

活塞-圆筒型高温高压装置中的物性测量方法

张云 沈中毅 殷岫君 储少岩¹⁾ 何寿安

(中国科学院物理研究所)

一、前言

高压在凝聚态物理的基础和应用研究中有独特的作用和意义。高压下的物性测量是高压研究的手段。其主要内容是如何创造出各种高压装置和测量技术,把各种测量原理应用到高压环境中去,消除或至少大大地减弱高温高压的环境对测量带来的干扰,防止测量失败并保证所需的测量精度。

活塞-圆筒型容器的优点是结构简单,压力和温度测定准确,容易从高压腔中直接引出测量导线,故可较方便地测量高温高压下的多种性能。目前国内外至少有七十多个实验室拥有这类容器^[1],应用它进行研究测量的工作很多^[2-7],但至今缺乏有关它内部测量技术的系统论述。多年来,我们在一个经过改进的活塞-圆筒型高温高压测量系统^[8]上作过各种测量工作。由于各种物性测量方法是众所周知的,因而本文只讨论这些方法在高压条件下遇到的共同性技术问题,以及为解决这些问题所采取的措施,而并不涉及某种具体测量方法的详细内容。

二、容器及样品组装简述

YG15 硬质合金容器的内径为 $\phi 20$ mm, 活塞用 YG6 或 YG6X 合金。容器的最高压力为 40—45kbar。其结构及内部样品组装如图 1 [以高压差热分析(DTA)为例]。样品位于压腔中心,四周为传压介质所包围,它们作成同心的管状衬套,紧密地配合。管状发热体用高阻石墨

制成。测温电偶在压腔中央和试样紧密接触。测量导线则根据被测样品的形状、性质和测量的要求来配置。它们和热电偶一起,通过上部导电柱中心的孔及砧垫中间的孔由横向槽内引出到常压空间。石墨发热体一端以 YG6 活塞为一电极,另一端则与金属导电柱接触,通过上部砧垫引入加热电流。试样组装外壁涂有二硫化钼油脂或包以铝箔,以减少介质和容器内壁的摩擦。详细的结构描述可参阅文献[2]。

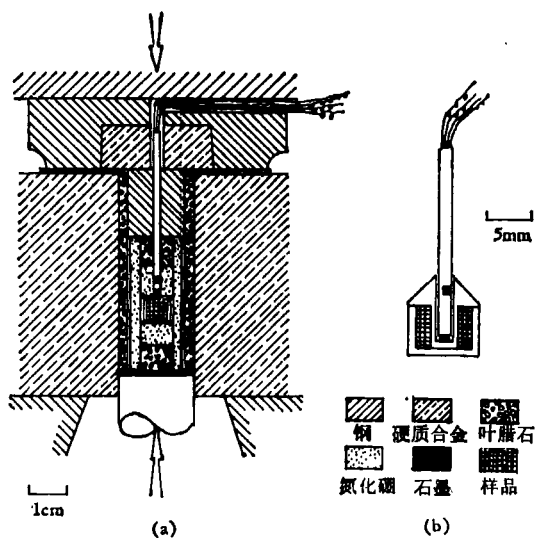


图 1 活塞-圆筒型高压容器的结构
(图中表示了两种不同的高压 DTA 样品组装)

三、压腔中的温度分布以及高压 DTA 测量的灵敏度

不少文献报道的高压 DTA 测量方法是比

1) 南昌航空学院。

较粗糙的，其效果也不够理想。由于差热基线严重倾斜和弯曲，噪音干扰很大，因而相变峰不明显甚至被掩盖。显然，由于高压腔内环境的限制，这种常压下极为普通的测量方法变得相当困难了。基线倾斜是压腔内存在温度梯度而造成的。这种温度梯度在高温时更加严重（图2），从而增加了处于这个温度场中两个电偶结点上的温差。基线倾斜限制了差热信号的放大，并造成记录笔超载，引起测量失败。温度梯度也限制了试样的数量。因为提高信噪比需要较多试样，但这样做又会增加试样上的温差而使信号模糊。减少试样附近温度梯度是高压测量技术的首要问题。

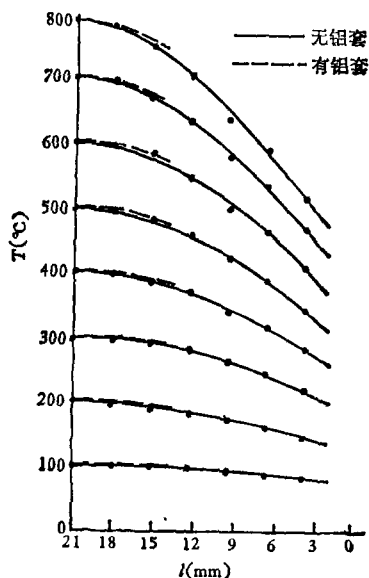


图2 活塞-圆筒容器中轴向温度分布（虚线表示有铅匣时的情况；横坐标 l 为离开上部导电柱的距离）

可以利用金属的良好导热性来提高试样上的温度均匀性。压腔内放置一个铅套，可以明显改善温度的均匀性（见图2）。改进了的样品匣结构[图1(b)]，是将测温电偶插入样品中心，而比较电偶结点也置于样品匣内相应的地方，样品匣的均匀热作用可以使两个电偶结点的温差减小到最低限度。

经过上述改进后的差热基线，可以达到基本平直。加上测量电路中应用了基线斜率调整电路（图3）， ΔT 的放大倍率可达到300倍以

物理

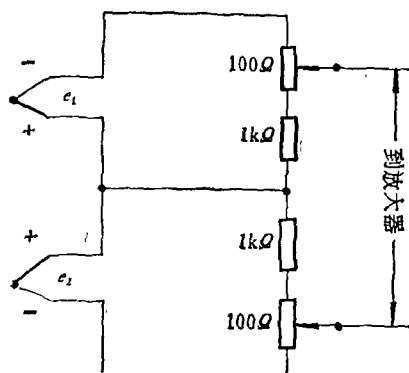


图3 高压 DTA 中斜率调整电路（应用了 NiCr-NiSi 电偶）

上。信号的分辨率及测量灵敏度均有提高。高压下程序控温系统^[8]保证了均匀恒定的加热速度，改善了相变检测的效率。图4是用这种方法测得的 NaNO_2 高压下相变的差热曲线。在20kbar下， NaNO_2 从室温到400°C有四个相变，其中 $\text{NaNO}_2(\text{I}) \rightleftharpoons \text{NaNO}_2(\text{II})$ 是一个二级相变，具有很小的热效应。一般高压差热曲线上仅能看到一个转折而不出现热峰^[9]。在我们的测量中却记录了高度仅1/100°C的清晰的峰，足以表明具有很高的灵敏度。

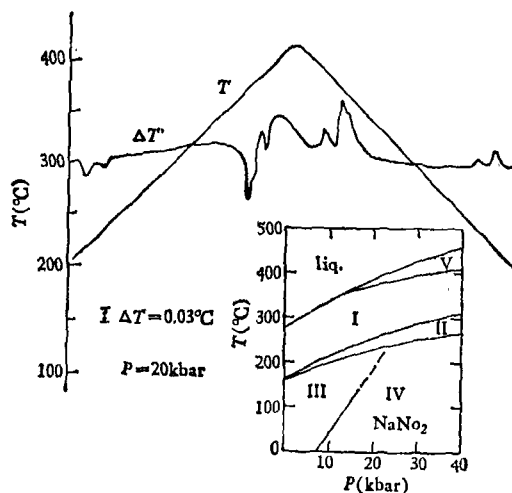


图4 高压下 NaNO_2 的差热曲线，右下角为 NaNO_2 的 P-T 状态图^[8]

还可以应用另一种样品组装方法来减少温度梯度对测量的干扰。这里把样品盒作成厚度约1mm的薄片状，把点状热电偶接点改为平板式热电偶。这样被测试样与热偶的接触面积增

大了许多倍,探测效率及灵敏度可以大大增加.这种方式可以使仅为数十 mg 的试样产生明显的热峰.这种组装的另一优点是在压力下各零件不易相对错移,从而减小了加热时破坏的可能性.

高压下热测量的其它干扰因素有:传压介质的物理、化学性质不够稳定或不够干燥,样品本身在高温高压下可能有少量分解等.介质在受压时产生的摩擦、弹性与范性形变,会在其内部储存起能量并在随后加热时释放,构成测量噪音(这类干扰在“压力差热法”^[2]中更为严重).但在多次加热后,这种噪音往往能大为减小.此外,粉末样品受压后,颗粒间经受挤压作用,往往和静水压状态有很大距离.这不但会在加热时产生干扰,而且有可能对相变自身的进程产生直接影响.国外的早期工作,是在粉末样品中掺入软质填料的方法^[2],这似乎不太可行.我们认为,试样在测量前先在压腔内原地熔化一次,以消除颗粒间挤压状态,或许是一个较好的方法.

四、压室中测量组合件结构设计 设计的若干问题

1. 传压介质的选择

传压介质在压腔中包围着试样和探测元件,占有压室体积的主要部分.合理选择它们的种类和在压腔中的配置方式是结构设计中的重要内容.叶蜡石是最便宜而易得的传压介质,也很容易加工成形.但由于加热时其性能会产生变化,在较为精确的测量中不宜采用.我们觉得在低压时用粉末压结的滑石粉(它在 800°C 以上也会分解变质),在较高压力下用六方氮化硼烧结块是比较适宜的.烧结六方氮化硼具有优良的物理化学稳定性和高温电绝缘性能,可以加工成精巧细小的零件.它的缺点是价格昂贵,只能在要求较高的测量中应用.目前国产六方氮化硼的传压性能差别较大,必须选用六方晶格生长完整的氮化硼介质,才能得到良好的准静水压性能.经常可以应用几种介

质的组合结构(如外部用叶蜡石,内部靠近试样和测量元件则用六方氮化硼),以发挥各种材料的特性,并减少昂贵材料的消耗.

粉末压结的传压介质在测量中往往是必不可少的.块状介质,无论是叶蜡石还是烧结六方氮化硼,都具有一定的机械强度.它们在低压时能够支持一定的外力,不能向试样传递准静水压,实际上不能起到很好的传压作用,而碎裂时还会引起压室内介质的剪切、错动和流变.在整个压室零件组装精度不高,装配间隙较大的情况下,这些现象往往是相当严重的.由此造成纤细试样的变形、断裂,或测量导线的破坏和短路.相反,粉末传压介质的强度很低,在轻微外力下就能产生流动.这种缓慢而均匀的流动不但可以传递很小的压力,而且准静水压性能很好.只要加压速度不很高,一般不会引起测量元件的损坏.

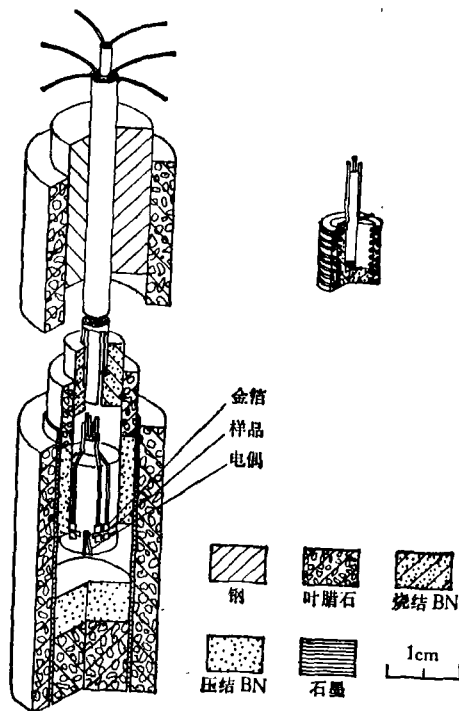


图5 高压下电阻测量的样品组装
(右上图为居里温度测量的结构)

- 1) “压力差热法”是指在固定温度下,改变压力以感生相变而进行的 DTA 测量.在相界走向和温度轴接近平行时,定压变温的“温度差热法”(即一般的高压 DTA 法)往往难于测得相界.

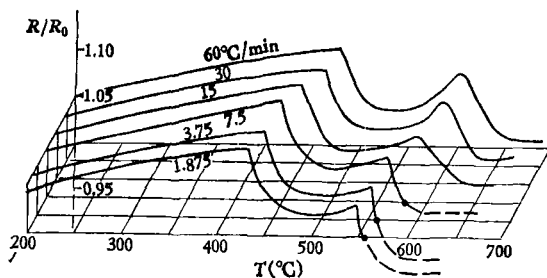


图6 $(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.55}\text{Ni}_{0.35})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 金属玻璃在 30kbar 下加热时的电阻变化(每条曲线上的数字表示加热速度)

图5是我们测量非晶态合金高压下电阻的样品组装和高压下居里温度的样品组装。由于在试样四周采用了粉末压结的氮化硼介质,长20 mm、宽1 mm、厚0.04 mm的电阻试样在30 kbar 高压下未受损坏,测得的电阻-温度曲线是理想的(图6)。高压下居里温度测量是用交流感应法进行的。初级和次级线圈都处于高压腔内。线圈导线直径为0.3 mm,每圈导线间距离为0.2 mm,同心的初、次级线圈间距为0.7 mm,加上高压高温后,没有发生线圈破断或短路现象。我们用这种方法测量了非晶态磁性合金的居里温度。

2. 测量元件的组装和结构

压室内各传压介质零件与测量元件的组合是以保证顺利地得到要求的测量数据为目的,需要按照每种测量方法的具体情况设计。下面叙述几个带有普遍性的问题。

高压腔中导线引出方法: 传统的方法中,导线从压腔上部导电柱中心引出,它们穿在氧化铝管中,以便和外面绝缘。在一些较复杂的测量中,往往需要从高压腔中引出相当数量的导线(我们曾应用九根导线测量了压腔中七个位置的温度)。可以用不同的方法引出导线,我们是用一根内径为 $\phi 2.5$ mm的氧化铝管套在另一根 $\phi 1.5$ mm的双孔氧化铝管外面。电偶线由双孔氧化铝管中引出,而其余导线则穿过两根同心氧化铝管之间的环形间隙。为了固定导线并保证彼此绝缘,环形间隙用耐火水泥填充。实验表明,这种结构足以经受40kbar以上的压力

而不致破坏。

为了防止高压腔内压力的喷射和挤流,导电柱的选择是很重要的。导电柱在活塞-圆筒容器工作时担负着多种功能。除了加热电流从上砧垫通过它引到发热体外,测量导线穿过它的中心从高压腔引入常压空间,此外它还起着防止高压腔内物质在压力和温度作用下从上部砧垫的孔中挤流的作用。它应具有低强度易变形(以便在较低压力作用下变形并固定中心氧化铝管和导线,保证继续升压时它们和其它零件相对位置的稳定)和较高的硬度和强度的综合性能。我们的实验表明,国外普遍采用不锈钢导电柱仍易被挤流,用不同性能材料的复合体来代替整体导电柱时,导线会在不同材料的界面上破断。采用端部淬火的钢柱可以很好地满足实验要求。

由于压腔中各种介质的致密度和压缩率不同,在加压过程中,介质不可避免地会产生流变、错动和挤漏,此时样品和测量导线承受一定的拉伸、剪切和压缩等力的综合作用。必须分析所使用的压腔组装在活塞前进加载时各介质及零件变形和流动的趋势和大小,以及在这种流动中试样和导线各部分所受外力的性质,并采取相应的方法以避免和减少不利的力的作用。根据我们的经验,高压突然转向低压的区域(例如导电柱上部),导线从氧化铝管引出进入介质处,或是在两种不同介质的界面上,从上述情况可以看到,在准静水压的固体介质的压腔中,测量元件可以经受少量压力梯度或应变梯度的作用而不被破坏,但它们不能承受压力或应变的急剧变化。在压力或应变存在突变的区域,测量元件极易破坏。

防止测量元件损坏另一个有效方法是慢速升压。国外曾经采用了0.3 kbar/min的加压速度^[3]。慢速加压的目的是使压室内的压力和应变慢慢地增加,从而使它们的不均匀性有机会在足够长的时间内弛豫掉。

为了成功地完成一个测量,往往要进行多种结构方案的尝试。重要的是,必须仔细观察
(下转第714页)