

СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ *)

П. В. Бриджмен

С 1905 г. я занимался измерением различных физических эффектов, наблюдаемых при высоких давлениях¹. За эти годы достигаемая в наших установках величина давления значительно повысилась, и количество исследованных явлений стало настолько большим, что представляется интересным рассмотреть в общем обзоре все стадии развития этого вопроса как с фактической стороны — описание вновь открытых явлений, так и с целью определения путей и способов завоевания новых областей физики. С этой точки зрения очень благоприятным обстоятельством является то, что область высоких давлений не пользуется широкой популярностью. Вследствие этого в ней отсутствует та конкуренция, которая характеризует такой вопрос, как, например, физика ядра, и, следовательно, изучение физики высоких давлений могло развиваться на строго научных основаниях и стимулироваться только требованиями научного изыскания без всяких внешних мотивов.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Область достигнутых в настоящее время высоких давлений делится естественным образом на несколько частей. Каждая часть определяется рядом явлений, имеющих особенно важное значение в ней, или техникой, необходимой для её исследования. К первой из них можно отнести область критических состояний во всех газах. Для неё характерным является давление в 200—300 атмосфер. Техника исследований здесь проста, так как всегда можно изготовить толстостенные стеклянные капилляры для удержания газа под давлением и самые явления наблюдать визуально. Кроме того, все шлифы и соединения легко выдерживают давления с помощью такого простого средства, как хорошая замазка. Изучение этой области было начато открытием критических явлений, сделанным Эндрюсом в середине прошлого столетия, и развивалось очень интенсивно приблизительно до 1890 г. К этому времени данная область была почти исчерпана, так как критические и

*) American Scientist, 31, № 1, 1, 1943; пер. с англ. А. А. Леонтьевой под ред. проф. М. П. Воларовича.

другие явления, относящиеся к ней, были исследованы. Другие эффекты, однако (например, влияние давления на электрическое сопротивление металлов), большею частью были так незначительны и с таким трудом поддавались измерениям, что числовые результаты измерений сильно расходились. Вследствие этого и самые измерения такого рода производились сравнительно редко.

На второй стадии исследования области высоких давлений были достигнуты давления около 3000 кг/см^2 , давления, с которыми по большей части приходится иметь дело в современной артиллерии. Исследования этой области производились очень интенсивно между 1890 и 1905 гг., причём ими занимались двое выдающихся учёных — Амага² и Тамман³. Работа Амага является естественным продолжением более ранних работ в критической области. Давления, с которыми он работал, сильно превышали критические давления для обычных газов; при самых высоких из них газы по своим свойствам становились уже жидкостями, хотя они не проходили через состояние конденсации. Наиболее важными результатами работ Амага являются измерения давления, объёма и температуры и их взаимоотношений для ряда жидкостей или газов в этой области давлений. Исследования Таммана, с другой стороны, связали жидкое и твёрдое состояние вещества. Он интересовался специально определением влияния давления на температуры плавления и затвердевания. Техника эксперимента в области давлений до 3000 кг/см^2 была развита, главным образом, Амага. Он сконструировал такую оболочку, которая была вполне замкнута. Она стягивалась сильными винтами и начинала давать утечку только при самых высоких давлениях. Именно утечка положила предел исследованиям в этой области и ограничила возможные манипуляции. Амага также предложил очень точный метод измерения давления, который требовал весьма точной работы механизмов и, возможно, не мог быть осуществлён на более ранней стадии развития техники эксперимента.

ИНТЕРВАЛ ДАВЛЕНИЙ ДО $20\,000 \text{ кг/см}^2$

Начиная свою работу в 1905 г., я предполагал изучить некоторые оптические эффекты, связанные с давлением. Я не собирался получать давления, сколько-нибудь близкие к пределу, установленному Амага, так как для моих целей необходимо было применять стекло как прозрачную среду. После того, как мой прибор был сконструирован и были проведены предварительные эксперименты, произошёл взрыв. Что-то случилось со стеклом, которое представляет собой очень капризное вещество. Взрыв разрушил основную часть прибора, и его необходимо было заново заказывать в Европе. Соединённые Штаты Америки в то время ещё не достигли современной степени независимости в этом отношении. Ожидая нового прибора, я попробовал иначе использовать мой прибор для получения давления. При конструировании оболочки камеры высоких давлений так, чтобы она

могла быстро разбираться и собираться, я увидел, что принцип, положенный в основу этой конструкции, может дать больше, чем предполагалось, потому что при возрастании давления камера автоматически становилась более прочной, и никаких оснований ожидать утечки не могло быть.

На рис. 1 изображена схема такой конструкции*). Это открывало сразу совершенно новую область высоких давлений, ограниченную только прочностью камеры, а не началом утечки. Мои предполагавшиеся оптические исследования были оставлены. Лаборатория списала расход на изготовление новых частей прибора. Началось развитие новой стадии в области высоких давлений. Я больше никогда не возвращался к первоначальной теме. Это был такой случай, когда упорство в прежних намерениях было бы плохой линией поведения.

Первой задачей в этой новой области было отыскание предела, определяемого прочностью камеры. Можно было бы думать, что необходимые для решения этого вопроса сведения можно почерпнуть из учебников по сопротивлению материалов. Оказалось, однако, что в них удалось найти весьма мало необходимых данных. Практика строительного дела протекала совсем в других условиях чем те, с которыми приходилось сталкиваться при решении наших задач. Пределы прочности, принятые инженерными теориями, почти не были опробованы, вследствие широких допусков в запасе прочности. В наших новых условиях часто обычные технические критерии прочности на разрыв давали совершенно неправильные результаты. Поэтому, прежде чем начинать исследования в новой области давлений, необходимо было отвлечься в сторону и предпринять систематическое изучение прочности камер для высоких давлений и других частей прибора, например, поршней. Эти исследования по необходимости были очень обширны и включали в себя поиски наиболее прочных сортов стали.

В результате этих опытов возникли новые точки зрения, и были получены новые факты относительно разрыва обычных технических материалов⁴. Так например, оказалось, что толстые цилиндры, подвергнутые внутреннему гидростатическому давлению, разрушались, начиная снаружи, а не изнутри, как можно было ожидать. Два такие цилиндра изображены на рис. 2 и 3. К счастью, максимальное давле-

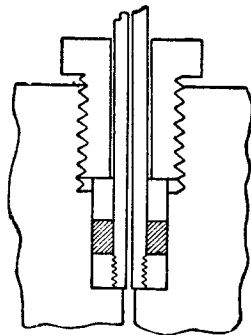


Рис. 1. Схема прокладки из мягкого материала, автоматически поддерживающей несколько большее давление, чем в жидкости внутри аппарата.

*) Конструкция прокладки, изображенная на рис. 1, предупреждающая утечку, основана на так называемом принципе «некомпенсированной площади» (1). *Прим. ред.*

ние, которое может выдержать такой толстый цилиндр, оказалось значительно выше предела, указанного теорией. Эти исследования очень часто сопровождались разрывом прибора, причём экспериментаторы нередко подвергались серьёзной опасности. Опыты показали, что возможен разрыв особого типа, о котором раньше не подозревали, и

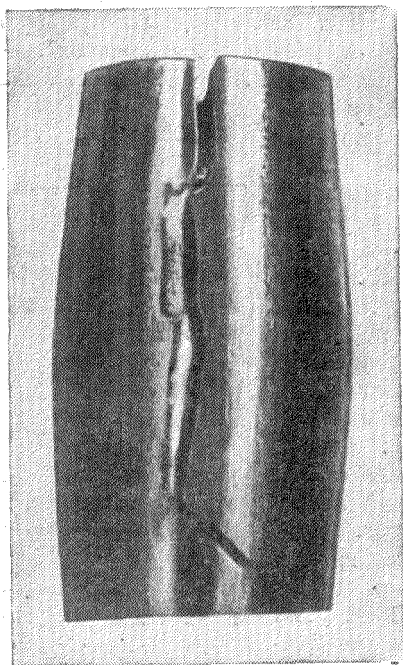


Рис. 2. Внешний вид разорванного цилиндра. Разрыв начался с внешней поверхности, давление было приложено изнутри.

существование которого даже теперь не все ещё признают. Этот разрыв происходит в направлении, в котором как будто нет соответствующей компоненты напряжения и, хотя наблюдается при этом удлинение образца, однако, в данном направлении нет как будто растягивающей силы. Этот тип разрушения я назвал «пинч-эффект»; соответствующий образец представлен на рис. 4 *).

Давления, которые были достигнуты при этих предварительных опытах, иногда доходили до $40\,000\text{ кг/см}^2$. Такие давления можно было получить только в мягком твёрдом теле вроде свинца. Они не могли быть использованы для исследования физических явлений, за исключением, может быть, самого разрыва. Давления, при которых можно было производить интересные физические измерения, надо было значительно снизить, примерно, наполовину.

В течение ряда лет мои опыты имели целью отыскание наиболее важных физических явлений в этой области. Характерным для постановки работ в данном случае является то, что прочность камеры ограничивает величину давления. При этом камера представляет собой по возможности просто устроенный сосуд из цельного куска хорошо отпущенной стали надлежащего сорта. Предел величины давления, который может быть достигнут таким образом, определяется следующими соображениями. Если явление представляет собой интерес, можно добиться получения давлений выше обычных. Так например, в начале

*) Подробности относительно «пинч-эффекта» см. в книге П. В. Бриджмена¹, стр. 95. *Прим. ред.*

работ в этой области для построения кривой плавления воды были получены давления до $21\,000\text{ кг/см}^2$. Данный опыт представлял собой интерес в то время, и я считал его достойным затраты усилий, но

прибор выдержал такое давление только раз. Цилиндр так сильно растянулся, что стал негоден для дальнейшей работы. Очевидно, было необходимо, в целях эконо-

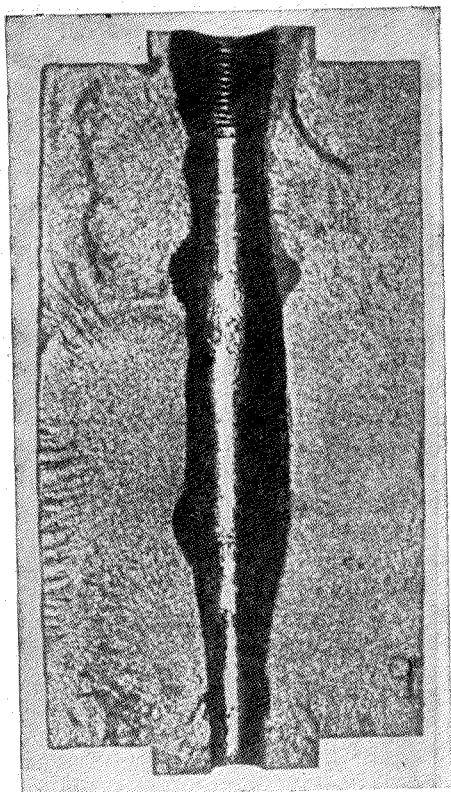


Рис. 3. Половина цилиндра из инструментальной стали, разорванного внутренним давлением в $31\,500\text{ кг/см}^2$. Внутренняя полость расширилась от 1,25 до 3,0 см.

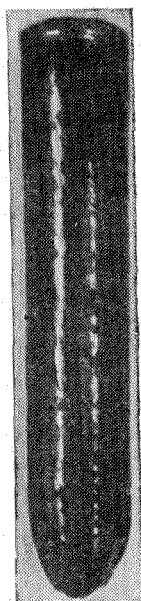


Рис. 4. Образец, разорванный путём «пинч-эффекта».

мии, ограничиться менее разрушительными величинами давления. Понижение давления сильно увеличивает продолжительность жизни приборов. Большая часть работы поэтому была проведена при максимальном давлении в $12\,000\text{ кг/см}^2$. Если в приборе не было с самого начала никаких дефектов, то он выдерживал несколько сотен раз высокие давления в указанных пределах без разрушения.

Установив таким образом предельное давление, я должен был выбрать те явления, которые следовало изучить в этой области, и наметить порядок их исследования. Одним из самых важных вопросов

тактики научно-исследовательской работы, как и любой другой тактики, является порядок производства опытов. Очевидно, первым в списке должно было стоять измерение давления. Манометры, применяемые в двух предыдущих областях, здесь непригодны; приходилось конструировать новые. Обычно готовились две серии манометров. Манометры второй серии градуировались по манометрам первой, и с их помощью производились измерения давления во время опытов. Градуировка была очень облегчена установлением постоянных точек на шкале давлений, аналогично постоянным точкам термометра. Такие постоянные точки определяются давлением плавления или полиморфного превращения стандартных веществ при определённых температурах. Они были установлены нами для этой новой области.

Точность измерений всегда представляет собой очень важный вопрос, который должен быть обсуждён. Сколько времени необходимо затратить на подготовительную работу для того, чтобы обеспечить достаточную точность результатов? Неприятно думать, что ваша работа будет переделана когда-нибудь позднее, и поэтому появляется желание задержаться над усовершенствованиями. Никакого общего основания для выбора степени точности не может быть при таких обстоятельствах, потому что точность измерений определяется родом исследуемых явлений. И, с другой стороны, как можно предусмотреть, что за явления могут возникнуть в новой области исследования, или предсказать, какое направление получит физическая теория для того, чтобы решать вопрос о важности исследования и о необходимости уточнения измерений? Компромисс, к которому приходит исследователь в этом вопросе, зависит от темперамента и от его личных представлений о том, что на самом деле важно *). В моём частном случае решение было предоставлено естественному ходу событий. Определённая степень точности могла быть получена без слишком больших усилий с новыми манометрами, и я остановился на ней, надеясь, что она будет достаточна. Оказалось, что до $12\,000\text{ кг/см}^2$ можно легко измерять давления с точностью до $0,1\%$. В оправдание того, что я ограничился такой степенью точности, можно указать, что в то время теория не требовала даже такой точности при изучении явлений, которые представляло интерес исследовать при высоких давлениях. Теория жидкого состояния, например, совсем не была настолько развита, чтобы требовать такой точности измерений.

СЖИМАЕМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

При отсутствии других побудительных причин порядок исследования в новой области давлений диктуется лёгкостью и простотой самого исследуемого вопроса. Разрешение любой задачи может натолкнуться

*) Часто вопрос о точности измерений определяется характером практических применений изучаемого явления, которые должен иметь в виду исследователь. *Прим. ред.*

на технические трудности, но успех в борьбе с ними должен возрастать по мере приобретения практических навыков и умения управлять более простыми операциями. На этом основании в качестве первых исследований были выбраны измерения сжимаемости жидкостей. Объёмные изменения жидкостей очень велики и достигают 30%, поэтому легко произвести измерения их с требуемой степенью точности. Здесь получается большое преимущество по сравнению с первыми измерениями сжимаемости жидкостей, когда с трудом можно было установить самое существование объёмного сжатия с помощью чувствительных пьезометров, сконструированных по типу термометров.

Другое преимущество при измерениях объёмного сжатия жидкостей заключается в том, что Амага тоже измерял его. Кроме непосредственного интереса продолжить его опыт, сравнение моих результатов с данными Амага на нижнем пределе моей области давлений должно было служить проверкой новых методов. Далее сжимаемость жидкостей имеет громадное значение при конструировании аппаратов для высоких давлений, размеры которых определяются необходимою получения максимального давления при каждом отдельном ходе поршня; а это, в свою очередь, зависит от сжимаемости жидкости, передающей давление. Таким образом, были произведены измерения сжимаемости жидкостей, исследованных ранее Амага; в частности, проверены результаты измерений давлений. При этом были обнаружены новые явления в жидком состоянии, о существовании которых Амага и не подозревал, как, например, обращение хода термического расширения, в зависимости от температуры при высоких давлениях.

После опытов с жидкостями Амага следующей задачей, интересной с точки зрения лёгкости экспериментирования и получения результатов, было продолжение таммановских исследований плавления в области более высоких давлений. Эти опыты также дали важные новые результаты, так как оказалось, что ход кривой плавления не совпал с тем, который предсказывал Тамман на основании экстраполяции своих результатов. Он ожидал, что кривая будет иметь температурный максимум при давлениях порядка, полученных мною в новой области давлений. Оказалось, однако, что это не имеет места. С другой стороны, кривая плавления не оканчивалась в критической точке твёрдой и жидкой фазы, как ожидали многие теоретики, по аналогии с критической точкой газ — жидкость. Вместе с тем стало очевидным, что кривая возрастает монотонно с давлением и температурой.

ПОЛИМОРФИЗМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С фазовым переходом при плавлении как термодинамически по существу, так и по технике эксперимента тесно связаны фазовые переходы при полиморфных превращениях твёрдых тел. Термодинамические отношения при переходах в твёрдом состоянии выражаются тем же уравнением, что и плавление, а параметры превращения могут быть

определены теми же самыми приборами на тех же установках. Небольшое число полиморфных превращений было исследовано Тамманом при более низких давлениях. Его наиболее важный результат — это переход обычного льда при давлении в 2000 кг/см^2 в новую модификацию, более плотную, чем вода, вследствие чего аномальное расширение воды при замерзании исчезает при высоких давлениях. Тамман нашел так же третью модификацию льда при температурах ниже кривой плавления.

Первым результатом моих исследований в этой области было открытие других разновидностей льда. Таммановский лёд устойчив только при давлениях около 2000 кг/см^2 и уже при давлении в 3500 кг/см^2 переходит в другую форму. Эта последняя, в свою очередь, испытывает превращение при давлении в 6400 кг/см^2 . Я нашёл недавно, что при давлении в $22\,000 \text{ кг/см}^2$ образуется ещё одна модификация льда. Всего имеется семь различных модификаций льда, устойчивых в определённых областях давления. Точка плавления одной из них достигает 175°C при полученных мною в последнее время давлениях. В новой области давлений полиморфизм оказался гораздо более обычным явлением, чем можно было ожидать по его проявлениям при низких давлениях. Мои исследования открыли много случаев этого явления. Во время работы в этом направлении был обнаружен другой род перехода⁵: превращение жёлтого фосфора в чёрный при давлении в $12\,000 \text{ кг/см}^2$ и 200°C . Этот тип превращений необратим, и получающийся в результате его продукт устойчив при атмосферном давлении. Чёрный фосфор существенно отличается от жёлтого. Так например, он устойчив на воздухе и проводит электрический ток. Несколько позднее Джекобс⁶ произвёл более тщательное изучение этого превращения.

Техника эксперимента при исследовании сжимаемости жидкостей и плавления вещества почти одинакова. Она основана на определении смещения поршня как функции давления, и требует, следовательно, полного отсутствия утечки. Опыт и навыки, выработавшиеся в течение ряда лет при измерении смещений поршня, дали мне возможность почувствовать себя готовым к исследованию других физических явлений. Следующий шаг опять-таки определялся требованием наибольшей простоты и лёгкости техники эксперимента. На этот раз было выбрано измерение влияния давления на электросопротивление металлов. Опыты при более низких давлениях давали противоречивые результаты вследствие того, что измеряемый эффект был очень мал. Так например, под давлением в 1000 кг/см^2 сопротивление меди уменьшается только на $0,2\%$. В более широкой области давлений, где можно ожидать больших эффектов, нетрудно было бы достигнуть более удовлетворительной точности измерений. Это оказалось справедливым. Однако, для того, чтобы обеспечить желаемую точность результатов, измерения температуры необходимо было производить с точностью до $0,01^\circ\text{C}$, почти предельной при наших исследованиях. Другим техническим

осложнением при измерении сопротивления явилась подводка тока в камеру давлений. Эта задача, однако, была уже достаточно хорошо решена ранее в связи с конструкцией манометров, где и использовался принцип изменения сопротивления манганина под давлением.

ДАВЛЕНИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

После измерения электрического сопротивления несложные технические усовершенствования позволили определить влияние давления на термоэлектрические свойства металлов, что и было сделано для ряда металлических проводников. Новые экспериментальные данные для сопротивления и термоэлектрических свойств должны были иметь значение для электронной теории металлов, в области которой в это время наблюдалось некоторое оживление. Я затратил много времени в поисках объяснения влияния давления на механизм электропроводности и пришёл к новому взгляду на этот процесс. Эти соображения представляли некоторый интерес, но в настоящее время устарели в связи с развитием волновой механики. Теоретические соображения, естественно, наталкивали на мысль, что было бы желательно установить влияние давления на теплопроводность металлов, так как между электро- и теплопроводностью металлов существует простая связь в виде известного закона Видемана-Франца. Такие измерения и были произведены для ряда металлов, но результаты их сильно уклонялись от предсказываемых простой теорией. Этот случай, однако, оказался таким, когда желание пойти навстречу требованиям теории явилось плохой линией поведения, потому что опыты эти связаны с большими экспериментальными трудностями, и точность полученных результатов была недостаточна. Тактически правильнее было бы отложить изучение этого эффекта до тех пор, пока техника эксперимента в этой области не будет достаточно усовершенствована. Позднее Старр⁷ в моей лаборатории повторил эти измерения в более совершенных условиях, так что эти эффекты в настоящее время достаточно хорошо изучены, по крайней мере для нескольких металлов. Теплопроводность жидкостей оказалось гораздо легче измерить, потому что для них все эффекты больше, чем для твёрдых тел. Для обычных жидкостей были произведены такие измерения, которые позволили установить простое соотношение между теплопроводностью аморфных тел и их механическими свойствами. Это соотношение справедливо даже вне описанной здесь области давлений⁸.

СЖИМАЕМОСТЬ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Только после того, как все эти задачи были решены, я попытался произвести такие измерения, которые с современной точки зрения можно считать самыми простыми и которые наиболее легко обрабатываются теоретически, а именно, изменения сжимаемости твёрдых тел, в частности металлов и простых солей. Одна из причин, почему

это не было сделано раньше, заключается в том, что только сравнительно недавно постановка таких опытов получила стимул со стороны теории. В начале нашего столетия принято было думать, что теоретическое изучение вещества должно идти от газообразного к жидкому, а затем к твёрдому состоянию. Однако, развитие теории твёрдого состояния вещества Борном⁹ и другими авторами около 1920 г. показало, что твёрдые тела, как газы, являются простыми телами и что изучение жидкостей должно быть поставлено в последнюю очередь.

Далее, с точки зрения техники, опыты по сжимаемости твёрдых тел гораздо легче описать, чем выполнить. Эффекты в этом случае малы и запутаны искажением самого прибора под влиянием давления. Это связано с поправками того же порядка, как и изучаемое явление, тогда как при опытах по сжимаемости жидкостей искажения прибора, — величина более низкого порядка по сравнению с измеряемой. Однако, в данной области преимуществом является опять-таки самая величина давления, так как эти эффекты пропорциональны давлению и значительно больше для более высоких давлений. Здесь было, таким образом, много надежд на успех. Эту проблему действительно оказалось возможным удовлетворительно разрешить. Был найден метод исключения искажений прибора, и для многих веществ получены результаты.

Оставалось неисследованным ещё одно важное явление: влияние давления на вязкость жидкости. Относительно него имелись указания, что в этой области могут быть наблюдаемы очень большие эффекты, так что необходимую точность измерений легко было достигнуть. С другой стороны, пришлось произвести радикальные изменения в установке, так чтобы, например, весь прибор можно было быстро и часто переворачивать. Вследствие всех этих осложнений исследования в этой области были отложены почти на конец программы. Оказалось, что такие измерения вполне выполнимы, и влияние давления на вязкость многих жидкостей удалось определить для давлений до $12\,000\text{ кг см}^2$. Типичные результаты представлены на рис. 5. Вязкость почти всегда возрастает с давлением. Эффект давления велик, доходя до 10^7 . Можно сказать, что влияние давления на вязкость больше, чем на любое другое физическое свойство. Результаты этих измерений оказались чрезвычайно важными для теории вязкости жидкости¹⁰.

Техника эксперимента в области высоких давлений была, таким образом, хорошо разработана, и объекты исследования в этой области достигли высокой стадии развития и совершенства; уже не обнаруживаются никакие поразительные качественные эффекты, но остаётся ещё сделать весьма много существенно важных определений. Возможно, особенный интерес представляло в связи с развитием техники выраживания монокристаллов металлов изучение их свойств, в частности эффекта давления, как функции ориентации кристалла. Вопрос

об изучении монокристаллов возник вследствие того, что сжимаемость монокристалла с некубической решёткой очень сильно зависит от его ориентации. Таким образом, измерения модуля Юнга некубических кристаллов имеют гораздо меньшее значение, чем измерение линейной сжимаемости по определённому кристаллографическому направлению.

Несколько лет, в течение которых закреплялись достигнутые успехи, были заняты производством аналогичных измерений с новыми элементами по мере того, как они становились доступны в виде очень чистых веществ, с жидкостями другого типа, с веществами, представлявшими особый интерес, вроде различных минералов земной коры; производились также опыты при других температурах, как, например, при температуре жидкого воздуха. И всё же ещё оставалось много весьма важного дела, но закон уменьшения производительности начинал действовать, и работа стала немного тормозиться. Было одно направление этих исследований, которое могло непрерывно развиваться, именно, увеличение точности измерений. В физике часто бывало так, что новый неоткрытый ещё факт скрывается за следующим десятичным знаком. Эти факты могут иметь большее и даже революционное значение, как было, например, в области квантовых явлений. Положение дела в области высоких давлений очень похоже на это. Я уже давно нашёл, что в жидкостях имеются явления, так сказать, малого масштаба, характерные для каждой отдельной жидкости. Позднее я открыл множество таких явлений малого масштаба в твёрдых телах со сложной структурой, например, в сплавах, в которых наблюдается переход от упорядоченного к беспорядочному состоянию¹¹. Тем не менее, несмотря на вероятный успех в данном направлении, я лично по своему темпераменту не мог относиться с энтузиазмом к исследованию явлений «следующего десятичного знака», особенно, если это могло быть сделано с помощью усовершенствования уже применявшейся техники.

В этом отношении, я думаю, я не слишком отличаюсь от большинства моих товарищей-физиков. Вспоминается та неудовлетворённость, с которой многие физики в девяностых годах прошлого сто-

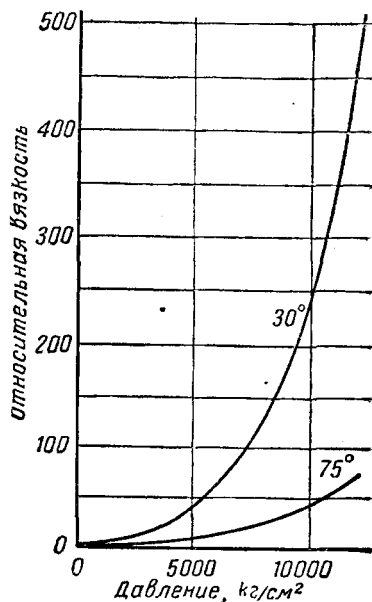


Рис. 5. Влияние давления на вязкость изобутилового спирта.

летия смотрели на перспективу серого и скучного однообразия определения «следующего десятичного знака». Однако «следующий десятичный знак», как правило, редко удавалось определить без развития совершенно новой техники.

ОБЛАСТЬ ДАВЛЕНИЙ ОТ 20 000 ДО 50 000 кг/см^2 *)

Было очевидным, что более удовлетворительным продолжением работ, по крайней мере с моей точки зрения, было бы получение ещё более высоких давлений. Несколько лет я работал в этом направлении, производя измерения между 12 000 и 20 000 кг/см^2 . Эти явления, как я знал, были вполне доступны, потому что свои первые

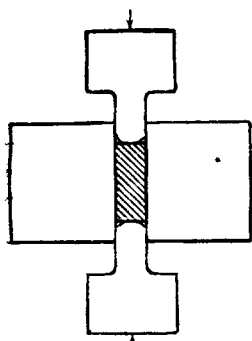


Рис. 6. Упрощённый прибор для получения давления несколько выше 25 000 кг/см^2 .

измерения с водой я производил при давлениях в 21 000 кг/см^2 . Для испытания в этих расширенных пределах давления были выбраны только те явления, которые по опытам при более низких давлениях оказались особенно многозначительными. Я открыл при этом некоторые новые эффекты давления, как, например, минимум сопротивления у рубидия при определённом давлении и обращение термического расширения у щелочных металлов. Работа была, однако, очень обескураживающая, потому что камеры давления часто разрывались, причём погибал и весь прибор.

Частые разрывы сосудов трудно было объяснить, имея в виду мои успехи в получении этого предельного давления почти двадцать лет назад, тем более, что теперь я применял некоторые новые сорта стали, с предельной прочностью на 50% больше, чем прежние. Я узнал, однако, что сталеварам хорошо известно, что новые высокопрочные стали «темпераментны». Это значит, что изделия сложной формы трудно закалить без появления трещин. Для того чтобы использовать все возможности, связанные с применением новых сталей, я старался достигнуть наибольшей простоты в конструкции и, наконец, пришёл к предельному упрощению, применяя только один сосуд, как показано на рис. 6, в форме простого цилиндра, просверлённого насквозь без всяких соединений какими бы то ни было винтами¹². В таком сосуде, естественно, можно производить только простые опыты, например, изучать полиморфные превращения, которые обнаруживаются по нарушению правильного хода поршня.

*) Некоторые опыты с давлениями до 50 000 кг/см^2 описаны в статье П. В. Бриджмена «О природе металлов в связи с изучением их свойств при высоких давлениях», Усп. Физ. Наук, 20, вып. 4, 513, 1938. *Прим. ред.*

Этот прибор позволил решить одну задачу из этой области, которая давно привлекала общее внимание. Висмут в точке плавления обнаруживает ту же аномалию, что и вода, так как объём твёрдой фазы его больше объёма жидкой. Аномалия воды, как было уже сказано, представляет собой только временное явление и исчезает при давлении в 2000 кг/см^2 . Можно было ожидать по аналогии, что твёрдый висмут под давлением также будет испытывать полиморфное превращение в новую форму, более плотную, чем жидкость. Поиски такого превращения производились, и в литературе имелось сообщение о его открытии. Однако, позднее выяснилось, что это было неверно. С новым простым прибором для высоких давлений это долгожданное превращение было найдено при давлении около $25\,000 \text{ кг/см}^2$. В прежних опытах, таким образом, не было достигнуто достаточно высокое давление. Тот же прибор оказался способным выдержать ряд аналогичных испытаний при давлениях почти до $30\,000 \text{ кг/см}^2$. Этот предел определяется прочностью цилиндра и поршня. Перспективы работы с этим прибором, однако, мало привлекательны, вследствие трудности эксперимента. Сталь цилиндра и поршня начинает обнаруживать крип при предельных давлениях, в результате чего весь прибор очень недолговечен; обычно разрывается цилиндр, или поршень расширяется и застревает в нём. Кроме того, вследствие медленного укорачивания поршня, измерения смещения его не дают точных значений изменения объёма.

Вследствие таких неблагоприятных показателей я стал искать способы получения более высоких давлений с помощью другого метода. Теоретически, очевидно, а также в разговорах мне часто приходилось слышать о том, что можно получить любое давление, поставив ряд приборов для давления, вставленных один в другой. Давление в одном сосуде равномерно поддерживает помещённый в нём внутренний сосуд, вследствие чего последний способен выдерживать внутреннее давление, превышающее нормальное для него на величину внешнего давления. Трудности заключались в разработке деталей без излишних усложнений. Ничего особенно привлекательного не было в этой работе, но так как я должен был это сделать, то я спроектировал прибор и построил его. Я ни разу не испытал его, потому что за это время нашёл лучшее решение задачи, которое сейчас и опишу. В этом случае опять-таки слишком большая настойчивость была бы плохой тактикой.

Одновременно с изменением способов получения более высоких давлений я был занят другой, связанной с этой задачей, а именно, получением алмазов из графита. Предыдущие исследования¹³ показали, что термодинамическое равновесие между алмазом и графитом может быть достигнуто при давлении в $30\,000 \text{ кг/см}^2$, а это было как раз то давление, с которым я работал. Однако давления в $30\,000$ и $40\,000 \text{ кг/см}^2$ оказались недостаточными для осуществления этого перехода. Эту неудачу можно, по всей вероятности, объяснить вли-

нием вязкости, которое, предположительно, можно преодолеть ещё более высоким давлением. Было очевидно, что давление, необходимое для этого превращения, можно было получить только в очень малом объёме. Далее известно, что можно создать очень высокие местные напряжения в стали, если укрепить её надлежащим образом на других частях приборов. Так например, напряжения на контакте двух скрещённых лезвий ножей или под шариком при испытании твёрдости прибором Бринеля очень высоки. Очень маленький кусочек графита, помещённый под шарик в приборе Бринеля, будет, следовательно, испытывать значительно более высокие давления, чем применённые в моих прежних опытах. Я проектировал и испытывал различные конструкции оболочки, способной выдержать

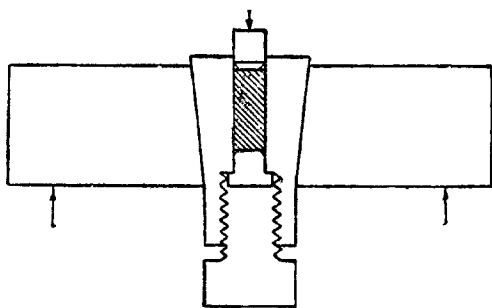


Рис. 7. Принципиальная схема конструкции наружной оболочки («суппорта») камеры давлений, позволяющая увеличивать сопротивление оболочки по мере увеличения внутреннего давления.

в рабочем пространстве малого объёма, и мне удалось с одной такой схемой выдержать маленький кусочек графита под давлением в $100\,000\text{ кг/см}^2$ в течение нескольких часов. Однако, перехода графита в алмаз не произошло*). Эта попытка была оставлена, и неудача приписана чрезвычайно большому внутреннему трению, затрудняющему реакцию. К счастью, эти опыты были удачны с другой точки зрения, потому

что решение задачи о конструкции оболочки и «суппорта» камеры давлений давало новые идеи в области конструирования сосудов для высоких давлений.

Схема суппорта для камеры давлений, разработанная в результате всех этих попыток, представлена на рис. 7. Внешняя поверхность камеры представляет собой усечённый конус. Когда внутри сосуда развивается давление посредством поршня, весь сосуд вталкивается в коническое гнездо, как пробка в горлышко бутылки. При этом на сосуд производится внешнее давление, возрастающее пропорционально с повышением внутреннего давления. С помощью такой конструкции оказалось возможным легко получить давления до $50\,000\text{ кг/см}^2$. Это давление было значительно больше, чем ранее полученное предельное давление, и этим вполне оправдывалось то накопление систематических данных, которым я далее занялся, хотя бы оно даже сопро-

*) Обзор попыток искусственного получения алмазов, см. О. И. Лейпунский, Усп. Химии, 8, в. 10, 1519, 1939. *Прим. ред.*

вождалось в нижней части этой области давлений дублированием результатов. Это дублирование не было, впрочем, полным повторением полученных ранее данных, потому что прежде степень точности измерений на нижнем пределе давлений была очень ограничена трением поршня. Кроме того, всякий раз при новом расширении области давлений всегда желательно перекрыть ранее полученные результаты, потому что этим способом можно проверить точность методов, разработанных для новой области.

Коническая форма камеры давлений одна ещё не обеспечивала возможности расширения этой области до $50\,000\text{ кг/см}^2$. Ни одна сталь не может выдержать такое напряжение сжатия, поэтому стальные поршни не могли быть применены. Однако, к счастью, как раз в это время появился новый материал — карболой, который сначала получил употребление для режущих инструментов. Он оказался гораздо твёрже и прочнее на сжатие, чем сталь. Карболой, карбид вольфрама, цементированный кобальтом, оказался прекрасным материалом для изготовления поршней. Мне посчастливилось получить его в достаточном количестве, благодаря любезности Всеобщей Компании Электричества, и осуществить применение карболоя в то время, когда стоимость его была так высока, что использование его, вообще говоря, было недоступно.

Выбор опытов, которые можно было поставить при давлении до $50\,000\text{ кг/см}^2$, ещё более ограничен, чем при более низких давлениях. Прежде всего прибор имеет значительно меньшие размеры. Для большинства представляется очень странным то обстоятельство, что с увеличением давления прибор должен быть уменьшён. Первой причиной этого удивительного факта является то, что сталь может быть закалена во всём объёме только в виде маленьких кусочков. Кроме того, надо учитывать, что безопасность, расходы и время меньше для малых приборов, потому что разрывы бомбы становятся чаще по мере увеличения давления. Рабочее пространство в приборе для получения давления в $50\,000\text{ кг/см}^2$ имеет всего около 6 мм в диаметре и 10 мм в длину, тогда как прибор для давлений в $12\,000\text{ кг/см}^2$ состоял из двух или более камер, соединённых трубкой, причём каждая камера имела ёмкость в $20\text{—}30\text{ см}^3$. Размеры прибора не только суживали область экспериментирования при $50\,000\text{ кг/см}^2$, но и ограничивали её почти исключительно исследованием твёрдых тел. Одной из причин последнего обстоятельства является то, что почти все тела, за исключением некоторых постоянных газов при таком давлении затвердевают при комнатной температуре. Даже если вещество склонно к переохлаждению, сложная арранжировка молекул, свойственная жидкостям и требующая большего свободного объёма, не может существовать в этих условиях.

Простота конструкции описанного прибора с необходимостью ограничивала исследование твёрдых тел изучением объёмной сжимае-

мости как функции хода поршня. Однако, к счастью, многое можно сделать в этой области; наиболее легко изучить полиморфные превращения, испытываемые многими веществами. Термодинамические параметры переходов для 75 веществ были определены в этой области давлений¹⁴. Рис. 8 изображает кривые превращения некоторых металлических элементов, а рис. 9 — то же для *d*-камфары, наиболее сложного из числа исследованных веществ. Полиморфизм оказывается всё более общим явлением по мере увеличения давления, так что почти любое произвольно взятое вещество может его обнаружить. Кажется парадоксальным, что это явление, наиболее легко наблюда-

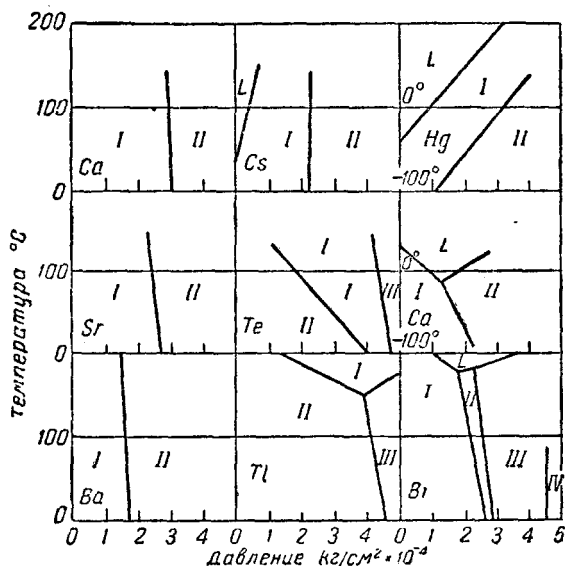


Рис. 8. «Фазовые диаграммы» (диаграммы равновесия) для чистых металлов.

емое и связанное, как можно думать, с самыми основными свойствами вещества, в частности, с его пространственной решёткой, теоретически наиболее трудно предсказать или рассчитать. Это происходит потому, что современные методы расчёта ставят существование данного явления в зависимость от малых разностей больших величин. В результате, громадное количество экспериментальных фактов по полиморфизму, который, как легко видеть, зависит от фундаментальных свойств вещества, накапливается в настоящее время, как коллекция в музее, ожидая в будущем своего истолкования так же, как годами накапливались спектроскопические данные, пока позднейшие теоретические исследования не обобщили их.

Сжимаемость твёрдых тел могла быть измерена во всей области давлений до $50\,000 \text{ кг/см}^2$, хотя и со значительными затруднениями. Для большого числа материалов были получены соответствующие данные. Жидкости также можно было исследовать в той части новой области давлений, в которой они не затвердевали под давлением. При этом их приходилось закупоривать в массу какого-нибудь легко деформируемого твёрдого тела, например, свинца и измерять суммарную сжимаемость. Таким образом, могло быть изучено изменение сжимаемости при затвердевании в широкой области давлений¹⁵. Точность измерений, конечно, не так велика, как при более низких да-

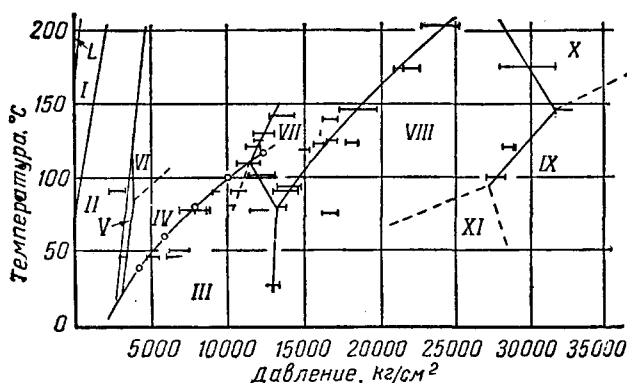


Рис. 9. Фазовая диаграмма для *d*-камфары.

влениях, вследствие осложнений, связанных с быстрым увеличением трения и искажением прибора.

Некоторые эффекты иногда изменяют знак, поэтому точность может быть увеличена, если это необходимо, увеличением числа измерений. При этих измерениях опять возникает старая проблема о том, как лучше согласовать ширину в постановке задачи и стремление к наибольшей точности измерений. Решение её в известной степени зависит от личных склонностей экспериментатора и изменяется, кроме того, с развитием теории и заинтересованности физиков-теоретиков в получаемых результатах. Очень благоприятно то обстоятельство, что ошибка в определениях сжимаемости (одного из наиболее трудно поддающихся точному измерению эффекта при низких давлениях вследствие его малости) становится меньше при высоких давлениях вследствие возрастания абсолютной величины этого эффекта.

Экспериментальные установки, которые применялись для определения сжимаемости жидкой и твёрдой фаз вещества, могут быть также использованы для определения влияния давления на темпера-

туру плавления при давлении почти в $50\,000\text{ кг/см}^2$. Ранее я исследовал этот эффект для 30 или 40 веществ при давлениях до $12\,000\text{ кг/см}^2$. При этом я пришёл к заключению, что кривые плавления ведут себя одинаково в том смысле, что они неопределённо возрастают с повышением температуры и давления, не оканчиваются в критической точке и не имеют максимума при определённой температуре, как это одно время предполагалось. Физики-теоретики недавно опять выдвинули возможность существования критической точки,

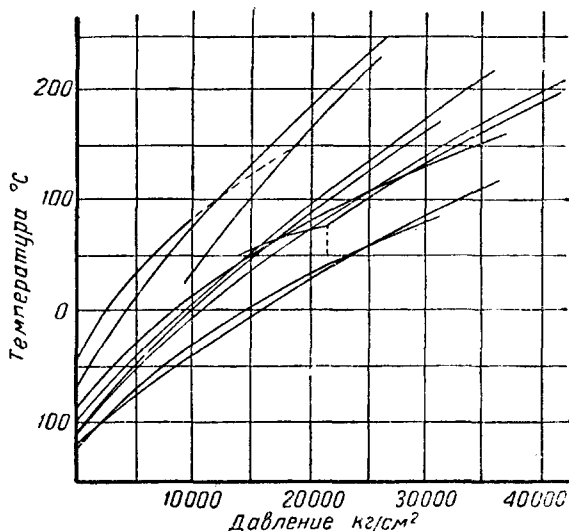


Рис. 10. Зависимость температуры плавления от давления для разных веществ. При давлении $15\,000\text{ кг/см}^2$ порядок веществ, начиная сверху, таков: хлороформ, хлорбензол, хлорбензол (вторая модификация), вода (лёд VI), бутиловый спирт, нормальный сероуглерод, хлористый метилен, бромистый пропилен нормальный, бромистый этил и этиловый спирт.

поэтому было весьма желательно пересмотреть этот вопрос экспериментально в более широких пределах давления. Ряд заново определённых кривых плавления приведён на рис. 10. Они как-будто обрываются на нашей диаграмме, но это не связано с какими-либо указаниями на существование критической точки. Это просто значит, что вследствие экспериментальных трудностей кривая не могла быть прослежена дальше. Комбинируя эти кривые с другими термодинамическими параметрами плавления, скрытой теплотой и изменением объёма, можно экстраполировать ход кривой в области давлений выше тех, которые были получены экспериментально. Вывод из этих исследо-

ваний подтверждает ранее сделанное, из измерений в более узкой области давления, заключение, что нет никаких экспериментальных указаний на существование критической точки или максимума на кривых, — все они говорят о том, что кривые плавления возрастают монотонно с давлением и температурой. Этот вывод, очевидно, имеет весьма важное значение для геологии.

Если удовлетвориться величиной давления ниже $50\,000\text{ кг/см}^2$, то можно построить более сложные приборы на том же принципе конического суппорта. С таким прибором можно исследовать гораздо больше разнообразных явлений и получить значительно большую степень точности. Я построил прибор такого типа, где давление в $30\,000\text{ кг/см}^2$ может быть получено очень легко, как самая обычная вещь¹⁶. В этом приборе объём сосуда около 15 см^3 , и передача давления осуществляется посредством жидкости. Последнее обстоятельство позволяет ввести в аппарат электроизолированные провода, а это открывает возможность производить многие и разнообразные опыты. Давление до $30\,000\text{ кг/см}^2$ достаточно велико для того, чтобы оправдать широкую программу исследований в этой области, особенно ещё потому, что частота аварий была уменьшена с помощью новой конструкции до самых небольших размеров.

Некоторые интересные вопросы при давлениях до $30\,000\text{ кг/см}^2$ требуют особой точности измерений. Например, изучение изменения сжимаемости солей, в частности хлористого натрия, когда дело касается определения кривизны кривой зависимости объёма от давления, даёт неудовлетворительные результаты. Для металлов кривизна так мала, что её трудно было измерить. Но в настоящее время теория разработана не только для солей, но и для металлов, поэтому желательно было получить и для них как можно более точные результаты измерений. Точность определения кривизны возрастает при прочих равных условиях, как квадрат предельного давления. Следовательно, этот эффект при $30\,000\text{ кг/см}^2$ можно установить с точностью, в шесть раз большей, чем при $12\,000\text{ кг/см}^2$. В «прочие равные условия» включается точность измерения давления. Таким образом, предварительные опыты так же, как и ранее, должны были заключаться в разработке метода измерения давления с достаточной степенью точности и определения постоянных точек для градуировки измерительных приборов. Установив шкалу давлений и получив воспроизводимость измерений с точностью до $0,2\%$, надо было проделать аналогичную работу для измерения сжимаемости. Наиболее удобным методом для измерения сжимаемости представляется дифференциальный метод, причём измеряется разность сжимаемости испытуемого и некоторого стандартного вещества. Для получения абсолютных величин сжимаемости требуется в таком случае знание абсолютной сжимаемости стандартного вещества. Для определения последней величины необходимо было разработать специальные методы. Такие методы были действительно развиты, и абсолютная сжимаемость стандартного

вещества, а именно железа, была определена до $30\,000\text{ кг/см}^2$. Окончательный результат, полученный для уклонения от линейной зависимости сжимаемости обычных металлов, был величиной, значительно меньшей, чем найденный в предыдущих измерениях при более низких давлениях. Эта новая величина была более приемлема для физиков-теоретиков, которые за это время подняли теорию на такую степень совершенства, которая дала им уверенность в членах высшего порядка.

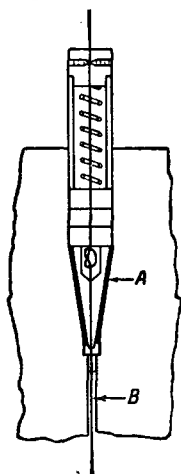


Рис. 11. Изоляция проводов, выдерживающая давление до $30\,000\text{ кг/см}^2$; А — тонкая муфта из пенкового камня толщиной в $0,0002\text{ дм}$; В — провод из струны от рояля $0,0005\text{ дм}$ в диаметре.

Как раз в это время произошло знаменательное изменение во взаимоотношениях теории и опыта. Когда я производил свои измерения влияния давления до $12\,000\text{ кг/см}^2$ на электросопротивление металлов и на сжимаемость твёрдых тел, теория этих обоих явлений была ещё так проста, что попытка внести в неё какие бы то ни было изменения на основании нового экспериментального материала не казалась безнадёжной. К тому времени, когда я начал производить измерения сжимаемости до $50\,000\text{ кг/см}^2$, была развита уже волновая механика и в такой сложной форме, что внести что-нибудь в теорию на основании моих новых данных я мог бы только отказавшись от экспериментальной работы и пустившись в плавание по весьма проблематичному курсу, с целью приобретения достаточной лёгкости обращения с волновой механикой. Трудность совмещения в одном лице теоретика и экспериментатора за последнее время сильно возросла. Для экспериментатора это значит, что он должен особенно опасаться того, чтобы его работа не выродилась в простое накопление фактов ради них самих.

Задача поддерживать давление без разрыва сосуда или появления утечки была не единственной при разрешении моих исследований в новой области давлений. Вопрос об изоляции проводов представлял много затруднений, так как способы их изоляции при более низких давлениях не годились для области высоких давлений. Сначала самая лучшая изоляция, какую я мог придумать, обычно приходила в негодность после двухкратного наложения давления, разрушаясь или механически или электрически. В этих условиях накопление результатов шло очень медленно, вследствие необходимости почти непрерывно разбирать и снова собирать прибор.

Я должен был выбрать и решить, заняться ли систематически разработкой нового и более совершенного способа изоляции, или продолжать измерения, производя при этом время от времени такие

изменения в способе изоляции, какие мне казались необходимыми. Последняя линия поведения, по которой я и пошёл, оказалась, как я думаю, тактически более правильной, потому что сейчас, через несколько лет, я не только располагаю значительным количеством измерений сжимаемости и влияния давления на электросопротивление, но также хорошо разработанным и усовершенствованным методом изоляции, который позволяет произвести ряд измерений, прежде чем возникает необходимость собирать заново установку¹⁷. Схема изоляции проводов изображена на рис. 11.

ИНТЕРВАЛ ДАВЛЕНИЙ ВЫШЕ 50 000 кг/см²

Работа с приборами двух типов, одним до 50 000 кг/см², с несколько меньшей точностью результатов и измерениями только объёмных изменений, и другим до 30 000 кг/см² с большей степенью точности и с большим разнообразием изучаемых эффектов продолжалась одновременно в течение нескольких лет. В продолжение этого времени задача получения ещё более высоких давлений всё время имела в виду. Было очевидно, что 50 000 кг/см² — это почти предельное давление, которое можно было получить в приборе конической формы и с поршнем из карболоя. Камера давления работала на пределе её прочности и была готова рассыпаться на куски. Нередко получался разрыв сосуда по трём взаимно перпендикулярным плоскостям одновременно. Точно так же карболовый поршень был близок к пределу своей прочности и ломался чаще, чем это было желательно. Становилось ясным, что конструкция бомбы в таком виде не могла быть сохранена. С помощью накопленного в течение нескольких лет опыта, новое расширение доступной исследованию области давлений не казалось безнадёжным. Я опять занялся решением этой задачи с большим оптимизмом и с большими надеждами на значительное увеличение предельного давления, потому что теперь можно было применять в качестве предварительного, т. е. поддерживающего давления, 30 000 или 50 000 кг/см² вместо 12 000 кг/см².

Первые попытки были произведены с оболочкой (суппортом), употреблявшейся в приборе для давлений в 50 000 кг/см², и были очень удачны. Они показали возможность получения давления в 200 000 кг/см² и даже выше¹⁸. Такое высокое предельное давление значительно больше, чем, казалось, мог выдержать самый прибор. Оно превышало, может быть, всякие расчёты, но это совпадало с моими более ранними опытами, которые показали, что теория разрыва сосудов внутренним давлением даёт слишком низкие пределы прочности. Такие результаты совпадали с данными Григгса¹⁹, производившего геофизические исследования в моей лаборатории и наблюдавшего увеличение прочности, а также пластичности горных пород и минералов под гидростатическим давлением. Он нашёл большое увеличение прочности, причём скорость её возрастания сама увели-

чивалась с повышением давления, так что можно было предполагать экспоненциальную зависимость между ними. Мои наблюдения согласовались с этими результатами, и я отнёсся к ним, как к подтверждению своих опытов. Однако, точность измерений при таких высоких давлениях была так низка, что казалось сомнительным, будет ли иметь научное значение такое расширение области высоких давлений, и можно ли получить ценные результаты с помощью простой экстраполяции данных для более низких давлений. Причина такого значительного уменьшения степени точности заключалась в том, что «жидкость», которая выдерживала внешнее поддерживающее «гидростатическое» давление, представляла собой мягкий металл, свинец, индий или висмут, и трение в ней было так велико, что запутывало всё дело. Вскоре выяснилось, что для того, чтобы обеспечить удовлетворительную точность работы аппарата, первая ступень внешнего гидростатического давления должна быть получена в приборе до $30\,000\text{ кг/см}^2$ с истинной жидкостью, так как в этом случае была возможность производить точные измерения с помощью электронизированных проводов.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Прежде всего необходимо было построить «компрессометр» для измерения давления на поршень, погружённый в жидкость под высоким давлением. Это было сделано удовлетворительно, и была построена установка, состоявшая из поршня, цилиндра и манометра, причём всё было целиком погружено в жидкость наружного прибора давлений. Такие приборы изображены на рис. 12 и 13. Внутренний поршень имел диаметр $1,55\text{ мм}$, что опять показывает, как сильно уменьшаются размеры приборов с увеличением давления.

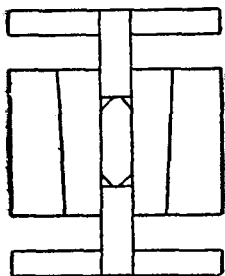


Рис. 12. Прибор малого размера для получения давления в $100\,000\text{ кг/см}^2$, монтированный во внешнем сосуде давлений. Давление на поршне измеряется по электросопротивлению, как показано на рис. 13.

Почти сразу же, при употреблении более точной аппаратуры, оказалось, что предварительная оценка возможного предельного давления с одноступенчатым суппортом была слишком высока. Верхний предел не резок, потому что разрыв всегда своеобразен. Однако, повидимому, невозможно при любых обстоятельствах и любых материалах получить больше $150\,000\text{ кг/см}^2$ во внутреннем цилиндре с поршнем; даже более правильно было бы принять $125\,000\text{ кг/см}^2$, как верхний предел давления в таких приборах.

На основании более точных измерений были пересмотрены прежние данные, полученные в приборе, в котором давление было $50\,000\text{ кг/см}^2$, причём оказалось возможным сохранить прежнюю интерпретацию результатов и согласовать

с ними этот новый предел в $150\,000\text{ кг/см}^2$. В свете результатов, полученных с помощью более точных измерений, оказалось, что предполагавшаяся экспоненциальная зависимость между увеличением внешнего давления и прочностью испытуемого вещества на самом деле не имеет места. Выяснилось, что эта зависимость по крайней мере приблизительно линейна. Этот факт, я думаю, любой физик интуитивно будет считать более правильным и соответствующим реальному положению дела. Как бы то ни было, имеется возрастание прочности при увеличении внешнего давления, и имеется выгода внешнее поддерживающее давление применять в виде гидростатического давления. Как показывают образцы на рис. 14, в этих условиях заметно увеличение пластичности стали.

Упомянутый выше предел давления в $125\,000\text{ кг/см}^2$ должен быть ещё снижен, когда требуются более точные измерения, так как поршень из карболоя обнаруживает явление медленного крипа. Под влиянием высокого внешнего поддерживающего давления карболой теряет свою обычную хрупкость и становится способным к заметным пластическим деформациям. При этом в нём не замечается упрочнения после деформации (наклёпа), как в стали; явление, происходящее в нём, скорее приближается к вязкому течению, которое характеризуется сколь угодно большой деформацией при достаточно длительном действии давления. Для точных измерений желательно снизить давление на поршень до $110\,000\text{ кг/см}^2$. Это соответствует давлению в $100\,000\text{ кг/см}^2$ внутри сосуда, если учесть влияние трения.

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОЛОЯ

Таким образом, открывалась возможность производить простые измерения объёма при давлении до $100\,000\text{ кг/см}^2$, исследовать полиморфные превращения и сжимаемость в этой области давлений. Когда я начал работать по данной программе, то скоро оказалось, что получению точных результатов мешает ещё новое обстоятельство, а именно, сильное искажение (увеличение) поперечного сечения стального сосуда, превышающее 10% ; при этом совершенно не было данных для введения поправки на эту ошибку. Очевидно, единственным способом уничтожения этой ошибки являлось изготовление сосуда из материала,

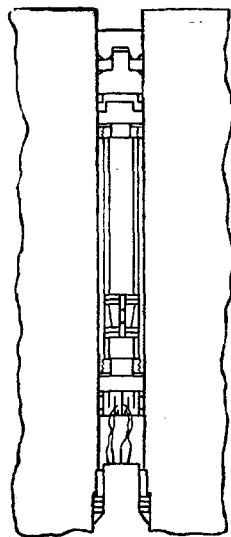


Рис. 13. Прибор малого размера, погружённый в жидкость большого прибора для давлений в $25\,000\text{ кг/см}^2$ и выше, позволяющий получить давление в $100\,000\text{ кг/см}^2$. Испытуемое вещество сдавливается с двух сторон двумя поршнями из карболоя. Цилиндр малого прибора изготовлен из карболоя и охвачен стальным кольцом.

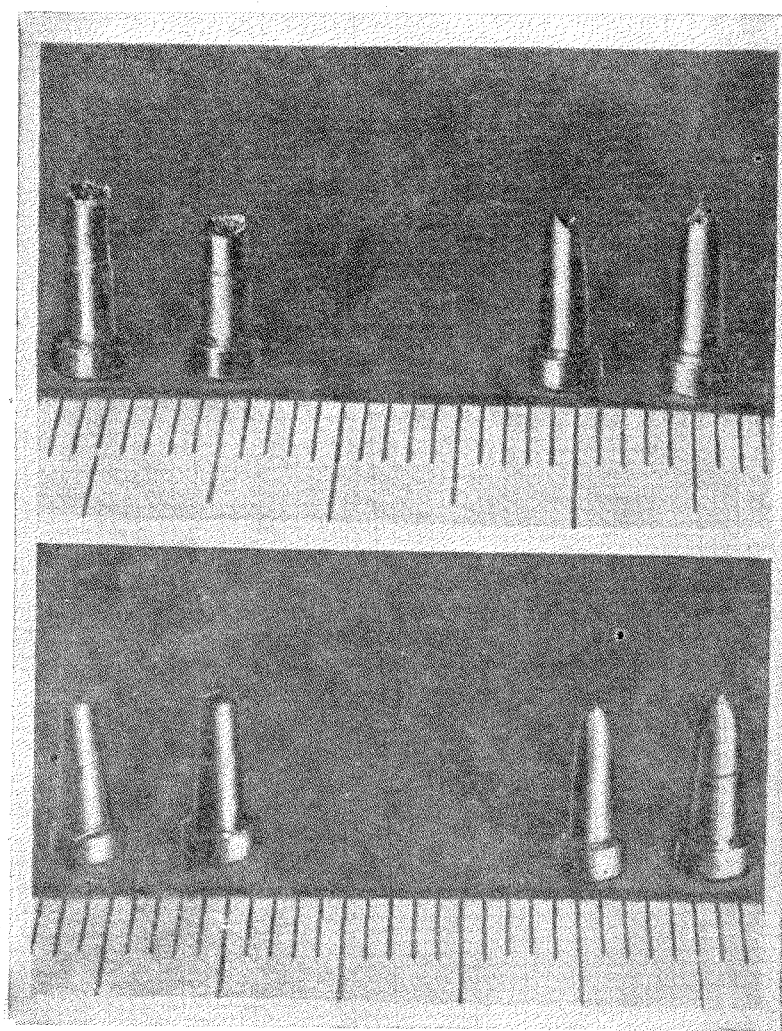


Рис. 14. Повышение пластичности стали под давлением. Вверху показана сталь двух сортов, разорванная при атмосферном давлении. Внизу образцы из тех же сортов стали, разорванные под гидростатическим давлением в $25\,000\text{ кг/см}^2$; поразительно почти стопроцентное уменьшение диаметра образцов справа.

обладающего более высокими упругими константами и, следовательно, менее деформируемого. Единственным подходящим для этой цели по упругим константам материалом был карболой, но сначала мне казалось, что от него надо отказаться по двум причинам: невозможности изготовления из него цилиндров и того факта, что карболой, как можно было думать, должен легче рваться под растягивающим напряжением, чем сталь, так как его избыточная прочность проявляется при сжатии. Однако, после некоторых поисков данных относительно свойств карболоя оказалось, что ни одна из указанных причин не является решающей. Бассе²⁰ опубликовал результаты работы по получению высоких давлений в цилиндрах из карболоя с внешними оболочками из напряжённой стали. Оказалось также, что как раз к этому времени в Америке была развита техника сверления карболоя, и сделалось возможным изготовление цилиндров из него. Что же касается разрыва карболоя внутренним давлением, то мои условия были более благоприятны, чем условия Бассе, так как внешнее давление суппорта, вследствие различия в сжимаемости карболоя и стальной оболочки, должно было быть больше. Я надеялся, что это добавочное давление будет достаточно для того, чтобы придать сосуду прочность, необходимую для превышения давления, полученного в опытах Бассе на желательную величину.

Первое испытание оказалось удачным, что бывает очень редко. Расширение цилиндра получилось в три раза меньше, чем у стали, и его можно было вычислить с меньшей неопределённостью, чем раньше. Суммарная точность измерений равнялась приблизительно 20%. Часто при расширении области исследований приходится работать с меньшей точностью, однако, в данном случае точность была достаточно велика для того, чтобы полученные результаты представляли интерес. Эта точность укладывается, вероятно, в пределы требований современной теории.

С новым прибором я начал приводить в исполнение программу измерений при давлении до $100\,000\text{ кг/см}^2$. Я получил величины объёмного сжатия и установил полиморфные превращения семнадцати элементов²¹ и нескольких простых соединений в этой новой области. Кривые для сжимаемости некоторых из них приведены на рис. 15. В этом интервале давлений имеется ряд новых полиморфных форм. Например, висмут имеет новое превращение, причём его диаграмма состояния оказывается чрезвычайно похожей на диаграмму состояния воды. Сурьма тоже обнаружила новую форму, которую безуспешно искали при более низких давлениях на основании сходства кристаллических решёток обычных форм висмута и сурьмы.

Вообще говоря, и более высокие давления достижимы, но тут уже экспериментатор должен примириться с возрастающей неопределённостью самих величин давления и с меньшим научным значением получаемых полезных результатов. В литературе можно встретить баснословные величины давлений, которые могут быть получены

в очень короткие промежутки времени при выстреле стальным снарядом в коническое углубление в массивном блоке. Никаких других результатов не было получено при этих опытах, кроме расширения или разрыва самой стали. Изучение разрыва в таких условиях может

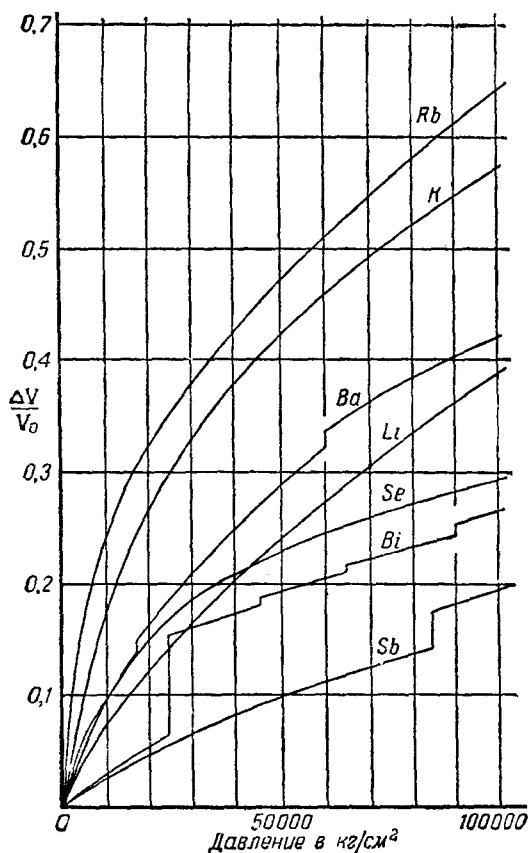


Рис. 15. Объемная сжимаемость элементов при давлении в $100\,000\text{ кг/см}^2$. Скачки на кривых соответствуют полиморфным превращениям.

представлять интерес, но вряд ли, кроме этого, что-нибудь можно получить таким способом. Даже самое изучение разрыва теряет значение, вследствие невозможности указать величину напряжения. Наше всё расширяющееся познание свойств вещества под давлениями до $100\,000\text{ кг/см}^2$ показывает, что достигаемые в указанных условиях напряжения были сильно преувеличены. На самом деле они не больше тех, которые могут быть достигнуты другими, более совершенными способами.

Мне представляется, что некоторые очень ограниченные исследования можно произвести при постоянном и измеримом давлении даже выше $100\,000\text{ кг/см}^2$. Напомним, что я выдерживал маленькие кусочки графита под давлением в $100\,000\text{ кг/см}^2$ в приборе, целиком сделанном из стали. Совершенно очевидно, что можно получить более высокие давления, если очень маленький прибор

такого рода подвергнуть внешнему гидростатическому давлению, развиваемому в приборе до $30\,000\text{ кг/см}^2$, и что ещё более высоких давлений можно достигнуть в маленьких приборах из карболоя. Это в основном я и сделал с некоторыми только изменениями. Рис. 16 показывает два куска карболоя после таких опытов. В тонких слоях различных материалов можно легко получить давления до $400\,000\text{ кг/см}^2$ и даже больше ²².

Эти образцы всё же достаточно велики для того, чтобы после выдержки под давлением их можно было исследовать рентгенографически и определить, произошли ли в них какие-нибудь необратимые изменения, вроде превращения жёлтого фосфора в чёрный при $12\,000\text{ кг/см}^2$. Для этих опытов было выбрано семь или восемь элементов, по положению которых в периодической таблице Менделеева можно было ожидать аналогичных превращений, но результат этих опытов оказался отрицательным. Даже при таких высоких давлениях

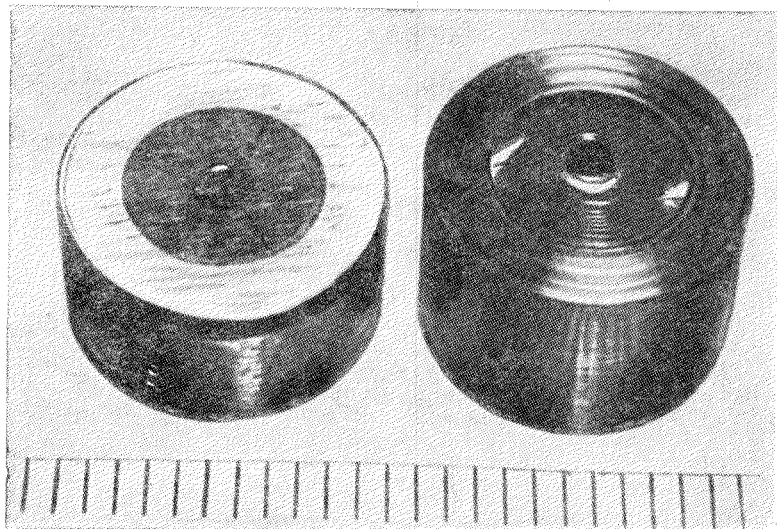


Рис. 16. Два куса карболоя, сжатые по площади контакта давлением в $400\,000\text{ кг/см}^2$. После снятия давления образовались радиальные трещины.

графит не превращается в алмаз. Очень вероятно, что Тамман прав, и если некоторое превращение не появляется при умеренном избытке давления по сравнению с давлением при термодинамически обратимом переходе, то оно не будет происходить ни под каким давлением, как бы высоко оно ни было, так как тенденция к превращению проходит через максимум с возрастанием давления.

Чрезвычайно интересные случаи разрывов наблюдаются при этих весьма высоких давлениях. Было бы очень важно провести их систематическое исследование, потому что они могут быть измерены с некоторой степенью точности; но до сих пор я не имел возможности заняться этим вопросом. Другая задача, которая возникает в связи с получением весьма высоких давлений, это поиски необратимых превращений. Имея в виду отрицательные результаты, полученные пока

мною в данном направлении, я по всей вероятности перестану заниматься этим вопросом до тех пор, пока не появятся более обоснованные теоретические соображения относительно наиболее вероятных мест в периодической системе, в которых можно искать таких эффектов.

Следующий этап в развитии техники получения ещё более высоких давлений, очевидно, заключается в устройстве двухступенчатого внешнего суппорта, но это представляется пока задачей очень далёкого будущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Общий обзор работ по высоким давлениям до 1931 г. можно найти в моей книге: *The Physics of High Pressure*, McMillan, 1931 *).
2. Amagat, E. H., *Ann. Chem. Phys.*, **29**, 63, 1893.
3. Tammann, G., *Kristallisieren und Schmelzen*, Barth, Leipzig, 1903.
4. Bridgman, P. W., *Phil. Mag.*, July, 1912, стр. 63; *Journ. Appl. Phys.*, **9**, 1938, 517; *Mech. Eng.*, Feb., 1919.
5. Bridgman, P. W., *Journ. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1914; 1344; **38**, 1916, 609.
6. Jacobs, R. B., *Journ. Chem. Phys.*, **5**, 1937, 945.
7. Starr, Chauncey, *Phys. Rev.*, **54**, 1938, 210.
8. Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad.*, **59**, 1923, 165.
9. Born, Max, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Teubner, Leipzig, 1923.
10. Ewell, R. H. and Eyring, H., *Journ. Chem. Phys.*, 1937, 726.
11. Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad.*, **68**, 1933, 27.
12. Bridgman, P. W., *Phys. Rev.*, **48**, 1933, 825.
13. Rossini, F. D. and Jessup, R. S., *Nat. Bur. Stds.*, Research Paper RP1141, 1938.
14. Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad.*, **72**, 1937; **72**, 1938, 222.
15. Bridgman, P. W., *Journ. Chem. Phys.*, **9**, 1941, 794.
16. Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad.*, **74**, 1940, 1.
17. Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad.*, **74**, 1940, 11.
18. Bridgman, P. W., *Phys. Rev.*, **57**, 1940, 342.
19. Griggs, D. T., *Journ. Geol.*, **44**, 1936, 541.
20. Basset, J., *Journ. de Phys. et de Rad.*, **1**, 1940, 121.
21. Bridgman, P. W., *Phys. Rev.*, **60**, 1941, 351.
22. Bridgman, P. W., *Journ. Appl. Phys.*, **12**, 1941, 461.

*) П. В. Бриджмен. Физика высоких давлений, пер. с англ. М. П. Воларовича, ОНТИ, М. — Л., 1935.