

在三万大气压内测量固态物质 $P-V$ 关系的装置*

陈祖德 王积方 鲍忠兴
(中国科学院)

提 要

本文详细地描述了在 30000kg/cm^2 内测定物质 $P-V$ 关系的装置及测量方法。采用了活塞式容器和机械压缩的方法进行测量。以 KBr , KCl 和铋在 20°C 时的压力相变点来标定容器内的压力,校正结果表明,容器内的压力和外力成很好的直线关系。容器和活塞等形变的校正以光谱纯铁作为标准样品,在本容器内进行压缩试验,把测定结果和 Bridgman 的测定结果相比,找出差值作为样品在受压过程中,由于容器形变而引起的体积修正值。

工作中,测量了一些材料在常温下的 $P-V$ 关系。

一、引 言

测量固体在高压下的 $P-V$ 关系,是研究固体的热力学性质与高压下结构转变等问题的一项很重要的实验技术。

在目前常用的测量 $P-V$ 关系的方法中,当工作压力在几万大气压以内时,采用直接压缩的机械方法较为简便。

在直接测量技术中,活塞材料的耐压强度限制了压力的范围,而容器的变形则是影响测量准确度的主要因素。Васильев^[1] 等曾经用简单活塞的结构达到 $22,000\text{kg/cm}^2$ 。Bridgman^[2] 采用高耐压强度的硬质合金作活塞,可以得到 $45,000\text{kg/cm}^2$ 的压力。

Bridgman 对铁进行了反复测量,其结果可作为测量其他样品时校正容器变形的标准样品。他所提出的多层支持的原理表明,即使使用强度较低的材料,也能获得超过其强度极限的耐压能力。

本文描述了具有多层支持的活塞式的 $P-V$ 关系测定设备、容器等变形的校正方法,以及用它测量的一些材料,在常温下的 $P-V$ 关系的结果。

二、实验装置及测量方法

所用的测量装置的外貌及结构见图 1 及图 2。

为了加强活塞的耐压本领及使用方便,将硬质合金磨成瓶状(见图 2),压装在钢座中,使活塞受到钢座的箍力保护,提高活塞的抗压强度。同时由于活塞和钢座压紧成一体,避免了活塞和钢座接触面不平行,而使活塞局部受压,应力集中以至破裂的危险。在

* 1965 年 1 月 3 日收到。

装卸样品时,可把上活塞提起,从侧面取出容器,进行装卸。

高压容器的主要部分,是图 2 中套有两层钢箍的硬质合金管子 20 及活塞 5 与 19。下

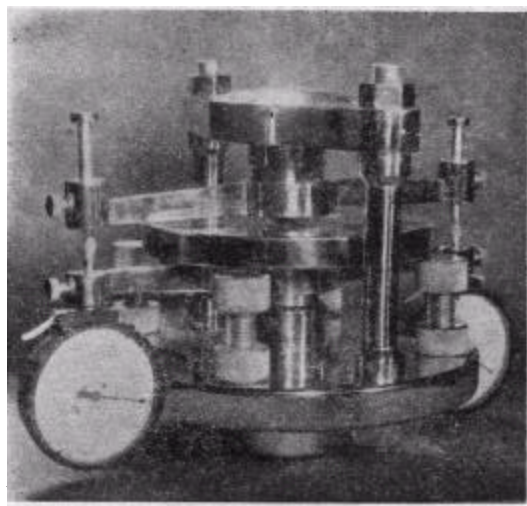


图 1 测量装置的外貌

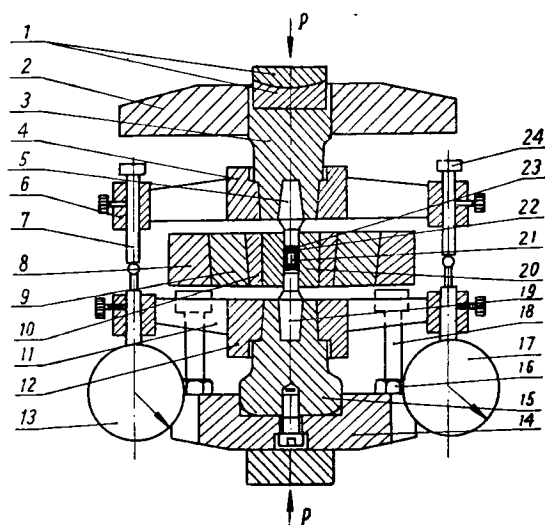


图 2 测量装置的结构

活塞两侧的悬臂装有千分表,用来测量活塞的相对位移。被研究的样品 21 外面包上厚度为 0.1mm 的钢包层 22。外力通过钢座 3, 15 及活塞,从上下两个方向使位于高压容器中的样品受到压缩。为了避免处于高压状态的钢包层从活塞和硬质合金管内壁的间隙中挤流,在活塞顶端安放密封圈 23。

1—球面滑块; 2—上导板; 3—上钢座; 4—上支架; 5—上活塞; 6—导管; 7—顶杆; 8—外层保护箍; 9—中层保护箍; 10—斜锥钢销; 11—悬臂; 12—下支架; 13—千分表; 14—底盘; 15—下钢座; 16—螺母; 17—千分表; 18—定位螺杆; 19—下活塞; 20—硬质合金管子; 21—样品; 22—钢包层; 23—密封圈; 24—顶杆

在上钢座上,安放有球面滑块 1,其目的是为了消除压机上下压板的不平行现象,以保证外力 P 能沿轴线作用于样品上,这就避免了外力 P 因离开轴线而产生一弯曲力矩,使脆性活塞因受弯曲作用而断裂。两活塞的材料采用硬质合金 G_6 ,其一端应有 2° 圆锥角,并压紧在 $3X15$ 钢座上。

管子材料采用硬质合金 G_{15} 。通过斜锥钢销 10 把管子压入保护箍中,使管子先存在一压缩应力,从而提高其负荷能力。中层及外层保护箍材料都是高强度合金钢 45XHMΦA,经过 860°C 淬火及 460°C 回火,热处理后硬度为 $R_c44 \sim 47$ 。

上导板 2 的作用在于保证上压杆能沿轴线移动。上导板前后有两柱子把上导板固定于底座上。底座的前后两侧共有四个定位螺杆 18 及螺母 16。它们位在容器外保护箍下面,对称地从四个方向支撑着容器,使容器在工作时经常保持水平位置。在正常状态下,定位螺杆和容器距离保持有 0.5mm 的间隙,而不妨碍容器上下方向的正常移动。在容器工作时,若容器相对水平位置向一面倾斜时,这时保护箍即和其中一定位螺杆相接触,定位螺杆就会阻止容器继续倾斜。

实验测量的数值是活塞的位移及压机施于活塞的外力。位移的测量是由左右两千分表读数增值的平均值算出。这里对称地安装两个千分表,其目的在于消除由于活塞有微

小的偏侧而带来的误差。千分表是苏联 ЛИЗ 厂出品的, 最小刻度为 0.001mm。

实验工作是在十吨材料试验机上进行的。其负荷读数误差值小于 0.5%, 最小刻度为 50kg。

样品置于纯度为 99.99% 的钢包层中。由于钢的抗切强度比较小, 它能起传压作用, 可减小摩擦, 使样品处于近似静水压状态下, 用钢作固体传压介质是比较理想的。而且由于钢本身的压缩率经过精确测定, 其作为传压介质而引入的压缩量亦较易修正。包层的厚度约为 0.1mm。其重量预先经过精密测量, 严格控制在 0.1300 ± 0.0003 克内, 以便在数据处理时扣除其压缩量。

硬质合金管子内径为 $\phi 5.16\text{mm}$, 外径为 $\phi 24\text{mm}$, 高为 15mm, 通过外壁有 $1^\circ 30'$ 斜锥的钢销压入钢箍中, 其压入量为 $\Delta h = 5\text{mm}$ 。

活塞的凸出部分的长度为 5mm。活塞的受压面为球面形, 以改善活塞受力状态, 从而加强活塞强度。

活塞和容器管子间精密配合, 活塞直径 $\phi 5.15\text{mm}$, 比管子内径仅小 0.01mm。密封圈的外径比管子内径大 0.03~0.04mm, 其目的在于保证初压时起密封作用。

样品车成圆柱状, 直径为 $\phi 4.95\text{mm}$, 高度是 4.65mm。样品安装入容器内, 经三次预压, 以压紧样品内部的空隙, 预压压力比测定压力大 10%。

三、压力和形变的校正

为了正确测定压力及样品体积的变化值, 进行了下列校正工作:

1. 摩擦力影响的测定及样品真正压力的校正 在压缩样品时, 在负荷及卸荷的过程中, 活塞位移与压机外力的关系曲线, 由于摩擦力的存在而并不重合, 而构成了一迟滞迴线(见图 3)。在同一体积下, 负荷及卸荷的外力差值, 等于在该时刻压力下摩擦力的两倍^[3], 即

$$f = \frac{F_1 - F_2}{2} = \text{摩擦力},$$

F_1, F_2 为负荷及卸荷过程中对应于同一体积的外力。

这摩擦力包括活塞和管子间的摩擦, 钢包层和管子间的摩擦, 以及样品本身的内摩擦等。在高压容器内, 压力达 $30,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 时, 这些摩擦力的总和约占 8%。为了消除这些摩擦力的影响, 我们可以用在同一体积下, 负荷及卸荷所需外力的平均值, 作为压缩样品的真正外力 T (见图 3), 即

$$T = \frac{F_1 + F_2}{2}.$$

压力是由已知的溴化钾、氯化钾和铋的压力相变点(伴随体积跳跃)来进行标定的。它们在室温 20°C 时的压力相变点列于表 1 中。

校正结果(见图 4)表明: 压力和外力成直线关系。

2. 活塞轴向变形和高压容器内壁径向变形影响的修正 在压缩样品时, 固定在悬臂

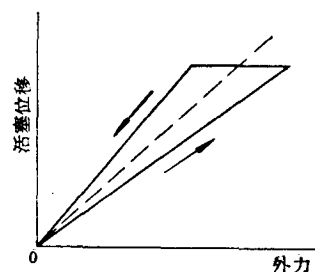


图 3 从负荷及卸荷的迟滞曲线, 求出外力-活塞位移的真实曲线

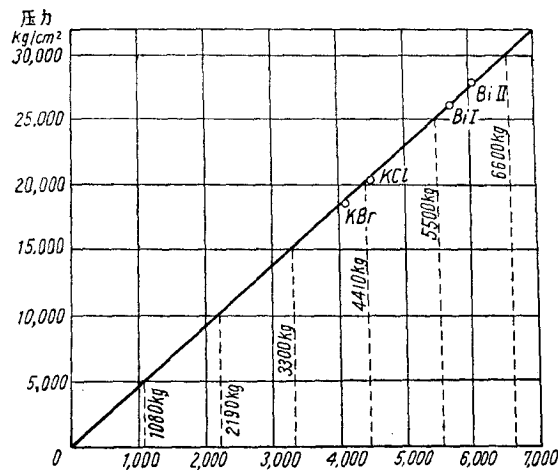


图 4

上的千分表所指示的位移值,包括三个组成部分:

- (1) 受压物体的压缩量;

表 1

校压材料	相变压力 kg/cm ²	和相变点对应的外力 kg
溴化钾	18,430 ^[4]	4100
氯化钾	20,060 ^[4]	4510
铋 $\alpha \rightleftharpoons \beta$	25,900 ^[5]	5725
铋 $\beta \rightleftharpoons \gamma$	27,760 ^[5]	6050

- (2) 活塞、钢座等受压零件的轴向变形值;
 (3) 硬质合金管内壁的径向变形而引起的活塞位移值。

为了正确估计(2),(3)两项所引起的误差,进行了必要的修正,我们以光谱纯铁作为标准样品,在容器内进行压缩试验,把测定结果和 Bridgman^[2]的测定结果相比较,找出差值,作为样品在受压过程中,由于活塞及容器形变而引起的体积压缩修正值。

3. 钢包层和密封圈体积压缩值影响的消除 样品外面的钢包层和密封圈都与样品一起同受压缩,因此测量出来的体积压缩值,也包含有钢包层和钢密封圈的压缩值。钢密封圈和钢包层的密度及重量预先经过精密的测定,求出其原始体积。采用 Bridgman 测定的铁^[2]、钢^[6]的压缩率数据,算出它们在不同压力下的压缩量,再从总的压缩量中把它扣除掉。

四、某些材料 $P-V$ 关系的测量结果

曾经利用该装置测量了 Bi, KCl, KBr, 叶蜡石, 聚苯乙烯, 石蜡, 有机玻璃和铝等在三万大气压内的 $P-\Delta V/V_0$ 关系(如图 5—8)。

在图 5 中,列出了铋在本工作中和 Bridgman 工作中的测量数据。从图中曲线可以看出,测量结果是很接近的。在本工作中,发现铋在 25,000—30,000kg/cm² 内有两次体积

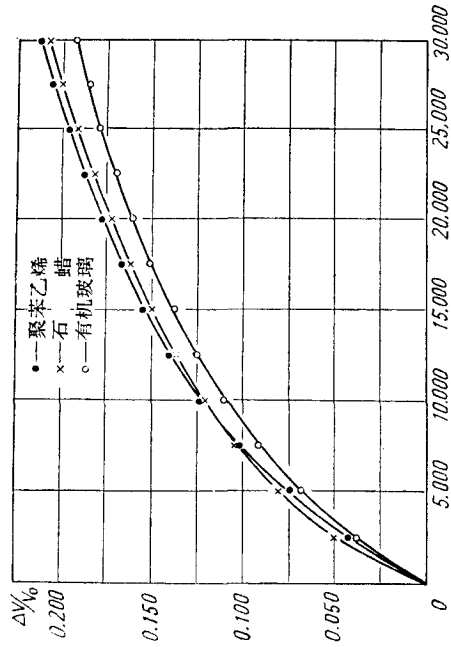


图 7

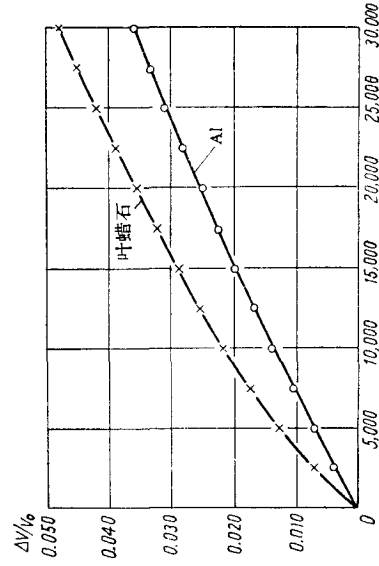


图 8

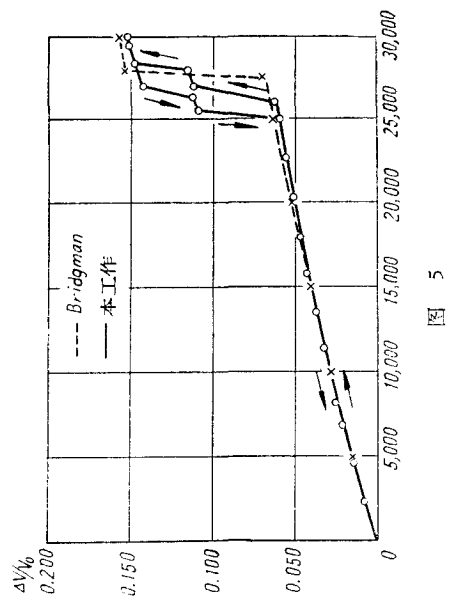


图 5

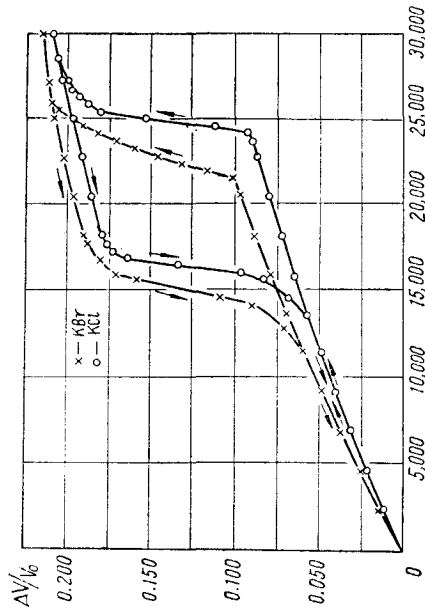


图 6

跳跃,在 Bridgman 的数据中,在以上压力范围内只有一次体积跳跃,但从 $\Delta V/V_0$ 的数值来看,在 Bridgman 工作中,铋的跳跃很可能是两次相变总和的结果。

容器经受了 350 次压力从 $0 \sim 33,000 \text{ kg/cm}^2$ 的实验,仍未破坏。

工作中曾得到何寿安先生的很多宝贵指导,在实验测量中,得到了张振松和韩忠同志的协助,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Васильев, М. Я., Балашов, Д. Б. и Макроусов, Л. Н., *ЖФХ*, **34** (1960), 2454.
- [2] Bridgman, P. W., *Proc. Amer. Acad.*, **77** (1949), 187.
- [3] Лихтер, А. И., Рябинин, Ю. Н. и Верещагин, Л. Ф., *ЖЭТФ*, **33** (1957), 610.
- [4] Bridgman, P. W., *Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences*, **77** (1949), 187.
- [5] Бутузов, В. П., и Понятовский, Е. Г., *Кристаллография*, **1** (1956), 572.
- [6] Beecroft, R. I. and Sewnson, C. A., *J. Phys. Chem. Solids*, **18** (1961), 329.

APPARATUS FOR DETERMINATION OF THE *P-V* RELATION OF SOLIDS UNDER HYDROSTATIC PRESSURE UP TO 30,000 ATM.

CHENG ZHU-TE, WANG CHI-FANG, BAO ZHUNG-SING
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

A device and method for measuring the *P-V* relation of certain substances under hydrostatic pressure up to $30,000 \text{ kg/cm}^2$ are described in detail.

The pressure in the vessel was calibrated by the pressure transition phenomena of KBr, KCl and Bi at 20°C . The result shows that the pressure in the vessel varies linearly with the applied force. Corrections were made for the deformation of the piston and the vessel by comparing the apparent volume contraction of a S. P. iron specimen measured in this vessel, with those reported by P. W. Bridgman. Some *P-V* relation of paraffin, pyrophyllite, polystyrene, plexy-glass, Al, KBr, KCl, and Bi is also given.