

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ  
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ МЕТОДОМ СМЕЩЕНИЯ ПОРШНЯ

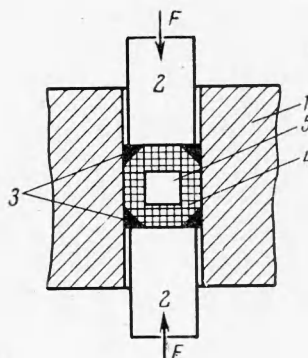
Ю. С. Геншафт, Л. Д. Лившиц, Ю. Н. Рябинин

(Москва)

Описан способ расчета сжимаемости твердых тел в диапазоне температур 20—450°C до давлений 30000 кг/см<sup>2</sup> по экспериментальным данным, получаемым по методу смещения поршня. Сообщаются данные по сжимаемости свинца, хлористого серебра, хлористого цезия, пирофиллита, литографского камня, графита, нитрида бора, висмута и таллия в указанных диапазонах температур и давлений. На основании этих данных показано влияние давления на температурный коэффициент объемного расширения для шести веществ.

Для измерения сжимаемости твердых тел и определения фазовых переходов и скачков объема, с ними связанных, успешно используется метод «смещения поршня», получивший большое развитие в работах Бриджмена [1, 2]. Так как в литературе обычно даются ссылки на этот метод без достаточно подробного его описания, в настоящей статье, наряду с  $p-V-T$  данными, приводится общая схема обработки результатов измерений.

**1. Расчет объемной сжимаемости.** Принципиальная схема проведения опытов по методу смещения поршня показана на фиг. 1. Исследуемый образец 5, окруженный пластичной оболочкой 4, сжимается в канале сосуда давления (пьезометра) 1 двумя плунжерами 2, к которым приложена сила  $F$ . Уплотнительные кольца 3 предотвращают вытекание вещества в зазор между стенками сосуда и плунжерами, величина которого составляет 0.02—0.03 мм на диаметр. Пластичная оболочка используется в том случае, если исследуемое вещество недостаточно пластично.



Фиг. 1

В процессе опыта снимается изотермическая кривая «смещение плунжеров — приложенная к ним сила» при подъеме и спуске давления. Измеряемое смещение плунжеров ( $\Delta l_1$ ) включает эффекты от сжатия частей, передающих силу, в том числе и от самих плунжеров (поправка  $\Delta l_2$ ), сжатия уплотнительных колец, оболочки и образца. Давление в пьезометре  $p$  определяется как отношение величины силы, приложенной к плунжерам, к сечению канала пьезометра у торцов плунжеров (возле уплотнительных колец) с учетом деформации канала под действием внутреннего давления в пьезометре. В проводимых по этой схеме опытах определяется не коэффициент сжимаемости в термодинамическом смысле

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)_T$$

а изменение декремента объема  $(\Delta V / V_0)_T$  в функции приложенного давления  $p$ . Величина  $\Delta V / V_0$  может быть найдена следующим образом:

$$V_0 = l_0 S_0 - \sum_i v_{i0}, \quad V(p) = l(p) S(p) - \sum_i v_i(p) \quad (1)$$

где  $V$  — объем образца,  $l$  — расстояние между внутренними торцами плунжеров,  $S$  — сечение канала пьезометра,  $\sum_i v_i$  — сумма объемов, занимае-

мых уплотнительными кольцами и пластичной оболочкой<sup>1</sup>. Здесь и в дальнейшем индексом 0 обозначены начальные (при  $p = 1$ ) значения соответствующих величин.

Вычитая второе уравнение из первого, получим

$$\Delta V = V_0 - V(p) = [l_0 S_0 - l(p) S(p)] - \left[ \sum_i v_{i0} - \sum_i v_i(p) \right] \quad (2)$$

Сечение канала можно представить в виде суммы начального сечения  $S_0$  и упругого увеличения сечения под давлением  $kS_0$ , так как практически пьезометр работает в существенно упругой области

$$S(p) = S_0 + kS_0 = S_0(1 + k) \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), после некоторых преобразований получим

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0 - V(p)}{V_0} = \frac{[l_0 - l(p)] S_0 - \sum_i [v_{i0} - v_i(p)]}{V_0} - k \frac{l(p) S_0}{V_0} \quad (4)$$

Очевидно, что  $l_0 - l(p) = \Delta l_1 - \Delta l_2$  выражает «чистое смещение плунжеров» за счет сжатия только образца, оболочки и уплотнительных колец. Величина  $\sum_i [v_{i0} - v_i(p)]$  представляет собой суммарное изменение под давлением объема оболочки и уплотнительных колец и берется как известная величина из таблиц или определяется экспериментально независимым опытом.

Величина  $\Delta l_2$  находится дополнительным опытом, в котором из пьезометра удаляются образец, оболочка и кольца, и плунжеры упираются один в другой.

Определение эффективного сечения канала пьезометра  $S(p)$  (или величины  $k$ ) под давлением может быть проведено расчетным путем по формулам теории упругости или экспериментально по методу, предложенному Бриджменом [2]. Этот метод предусматривает проведение двух последовательных опытов с разными навесками исследуемого вещества ( $M_1$  и  $M_2$ ), причем длины  $l_{01}$ ,  $l_{02}$  подбираются по возможности близкими за счет массы наполнителей ( $\sum_i m_{i1}$  и  $\sum_i m_{i2}$ ), сжимаемости которых известны. Индексы 1 и 2 относятся к первому и второму опыту соответственно. Считая деформацию канала пьезометра в обоих случаях одинаковой, обрабатывают данные следующим образом.

Записывают уравнения, аналогичные (1), вводя удельные объемы и массы веществ

$$\begin{aligned} l_{01} S_0 &= M_1 \bar{U}_0 + \sum_i m_{i1} u_{i0}, & l_1(p) S(p) &= M_1 U(p) + \sum_i m_{i1} u_i(p) \\ l_{02} S_0 &= M_2 \bar{U}_0 + \sum_i m_{i2} u_{i0}, & l_2(p) S(p) &= M_2 U(p) + \sum_i m_{i2} u_i(p) \end{aligned}$$

Здесь  $U$  и  $u_i$  обозначают удельные объемы. В этих уравнениях неизвестными являются  $U(p)$  и  $S(p)$ . Исключая  $U(p)$ , после преобразований получают следующее уравнение для  $k$ :

$$1 + k = \frac{M_1 \sum_i m_{i2} u_i(p) - M_2 \sum_i m_{i1} u_i(p)}{S_0 [l_2(p) M_1 - l_1(p) M_2]} \quad (5)$$

Для того чтобы точность определения  $k$  была достаточно высокой, необходимо, чтобы  $M_1$  и  $M_2$  заметно различались один от другого, что, однако, не всегда возможно выполнить.

<sup>1</sup> Величину  $V_0$  образца можно вычислить, зная  $S_0$ ,  $l_0$ , объем оболочки и уплотнительных колец. Такое определение  $V_0$  предпочтительнее вычислению, исходя из массы и плотности образца, так как не всегда можно точно определить плотность (например, для порошкообразных тел).

Таблица 1

Экспериментальное значение поправки  $k^{(1)}$ , вычисленное значение  $k^{(2)}$ ,  
расхождение  $\delta k = (k^{(2)} - k^{(1)})/k^{(2)}$  в %

№ опыта	$t^\circ \text{C}$	$M_{\text{AgCl}}[\text{г}]$	$m_{\text{Fe}}[\text{г}]$	$l_0$ [мм]	$l(25000)$ [мм]	$k^{(1)}$	$k^{(2)}$	$\delta k$
1	17	0.4075	0.3173	4.01	3.63	$43 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$	14
2	17.5	0.5440	0.1470	4.10	3.69			
3	17.5	0.4825	0.3994	4.84	4.4	$47 \cdot 10^{-4}$	$55 \cdot 10^{-4}$	14.5
4	17	0.7003	0.1425	5.07	4.6			

В настоящей работе проводилось как экспериментальное определение  $k = k^{(1)}$ , так и расчет  $k = k^{(2)}$  по формулам теории упругости, даваемым различными авторами<sup>1</sup> (см., например, [3]).

Для экспериментального определения  $k$  было сделано четыре независимых опыта с образцами AgCl разной длины (табл. 1). В двух случаях (опыты № 1 и 3) хлористое серебро использовалось как пластичная оболочка вокруг железных таблеток диаметром 3.5 мм и высотой 2 и 3 мм, а в двух других (№ 2 и 4) железные таблетки не помещались. Из результатов этих экспериментов была рассчитана поправка на расширение канала пьезометра  $k$  под давлением 25000 кг/см<sup>2</sup> по формуле (5) при длинах нагружения  $l(25000) = 3.65$  и 4.5 мм. В табл. 1 приведены результаты расчета  $k$  из опытных данных, по формулам теории упругости [3] и проводится их сравнение.

Так как при длине  $l(25000)$  от 3.6 до 4.5 мм  $k^{(1)}$  близки к значению  $k^{(2)}$  и так как при меньших давлениях, очевидно, разница будет еще меньше, то во всех случаях использовались значения  $k = k^{(2)}$ , вычисленные по формулам [3].

Так как  $l(p)S_0/V_0$ , входящее в виде сомножителя во второй член в правой части (4), близко к единице, то весь член имеет порядок  $k$ . Для наших пьезометров абсолютная величина  $k$  составляет в среднем  $2 \cdot 10^{-4}$  на 1000 кг/см<sup>2</sup>. Отсюда легко оценить погрешность, вносимую возможными ошибками в определении  $k$  в окончательные результаты  $\Delta V/V_0$  для каждого конкретного вещества.

Как неоднократно уже упоминалось в других работах, кривые  $\Delta l_1 = f(F)$  при подъеме и спуске давления не совпадают из-за трения вещества о стенки пьезометра и внутреннего трения в веществе. В результате получается петля гистерезиса. Считая, что сила трения при данном давлении не зависит от направления его изменения, за истинную кривую  $\Delta l_1 = f(F)$  принимается линия, проходящая через середины отрезков, параллельных оси силы, концы которых соответствуют двум значениям силы для данного смещения (при подъеме и спуске). В вершинах петли гистерезиса экспериментальные ветви несимметричны, поэтому для построения средней линии на этих участках прибегают к графической экстраполяции ветвей.

Сравнение с данными, полученными в чисто гидростатических условиях, где внешнее трение вообще отсутствует, показало, что такой способ исключения силы трения позволяет с достаточной для практики точностью определить давление в пьезометре [4, 5].

Многочисленные эксперименты по данной методике привели к выводу, что на абсолютные численные результаты большое влияние оказывает установка нуля отсчета смещения плунжеров. Так, если нуль отсчета смещения соответствует нулевому давлению в пьезометре, разброс в абсолютных значениях  $\Delta l_1$  будет большим из-за невозможности при на-

<sup>1</sup> Необходимо отметить следующее обстоятельство. Длина канала пьезометра, на которой действует давление  $l(p)$ , в процессе опыта все время меняется из-за сжимаемости вещества. Поэтому при расчете  $k$  по формулам теории упругости, в которые входит  $l(p)$ , необходимо учитывать это изменение во избежание дополнительных погрешностей в величине  $k$ . Для данного давления  $p$  длина нагруженного участка канала пьезометра  $l(p)$  будет равна  $l_0 - (\Delta l_1 - \Delta l_2)$ .

Таблица 2

Значения  $\Delta V/V_0$  для AgCl по (4) и (7)  
(исходные данные опытов см. табл. 1)

$p, \text{ кг/см}^2$	ОПЫТ				Вычислен- ные	Данные Бриджмена [ <sup>2</sup> ]
	1	2	3	4		
1					0.0114	-0.0113
5000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
10000	0.0105	0.0105	0.0105	0.0106	0.0105	0.0103
15000	0.0206	0.0201	0.0204	0.0203	0.0202	0.0199
20000	0.0296	0.0293	0.0291	0.0297	0.0291	0.0288
25000	0.0371	0.0367	0.0362	0.0377	0.0371	0.0371
30000					0.0443	0.0449

чальном поджиге всегда одинаково и полностью выбрать люфты и обеспечить хороший контакт между деталями, передающими силу. Неопределенность при выборе нуля отсчета смещения при нулевом давлении увеличивается также упомянутой выше экстраполяцией средней линии на начальном участке петли гистерезиса. Ошибки еще больше возрастают при измерении веществ типа горных пород, начальная сжимаемость которых очень высока и чувствительна к небольшим перегрузкам. Поэтому за нуль отсчета смещения *сбычно* принимаем положение плунжеров при довольно значительном фиксированном давлении  $p_0 = 5000 \text{ кг/см}^2$ . Аналогично поступал также и Вейр [<sup>6</sup>], устанавливая  $p_0 = 2000 \text{ атм}$ .

В связи с тем, что сжимаемость многих веществ может быть представлена (во всяком случае в ограниченном диапазоне давлений и при отсутствии фазовых превращений в этом диапазоне) известным эмпирическим уравнением Бриджмена<sup>1</sup>

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = -ap + bp^2 \quad (6)$$

можно отказаться от предложенной Бриджменом графической экстраполяции ветвей петли гистерезиса от малых давлений на  $p = 1$ , а использовать уравнение такого же типа для аналитической экстраполяции на  $p = 1$  от давления  $p_0 = 5000 \text{ кг/см}^2$ . Очевидно, при таком выборе нуля отсчета смещения уравнение (6) принимает следующий вид

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = -A(p - 5000) + B(p - 5000)^2 \quad (7)$$

Постоянные коэффициенты  $A$  и  $B$  определялись методом наименьших квадратов [<sup>9</sup>].

Вычисленная по (7) величина  $\Delta V/V_0$  при  $p = 1$  дает сжимаемость (с обратным знаком) при  $p = 5000 \text{ кг/см}^2$ .

Полученные данные по сжимаемости ряда веществ показывают хорошее совпадение с имеющимися литературными данными, что свидетельствует в пользу применяемого метода обработки результатов экспериментов. Следует отметить, что уравнение (7) не описывает сжимаемость некоторых из обследованных веществ в начальном диапазоне давлений. Эти случаи оговорены при изложении результатов измерений.

Формальный учет погрешностей определения всех величин, входящих в правую часть (4), показывает, что относительная ошибка при определении величины  $\Delta V/V_0$  составляет около 5%.

Упомянутые выше опыты с хлористым серебром показали также, что изменение длины образца  $l_0$  в пределах 0.7—0.8 диаметра пьезометра практически не влияет на результаты, которые представлены в табл. 2.

В столбцах 2—5 этой таблицы даются результаты обсчета отдельных опытов по (4), в шестом столбце — значения  $\Delta V/V_0$ , сглаженные по (7), и в седьмом — данные Бриджмена [<sup>2</sup>], пересчитанные для удобства сравнения на  $\Delta V/V_0 = 0.0000$  при  $p = 5000 \text{ кг/см}^2$ . Для полноты ниже при-

<sup>1</sup> Следует отметить, что такое представление  $V = f(p)$  не единственное (см., например, [<sup>7, 8</sup>]).

ведены значения плотности  $\rho$  хлористого серебра и коэффициенты уравнения (7) для каждого опыта

№ опыта	1	2	3	4
$\rho$ г/см <sup>3</sup>	5.57	5.58	5.59	5.58
$A$ , $10^{-7}$	22	21.8	22	21.9
$B$ , $10^{-12}$	16.2	17.4	18.2	15

При расчете  $\Delta V/V_0$  при температуре, отличной от комнатной, необходимо знать сжимаемость уплотнительных колец (сталь) и пластичной оболочки при этой температуре. Известны данные Бриджмена для линейной сжимаемости железа (которая практически совпадает с сжимаемостью стали) при температурах 24 и 75°C [10]. Линейная экстраполяция этих данных на 150°C в пересчете на объемную сжимаемость позволяет определить при этой температуре  $\Delta V/V_0$  железа по следующей формуле:

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = -6 \cdot 10^{-7} p + 0.7 \cdot 10^{-12} p^2$$

Поправочный член с  $k$  в правой части уравнения (4) в диапазоне 20—150°C мало зависит от температуры, и можно принять его постоянным для данного давления при всех температурах. Начальный объем  $V_0$  образца определялся при разных температурах либо исходя из табличного коэффициента температурного расширения данного вещества, либо непосредственным измерением  $l_0$  и расчетом  $S_0$  при этих температурах.

Метод смещения поршня позволяет также быстро и надежно получать данные по плавлению ряда веществ под давлением по скачкам объема, изучать фазовые диаграммы веществ в широком диапазоне температур и давлений. Фазовые превращения обнаруживаются на кривых  $\Delta l_1 = f(F)$  по скачкам или изломам на обеих ветвях петли гистерезиса. Подробнее это изложено в работах, посвященных фазовым диаграммам церия [4] и политетрафторэтилена [5]. Аппаратура, на которой проводились измерения, была описана в одной из предыдущих работ [4].

**2. Результаты измерений.** В качестве объектов измерений были выбраны вещества, часто используемые как среда, передающая давление, такие как свинец, хлористое серебро, хлористый цезий, пирофиллит, литографский камень и вещества, представляющие благодаря своим физическим свойствам интерес для работающих в области высоких давлений: графит, нитрид бора, висмут и таллий.

*Свинец.* Образцы брались в виде цилиндров диаметром 6.03 мм и длиной 5.0 и 3.9 мм. Чистота материала 99.993%. Изотермы сжимаемости снимались при 20 и 123°C. Полученные при этих температурах значения декремента объема<sup>1</sup> представлены в табл. 3

Таблица 3

Значения  $\Delta V/V_0$  для Pb, AgCl, CsCl и пирофиллита

$P$ , кг/см <sup>2</sup>	Свинец		Хлористое серебро		Хлористый цезий		Пирофиллит*	
	20°C	123°C	17°C	132°C	21°C	132°C	17°C	127°C
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5000	0.0115	0.0125	0.0114	0.0170	0.0240	0.0246	0.0116	0.0118
10000	0.0223	0.0242	0.0219	0.0313	0.0452	0.0476	0.0216	0.0220
15000	0.0320	0.0352	0.0316	0.0428	0.0635	0.0679	0.0301	0.0307
20000	0.0418	0.0454	0.0405	0.0515	0.0790	0.0857	0.0370	0.0378
25000	0.0505	0.0549	0.0485	0.0576	0.0918	0.1007	0.0423	0.0434
30000	0.0585	0.0636	0.0557	0.0609	0.1016	0.1131	0.0459	0.0474

\* (По поводу данных для пирофиллита см. текст).

<sup>1</sup> Для всех обследованных веществ, кроме случаев, оговоренных особо, в таблицах приведены значения  $\Delta V/V_0$ , сглаженные по (7).

*Хлористое серебро.* Образцы в виде таблеток изготавливались прессованием до  $30000 \text{ кг/см}^2$  в пьезометре порошка  $\text{AgCl}$  (чистого, ВТУ 419—51). Таблетки имели диаметр  $6.03 \text{ мм}$ , высоту  $l_0$  от  $4.01$  до  $5.07 \text{ мм}$  и среднюю плотность  $5.58 \text{ г/см}^3$ . При комнатной температуре было проведено четыре опыта, упомянутых выше. Кроме того, была снята изотерма сжимаемости при  $132^\circ\text{C}$ . Окончательные результаты даны в табл. 3.

*Хлористый цезий.* В настоящее время в качестве пластичной среды, передающей давление, рекомендуют хлористый цезий, так как он в отличие от  $\text{AgCl}$  не разлагается на свету и может быть использован при более высокой температуре [11]. Опыт работы с  $\text{CsCl}$  показал, что по сравнению с  $\text{AgCl}$  он обладает теми недостатками, что хуже обрабатывается после спрессовывания (таблетки легко крошатся) и обладает заметной гигроскопичностью.

Измерения при комнатной температуре проводились на трех образцах  $\text{CsCl}$ : исходной соли, соли, высушенной в течение нескольких часов при  $100^\circ\text{C}$ , и соли, выдержанной после сушки несколько дней в бумажном пакете. Образцы в виде таблеток, имевших среднюю плотность  $3.95 \text{ г/см}^3$  при  $21^\circ\text{C}$ , изготавливались прессованием в пьезометре до  $30000 \text{ кг/см}^2$  порошка  $\text{CsCl}$  (чистого, ВТУ РУ 430—51). На этих трех образцах наблюдалась очень незначительная разница в величинах  $\Delta V/V_0$ . Поэтому в табл. 3 приводятся значения  $\Delta V/V_0$  при температуре  $21^\circ\text{C}$ , вычисленные по средним данным для трех образцов. Кроме того, была получена изотерма сжимаемости при  $132^\circ\text{C}$ . Данные  $\Delta V/V_0$  при этой температуре даны также в табл. 3.

*Пирофиллит.* Пирофиллит представляет собой слоистый, розоватый, легко поддающийся механической обработке алюмогидросиликат  $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . Пирофиллит является удовлетворительным термо- и электроизолирующим материалом, который, как это следует из его диаграммы состояния [12], при давлении  $30000 \text{ кг/см}^2$  не разлагается до температур  $750^\circ\text{C}$ . Образец пирофиллита вытачивался в виде цилиндра диаметром  $6 \text{ мм}$  и высотой  $4 \text{ мм}$ . Опыты проводились при температурах  $17$  и  $127^\circ\text{C}$ . Плотность пирофиллита при  $17^\circ\text{C}$  равна  $2.76 \text{ г/см}^3$ .

Результаты измерений представлены в табл. 3. При использовании этих данных следует иметь в виду, что действительная сжимаемость пирофиллита, имеющего поры и другие дефекты, больше, чем приведенная в табл. 3, так как уравнение (7), хорошо описывая изменение декремента объема с давлением в диапазоне  $5000\text{—}30000 \text{ кг/см}^2$ , не учитывает большой сжимаемости пирофиллита в начальном диапазоне давлений. Оценка его начальной сжимаемости при помощи графической экстраполяции экспериментальных кривых на  $p = 1$  показывает, что  $\Delta V/V_0$  при  $5000 \text{ кг/см}^2$  составляет около  $0.0150$ . Поэтому для определения полной сжимаемости пирофиллита при любом давлении необходимо к величинам  $\Delta V/V_0$ , полученным по (7) и представленным в табл. 3, прибавлять  $0.0034$ .

*Литографский камень.* Литографский камень широко используется в качестве среды, передающей давление, а также для уплотнений в аппаратуре сверхвысокого давления. Однако, несмотря на это, так же, как и для пирофиллита, многие физические характеристики этого вещества под давлением не изучены. Литографский камень имеет вид однородных блоков серого цвета, по сравнению с пирофиллитом он кажется более плотным и обрабатывается значительно труднее.

Эксперименты с веществом без пластичной оболочки показали, что в области давлений  $15000$  и  $25000 \text{ кг/см}^2$  литографский камень претерпевает сильно замедленные и размазанные по давлению внутренние изменения, которые трудно с определенностью отнести к переходам того или иного рода. Эта картина осложняется большим трением, что практически не позволяло судить о поведении литографского камня при спуске давления. Поэтому окончательные опыты проводились на образцах диамет-

ром 4 мм и высотой 4 мм, заключенных в свинцовую оболочку, благодаря чему трение было значительно снижено, начала переходов стали более четкими. Так как определение  $\Delta V/V_0$  через  $5000 \text{ кг/см}^2$  не позволяет хорошо представить ход сжимаемости с давлением, в табл. 4 даются значения  $\Delta V/V_0$  через интервалы  $2000 \text{ кг/см}^2$ . Изотермы снимались при температурах 22 и 132°C.

На изотермах можно различить три перехода. Первые два имеют место в области давлений 7500 и 15000  $\text{кг/см}^2$  и не зависят от температуры в

Таблица 4

Значения  $\Delta V/V_0$  для литографского камня  
(звездочками обозначены области переходов)

$p, \text{ кг/см}^2$	22°C	132°C	$p, \text{ кг/см}^2$	22°C	132°C
1	0.0000	0.0000	14000	0.0317	0.0338
2000	0.0106	0.0106	16000	0.0368*	0.0392*
4000	0.0143	0.0153	18000	0.0417	0.0430
6000	0.0178	0.0190	20000	0.0462	0.0468
8000	0.0209*	0.0221*	22000	0.0517*	0.0493
10000	0.0240	0.0262	25000	0.0619	0.0522*
12000	0.0275	0.0300	—	—	—

интервале 22—132°C. Третий переход, происходящий в области выше 20 000  $\text{кг/см}^2$ , выражен резче. С повышением температуры давление этого перехода увеличивается с 21 000  $\text{кг/см}^2$  при 22°C до 24 000  $\text{кг/см}^2$  при 132°C. Этим можно объяснить пересечение изотерм сжимаемости, которое видно из табл. 4, в области давлений выше 20 000  $\text{кг/см}^2$ . Плотность литографского камня после обжаривания до 30 000  $\text{кг/см}^2$  при 22°C оказалась равной 2.65  $\text{г/см}^3$ .

*Графит.* Для исследования был взят искусственный спектрально чистый графит марки Е. Бриджмен, исследовавший искусственный графит при комнатной температуре, указывал, что в интервале давлений 0—5000  $\text{кг/см}^2$  он сжимается на такую же величину [13], как и в интервале 5000—25 000  $\text{кг/см}^2$ . По его данным плотность после обжаривания до 25 000  $\text{кг/см}^2$  равна 1.80  $\text{г/см}^3$ . Измерения подтверждают вывод Бриджмена о большой сжимаемости искусственного графита в начальном диапазоне давлений. Очевидно, высокая начальная сжимаемость искусственного графита обусловлена большой пористостью этого материала, которую не удается полностью устранить многократным обжариванием высоким давлением.

Однако численные результаты оказались близкими к данным Бриджмена по сжимаемости монокристаллов графита и данным рентгеноструктурных измерений [14], благодаря выбору нуля отсчета смещения при 5000  $\text{кг/см}^2$  (так как начальная сжимаемость при таком способе обработки данных не учитывается). Вместе с тем, полученные несколько большие, чем в цитированных выше работах, значения сжимаемости показывают, что и после 5000  $\text{кг/см}^2$  пористость вещества остается значительной и выбирается, по-видимому, только при давлениях, превышающих 15 000  $\text{кг/см}^2$ .

Исходный образец вытачивался в виде цилиндра диаметром 6.03 мм, длиной 4 мм и подвергался циклической обработке давлением при комнатной и повышенной температурах. После нескольких обжариваний до 25 000—30 000  $\text{кг/см}^2$  при чередующихся температурах (комнатная, повышенная, комнатная, повышенная и т. д. до четырех температурных циклов) была получена плотность образца 2.06  $\text{г/см}^3$ . Сжимаемости такого образца при 21 и 134°C представлены в табл. 5.

*Нитрид бора.* Измерения на нитриде бора проводились аналогично измерениям на графите. Образцы прессовались из порошка, проходили такую же циклическую обработку давлением при комнатной и повышенной температурах, после которой плотность оказалась равной 2.264  $\text{г/см}^3$ .

Данные по сжимаемости VN были получены для двух температур 23 и 130°C и представлены в табл. 5. Данные при 23°C хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурных измерений сжимаемости вдоль гексагональной оси [15], проведенных до 16 000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ .

*Висмут.* Vi — металл, представляющий большой интерес с разных точек зрения. Помимо того, что висмут обладает рядом аномальных свойств, особенно в области малых давлений, наличие ряда полиморфных переходов позволяет использовать его для установления реперных точек

Таблица 5

Значения  $\Delta V/V_0$  для графита, нитрида бора, Vi и Tl

$p$ , $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	Графит		Нитрид бора		Висмут <sup>1</sup>		Таллий	
	21°C	134°C	23°C	130°C	25°C	100°C	22°C	133°C
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5000	0.0164	0.0164	0.0153	0.0168	0.0149	0.0162	0.0131	0.0133
10000	0.0302	0.0306	0.0289	0.0316	0.0287	0.0301	0.0251	0.0256
15000	0.0414	0.0425	0.0408	0.0442	0.0410	0.0416	0.0360	0.0370
20000	0.0502	0.0520	0.0510	0.0547	0.0521	0.0508	0.0458	0.0474
25000	0.0562	0.0593	0.0594	0.0631	0.0621		0.0545	0.0567
30000		0.0644	0.0661	0.0693			0.0621	0.0650

<sup>1</sup> По поводу данных для Vi см. текст.

давления. Прежде всего для этого необходимо каким-то образом достоверно определить эти точки. В последнее время было высказано мнение о том, что значения переходов Vi I—II и Vi II—III, установленные Бриджменом при комнатной температуре, не совсем точные [16]. Поэтому помимо обычных измерений сжимаемости были обследованы переходы в Vi при температуре 23°C и плавление под давлением при температурах 215 и 242°C.

В опытах, из которых были получены значения  $\Delta V/V_0$  и давления переходов Vi I—II и Vi II—III, использовался образец Vi в виде цилиндра диаметром 5.98 мм и высотой 6.86 мм. Чистота металла 99.999%. Плавление проводилось на образце Vi в оболочке из хлористого серебра. Изотермы сжимаемости были получены при 25 и 100°C. При температуре 100°C нуль смещения выбирался при  $p = 1$  из-за низкого значения давления перехода Vi I—II при этой температуре. Поэтому представленные в табл. 5 значения  $\Delta V/V_0$  при этой температуре были сглажены по уравнению (6).

При 23°C были определены средние давления переходов Vi I—II 26 000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  и Vi II—III 27 500  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ . Скачки декремента объема при переходах соответственно равны 0.0435 и 0.0298, что находится в хорошем согласии с данными Бриджмена 0.0460 и 0.0295 [17].

Приводятся результаты измерений параметров плавления ( $T_L$ ,  $p_L$ ,  $\Delta V_L$ ) и для сравнения сообщаются данные других авторов [1, 18].

Таблица 6

	Результаты измерений		Бриджмен [1]				Банди [18]	
$T_L$ , °C	215	242	215	218.3	242	256	215	242
$p_L$ , $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	10360	3980	12500	12000	6000	4000	7000	4000
$\Delta V_L$ , $\text{см}^3/\text{г}$	0.00442	0.00404		0.00429		0.00378		

*Таллий.* Измерения проводились на материале чистотой 99.999%. Таллий имеет полиморфный переход, который так же, как и переходы в висмуте, используется в качестве реперной точки давления. На основании появившихся недавно «новых» значений реперных давлений [16] можно было надеяться, что полиморфный переход в таллии будет наблюдаться в охваченном диапазоне давлений и температур. В опытах были сняты две



изотермы сжимаемости при 22 и 133°C. При давлениях до 30 000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  никаких аномалий на кривых сжимаемости, указывающих на переход, не наблюдалось. Результаты измерений приведены в табл. 5.

3. **Обсуждение результатов.** Из рассмотрения полученных выше зависимостей  $(\Delta V/V_0)_T = f(p)$  видно, что уравнение типа  $-\Delta V/V_0 = -ap + bp^2$  с постоянными коэффициентами  $a$  и  $b$  неприменимо для описания ряда веществ в обследованном диапазоне давлений. Если для металлов наблюдается относительно равномерное изменение сжимаемости с давлением, то сжимаемость таких веществ, как пирофиллит, искусственный графит, полученный прессованием нитрид бора, настолько сильно зависит от давления, что коэффициент при  $p^2$  в диапазоне 1—30 000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  нельзя принимать постоянным. Сжимаемость таких веществ может быть удовлетворительно представлена уравнением типа (7), исключая случайный ход декремента объема с давлением в начальном диапазоне давлений.

Из табл. 3 и 4 видно, что в диапазоне 20—130°C  $\Delta V/V_0$  для пирофиллита и литографского камня мало меняются с температурой. Это благоприятствует использованию этих материалов в аппаратуре сверхвысокого давления при повышенных температурах, так как нагрев не будет существенно менять их сжимаемость.

Среди исследованных в предлагаемой работе веществ Vi и Tl обладают полиморфными переходами, которые используются для калибровки по давлению аппаратуры сверхвысокого давления. Сравнение полученных значений давлений переходов Vi I—II и Vi II—III при температуре 23°C с давлениями этих переходов, приводимыми разными исследователями [2, 18, 19], показывает, что расхождения между сообщаемыми в литературе значениями давлений переходов в Vi лежат в пределах наблюдаемого гистерезиса превращений (около 1000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  [19]) и могут быть связаны с различной чистотой применявшихся образцов.

По изотермам сжимаемости можно вычислить температурный коэффициент объемного расширения при разных давлениях, используя обычные формулы

$$V_{T_2}(p) = V_{T_1}(p) [1 + \beta(p)(T_2 - T_1)], \quad \beta(p) = \frac{V_{T_2}(p) - V_{T_1}(p)}{V_{T_1}(p)(T_2 - T_1)}$$

где  $V_T(p)$  — объем исследуемого вещества при заданных давлении  $p$  и температуре  $T$ ,  $\beta(p)$  — температурный коэффициент объемного расширения при давлении  $p$ . Вычисленные значения  $\beta$  для Pb, AgCl, графита, нитрида бора, Tl и Vi представлены в табл. 7, где для сравнения даны также значения  $\beta$  для Vi, рассчитанные из данных Бриджмена [1, 2].

Точность определения  $\beta$  невысокая, так как разность объемов представляет малую величину. Однако сопоставление полученных значений  $\beta$  с вычисленными по имеющимся литературным данным (например, известным данным Бриджмена по сжимаемости при температурах 30 и 75°C) показывает в сравнимых случаях одинаковый ход влияния давления на коэффициент температурного расширения. Как отмечал еще Бриджмен [1], теория дает  $d\beta/dp < 0$  при малых давлениях. Для всех исследованных здесь веществ в начальном диапазоне давлений действительно наблюдается уменьшение  $\beta$ . Только для искусственного графита на первых 5000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  температурный коэффициент объемного расширения почти не меняется. Однако по мере повышения давления для различных веществ характер изменения  $\beta$  меняется. Так, для Pb, Tl и графита в пределах давлений до 25 000—30 000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  имеет место монотонное убывание  $\beta$ , тогда как для Vi, VN и AgCl наблюдается явное возрастание  $\beta$  при давлениях, превышающих 10 000—20 000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ . Особенно резко выражена эта зависимость для AgCl. Сравнение приводимых выше значений  $\beta$  висмута с  $\beta$ , рассчитанным по данным Бриджмена в двух температурных диапазонах (табл. 7), показывает, что для этого металла зависимость  $\beta$

Таблица 7

Значения  $\beta$  для Pb, AgCl, графита, нитрида бора, Tl и Bi  
( $\Phi$  — интервал между температурой твердой CO<sub>2</sub>  
и комнатной)

$p, \text{ кг/см}^2$	$\beta \cdot 10^6$							
	Pb	AgCl	графит	BN	Tl	Bi		
	20—123°C	17—132°C	21—134°C	23—130°C	22—133°C	25—100°C	по [1, 2]	
							$\Phi$	30—75°C
1	90	28	25	35	92	40	40	40
5000	80	—21	25	20	88	23	32	38
10000	71	—56	21	9	85	22	27	46
15000	58	—74	15	1	80	32	22	62
20000	44	—73	8	—2	74	58	24	86
25000	45	—55	—5	—2	69		22	125
30000	37	—20		3	62			

от давления оказывается весьма чувствительной к диапазону температур, в котором снимались изотермы сжимаемости.

В заключение авторы благодарят Л. В. Ларионова за помощь при проведении экспериментов.

Поступила 11 VII 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

- Bridgman P. W. The Physics of High Pressure. London, 1949.
- Bridgman P. W. The Compression of 46 Substances to 50000 kg/cm<sup>2</sup>. Proc. Am. Acad. Art. Sci., 1940, vol. 74, N 3.
- Пономарев С. Д., Бидерман В. Л., Лихарев К. К., Макушин В. М., Малинин Н. Н., Федосьев В. И. Расчеты на прочность в машиностроении. Машиз, 1958, т. II.
- Лифшиц Л. Д., Геншафт Ю. С., Рябинин Ю. Н. О полиморфном переходе церия под давлением. ФММ, 1960, т. 9, вып. 5.
- Лифшиц Л. Д., Геншафт Ю. С., Марков В. К., Рябинин Ю. Н. Сжимаемость и фазовая диаграмма политетрафторэтилена. Высокомолекулярные соединения, 1961, т. 3, № 4.
- Weir C. E. Compressibility of Nature and Synthetic High Polymers at High Pressures. J. Res. NBS, 1951, vol. 46, N 3.
- Svenson C. A. Physics at High Pressure. Solid State Physics, 1960, vol. 11, p. 41.
- Рябинин Ю. Н. Влияние давления на некоторые свойства твердых тел. ЖТФ, 1960, т. 30, вып. 6.
- Уорсинг А., Геффнер Дж. Методы обработки экспериментальных данных. Изд-во иностр. лит-ры, 1949.
- Bridgman P. W. The linear Compression of the Iron up to 30000 kg/cm<sup>2</sup>. Proc. Am. Acad. Art. Sci., 1940, vol. 74, N 2.
- Schamp H. W. Use of Cesium Chloride for Transmitting High Pressures at High Temperatures. Rev. Sci. Instr., 1959, vol. 30, N 11.
- Hughes D. S. Properties of Rocks under High Pressure and Temperature. Methods and Techniques in Geophysics, 1960, vol. 1, p. 308.
- Bridgman P. W. The Compression of Sixty one Solid Substances to 25000 kg/cm<sup>2</sup>, determined by a new rapid method. Proc. Am. Acad. Art. Sci., 1945, vol. 76, N 1.
- Кабалкина С. С., Верещагин Л. Ф. Рентгенографическое исследование линейной сжимаемости графита при давлении до 16 000 кг/см<sup>2</sup>. ДАН СССР, 1960, т. 131, № 2.
- Кабалкина С. С., Верещагин Л. Ф. Рентгенографическое исследование линейной сжимаемости нитрида бора при давлении до 16 000 кг/см<sup>2</sup>. ДАН СССР, 1960, т. 134, № 2.
- Хитаров Н. И. Новые данные по фазовым превращениям висмута, цезия, таллия и бария при сверхвысоких давлениях. Геохимия, 1961, № 2.
- Bridgman P. W. Pressure — Volume relations for seventeen elements to 100000 kg/cm<sup>2</sup>. Proc. Am. Acad. Art. Sci., 1942, vol. 74, N 13.
- Bundy F. P. Phase Diagram of Bismuth to 130000 kg/cm<sup>2</sup>, 500°C. Phys. Rev., 1958, vol. 110, N 2.
- Бутузов В. П., Понятовский Е. Г. Исследование полиморфных превращений висмута при сверхвысоких давлениях. Кристаллография, 1956, т. 1, вып. 5.