文章编号：1000-5773(2010)03-0206-07

静水压加载单晶 MgO 的超声测量与压力标定*

张 毅，毕 延，蔡灵仓，徐济安

（中国工程物理研究院流体物理研究所，冲击波物理与爆轰物理
国防科技重点实验室，四川绵阳 621900）

摘要：通过对单晶 MgO 的高压声速测量，结合高压 Brillouin 散射数据，对静水压加载条件下六面顶压机高压腔中的压力进行了多点系统标定（系统油压从 15 MPa 到 51 MPa，间隔 2 MPa），建立了新的大腔体压机超声测量和压力标定技术。相比传统的仅采用 2～3 个标定压力点的方法，该技术在统计上更加可靠。结合 LY12 铝的高压声速测量，进一步验证了该压力标定方法的合理性。与固体传压组装相比，固液混合传压组装在相同油压下的压力值系统偏低，分析认为这主要是由于固体传压介质中的剪切效应导致标定压力值系统偏高造成的。

关键词：超声测量；压力标定；六面顶压机；单晶氧化镁
中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

高压声速测量对于探索固体内部原子间的结合性质，研究与之相关的压缩特性和状态方程等都有着重要的物理意义和应用价值。为此，在大多数静高压加载装置上都配套开展了高压声速测量研究，如活塞-圆筒装置[1]、多面顶压机[2-5]、金刚石压砧（Diamond Anvil Cell，DAC）[6]等。其中活塞-圆筒装置可实现静水压加载，但其工作压力较低[1]，通常在 1 GPa 以下；尽管 DAC 装置可以实现较高的压力，但与之配套的吉赫兹超声换能器及测量系统比较复杂[6]，对实验设备和技术要求较高，国内尚无应用报道，国外应用得也较少。因此，大腔体多面顶压机仍是目前国内外静高压超声测量的主要设备。

在早期的六面顶压机超声声速测量中[2]，样品直接与六面顶压机的上下顶锤接触，测量透射声波的传播时间。由于固体传压介质的使用，使得样品中产生较大的压力梯度。Y. G. Liu 等人[4]在样品与上下顶锤之间加入缓冲棒，缩短样品的长度，改善了样品中的压力梯度分布，通过测量超声脉冲的透射总时间和在样品与上下缓冲棒的界面处的反射时间差，得到了样品中的超声传播时间。为了改善八面顶压机超声测量中的静水压条件，B. S. Li 引入了 NaCl 等易压缩固体作传压介质[5]。王青松等人[7]将 B. S. Li的设计引入到六面顶压机，并作了相应改进，使样品保持在高压腔的中心，改善了压缩的同步性，但却保留了固体传压介质，使得样品中的静水压条件仍有待改善。

为了获得更好的静水压性，采用液体传压介质无疑是一个好的想法。D. L. Decker 等人[8]和陆中等人[9]在研究材料的介电性能时，率先在六面顶压机内采用固液组合传压，得到了较好的静水压环境。M. S. Song 等人[10]在 Kawai 型多顶砧压机内建立了基于固液组合传压的超声测量方法，并对 Au 的弹性常数进行了超声测量[11]。在所有的这些研究工作中，大腔体压机的压力标定始终没有很好地解决。

* **收稿日期**：2009-04-01；**修回日期**：2009-10-28
基金项目：冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室基金（9140C6703010703，9140C6703010905）；中国工程物理研究院双百人才基金（2008R0106）
作者简介：张 毅（1977－），男，硕士研究生，主要从事高压物理研究. E-mail：zhangyi@caep.ac.cn
通讯作者：毕 延（1966－），男，博士，副研究员，主要从事高压物理研究. E-mail：biyan_cn@yahoo.com.cn

通常情况下,他们仍然采用传统的 Bi 或 Ba 的 2～3 个相变压力点的电阻率变化进行压力标定,即对标定压力点进行线性或二次曲线拟合,通过内插或外推给出压力标定曲线。其优点是可通过组装设计,每次在超声测量的同时,进行独立的压力标定。但是,对于少数定标压力点的拟合,其受单个数据点的测量误差影响较大,所以由此建立的压力标定曲线的可信度不高。

本研究采用超声测量技术,通过静水压加载下单晶 MgO 的声速测量,结合用液 He 作传压介质时 DAC 静水压加载下样品的弹性声速(根据 Brillouin 散射测量数据获得)与压力的关系,对大腔体六面顶压机使用液体传压介质时的高压腔压力进行多点系统标定。

2　实验原理与方法

实验在YL75-800D六面顶压机上进行。实验加载系统与样品腔组装结构如图 1 所示。叶蜡石立方块的边长为 32 mm。使用圆柱形无氧铜杯将体积比为 4∶1 的甲醇-乙醇混合液封装起来,作为液体传压的内层样品腔。无氧铜杯的外径为 18 mm,内径为 12 mm,顶部由一个不锈钢盖密封,该不锈钢盖同时起到缓冲棒的作用。样品上端面直接粘接在缓冲棒的底部,构成完整的声学通道,其余部分浸在甲醇乙醇混合液中。在设计样品缓冲棒的长度时,需综合考虑样品材料与缓冲棒的阻抗特性和声波走时,使样品前后界面各次回波尽量清晰可辨,不至于相互重叠。最后形成的内层样品腔的大小为 ∅12 mm×8 mm。

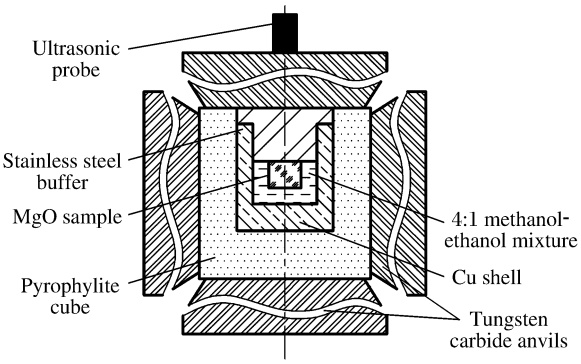


图 1　实验装置

Fig. 1　Experimental setup

超声探头粘在碳化钨压砧背面中心,与压砧、缓冲杆、样品在同一轴线上,各接触面均由细砂纸抛光,以利于声波传播。采用脉冲回波法进行超声测量[7],超声脉冲发生-接收器和探头的工作频率为 5 MHz,工作模式为纵波。超声回波信号由数字示波器进行多次采样求平均,以提高信噪比[12]。

实验样品采用沿[100]方向切割的单晶 MgO,尺寸为∅6 mm×5 mm。实验前,用千分尺测量样品的初始长度,与实验后回收样品的长度比较,根据实验后样品的弹性恢复程度来判断实验过程中静水压条件的好坏。将体积比为 4∶1 的甲醇-乙醇混合液作为传压介质,可使 10 GPa 压力范围内的样品处于静水压状态[13]。加压开始后,油压从 15 MPa 起,每 3 min 上升 2 MPa,并保压 10 min,以便压腔内部达到稳定状态。采用与压机控制程序同步的自动采集程序[14],记录油压以及对应的超声回波信号,并保证记录点处于每个压力点保压时段内相对固定的位置。图 2 为一个典型实验的回波波列及回波对应的

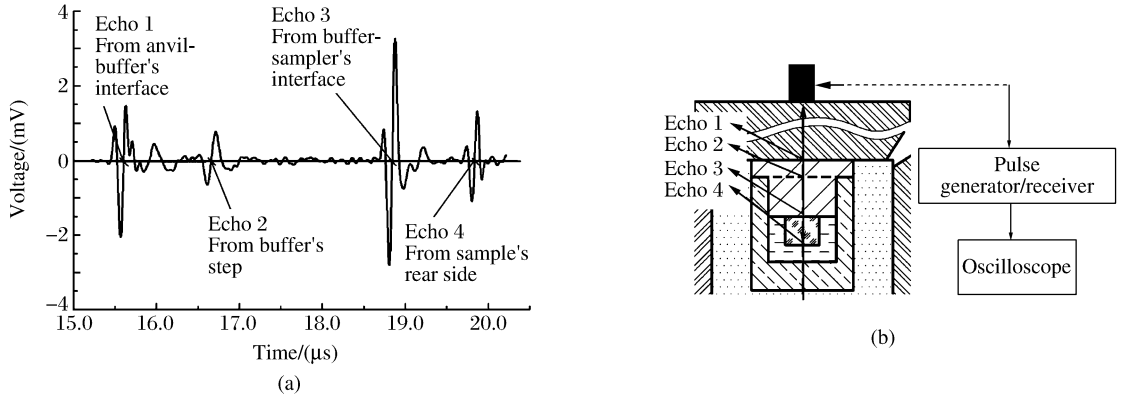


图 2　回波波列及其对应位置

Fig. 2　Echoes train and corresponding positions

位置。图 2 中,回波 1～回波 4 对应的分别是顶锤与缓冲杆界面、缓冲杆台阶、缓冲杆与样品界面以及样品后界面的反射。因为波峰和波谷间的过零点变化最快,是不易受干扰的位置,因此将其作为判断时间的基准点。

3 实验数据分析

对回收样品进行测量,比较实验前后样品的外形尺寸,未观察到变化,说明液体传压压腔内的静水压性相当好。

图 2 中回波 4 与回波 3 的时间差即为样品中超声波的走时。将回波 4 与回波 3 的波形图展开并叠加观察,发现两回波前一个周期的波形能够较好地重合,其后则有一定的变化,如图 3 所示。经频谱分析,发现这是由回波 4 的中心频率向高频移动引起的。因为信号发生器输出的激励脉冲频谱较宽,而不同频率的声波在传播时发散情况不同,导致不同位置的回波频谱成分发生变化,进而引起波形改变。

读取波形畸变尚不严重的前一个周期内回波 3 与回波 4 相同相位点的时间差,将其作为样品中声波的传播时间 Δt,由 $v=2l/\Delta t$ 得到样品中的声速,其中,v 为声速,l 为样品在声波传播方向上的长度,因为反射信号两次经过样品,因此有因子 2。

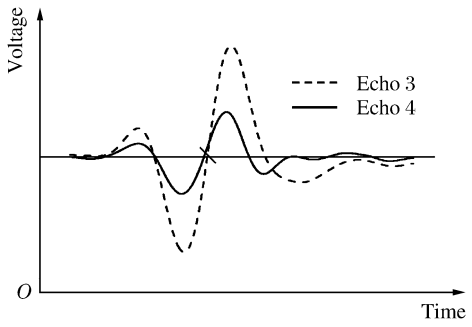


图 3 回波 3 与回波 4 比较

Fig. 3 Comparison of Echo 3 and Echo 4

在大腔体压机中用超声方法测量声速时,样品长度难以进行原位测量。但当采用液体传压介质时,样品处于静水压加载,完全满足弹性形变的条件,即可采用状态方程对样品长度进行迭代计算。

对于压力标定,由于实验中使用标准样品,即材料的状态方程已知,声波在样品中的走时由实验直接测量得到,因此,通过迭代算法就可以同时得到高压原位条件下样品的长度、声速以及相应的压力。

对于单晶 MgO,根据 C. S. Zha 等人[15]由 Brillouin 散射测量得到的弹性模量随压力 p 的变化关系,有

$$c_{11}=297+9.7p-0.063p^2 \tag{1}$$

式中:c_{11} 和 p 的单位为 GPa。

对于面心立方(fcc)结构的单晶 MgO,沿[100]方向的纵波声速为

$$v_l^{100}=(c_{11}/\rho)^{1/2} \tag{2}$$

式中:ρ 为样品密度。

在六面顶压机静水压加载下,声波在单晶 MgO 样品中的走时为

$$\Delta t_l=2l/v_l^{100} \tag{3}$$

假设样品在静水压加载下仅发生弹性形变,则有

$$\rho/\rho_0=(l_0/l)^3 \tag{4}$$

式中:ρ_0、l_0 分别为样品的初始密度和长度。

为了迭代求解压力 p,还需引入 MgO 的状态方程。这里采用了单晶 MgO 在静水压加载下测量的三阶 Birch-Murnaghan 状态方程[16]

$$p=3K_0 f(1+2f)^{5/2}(1+a_1 f+a_2 f^2) \tag{5}$$

$$f=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{2/3}-1\right] \tag{6}$$

$$a_1=\frac{3}{2}(K'_{T0}-4) \tag{7}$$

$$a_2=\frac{3}{2}\left[K_{T0}K''_{T0}+K'_{T0}(K'_{T0}-7)+\frac{143}{9}\right] \tag{8}$$

式中:K_{T0}、K'_{T0}、K''_{T0}分别为等温体模量及其对压力的一阶、二阶导数。根据 C. S. Zha 等人[15]的研究,对于 MgO,$K_0=159.7$ GPa,$K'_0=4.26$,$K''_0=-0.026$ GPa^{-1}。实际上,状态方程形式的选取对迭代计算并不重要。采用 Cook 公式[17]进行验算,发现二者的迭代结果仅相差 0.5%。

迭代计算时,以 l 为自变量,每给定一个 l 值,联立(1)式～(5)式,即可得到一个 Δt_l。令 l 值从 l_0 开始,以 1 nm 为步长,逐渐减少样品长度,逐点计算 Δt_l,当 Δt_l 收敛于某油压下实验测得的 Δt 时,即可得到相应的样品长度 l,纵波声速 v_l 以及当前高压腔中的压力 p。

上述方法得到的系统油压与压腔压力关系见图 4。从图中可以看出,与仅采用 2～3 个相变点的传统标定方法[10]相比,根据多点压力标定方法获得的压力标定曲线在统计上要更加可靠。作为参照,图中还给出了同一压机中采用固体传压介质[7]时用 Bi 和 Ba 的相变点标定的油压-高压腔压力曲线。

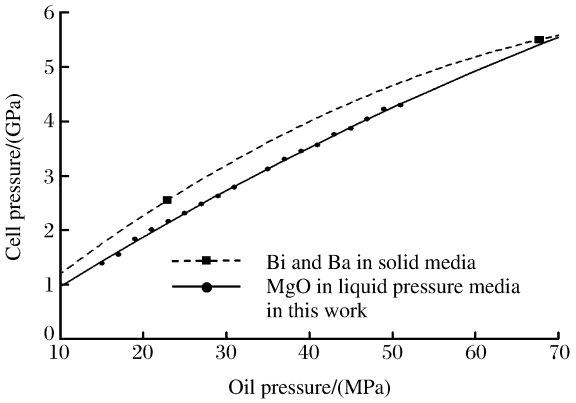


图 4　压力标定结果

Fig. 4　Pressure calibration results

从图 4 还可以看出,在标定的压力范围内,采用固液混合传压介质与采用固体传压介质的压力标定曲线存在系统差异。M. S. Song 等人在工作中也发现了类似现象[10],但他们对其原因并未作系统分析。我们认为这主要与采用固体传压介质时的压力标定方法有关。采用固体传压介质时,在高压下一定会存在较大的偏应力或非静水压性[18],这对采用 Bi、Tl、Ba 等材料的相变压力点作为压力标定的传统方法有较大影响。因为偏应力会促使相变在较低压力下发生[19-20],这样无论采用固体传压介质还是液体传压介质,在相同的油压下高压腔中的实际压力相差可能并不大,但在固体传压介质中采用材料相变点进行压力标定时,由于实际的相变压力低于平衡相变压力,导致将一个较低的测量压力值标定为较高的平衡相变压力值,最终致使相同油压下固体传压介质中得到的压力值系统偏高。

若采用新标定方法测量一种状态方程未知的材料的高压声速,可用 Cook 公式进行高压下样品长度的修正。在基于液体传压介质的静水压环境中,假定样品仅发生弹性形变,则有[17]

$$\frac{l_0}{l}=1+\frac{p}{3K_{T0}} \tag{9}$$

式中:K_{T0}为零压等温体模量,可由零压等熵体模量 K_{S0}求得,即

$$K_{T0}=\frac{K_{S0}}{1+\alpha\gamma T} \tag{10}$$

$$K_{S0}=\rho\left(v_{l0}^2-\frac{4}{3}v_{s0}^2\right) \tag{11}$$

式中:α 为体膨胀系数,γ 为 Mie-Grüneisen 参数,T 为温度,v_{s0}为零压横波声速,v_{l0}为零压纵波声速,ρ_0为零压密度。

实际测量中,由测量的油压即可标定出压力 p,根据(6)式即可得到高压下样品的实际长度 l,再结合测得的样品中的声波走时 Δt,即可获得样品中的高压声速。

作为应用,同时也为了进一步检验我们所建立的压力标定方法的合理性,采用新压标,结合固液组合传压介质,测量了 LY12 铝的高压纵波声速,测量结果列于表 1。为了方便比较,图 5 给出了在活塞圆筒装置上使用液体传压介质测量的结果[21]以及在六面顶压机上使用固体传压介质测量的结果[22]。从图中可以看出:在六面顶压机中使用固液组合传压组装时,将较高压力下的静水压加载测量结果外推到低压,外推结果与用活塞圆筒装置在较低压力下的静水压加载测量结果符合得很好;但与六面顶压机中

采用固体传压介质时的测量结果存在系统偏离。由此可见,静水压性对高压声速的测量结果影响很大,这也进一步说明了本研究的压力标定方法是合理的。

表 1 LY12 铝高压纵波声速测量结果

Table 1 The measured longitudinal velocities of LY12 Al at high pressure

p/(GPa)	v_l/(km/s)	p/(GPa)	v_l/(km/s)	p/(GPa)	v_l/(km/s)	p/(GPa)	v_l/(km/s)	p/(GPa)	v_l/(km/s)
1.39	6.74	2.16	6.85	2.78	6.95	3.56	7.03	4.22	7.09
1.55	6.77	2.31	6.87	3.12	6.99	3.76	7.04	4.30	7.10
1.83	6.80	2.47	6.90	3.30	7.00	3.87	7.06		
2.01	6.82	2.62	6.92	3.45	7.01	4.04	7.07		

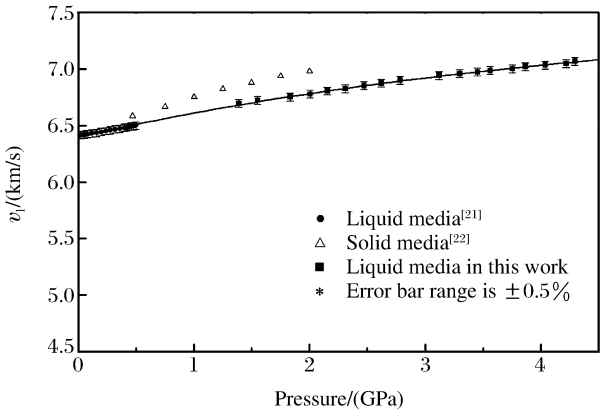


图 5 LY12 铝的声速随压力的变化

Fig. 5 The longitudinal velocity of LY12 Al versus loaded pressure

4 结 论

在六面顶压机上采用固液组合传压介质实现静水压加载,根据单晶 MgO 中的超声波走时,结合高压 Brillouin 散射数据,对高压腔中的压力进行了多点系统标定。相比传统压力标定方法中仅采用 2～3 个标定压力点的做法,多点系统标定方法在统计上更加可靠。结合 LY12 铝的高压声速测量结果,进一步验证了新提出的压力标定方法的合理性。

感谢董 越、王志刚在压机运行和实验装置组装方面给予的帮助。

References:

[1] Spetzler H. Equation of State of Polycrystalline and Single-Crystal MgO to 8 Kilobars and 800 K [J]. J Geophys Res,1970,75(11):2073-2087.

[2] Xie H S,Zhang Y M,Xu H G,et al. A New Method of Measurement for Elastic Wave Velocities in Minerals and Rocks at High Temperature and High Pressure and Its Significance [J]. Science China Chemistry (Science in China Series B),1993,36(10):1276-1280.

[3] Xu J A,Zhang Y,Hou W,et al. Measurements of Ultrasonic Wave Velocities at High Temperature and High Pressure for Window Glass Pyrophyllite and Kimberlite up to 1400 ℃ and 5.5 GPa [J]. High Temperature-High Pressure,1994,26:375-384.

[4] Liu Y G,Xie H S,Guo J,et al. A New Method for Experimental Determination of Compressional Velocities in Rocks and Minerals at High-Pressure [J]. Chin Phys Lett,2000,17(12):924-926.

[5] Li B S,Jackson I,Gasparik T,et al. Elastic Wave Velocity Measurement in Multi-Anvil Apparatus to 10 GPa Using

Ultrasonic Interferometry [J]. Phys Earth Planet Interiors,1996,98:79-91.

[6] Spetzler H,Shen A,Chen G,et al. Ultrasonic Measurements in a Diamond Anvil Cell [J]. Phys Earth Planet Interiors,1996,98:93-99.

[7] Wang Q S,Wang Z G,Bi Y. Design of the Sample Assembly for Ultrasonic Measurement at High Pressure and 300 K in Six-Side Anvil Cell [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2006,20(3):331-336. (in Chinese)
王青松,王志刚,毕　延. 六面顶压机上常温高压超声测量的样品组装设计 [J]. 高压物理学报,2006,20(3):331-336.

[8] Decker D L,Zhao Y X. Dielectric and Polarization Measurements on $BaTiO_3$ at High Pressures to the Tricritical Point [J]. Phys Rev B,1989,39(4):2432-2438.

[9] Lu Z,Zhan X H,Cao D H,et al. A High Frequency Hydrostatic Pressure Dielectricity Measuring System Based on Cubic Anvil Apparatus [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2008,22(1):99-102. (in Chinese)
陆　中,战晓红,曹大呼,等. 一套基于六面顶高压装置的静水压高频介电测试系统 [J]. 高压物理学报,2008,22(1):99-102.

[10] Song M S,Yoneda A,Ito E. Solid-Liquid Hybrid Assembly for Ultrasonic Elasticity Measurements under Hydrostatic Conditions of up to 8 GPa in a Kawai-Type Multianvil Apparatus [J]. Rev Sci Instrum,2005,76(3):033906.

[11] Song M S,Yoneda A,Ito E. Ultrasonic Measurements of Single-Crystal Gold under Hydrostatic Pressures up to 8 GPa in a Kawai-Type Multi-Anvil Apparatus [J]. Chinese Science Bulletin,2007,52(12):1600-1606.

[12] Zhang D L,Wang L H. Design of Acquisition System with DSP Detecting Weak Signal [J]. Control & Automation,2005,21(7):83-85. (in Chinese)
张冬玲,王良红. 基于 DSP 的微弱信号检测采集系统设计 [J]. 微计算机信息,2005,21(7):83-85.

[13] Piermarini G J,Block S,Barnett J D. Hydrostatic Limits in Liquids and Solids to 100 kbar [J]. J Appl Phys,1973,44:5377-5382.

[14] Zhang Y,Cai L C,Bi Y. Programming Realization of Automatic Repeat Signals Acquisition Based on General Purpose Oscilloscope [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument,2008,29(Supplement):487-490. (in Chinese)
张　毅,蔡灵仓,毕　延. 编程实现通用示波器自动重复采集 [J]. 仪器仪表学报,2008,29(增):487-490.

[15] Zha C S,Mao H K,Hemley R J. Elasticity of MgO and a Primary Pressure Scale to 55 GPa [J]. Proc Natl Acad Sci,2000,97(25):13494-13499.

[16] Karki B B,Stixrude L,Clark S J,et al. Structure and Elasticity of MgO at High Pressure [J]. American Mineralogist,1997,82(1-2):51-60.

[17] Xie H S. Introduction to the Earth's Interior Materials Science [M]. Beijing:Science Press,1997:60. (in Chinese)
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京:科学出版社,1997:60.

[18] Li R,Ma H A,Yin B H,et al. Finite Element Analysis on Pressure-Transmitting Behavior of Pyrophyllite Block Based on ANSYS/LS-DYNA [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition),2008,38(2):292-297. (in Chinese)
李　瑞,马红安,尹斌华,等. 基于 ANSYS/LS-DYNA 的叶蜡石传压性能的有限元分析 [J]. 吉林大学学报(工学版),2008,38(2):292-297.

[19] Decker D L,Petersen S,Debray D. Pressure-Induced Ferroelastic Phase Transition in $Pb_3(PO_4)_2$:A Neutron-Diffraction Study [J]. Phys Rev B,1979,19(7):3552-3555.

[20] Resel R,Oehzelt M,Shimizu K,et al. On the Phase-Transition in Anthracene Induced by High Pressure [J]. Solid State Commun,2004,129(2):103-106.

[21] Zhang T,Bi Y,Zhao M G. Ultrasonic Measurement and Isothermal Equation of State for LY12Al under Static Pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2005,19(1):35-40. (in Chinese)
张　婷,毕　延,赵敏光. 静高压加载下 LY12 铝的超声测量与等温状态方程 [J]. 高压物理学报,2005,19(1):35-40.

[22] Zhang T. Ultrasonic Measurements and Isothermal Equation of State for Three fcc Metals under Static Pressures [D]. Chengdu:Sichuan Normal University,2004. (in Chinese)
张　婷. 静高压加载下几种面心立方金属的超声测量与等温物态方程研究 [D]. 成都:四川师范大学,2004.

Ultrasonic Velocity Measurement and Pressure calibration of Single Crystal MgO under Hydrostatic Pressure Load

ZHANG Yi, BI Yan, CAI Ling-Cang, XU Ji-An

(*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: By measuring the sound velocity of single crystal MgO at high pressures and using the high pressure Brillouin scattering data, the pressures point by point (the oil-pressure points range from 15 MPa to 51 MPa with step of 2 MPa) in a wide pressure range in the cubic pressure cell under hydrostatic loading environment were calibrated. Furthermore, a novel pressure calibration technique for the large volume pressure cell was established. This new calibration method is more reliable than the traditional one which only depends on 2 or 3 phase transition points. As an example, the measured sound velocity in LY12 aluminum under this hydrostatic loading is in good agreement with published literature data, which further confirms that the novel pressure calibration method is feasible and reliable. Comparing the pressure in the high-pressure cell based on the solid-liquid hybrid assembly with that based on the all-solid one, it was found that the cell-pressure in the former is systematically lower. The analysis suggested that this phenomenon is due to the shear effect in all-solid assembly which makes the pressure scale much higher.

Key words: ultrasonic measurement; pressure calibration; cubic pressure cell; single crystal MgO

第十五届全国高压学术讨论会会议通知

第十五届全国高压学术讨论会将于 2010 年 10 月 11～14 日在河北省秦皇岛市举行，会议由中国物理学会高压物理专业委员会主办，亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室和燕山大学材料科学与工程学院共同承办。

一、会议主题

A. 高压实验及其原位测试技术
B. 高压合成、相变及亚稳相截留
C. 高压下材料物性、结构及状态方程
D. 高压理论和数值模拟计算
E. 冲击压缩与爆轰
F. 高压地球物理
G. 高压生物学

二、会议交流

会议交流方式为大会报告、分组报告(PPT 格式，共 15 min，其中报告 10 min，讨论 5 min)和墙报(Poster，宽 90 cm×高 120 cm)，大会印刷论文摘要集。

参加优秀青年论文评选的申请人(1975 年 1 月 1 日之后出生)，请寄论文全文原稿、身份证复印件和两位同行专家的推荐信。

请于 2010 年 8 月 31 日之前将文章摘要、报告题目、参选优秀论文全文以 word 附件的形式通过电子邮件发送至组委会的电子邮箱：QHD. HP2010@gmail. com，邮件标题：高压会议论文-单位-作者，邮件中请注明专题代码及作者通信地址、电话和常用 E-mail 地址。参加优秀青年论文评选的邮件标题：优秀青年论文-单位-作者。

三、联系方式

通信地址：河北省秦皇岛市河北大街西段 438 号燕山大学西校区亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室
邮政编码：066004　　电子邮件：QHD. HP2010@gmail. com
电　　话：(0335)8057047　　传　　真：(0335)8074545
联 系 人：张春祥、张世良

中国物理学会高压物理专业委员会
第 15 届全国高压学术讨论会组委会
亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室
燕山大学材料科学与工程学院