文章编号:1000-5773(2007)04-0367-06

YJ-3000t 型紧装式六面顶大腔体高温高压实验装置样品室的压力标定*

单双明[1,2],汪日平[1,2],郭 捷[1],李和平[1]

(1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用实验室,贵州贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院,北京 100039)

摘要:在温度为 389～1 245 ℃和砧面压力为 1.0～5.0 GPa 的条件下,利用金属高压熔融标定法,采用 Cu、Al、Zn 和 Pb 四种金属,对 YJ-3000t 型紧装式六面顶大腔体高温高压实验装置样品室内的实际压力进行了标定。通过对由四种金属所获得的标定结果的多项式三维模拟,获得了以叶蜡石为外传压介质、氧化铝为内传压介质的情况下,由砧面压力和样品室温度估算样品室内实际压力的定量表达式。该结果可为今后该设备上类似实验组装中样品腔内实际压力的估算提供方便准确的压力标。

关键词:金属;熔融;压力标定;多面顶;大腔体;高温高压实验装置
中图分类号:O521.3 **文献标识码**:A

1 引 言

固体、流体及其混合体系的高温高压实验一直是人们了解各种物质及体系的成分、结构、性状和过程的重要手段。因此,开展各种物质及体系的高温高压实验研究具有重要的理论和实际意义[1-2]。在高温高压实验研究中,通常必须已知样品室内的压力。然而,对于采用固体物质作为传压介质的多面顶大腔体高温高压设备,由于传压介质的内摩擦会使得砧面压力与样品室内压力不一致,因此有必要对样品室内的压力进行标定。

中国科学院地球化学研究所深部物质与流体作用实验室的 YJ-3000t 型紧装式六面顶大腔体高温高压实验装置是 20 世纪 70 年代中晚期建立起来的一种多面顶大腔体类型的高温高压设备[1,3]。近 30 年来,该设备一直对外开放,满负荷运行。目前,已有地球科学、物理学、化学和材料科学等诸多领域的众多国内外科学家利用此设备完成了大量的高温高压实验[3-10]。但迄今为止,该设备高压腔体内样品室的实际压力基本上都是依靠早期由铜的高压熔融曲线标定所获得的压力[1]。众所周知,在该设备中用作传压介质的叶蜡石在不同温度、压力、实验时间以及实验前的烧结条件(如烧结温度和时间等)下其内摩擦性质将不同,因此在不同实验条件下叶蜡石与理想的流体传压介质相比其传压性能将发生不同程度的偏离。由于铜在常压下的熔点约为 1 084 ℃,因此该设备的早期压力标仅能准确给出温度高于 1 084 ℃时样品室内的实际压力。对于低于该温度下的实验,该压力标充其量只是一种极为粗略的近似,有必要进一步建立较为准确的压力标。

在本工作中,利用金属高压熔融压力标定法[1],采用 Cu、Al、Zn 和 Pb 四种金属,在温度为 389～1 245 ℃和砧面压力为 1.0～5.0 GPa 的条件下,对中国科学院地球化学研究所深部室的 YJ-3000t 型紧

* **收稿日期**:2007-01-15;**修回日期**:2007-04-03
基金项目:国家基金委面上项目(40573046);国家 863 计划项目(2006AA09Z205)
作者简介:单双明(1978—),男,博士研究生,主要从事高温高压下矿物电学性质的实验研究. E-mail:smdan@mails.gucas.ac.cn
通讯作者:李和平(1963—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事高压矿物物理及高温高压实验地球化学研究.
E-mail:liheping@vip.skleg.cn

装式六面顶大腔体高温高压实验装置样品室内的压力进行了标定，希望给出的压力标定结果可为未来利用此设备开展的高温高压实验提供比以往更为准确的压力标。

2 实验方法

实验所用样品为 99.995% 的 Cu、Al、Zn 和 Pb 四种金属。用线切割的方法将样品加工成直径 4 mm、高 3.8 mm 的圆柱体。组装前，柱状样品用 320# 刚玉砂纸打磨以除去表面氧化膜，之后放入无水酒精中用超声清洗机清洗 30 min 取出，凉干备用。实验中的外传压介质为烧结叶蜡石(烧结温度 700 ℃，烧结时间 8 h)，内传压介质为生烧可切削氧化铝。实验过程中的温度测量由 NiCr-NiAl 热电偶完成。

实验的样品组装和数据采集系统如图 1 所示。图 1 中，样品与 Ta 容器间的石墨用于防止样品与 Ta 金属在高温下形成合金。图中数据采集系统由位于样品室 Ta 容器壁中心处的 NiCr-NiAl 热电偶，位于样品室轴向、距样品室中心约 4.5 mm 处参考点的 NiCr-NiAl 热电偶，两台 HP-34401A 型高精度数字表，以及计算机组成。数据采集系统按图 1 连接后，计算机可自动记录实验过程中同一时间坐标下电动势 ε_1 与 ε_2 随时间的变化，且借助 NiCr-NiAl 热电偶分度表，ε_1 与 ε_2 可分别转换成样品室温度 T 和样品室与参考点的温度差 ΔT。

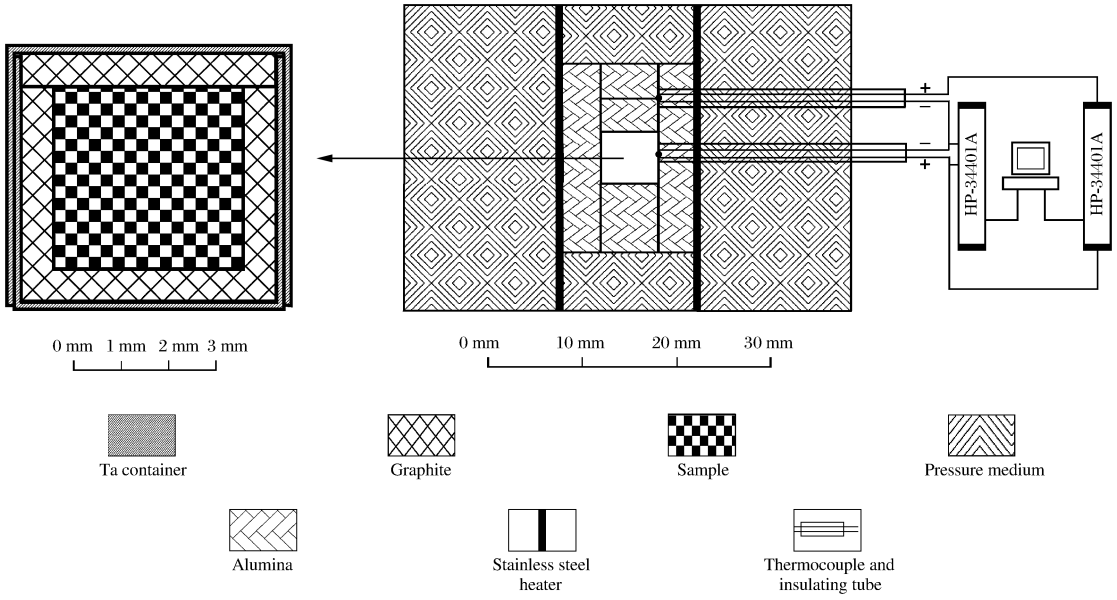


图 1 样品组装与数据采集系统

Fig. 1 Schematic drawing of experimental setup and data collection system

将样品按图 1 组装好后，实验按以下步骤进行：

(1) 将组装好的样品放入压腔，升压到预定的砧面压力；

(2) 采用自动升温的方法缓慢(10～15 ℃/min)将温度升至该压力下金属熔点的 70%左右，稳定 1～2 h；

(3) 采用自动升温的方法快速(80～100 ℃/min)将温度升至该压力下金属熔点的 120%左右；

(4) 采用自动降温的方法快速(80～100 ℃/min)将温度降至该压力下金属熔点的 70%左右；

(5) 重复上述步骤(3)和步骤(4)四次。

在 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 GPa 五个不同砧面压力下对 Cu、Al、Zn、Pb 四种金属重复以上实验步骤。此外，为对实验的重现性进行验证，在 1.0 GPa 和 5.0 GPa 下分别对 Al 和 Zn 两种金属进行了实验，实验结果见表 1，从表中数据可见多次实验结果重复性很好。

表 1　1.0 GPa 和 5.0 GPa 下 Al 和 Zn 的重现性实验结果

Table 1　The repetition experiment results of Al at 1.0 GPa and Zn at 5.0 GPa

Date	Metal	Anvil surface pressure/(GPa)	Melting temperature/(℃)	Calibrated pressure in sample cell/(GPa)
2006.06.09	Al	1.0	703	0.66
2006.06.12	Al	1.0	703	0.66
2006.06.22	Zn	5.0	640	4.58
2006.06.23	Zn	5.0	640	4.58

在上述实验过程中，借助于图 1 中的数据采集系统，计算机可实时显示以 ε_1 为横坐标、ε_2 为纵坐标的金属熔融和凝固的高压差热测量结果。在该测量结果中，金属熔融将表现为一吸热谷，熔融金属的凝固将表现为一放热峰[1]。本工作中所获得的金属熔融和凝固的高压差热测量结果的典型曲线如图 2 所示；而其它差热曲线只是随金属种类和压力的不同而在不同温度（金属在该压力下的熔点）处出现峰值，故在此不再列出。

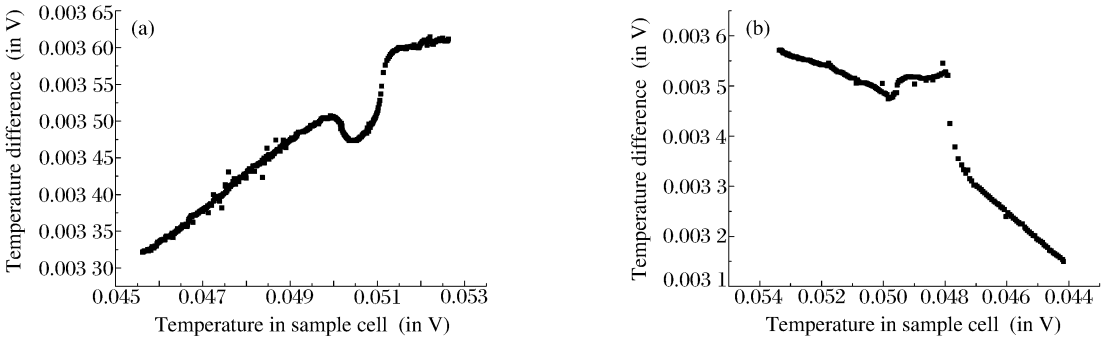


图 2　在 4.0 GPa 下升温和降温过程中 Cu 的熔融(a)和凝固(b)差热曲线实测结果

Fig. 2　Differential thermal analysis results of melting (a) and condensing (b) of Cu measured during heating and cooling processes at 4.0 GPa

3　实验结果及讨论

表 2 列出了砧面压力、该压力下各金属的熔点以及标定后样品腔内的实际压力。在标定过程中，Cu 和 Al 的熔点与压力的关系分别来自 Akella 和 Kennedy[11] 以及 Lees 和 Williamson[12] 的实验数据，而 Zn 和 Pb 则来自 Babb 等[13] 的实验数据；对热电偶的电动势值进行了冷端补偿和压力校正[14]。

表 2　不同砧面压力下各金属的熔点和样品腔内的实际压力

Table 2　Melting temperature of different metals and calibrated pressure in sample cell at different anvil surface pressures

Metal	Anvil surface pressure/(GPa)	Melting temperature/(℃)	Calibrated pressure in sample cell/(GPa)	Metal	Anvil surface pressure/(GPa)	Melting temperature/(℃)	Calibrated pressure in sample cell/(GPa)
Cu	5.0	1 245	4.47	Al	3.0	834	2.68
Al	5.0	951	4.48	Pb	3.0	552	2.83
Zn	5.0	640	4.58	Cu	2.0	1 140	1.51
Cu	4.0	1 210	3.48	Al	2.0	766	1.63
Al	4.0	889	3.52	Cu	1.0	1 105	0.53
Pb	4.0	624	3.73	Al	1.0	703	0.66
Cu	3.0	1 175	2.50	Pb	1.0	389	0.79

图 3 是用 Table Curve 3D 软件根据表 1 数据拟合的三维图，拟合函数形式如下

$$p_{\text{cell}}=\left[\sum_{i=1}^{5}a_i(p_{\text{anvil}})^i\right]T+\sum_{i=1}^{5}b_i(p_{\text{anvil}})^i \tag{1}$$

式中：p_{cell}为标定后样品腔内的实际压力；p_{anvil}为砧面压力，为设备的表头读数；T 为温度，为实验中的可测量量；a_i、b_i 为待定系数，各自的拟合结果列于表 3。因此，由(1)式和表 3 可知，只要已知砧面压力和样品腔内的温度，即能方便地估算出样品腔内样品处的实际压力。

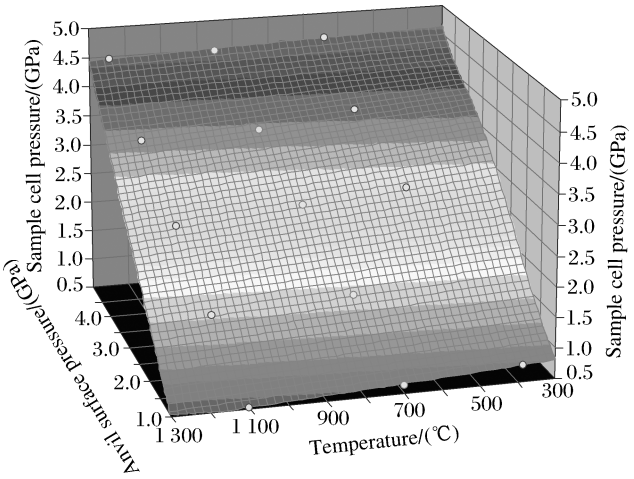


图 3 样品腔内压力标定结果的三维拟合图

Fig. 3 3D surface of pressure calibration for sample cell

表 3 样品腔内实际压力与砧面压力、样品腔温度间关系的多项式模拟结果($r^2=99.971$)

Table 3 Polynomial fitting result of the relationship between practical pressure in the sample cell and the anvil surface pressure and temperature in the sample cell with $r^2=99.971$

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
−0.001 484 14	0.001 918 646	−0.000 996 5	0.000 217 335	−0.000 016 64
b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
1.644 844 155	−1.401 576 99	0.871 907 515	−0.207 224 89	0.016 648 151

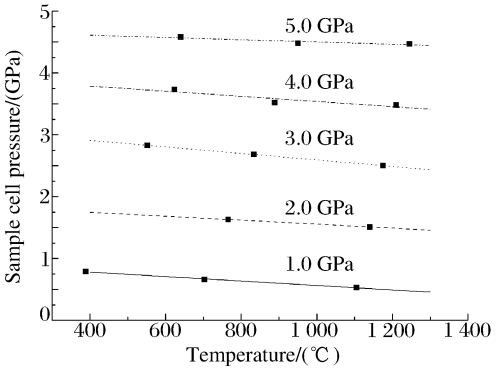


图 4 不同砧面压力下样品腔内实际压力与温度的关系

Fig. 4 The relationship between practical pressure and temperature in the sample cell at different anvil surface pressure

为进一步得到固定砧面压力下温度与样品腔内实际压力间的关系，在(1)式中代入不同的砧面压力，获如图 4 结果。

从图 4 可以看出，所有直线的斜率均为负值，这说明不论砧面压力多大，只要温度上升，腔体内实际压力都有所下降。笔者认为可能存在两方面的原因：一方面，随着温度的升高，作为内传压介质的氧化铝被烧结而硬化，使其传压性能下降；另一方面，随着温度的上升，外传压介质叶蜡石流动性加强，导致叶蜡石“飞边”面积加大，从而使得砧面压力在向样品腔传递的过程中在“飞边”处的损失加大。因此，在相同砧面压力下，腔体实际压力随着温度的上升而下降。

4 与前人实验结果对比及本实验误差分析

4.1 与前人实验结果对比

如引言所述，前人曾用 Cu 作为压力标对样品腔内压力进行过标定[1]。现将本实验中使用 Cu 为压力标获得的压力标定结果与前人结果进行对比(见图 5)。从图 5 可看出，本实验结果比前人结果低 0.2～0.3 GPa。原因可能来自两方面，首先，本实验所用的内传压介质为氧化铝，而前人用的是叶蜡石。

由于叶蜡石的传压性能比氧化铝好，因此造成本实验组装中样品腔内的压力在相同温度和砧面压力的条件下低于前人组装中样品腔内的压力。其次，前人工作于十多年前完成，此后该设备一直满负荷运行，未曾进行过全面彻底的检修，机油粘度加大，油缸、滑块摩擦增加，弹簧寿命趋于老化等原因亦可能是造成本工作与前人结果不一致的部分原因。

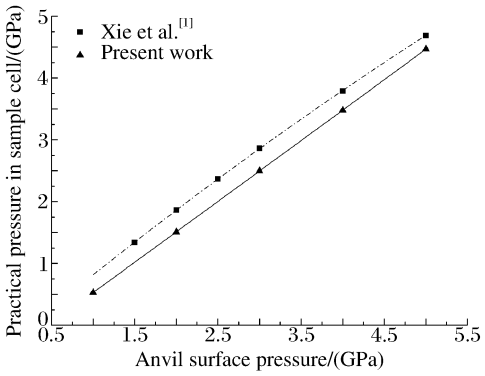


图 5　实验结果与前人结果对比

Fig. 5　Comparison of pressure calibration results in the present and previous work

4.2　误差分析

本实验误差主要来源于温度和砧面压力的测量误差。温度测量的误差包括两方面：热电偶本身误差(δ_{T_1})和热电偶冷端补偿误差(δ_{T_2})。实验使用的是 NiCr-NiAl 热电偶，其本身误差为±0.5 ℃，即 $\delta_{T_1}=\pm 0.5$ ℃；热电偶冷端补偿处温度是用水银温度计测量，其误差为±0.5 ℃，即 $\delta_{T_2}=\pm 0.5$ ℃。故总的误差 $\delta_T=\delta_{T_1}+\delta_{T_2}=\pm 1.0$ ℃。而对于不同的压力标，相同的温度误差下所得腔体压力误差不同，这由各压力标自身性质(压力对其熔点的影响[11-13])决定，对于实验用的四种压力标，±1.0 ℃的温度误差导致的压力误差分别为：

Cu：±1.0 ℃/35.5(℃/GPa) ≈±0.028 GPa；Al：±1.0 ℃/65.0(℃/GPa) ≈±0.015 GPa；

Zn：±1.0 ℃/48.1(℃/GPa) ≈±0.021 GPa；Pb：±1.0 ℃/77.3(℃/GPa) ≈±0.013 GPa。

故由温度测量导致的腔体实际压力的最大误差为：$\delta_{T\to p}=0.028$ GPa。

砧面压力的测量误差由油压表等级决定，实验所用油压表的等级为 1.5 级(即误差为 1.5%)。对于不同的砧面压力，其误差不同：$\delta_p=p_{\text{anvil}}\times 1.5\%$。

综上所述，总的误差为：$\delta=\delta_{T\to p}+\delta_p=p_{\text{anvil}}\times 1.5\%+0.028$ GPa。

5　结　论

通过本实验可得出以下几点结论：

(1) 在以叶蜡石为外传压介质、氧化铝为内传压介质的情况下，根据表头砧面压力和样品腔的实测温度，以及(1)式和表 2 中参数可方便地估算出样品腔内的实际压力；

(2) 在相同砧面压力下，样品腔内的实际压力随温度的上升而下降。

在实验过程中得到了代立东助理研究员的帮助和指导，在此谨表谢意。

References：

[1] Xie H S. Introduction to Material Science of the Earth Interior [M]. Beijing: Science Press, 1997: 42-45. (in Chinese)
谢鸿森. 地球物质科学导论 [M]. 北京：科学出版社，1997：42-45.

[2] Xie H S, Zhou W G, Liu Y G, et al. Some Experimental Methods for Determining Physical Properties of Materials in the Earth's Interior [J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(2): 357-365. (in Chinese)
谢鸿森，周文戈，刘永刚，等. 地球深部物质的某些物性测量方法研究 [J]. 地学前缘，2003，10(2)：357-365.

[3] Zhou W G, Xie H S, Zhao Z D, et al. Calculation of the Strain, Stress and Elastic Energy for α-β Quartz Transition and Its Geological Significance [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(4): 241-248. (in Chinese)
周文戈，谢鸿森，赵志丹，等. α-β 石英相变的应变参数计算及其地质意义 [J]. 高压物理学报，2002，16(4)：241-248.

[4] Xie H S, Yang S Y, Xu H G. A Measurement for Electrical Conductivity of Fayalite at High Temperature and High Pressure [A]//Collected Paper of Geochemistry [C]. Beijing: Science Press, 1985: 128-132. (in Chinese)
谢鸿森，杨受业，徐惠刚. 高温高压下铁橄榄石电导率的测量 [A]//地球化学集刊 [C]. 北京：科学出版社，1985：128-132.

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

[6] Su G L,Xie H S,Ding D Y,et al. The Determination of Ion Association Constant of Neutral Species in Electrolytic Solution at High Temperature and Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1999,13(Suppl):147-150. (in Chinese)
苏根利,谢鸿森,丁东业,等. 高温高压下流体中离子缔合常数的确定 [J]. 高压物理学报,1999,13(增刊):147-150.

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

[8] Zhu M X,Xie H S,Guo J,et al. An Experiment Study on Electrical Conductivity of Talc at High Temperature and High Pressure [J]. Chin J Geophys,2001,44(3):427-434.

[9] Wang D J,Li H P,Liu C Q,et al. Electrical Conductivity of Synthetic Quartz Crystals at High Temperature Pressure from Complex Impedance Measurements [J]. Chin Phys Lett,2002,19(8):1211-1213.

[10] Dai L D,Li H P,Liu C Q,et al. Experimental Study on Impedance Spectra of Iherzolite under High Temperature and High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2005,19(1):35-39. (in Chinese)
代立东,李和平,刘丛强,等. 高温高压下二辉橄榄岩的阻抗谱实验研究 [J]. 高压物理学报,2005,19(1):35-39.

[11] Akella J,Kennedy G C. Melting of Gold,Silver and Copper-Proposal for a New High Pressure Calibration Scale [J]. J Geophys Res,1971,76(20):4969-4977.

[12] Lees J,Williamson B H J. Combined Very High Pressure/High Temperature Calibration of the Tetrahedral Anvil Apparatus,Fusion Curves of Zinc,Aluminium,Germanium an Silicon to 60 kilobars [J]. Nature,1965,208:278-279.

[13] Babb S E Jr. Parameters in the Simon Equation Relating Pressure and Melting Temperature [J]. Rev Mod Phys,1963,35:400.

[14] Getting I C,Kennedy G C. Effect of Pressure on the emf of Chromel-Alumel and Platinun-Platnum 10% Rhodium Thermocouples [J]. J Appl Phys,1970,41(11):4552-4561.

Pressure Calibration for the Sample Cell of YJ-3000t Multi-Anvil Press at High-Temperature and High-Pressure

SHAN Shuang-Ming[1,2],WANG Ri-Ping[1,2],GUO Jie[1],LI He-Ping[1]

(1. *Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids,Institute of Geochemistry,Chinese Academy of Sciences,Guiyang* 550002,*China*;
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences,Beijing* 100039,*China*)

Abstract: The pressure in the sample cell of YJ-3000t multi-anvil was calibrated in the temperature and anvil surface pressure ranges of 389～1245 ℃ and 1.00～5.00 GPa by using the high-pressure melting curves of four metals: Cu, Al, Pb and Zn. Through the polynomial fitting of the calibration results for the four metals, we obtain a formula which is suitable for the experimental configuration in which the moderately fired pyrophillite and alumina were used as the outer and inner pressure-transmitting medium, respectively, and which can be used to calculate the practical pressure in the sample cell using the measured cell temperature and the anvil surface pressure reading. We hope that in future, the results obtained in the present work could provide a convenient and reliable pressure calibration for the sample cell of the similar experimental configuration in YJ-3000t multi-anvil at high-temperature and high-pressure.

Key words: metal; melting; pressure calibration; multi anvil; large volume cell; high-pressure and high-temperature apparatus