

几种物质在 45kb 内 P - V 关系的测量*

陈 祖 德 鲍 忠 兴

(中国科学院物理研究所)

为了进一步提高测量固体 P - V 关系的压力和保证测量装置工作的可靠性,我们在文献[1]的基础上,经过进一步改进,建立了 45kb 内测量固体 P - V 关系的装置. 它的最高工作压力可达 50kb. 它的特点是,第一、只采用单层保护(轴向加厚)而获得国际上同类型高压装置所具有的最高工作压力. 第二、高压容器内高压的产生是通过从试样上下两端同时施加压力的方法,因此分布在样品上的压力梯度比较小. 第三、采用了简便的圆筒导向装置,保证了容器工作的可靠性. 第四、采用了精密的杠杆机构,能精确地测量出微小的体积变化.

我们在该装置上测量了一些材料在常温下的 P - V 关系,并将其中的一些结果与 Bridgman 的测量数据进行了比较.

一、实 验 装 置

测量装置的外形和结构见图 1 和图 2.

(1) 高压产生系统

样品 21 放于高压容器 18 内孔中部,外力通过上压座 14 和下压座 3 分别施于上活塞 15 和下活塞 25 上,由于上下活塞从两端压缩样品而产生高压. 上活塞和下活塞均为耐压强度很高的碳化钨 G6,活塞前端为带有一倒角 $1 \times 45^\circ$ 的圆柱,其表面光洁度均要求达到 $\nabla 7$ 以上. 活塞的后端为一圆锥体,锥角为 $1^\circ 30'$,借锥角压紧于保护箍 11,26 中,以加强活塞的抗压能力. 由活塞的前端过渡到活塞的后端是圆弧形的锥体,这样形式的活塞不易折断. 保护箍 11,26 为没经热处理的合金钢 45NiCrMoVA,上压座 14 和下压座 3 的材料为轴承钢 GCr15,经淬火及中温退火.

高压容器 18 由两层组成,内层为碳化钨 G15 作材料的高压管,内孔径精密地研磨,要求没有锥度,内壁光洁度在 $\nabla 9$ 以上,装配后内孔径为 $\phi 4.30\text{mm}$,上下活塞的前端比此内孔

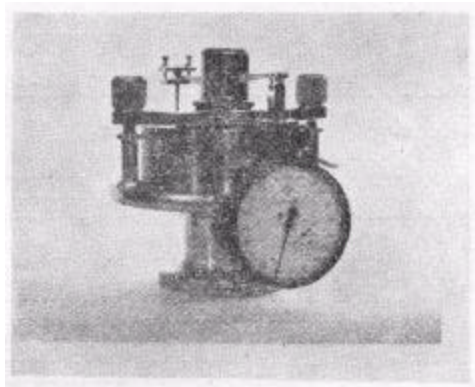


图 1 高压装置外形

* 1977 年 5 月 6 日收到; 1978 年 4 月 28 日收到修改稿.

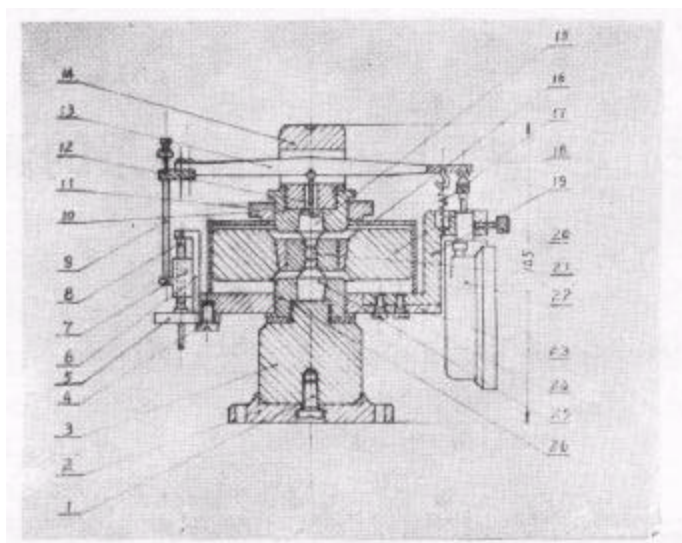


图 2 高压装置的结构

径小 $0.02\text{--}0.03\text{mm}$ 为宜,即直径为 $\phi 4.27\text{--}4.28\text{mm}$. 这样的配合一方面保证样品不会外流,同时也降低了活塞和碳化钨管管壁之间的摩擦力. 高压容器的外层为单层的保护箍,采用高强度合金钢 45NiCrMoVA 作材料,热处理后硬度为 $Rc = 44\text{--}47$. 保护箍外层直径为 $\phi 98\text{mm}$. 由于采用单层保护,为了不致降低保护力,采用了轴向加厚的方法,即保护箍的高度增至 25mm . 实验表明,采用加固式的保护箍只用一层也可以保证容器工作压力能达到 45kb ,而这样的压力值一般要采用多层的保护箍才能达到.

内层的碳化钨管是借一外径带有锥度 $1^\circ 30'$ 的开槽销压装在保护箍内,压入量为 4.5mm . 钢销材料为合金钢 CrWMn ,热处理后硬度为 $Rc = 53\text{--}55$. 实验工作是在十吨材料试验机上进行的.

(2) 体积压缩量的测量系统

在碳化钨管内样品的体积压缩必然会引起上活塞 15 和下活塞 25 的相对位移. 因此通过上下活塞相对位移的测量,经过一些修正,可以计算出样品在某一压力下的体积相对压缩量.

千分表支架 19 由两个螺钉固定在托盘 23 上,而托盘又以螺纹和下活塞的保护箍连成一整体. 因此千分表 22 相对于下活塞来说是不动的. 图 2 中与千分表对称的左侧为一调节系统,它由螺钉 4 固定在托盘上. 上活塞的后端有一直径为 2mm ,深度为 3mm 的小孔,孔中牢固装上一小圆杆 12,圆杆的上部以一直径为 3mm 的小圆球面和杠杆 13 接触,作为杠杆的活动支点,杠杆左侧的支点为调节系统的两个支点螺钉,它们相对于下活塞是不动的,当在高压下上活塞相对下活塞移动时,圆杆 12 跟着上活塞往下移动,杠杆的右端触点由于弹簧 17 的作用,就会向下推动千分表,并且由于圆杆的支点位于左右两支点的中部,因此当上活塞相对下活塞位移一单位长度时,在右面的支点就会把千分表压下两个单位的位移,借杠杆作用把位移放大一倍,这里采用的千分表的最小刻度为 0.001mm ,因此本装置可以分辨出 0.0005mm 的位移值. 这样样品在高压下的体积压缩

值,可以从千分表的指示值表示出来。

(3) 调节系统

零点调节系统用于测量前千分表零点的调节,或当测量过程中千分表的量程不够,而需要重新调节零点时使用。它的主要部件为滑块 7,旁导轨 6 和转轴 8,转动转轴 8 就可以使滑块 7 在旁导轨 6 中作微量的上下移动,通过挂臂 9 的传递可以调节杠杆的左侧支点的上下位置从而调节右侧千分表的零点。

挂臂 9 上有螺纹可用于改变挂臂的长短以达到调节杠杆前后的水平位置,挂臂上端的两个支点螺纹用于调节杠杆的左右的水平位置。

(4) 导向系统

在实验过程中,当上下活塞对样品施加压力时,要求高压容器 18 只沿上下方向作少许移动,而不能倾斜,这要求有导向的装置。这里导向方法很简单,就是在高压容器的外面套上一个壁厚为 2mm 的圆筒形的导向套 16,其内壁和高压容器的外壁作滑动配合,接触表面要求光滑。导向套由横梁 10 压紧在托盘 23 上。该装置在装卸样品时也很方便。

(5) 样品和密封方法

样品为圆柱体,其尺寸为 $\phi 4.15 \times 6\text{mm}$,实验中样品的外面包有一层厚度为 0.07mm 的钢片,以减小样品和高压容器管壁间的摩擦。由于样品的高度和直径大小相近,以及上下活塞均能同时向管子内部压入,这就使得作用于样品各部的压力比较均匀,即压力梯度比较小。

为了防止处于高压状态的样品通过活塞和管壁间隙向外挤流,在活塞的端部及高压容器管壁间放有一钢制的封圈,其厚度为 1mm,外径为 $\phi 4.32\text{mm}$,比容器管壁略大。封圈材料要求用高强度合金钢 45NiCrMoVA 经热处理制成。

二、压力与容器形变的校正

为了测出外力和高压容器内部压力的关系,以铋及铊的压力相变点作为标定容器内压力的标准样品。在 25°C 时铋的相变压力为 $25.3\text{kb}(\text{Bi}_\alpha \rightleftharpoons \text{Bi}_\beta)$ 及 $26.8\text{kb}(\text{Bi}_\beta \rightleftharpoons \text{Bi}_\gamma)$,铊的相变压力为 37kb 。它们在相变时均伴随着体积的跳跃收缩,因而引起活塞位移随外力的增大发生不连续的变化,以此特征来标定容器内部的压力值。这些标准样品的相变压力与外力的对应关系见表 1。校正结果表明,容器内的压力与外力成直线关系。

表 1

	相变压力 (kb)	外力 (kg)
$\text{Bi}_\alpha \rightleftharpoons \text{Bi}_\beta$	25.3 ^[2]	3950
$\text{Bi}_\beta \rightleftharpoons \text{Bi}_\gamma$	26.8 ^[2]	4200
$\text{Tl}_\alpha \rightleftharpoons \text{Tl}_\beta$	37 ^[2]	5790

在压缩样品时,活塞会发生压缩变形,高压容器碳化钨管内壁也会发生径向微量膨胀,为了正确估计这些微量形变所引起的误差,需进行必要的修正。以纯铁作为标准样品,

在本容器内进行压缩试验,把测量结果和 Bridgman^[4] 的测量结果相比,找出差值作为样品在受压过程中由于活塞及容器等变形而引起的体积压缩修正值。

在压缩过程中,包装在样品上作为传压介质的铅包层和钢制密封圈的体积压缩也会引起测量误差,因而在处理数据时也需要经过修正。

三、测量结果

工作中利用该装置测量了 W, Pb, 叶蜡石-1¹⁾, 叶蜡石-2 和方解石等在 45kb 内

表 2

压 力 (kb)	W		Pb	
	$\Delta V/V_0$ (本工作)	$\Delta V/V_0$ (Bridgman)	$\Delta V/V_0$ (本工作)	$\Delta V/V_0$ (Bridgman)
5	0.0017	0.00154	0.0122	0.012
10	0.0033	0.00310	0.0236	0.023
15	0.0050	0.00466	0.0338	0.033
20	0.0065	0.00619	0.0434	0.042
25	0.0082	0.00779	0.0523	0.051
30	0.0097	0.00933	0.0606	0.059
35	0.0110		0.0689	0.066
40	0.0123		0.0772	0.073
45	0.0134		0.0855	0.080

表 3

压力 (kb)	$\Delta V/V_0$	
	叶蜡石-1	叶蜡石-2
5	0.0216	0.0155
10	0.0310	0.0233
15	0.0385	0.0307
20	0.0451	0.0367
25	0.0506	0.0423
30	0.0557	0.0477
35	0.0610	0.0525
40	0.0664	0.0563
45	0.0723	0.0600

表 4

压力 (kb)	$\Delta V/V_0$ (方解石)	
2.5	0.0138	
5	0.0186	
7.5	0.0236	
10	0.0264	
12.5	0.0317	
15	0.0378	
16.4		0.0434
17.5	0.0449	0.0512
18.2		0.0577
19.2	0.0491	0.0680
20	0.0506	0.0718
21	0.0539	0.0774
22.5	0.0597	0.0799
25	0.0726	0.0817
27.5	0.0821	0.0841
30		0.0869
35		0.0933
40		0.0983
45		0.1039

1) 叶蜡石-1 产于北京门头沟,叶蜡石-2 产于北京赵家台。

$\Delta V/V_0$ - P 关系, 其中的有些结果和 Bridgman 的测量结果^[3,4] 比较接近. 测量结果见表 2—4.

方解石的 $\Delta V/V_0$ - P 曲线比较复杂, 在压力 $P_1 = 7.5\text{kb}$ 及 $P_2 = 20\text{kb}$ 时, 曲线连接不光滑. 这表明样品在上述压力下发生相变. 在压力为 P_2 时有较明显的体积跳跃, 为一级相变. 当加载速度为 700bar/min 时, 此相变延续到压力为 28kb 才结束, 在降压过程中开始相变压力为 20kb , 在卸载速度为 700bar/min 时, 相变结束于 16kb . 根据升降压的 $\Delta V/V_0$ - P 迴线可以估计, 上述试样在 20kb 下相变时的 $\Delta V/V_0$ 不连续变化值为 2.4% .

四、讨 论

W 和 Pb 的测量结果与 Bridgman 的数据都比较接近, 但却偏大. 其主要原因有以下两点:

(1) Bridgman 在校正压力时采用的铢的压力相变点为 $40,000\text{kg/cm}^2$, 而本工作采用的是新标准, 其压力相变点为 $37\text{kb}(25^\circ\text{C})$ ^[2]. 因此, 我们所测量的数据要比对应于同一压力下 Bridgman 所测量的数据要大.

(2) 在本工作中, 压缩样品两端的活塞在测量过程中均能沿着容器孔壁移动, 而在 Bridgman 的测量中, 只有一个活塞能沿着容器孔壁移动. 因此, 在我们的测量中, 压力梯度比较小, 所测量的数据应比他的数据大.

工作中得到了何寿安同志许多宝贵指导. 参加测量工作的还有张振松和韩忠同志.

参 考 文 献

- [1] 陈祖德、王积方、鲍忠兴, 物理学报, **21** (1965), 1469.
- [2] Modern Very High Pressure Techniques, Edited by R. H. Wentorf, Jr. (1962).
- [3] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts and Sci.*, **72** (1938), 207.
- [4] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts and Sci.*, **77** (1949), 187.

P - V MEASUREMENTS OF SEVERAL SUBSTANCES UP TO 45kb

CHEN ZU-DE BAO ZHONG-XING
(Institute of Physics, Academia Sinica)