

高 压 物 理 讲 座

静 高 压 的 产 生 与 测 量

崔 硕 景 千 正 男

(吉林大学物理系)

在高压这门科学中有着很多诱人的丰富多彩的新现象和新问题。要研究它们，首先必须了解和解决超高压的产生与测量问题。

产生超高压的方法主要有两种：一种是利用爆炸、强放电和高速运动物体的冲击等方法产生冲击波，从而在瞬间产生超高压；另一种是用机械加压方式挤压物体，使它因被压缩而产生超高压。前者称为动态高压，后者称为静态高压(简称静高压)，本文只介绍后一种。

产生静高压的方法又可以分成流体压缩和固体压缩两种类型。流体压缩法，就是将气体或液体导入容器内加以压缩，产生静高压。室温下，大多数液体在四万大气压以下要变成固体，所以要产生较高的压力，往往采用固体压缩方法。目前用这种方法能产生二百万大气压左右的静高压。

一、产生超高压的基本原理与技术

利用固体压缩方法要获得较高的压力，必须增加载荷或减小受力面积。然而，实际上实现超高压并非轻而易举，比如说增加载荷也并不是无限的，因为当载荷超过一定界限时，加载用的部件本身会发生屈服或者断裂。因此，要获得很高的压力，一方面应选择强度高的优质材料做加载用的部件，目前普遍选用硬质合金、单晶金刚石以及金刚石多晶烧结体等；另一方面加载用的各种部件的设计应合理，使得现有材料强度条件下能产生最大的工作压力。Bridgman 等人在结构设计方面提出了很多有效的技术措施，获得了比现有材料的标称强度高

得多的极限工作压力。这些技术已成为高压实验中不可缺少的基本技术。

1. 强化圆筒强度的方法

用挤压物体的方法产生压力的最简单的装置是活塞圆筒。当装入圆筒内的物体被挤压时，腔体内产生高压，同时在圆筒内部产生径向压应力和环向拉伸应力(箍张力)，二者都在圆筒的内壁处有最大值。在弹性范围内上述应力分布可用理论方法计算。当圆筒内的压力升高时，筒壁内的应力也逐渐增加，在筒壁内层首先发生屈服。这个时候的应力分布比较复杂，它的屈服极限值不能直接用标称屈服极限值来代替。对于用各向同性的韧性材料制成的两端被封闭的厚壁圆筒，利用 Mises 的最大应变理论确定屈服极限值比较接近实际。按此理论，圆筒壁不产生塑性形变的最大内压力，即圆筒的极限工作压力为^[1]

$$P_{\max} = \frac{\sigma_0}{\sqrt{3}} \cdot \frac{K^2 - 1}{K^2},$$

其中 σ_0 为材料的标称拉伸屈服强度， K 为圆筒的外半径与内半径之比。由此可见， P_{\max} 随 K 的增加而增加，也就是说圆筒越厚， P_{\max} 值也越大，但是，实际上当 $K > 3$ 时， P_{\max} 值已经接近于 $K \rightarrow \infty$ 时的 P_{\max} 值，即等于 $0.577 \sigma_0$ 。这就表明，即使再增加圆筒的壁厚，最大极限工作压力还达不到材料本身标称屈服强度的 60%。为了进一步提高极限工作压力，人们首先想到的是预先在圆筒壁内产生分布合理的预应力，以便当圆筒内部产生压力时，它在圆筒壁内引起的应力首先克服这一预应力，然后使圆筒处于受力状态。产生这种预应力的方法有自紧法和

组合圆筒法等。

(1) 自紧法

人为地让圆筒壁事先承受高于弹性失效点的压力,使圆筒内部发生非均匀范性形变,然后去掉压力,这时在圆筒壁内就留下了残余应力,它就是我们所需要的预应力。这种方法也叫做挤压硬化内表面法,利用弹性力学知识和 Mises 理论可以计算出自紧圆筒的最大极限工作压力,它比简单圆筒的大二倍。

(2) 组合圆筒法

用几个箍环逐次套紧圆筒。圆筒和箍环装配以前,箍环的内径应略小于圆筒的外径,这个半径之差称过盈量,装配之后,圆筒和箍环之间交接处产生装配应力,这就是我们所需要的预应力。有的组合圆筒中的箍环不只是一层,而是分成许多层。在最佳过盈量条件下利用应力分布的叠加原理,也可以估计组合圆筒的最大极限工作压力。这种结构的圆筒与简单厚壁圆筒相比,压力可提高一倍半以上。组合圆筒的装配方法有二:(1)将箍环加热后套在圆筒上,然后冷却即可箍紧;(2)把圆筒和箍环做成有一定锥度,用硬挤压的方法把圆筒压入箍环中。

(3) 分割式组合圆筒

用分割环代替最内层圆筒,能消除圆筒的环向拉应力,从而能提高最大极限工作压力。此种圆筒有两种设计方式:(1)在分割式内筒上加非自紧外筒(即一般的箍环),称作 Poulter 型圆筒;(2)在分割式内筒上加自紧外筒,称作 Dawson-Seigel 型圆筒。经简单的理论推导知,前者当外筒厚度足够大时,它的最大极限工作压力能超过自紧圆筒,而后者能提供更高的极限工作压力。实际设计中圆筒的几何形状比较复杂,不能单纯依靠理论计算,必须与实验相结合,才能得出合理的结构设计参数。

2. 强化活塞强度的方法

活塞主要地承受轴向压力,它工作时,进入圆筒内部的一端除了受轴向压力以外,还受圆筒的径向支撑力的作用,而露在圆筒外边的一端则没有支撑力,因此,它受轴向压力作用时径

向发生膨胀,结果,由于过量的剪切形变而易被损坏,如果对露出的部分也施加径向支撑力,则可大大提高活塞的强度。提供径向支撑的一种方法是用受压状态的流体或软质固体加以支撑,用截顶角锥形顶锤(也叫压砧)代替圆柱形活塞。

大量的实验事实证明,在大块物体的局部小面积上承受高压时,由于周围材料的支撑,可以承受比标称抗压强度高得多的压缩应力(这就是 Bridgman 提出的大质量支撑原理)。这种压砧的底面积比顶端面积大得多,使顶端受到的力往侧面分散,从而起到支撑作用。其效果与压砧的锥角有密切的关系,锥角越大,效果越好。通常在锥角等于 150° 时,抗压强度能提高二倍以上。

3. 逐级加压方法

上面提到的活塞圆筒装置中,对露在圆筒外面的活塞部分,还可以用其他方法支撑,例如在第一级活塞圆筒装置的圆筒内放入整个第二级活塞圆筒装置,这样活塞和圆筒都得到最佳支撑,从而提高了极限工作压力;又如在六面顶压机产生的高压腔体内放进八块小立方体,并将它们相互邻接的中心处的八个顶角都截成正三角形面,形成一个八面体形高压腔体,这腔体内能产生更高的极限工作压力。如此一个套一个的方法称为逐级加压法。它能使工作压力提高一倍左右。譬如说,普通的活塞圆筒装置的极限工作压力是二万大气压,那么二级活塞圆筒装置就是四万大气压;一般的六面顶压机的极限工作压力为十万大气压,那什六面顶设备的二级装置就是二十万大气压。

4. 传压介质和密封材料

在固体压缩中,为了使样品受到的力尽可能接近静水压力,通常并不直接挤压样品,而是通过传压介质加压。

用流体作传压介质时,尽管有些流体粘性很大,但只要经过足够长的时间,仍能达到各向同性的静水压。但是,用固体作为传压介质时,由于存在一定的剪切强度,因此不能达到真正的静水压力。但是,如果用剪切强度很小的软质

固体作传压介质或用剪切应力小的压缩方法, 则仍然可以得到接近静水压的压力. 对固体传压介质一般有如下要求: (1) 剪切强度小; (2) 体积压缩率小; (3) 化学热稳定性好; (4) 用于高温时还要求熔点高, 而且随压力的上升, 熔点也上升. 此外, 多数情况下还要求电、热绝缘性好.

在固体压缩中通常也用软固体来作密封材料, 并用它作密封垫 (gasket). 它在高压容器中既起压力的密封作用, 同时对压砧和压缸还起支撑作用. 对密封材料有下列要求: (1) 在高压缩应力下剪切强度高; (2) 同作压砧、压缸的硬质合金等材料之间的表面摩擦系数高; (3) 易变形. 此外, 根据使用情况, 还要求熔点高, 化学、热稳定性好, 电、热绝缘性好等性能.

材料的剪切强度与所受的压力有关, 如图 1 所示. 它随压力的增加而增加. 剪切强度与压缩应力之比通常称为内摩擦系数. 好的密封材料并不需要在低压下具有大的剪切强度, 但是必须有大的内摩擦系数, 这样, 其剪切强度随压力的增大而迅速增加, 在高压下会产生很高的剪切强度, 从而起很好的密封作用.

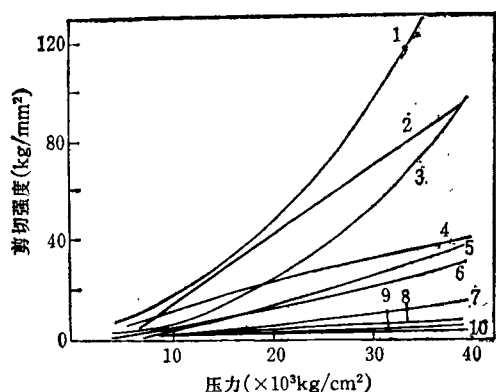


图 1 各种固体材料的剪切强度随压力的变化
1. 叶蜡石; 2. 滑石; 3. BN; 4. LiH; 5. 四氟乙烯
6. 尼龙; 7. CoCl_2 ; 8. AgCl ; 9. Pb; 10. In

目前, 常用的固体传压介质和密封材料有叶蜡石、滑石、石墨、氮化硼、尼龙、氯化钠、氯化银和铟等.

物理

二、超高压发生装置

五十年代开始出现各种各样的超高压发生装置, 这些装置从原理上大致可分为活塞圆筒型、对顶砧型及多砧滑移系统三大类. 其他类型都是在这几个基本类型的基础上加以改进或组合而成.

1. 活塞圆筒装置

这是最古老而广泛被使用的设备, 如图 2(a) 所示. 用这种设备可以做状态方程、相变、固态反应以及热分析等实验. 其优点是能准确测定压力, 而且样品被压缩范围不受限制; 其缺点是产生的压力低, 在强化活塞及圆筒的条件下, 也只能达到二万大气压. 若在此基础上再按逐级加压原理精心设计, 则压力可达四万大气压. Kennedy 等人用特短活塞产生过六万五千大气压^[2-4].

2. Bridgman 对顶砧装置

端部被切除的一对大顶角圆锥体之间, 夹着一圆片状垫片, 这种简单装置称为 Bridgman 装置, 如图 2(b) 所示. 这是一种应用范围非常广泛的设备 (包括金刚石对顶砧压机). 用它可以做各种物性实验. 如果加入片状加热器, 则还能做高温高压相平衡实验. 此种装置是应用大质量支承原理的典型设备. 当半圆锥角为 75° 并在硬质合金顶锤上套了钢环之后, 工作压力可达二十万大气压. 该装置的缺点是样品体积小, 静水压性差. 密封垫片在上、下顶锤的挤压作用下分成两个区域, 即靠近中心的非流动区及其周围的塑性流动区. 前一区域中压力 (P_0) 是比较均匀的, 然而塑性流动区的压力 (P) 沿圆片的径向有从 P_0 到 1 atm 气压的梯度. 实验表明, 非流动区的大小与垫片初始状态下的厚度 h 有密切的关系^[5]. 即当垫片特别薄时, 只在垫片的外边缘上发生流动, 非流动区占绝大部分, 从而可以得到较大的压力均匀区, 不过此时平均压力不高; 当厚度 h 很大时, 整个垫片都发生流动, 结果非流动区缩小到中心上的一个点, 但该点的压力很高. 由此可见, 适当选择 h

值就能得到较高压力下可做实验的足够大的压力均匀区。Drickamer 等人在这种装置基础上设计了特殊形状的垫片,使顶锤斜面得到压力支撑,达到二十五万乃至三十万大气压。

3. 环带式装置 (Belt 装置)

这是活塞圆筒装置和 Bridgman 对顶砧装置的有机结合体,如图 2(c) 所示。压力可达五万至七万大气压。优点是高压腔体的体积大,适合于合成金刚石和立方氮化硼等超硬材料。它的特点是很巧妙地利用了塑性密封垫内产生的应力,使它作用于顶锤和圆筒的斜面上,提供了压力支撑。这种设计思想,对多面顶压机的发展起了很大的作用。它的最大缺点是活塞的冲程有限,不能无限制地压缩样品,而且样品组装相当麻烦。

4. 多面顶压机

为了克服上述对顶砧装置的某些缺点而发展起来的的就是多面顶装置。一维方向加压方式改成三维方向加压时,不难看出压腔的体积可以增加很多,压力分布也更接近静水压性。最初的多面顶装置是 Hall 等人设计的四面顶压机,如图 3(a) 所示。在前一个时期它对高压物理的发展起了重要作用,后来被六面顶压机(也称为立方体压机)所代替,如图 3(b) 所示。该设备因几何形状的限制,顶锤的半锥角只能达到 $45 \sim 55^\circ$,比四面顶压机顶锤的半锥角 $55 \sim 71^\circ$ 小一些,不利于大质量支撑,但密封垫中的应力对顶锤的支撑比四面顶压机有利。可见,这两种压机的设计结构是很相似的。不过,六面顶压机的顶锤间有直通的光路,能做各种 X 光实验,另外还有电学实验用引线的接头方式多和样品组装简便等许多优点。这种压机能稳定地产生十万大气压,温度可加热到 $1300 \sim 1700^\circ\text{C}$,是当前普遍被利用的装置^[6]。除这两种以外,还有六分割球和六一八分割球装置,这些装置可达到二十万至三十万大气压及 1000°C 温度。由于种种原因,这种分割球技术还没有普及^[7]。

5. 多砧滑移系统 (MASS 设备)

该设备的原理如图 3(c) 所示。上述多面顶压

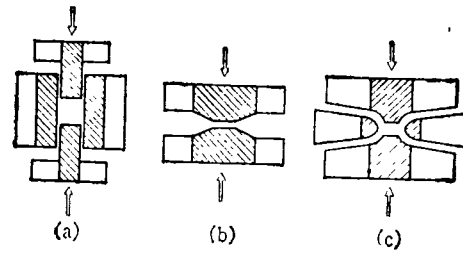


图 2 各种类型压机的平面示意图

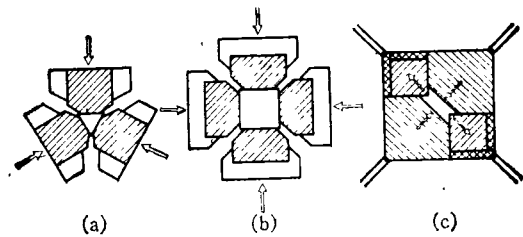


图 3 各种多面顶压机的平面示意图

机有一个共同缺点,即压缩冲程有限。它是为克服这一缺点而设计的新型高压机,其特点是压砧互相支撑,保持切应力低于压砧的强度,同时让样品室体积压缩不受限制,从而获得很高压力。这是一种很有发展前途的设备,但是由于许多技术问题还没有得到完全解决,目前尚未被推广^[8,9]。

三、超高压力的测量

高于二万大气压的超高压,不能用压力的直接定义 $P = F/S$ (其中 F 为垂直作用于面积为 S 的面上的力) 进行测量,因为传压介质和圆筒之间存在摩擦力,传压介质本身存在内摩擦力,并且高压腔体内各种组装件的压缩率不同,腔体内部压力分布不均匀。另外,一般都用密封垫,它消耗很大一部分压力。因此,无法用绝对方法(通常称为初级方法),而只能用相对方法(次级方法)测量。次级测压方法中预先要测出标准压力和某种压力敏感参数之间的对应关系(此过程称为压力定标),然后通过这些参数值的测量来定出相应的压力。这里的标准压力,指用初级法测得的压力值,或用严格的理论计算得到的压力值。定标时每次都用初级方

法测压是很麻烦的,而且需要特殊装置。如果有一些压力的定标点就方便多了。所谓定标点,就是标定压力时作为标准的一些压力的固定点。它是根据某些物质的特定现象(一般是相变如凝固、熔化、三相点和多晶形变化等)与压力的固定关系,事先用初级方法准确地测定的压力的固定点。1968年美国标准局召开的国际会议上对于常温下十万大气压以下的压力范围内取得共同协议,制定了如表1所列的定标点。表中有*号部分,虽然当时没有被公认,但是近期不同研究者的测定结果表明,互相很接近。

表1 各种材料的压力定标点

相变材料	相变压力 (kbar)
Hg (液-固)	7.569±0.002
Bi(I-II)	25.50±0.06
Tl(II-III)	36.7 ±0.3
Cs(III-IV)	43±1
Ba(I-II)	55±2
Bi(III-V)	77±3
Sn(I-II)	100±6
P ₄ *(I-II)	136±6
ZnS*(metallic)	156±6
GaP*	230±10
NaCl*→CsCl ₂	300±10

作为初级测压,可用无摩擦转动式自由活塞计,但它只适用于二万五千大气压以下。在更高的超高压范围内,目前是通过标准物质的状态方程及X光衍射法测定体积变化来确定压力。通常将NaCl, MgO和Al等作标准物质,以Decker^[10]用NaCl的状态方程计算的压力作为压力标准,称为NaCl压标。但是,NaCl在三十万大气压下变成CsCl结构,因此更高压力时,不能用它。最近Piermarini等人在金刚石对顶砧中根据红宝石的荧光R₁线波长随压力线性红移的现象,确立了红宝石测压方法。用NaCl压标定标得关系式:

$$P = (2.740 \pm 0.016) \times \Delta\lambda,$$

其中 $\Delta\lambda$ 的单位是 \AA , P的单位是kbar,在十万大气压以下其测量精度达0.5kbar,并已成功地将外推到百万大气压范围。其他的二次测压法的种类还有很多,由于篇幅所限从略。

关于高温高压下压力的测量,问题很复杂,困难很大。一般来说,当系统被加热时高压腔体内部的物体因热膨胀而升压,同时传压介质和密封材料的力学性质也随温度发生变化,这些因素也会影响腔体内的压力。当腔体内物质在高温下发生相变也会引起压力的变化。上述诸因素又互相影响,情况比较复杂,很难直接引进修正项。到目前为止,还没有发现高温下作压力定标点的适当材料。有人提出利用Au, Ag和Cu等金属熔点随压力发生变化的现象测定压力;斯特朗等人提出通过两种不同的热电偶的热电动势差值(其中一个必须是压力敏感材料)与压力的关系来测压;也有人提出用NaCl和Au等材料的高温状态方程来测压。上述方法,都有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] I. L. Spain, J. Paauwe, High Pressure Technology, edited by Marcel Dekker. INC, New York and Basel, Vol. I, (1977), 229—280.
- [2] J. C. Haygarth, G. C. Kennedy, Rev. Sci. Instr., 38 (1967), 1590.
- [3] L. H. Cohen, et al., J. Phys. Chem. Solid., 27 (1966), 179.
- [4] P. W. Mirwald et al., J. Geophys. Res., 80(1975), 1519—1525.
- [5] B. Okai and J. Yoshimoto, Jap. J. Appl. Phys., 10 (1971), 534.
- [6] J. Osugi et al., Rev. Phys. Chem. Japan, 34 (1964), 1.
- [7] K. Kawai, S. Endo, Rev. Sci. Instr., 41(1970), 1178.
- [8] M. Kumazawa, High Temp. High Pressure, 5 (1973), 599.
- [9] K. Masaki et al., Rev. Sci. Instr., 46 (1975), 84.
- [10] D. L. Decker, J. Appl. Phys., 42 (1971), 3239.