

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОБЪЁМНОЙ УПРУГОСТИ ВЕЩЕСТВА****М. Корнфельд**

Объёмной упругостью называется способность вещества обратимым образом изменять свой объём при изменении внешнего давления. При небольших изменениях давления изменение объёма пропорционально изменению давления. В этом случае объёмную упругость можно характеризовать отношением изменения давления к относительному изменению объёма, т. е. величиной модуля объёмной упругости:

$$K = -\Delta p / \frac{\Delta V}{V}. \quad (1)$$

Модуль объёмной упругости зависит от природы и состояния вещества. Наибольший интерес для понимания явления объёмной упругости представляет зависимость от состояния вещества, или, иными словами, от давления и температуры. Данные о зависимости от давления могут быть почерпнуты из последних, опубликованных после войны, работ Бриджмена. Эти работы совместно с работами других авторов, относящимися к зависимости от температуры, позволяют в настоящее время дать достаточно полное изложение методов и результатов исследования объёмной упругости вещества.

I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЁМНОЙ УПРУГОСТИ

В последующем, говоря об объёме вещества, мы будем иметь в виду величину

$$V = v_p / v_0, \quad (2)$$

где v_0 — объём испытуемого тела при начальном, а v_p — при рассматриваемом давлении. Обычно v_0 отвечает объёму тела при атмосферном давлении.

Все рассматриваемые в этой статье методы сводятся к измерению объёма вещества при очень медленном («изотермическом») изменении давления. Применяемые для этой цели экспериментальные устройства носят название **пьезометров**.

Конструкции пьезометров существенно различны для газообразных, жидких и твёрдых тел. Эти различия в значительной мере стираются при высоких давлениях, когда свойства газов приближаются к свойствам жидкостей, а свойства жидкостей — к свойствам твёрдых тел; начиная с тысяч атмосфер, становятся близкими в конструктивном отношении пьезометры для газов и жидкостей, а при давлениях порядка десятков тысяч атмосфер — для жидкостей и твёрдых тел.

Ниже даётся описание некоторых пьезометров, наиболее характерных для современной техники измерений.

Весовой пьезометр.

Для исследования газов может применяться весовой пьезометр³.

Пьезометр состоит из никелевого цилиндрического сосуда (наружный диаметр 16 мм, внутренний — 5,6 мм, высота 50 мм), винтовой никелевой пробки и медной прокладки (рис. 1). После сборки пьезометр нагревается до 1200°C ; при этом прокладка расплавляется и запаивает пробку. Для соединения пьезометра с остальной аппаратурой служит твёрдотянутый никелевый капилляр, наружным диаметром 1,6 мм и внутренним — 0,25 мм, впаянный в пробку серебряным припоем.



Рис. 1.
Весовой
пьезометр.

Перед впайкой капилляр подвергается изнутри воздействию давления в 2200 кг/см^2 ; такое же воздействие применяется затем и к самому пьезометру. Эта предварительная «тренировка» позволяет вести измерения при давлениях до 2000 кг/см^2 , не опасаясь остаточных деформаций пьезометра и капилляра.

Следующей подготовительной операцией является определение объёма пьезометра. Пьезометр вместе с капилляром взвешивается, заполняется тщательно освобождённой от воздуха дистиллированной водой и снова взвешивается. Разность весов даёт объём пьезометра вместе с капилляром. Объём капилляра учитывается на основании калибровки, выполненной ранее, до его впайки в пробку.

Пьезометр помещается в термостат, а свободный конец капилляра присоединяется через прецизионный манометр к компрессору. С помощью термостата и компрессора в пьезометре устанавливаются требуемые температура и давление исследуемого газа. Вслед за этим капилляр на выходе из термостата закупоривается сплющиванием в специальном устройстве (намеченный к сплющиванию участок капилляра перед опытом отжигается в пламени горелки). Далее капилляр отсоединяется от установки и сразу же

впаивается в переходную муфту никелевого баллона объёмом около 10 см³.

Пьезометр вместе с капилляром и баллоном взвешивается. Газ выпускается, для чего капилляр перерезается кусачками (без потери металла!). После этого производится второе взвешивание. Разность результатов взвешиваний равна весу газа, заключавшегося в пьезометре и прилегающем к нему участке капилляра (до места закупорки).

Обозначив этот вес через Q и зная плотность ρ газа при атмосферном давлении, можно найти объём вещества:

$$V = \frac{\rho(v + \Delta v)}{Q}, \quad (3)$$

где v — суммарный объём пьезометра и капилляра по данным калибровки, т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении, а Δv — поправка на изменение объёма пьезометра при давлении и температуре, имевших место во время опыта (изменением объёма капилляра можно пренебречь).

Упомянутая поправка может быть представлена в виде суммы $\Delta v = (\Delta v)_p + (\Delta v)_t$. Первый член суммы, отвечающий изменению объёма пьезометра под действием давления, оценивается с помощью формулы⁴

$$\epsilon(\Delta v)_p \cong v \frac{p}{E} \frac{2d_1^2(1 + \sigma) + 3d_2^2(1 - 2\sigma)}{d_1^2 - d_2^2}, \quad (4a)$$

где d_1 , d_2 — наружный и внутренний диаметры цилиндра пьезометра, E , σ — модуль Юнга и коэффициент Пуассона для материала пьезометра, p — давление.

Второй член соответствует изменению объёма пьезометра под действием температуры:

$$(\Delta v)_t = v\alpha(t - t_0), \quad (4б)$$

где α — объёмный коэффициент теплового расширения материала пьезометра, t — температура опыта, t_0 — температура калибровки.

Метод весового пьезометра применим в интервале давлений от 100 до 2000 кг/см². При больших давлениях он в смысле удобства уступает другим методам, а при меньших давлениях оказывается недостаточно точным.

Капиллярный пьезометр

Простейшим пьезометром для жидкостей является капиллярный пьезометр¹, представляющий собой стеклянный шар с припаянным к нему капилляром (рис. 2). Пьезометр заполняется исследуемой жидкостью и помещается в камеру давления, снабжённую прозрачными окошками. Повышая давление в камере (например,

при помощи воздушного компрессора) и наблюдая через окошки за перемещением мениска в капилляре, можно изучать зависимость объема жидкости от давления. Отсчет положения мениска производится по шкале, нанесенной на самом капилляре. В результате опыта должна быть введена поправка на изменение размеров пьезометра под действием давления.

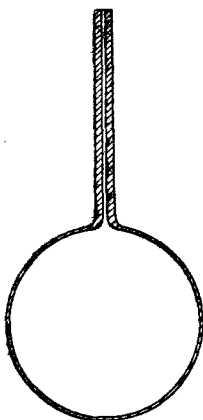


Рис. 2. Капиллярный пьезометр.

Обозначим объем шара пьезометра, сечение капилляра и положение мениска при атмосферном давлении соответственно через q_0 , s_0 и l_0 , а при давлении p — через q_p , s_p , l_p . Тогда первоначальный объем жидкости равен

$$v_0 = q_0 + s_0 l_0. \quad (5)$$

Обозначив коэффициент объемной упругости стекла через k , найдём объем жидкости при давлении p . В этом случае объем шара пьезометра равен

$$q_p = q_0 (1 - kp),$$

сечение капилляра

$$s_p = s_0 \left(1 - \frac{2}{3} kp\right),$$

высота столба жидкости (с учетом изменения цены деления шкалы)

$$l'_p = l_p \left(1 - \frac{1}{3} kp\right).$$

Таким образом, объем жидкости при давлении p равен

$$v_p = q_0 (1 - kp) + s_0 l'_p \left(1 - \frac{2}{3} kp\right) \left(1 - \frac{1}{3} kp\right).$$

Воспользовавшись (5), положив $l_p = l_0 - \Delta l$ и пренебрегая $k^2 p^2$ по сравнению с $k p$, можно привести предыдущее выражение к виду

$$v_p = (v_0 - s_0 \Delta l) (1 - kp). \quad (6)$$

Следовательно, объем вещества равен

$$V = \left(1 - \frac{s_0 \Delta l}{v_0}\right) (1 - kp). \quad (7)$$

Из этой формулы следует, что необходимость введения поправки на сжатие стекла может быть обойдена путем измерения при одном и том же давлении исследуемой жидкости и некоторой другой жидкости, объем которой при данном давлении известен. Обозначив объемы этих двух жидкостей соответственно через V_1 и V_2 , а смещения менисков (при пользовании одним

и тем же пьезометром) через $(\Delta l)_1$ и $(\Delta l)_2$, получим:

$$V_1 = V_2 \frac{1 - \frac{s_0}{v_0} (\Delta l)_1}{1 - \frac{s_0}{v_0} (\Delta l)_2}. \quad (8)$$

Капиллярный пьезометр непригоден при давлениях, превышающих 2000 кг/см^2 , вследствие недостаточной прочности окошек и гистерезисных явлений в стекле пьезометра.

Линейный пьезометр

Для исследования твёрдых тел удобен линейный пьезометр⁵, показанный схематически на рис. 3.

Цилиндрический образец изучаемого вещества длиной от нескольких сантиметров до нескольких десятков сантиметров, помещается в камеру давления, снабжённую прозрачными окошками. Верхний конец образца жёстко связан с камерой. К его нижнему концу на уровне окошек прикреплена прозрачная шкала. Камера присоединяется к компрессионному устройству и через посредство той или иной передающей среды (воздух, азот, вода и т. п.) в ней устанавливается требуемое давление.

Изменение длины образца под действием давления измеряется через окошки с помощью микроскопа и упомянутой шкалы. Этим путём определяется линейное сжатие $\frac{\Delta L}{L_0}$ вдоль оси образца, где ΔL — изменение длины образца, а L_0 — его первоначальная длина при атмосферном давлении.

Для изотропных тел объём вещества вычисляется из линейного сжатия по формуле

$$V = \left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3. \quad (9)$$

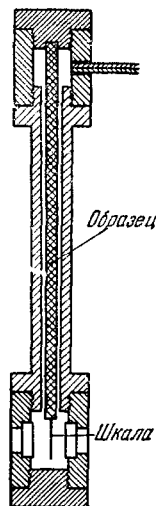


Рис. 3. Линейный пьезометр с визуальным отсчётом.

Несколько сложнее обстоит дело у анизотропных тел, какими являются, в частности, кристаллы. Теория упругости анизотропных сред показывает, что вырезанный из кристалла шар под действием внешнего давления превращается в общем случае в эллипсоид.

Для кристаллов кубической системы все три оси эллипсоида равны, т. е. шар остаётся шаром. У кристаллов, принадлежащих к гексагональной, тетрагональной и ромбоэдрической системам, шар приобретает форму эллипсоида вращения, ось которого совпадает соответственно с гексагональной, тетрагональной или тригональной осью кристалла. У кристаллов, принадлежащих

к ромбической и всем следующим за ней в порядке убывания симметрии системам, шар превращается в трёхосный эллипсоид.

Таким образом, в первом случае достаточно исследования одного произвольно ориентированного образца. Относительный объём вычисляется при этом, так же как и для изотропных тел, при помощи формулы (9).

Во втором случае можно ограничиться исследованием двух образцов, ориентированных параллельно и перпендикулярно к соответствующей оси симметрии. Для вычисления объёма вещества служит формула

$$V = \left[1 - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\parallel} \right] \left[1 - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} \right]^2, \quad (10)$$

где индекс $\parallel$ обозначает направление, параллельное оси симметрии, а индекс $\perp$ — перпендикулярное к ней.

В третьем случае необходимо исследование трёх образцов, ориентированных взаимно перпендикулярно друг к другу. Вычисление объёма вещества ведётся по формуле

$$V = \left[1 - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_a \right] \left[1 - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_b \right] \times \times \left[1 - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_c \right], \quad (11)$$

где индексы a , b , c обозначают взаимно перпендикулярные направления.

Линейный пьезометр с визуальным отсчётом неудобен при давлениях выше 2000 кг/см^2 ввиду частых разрушений стеклянных окошек.

В этом случае приходится пользоваться другими устройствами для измерения сжатия образца. Наиболее употребительным из них является «электрический микрометр» Бриджмена^{1, 6, 19}.

Электрический микрометр

Микрометр представляет собой стержёнок из сплава высокого электрического сопротивления, могущий совершать продольные перемещения (рис. 4). Стержень при помощи лёгкой пружины прижат к контакту. К концам стерженька припаяны гибкие проводнички, служащие для подвода тока. Контакт и третий гибкий проводничок присоединены к потенциометру, при помощи которого изменяется электрическое сопротивление r стерженька между этими двумя точками. Отсюда, зная сопротивление стерженька на единицу длины R , легко найти расстояние между рассматриваемыми точками:

$$l = \frac{r}{R}. \quad (12)$$

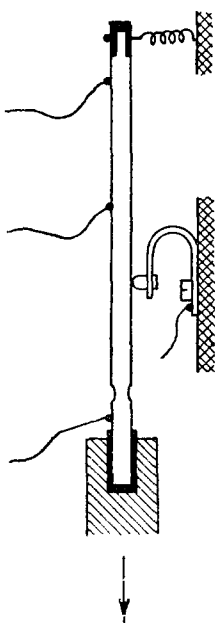


Рис. 4. Электрический микрометр.

Чувствительность этого на первый взгляд грубого метода очень высока — погрешности определения перемещений стерженька относительно контакта не превышают тысячной доли миллиметра.

Для достижения такой точности необходимо, чтобы стерженьк, представляющий собой отрезок проволоки диаметром около 0,3 мм, был по возможности однородным по своему электрическому сопротивлению и достаточно гладким. Измеряя электрическое сопротивление исходной проволоки на небольших участках и просматривая при помощи бинокулярного микроскопа её поверхность, удаётся найти отрезки, удовлетворяющие обоим требованиям.

При высоких давлениях в показания микрометра нужно вводить поправки на линейное сжатие стерженька и изменение его электрического сопротивления на единицу длины. Если электрическое сопротивление между двумя точками стерженька, расположенными при атмосферном давлении на расстоянии 1 см, равно R_0 , то при давлении p оно делается равным

$$R = R_0 \frac{1 - bp}{1 - ap}, \quad (13)$$

где a и b — коэффициенты, характеризующие влияние давления соответственно на длину и электрическое сопротивление на единицу длины.

В следующей табличке даются численные значения коэффициентов a и b (в $\text{см}^2/\text{кг}$) для некоторых сплавов высокого сопротивления.

Сплав	$a \cdot 10^7$	$b \cdot 10^7$
Манганин .	2,5	—22,4
Нихром . .	1,9	6
Хромель . .	2	1,6

Пьезометры с электрическим микрометром

Пьезометр с электрическим микрометром для твёрдых тел^{1, 6, 7, 19} показан на рис. 5. Образец устанавливается в вертикальном положении и при помощи пружин (не показанных на рисунке) прижимается к основанию держателя. С верхним концом образца жёстко связан стерженьк микрометра, а контакт микрометра прикреплен к телу держателя. Весь прибор вместе с образцом помещается в камеру давления. Соединение микрометра с источником тока и потенциометром осуществляется через специальные электровводы в стенках камеры..

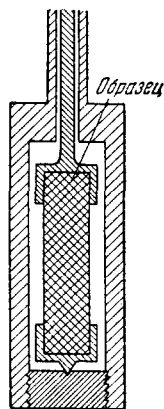


Рис. 5. Линейный пьезометр с электрическим микрометром.

Расстояние между соединёнными с потенциометром точками стерженька микрометра при атмосферном давлении обозначим через l_0 . Тогда это же расстояние при давлении p будет равно

$$l = l_0 (1 - ap) + L_0 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{об} - L_0 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_д, \quad (14)$$

где L_0 — исходная длина образца, а $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{об}$ и $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_д$ — линейные сжатия образца и держателя.

Согласно (12) и (13)

$$l_0 = \frac{r_0}{R_0}, \quad l = \frac{r}{R_0} \frac{1 - ap}{1 - bp}.$$

Подставив эти значения в (14) и положив $\Delta r = r - r_0$, получим окончательно:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{об} = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_д + \frac{1}{L_0 R_0} \frac{1 - ap}{1 - bp} (\Delta r + b p r_0). \quad (15)$$

Как правило, держатель и все остальные части прибора изготавливаются из обычной стали. В этом случае линейное сжатие держателя может быть вычислено при помощи интерполяционной формулы Бриджмена², основанной на тщательных измерениях объёмной упругости железа:

$$V_d = 1 - 5,826 \cdot 10^{-7} p + 0,80 \cdot 10^{-12} p^2, \quad (16)$$

где давление выражено в кг/см^2 . Эта формула даёт зависимость объёма от давления при комнатной температуре и давлениях до $30\,000 \text{ кг/см}^2$. Переход от V_d к $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_д$ осуществляется при помощи формулы (9).

При исследовании малосжимаемых веществ приходится пользоваться несколько усложнённой конструкцией пьезометра, а именно применять рычажное устройство между верхним концом образца и стерженьком микрометра, как это показано на рис. 6.

Такое устройство позволяет примерно в 10 раз повысить точность измерений.

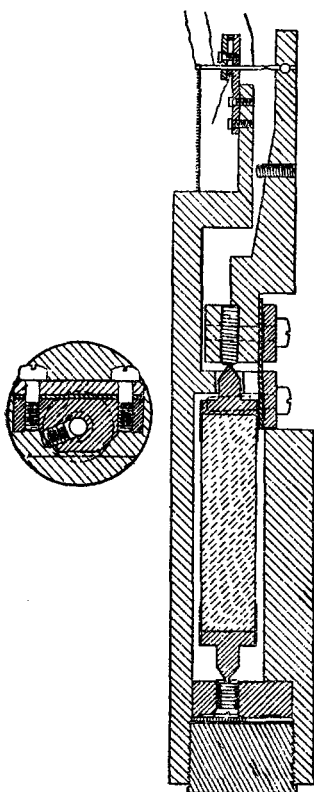


Рис. 6. Пьезометр с рычажным устройством.

Пьезометры с электрическим микрометром для жидкостей показаны схематически на рис. 7 и 8.

Первый из них — так называемый поршневой пьезометр¹ — состоит из цилиндрического стального сосуда с внутренним диаметром около 10 мм и свободно движущегося поршня, при-

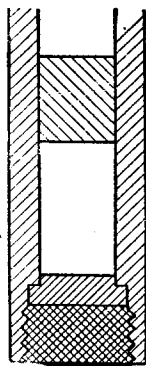


Рис. 7. Поршневой пьезометр.

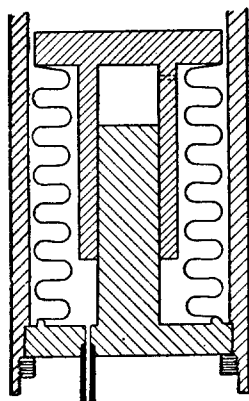


Рис. 8. Сильфонный пьезометр.

гнутого к каналу с точностью до нескольких десятитысячных миллиметра. Перемещения поршня измеряются электрическим микрометром, стержень которого связан с поршнем, а контакт — с цилиндром. Сосуд частично заполняется исследуемой жидкостью, поверх неё вставляется поршень, и всё устройство помещается в камеру давления.

Смещение поршня под действием давления определяется при помощи формулы (15), причём в качестве L_0 берётся высота уровня жидкости над дном сосуда. Выражение для объёма вещества имеет следующий вид:

$$V = \left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right) V_d^{1/3}, \quad (17)$$

где множитель $V_d^{1/3}$ представляет собой поправку на изменение площади сечения канала под действием давления.

Второй пьезометр, носящий название сильфонного^{1,8}, представляет собой сильфон диаметром около 17 мм и высотой 25 мм, изготовленный из листовой латуни толщиной 0,04 мм. Верхний конец сильфона припаян к латунному диску, нижний — к массивному латунному основанию. В основание впаяна нейзильберовая трубка, через которую производится заполнение сильфона жидкостью. Внутри сильфона вдоль его оси расположено направляющее устройство, состоящее из поршня и цилиндра. Для умень-

шения трения поршень делается из латуни, а цилиндр из меди (не наоборот, так как латунь сжимается под действием давления больше, чем медь!).

После сборки пьезометр подвергается калибровке. К нейзильберовой трубке присоединяется градуированный стеклянный капилляр, и всё устройство тщательно (под вакуумом) заполняется керосином. Сжимая сиффон при помощи микрометренного винта и одновременно измеряя положение мениска в капилляре, можно убедиться в том, что изменение объема сиффона строго пропорционально его осевому сжатию. Множитель пропорциональности равен эффективному поперечному сечению сиффона.

Перед опытом пьезометр заполняется исследуемой жидкостью, и нейзильберовая трубка, через которую велось заполнение, запаивается. Малая теплопроводность нейзильбера предохраняет жидкость от закипания во время пайки.

Запаянный пьезометр помещается в камеру давления. Осевое сжатие сиффона под действием давления измеряется электрическим микрометром, стерженёк которого связан с верхним диском, а контакт — с основанием. Вычисления ведутся при помощи формул (15) и (17) так же, как для поршневого пьезометра, с тем лишь различием, что вместо V_d должно фигурировать соответствующее значение для латуни.

Следует иметь в виду, что пользование пьезометром при давлениях, превышающих давление затвердевания исследуемой жидкости, приводит к порче сиффона.

Пьезометры с электрическим микрометром годны до $30\,000\text{ кг/см}^2$. При больших давлениях любая передающая среда становится твердой или, во всяком случае, очень вязкой, что нарушает нормальную работу микрометра *).

Плунжерные пьезометры

Следующую группу пьезометров, охватывающих область давлений до $100\,000\text{ кг/см}^2$, образуют плунжерные пьезометры.

Плунжерный пьезометр для сжатых газов³ показан на рис. 9. Такой пьезометр может применяться и для жидкостей, впрочем, для жидкостей существуют и специальные конструкции этого рода¹³.

Основным элементом пьезометра является компрессор, состоящий из цилиндра и плунжера. Компрессор соединён при помощи капилляра с испытательным сосудом. Все части пьезометра, за исключением резиновых и свинцовых прокладок (на чертеже зачернённых), изготовлены из стали. Наружный диаметр цилиндра 5 см, внутренний — 0,65 см, высота 8,5 см. Рабочий ход плун-

*) Об устройстве камер и компрессоров для таких давлений см.1.2. В качестве передающей среды при наиболее высоких давлениях применяется смесь изопентана с техническим пентаном.

жера 4,7 см. Внутренний диаметр капилляра 0,8 мм. Объём испытательного сосуда 1,2 см³.

Компрессор устанавливается между плоскостями гидравлического пресса, а испытательный сосуд помещается в термостат. Для определения относительного объёма газа при заданном давлении необходимо проделать два опыта: первый с пустым пьезометром, второй — с пьезометром, в который вложена железная болванка, уменьшающая его свободный объём. В остальном порядок проведения обоих опытов одинаков.

Плунжер отводится в крайнее (нулевое) положение, и пьезометр через патрубков в верхней части цилиндра заполняется исследуемым газом при некотором определённом начальном давлении, порядка 1000 кг/см². Затем плунжер при помощи гидравлического пресса вдвигается в цилиндр до тех пор, пока давление, измеряемое манганиновым манометром, вмонтированным в нижнюю часть цилиндра, не приобретёт значение p_1 , для которого из каких-нибудь других опытов известен объём вещества V_1 . Вслед за этим путём дальнейшего перемещения плунжера устанавливается интересное нас давление p_2 .

Обозначим объём газа и положение плунжера при давлениях p_1, p_2 в первом опыте через u_1, u_2 и x_1, x_2 , а во втором опыте — через u'_1, u'_2 и x'_1, x'_2 . Аналогичным образом объём испытательного сосуда (вместе с капилляром), площадь поперечного сечения канала цилиндра и объём болванки при тех же давлениях обозначим соответственно через $q_1, q_2; s_1, s_2; \varphi_1, \varphi_2$. Тогда справедливы следующие равенства:

$$u_1 - u_2 = s_1 (x_1 - x_2) + (s_2 - s_1) (x_1 - x_2) + (q_2 - q_1),$$

$$u'_1 - u'_2 = s_1 (x'_1 - x'_2) + (s_2 - s_1) (x'_1 - x'_2) + (q_2 - q_1) + (\varphi_1 - \varphi_2),$$

$$u_1 - u'_1 = s_1 (x_1 - x'_1) - \varphi_1,$$

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{u'_2}{u'_1} = \frac{V_2}{V_1}.$$

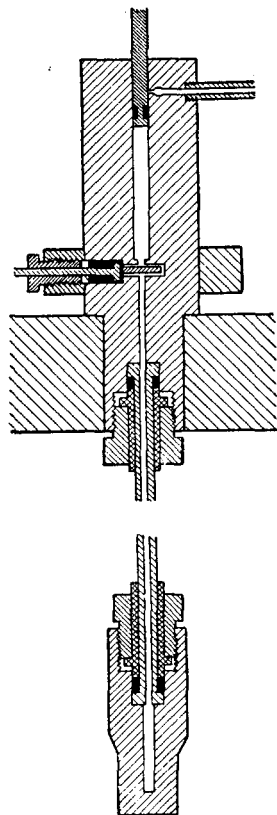


Рис. 9. Плунжерный пьезометр для сжатых газов.

Из этих равенств следует:

$$V_2 = V_1 \frac{\varphi_2 - s_2(x_2 - x'_2)}{\varphi_1 - s_1(x_1 - x'_1)}. \quad (18)$$

Величина $(\varphi_1 - \varphi_2)$ находится при помощи формулы (16), V_1 — на основании данных, полученных, например, весовым пьезометром, x_1, x_2, x'_1, x'_2 — непосредственно из опыта. Величина $(s_2 - s_1)$ оценивается при помощи формулы, подобной формуле (4а), см. ⁴.

Аналогично предыдущему может быть получено выражение, позволяющее найти объем вещества V_2 при температуре t_2 , если

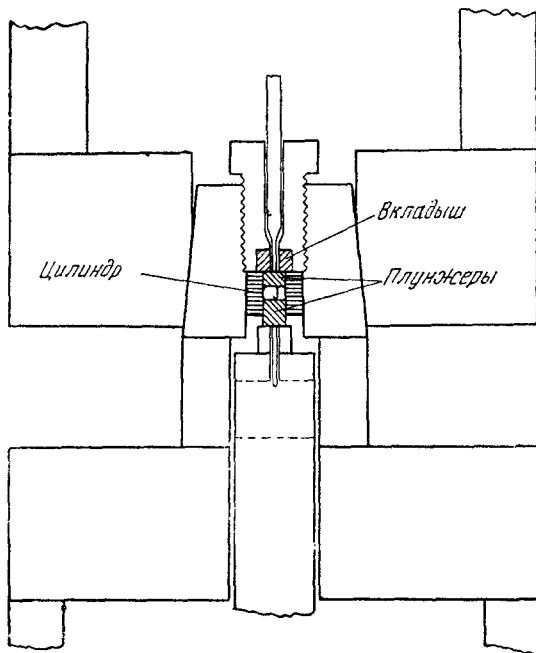


Рис. 10. Плунжерный пьезометр для давлений до 50 000 кг/см².

известен его объем V_1 при температуре t_1 . В этом случае (считая давление постоянным)

$$V_2 = V_1 \frac{\varphi_2}{\varphi_1 - s_1[(x_2 - x'_2) - (x_1 - x'_1)]}. \quad (19)$$

Таким образом, в обоих случаях удаётся исключить из расчёта объем пьезометра и его изменение под действием давления и температуры.

Плунжерный пьезометр описанного типа даёт удовлетворительные результаты до 6000 кг/см^2 ; при больших давлениях утечка вещества через уплотняющие прокладки резко снижает точность измерений.

Для работы при более высоких давлениях применяется пьезометр, показанный на рис. 10^{14, 16, 18, 9}. В стальной блок, имеющий форму усечённого конуса, впрессован цилиндр из карболloyа*). Высота цилиндра 12 мм, внешний диаметр 16 мм, диаметр канала 6,35 мм. Цилиндр упирается в полый винт, снабжённый на конце вкладышем из карболloyа. В канал цилиндра между двумя карболloyевыми плунжерами помещено исследуемое вещество. Поршень гидравлического пресса вдавливает блок в коническое отверстие в массивной стальной болванке. Между поверхностью блока и отверстием проложена тонкая свинцовая фольга, покрытая с обеих сторон слоем пасты из графита и смеси воды с глицерином. Применение такой смазки снижает коэффициент трения до 0,04. Поршень другого гидравлического пресса одновременно вдвигает плунжер в канал цилиндра. Оба пресса присоединены к общей масляной системе, давление в которой создаётся ручным насосом.

Как следует из рис. 11, в блоке, вдавливаемом в коническое отверстие, создаётся давление, которое при малых углах конусности и небольшом трении равно

$$p \cong \frac{F}{\frac{\pi}{4} (d_2^2 - d_1^2)}.$$

Давление передаётся извне карболloyевому цилиндру, повышая прочность карболloyа и препятствуя растяжению цилиндра под действием внутреннего давления в канале.

Для сохранения определённой величины зазора между плунжером и стенками канала необходимо поддерживать постоянное отношение внешнего давления на цилиндр к внутреннему давлению в канале. Это условие соблюдается автоматически в течение всего опыта благодаря тому, что поршни, давящие на блок и плунжер, управляются общей масляной системой. Наилучшие результаты получаются в том случае, когда внешнее давление составляет около одной четверти внутреннего, что достигается соответствующим подбором диаметров поршней и угла конусности блока.

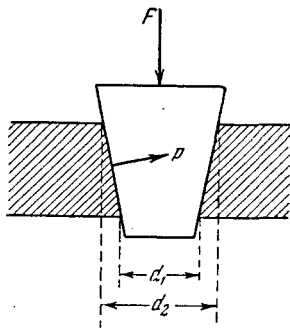


Рис. 11. Давления в блоке, вдавливаемом в коническое отверстие.

*) Твёрдый сплав, соответствующий нашему победиту.

Уплотнение плунжеров, практически предотвращающее утечку вещества, достигается при помощи стальных колец треугольного сечения (вес такого кольца составляет всего 0,015 г). Диаметр колец делается на 0,025 мм больше диаметра канала, так чтобы они вдвигались в канал с некоторым усилием.

В том случае, когда исследуемое вещество достаточно пластично, его помещают непосредственно в канал цилиндра в виде образца диаметром 6,35 мм и толщиной 3,2 мм. Твёрдые вещества нужно заключать в оболочку из пластичного материала. В качестве такого материала наиболее пригоден металлический индий, который, будучи весьма пластичным, сохраняет это свойство вплоть до самых высоких давлений. Для изготовления оболочки кусочек индия весом около 0,14 г расплющивается внутри канала в форме чашечки, внутрь которой и помещается исследуемое вещество. Щелочно-земельные металлы, которые при высоких давлениях легко образуют химические соединения с карболоем, приходится помещать в цилиндрическую ампулу из алюминия. Для работы

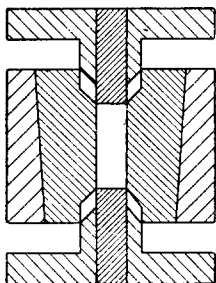


Рис. 12. Пьезметр для давлений до 100 000 кг/см².

с жидкими веществами применяются свинцовые ампулы цилиндрической формы. Ампула заполняется исследуемой жидкостью, после чего в её «гордышко» вставляется притёртая свинцовая пробка, смазанная ртутной амальгамой свинца. По истечении нескольких часов пробка оказывается впаянной в ампулу.

Во всех случаях в канале цилиндра, между торцевыми поверхностями плунжеров, находится «таблетка» диаметром 6,35 мм и высотой около 3,2 мм. Вначале таблетка спрессовывается давлением, несколько превышающим давление при последующих измерениях. Вслед за этим давление снимается, а затем медленно повышается при одновременном измерении смещения плунжеров друг относительно друга (при помощи щупов, связанных с прецизионным индикаторным микрометром).

Объём вещества даётся формулой $V = (1 - \Delta L/L_0)$ где L_0 — первоначальное расстояние между торцевыми поверхностями плунжеров, а ΔL — его изменение под действием давления.

В вычисленную таким путём величину объёма вещества должны быть, в принципе, внесены поправки на увеличение площади сечения канала цилиндра, на сжатие (укорочение) плунжеров и на искривление их торцевых поверхностей. Эти поправки, однако, невелики и частично компенсируют друг друга, поэтому их можно не принимать во внимание.

В тех случаях, когда исследуемое вещество заключено в оболочку из индия, в свинцовую или алюминиевую ампулу, необходимо учитывать объёмную упругость этого «балласта». Обозначим

объёмы исследуемого и балластного тел при атмосферном давлении через v_1 и v_2 , а при интересующем нас давлении — через v'_1 и v'_2 . Тогда измеряемый, эффективный объём вещества будет равен

$$V_{\text{эфф}} = \frac{v'_1 + v'_2}{v_1 + v_2}.$$

Отсюда, учитывая, что $V_{\text{балл}} = \frac{v'_2}{v_2}$, легко найти объём исследуемого вещества:

$$V = V_{\text{эфф}} + \frac{v_2}{v_1} (V_{\text{эфф}} - V_{\text{балл}}). \quad (20)$$

Пьезометр рассмотренного типа непригоден при давлениях, превышающих $50\,000 \text{ кг/см}^2$, по причине частых разрушений карболлового цилиндра и плунжеров. Лучшие результаты достигаются, если внешнее давление на карболлоевый цилиндр осуществляется не методом вдавливания конуса, а непосредственно путём помещения всего пьезометра в камеру давления, заполненную жидкостью. Когда давление в камере составляет около $30\,000 \text{ кг/см}^2$, в канале цилиндра удаётся получать давления до $100\,000 \text{ кг/см}^2$ ^{10, 11, 13, 15, 20}.

Применяемый в этом случае пьезометр показан схематически на рис. 12. В стальной блок диаметром 11 мм и высотой 8 мм запрессован слегка конический карболлоевый цилиндр. Высота цилиндра 8 мм, внешний диаметр — сверху 8 мм, снизу 7 мм, диаметр канала 1,57 мм. Оба входа в канал расширены до 3,14 мм; рабочая длина канала составляет вследствие этого всего 4,5 мм. С обеих сторон в канал цилиндра вставлены карболлоевые плунжеры. Плунжеры запрессованы в стальные направляющие «пробки», входящие в расширения канала. В канал между плунжерами помещено исследуемое вещество (непосредственно или в соответствующей оболочке).

Пьезометр вставляется в специальную оправку (рис. 13). Оправка надвигается на деталь А. При этом деталь А приходит в соприкосновение с подвижной деталью В, которая несёт на себе стерженёк электрического микрометра; контакт микрометра связан с телом оправки. Всё устройство в целом помещается в камеру давления, заполненную пентаном. Основание детали А упирается в дно камеры, а верх оправки — в запирающий камеру поршень.

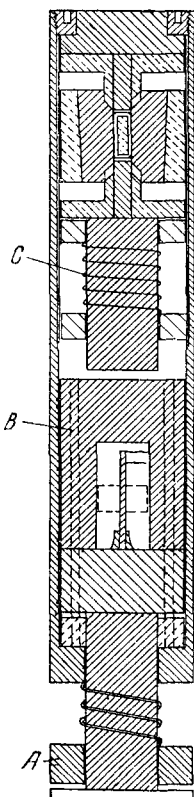


Рис. 13. Схема работы пьезометра с гидростатической поддержкой.

Поршень вдвигается в камеру при помощи гидравлического прес-са и сжимает находящуюся в ней жидкость. Одновременно оправка, преодолевая сопротивление поддерживающей её спиральной пружины, надвигается на деталь *A*, вследствие чего деталь *B* приближается к детали *C*. В тот момент, когда деталь *B* соприкасается с деталью *C*, плунжеры начинают сжимать находящееся между ними вещество, а электрический микрометр — измерять перемещение плунжеров друг относительно друга.

Для измерения давления в канале пьезометра применяется так называемая «сетка»¹¹. Последняя представляет собой тонкую закалённую стальную пластинку, снабжённую встречными прорезями. К пластинке припаяны четыре проводника, два из которых (на концах) служат для подвода тока, а два другие (по середине) — для соединения с потенциометром. Пластинка изолируется двумя листочками слюды и прокладывается между основанием детали *A* и дном камеры. Изменение электрического сопротивления «сетки», измеряемое потенциометром, позволяет судить о величине силы, действующей на плунжеры, а тем самым и о давлении между ними.

Основными трудностями метода, представляющего собой вершину современной техники высоких давлений, является необходимость большого числа электровыводов (три для электрического микрометра, три для «сетки» и один для манганинового манометра, измеряющего давление в камере) и процедура градуировки «сетки».

II. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЁМНОЙ УПРУГОСТИ

Зависимость модуля объёмной упругости от давления и температуры

Пользуясь изложенными в предыдущем разделе экспериментальными методами, можно измерить зависимость объёма вещества от давления.

Если через V_1 и V_2 обозначить объёмы, соответствующие двум близким значениям давления p_1 и p_2 , то модуль объёмной упругости K при промежуточном давлении $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$ будет равен

$$K = \frac{V_1 + V_2}{2} \frac{p_2 - p_1}{V_1 - V_2}. \quad (21)$$

Применяя подобную операцию к каждой паре соседних значений давления, легко найти зависимость модуля объёмной упругости от давления.

Обработка при помощи формулы (21) всех известных в настоящее время экспериментальных данных показывает, что в очень широком интервале давлений, охватывающем по крайней мере

десятки тысяч атмосфер, модуль объёмной упругости линейно возрастает с давлением.

Это правило справедливо для веществ любого химического состава и в любом состоянии: газообразном, жидком, кристаллическом, стеклообразном, полимерном и т. д.

Для примера на рис. 14 приведены некоторые результаты, относящиеся к комнатной температуре и веществам, не претерпеваю-

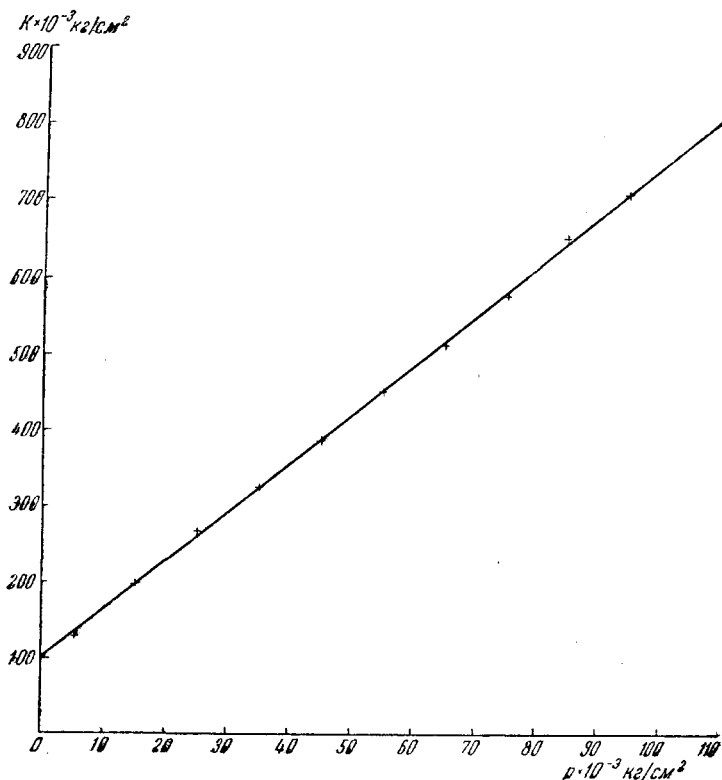


Рис. 14. Зависимость модуля объёмной упругости от давления для азота (I), амилового спирта (II), цинка (III), серы (IV), борного стекла (V), плексигласа (VI).

щим фазовых переходов в указанном интервале давлений. Вещества, у которых имеют место фазовые переходы, а также два аномальных вещества, будут рассмотрены позже.

В качестве аналитического выражения обсуждаемой зависимости мы будем пользоваться формулой

$$K = \kappa (p_* + p), \quad (22)$$

где p_* и χ — константы, характеризующие вещество. В таблице I приведены численные значения p_* и χ для некоторых веществ при комнатной температуре. Как видно из таблицы, χ лежит в сравнительно узких пределах от ~ 2 до ~ 14 , в то время как p_* варьирует от нуля (примерно) до сотен тысяч $\text{кг}/\text{см}^2$.

Таблица I

Численные значения параметра p_* и коэффициента χ у некоторых веществ

Вещество	Интервал давлений ($\text{кг}/\text{см}^2$)	$p_* \cdot 10^{-3}$ ($\text{кг}/\text{см}^2$)	χ
Азот ³	500—5800	—0,6	4,5
Этилацетат ¹⁸	1— 40 000	1,0	7,5
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ¹⁸	1— 40 000	1,2	8,7
Резина (бутил.) ¹⁴	1— 12 000	1,5	14
C_8H_{16} ¹⁸	1— 40 000	2,1	7,0
Амиловый спирт ¹²	1— 50 000	4,1	6,0
Калий ^{15, 16}	1—100 000	5,2	3,8
Плексиглас ¹⁶	1— 40 000	5,9	8,5
Эбонит ¹⁶	1— 40 000	7,3	7,5
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \text{ NCl}$ ¹⁶	1— 40 000	8,6	7,5
HCO_3 ¹⁶	1— 40 000	10	6,7
$\text{COOH} (\text{CH}_2)_2 \text{COOH}$ ¹⁴	1— 25 000	13	7,6
Сера ¹³	1—100 000	15	6,8
Борное стекло ¹⁶	1— 40 000	28	5,0
Калиевые квасцы ¹⁶	1— 40 000	28	6,0
Декстроза ¹⁴	1— 25 000	31	6,4
Кварц (кристал.) ¹⁶	1— 40 000	42	9,4
Хлористый натрий ^{13, 14}	1— 60 000	53	4,7
Натрий ^{15, 16}	1—100 000	55	2,0
Натриевая селитра ¹³	1— 55 000	67	3,6
Цинк ¹⁶	1— 40 000	110	5,7
Ортоклаз ¹⁶	1— 40 000	270	2,1
Железо ¹⁹	1— 30 000	450	3,8

Хотя экспериментальные данные, иллюстрирующие справедливость рассматриваемой формулы, относятся только к области положительных давлений, есть все основания полагать, что формула удовлетворяется и в области отрицательных давлений, отвечающих всестороннему растяжению вещества. Впрочем, как в той, так и в другой области при приближении ($p_* + p$) к нулю должны наблюдаться отклонения от линейного закона, связанные с тем, что модуль объемной упругости не может принимать отрицательных значений.

Интегрирование формулы (22) даёт уравнение, связывающее объём вещества с давлением:

$$V = \left(\frac{p_* + p_0}{p_* + p} \right)^{\frac{1}{\chi}}, \quad (23)$$

где p_0 — начальное давление. Это уравнение, будучи пригодным для любых веществ в чрезвычайно широком интервале давлений, может явиться отправной точкой ряда технических расчётов, затрагивающих поведение вещества при высоких давлениях.

Экспериментальное исследование зависимости модуля объёмной упругости от температуры сопряжено с большими трудностями, так как современная аппаратура высокого давления непригодна для работы при температурах, существенно отличающихся от комнатной.

Поэтому в своём подавляющем большинстве экспериментальные данные охватывают либо очень узкий интервал температур при ши-

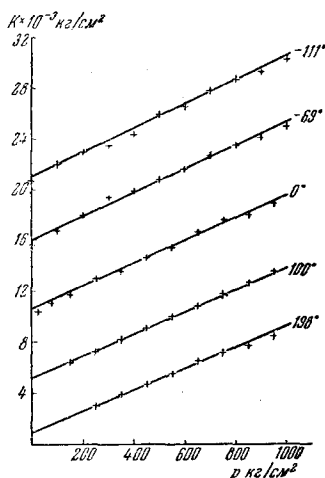


Рис. 15. Зависимость модуля объёмной упругости от давления при разных температурах для этилового спирта.

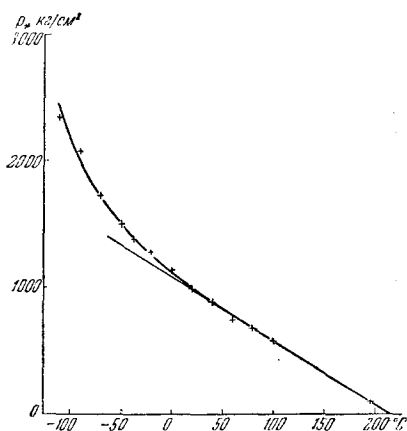


Рис. 16. Зависимость параметра p_* от температуры для этилового спирта.

роком интервале давлений, либо же очень узкий интервал давлений при широком интервале температур.

Только для немногих веществ имеются данные, относящиеся к сравнительно широким интервалам давления и температуры одновременно. К этим веществам относятся:

азот — до 5800 кг/см^2 , от -150 до $+200^\circ \text{C}$ ³;

этиловый спирт — до 1000 кг/см^2 , от -111 до $+198^\circ \text{C}$ ²¹;

резина — до 1000 кг/см^2 , от $+10$ до $+85^\circ \text{C}$ ⁵;

свинец — до $10\,000 \text{ кг/см}^2$, от $+20$ до $+220^\circ \text{C}$ ⁷,

и некоторые другие.

В качестве примера на рис. 15 и 16 приведены соответствующие данные для этилового спирта. Как видно из рис. 15, формула (22) остаётся справедливой в широком интерва-

Таблица II

Фазовые переходы первого рода у некоторых веществ

Вещество	Давление перехода (кг/см ²)	Скачок объёма
А. Кристаллизация ¹³		
<i>p</i> -ксилен	343	0,9751—0,8111
Циклогексан	355	0,9674—0,9258
Бромистый этилен	650	0,9667—0,8700
Бензол	680	0,9366—0,8404
<i>o</i> -ксилен	2 300	0,9017—0,8310
Стирол	3 120	0,8838—0,8353
Хлороформ	5 500	0,8150—0,7476
Хлорбензол	7 500	0,8172—0,7879
<i>n</i> -амиловый эфир	11 140	0,7759—0,7549
Хлористый метилен	12 440	0,7414—0,7013
<i>n</i> -гептан	11 450	0,7218—0,6798
<i>n</i> -октан	5 510	0,8137—0,7525
<i>n</i> -декан	3 050	0,8630—0,7893
<i>n</i> -додекан	1 700	0,9161—0,8131
<i>n</i> -гексадекан	420	0,9700—0,8608
Б. Аллотропические превращения		
Церий ¹⁶	12 430	0,9264—0,8496
Лантан ¹⁶	23 370	0,9245—0,9219
Цезий ¹⁶	23 300	0,6284—0,6224
Цезий ¹⁵	45 000	$V_1 - V_2 = 0,056$
PbSe ¹⁵	45 000	0,917 —0,893
KCl ¹³	20 060	0,915 —0,803
RbCl ¹³	5 000	0,970 —0,830
AgCl ¹³	90 000	0,860 —0,844
KNO ₃ ^{13, 14}	3 650	0,9771—0,8871
NaNO ₃ ¹³	55 000	0,864 —0,853
AgNO ₃ ^{13, 14}	9 500	0,9700—0,9573
KCN ¹⁶	20 340	0,8989—0,8115
Cu ₂ J ₂ ¹⁶	14 400	0,9661—0,9298
NH ₄ CHO ₂ ¹⁶	11 420	0,9253—0,8147
NH ₂ CONH ₂ ¹⁶	5 490	0,9589—0,8947
<i>o</i> -C ₆ H ₄ O ₂ NCI ¹⁶	4 030	0,9516—0,9450

ле температур. При этом κ практически не зависит, а p_* , наоборот, сильно зависит от температуры, уменьшаясь с повышением последней (рис. 16). Эти закономерности наблюдаются у всех изученных веществ, за исключением уже упоминавшихся аномальных.

Изменение объемной упругости при фазовых переходах

В процессе исследования объемной упругости у ряда веществ были обнаружены фазовые превращения. Наиболее многочисленны фазовые переходы первого рода, т. е. переходы, сопровождающиеся скачкообразным изменением объема вещества.

В таблице II приведены цифры, характеризующие переходы первого рода у некоторых веществ при комнатной температуре.

Переходы второго рода, не сопровождающиеся скачком объема, т. е. обнаруживаемые по скачкообразному изменению модуля объемной упругости, значительно менее многочисленны (возможно по причине трудности их обнаружения). Бриджмен отмечает только девять случаев переходов этого рода, а рассмотрение остальных полученных им же экспериментальных данных позволяет добавить к этому списку ещё два вещества: селен и NaClO_3 . Все одиннадцать случаев, относящихся к комнатной температуре, приведены в таблице III.

Таблица III

Фазовые переходы второго рода

Вещество	Давление перехода (кг/см ²)	Вещество	Давление перехода (кг/см ²)
Никель ¹⁹	10 500	Кобальтит ¹⁹	18 500
Палладий ¹⁹	16 500	Топаз ¹⁹	26 000
»	25 500	Слюда ¹⁹	19 500
Магнетит ¹⁹	22 500	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷	20 000
Андрадит ¹⁹	22 500	Селен ¹⁰	30 000
Кобальтит ¹⁹	9 500	NaClO_3 ¹⁶	24 000

Среди веществ, указанных в таблице III, наиболее тщательно изучены два: никель и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 17 приведена зависимость линейного сжатия от давления в случае никеля. Кривая не оставляет сомнений в том, что вблизи давления 10 500 кг/см² имеет место скачкообразное измене-

ние модуля объёмной упругости при отсутствии какого-либо скачка объёма.

Следует отметить прежде всего, что формула (22) справедлива для всех модификаций вещества, образующихся как в результате переходов первого, так и второго рода. Тем самым в точке

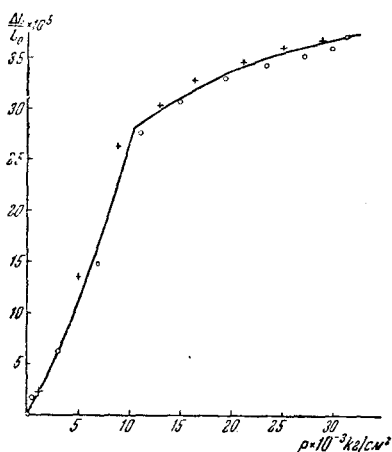


Рис. 17. Зависимость линейного сжатия от давления для никеля.

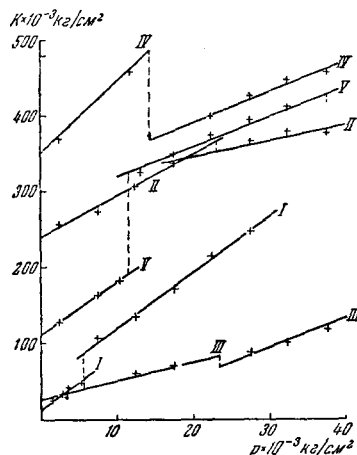


Рис. 18. Изменение объёмной упругости в точке фазового перехода первого рода у хлороформа (I), лантана (II), цезия (III), Cu_2J_2 (IV) и NH_4CHO_2 (V).

перехода должно происходить скачкообразное изменение либо обеих констант p_* и χ , либо же по крайней мере одной из них.

Таким образом, формально точку фазового перехода можно определить как точку, в которой обе константы p_* и χ (или хотя бы одна из них) претерпевают скачкообразное изменение. В качестве иллюстрации на рис. 18 приведены некоторые характерные случаи изменения объёмной упругости в точке перехода первого рода, а на рис. 19 — в точке перехода второго рода.

Определение точки фазового перехода как точки скачкообразного изменения p_* и χ не исключает возможности переходов, при которых ни объём, ни модуль объёмной упругости не испытывают скачка. Как известно, существование фазовых переходов этого рода отрицается теорией Л. Д. Ландау²². Тем не менее внимательное рассмотрение экспериментальных данных Бриджмена даёт возможность предполагать наличие таких переходов (см., например, рис. 20). Конечно, поскольку эти переходы не были обнаружены самим Бриджменом и, следовательно, не подвергались специальному изучению, нельзя быть абсолютно уверенным в том, что они не сопровождаются небольшими скачками объёма или модуля объёмной

упругости, т. е. не являются фазовыми переходами первого или второго рода. В самом деле, если бы, например, при изучении лантана (см. таблицу II и рис. 18, кривая II) не был замечен не-

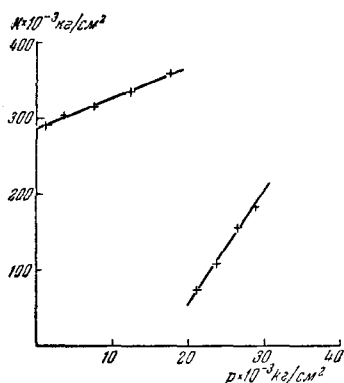


Рис. 19. Изменение объёмной упругости в точке фазового перехода второго рода у $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.¹

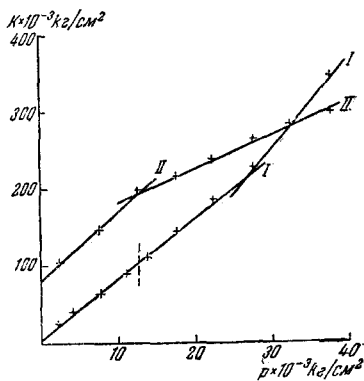


Рис. 20. Переходы, не сопровождающиеся скачкообразным изменением объёма и модуля объёмной упругости у хлористого метилена (I) и AgCN (II).

большой скачок объёма при $23\,400 \text{ кг/см}^2$, то мы пришли бы к заключению, что лантан претерпевает фазовое превращение «третьего рода». Как бы там ни было, наличие у ряда веществ переходов, аналогичных показанным на рис. 20, заслуживает дальнейшего изучения.

Список этих веществ приведён в таблице IV.

Таблица IV

Переходы, не сопровождающиеся скачками объёма и модуля объёмной упругости

Вещество	Давление перехода (кг/см ²)	Скачок коэффициента χ
Ментол ¹⁴	10 000	8,0—2,7
Резина ¹⁴	12 500	11—3,4
AgCN ¹⁶	13 000	8,6—12
$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_8$ ¹⁸	27 000	8,3—4,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ ¹⁸	27 000	7,5—10
Хлористый метилен ¹⁸	27 000	7,9—12
Метиловый спирт ¹²	31 000	6,7—13
Бромистый этилен ¹²	32 000	6,3—10
Свинец ^{13, 14}	52 000	4,6—6,0
Хлористый натрий ^{13, 14}	60 000	4,7—2,7

Объёмная упругость монокристаллов

Для описания объёмной упругости монокристалла недостаточно скалярной величины модуля объёмной упругости, поскольку, как уже указывалось, линейные сжатия по разным кристаллографическим осям различны. В общем случае объёмная упругость кристалла характеризуется тремя линейными сжатиями, в частном случае (для кристаллов гексагональной, тетрагональной и ромбоэдрической систем) — двумя линейными сжатиями, и только у кристаллов

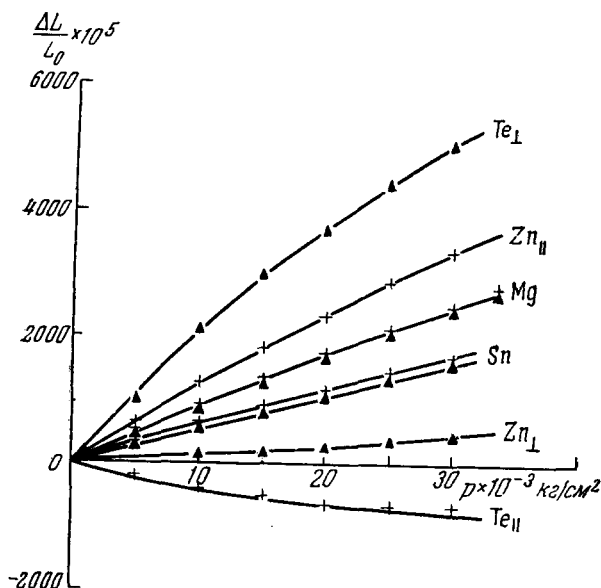


Рис. 21. Зависимость линейного сжатия от давления у монокристаллов цинка, олова, теллура и магния.

кубической системы её можно характеризовать одним линейным сжатием, или, что то же самое, модулем объёмной упругости.

В качестве примера на рис. 21 приведены зависимости линейного сжатия от давления для монокристаллов цинка, олова и теллура, принадлежащих к гексагональной, тетрагональной и ромбоэдрической системам¹⁹. На этих рисунках значком || обозначены кривые, относящиеся к сжатиям вдоль оси симметрии, а значком ⊥ — перпендикулярно к ней. Примечательно, что теллур по направлению тригональной оси не сжимается, а, наоборот, «растягивается» всесторонним давлением.

Наиболее важным результатом исследования объёмной упругости монокристаллов является установление того, что степень анизотро-

пии линейного сжатия оказывается сильнейшим образом зависящей от природы атомов, образующих кристаллическую решётку. В этом можно убедиться, например, сопоставляя кривые рис. 21, относящиеся к цинку и к магнию¹⁷. Магний, так же как и цинк, принадлежит к гексагональной системе. В то же время монокристалл магния ведёт себя при всестороннем давлении как изотропное тело, а монокристалл цинка сжимается по одному направлению примерно в 8 раз больше, чем по другому. Этот факт показывает, что у ряда веществ, в частности у цинка, силы взаимодействия между атомами не центральны.

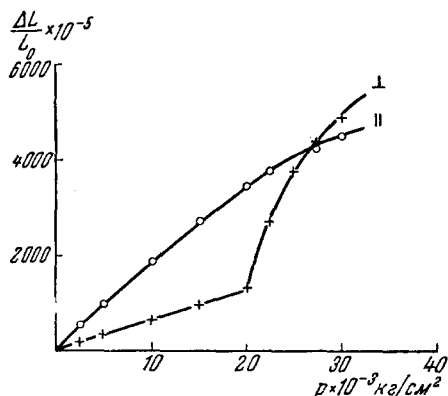


Рис. 22. Зависимость линейного сжатия от давления у монокристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Другой весьма интересной особенностью монокристаллов является анизотропия фазовых переходов.

Эта особенность проявляется, например, при фазовом переходе второго рода в $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. таблицу III и рис. 19).

На рис. 22 приведена зависимость линейного сжатия от давления для монокристалла $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вдоль тетрагональной оси и перпендикулярно к ней. По направлению оси кристалл ведёт себя нормально, в то время как в перпендикулярном направлении он вблизи $20\,000\text{ кг/см}^2$ претерпевает переход второго рода.

Аномалии объёмной упругости

Закономерности, качественно отличающиеся от изложенных выше, наблюдаются у плавленного кварца и других стёкол с большим содержанием SiO_2 ^{16, 15, 23}, у церия¹⁶, а также, повидимому, у хрома².

На рис. 23 представлена зависимость модуля объёмной упругости от давления для кварцевого стекла при комнатной темпера-

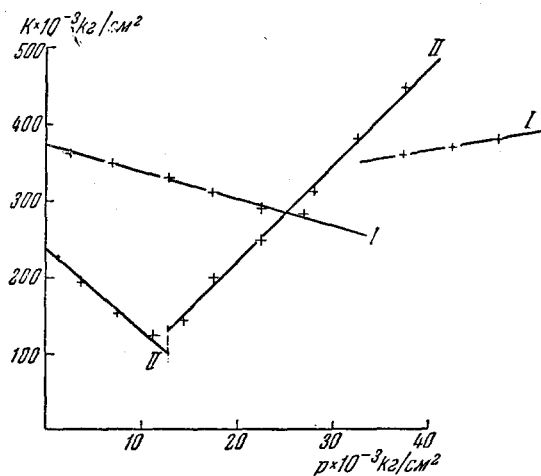


Рис. 23. Зависимость модуля объемной упругости от давления у кварцевого стекла (I) и церия (II).

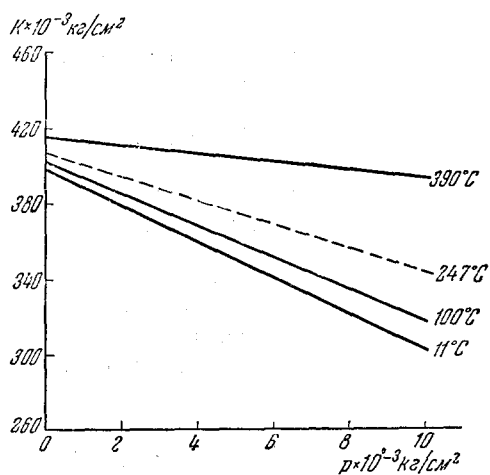


Рис. 24. Зависимость модуля объемной упругости кварцевого стекла от давления при разных температурах.

туре. Вначале на протяжении примерно $30\,000\text{ кг/см}^2$ модуль объёмной упругости линейно уменьшается с давлением, далее стекло претерпевает фазовый переход второго рода, т. е. переход, не сопровождающийся скачком объёма, после чего его поведение становится нормальным. Аналогичная картина наблюдается у церия, с тем лишь различием, что здесь границей аномалии является фазовый переход первого рода (см. таблицу II).

Кварцевое стекло обладает также аномальной зависимостью объёмной упругости от температуры: его модуль объёмной упругости увеличивается с увеличением температуры (рис. 24)⁷.

В случае стекла рассматриваемые аномалии можно было бы приписать термодинамической неравновесности вещества. Такое объяснение, вероятно, неприменимо к церию. В этой связи интересно отметить одну особенность фазового превращения, переводящего церий из аномального в нормальное состояние. При атмосферном давлении церий обладает кубической гранецентрированной кристаллической решёткой.

Как показывает рентгенографическое исследование²⁴, после превращения, сопровождающегося уменьшением объёма на 10%, решётка церия остаётся попрежнему кубической гранецентрированной.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Бриджмен, Физика высоких давлений, М. — Л., 1935.
2. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, 1948.
3. M. Benedict, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2224, 2233 (1937).
4. А. Ляв, Математическая теория упругости, М. — Л., 1935.
5. A. H. Scott, J. Res. Nat. Bur. Stand. **14**, 99 (1935).
6. F. Birch, R. R. Low, Bull. Geol. Soc. Am. **46**, 1219 (1935).
7. F. Birch, R. B. Dow, Bull. Geol. Soc. Am. **47**, 1235 (1936).
8. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **66**, № 5 (1931).
9. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **74**, 21 (1940).
10. P. W. Bridgman, Phys. Rev. **60**, 351 (1941).
11. P. W. Bridgman, J. Appl. Phys. **12**, 461 (1941).
12. P. W. Bridgman, J. Chem. Phys. **9**, 794 (1941).
13. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **75**, 1 (1945).
14. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **76**, 9 (1945).
15. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **75**, 55 (1948).
16. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **76**, 71 (1948).
17. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **76**, 89 (1948).

18. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **77**, 129 (1949).
 19. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **77**, 187 (1949).
 20. P. W. Bridgman, Proc. Roy. Soc. A **203**, 1 (1950).
 21. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, Bd. I, Berlin, 1923.
 22. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1952.
 23. P. W. Bridgman, Am. J. Sci. **273**, 7 (1939).
 24. A. W. Lawson, Ting-Yan-Tang, Phys. Rev. **76**, 301 (1949).
-