результатов.



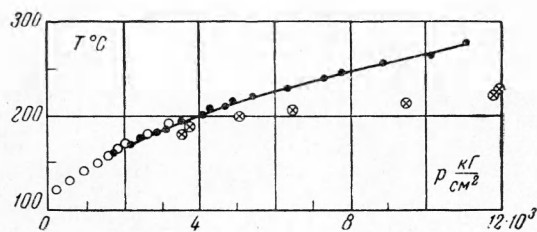
Фиг. 1



Фиг. 2

Испытания проводились на установке высокого давления, способной работать до $12\ 000\ \text{кг/см}^2$ при температуре в несколько сот градусов. Установка состоит из двух насосов высокого давления, дожимающего мультипликатора, вентиля высокого давления и камеры для проведения исследований с рабочим объемом более $50\ \text{см}^3$. В качестве

среды, передающей давление, использовался глицерин с 10%-ной добавкой воды. Схема камеры высокого давления приведена на фиг. 1. Камерой 1 служит сосуд высокого давления, изготовленный из стали 45ХМНФА. Давление от насосов и мультипликатора передается в рабочее пространство 2 и камеру 3, где помещен манганиновый манометр 4. Выходное отверстие рабочей камеры закрывалось грибковым уплотнением 5. В грибке были помещены два конических электропровода 6, изолированные слюдой. Температура ампулы измерялась медь-константовой термопарой 7. Кроме того, для контроля имела вторая медь-константовая термопара 8, помещенная в тело грибка с отводами к гальванометру 11. Нагревателем камеры была нихромовая спираль 9. Для тепловой изоляции было применено асбестовое покрытие 10. На фиг. 2 представлена схема ампулы и устройства для ее герметизации. Ампула 1, в которой помещалась сера, изготовлялась из тефлона, крышка 2 — из дюралюминия. Пружина 3, прижимающая крышку 2, крепилась в накидной гайке 4 винтом 5.



Фиг. 3

использовался глицерин с 10%-ной добавкой воды. Температура ампулы измерялась медь-константовой термопарой 7. Кроме того, для контроля имела вторая медь-константовая термопара 8, помещенная в тело грибка с отводами к гальванометру 11. Нагревателем камеры была нихромовая спираль 9. Для тепловой изоляции было применено асбестовое покрытие 10. На фиг. 2 представлена схема ампулы и устройства для ее герметизации. Ампула 1, в которой помещалась сера, изготовлялась из тефлона, крышка 2 — из дюралюминия. Пружина 3, прижимающая крышку 2, крепилась в накидной гайке 4 винтом 5.

Следует отметить, что в этом исследовании были использованы также и ампулы других конструкций. В частности, была применена совершенно герметичная свинцовая ампула. Хотя сера частично реагировала со стенками ампулы, результаты опытов были вполне удовлетворительны.

Давление измерялось манганиновым манометром сопротивлением ~ 106 ом. Манометр был проградуирован при помощи образцового поршневого манометра МОП-10000 до $10\,000$ кг/см². Точность градуировки ± 25 кг/см². Для измерения давлений свыше $10\,000$ кг/см² данные по градуировке манометра экстраполировались. Чувствительность измерительной схемы была приблизительно 1 кг/см².

Медь-константановые термопары были проградуированы до 220°C с точностью до 0.1° [7]. Кривые градуировки термопар были экстраполированы до 280°C , причем по нашей оценке это могло привести к ошибке в измерении температуры при 280°C не более 0.3° . Расхождение в показаниях обеих термопар не превышало 0.1° . Необходимо отметить, что большинство опытов проводилось с использованием только одной термопары 8 (фиг. 1).

Измерение температуры плавления $T^\circ\text{C}$ серы под давлением производилось следующим образом. Давление поднималось до определенной величины и включался нагрев камеры высокого давления. Когда температура камеры была на $7-10^\circ$ ниже температуры плавления серы при данном давлении, устанавливалась постоянная скорость нагрева, равная $\sim 0.2-0.3^\circ$ в минуту. При этом каждые две минуты производились отсчеты показаний термопары и манганинового манометра. Начало плавления серы определялось по увеличению темпа роста давления.

Этим методом было проведено несколько опытов по определению температуры плавления олова в интервале давлений от 2500 до 8000 кг/см². Получено удовлетворительное совпадение с известными литературными данными [8, 9].

В этой работе использовалась сера квалификации «особо чистая», а также черенковая сера квалификации «чистая». Чистота первой — 99.999% , второй — 99.6% . Однако результаты опытов с обоими образцами практически совпали.

Опыты проводились в диапазоне давлений p от 1700 до $11\,000$ кг/см². Результаты исследований представлены в таблице и на фиг. 3 (темные точки).

На фиг. 3 приведены данные Тамманна (светлые точки) и Розе и Мюгге (точки с крестиками). В таблице справа после двойной линейки приведены значения температур плавления серы, взятые из сглаженной кривой температура плавления — давление.

Установлено, что кривая плавления серы до $11\,000$ кг/см² подчиняется уравнению Симона с константами $a = 650$ кг/см², $b = -3.090$ и $c = 2.93$.

Отклонения экспериментальных точек от графически сглаженной кривой температура — давление составляют в среднем по температуре не более $\pm 0.9^\circ$. Для контроля были сняты дебаеграммы образцов исходной серы и серы, расплавленной и закристаллизованной под давлением. Дебаеграммы оказались идентичными.

В заключение авторы благодарят Д. С. Миринского за советы и интерес к работе.

Поступила 18 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Simon F. E., Glatzel G. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Die Bemerkungen von Schmelzkurve. 1928, B. 178, S. 309.
2. Bundy F. P. Phase diagram of rubidium to 150 kat and 400°C . Phys. Rev., 1959, vol. 115, No. 2, p. 274.
3. Kennedy G. C., Jayaraman A., Newton R. C. Fusion curve polymorphic transitions of cesium at high pressure. Phys. Rev., 1963, vol. 126, p. 1363.
4. Тихомирова Н. А., Стишов С. М. Кривая плавления теллура до $23\,000$ кг/см². Ж. эксперим. и теор. физ., 1962, т. 12, стр. 2321.
5. Tamman G. Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig, 1903, S. 273.
6. Röse H., Mügge O. Die Schmelzkurve von Schwefel. Nachr. von Göttingenischer Gesellschaft, 1922, 105/7.
7. Ефремова Р. И., Кускова Н. В., Левина Л. Н., Матизен Э. В. К измерению температур медь-константановыми термопарами. Измер. техн., 1963, № 3, стр. 25.
8. Vab S. E. Melting curves Sn and Se to 10 kat. J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, No. 4, p. 922.
9. Бутузов В. П., Гоникберг М. Г. Температуры плавления олова и свинца до $34\,000$ кг/см². Докл. АН СССР, 1953, т. 91, № 5, стр. 183.