

АКАДЕМИЯ НАУК
УКРАИНСКОЙ ССР
ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

РЕСПУБЛИКАНСКИЙ
МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ
СБОРНИК

ОСНОВАН В 1980 г.

Выпуск 1

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1980

14. *McMillan W. L.* Transition temperature of strong-coupled superconductors.— *Phys. Rev.*, 1968, 167, N 2, p. 331—344.
15. *Hundery O., Rybery R.* Band structure and optical properties of gallium.— *J. Phys. F*, 1974, 4, N 11, p. 2084—2095.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР

Поступила в редколлегию
29.08.79

УДК 621.762+539.893

В. Е. АНТОНОВ, И. Т. БЕЛАШ

**СПОСОБ КАЛИБРОВКИ
КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИХ
КАМЕР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Наиболее распространенным способом калибровки является определение величин усилия пресса F , при которых происходят фазовые переходы I рода, сопровождающиеся четкими аномалиями электросопротивления или других физических свойств в таких веществах, как Tl , Va , Bi (давления P соответствующих переходов в этих веществах определялись неоднократно и считаются реперными [1, 2]). В промежутках между реперными точками калибровочная зависимость $P(F)$ интерполируется монотонной и гладкой кривой. Ввиду ограниченности выбора реперов такой способ не всегда обеспечивает необходимую точность калибровки камер, особенно при измерениях в процессе понижения давления, когда зависимость $P(F)$ заведомо нелинейна. Другой недостаток калибровки по фазовым переходам I рода в реперных веществах связан с тем, что гистерезис этих переходов сильно зависит от степени пластической деформации образцов и величины сдвиговых напряжений [3]. Одно и другое трудно контролировать, что приводит к дополнительной погрешности в определении давления.

Лучших результатов можно достичь, измеряя зависимость от усилия прессы какого-либо параметра помещенного в камеру эталонного образца, если этот параметр является известной непрерывной функцией давления и не зависит от предыстории создания давления (в частности, от того, достигнуто ли данное давление в процессе его повышения или понижения). Примером может служить калибровка квазигидростатических камер высокого давления по барической зависимости параметра кристаллической решетки $NaCl$ [3]. Однако этот метод требует не только создания нестандартной установки, но и использования камеры специальной конструкции.

Представляется перспективным использовать для калибровки барические зависимости температур переходов II рода $T_0(P)$ в эталонных образцах. Ввиду отсутствия гистерезиса температура таких переходов является однозначной и непрерывной функцией гидростатического давления. Необходимым условием сохранения однозначности зависимости $T_0(P)$ и в квазигидростатике является слабая чувствительность T_0 к пластической деформации образца. Кроме того, для использования перехода в качестве калибровочного необходимо, чтобы он сопровождался четкой аномалией измеряемого физического параметра. Температура T_0 имела удобные для измерений значения во всем рабочем интервале давлений, но в то же время достаточно сильно зависела от P , чтобы при заданной точности измерения температуры обеспечивать нужную точность определения давления (обычно $t \sim 5 \div 10^\circ$, $p \sim 3 \div 5$ кбар, что приводит к $|dT_0/dP| > t/p \sim 1 \div 3^\circ C \cdot \text{кбар}^{-1}$).

Данная работа посвящена описанию способа калибровки квазигидростатических камер по барической зависимости точек Кюри $T_c(P)$ инварных сплавов $Fe-Pt$.

Построение калибровочных зависимостей. Использовался неупорядоченный ГЦК сплав железо — платина с молярным содержанием 32% Pt . Точка

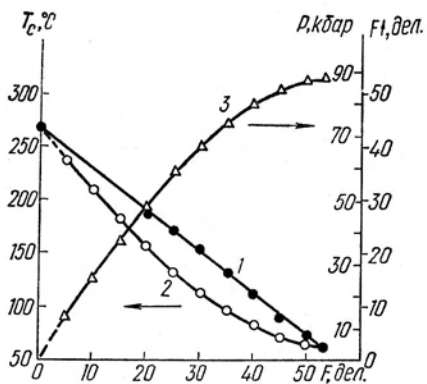


Рис. 1. Результаты измерений на камере типа «наковальня с лункой»:

1 — зависимость T_c сплава $Fe_{88}Pt_{32}$ от усилия процесса $F \uparrow$ (при повышении давления); 2 — от $F \downarrow$ (при понижении давления); 3 — зависимость $F \uparrow$ ($F \downarrow$).

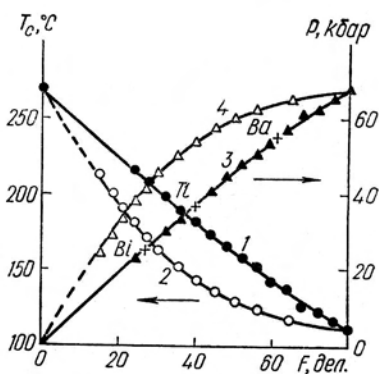


Рис. 2. Результаты измерений на камере типа «Тороид»:

1 — зависимость T_c сплава $Fe_{88}Pt_{32}$ от $F \uparrow$; 2 — от $F \downarrow$; 3, 4 — калибровочные зависимости P ($F \uparrow$) и P ($F \downarrow$) — давления переходов $Bi I \rightarrow II$, $Tl I \rightarrow III$, $Ba I \rightarrow II$ как функция $F \uparrow$.

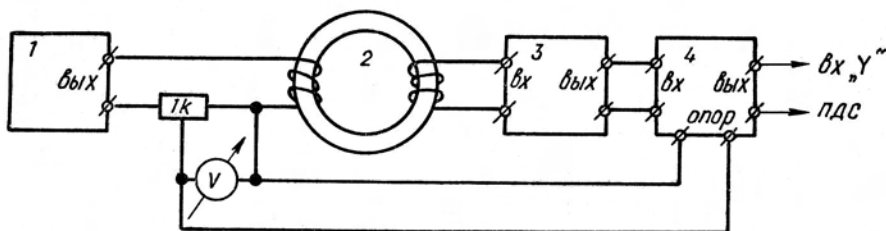


Рис. 3. Схема установки для определения точек Кюри методом дифференциального трансформатора [10]:

1 — звуковой генератор ГЗ-33; 2 — образец; 3 — измерительный усилитель У2-6; 4 — преобразователь напряжения ВЗ-9.

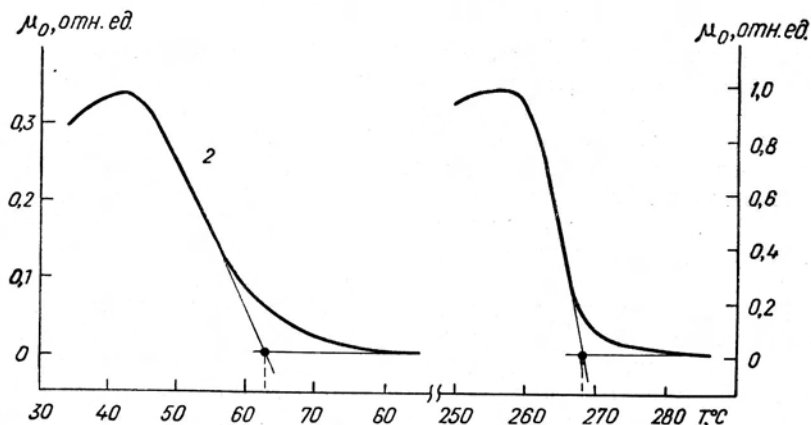


Рис. 4. Изобары начальной магнитной проницаемости $\mu_0(T)$ сплава $Fe_{88}Pt_{32}$ при различных давлениях:

1 — 1 бар; 2 — 88 бар.

Кюри (температура перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное сплава является фазовым превращением II рода. В пределах ошибки измерения ($\pm 3^\circ \text{C}$) значение T_c этого сплава при атмосферном давлении не изменялось ни после обдавливания в изучаемых камерах до максимальных давлений, ни после одноосной пластической деформации на 50%, что позволяет считать T_c однозначной функцией давления в камере.

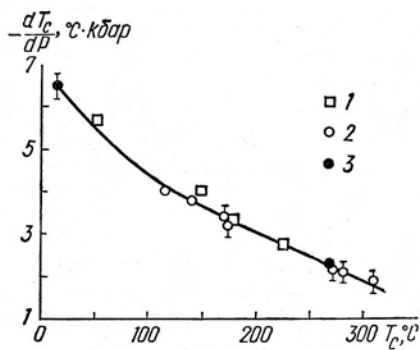


Рис. 5. Зависимость $dT_c/dP = f(T_c)$ для неупорядоченных ГЦК сплавов Fe—Pt:

1 — данные работы [4]; 2 — [5]; 3 — [6]

для этой камеры при $P \leq 90$ кбар также близки к линейной. Во многих экспериментах получено $dT_c/dP = -2,33 \pm 0,05^\circ \text{C} \cdot \text{кбар}^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными [4—6].

Следует отметить, что при нашем способе калибровки измерения ведутся не в изотермических условиях, что может приводить к дополнительной погрешности. Согласно работам [2, 7, 8], при постоянном F изменение температуры на 100°C вызывает в большинстве квазигидростатических камер изменение давления на $\delta P \sim 1$ кбар. В случае сплава $\text{Fe}_{68}\text{Pt}_{32}$, как видно из рис. 1, при $P_{\text{макс}} \sim 90$ кбар $|\Delta T_c| \sim 200^\circ$. При $F = \text{const}$ такое изменение температуры привело бы к $\delta P_{\text{макс}} \sim 2$ кбар, что меньше погрешности эксперимента. Однако и эта оценка $\delta P_{\text{макс}}$ сильно завышена. Действительно, величина δP обусловлена перераспределением напряжений внутри ячейки высокого давления из-за неоднородного нагрева. Поскольку $\delta P_{\text{макс}}/P_{\text{макс}} \approx 3 \cdot 10^{-2} \ll 1$, то перераспределение напряжений будет практически полностью ликвидировано при деформации передающей давление среды вследствие изменения F . Итак, в случае сплава $\text{Fe}_{68}\text{Pt}_{32}$ температурными поправками к давлению в камере можно пренебречь.

Зависимость $T_c(F \downarrow)$, снятая в процессе понижения давления (см. рис. 1), как и следовало ожидать, является нелинейной и значительно отличается от $T_c(F \uparrow)$. Выше отмечалось, что значение T_c однозначно соответствует давлению в камере. Аппроксимировав зависимость $T_c(F \uparrow)$ прямой линией, можно поставить в соответствие величинам $F \downarrow$ величины $F \uparrow$, при которых T_c и, следовательно, давление в камере имеют одинаковые значения. Полученная зависимость $F \uparrow(F \downarrow)$ также приведена на рис. 1. Зная зависимость $P(F \downarrow)$, можно получить и $P(F \uparrow)$, в данном случае просто изменив соответствующим образом масштаб на оси ординат.

Многочисленные эксперименты показали, что зависимость $F \uparrow(F \downarrow)$ обладает хорошей повторимостью: разброс не выходит за пределы одного деления $F \uparrow$. Таким образом, если, например, давление какого-либо фазового превращения в данной камере можно определить с точностью 3—5 кбар, то его гистерезис — с точностью не хуже 1,5 кбар. В частности, определенный в четырех независимых экспериментах гистерезис превращения $\text{Vi III} \rightleftharpoons \text{V}$ составил $2,8 \pm \pm 0,8$ кбар, что согласуется с приведенным в работе [3] значением $\sim 3,8$ кбар.

Калибровка по барической зависимости точек Кюри позволяет также более корректно и полно использовать возможности квазигидростатических камер с нелинейной зависимостью $P(F \uparrow)$. На рис. 2 крестиками показаны значения давлений переходов $\text{Vi I} \rightarrow \text{II}$ (25,5 кбар), $\text{Tl I} \rightarrow \text{III}$ (36,7 кбар) и $\text{Va I} \rightarrow \text{II}$ (55,3 кбар) [1, 2] в зависимости от усилия пресса $F \uparrow$ для камеры типа «Торид». Видно, что калибровка $P(F \uparrow)$ нелинейна уже при $F < 60$ дел. и, следовательно, будет заведомо нелинейной при $F > 60$ дел. В то же время максимально допустимое усилие $F = 80$ дел. оказывается недостаточным для достижения в

На рис. 1 приведены зависимости $T_c(F)$ образца, помещенного в камеру типа «наковальня с лункой» с нитридом бора в качестве передающей давление среды, при повышении и понижении давления (усилие гидравлического пресса выражено в давлениях масляного манометра). Предварительная калибровка камеры по превращениям $\text{Tl I} \rightarrow \text{III}$ (36,7 кбар), $\text{Vi I} \rightarrow \text{II}$ (25,5 кбар) и $\text{Vi III} \rightarrow \text{V}$ (76,7 кбар) при комнатной температуре [2] показало, что в пределах ошибки измерения (± 3 кбар при $P \leq 70$ кбар и ± 15 кбар при $P > 70$ кбар) зависимость $P(F \uparrow)$ в процессе нагружения линейна. Для $F = 53$ дел. линейная экстраполяция дает $P = 88$ кбар. Из рис. 1 видно, что зависимости $T_c(F \uparrow)$ и $T_c(P)$

камере следующего реперного давления перехода $Vi\ III \rightarrow V$ (76,7 кбар). Как видно из рис. 2, калибровка этой камеры по линейной зависимости $T_c(P)$ сплава $Fe_{68}Pt_{32}$ позволяет использовать ее для измерений не только при $61 < F\uparrow < 80$ дел., но и при $0 < F\downarrow < 80$ дел.

Измерение точек Кюри. Аномалии большинства физических свойств, сопровождающие фазовые переходы II рода, выражены слабее, чем в случае переходов I рода. Например, на температурной зависимости электросопротивления сплавов $Fe - Pt$ в точке Кюри наблюдается не скачок, а лишь изменение наклона. Однако аномалии магнитных свойств при этом переходе можно достаточно точно и просто зафиксировать, что и обусловило выбор точек Кюри для калибровки камер.

Точки Кюри определялись по положению аномалии на температурной зависимости начальной магнитной проницаемости μ_0 методом дифференциального трансформатора [9, 10].

Схема установки приведена на рис. 3. Сигнал постоянной амплитуды частотой 1320 Гц подавался со звукового генератора на первичную обмотку трансформатора, сердечником которого являлось колечко из сплава $Fe_{68}Pt_{32}$ толщиной 0,18 мм и внешним диаметром 4 мм, создавая переменное магнитное поле с амплитудой $H \sim 1\mathcal{E}$. Первичная и вторичная обмотки трансформатора содержали 3—4 витка провода диаметром 0,2 мм с эмалевым покрытием, изолированного от сердечника слоем фторопластовой пленки. Сигнал со вторичной обмотки подавался на измерительный усилитель и затем (для увеличения помехоустойчивости схемы) на синхронный детектор. Опорный сигнал амплитудой $\sim 1-2$ В снимался с потенциометра, включенного последовательно с первичной обмоткой трансформатора для ограничения тока в цепи генератора. С детектора сигнал поступал на вход «Y» двухкоординатного самописца. На вход того же самописца подключали термopару хромель — алюминель, измерительный спай которой находился в тепловом контакте с образцом. Запись сигнала, пропорционального μ_0 образца, производили в режиме непрерывного нагрева и охлаждения со скоростью $\sim 10^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$.

Типичные изобары $\mu_0(T)$ для сплава $Fe_{68}Pt_{32}$ и способ определения T_c показаны на рис. 4. Видно, что при повышении давления от атмосферного до 88 кбар амплитуда аномалии вблизи T_c уменьшается примерно в 3 раза, а сама аномалия растягивается на больший интервал температур. При понижении давления амплитуда и форма аномалии восстанавливаются (пластическая деформация приводит к необратимому уменьшению амплитуды аномалии). При атмосферном давлении случайный разброс величин T_c , определенных таким методом, не превышал $\pm 3^\circ C$, при высоком давлении — $\pm 5-10^\circ C$ в зависимости от конструкции ячейки.

Для уменьшения расхода сплава $Fe_{68}Pt_{32}$ сердечник трансформатора можно изготавливать и в виде полоски, но при этом значительно уменьшается относительное изменение величины связи между обмотками при переходе образца из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Изготовление образцов. Основной причиной использования для целей калибровки именно сплавов железо — платина явилась слабая чувствительность их точек Кюри к пластической деформации, которая практически неизбежна в квазигидростатических камерах высокого давления. Для сравнения укажем, что, например, у сплавов $Ni-Mn$ или инваров $Ni-Fe$ пластическая деформация может вызвать изменение T_c на десятки градусов.

Величины T_c и dT_c/dP неупорядоченных ГЦК сплавов $Fe-Pt$ сильно зависят от состава (рис. 5, 6). Из рис. 4 видно, что для определения точки Кюри

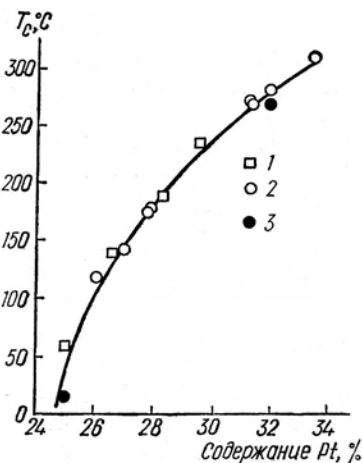


Рис. 6. Зависимость точек Кюри неупорядоченных ГЦК сплавов железо — платина от молярного содержания платины. Обозначения те же, что и на рис. 5.

сплава $\text{Fe}_{68}\text{Pt}_{32}$ необходимо измерение зависимости $\mu_0(T)$ начиная от температуры на $20\text{--}30^\circ$ ниже T_c . Кривые $\mu_0(T)$ других сплавов Fe—Pt выглядят аналогично. Поскольку с камерой высокого давления, как правило, трудно работать при температурах, ниже комнатной, необходимо так выбрать состав сплава, чтобы при максимальном давлении $T_c(P_{\text{макс}}) > 50^\circ\text{C}$. В то же время желательно работать с образцами, имеющими минимально возможные T_c , так как, чем меньше температура, тем меньше ее градиенты по ячейке высокого давления и тем выше точность определения T_c . Для калибровки камер, создающих давления до 100 кбар, оптимальным, по-видимому, является использованный в данной работе сплав $\text{Fe}_{68}\text{Pt}_{32}$.

Составы сплавов для работы в других диапазонах давлений можно подобрать, пользуясь приведенными на рис. 5 и 6 зависимостями (как видно из рис. 5, при $T_c > 150^\circ\text{C}$ зависимость $dT_c/dP = f(T_c)$ можно аппроксимировать прямой линией $dT_c/dP = -5,32 + 0,0113 T_c$).

Следует отметить, что полученные в разных работах зависимости точек Кюри сплавов Fe—Pt от состава неожиданно сильно различаются между собой [11]. Приведенные на рис. 5 и 6 хорошо согласующиеся данные работ [4—6] получены на образцах, выплавленных из электролитической платины и карбонального железа в индукционной печи во взвешенном состоянии в атмосфере аргона. Полученные слитки были подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 1100°C в течение $10\text{--}100$ ч с последующей закалкой в воде для получения неупорядоченной структуры [11].

1. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении.—М.: Наука, 1979.—191 с.
2. Cannon J. F. Behavior of the elements at high pressures.—J. Phys. and Chem. Ref. Data, 1974, 3, N 3, p. 781—824.
3. Jeffery R. N., Barnett J. D., Vanfleet H. B., Hall H. T. Pressure calibration to 100 kbar based on the compression of NaCl.—J. Appl. Phys., 1966, 37, N 8, p. 3172—3180.
4. Wayne R. C., Bartel L. C. Pressure dependence of the Curie temperatures of the f. c. c. alloys of Fe with Ni, Pd and Pt.—Physics Lett. A, 1968, 28, N 3, p. 196—197.
5. Антонов В. Е., Дубовка Г. Т. Влияние давления на магнитные свойства сплавов Fe—Pt в инварном диапазоне.—ФММ, 1975, 40, № 3, с. 645—647.
6. Белаи И. Т., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г. Растворимость водорода в железе, платине и их сплавах при давлениях до 67 кбар.—ФММ, 1979, 47, № 2, с. 357—361.
7. Decker D. L., Jorgensen J. D., Young R. W. Press calibration at elevated temperatures.—High Temp.—High Pressur., 1975, 7, p. 331—340.
8. Антонова Т. Е., Ивахненко С. А., Белаи И. Т. Фазовые превращения в таллии при высоком давлении.—ФММ, 1979, 48, № 6.
9. Patrick L. The change of ferromagnetic Curie points with hydrostatic pressure.—Phys. Rev., 1954, 93, N 3, p. 384—393.
10. Дубовка Г. Т., Понятовский Е. Г. О смещении точек Кюри в сплавах Fe—Ni под действием давления.—ФММ, 1972, 33, № 3, с. 640—642.
11. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.—М.: Металлургиздат., 1962.—Т. 2. 743 с.