文章编号：1000-5773(2004)01-0075-03

铝的等温状态方程*

张 剑[1]，谢燕武[1]，潘跃武[1]，焦虎军[1]，
戴全钦[1]，崔启良[1]，刘 景[2]，邹广田[1]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 中国科学院高能物理研究所同步辐射站，北京 100039)

摘要：采用原位高压同步辐射 X 射线衍射技术，利用金刚石对顶砧(DAC)装置产生高压，选用高纯 NaCl 粉末作为传压介质与标压物质，在室温下、21.5 GPa 的压力范围内，测定了铝的等温状态方程。利用 Murnaghan 方程对实验结果进行了数值拟合，得到铝的零压体弹模量及其一级压力导数分别为 B_0=(77±2) GPa，B_0'=4.8±0.3。该结果同相关文献资料报导的值在误差范围内符合得很好，略显得较大，这是由于传压介质 NaCl 的非静水压效应所致。在实验所达到的压力范围内，未发现明显的相变迹象。

关键词：高压同步辐射；铝；等温状态方程；DAC
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

铝是地壳中含量最丰富的金属元素之一，通常以铝酸盐或其它含铝化合物的形式广泛存在于矿物及岩石之中。由于在力学、热学、电学及化学等方面的优异性能，铝及其合金已经成为现代工业的支柱性材料之一。因此，对铝的状态方程的研究具有广泛而重要的意义。L. C. Towle[1]采用包括 Murnaghan 方程在内的若干经验方程对 P. W. Bridgman 的包括铝在内的许多金属、合金及化合物在 3 GPa 压力范围内的体压缩率数据进行了数值拟合，给出了铝的零压体弹模量及其一级压力导数。Gonikberg 等[2]、Jayaraman 等[3]及 Lees 和 Williamson[4]分别采用差热分析(DTA)方法测定了 6 GPa 压力范围内铝的高温高压相图。Roy 和 Steward[5]在其 20.5 GPa 压力的 X 射线衍射谱中发现了附加的衍射峰，并将其归结为由面心立方结构向六方密堆结构的相变，但并未给出该结构的 X 光数据或晶格常数。在本文中，我们报导了铝的原位高压同步辐射能量散射 X 射线衍射谱及其等温状态方程。

2 实 验

实验中所用的样品是市售铝丝，纯度优于 99.999%。原位高压同步辐射能散 X 射线衍射实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室高压站上进行的。高压装置为 Mao-Bell 型金刚石对顶砧压机(DAC)，其金刚石压砧砧面直径为 360 μm，采用经过预压的 T301 不锈钢片为高压封垫材料，高压样品腔直径为 140 μm，X 光准直光斑尺寸为 80×80 μm^2，衍射角为 2θ=14.646°。由于通常使用的简单金属压标物质(如 Pt、Au、Ag 等)的衍射峰都不同程度地与铝的衍射峰交迭，故采用高纯 NaCl 粉末作为标压物质及传压介质，这同时增加了被测样品与标压物质的容量，从而提高了信号的强度。关于高压同步辐射实验的细节见参考文献[6,7]。

* **收稿日期**：2003-07-11；**修回日期**：2003-09-30
基金项目：国家自然科学基金(10076005)
作者简介：张 剑(1977—)，男，博士研究生
通讯作者：崔启良，主要研究方向为高压物理. E-mail：qiliangcui@yahoo.com.cn

3 结果与讨论

不同压力下铝的原位高压同步辐射 X 射线衍射谱见图 1。在我们的实验配置条件下，只有 NaCl 的(200)、(220)衍射峰和铝的(111)、(200)衍射峰可以确切地指认与标定，在图 1 中分别标为 R_{200}、R_{220}、A_{111}、A_{200}。G 为垫片的衍射峰，随着压力的升高，它们可以被容易地指认与区分，因此对实验的精确度与可靠性影响不大。从图 1 中可以看出，所有信号的强度与信噪比都随着压力剧烈地削弱，这也是选取 NaCl 介质实现传压与标压双重功能的重要原因。

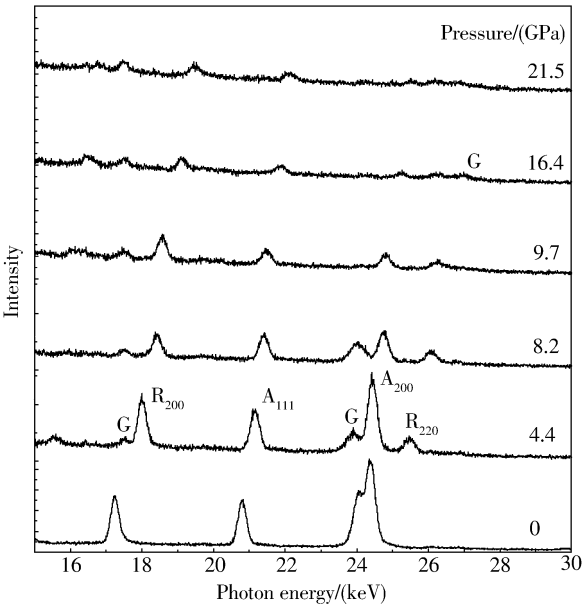


图 1 不同压力下铝的原位 X 射线衍射谱

Fig. 1 Energy dispersion spectra of in-situ X-ray diffraction of Al under different pressures

在我们的实验条件下，晶面间距 d 与相应的光子能量 E 之间的关系可以表示为

$$E \cdot d = 4.8642(\mathrm{keV} \cdot \mathrm{nm}) \qquad (1)$$

按此公式求得铝的晶面间距及晶格常数随着压力的变化曲线见图 2。随着压力的逐渐升高，晶格常数 a 和晶面间距 d_{111}、d_{200} 均缓慢而单调地降低。在实验压力范围(0～21.5 GPa)内，各曲线及其斜率均没有突变。

为了获得铝的等温状态方程，我们采用 Murnaghan 方程对实验测得的 V/V_0-p 关系进行了最小二乘法数值拟合，其结果列于图 3。在图 3 中，■为本次实验数据点，——为按照 Murnaghan 方程

$$p = (B_0/B_0')[(V_0/V)^{B_0'} - 1] \qquad (2)$$

对其进行的拟合曲线，其中 B_0、B_0' 分别为铝的零压体弹模量及其一级压力导数，我们得到 $B_0 = (77 \pm 2)$ GPa、$B_0' = 4.8 \pm 0.3$。

文献[1]报导了用若干经验方程拟合 Bridgman 所做的铝在 3 GPa 压力下的压缩率的数据，拟合结果 B_0 均处于66GPa到83GPa区间，其典型值为72.16GPa。我们得到的 B_0 与这些结果基本吻

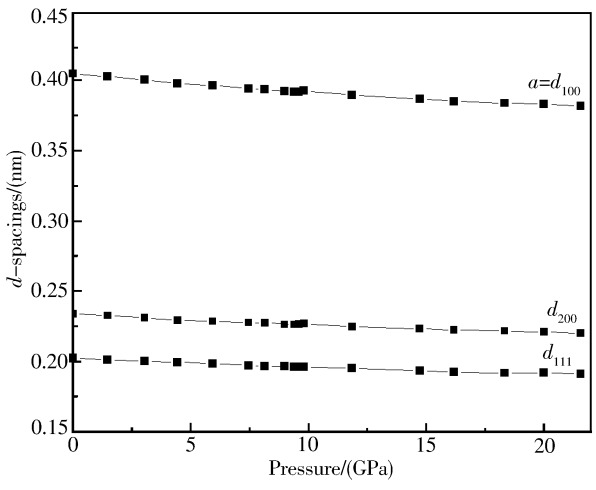


图 2 铝的晶面间距随压力的变化

Fig. 2 d-spacings change of aluminum under pressure

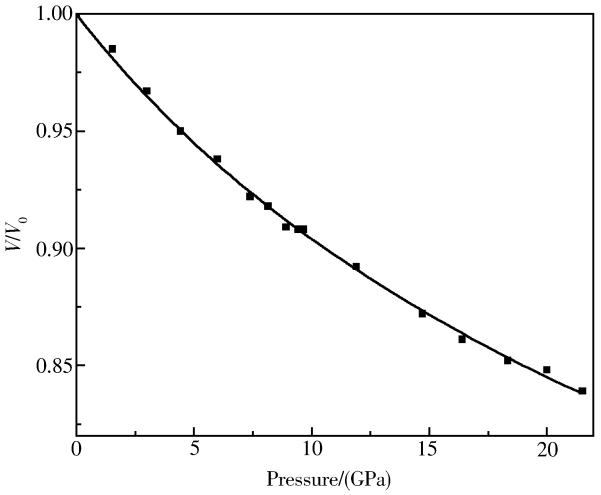


图 3 铝的等温状态方程

Fig. 3 Isothermal equation of state of aluminum

合,但比标准值 72.16 GPa 略大。这是由于 NaCl 传压的非静水性造成的。NaCl 具有较大的剪切强度,在 DAC 两个砧面相互挤压的过程中,所产生的压力大部分被传压介质的内摩擦损耗掉,样品铝所受到的压力小于 NaCl 所受到的压力,造成表观 $B_0=-V(\mathrm{d}p/\mathrm{d}V)$在某种程度上要比实际值略大。

从图 1、图 2、图 3 中可以看出,在本次实验压力范围内,铝的晶面间距、晶格常数以及晶胞体积都随压力单调而连续地降低,没有突变,也没有发现新的衍射峰,至少在此压力范围内,铝未发生一级相变。

4　结　论

我们利用原位高压同步辐射能散 X 射线衍射技术,测定了室温下、21.5 GPa 压力范围内超纯铝粉的等温状态方程,我们得到的零压体弹模量 B_0 及其一级压力导数 B_0'分别为 $B_0=(77\pm2)$ GPa,$B_0'=4.8\pm0.3$。由于传压介质 NaCl 所引起的非静水压效应,我们得到的 B_0 略大于相关文献报导的值。在实验所达的压力范围内,我们没有观测到明显的相变迹象。

References:

[1] Towle L C. Empirical Equation of State for Solids [J]. Appl Phys, 1975, 8: 117.

[2] Gonikberg M G, Shakhovskoi G P, Butuzov V P. The Melting Point Determination of Aluminium and Copper at Pressures up to 18,000 kg/cm^2 [J]. Zh Fiz Khim, 1957, 31: 1839.

[3] Jayaraman A, Klement W, Kennedy G C, et al. Fusion Curves and Polymorphic Transitions of Group III Elements —Aluminum, Gallium, Indium and Thallium—at High Pressures [J]. J Phys Chem Solids, 1963, 24: 7.

[4] Lees J, Williamson B H J. Combined Very High Pressure/High Temperature Calibration of Tetrahedral Anvil Apparatus Fusion Curves of Zinc Aluminum Germanium and Silicon to 60 kilobars [J]. Nature, 1965, 208: 278.

[5] Roy N N, Steward E G. Compression of Aluminium up to about 200 kbar and Evidence of a Structure Change [J]. Nature, 1969, 224: 905.

[6] Liu J, Zhao J, Che R Z, et al. In Situ Energy Dispersive Diffraction under High Pressure Using Synchrotron Radiation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(4): 247—252. (in Chinese)
刘　景,赵　菁,车荣钲,等. 高压下的同步辐射能量色散粉末衍射 [J]. 高压物理学报, 2000, 14(4): 247—252.

[7] Cui Q L, Tu B Z, Zou G T, et al. Synchrotron Radiation Diffraction of Gallium Oxide under High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(2): 81—84. (in Chinese)
崔启良,涂宝招,邹广田,等. 氧化镓的同步辐射研究 [J]. 高压物理学报, 2002, 16(2): 81—84.

Isothermal Equation of State of Aluminium

ZHANG Jian[1], XIE Yan-Wu[1], PAN Yue-Wu[1], JIAO Hu-Jun[1],
DAI Quan-Qin[1], CUI Qi-Liang[1], LIU Jing[2], ZOU Guang-Tian[1]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130023, *China*;
2. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: We have studied the equation of state (EOS) of aluminium by using energy dispersive synchrotron radiation X-ray diffraction technique at room temperature under in situ pressures up to 21.5 GPa. The data were fitted to Murnaghan equation of state and gave the bulk modulus and its first order derivative of aluminum: $B_0=(77\pm2)$ GPa, $B_0'=4.8\pm0.3$. We attributed the small deviation of our result from those in the literature to the nonhydrostatic effects caused by the pressure transmitting medium NaCl. Yet we have not found any convincing evidence for a phase transformation in the experimental pressure range.

Key words: EDXRD; aluminium; isothermal EOS; DAC