

# 高压差热分析及高温压力定标研究

张云 王松涛 沈中毅 姚玉书

(中国科学院物理研究所)

1980年7月14日收到

高温高压下物质的相变研究是十分重要的课题。精确地了解高压腔内的压力和温度是非常重要的。目前,常温下的压力定标工作已经做得很多。由于高温下传压介质的力学性质的变化,常温下标定的压力值已不适用于高温情况,高温下压腔内的压力得重新标定。有人采用高温高压X射线技术进行标定;也有人建议用Au, Ag, Cu和Pb等元素的熔化曲线来标定<sup>[1]</sup>。但是这些通常是困难的。我们采用高压差热分析技术,研究了Pb的熔化曲线,并讨论了常温下标定的压力值用于高温时在不同高压装置中所引起的误差。

## 一、高压差热分析装置

同常压差热分析一样,高压差热分析装置

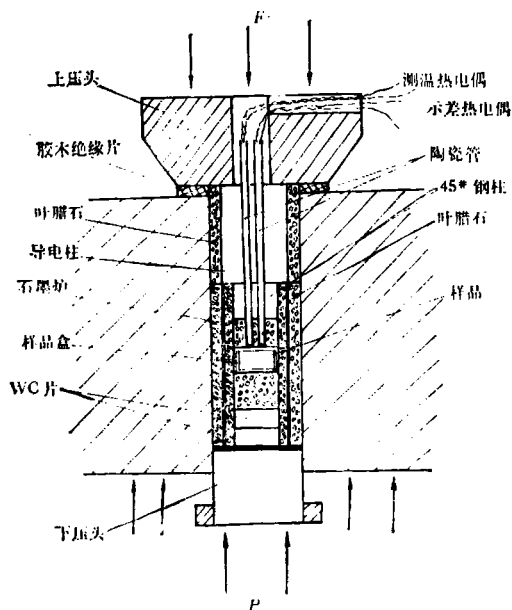


图1 活塞-圆筒型高压差热分析简图

也是由样品、标准材料、热电偶、炉子以及信号放大和记录系统组成。高压下差热分析简图如图1所示。

本实验的样品是高纯Pb,标准材料是经400°C处理的叶腊石,测温热电偶同铝制样品盒接触,示差热电偶的一个结同样品盒接触,另一结则埋在标准材料叶腊石中。这些热电偶丝均穿过双孔陶瓷管引出。加热炉是外径为12mm、壁厚为0.5mm、长为30mm的石墨管,传压介质是经400°C热处理的叶腊石。

由于各元件均处于高温高压下的传压介质中,给实验带来很大的困难。主要是:样品熔化时泄漏,介质和炉子对样品的污染以及热电偶被污染和挤断。这些都会导致实验失败或结果不准确。

为了防止样品泄漏和污染,将样品封装在囊状的样品盒中,周围用0.2mm铝箔包住。盒顶部靠热电偶的一端厚约1mm,以防止被热电偶刺穿。为防止热电偶被污染或挤断,选择合适材料作导电柱是重要的。如其强度太低,则加载时会从压头中心孔处挤流出去而拉断热电偶丝;如其强度太大,则形变小难以箍住陶瓷管,介质会把热电偶从孔中挤出,造成测量不准确,甚至挤断。本实验选用45#钢作导电柱,效

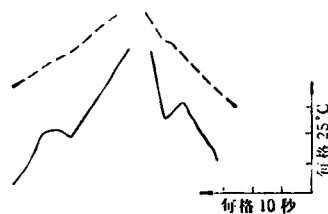


图2 高压下典型的差热分析曲线  
---为测量温度曲线; —为示差热曲线

果较好。另外也要十分注意各组件之间紧密配合,不能有空隙。

本实验使用镍铬-镍铝电偶测量温度,电偶热电势的压力效应不计。在给定压力条件下,以每秒钟  $2^{\circ}\text{C}$  的速度升温 and 降温。对同一样品都经过升压、降压、再升压循环。图 2 给出了高压下典型的差热分析曲线。

## 二、结果和讨论

图 3 给出了三个不同样品的熔点随压力变化曲线。实线为升压实验值和降压实验值的平均曲线。

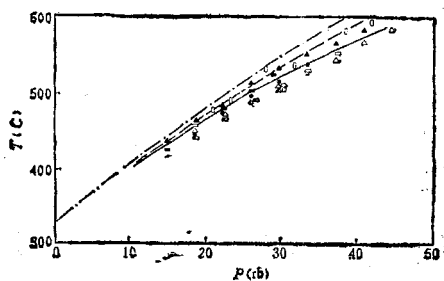


图 3 Pb 的熔化曲线

- △ □ 为本实验的升压过程;
- ▲ 为本实验的降压过程;
- △ □ 为本实验的第二次升压;
- 为本实验曲线;
- - - 为 Mirwald 等人的实验曲线;
- · - 为 Akella 等人的实验曲线;
- 为 Katsuhiko Inoue 等人的实验点

均值。图 3 还给出了其他作者的实验结果,并进行比较。本实验同 Akella 等人<sup>[2]</sup>及 Katsuhiko 等人<sup>[3]</sup>的结果相近似,但均在 Mirwald 等人<sup>[4]</sup>的实验曲线之下。我们认为,造成这样差别的原因是使用了不同材料作传压介质。Mirwald 等人使用强度低、摩擦小的 NaCl 作介质,升、降压测得的实验值均落在同一曲线上,其结果被认为可靠的 Pb 熔化曲线。而其他作者采用 BN 和叶蜡石这样摩擦力较大的材料作介质,摩擦作用还有可能是不对称,因此结果有所偏离实际情况。造成偏低的另一个原因是,这些介质在高、低温时的强度不同造成腔内压力不均匀。众所周知,在腔内,炉内外的温度有很大不同,由于容器传热迅速,炉外介质的温度远低于炉

内,温度越高这种差别越大。因此炉外介质强度远大于炉内,处于中心的样品,其承受的压力要比炉外介质小。用平均压力来表示样品处的压力,就出现曲线向高压方向移动的现象,正象本实验结果那样。

为了证实这种看法,我们选用三种不同处理的叶蜡石作传压介质。炉内均用  $400^{\circ}\text{C}$  处理的叶蜡石。炉外叶蜡石有三种情况:(1)没有经过处理的;(2)经过  $400^{\circ}\text{C}$  处理的;(3)经过  $1000^{\circ}\text{C}$  处理的。在图 4 中其结果分别用 ○, ●; △, ▲; 和 □, ■ 表示。由图 4 可知,前两种情况的结果基本相同,而第三种情况的结果曲线远在前两者之下。这正是由于高温处理后叶蜡石强度增大的结果,证实了上述看法。Mirwald 等人不仅用了 NaCl 作介质,还在炉外介质中掺入  $\text{MoS}_2$ ,改善了压力分布。

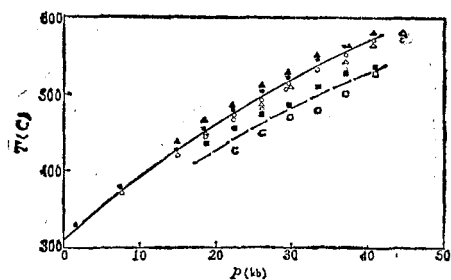


图 4 不同介质对 Pb 熔化曲线的影响

目前,大多数作者<sup>[5]</sup>仍采用常温下定点标定的压力值来代表高温时腔内压力。这种做法会引起多大的误差? Minoru 等人<sup>[6]</sup>在 Girdle 容器中用差热分析研究 Pb 的熔化曲线,其结果同 Minoru 等人结果相差很大,当温度达到  $500^{\circ}\text{C}$  时,压力偏差超过 10 kbar (见图 5)。Katsuhiko 等人在六面体装置中用 X 射线研究 Pb 熔化曲线,也表明当温度达  $1000^{\circ}\text{C}$  时,压力有 20% 的偏差。对于活塞-圆筒装置,我们用 Hg,  $\text{NH}_4\text{F}$ , Bi 和 Tl 作压力定标,研究 Pb 的曲线。由图 5 知,升压过程的曲线同 Mirwald 等人结果十分一致,降压曲线则偏低一些。可见,在 Girdle 容器和六面体装置中,常温标定的压力不能用来表示高温时的压力,否则会出现大的误差,而活塞-圆筒装置则不然。

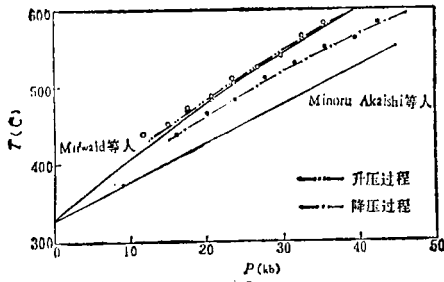


图5 常温标定压力的Pb熔化曲线

为什么不同装置会产生这样大误差? Minoru等人认为原因是 Girdle 型装置的摩擦损耗随温度增加。我们认为主要是高温时介质强度变化后产生挤流所引起。所有由传压介质作封垫的装置,由于高温时介质挤流,使得压头同压缸之间或压头和压头之间的载荷损耗增大。在相同加载时,腔内实际压力要比常温时小。而活塞-圆筒装置,高温时介质强度下降,摩擦小,腔内更接近流体静水压,所以样品实际压力反会比常温时略高一些。正如图5那样。

根据以上分析,可以得出如下结论:

(1) 活塞-圆筒装置中由于腔内径向温度梯度存在,使径向介质强度不同,造成样品处的压力低于平均压力。

(2) 在活塞-圆筒装置中,用常温标定的压力值表示高温情况,不会引起大的误差;而那些靠介质封垫密封的装置则不行,必须重新标定其压力。

### 参 考 文 献

- [1] J. Akelda and G. C. Kennedy, *J. Geophys. Res.*, **76**(1971), 4969.
- [2] J. Akelda et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **34**(1973), 631.
- [3] Katsuhiko Inoue et al., *Proceedings of the 4th High Pressure International Conference on Kyoto*, (1974), 757.
- [4] P. W. Mirwald et al., *J. Geophys. Res.*, **80**(1975), 1519.
- [5] 姚玉书、赵毓玲、彭瑞平、王文魁, *物理学报*, **27**(1978), 107.
- [6] Minoru Akaishi et al., *Japan. J. Appl. Phys.*, **16**(1977), 1077.

(上接第62页)

$$\{(k+2c)[\sqrt{(x+c)^2+y^2+z^2} - \sqrt{(x-c)^2+y^2+z^2} - 2c]\}.$$

**例7** 求带电的母线平行  $z$  轴双曲面(取  $x > 0$  的一支)的场。其表面曲面方程为

$$\sqrt{(x+c)^2+y^2} - \sqrt{(x-c)^2+y^2} = k.$$

用与上例一样的步骤,得其势的表式为

$$\phi = A_1 \text{ch}^{-1}[\frac{(\sqrt{(x+c)^2+y^2} - \sqrt{(x-c)^2+y^2})/2c}{k}] + B_1.$$

令导体表面的电势为零并设此双曲线端点的面电荷密度为  $\sigma_0$ , 可定出积分常数  $A_1$  和  $B_1$ , 得

$$\phi = 2\pi\sigma_0\sqrt{k^2-4c^2} \times \left\{ \text{ch}^{-1}[\frac{(\sqrt{(x+c)^2+y^2} - \sqrt{(x-c)^2+y^2})/2c}{k}] - \text{ch}^{-1} \frac{k}{2c} \right\}.$$

### 四、结 束 语

1. 这个方法有较大的局限性。如前所述用

它来求解的条件是要求  $\nabla^2 f = 0$ , 或  $\nabla^2 f / (\nabla f)^2$  能表成  $f$  的函数, 否则积分  $\int \nabla^2 f / (\nabla f)^2 df$  没有意义。

2. 对于那些其曲面函数  $f(x, y, z)$  满足拉普拉斯方程  $\nabla^2 f(x, y, z) = 0$  的带电导体, 它们在空间的电势可以写出, 且都具有下述形式:

$$\phi = A_1 f(x, y, z) + B_1.$$

例如, 例1  $f(x, y) = x^2 - y^2$  满足  $\nabla^2 f(x, y) = 0$ , 则此带电体的电势为

$$\phi = A_1(x^2 - y^2) + B_1.$$

又例如球面方程可写成  $1/r = k$ , 而  $\nabla^2 1/r = 0$ , 所以带电球体所产生的电势可写成

$$\phi = A_1/r + B_1.$$

3. 由于解的等势面的图形比较明确, 故对一些电极形状的设计, 例如油井测井的电极形状的设计可能有参考价值。