文章编号:1000-5773(2009)06-0407-08

3 GPa 熔融盐固体介质高温高压三轴压力容器的温度标定*

韩 亮,周永胜,党嘉祥,何昌荣,姚文明

(中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室,北京 100029)

摘要:由于新研制的 3 GPa 熔融盐固体介质高温高压三轴实验系统改进了高压容器的装样方式以及样品的尺寸,需要对新装置的压力容器进行温度标定,为此采用多个 NiCr-NiSi 热电偶,在围压为 0.5 GPa 时对样品内部和周围的温度分布进行了研究。实验结果表明,样品外侧相对于样品中心上 1/3 位置热电偶监测到的温度与其它位置监测到的温度之间具有良好的线性关系,它们之间的斜率大小可以直接反映出温度的高低。样品外侧相对于样品中心上 1/3 位置与下 1/3 位置监测温度基本相同,也可以作为实验控制温度;样品中心温度比样品外侧相对于样品中心上 1/3 位置和下 1/3 位置监测温度低 4%;样品底部温度比样品中心温度低 5%;样品内部相对于样品中心下 1/4 位置温度比样品中心低 2%。样品的温度从中间向两端对称式递减,在样品尺寸范围内,样品的垂直温度梯度恒定(900 ℃ 为 16 ℃/mm)。本设备样品温度分布和温度控制精度与国际同类型实验设备相类似,达到了国际同类设备的水平。

关键词:温度标定;热电偶;温度梯度;固体介质;熔融盐

中图分类号:O521.3 **文献标识码**:A

1 引 言

利用不同类型的高温高压实验设备研究岩石和矿物的物性和力学性质是研究地球内部结构和理解构造过程的有效手段[1-2]。固体介质三轴压力容器以其具有较高的围压和相对比较大的样品被广泛应用于岩石物性测试、流变、矿物相变等方面的研究。1967 年 Griggs[3] 设计出经典的圆筒-活塞式固体介质压机,使用低强度的固体做传压介质,样品直径 3～10 mm,围压可达 1.5 GPa,但压力误差达到几十兆帕。Green 和 Borch[4-5] 改进了 Griggs 型压力容器的装样设计,使用熔融盐包裹样品,不仅使实验压力更均匀,而且提高了差应力的测量精度。Gleason 和 Tullis[6] 使用 LiCl/KCl 混合盐包裹样品,将差应力的测量精度提高至 5 MPa。Tingle 等[7] 则使用 E4(K-Na-Ca-Ba-Cl)混合盐包裹样品,在 2 GPa 围压条件下将差应力的测量精度提高至 3～5 MPa。Rybacki 等[8] 研制了改进型 Griggs 型变形设备,围压可达 4 GPa。

中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室在原有的 2 GPa Griggs 型固体介质三轴实验设备的基础上,自主设计研制了新的 3 GPa 熔融盐固体介质高温高压实验系统,在设备控制、系统软件、安全措施、操作流程等方面有新的改进。固体介质三轴压力容器在投入使用前必须进行温度标定和压力标定。党嘉祥等[9-10] 系统介绍了压力标定的方法,本研究主要介绍温度标定方法和标定结果。

* **收稿日期**:2009-03-05;**修回日期**:2009-04-09

基金项目:中国地震局地质研究所基本科研项目(DF-IGCEA-0607-1-24);中国地震局“十五”实验室建设项目

作者简介:韩 亮(1983—),男,博士研究生,主要从事高温高压岩石力学实验研究. E-mail:hanliangla@163.com

通讯作者:周永胜(1969—),男,博士,教授,主要从事高温高压岩石力学和岩石流变学研究. E-mail:zhouys@ies.ac.cn

2 3 GPa 压力容器的装样方式

在参考其它改进型 Griggs 型活塞-圆筒式固体介质压力容器[4-5,8]的基础上，我们对装样方式做出一些修改，见图 1(a)，以提高对熔融盐的密封性和减少轴压的摩擦力。

高压容器的具体装样方式为：圆柱形样品(尺寸∅3 mm×6 mm)密封于金或镍套中，使用低共熔点的 KCl/LiCl 混合盐套包裹样品，样品上下分别为刚玉柱 A 和刚玉柱 B(纯度大于 99.5%，无孔隙)。软烧过的内叶蜡石套 C 和外叶蜡石套 B 隔离石墨炉与其内外两侧的盐套并约束其形状和位置。内叶蜡石套 C 和 KCl/LiCl 混合盐套之间为镍套，它与样品高度相同且在同一水平线上，该措施可以最大程度减小热梯度[11]，石墨炉的长度为样品高度的 5 倍，该比率能够有效减小样品内部的轴向温度梯度[8]。石墨炉上下分别与石墨帽和炭化钨底座连接，组成电流回路，石墨帽厚度要求能够填补它与盐套和叶蜡石套之间的空间。

两根热电偶(热电偶材料包括：NiCr-NiSi、La-LaW、Pt-PtLa)平行于样品放置在内叶蜡石套 C 的钻孔内(处于加温炉内部)，该措施确保高围压条件下热电偶不会断开和弯向样品[7]。两根热电偶的测点分别位于样品外侧相对于样品中心的上 1/3 和下 1/3 位置(如果没有特别指明，以下所说的位置都相对样品中心而言)，其中上 1/3 位置的热电偶的测量温度作为控制温度回馈自动加温系统信号。

石墨帽的上部由铅垫组成，围压活塞推进时产生均匀分布的压力，铅垫和石墨帽中间的铜垫在增加石墨帽导电性的同时减少铅的挤入破坏。尽管有实验表明低熔点的合金材料代替铅能够最大程度上减小摩擦力，但压力梯度导致熔化的合金大量挤入并破坏装样装置内部结构[8]。铅垫上面是密封铝垫和密封铁三角环，在高压条件下有效避免铅挤入压力容器和围压活塞中胀裂设备。围压活塞和轴压活塞为碳化钨硬质合金材料，轴压活塞与上刚玉柱 A 非刚性连接，当样品与轴压活塞接触时，保持轴压活塞位移不变，通过被动加压方式可以产生静岩压力条件。

大量实验表明，上述装样方式不可避免地在容器内出现温度梯度。出现温度梯度的主要原因有：(1) 石墨炉两端与金属材料紧密连接，热量传导散失较快，导致两端加热效率偏低，温度偏低；(2) 样品两端与刚玉柱接触，也会产生热传导，导致样品两端温度低于样品中心温度。我们采用多个热电偶，对样品中心、样品下部 1/4 位置、样品底部与样品两侧外部上下 1/3 位置的温度进行监测(图 1(b))，系统标定样品内部和周围的温度分布情况。

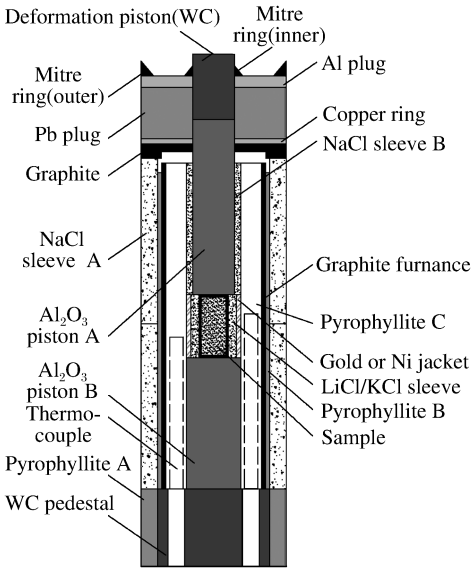


图 1(a) 压力容器的装样装置结构

Fig. 1(a) Sample assembly in the pressure vessel

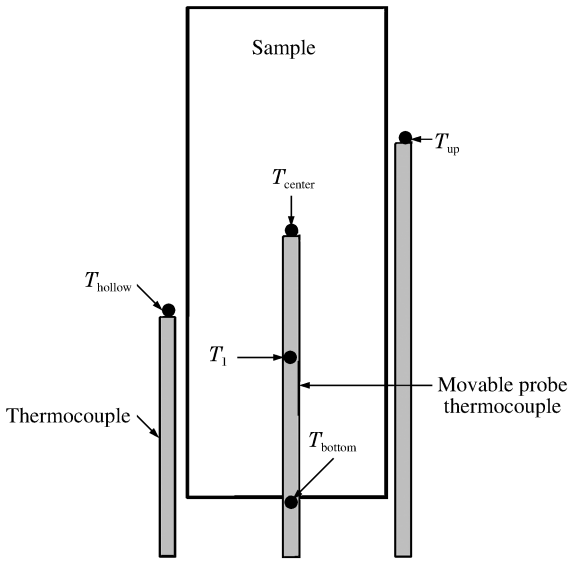


图 1(b) 样品内外热电偶位置分布简图

Fig. 1(b) Sketch map for different positions inside and outside the sample

3　温度标定实验

3.1　实验方法和实验条件

在温度标定实验中,样品中心和底端的监测温度代表样品的真实温度,为了保证在矿物相变实验和岩石流变实验中样品的完整性和密封性,需要通过样品外侧的监测温度换算获得样品的真实温度。实验样品为硬烧结的叶蜡石,使用 KCl/LiCl 混合盐包裹样品,传压介质为 NaCl。在实验过程中加载较高的围压(500 MPa),使压力容器内各部件接触紧密并挤压固定热电偶。在主动加载围压的同时,通过软金属调节,给轴压被动加载,获得与围压相等的压力,以保持样品基本处于静压状态。热电偶选择 NiCr-NiSi(0～1 000 ℃)。两组热电偶分别监测样品外测上 1/3 位置和下 1/3 位置的温度(T_{up} 和 T_{hollow})。

第 3 组热电偶穿过下刚玉柱 B 插入样品,分别监测样品的中心温度(T_{center})、样品内部下 1/4 位置温度(T_1)和样品底部温度(T_{bottom})。利用变压器(10 V、1 000 A)输出电力加热石墨炉,采用全自动控温仪控制和监测所有温度,计算机每隔 1 s 自动记录所有温度数据。实验中采用样品外侧上 1/3 位置的热电偶监测到的温度 T_{up} 作为控制和信号反馈。

对记录到的所有实验温度数据与控制温度 T_{up} 进行线性拟合,获得样品外侧上 1/3 位置的监测温度与样品真实温度之间的换算关系,进而对压力容器内的温度分布特征进行研究。

3.2　实验数据

图 2 给出了温度标定的典型实验曲线,横坐标代表样品外侧上 1/3 位置的监测温度,纵坐标代表样品其它位置的监测温度。图 2(a)为样品外侧上 1/3 位置温度 T_{up} 与下 1/3 位置监测温度 T_{hollow} 之间的关系,图 2(b)为样品中心温度 T_{center} 和样品外侧上 1/3 位置温度 T_{up} 与下 1/3 位置温度 T_{hollow} 之间的关系,图 2(c)为样品底端温度 T_{bottom} 和样品外侧上 1/3 位置温度 T_{up} 与下 1/3 位置温度 T_{hollow} 之间的关系,图 2(d)为样品内部下 1/4 位置温度 T_1 与样品上 1/3 位置温度 T_{up} 和下 1/3 位置监测温度 T_{hollow} 之间的关系。

从这些实验结果中看出,样品外侧上 1/3 位置热电偶监测到的温度与其它位置监测到的温度之间具有良好的线性关系,它们之间的斜率大小可以直接反映出温度的高低(表 1)。从图 2 和表 1 中得出,样品外侧上下 1/3 温度最高,而样品内部温度从样品中心到样品内部下 1/4 处及其样品底部依次降低。

表 1　样品外侧上 1/3 位置温度与其它热电偶监测到的温度拟合直线的斜率

Table 1　Linear slopes of temperature between the upper 1/3 positon outside the sample with other position of sample

Experiments	T_{hollow}/T_{up}	T_{center}/T_{up}	T_{bottom}/T_{up}	T_1/T_{up}
S0701		0.96		
S0702	1.01			0.94
S0704	0.99		0.91	
S0705	0.99		0.91	
S0706	1.01	0.96		

其中,样品外侧上 1/3 位置与下 1/3 位置监测温度的斜率基本为 1.0,两者最大相差 1.2%,都可以作为实验控制温度,达到我们的设计预期。样品中心温度与样品外侧上 1/3 位置和下 1/3 位置监测温度的斜率为 0.96,即中心温度比样品外侧 1/3 处低 4%。样品底部温度与样品外侧上 1/3 位置和下 1/3 位置温度的斜率为 0.91,即样品底部温度比样品外侧 1/3 处低 9%,而比样品中心温度低 5%。样品内部下 1/4 位置温度与样品外侧下 1/3 位置温度的斜率为 0.94,即样品内部下 1/4 位置温度比样品外侧下 1/3 位置温度低 6%,而比样品中心低 2%。

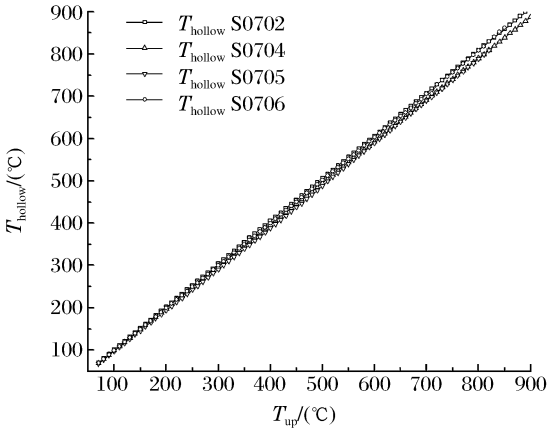


图 2(a) 样品外侧上下 1/3 位置的监测温度关系

Fig. 2(a) The temperature monitored at the upper and lower 1/3 position outside the sample

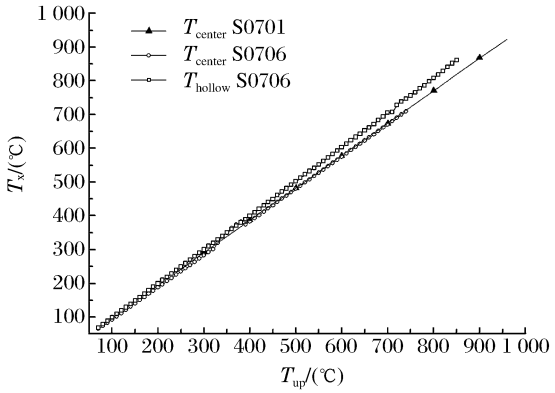


图 2(b) 样品中心与样品外侧上下 1/3 位置的监测温度关系

Fig. 2(b) The temperatures in the center of the sample against those at the upper and lower 1/3 position outside the sample

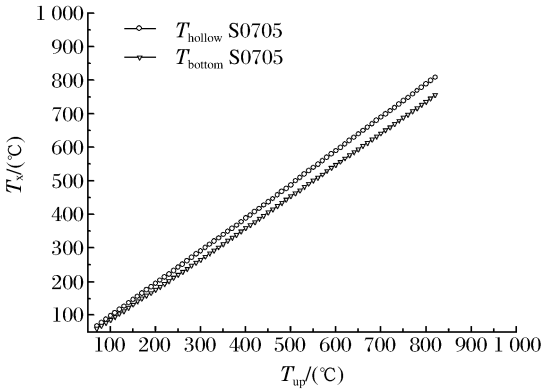


图 2(c) 样品底部与样品外侧上下 1/3 位置温度关系

Fig. 2(c) The temperatures at the bottom of the sample against those at the upper and lower 1/3 position outside the sample

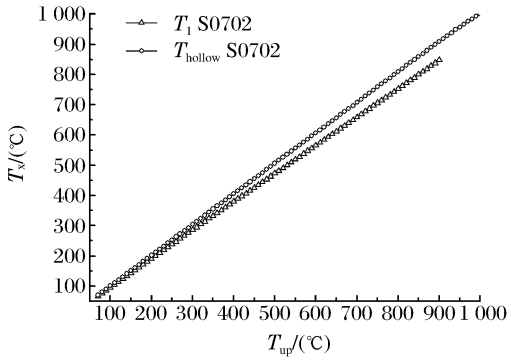


图 2(d) 样品下部 1/4 位置与样品外侧上下 1/3 位置温度关系

Fig. 2(d) The temperature at the lower quarter of the sample against those at the upper and lower 1/3 position outside the sample

3.3 样品温度分布特征

图 3 给出样品不同部位的温度分布情况。从图中发现,不同监测位置的温度差随加温温度的升高明显增大,同一监测位置的温度误差也随温度升高而变大。其中,样品外侧上 1/3 位置和下 1/3 位置的监测温度基本相同,在 900 ℃个别实验的温度相差最大达 12 ℃,实验结果表明 T_{up} 和 T_{bottom} 都可选作加温系统的控制温度,确保实验顺利进行。两者温度相差的可能原因有:(1) 不同实验中热电偶测点的位置差异,(2) 在加压过程中石墨炉产生了不规则的挤压变形。

样品中心和样品底部的监测温度低于样品外侧上 1/3 位置的监测温度,在 900 ℃时,样品中心的监测温度比样品外侧上 1/3 位置的监测温度低 40 ℃,样品底部的监测温度比样品外侧上 1/3 位置的监测温度低 90 ℃,即样品中心的监测温度比样品底部的监测温度高约 50 ℃,垂直温度梯度 16 ℃/mm。

如果样品外侧下 1/3 处的热电偶向上移动到 1/2 处(向上移动约 1 mm,实验 S0703),测量到样品外侧中间位置的温度 T_{hollow} 比测量位置在样品上 1/3 位置的 T_{up} 温度高,在 900 ℃时 T_{hollow} 高出 T_{up} 20 ℃,而比样品中心高 60 ℃。这说明样品外侧中间温度是容器内温度最高的部位。

综合 Kirby 等[12]对压力容器内的温度分布研究结果和 Leistner[13]和 Cemic 等人[14]对压力容器内水平温度梯度的研究,可以得出,样品的温度从中间向两端对称式递减,在样品尺寸范围内,样品内部的垂直温度梯度相对固定,基本不随加温过程变化,即样品内部温度差随温度呈固定比例变化。因此,根据样品两侧温度的监测,就可以准确地得到样品不同部位的温度分布。

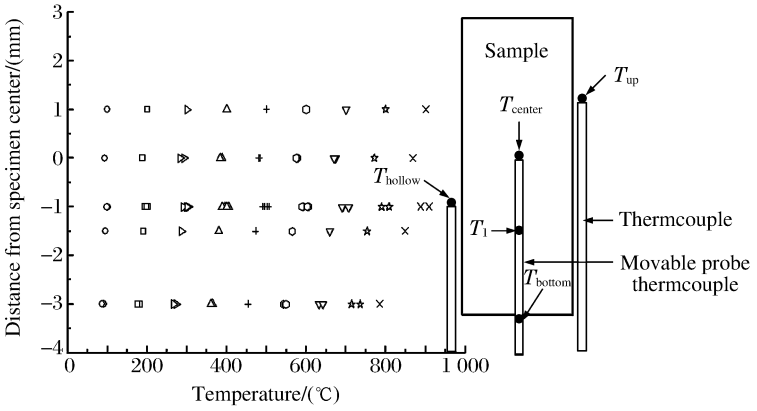


图 3　样品周围温度分布图

Fig. 3　Temperatures distribution in and around the sample

4　与其它实验设备的温度分布比较

Rybacki 等[8]研制的 4 GPa 熔融盐固体介质高温高压实验设备的装样方式和样品尺寸与我们研制的新型实验设备基本相同,其温度标定结果有重要的参考意义。该设备的样品尺寸为∅3 mm×6 mm,样品外侧下热电偶位置与样品底部保持水平,样品外侧上热电偶位置比样品顶部低 1 mm,样品内部的热电偶位于样品上下 1/4 位置。样品外侧上下热电偶温度差 2.5%,而我们给出的样品外侧上下 1/3 处的温度差小于 1.2%;样品内部上下 1/4 处两监测点间温度差小于 1%,表明样品温度分布以样品中心向两端具有对称性,与我们获得的结果一致。样品内部的监测温度低于样品外侧的监测温度,这与我们的结果类似,但由于 Rybacki 等[8]没有给出样品中心和样品底部的温度,因此,对其样品垂向的温度梯度无法准确估计。

图 4 是 Kirby 等[12]给出的加温炉内没有熔融盐的传统压力容器的温度分布情况。从图 4 中发现,

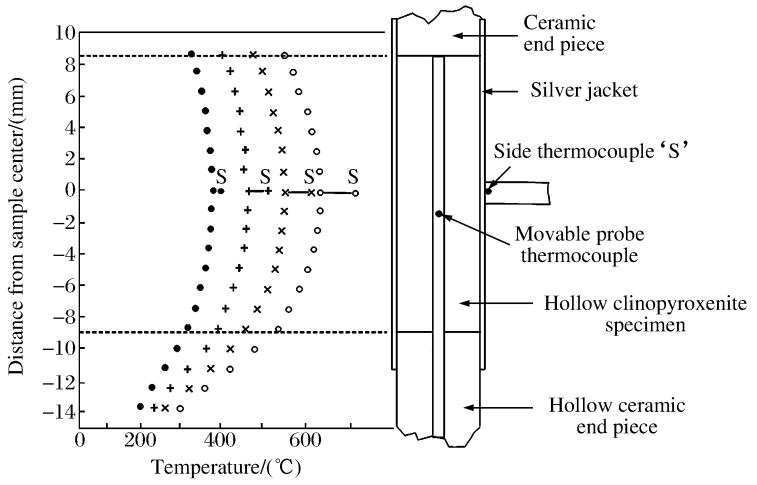


图 4　固体介质压力容器的温度分布图(Kirby,1984)

Fig. 4　Temperature distribution of Piston-Cylinder solid medium apparatus(Kirby,1984)

样品两侧的温度高于样品内部温度,样品内部温度分布以样品中心呈对称分布。这些与有熔融盐的压力容器的温度分布相同,但由于样品比较大,样品中心与样品两端的温度差比较大,在样品中心温度在640 ℃时,样品两端温度约 540 ℃,相差 100 ℃。

图 5 是中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室的 2 GPa 压力容器样品的中心与样品底部的温度差和控制温度间的关系。图中曲线 1 是热电偶固定时得到的温度差,曲线 2 是热电偶在实验中向下逐渐退出时得到的温度差。在曲线 1 中,样品中心温度在 640 ℃时,样品中心与样品两端温度差约 100 ℃;在样品中心温度为 900 ℃时,样品中心和样品底部温度相差约 150 ℃(实验样品尺寸为 ⌀10 mm×20 mm),这不仅与 Kirby 等[12]给出的压力容器内温度分布基本相同,而且样品垂直温度梯度与熔融盐压力容器的温度梯度相似。但由于熔融盐压力容器的样品尺寸的减小,极大地降低了样品中间和样品底部的温度差,从而提高了样品内的温度精度。

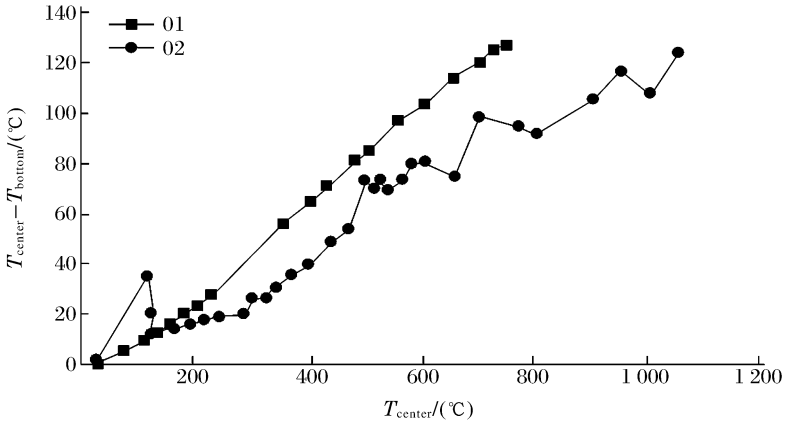


图 5 2 GPa 压力容器样品中心与样品底部的温度差和控制温度间的关系

(曲线 1 是热电偶固定时获得的温度差,曲线 2 是热电偶向下脱落时获得的温度差)

Fig. 5 The temperature variability within the sample versus the controlling temperature

(Curve 1 represent the difference from the fixed thermocouple, curve 2 represent the difference from the dropping)

图 5 中的曲线 2 显示,由于热电偶向下逐渐脱落,样品中心温度与样品底部温度差逐渐增加。在本次温度标定实验中,也出现过类似的现象。图 6 给出了实验 S0704 中样品底部监测温度与样品外侧上 1/3 位置的温度关系的曲线,图中斜率在高温段逐渐降低,实验后对压力容器内装样的检查确认,LiCl/KCl 混合盐套熔融后推动样品底部的热电偶缓慢脱出,大量挤入下刚玉柱 B 的小孔中。为了避免在实验中出现这种情况,新研制的 3 GPa 熔融盐固体介质三轴压力容器改进了装样方式,采用样品两侧上下 1/3 位置的热电偶监测样品内部温度方式,确保样品处于完全封闭状态,并且把熔融盐密封在高温炉内,以确保压力均匀,降低摩擦力,极大地提高了实验的成功率和实验数据的精度。

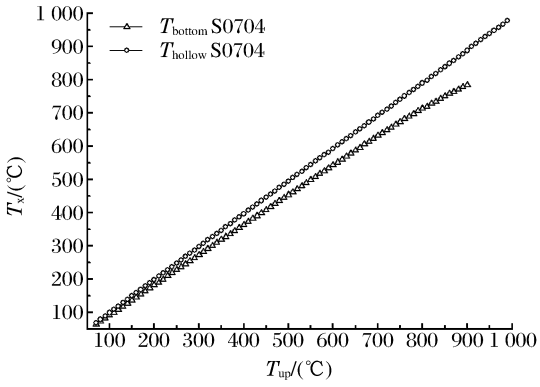


图 6 熔融盐压力容器热电偶向下脱落时获得的温度曲线

Fig. 6 Temperature curves acquired in the case of thermocouple dropping downward

通过与国内外其它设备比较,可以认为,新研制的 3 GPa 熔融盐固体介质压力容器的温度控制精度和温度分布达到了国际同类实验设备的水平。

5 结　论

温度标定实验表明,新研制的 3 GPa 熔融盐固体介质高温高压三轴压力容器的装样方式合理,加温系统工作稳定,温度控制精度高。实验结果显示,样品外侧上 1/3 位置热电偶监测到的温度与其它位置监测到的温度之间具有良好的线性关系,它们之间的斜率大小可以直接反映出温度的高低。样品外侧上 1/3 位置与下 1/3 位置监测温度基本相同,都可以作为实验控制温度;样品中心温度比样品外侧上 1/3 位置和下 1/3 位置监测温度低 4%;样品底部温度比样品中心温度低 5%;样品内部下 1/4 位置温度比样品中心低 2%。样品内部温度分布表明,样品中间温度最高,向样品两端递减,呈对称式分布,样品的温度从中间向两端对称式递减,在样品尺寸范围内,样品的垂直温度梯度恒定。处于样品中心或底部的热电偶在实验过程中容易向下脱落,不仅影响温度测量,而且导致样品从插入热电偶的孔中挤出,因此,在高温高压实验过程中,一般利用样品两侧的热电偶控制和监测样品的温度分布。与国际同类型实验设备的温度分布比较表明,本设备温度控制精度和样品温度分布达到了国际同类设备的水平。

在"3 GPa 熔融盐固体介质三轴实验系统"的设计、研制、组装和调试的各个环节,都凝聚了刘树山和赵树清老师的智慧和汗水。在样品组装和温度标定中,与德国地球科学研究中心的 E. Rybacki 和 B. Wunder 进行了多次讨论,并提出了宝贵的建议。在此对他们表示衷心的感谢。

References:

[1] Tullis T E, Tullis J. Experimental Rock Deformation Techniques [J]. Am Geophys Union, Geophys Monogr, 1986, 36: 297-324.

[2] Kronenberg A, Kirby S. Probing the Earth's Strength: Can We Measure Small Stress at High Pressure ? [J]. EOS, Trans Amer Geophys Union, 1992, 72: 453-454.

[3] Griggs D T. Hydrolytic Weakening of Quartz and Other Silicates, Geophys [J]. J R Astr Soc, 1967, 14: 19-31.

[4] Green H W, Borch R S. A New Molten Salt Cell for Precision Stress Measurements at High Pressure [J]. Eur J Mineral, 1989, 1: 213-219.

[5] Green H W, Borch R S. High Pressure and Temperature Deformation Experiments in a Liquid Confining Medium [J]. Am Geophys Union, Geophys Monogr, 1990, 56: 195-200.

[6] Gleason G C, Tullis J. Improving Flow Laws and Piezometers for Quartz and Feldspar Aggregates [J]. Geophys Res Lett, 1993, 20: 2111-2114.

[7] Tingle T N, Green H W, Young T E, et al. Improvements to Griggs-Type Apparatus for Mechanical Testing at High Pressures and Temperatures [J]. Pure Appl Geophys, 1993, 141: 523-543.

[8] Rybacki E, Renner J, Konrad K, et al. A Servohydraulically-Controlled Deformation Apparatus for Rock Deformation under Conditions of Ultra-High Pressure Metamorphism [J]. Pure Appl Geophys, 1998, 152: 579-606.

[9] Dang J X, Zhou Y S, He C R. Pressure Calibration for the Solid Medium Vessel of Piston-Cylinder Apparatus under High Pressure and High Temperature [J]. Seismology and Geology, 2007, 29(1): 133-143. (in Chinese)
党嘉祥,周永胜,何昌荣. 活塞-圆桶式固体介质高温高压实验容器的压力标定方法 [J]. 地震地质, 2007, 29(1): 133-143.

[10] Dang J X, Zhou Y S, He C R, et al. The Method of Confined Pressure Calibration for Rock Rheometer under High Temperature and High Pressure [J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(3): 287-291. (in Chinese)
党嘉祥,周永胜,何昌荣,等. 高温高压岩石流变仪的围压标定方法 [J]. 地学前缘, 2008, 15(3): 287-291.

[11] Nelson D. Finite Element Analysis of the Temperature Distribution within a Griggs Apparatus Sample Assembly (Abst) [J]. EOS, Trans Am Geophys Union, 1977, 58: 513.

[12] Kirby S H, Kronenberg A K. Deformation of Clinopyroxenite: Evidence for Transition in Flow Mechanisms and Semibrittle Behavior [J]. J Geophys Res, 1984, 89(5): 3177-3192.

[13] Leistner H. Temperaturgradienten-Messungen in Piston-Zylinder Pressen [J]. Fortschr Mineral, 1979, 57(1): 81-82.

[14] Cemic L, Geiger C A, Hoyer W W, et al. Piston-CylinderTechniques: Pressure and Temperature Calibration of a Pyrophyllite-Based Assembly by Means of DTA Measurements, a Salt-Based Assembly, and a Cold Sealing Sample Encapsulation Method [J]. N Jb Miner Mh, 1990, H2: 49-64.

Temperature Calibration for 3 GPa Molten Salt Medium Triaxial Pressure Vessel

HAN Liang, ZHOU Yong-Sheng, DANG Jia-Xiang,
HE Chang-Rong, YAO Wen-Ming

(*State Key Laboratory of Earthquake Dynamics, Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing* 100029, *China*)

Abstract: A triaxial deformation apparatus with 3 GPa molten salt medium pressure vessel was developed to study the mechanical behavior of the rock under high temperature and ultra-high pressure. It is based on the conventional Griggs design and the molten salt cell concept is after the concept of Green and Borch(1989) and Rybacki et al(1998). The pressure vessel is improved with respect to systems described previously by the use of different salt mixtures with low eutectic temperatures, and by a mechanically stable arrangement of the thermocouples. In this study, we focus on the temperatures distribution around the sample under confined pressure of 500 MPa. The experimental results show that there is a good linear correlation between temperatures monitored by the upper thermocouple (at the upper 1/3 position of the sample center, outside the sample) and others. Based on the linear slopes, we can identify temperature difference in positions of sample. The temperature difference between the upper and the lower thermocouple (at the lower 1/3 positon of the sample center, outside the sample) is so small that both of them can be used as temperature controller for the heating system. The temperature in the center of the sample is by 4% lower than the ones monitored by the upper thermocouple. The temperature in the bottom of the sample is by 5% lower than that in the center of the sample. The temperature in the lower quarter of the sample is by 2% lower than that in the center of the sample. The temperature distribution in the sample show that vertical temperature gradient in the sample is constant(16 ℃/mm at 900 ℃). The temperature controlling resolution and temperature distribution in the pressure vessel are similar to the same type apparatuses in other laboratories of the world.

Key words: temperature calibration; thermocouples; temperature gradient; solid medium; molten salt