文章编号：1000-5773(2013)02-0239-06

静高压下液态物质的声速测量研究进展*

张 新[1,2]，刘永刚[1]，宋 伟[1]，王志刚[3]，谢鸿森[1]

(1. 中国科学院地球化学研究所，贵州贵阳 550002；
2. 中国科学院大学，北京 100049；
3. 中国工程物理研究院流体物理研究所，四川绵阳 621900)

摘要：高温高压下物质的声速测量一直是高压科学的重要研究内容之一。作为液体一个基本的物理性质，获取高压下液态物质的声速数据是非常有用和重要的，很多的热力学参数都可以由声速推导出来。然而到目前为止，关于流体或熔体在高压下的宏观热力学性质的直接实验信息却很少，特别是测量液体声速的实验技术还没有很好地建立起来。本文中对已有的静态高压下液态物质的声速测量技术做了简要回顾，同时对在大腔体高压装置上的最新研究进展进行了详细介绍，并对利用大腔体高压装置进行液态物质声速的研究提出了一些展望。

关键词：静高压；声速测量；液态物质
中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

近年来，随着高压实验物理和高压地球科学的迅猛发展，以金刚石压腔(DAC)和静态大腔体压机两大类为代表的超高压实验技术平台的建设取得了长足的进步，越来越多的物性测量手段得到应用。高温高压下物质的声速测量一直是高压科学的一项重要研究内容。过去的几十年里，大腔体压机加载下的声速测量技术与研究工作已取得了巨大的进步，在地质学[1-2]、地球物理学[3]和高压物理学[4]等领域得到了充分的应用。就目前而言，在大腔体压机上对于固态样品的弹性声速测量，已经有了一整套比较成熟的体系方法，近些年更是得到了飞速的发展，包括与同步辐射技术相结合取得的一些重要成果[5-6]。然而在大腔体压机上对软材料和液体物质的声速测量研究的进展却极为缓慢，仍存在诸多问题，包括：样品组装所承受的静水压问题，液体的流动性导致的密封问题及液态物质在高压下厚度的确定问题等。高压下液态物质的声速测量技术还有待进一步完善，本文对已有的高压下液态物质的声速测量技术做简要回顾，并对最近利用大腔体压机在液态物质声速测量方面所取得的一些突破给出较为详细的介绍，最后对这个领域的研究提出一些展望。

2 基于活塞圆筒压机的液态物质声速测量

活塞圆筒压机是较早用于高压物理研究的高压设备之一，Davis 和 Gordon(1967)在活塞圆筒压机中使用超声反射法测量了汞的声速[7]，他们采用不锈钢套管固定器装载液体汞，在不锈钢套管底部装有传感器，声波穿过液体汞后被一个反射器反射回来，反射器的位移可以通过位移计读出，于是可求出高压下声波在汞中的传播速度，该实验研究达到的最高压力为 1.3 GPa，3 个实验的温度点分别为 21.9、

* **收稿日期**：2013-03-24
基金项目：冲击波物理与爆轰物理重点实验室开放基金(LSD201201002)；中国科学院 2012“西部之光”人才项目
作者简介：张 新(1985—)，女，硕士研究生，主要从事高压矿物物理研究. E-mail：zhx5199@126.com
通讯作者：刘永刚(1972—)，男，副研究员，主要从事高压物质弹性研究. E-mail：liuyg@yahoo.com

40.5 和 52.9 ℃。1985 年,Shaw 等[8]设计了一种类似活塞圆筒的压力装置。其中液体样品安装在一个可以上下滑动的波纹管里,波纹管两端安装压电换能器,用于发射和接收声波,是典型的超声脉冲透射测量技术。用这个装置,他们在压力至 0.7 GPa、温度至 150 ℃的范围内测量了液体钠、钾、铷、铯 4 种碱金属的声速[9]。跟预期的一样,声速随着温度的升高逐渐降低,计算得到的零压下的绝热体积模量和等温体积模量也减小。实验中测量的 4 种液体,其所有零压下绝热体积模量的一阶导数值(K'_{S0})都接近于 4,略低于零压下的等温体积模量的一阶导数值(K'_{T0})。所得到的实验数据外推至常压的结果与以前常压下的超声数据吻合得较好,通过应用状态方程参数进行计算后,与以前的高压数据(某些情况下压力高于他们此次实验)相比,他们认为同样很吻合。

以上两种基于活塞圆筒的声速测量技术对初始的液态样品有很强的针对性,也可能还存在其它的一些问题,以致文献上公开发表的液态物质在高压下的声速数据非常罕见,目前已很难再看到其他研究人员继续利用活塞圆筒对液态物质做进一步的声速测量研究。

3 DAC 压腔中的液态物质声速测量

3.1 布里渊散射技术

在金刚石压腔(DAC)中引入布里渊散射测量技术,可以通过测量布里渊散射峰的频移得到所测样品的声学模的频率,由此可以直接计算出物质的声速,而不需要知道样品的长度信息,是传统超声脉冲测量方法的重要补充,目前已经发展成为一种较为成熟可行的研究手段。

李敏等[10]结合金刚石压腔(DAC)高压装置和布里渊散射技术,对液态氧进行了高温高压实验研究,实验最高温度为 298 K,压力达到 8.9 GPa。实验所得到的声速值与理论计算结果较为接近。

2008 年,李芳菲等[11]通过原位测量高压状态下水的布里渊散射频移,计算了水的声速随 p、V 的变化关系,并与用 Saul、Abramson 等人的经验状态方程计算的结果进行了比较。结果发现,由状态方程计算得到的声速与实验测量值有明显的出入。

2010 年,Asahara 等[12]在带激光加温的 DAC 压腔上,结合布里渊散射和同步辐射 X 光技术,依据水的熔化线和内置压标(金)的状态方程,实现了沿着水的熔化线的声速测量,压力与温度达到了 25 GPa和 900 K。

目前看来,高温高压(吉帕以上)条件下的液体声速测量技术,主要是通过在 DAC 压腔中结合布里渊散射技术实现的,主要的技术局限在于要求被测样品是透明的,对金属等非透明样品不适用,且要求样品尺寸在 0.1～100 μm 范围内。另外在高温情况下信号干扰较大,信噪比低,较难获取数据。

3.2 激光超声技术

激光超声技术是利用高能脉冲激光与物质表面的瞬时热作用,通过热弹效应在固体表面产生应变和应力场,使粒子产生波动,进而在物体内部产生超声波脉冲。2009 年,Decremps 等[13]在 DAC 压腔上发展了皮秒激光超声测量技术,在高压下实现了对低熔点金属样品汞的声速测量。这项技术的核心是,用快粒子束在一个金刚石顶砧的底面中心位置刻蚀出一个方形孔(宽 23 μm,深 1.443 μm),以此限制液体在高压下的厚度,如图 1 所示。

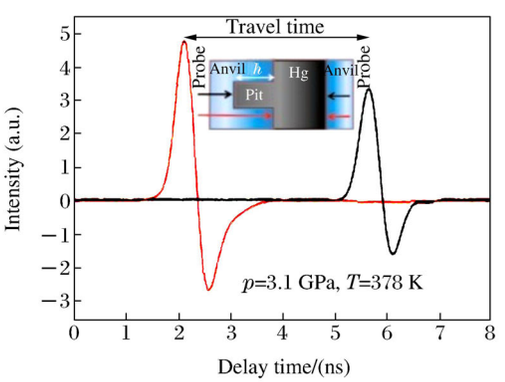


图 1 DAC 中汞的声速测量示意图[13]

Fig. 1 Schematic diagram for sound velocity measurement of mercury in DAC (From Ref. [13])

4　大腔体压机上液态物质的声速测量

4.1　大腔体压机中液体样品的密封技术

对于初始态为液态的样品,其在加压过程中的密封技术是大体积压机高压实验的难点之一。事实上,在大腔体压机上实现流体的密封还有一个很重要的用途是,为固体样品的状态方程以及声速测量研究提供高品质的静水压环境,因此多年来也是研究人员非常关注的实验技术之一。

2005 年,Song 等[14]在 Kawai 型多顶砧高压装置上测量金的高压声速时,在前人超声测量的样品组装方法的基础上,设计了固液混合介质的组装,以金属铟为焊剂材料,采用超声波焊接机,在室温条件下对盛有甲醇和乙醇(4∶1)混合溶液的金属样品管进行密封,率先在大腔体压机上实现了静水压环境下的声速测量研究。

Wang 等[15]在六面顶大压机上,采用更为简单的液体密封方法,使样品处于静水压环境中,实现了常温高压下用超声反射法测量静水压条件下石英单晶的纵波声速(v_p)和横波声速(v_s)。这种密封方法的主要特点是,利用硬质氧化铝陶瓷缓冲棒与铜管间的紧密配合,高压时铜管受压向内部挤入,形成密封。该方法简单易行,不仅为在静水压条件下研究固体材料的声速提供了一种有效的手段,同时也为实现液体声速的测量提供了充分的技术保证。

4.2　确定大腔体压机中液态物质厚度的技术

2010 年,Mueller 等[16]在与同步辐射光源联用的多面顶压力机(MAX80,MAX200x)上设计了一套高温高压下测量熔体声速的组装。利用 X 光透射成像原理,采用 X 光照相仪测量样品的长度变化,再用超声干涉法测出传播时间,即可算出熔体声速。尽管该研究只给出了岩石部分熔融时的样品长度变化,而没有给出处于全熔状态时的样品声速,但是从理论上,利用同步辐射强 X 光透射成像的优势,完全可以应用于液态物质声速的进一步研究。

在没有同步辐射辅助的情况下,Song 等[17]提出了在(准)静水压保护条件下,用带沟槽的超硬材料作为声波反射体,克服了高压下确定液体样品厚度的困难。在传统的大体积压机和脉冲反射超声技术的基础上,实现了至 2 GPa 高压下液体钠的声速测量,其声速测量结果通过状态方程拟合后得出的压力与体积的关系数据,与以前由其它方法得出的数据吻合得很好。

该实验是在中国科学院地球化学研究所 YJ-3000t 六面顶大压机上进行的,其压机实验压力最高可达 5.5 GPa,实验系统的详细介绍可参考相关文献[18]。

图 2 是 Song 等[17]设计的六面顶压机上高温高压熔体声速测量组装示意图。在样品组装中,使用带沟槽的碳化钨(直径 8.0 mm,高 6.0 mm,槽深 1.50 mm,槽宽 3.0 mm)来限制待测液体样品的长度。在氧化铝声缓冲棒和碳化钨反射体的接触面没有使用黏接剂,从而避免了黏接剂厚度对超声走时测量所造成的影响。氧化铝缓冲棒的上、下两面都进行了抛光,以保证声波的有效传播。样品钠放入碳化钨的沟槽中后,与缓冲棒一起放入 Teflon 聚四氟乙烯管(内径 8.0 mm,外径 10.0 mm,高 20.0 mm)中。聚四氟乙烯具有优良的化学稳定性、耐腐蚀性,提供了一个准静水压环境,避免在高压实验过程中碳化钨和缓冲棒受到破坏。所用的碳化钨体积模量大于400 GPa,实验中受到的最高压力为 2 GPa,于是其体积压缩变化所导致的长度线性变化非常小,因而可以直接由沟槽的深度来确定液态钠

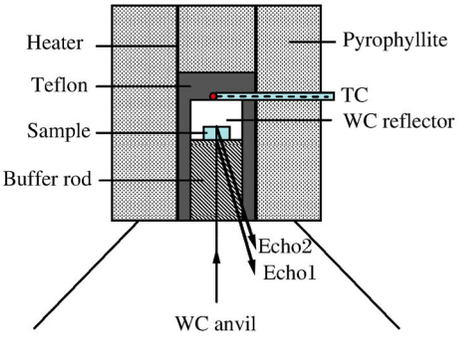


图 2　高温高压熔体声速测量组装示意图[17]

Fig. 2　Cross section of assembly for sound speed measurements of melts under HPHT (From Ref. [17])

的厚度，从而结合超声走时计算声速。

体积模量及其压力导数是研究物质状态方程即 p-V 关系的核心。根据测量所得到的高压下的液态钠的声速结果，Song 等计算出了液体钠在 493 K 时的零压体积模量及其对压力的一阶导数，结合 Kumari-Dass 状态方程，计算了 422 K 温度条件下熔体钠的 p-V 关系。采用同样的方法，Song 等也换算了 Shaw 等[9]在 1985 年测量的熔体钠的声速数据，以进行对比，如图 3 所示。

从图 3 中可以看到，Song 等人的数据[17]与 Makarenko 等人直接测量得到的 p-V 数据[19]吻合得很好，而与 Shaw 等人的数据[9]相差较大。通过仔细分析 Shaw 等的实验和数据处理方法的原始文献[8]，发现其中有明显的公式推导错误，其过程如下。

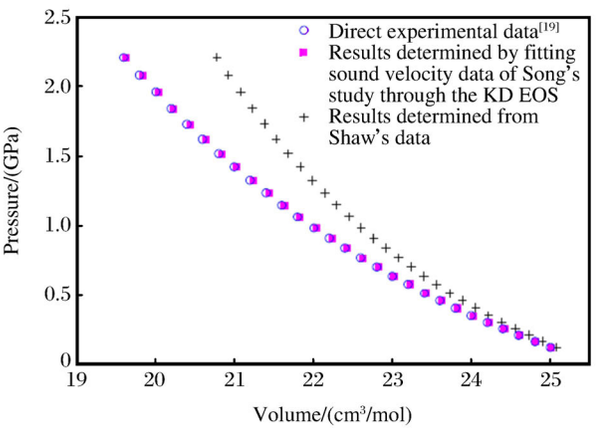


图 3 493 K 时液体钠的 p-V 关系(部分引自文献[17])

Fig. 3 p-V relation of liquid Na at 493 K (Partially from Ref. [17])

零压下的绝热体积模量可以表达为密度和声速平方的乘积

$$B_{S0} = \rho_0 v_{S0}^2 \tag{1}$$

式中：ρ_0 是零压下的密度；v_{S0} 是零压下的声速，可以通过高压声速实验数据的最小二乘法多项式拟合而得。根据微积分的基本求导原则，零压下体积模量对压力的一阶导数 B'_{S0} 可以从公式(1)推导得到

$$B'_{S0} = 2\rho_0 v_{S0} v'_{S0} + (B_{S0}/B_{T0}) \tag{2}$$

式中：v'_{S0} 是零压下声速对压力的一阶导数，等价于将声速-压力数据由最小二乘法拟合得到的二次项系数；B_{T0} 是等温体积模量。

然而在 Shaw 的文章[9]中将公式(2)误解为

$$B'_{S0} = 2\rho_0 v_{S0} v'_{S0} - (B_{S0}/B_{T0}) \tag{3}$$

因为绝热体积模量和等温体积模量的比 B_{S0}/B_{T0} 一般接近于 1，导致 Shaw 等当初误以为他们得到的值与 Makarenko 的值(3.8)一致，而实际上他们获得的 B'_{S0} 应该是 5.8，而不是 3.8。在这项研究中，体积模量的一阶导数 5.7 和 3.7 数值的差距明显是难以被认可的。尽管这并不意味着 Shaw 的声速数据是错误的，但是很难找到其它的数据来支持他们，而 Makarenko 的数据却经常被一些研究人员所引用[9,20]。也许这也是 Shaw 的数据较少被引用的原因之一。

从以上的讨论和对比可以说明，Song 等人提出的带沟槽的 WC 声波反射体的设计是切实可行的，这一设计很好地解决了高温高压下液体声速实验中的液体长度测量问题，同时聚四氟乙烯管提供了良好的静水压环境，密封性也很强。这种设计的不足之处在于聚四氟乙烯管熔点不高，因而在测量其它熔点较高的样品时，需要考虑采用其它高熔点的传压介质或设计新的样品组装。

5 展 望

在没有同步辐射结合的大腔体压机上实现液态物质高温高压下声速的测量，无疑是一个重要的和值得深入开展的研究方向，尽管目前取得了一些进展，但是我们认为在未来还应该从以下几个方面继续展开探索：(1) 目前的实验温度仍然太低，需要在更大程度上提高实验的温度范围，以满足更高熔点物质的液态声速测量的需求；(2) 在高温下液体的密封技术还需加强，以保证实验组装的可重复性；(3) 由于液态物质在加温过程中的热压效应会导致样品腔内压力增加，因此还需要对压力的标定做进一步的研究；(4) 对于透明液体而言，可以增加进行不同高压液态声速测量技术之间的对比研究；(5) 利用已获得的技术突破，在其适用的温度范围内尽快开展其它液态物质的声速研究，同时还可以关注液－液相变等热点问题的研究等等。

References:

[1] Liu Y G,Xie H S,Zhou W G,et al. A method for experimental determination of compressional velocities in rocks and minerals at high-pressure and high temperature [J]. Phys:Condens Matter,2002,14(44):11381-11384.

[2] Zhou W G,Fan D W,Liu Y G,et al. Measurements of wave velocity and electrical conductivity of an amphibolite from southwestern margin of the Tarim Basin at pressures to 1.0 GPa and temperatures to 700 ℃:Comparison with field observations [J]. Geophys J Int,2011,187(3):1393-1404.

[3] Li B S,Kung J,Liebermann R C. Modern techniques in measuring elasticity of Earth materials at high pressure and high temperature using ultrasonic interferometry in conjunction with synchrotron X-radiation in multi-anvil apparatus [J]. Phys Earth Planet Interiors,2004,143:559-574.

[4] Liu W, Liu Q,Whitaker M L,et al. Experimental and theoretical studies on the elasticity of molybdenum to 12 GPa [J]. J Appl Phys,2009,106(4):043506.

[5] Li B S,Kung J,Uchida T,et al. Pressure calibration to 20 GPa by simultaneous use of ultrasonic and X-ray techniques [J]. J Appl Phys,2005,98(1):013521.

[6] Irifune T,Higo Y,Inoue T,et al. Sound velocities of majorite garnet and the composition of the mantle transition region [J]. Nature,2008,451(7180):814-817.

[7] Davis L A,Gordon R B. Compression of mercury and high pressure [J]. J Chem Phys,1967,46(7):2650.

[8] Shaw G H,Caldwell D A. Device for measuring sound speeds in reactive liquids at high pressure and temperature [J]. Rev Sci Instrum,1985,56(7):1402-1408.

[9] Shaw G H,Caldwell D A. Sound-wave velocities in liquid alkali metals studied at temperatures up to 150 ℃ and pressures up to 0.7 GPa [J]. Phys Rev B,1985,32(12):7937-7947.

[10] Li M,Cui Q L,Li F F,et al. The velocity and elastic constants in fluid oxygen under high pressures and high temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2008,22(3):286-290. (in Chinese)
李　敏,崔启良,李芳菲,等. 高温高压条件下液态氧的声速及弹性系数研究 [J]. 高压物理学报,2008,22(3):286-290.

[11] Li F F,Cui Q L,Li M,et al. Acoustic velocity of water under high temperature and high pressure:Validity of the equation of state of water [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2008,22(3):281-285. (in Chinese)
李芳菲,崔启良,李　敏,等. 高温高压下液态水声速的研究——不同状态方程的准确性验证 [J]. 高压物理学报,2008,22(3):281-285.

[12] Asahara Y,Murakami M,Ohishi Y,et al. Sound velocity measurement in liquid water up to 25 GPa and 900 K:Implications for densities of water at lower mantle conditions [J]. Earth Planet Sci Lett,2010,289(3/4):479-485.

[13] Decremps F,Bellard L,Couzinet B,et al. Liquid mercury sound velocity measurements under high pressure and high temperature by picosecond acoustics in a diamond anvils cell [J]. Rev Sci Instrum,2009,80(7):073902.

[14] 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.

[15] Wang Z G,Liu Y G,Song W,et al. A broadband spectroscopy method for ultrasonic wave velocity measurement under high pressure [J]. Rev Sci Instrum,2011,82(1):014501.

[16] Mueller H J,Roetzler K,Schilling F R,et al. Techniques for measuring the elastic wave velocities of melts and partial molten systems under high pressure conditions [J]. J Phys Chem Solids,2010,71(8):1108-1117.

[17] Song W,Liu Y G,Wang Z G,et al. Measurement method for sound velocity of melts in large volume press and its application to liquid sodium up to 2.0 GPa [J]. Rev Scic Instrum,2011,82(8):086108.

[18] Xie H S. Materials Sciense of the Earth's Interior [M]. Beijing:Science Press,1997:43-44. (in Chinese)
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京:科学出版社,1997:43-44.

[19] Makarenko I N,Nikolaenko A M,Stishov S M. Experimental equation of state for liquid and solid sodium [J]. Phys Lett A,1974,49(3):257-258.

[20] Wallace D C. Compression dependence of the melting of elements [J]. Proc R Soc Lond A,1992,439(1905):177-187.

Research Progress on Ultrasonic Velocity Measurement of Liquid Materials under High Pressure

ZHANG Xin[1,2], LIU Yong-Gang[1], SONG Wei[1], WANG Zhi-Gang[3], XIE Hong-Sen[1]

(1. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang* 550002, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*;
3. *Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: The measurement of sound velocity of materials under high temperature and high pressure (HTHP) is an important research content in high pressure science. As a fundamental physical property of liquids, velocity of sound wave in liquids is very important and useful, for many thermodynamic parameters may be derived from sound velocity. However to date, there is little direct experimental information on macroscopic thermodynamic properties of liquids or melts under high pressure, especially the experimental technique to measure sound velocity of liquid has not been well established. The purpose of this paper is to give a brief review on various sound speed measurement techniques of liquid materials under high pressure and a detailed introduction on some new breakthroughs nearly, and finally to point out some expectations in this research field.

Key words: static high pressure; sound velocity measurement; liquid materials

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物，在国内外公开发行。力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果，读者对象为国内外科技工作者。征稿内容为动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程等。接受中、英文稿件。

1. 来稿应具有科学性、先进性和实用性，论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在6 000～8 000字以内，请使用中华人民共和国法定计量单位。论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用网站(www.gywlxb.cn)的作者投稿系统进行投稿。

2. 所投稿件不得涉及国家及本单位机密，投稿时请附本单位保密审查意见，由审查者签名并加盖公章。

3. 文章标题字数应在20字以内。文中图、表应有自明性，所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照，图、表中的文字一律用英文。

4. 第一作者应确保全体作者同意文章署名，请提供第一作者、通讯作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、研究方向等)，以及所有联系方式(通信地址、邮政编码、电话号码、传真、电子邮箱等)，以备联系。请注明论文(工作)的资助项目(资助项目名称和批准号)，简要介绍工作背景和论文意义。

5. 来稿应保证文章版权的独立性，严禁抄袭，文责自负，请勿一稿多投。

重点注意事项

▲ 中英文摘要 摘要用第三人称书写，语言要简练，应有具体内容。要求：(1) 拥有与论文同等量的主要信息，重点包括4个要素：即研究目的、方法、结果和结论。(2) 以提供论文梗概为目的，不得评论、解释论文内容。中文摘要应在200～400个字之间，英文摘要不少于120个实词。为便于Ei Compendex以及国外其它数据库收录，英文摘要中尽量避免特殊字符(各种数学符号、上下脚标及希腊字母)及由特殊字符组成的数学表达式；第一句不要与英文题名重复；尽量用短句子并避免句形单调；用过去时态叙述主要工作，用现在时态叙述结论，尽量用主动语态代替被动语态。

▲ 参考文献 参考文献应是公开出版物。请充分著录参考文献，引用条数不宜太少，并尽量引用近期国内外文献，采用“顺序编码制”著录。中文参考文献必须附英译文，著录项目应齐全。

▲ 版权与稿酬 《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据——数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网、台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)等，并被Ei Compendex光盘收录。凡经本刊录用的稿件，其著作权(包括光盘版和网络版出版权)便自动转让给《高压物理学报》编辑部，编辑部不再另行通知。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在3个月内刊出。

通信地址：四川绵阳919信箱110分箱《高压物理学报》编辑部，邮政编码：621900

网　　站：www.gywlxb.cn；　电子邮件：gaoya@caep.ac.cn (征订、咨询)

电　　话：(0816)2490042；　传　　真：(0816)2485139

《高压物理学报》编辑部