

# 密封条件对压汞仪分析测试的影响

周花, 戴李宗, 董炎明, 陈立富

(厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门 福建 361005)

**摘要:** 在压汞仪样品室的密封中用硅橡胶垫片取代传统的真空油脂, 考察了这两种密封法对压汞仪低压注汞时抽真空时间、空样品池注汞质量和对多孔  $\text{SiO}_2$  标准样品测试结果的影响。研究显示, 用硅橡胶垫片密封不仅不影响样品的测试速度和测量准确度, 而且具有操作简便、能重复使用、不污染样品等优点。另外, 由于硅橡胶垫片的厚度和直径可控, 每次注入的汞质量相对稳定, 有利于提高样品体积、孔隙率、表观密度和真密度的测量准确度和精度。

**关键词:** 压汞仪; 密封条件; 真空油脂; 硅橡胶垫片

**中图分类号:** TB79 **文献标志码:** B **文章编号:** 1002-4956(2009)06-0042-03

## Effects of sealing conditions on the mercury porosimetry analysis

Zhou Hua, Dai Lizong, Dong Yanming, Chen Lifu

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The silicon rubber gaskets were used as sealing materials to replace the traditional vacuum grease on the mercury porosimetry sample cell. The effects of the gaskets on the mercury porosimetry analysis were compared with the vacuum grease by the vacuum time needed to fill the sample cell and the filled mercury mass. After that, the standard porous  $\text{SiO}_2$  samples were also analyzed by these two different sealing conditions. It showed that the silicon rubber gaskets did not lower the analytical rapidity and exactness. On the contrary, the gaskets were reusable and easier for operation, and they did not contaminate the samples at all. Because of the controllability of the thickness and diameter of the silicon rubber gaskets, the mass of mercury filled into the sample cells was rather consistent with each other, which was beneficial to the calculation of the volume, the porosity, the apparent density and the true density.

**Key words:** mercury porosimetry; sealing condition; vacuum grease; silicon rubber gasket

压汞仪是利用压汞法测定材料内部微观气孔结构的先进仪器设备, 具有所需样品量小、测试结果准确和重复性好等优点。压汞仪可用于分析粉末或块状固体的孔尺寸分布、孔隙率、总孔体积、总孔面积、样品表观密度和密度等, 已直接用于检测水泥、陶瓷、混凝土、耐火材料、玻璃等无机非金属材料以及金属和部分有机材料内部微观气孔的分布状态; 压汞仪还可用于研究材料内部微观气孔结构对材料性能的影响规律等领域<sup>[1-8]</sup>。

目前, 美国 Quantachrome 公司压汞仪的石英玻璃样品池主要靠进口, 价格很高(约 2700~3400 元/根)。测试时样品室的密封采用在石英玻璃样品池磨

口平面和不锈钢接触电极平面间涂抹真空油脂并加压实现。样品室组件在装配过程中如果用力不均, 在高压(约 414 MPa)测试时容易造成应力集中, 致使样品池破裂, 不仅测试失败, 而且会引起汞泄漏, 污染周围环境或高压工作站。本文通过实践, 用硅橡胶垫片代替真空油脂实现样品室的密封, 并缓冲了样品室组件在装配过程中的应力集中, 延长样品池的使用寿命。通过对比硅橡胶垫片与真空油脂密封法对低压注汞时的抽真空时间、空样品池注汞质量和对多孔  $\text{SiO}_2$  标准样品测试结果, 阐述这一措施对压汞法分析测试结果的影响。

### 1 压汞仪的测定方法

压汞仪测定物质的孔结构分为 4 个步骤: 样品室的装配、样品的注汞、升压测孔和降压。样品室共由 5 部分组成, 如图 1 所示, 分别是石英玻璃样品池、上样品池盖、O 形圈、样品池不锈钢接触组件和下样品池

收稿日期: 2008-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(50673082)

作者简介: 周花(1972—), 女, 福建省寿宁县人, 硕士, 工程师, 研究方向: 功能高分子。

盖。样品室装配时首先将 O 形圈从样品杆套入到玻璃磨口处, 在磨口处均匀涂上真空油脂, 放入样品后再将上样品池盖、不锈钢接触组件和下样品池盖装上旋紧。将装配好的样品室安装到低压工作站, 抽真空, 对样品进行注汞, 然后根据需要进行低压测试或将样品室转移到高压腔内加压进行高压测试。假设待测物质内部的孔为圆柱状, 则有 Washburn 公式:

$$P \cdot r = - 2\sigma \cos\theta. \quad (1)$$

式中:  $P$  为对汞施加的压力;  $r$  为孔半径;  $\sigma$  为汞的表面张力系数,  $\sigma = 0.48 \text{ N/m}$ ;  $\theta$  为汞的接触角, 常取  $140^\circ$ 。由式(1)可以看出, 孔径  $r$  与施加的压力  $P$  成反比, 汞进入孔径较小的孔所需的压力较大。这样随着

压力从小逐渐增大, 汞将首先进入孔径较大的孔。按孔直径从大到小的顺序, 汞不断进入样品的细孔, 同时汞面不断下降; 仪器将汞面高度的变化转变为电信号对电容的变化。根据样品池毛细管的面积算出压入孔中的汞体积, 画出汞压入曲线。当压力升到预定的压力值时, 仪器自动进行降压, 完成测试过程。

在低压站注汞时为了确保汞能填满整个样品室, 真空度往往需要达到  $133 \text{ Pa}$  以下, 要求所涂的真空油脂厚薄合适, 且不能涂在内表面上, 以免污染样品, 影响测试结果。另外, 上样品池盖与下样品池盖旋紧时用力要均匀, 否则在测试过程中特别是在高压测试时容易引起应力集中导致样品池破裂。

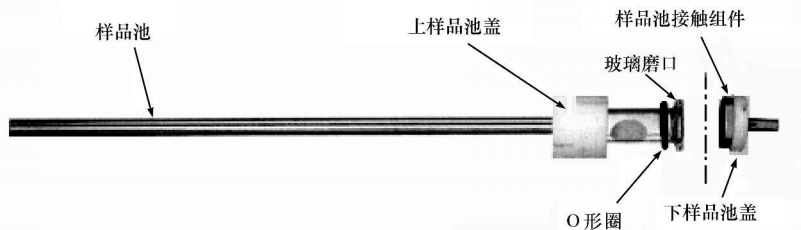


图 1 压汞仪样品室构成示意图

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器

PM 67-LP 型压汞仪(美国 Quantachrome 公司)有: 两个低压工作站, 工作压力为  $1.38 \sim 345 \text{ kPa}$ , 测定孔径范围为  $4.3 \sim 1000 \mu\text{m}$ ; 一个高压工作站, 工作压力  $0.138 \sim 414 \text{ MPa}$ , 测定孔径范围为  $0.0035 \sim 10 \mu\text{m}$ ; 石英玻璃样品池, 杆的内径为  $2 \text{ mm}$ , 底座为  $3 \text{ cm}^3$ 。

### 2.2 试剂

汞为分析纯(上海试四赫维化工有限公司); 液氮(厦门林德气体有限公司); 棒状多孔  $\text{SiO}_2$  标准样品(美国 Quantachrome 公司)平均孔径为  $(7.3 \pm 0.5) \text{ nm}$ ; 硅橡胶薄片(深圳市鑫银特橡胶制品有限公司)的厚度约  $0.5 \text{ mm}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 硅橡胶垫片对抽真空速率的影响

由于压汞仪的工作介质是毒性较大的液态汞, 一般情况下需要专人操作。对于以培养本科生和研究生动手能力为目的来说, 许多实验都要求学生亲自动手。另外, 样品室装配过程中用真空油脂密封的技术要求较高, 如果装配不当容易引起实验失败、样品污染或样品池破裂。鉴于此, 本文将厚度约为  $0.5 \text{ mm}$  的硅橡

胶薄片裁剪成尺寸与石英样品池玻璃磨口处相当的环形垫片, 如图 2 所示, 用该垫片取代真空油脂实现样品室的密封。为了检验硅橡胶垫片的密封效果, 在相同的低压站工作条件下, 本文对比了真空度达到  $133 \text{ Pa}$  时用真空油脂密封和硅橡胶垫片密封所需的抽真空时间, 结果如表 1 所示。

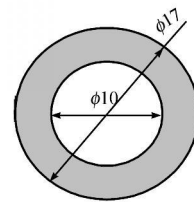


图 2 硅橡胶垫片示意图

表 1 真空油脂密封和用硅橡胶密封对低压注汞时抽真空时间的影响

| 密封条件    | 抽真空次序 |    |    |    |    | 平均时间<br>min |
|---------|-------|----|----|----|----|-------------|
|         | 1     | 2  | 3  | 4  | 5  |             |
| 真空油脂密封  | 10    | 12 | 12 | 13 | 13 | 12          |
| 硅橡胶垫片密封 | 12    | 12 | 12 | 13 | 12 | 12          |

注: 运行模式(Run mode)设置为“Evacuate and fill only”; 抽真空参数(Evacuation Parameters)设置: Evacuation Rate: 9; Fine Evacuation Until Pressure:  $1000.0 \mu\text{mHg}$ ; Coarse Evacuation Until Time:  $5.00 \text{ min}$ 。

从表 1 中可以看出,用真空油脂密封和硅橡胶垫片密封所需抽真空的时间相当,都能在大约 12 min 左右的时间内达到 133 Pa 的真空度。但在实际操作中,真空油脂每次都需要重新涂抹,有时由于涂抹不均匀造成漏气,则需要重新清洗样品池玻璃磨口和不锈钢接触电极组件。另外,新培训人员在高压测试时,经常发生由于样品室装配过程中用力不匀导致样品池破裂事件,造成汞洒落在高压腔内或工作台上。而用硅橡胶垫片密封,由于它是形状规则的固体薄片,操作非常简单,且不会污染样品。如果工作压力低,硅橡胶垫片

还可以重复使用 5~20 次,高压下(414 MPa)也可以重复使用 1~3 次。

### 3.2 硅橡胶垫片对样品池注汞质量的影响

压汞仪测定样品体积,是基于样品室放入样品前后所填汞的质量差来计算的。样品室注汞质量直接影响样品体积的计算,进而影响样品孔隙率、表观密度和密度(包含闭孔)等一系列与体积有关的物理量的计算。表 2 是真空油脂密封和硅橡胶垫片密封条件下对样品池注汞质量的影响。表 2 中的极差为最大值与最小值之差。

表 2 真空油脂密封和硅橡胶垫片密封对样品池注汞质量的影响

g

| 密封条件     | 真空油脂密封  |         |         | 硅橡胶垫片密封 |         |         |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|          | 1       | 2       | 3       | 1       | 2       | 3       |
| 注汞前质量    | 33.3263 | 33.3579 | 33.3571 | 33.4152 | 33.4331 | 33.4330 |
| 注汞后质量    | 82.2067 | 82.1351 | 82.2042 | 82.5265 | 82.5679 | 82.5873 |
| 注入的汞质量   | 48.8804 | 48.7772 | 48.8471 | 49.1113 | 49.1348 | 49.1543 |
| 平均注入的汞质量 |         | 48.8349 |         |         | 49.1334 |         |
| 极差       |         | 0.1032  |         |         | 0.0430  |         |

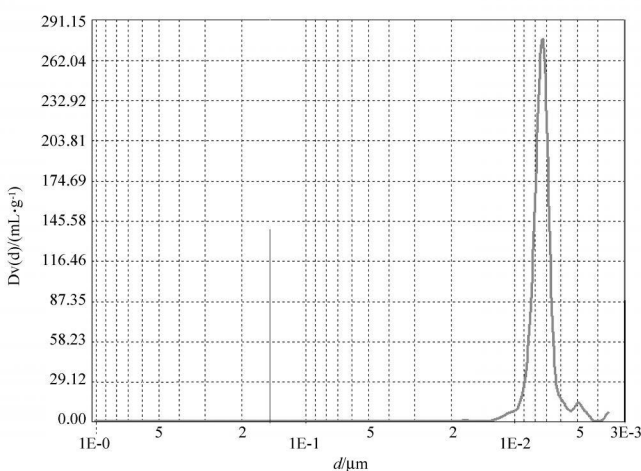
注: 低压注汞条件与表 1 相同

从表 2 中可以看出,在硅橡胶垫片密封条件下平均注入的汞质量略大于真空油脂密封条件下注入的汞质量,而极差却较小。这是由于硅橡胶垫片有一定的厚度,加入后增加了样品室容积使注汞的质量增加。该垫片的厚度和直径可控,因此注入的汞质量相对稳定。这样,根据放入样品前后注汞质量的差别来计算的样品体积、孔隙率、表观密度和密度的精度相应提高。而用真空油脂密封时由于每次涂抹的厚度、位置和质量差异较大,进而影响注入的汞质量。对于样品

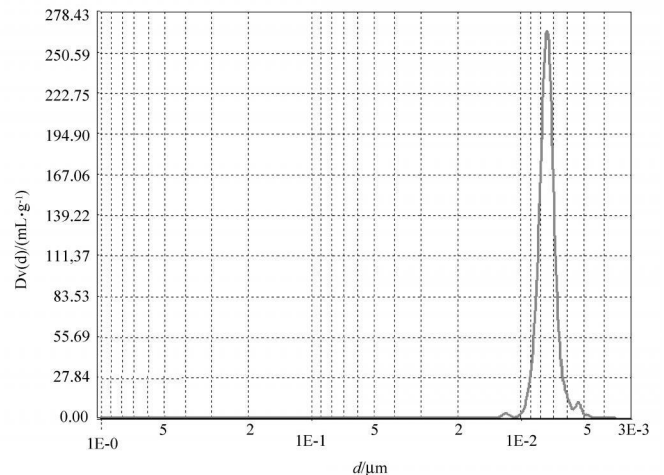
量少的分析测试,样品无污染和保持注汞质量恒定就显得尤为重要。

### 3.3 硅橡胶垫片对标准样品测试结果的影响

硅橡胶垫片密封虽然不影响低压注汞抽真空所需的时间,但改变了样品室的注汞质量,也就是改变了样品室的容积。为了确定这种改变对测试结果的影响,本文用硅橡胶垫片和真空油脂两种密封法对多孔 SiO<sub>2</sub> 标准样品进行测试,结果如图 3 所示。图 3 中  $d$  为孔径。



(a) 真空油脂密封



(b) 硅橡胶垫片密封

图 3 多孔 SiO<sub>2</sub> 标准样品孔径分布

(下转第 75 页)

中的 Template 属性设置模板的路径。Append Report Text. vi 向模板中添加文本, 标签名称由参数 MS Office parameters 指定, Get Data/ Time String 用于获取系统的日期和时间。图表数据与 Word Insert Graph. vi 相联。本程序生成的 Word 报告如图 8 所示。



图 8 由 LabVIEW 生成的实验报告

### 5 结束语

本文给出了一种基于 LabVIEW 平台下利萨如图形演示仪的设计。该图形仪不仅实现了各种频率参数和相位参数情况下利萨如图形的演示, 而且提供了信号频率及相位的测量方法, 若配以数据采集卡采集外

部信号, 就可以实现实际信号的频率及相位测量。与传统示波器相比, 它可以灵活方便地在虚拟仪器面板上修改各种参数, 而且演示更加稳定、形象、生动。完成实验后, 还可以生成相应的实验报告。

在通用计算机平台上, 通过指导学生利用利萨如图形仪等各种虚拟仪器完成实验, 改进了传统实验教学方法, 丰富了实验教学内容, 为学生做创新性实验、掌握现代仪器技术提供了参考和条件。

### 参考文献 (References):

- [1] 李小波, 吴浩, 孙炳章. 基于 LabVIEW 的虚拟实验室研究[J]. 煤矿机械, 2004(9): 33-35.
- [2] 杨乐平, 李海涛, 杨磊. LabVIEW 程序设计与应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [3] 杨中华. 利萨如图形研究[J]. 长沙电子学院学报, 1998(2): 190-193.
- [4] 王文军, 张景生. 两个互相垂直的简谐振动合成的几个问题[J]. 聊城师院学报, 1997(4): 40-43.
- [5] 王宝升. 用李萨如图形测量频率和频率差的探讨[J]. 物理实验, 1997, 17(5): 234-235.
- [6] 张山彪, 吕太国, 杨效华. 利用虚拟仪器平台演示李萨如图形[J]. 物理实验, 2005(9): 37-38.
- [7] 田野, 吕菁华. 基于 LabVIEW 的虚拟利萨如图形仪的设计[J]. 绥化学院学报, 2005(5): 185-186.
- [8] 汪翠英, 裴锋. LabVIEW 中 Word 报告生成功能开发[J]. 仪器仪表用户, 2005(1): 94-96.
- [9] 陈平, 俞天, 傅添智. 基于 LabVIEW 的电磁阻测试系统的设计[J]. 实验技术与管理, 2008, 25(2): 66-68.

(上接第 44 页)

从图 3 可以看出, 用真空油脂和硅橡胶垫片密封对标准样品测试图谱的峰形和峰位置没有影响。根据厂家提供的数据, 标准样品标称的孔径尺寸为(7.3 ± 0.5) nm, 用真空油脂密封的测试结果为 7.38 nm, 用硅橡胶垫片密封的测试结果为 7.36 nm, 在误差范围内这两种方法都能使用。为了确保实验结果的可靠性, 本文用硅橡胶垫片密封法对标准样品进行了二次检测, 所得图谱的峰形和峰位置不变, 测得的孔径尺寸为 7.38 nm。可以看出, 用硅橡胶垫片密封不影响样品测试的准确度。此外, 用这种密封方法, 即使是新培训人员上机操作, 在高压测试中也极少发生样品池破裂事件。

### 4 结论

用硅橡胶垫片密封取代传统的真空油脂密封, 不仅不影响样品测试速度和样品测量准确度, 而且具有操作简便、垫片可重复使用和不污染样品等优点。另外, 由于硅橡胶垫片厚度和直径可控, 因此注入的汞质

量相对稳定, 根据放入样品前后注汞质量的差别来计算的样品体积、孔隙率、表观密度和真密度等物理量的准确度和精度也相应提高。

### 参考文献 (References):

- [1] 张宝铭, 邹方永. 压汞法测定重油加氢催化剂的孔结构[J]. 山东化工, 1997(1): 47-50.
- [2] 林晓芬, 尹艳山, 李振全, 等. 压汞法分析生物质焦孔隙结构[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(S2): 187-190.
- [3] 曹乃珍, 沈万慈, 温诗铸, 等. 膨胀石墨制备及微孔结构相关性研究[J]. 材料科学与工程, 1997, 5(2): 121-123.
- [4] 梁云, 胡健, 周雪松, 等. 纤维过滤材料孔径及孔径分布测试方法的研究[J]. 纺织科学研究, 2004, (4): 23-26.
- [5] 唐明, 王甲春, 李连君. 压汞测孔评价混凝土材料孔隙分形特征的研究[J]. 沈阳建筑工程学院学报: 自然科学版, 2001, 17(4): 272-275.
- [6] 王玉珑, 曹振雷, 王燕忠. 采用汞压入法测量纸微孔分布和孔隙率[J]. 中国造纸, 2006, 25(3): 19-21.
- [7] 常东武. 压汞法测量孔隙时减小误差的方法及分析[J]. 实验技术与管理, 2003, 20(5): 76-80.
- [8] 谢晓永, 唐洪明, 王春华等. 氮气吸附法和压汞法在测试泥页岩孔隙分布中的对比[J]. 天然气工业, 2006, 26(12): 100-102.