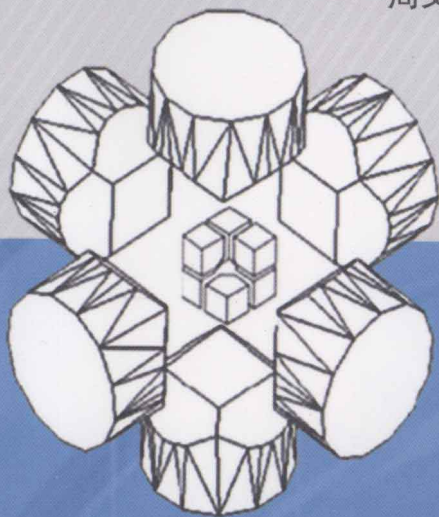


■从|原|子|到|地|球|丛|书

矿物岩石 高温高压实验 与理论研究

杜建国 贺端威 高春晓 龚自正 伍向阳
周文戈 王多君 翟双猛 姬广富 魏冬青

编著



地震出版社

从原子到地球丛书

矿物岩石高温高压实验 与理论研究

Experimental and Theoretical Studies of Mineral
and Rock at High Pressure and Temperature

杜建国 贺端威 高春晓 龚自正 伍向阳
周文戈 王多君 翟双猛 姬广富 魏冬青 编著

Jianguo Du, Duanwei He, Chunxiao Gao, Xiangyang Wu,
Wenge Zhou, Duojun Wang, Shuangmeng Zhai, Guangfu Ji,
Dongqing Wei (Ed.)

地震出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

矿物岩石高温高压实验与理论研究/杜建国等编著.

—北京:地震出版社,2011.6

ISBN 978-7-5028-3514-9

I. ①矿… II. ①杜… III. ①矿物学-高温高压实验

②岩石学-高温高压实验 IV. ①P57 ②P58

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 102665 号

地震版 XM2265

矿物岩石高温高压实验与理论研究

杜建国 贺端威 高春晓 龚自正 伍向阳 编著
周文戈 王多君 翟双猛 姬广富 魏冬青

责任编辑:张友联

责任校对:孙铁磊

出版发行:地震出版社

北京民族学院南路9号

邮编:100081

发行部:68423031 68467993

传真:88421706

门市部:68467991

传真:68467991

总编室:68462709 68423029

传真:68455221

专业图书部:68467982 68721991

经销:全国各地新华书店

印刷:北京蓝创印刷有限公司

版(印)次:2011年6月第一版 2011年6月第一次印刷

开本:787×1092 1/16

字数:314千字

印张:12.25

印数:0001~2000

书号:ISBN 978-7-5028-3514-9/P(4542)

定价:45.00元

版权所有 翻印必究

(图书出现印装问题,本社负责调换)

序 言

“第二届从原子到地球——高压地球科学研讨会”于2009年11月6~9日在北京西峰山庄国际酒店召开,会议由中国地球物理学会、中国地震学会和中国交叉学会主办。“从原子到地球——高压地球科学学术研讨会”的主旨是“从原子到地球,从量子力学到地球动力学”,目的是促进对地球内部物质的多尺度、多学科综合研究,即利用高温高压实验和原位测量技术和微观、介观、宏观多尺度模拟方法研究地球内部物理化学特征、矿产形成、地震孕育、岩浆起源等深部地质过程。本书的内容就是在这次会议期间专家讨论确定的。

本书涵盖三个方面的内容:①高温高压地球科学实验技术及其应用(1~3章);②地球深部物质的实验研究(4~6章);③高温高压下岩石和矿物理论计算研究(7~10章)。

王文丹等系统地介绍了二级6-8型大腔体静高压装置技术及其应用,主要包括二级6-8型大腔体静高压装置的结构和工作原理、腔体温度和压力标定、测量的方法、二级6-8型大腔体静高压装置压力产生和加热效率的影响因素、联用的高温高压原位测量技术,以及在地学、物理及材料科学领域中的应用实例。

杨洁等在全面回顾高压下原位电学参数测量技术历史的基础上,系统介绍了基于金刚石对顶砧的高压下原位电学量测量原理、方法,特别是新的压砧镀膜布设电路的技术,并且给出了在地球科学和材料科学的应用实例。

郭颖星和王多君研究了基于大腔体压机岩石电导率测量技术,系统分析了技术原理、样品的组装结构等具体实验方法,通过实例剖析阐述了矿物岩石的导电机制与影响因素,介绍了利用高温高压岩石电导率测量,进行地球电性剖面厘定的新成果。

周文戈等叙述了利用六面顶压力机进行岩石部分熔融实验及其在岩浆起源、元素分异方面的应用。利用绿泥石化斜长角闪岩块状和粉末状样品的部分熔融实验数据,讨论了岩石脱水反应、熔融过程以及样品颗粒对部分熔融过程的影响。

碳酸盐矿物是地球上常见的矿物。随着洋壳和陆壳的俯冲,碳酸盐矿物能够进入到地球深部,碳酸盐矿物在地球系统中的循环影响着全球碳循环系统。翟双猛、薛卫红研究、介绍了碳酸盐矿物在地球深部的稳定性及其存在形态。

对地球的“心脏”——地核的研究是一个热点。杜建国等介绍了研究地核的方法、在地核结构、成分的认识方面存在的问题以及新的研究成果。

不确定性的确定在岩性、流体识别和油藏描述中具有重要的意义和价值。在岩芯资料较少、测井资料丰富的情况下,利用统计岩石物理学分析方法识别岩性

与流体可以取得比较有效结果。郝召兵等利用统计岩石物理学方法,判断地下岩石不均匀性给地质解释带来的不确定性。提出了一种新的区分岩性和流体的方法:概率密度函数(PDFS)法,并说明了统计岩石物理学在量化和降低地层岩性与流体识别中的不确定性方面的应用前景。

物态方程是描述处于热力学平衡态的物质系统中各状态变量之间关系的函数表达式。龚自正等利用应用晶格动力学方法,较系统地讨论了固体的热压,认为:①对于那些德拜温度接近常温、第二 Grüneisen 参数取值在 1 附近的物质,其热压与体积无关,并且这种体积依赖性与物质的种类和化学键的类型无关;②如果热压与体积无关,则一般形式物态方程可简化成两个独立的部分:一部分只与体积有关,即可以用等温物态方程来描述;另一部分只与温度有关,也就是热压部分。

张良等综述了尖晶石的晶体结构的理论与实验研究成果。典型的冷侵位地幔岩——阿尔皮斯山尖晶石二辉橄榄岩的发现,表明尖晶石是上地幔的重要组成矿物。因此,研究尖晶石在高温高压下的晶体结构对认识地幔的矿物组成和物理性质有重要意义。

边界效应是许多学科中重要的研究对象。岩石是由矿物组成的,矿物之间的边界效应是控制岩石物理性质的重要因素。最近,陈玉香研究了岩石中矿物边界效应对岩石力学性质的影响。

该书是在承担、完成多项国家自然科学基金资助项目、科技部国家重大专项等科研项目的基础上撰写的。书稿由多位学者撰写,最后由杜建国统编而成,每章的首页标明了作者和研究项目的资助情况。在此,我代表作者对整理参考文献的崔月菊以及为本书清绘图件和校对文稿的人们表示感谢。

杜建国

2010.12 于北京

目 录

第一章 二级 6-8 型大腔体静高压装置及其应用	(1)
1. 二级 6-8 型大腔体静高压装置的发展简介	(1)
2. 二级 6-8 型大腔体静高压装置的结构原理	(2)
3. 腔体压力标定的方法	(3)
3.1 固定相变点标定法	(3)
3.2 物质状态方程标定法	(4)
3.3 温度压力同时标定的方法	(5)
4. 影响二级 6-8 型大腔体静高压装置压力发生效率的因素	(5)
4.1 立方块材料对腔体压力的影响	(5)
4.2 立方块截角边长对腔体压力的影响	(6)
4.3 预密封条的尺寸对压力发生效率的影响	(7)
4.4 传压介质的初始密度对压力发生效率的影响	(7)
5. 腔体加热组装的设计以及腔体温度的测量方法	(8)
5.1 加热材料的选择	(8)
5.2 加热腔体设计及温度测量	(8)
6. 二级 6-8 型大腔体静高压装置的分类、高温高压原位测量	(9)
6.1 按加压方式分类	(9)
6.2 按增压材料分类	(9)
6.3 原位测量及最新研究	(10)
7. 二级 6-8 型大腔体静高压装置的应用实例	(10)
7.1 地学应用实例	(10)
7.2 物理及材料科学应用实例	(11)
8. 结语	(11)
第二章 基于金刚石对顶砧的高压原位电导率测量	(13)
1. 高压下原位电性测量技术发展的历史沿革	(13)
1.1 高压科学的历史	(13)
1.2 金刚石对顶砧	(13)
1.3 高压下原位电学性质测试技术发展史	(15)
1.4 DAC 上的电极集成技术及应用	(16)
1.5 DAC 上集成电极的优点	(18)
1.6 高压下电学性质研究的意义	(19)
2. DAC 内高压下电导率原位测量原理与技术	(19)
2.1 四点法电导率测量原理	(20)

2.2	电导率测量的范德保法	(21)
2.3	DAC 上四点法的应用	(23)
2.4	DAC 上薄膜微电路的集成方法	(24)
2.5	样品厚度测量	(27)
3.	DAC 四探针电导率测量的误差	(28)
3.1	直线四探针构型	(28)
3.2	范德堡构型	(30)
3.3	准四探针构型	(31)
3.4	DAC 内准确测量电导率的原则	(32)
4.	高压下原位电导率测量应用范例	(36)
4.1	纳米 ZnS 高压电学性质	(36)
4.2	ZnO 高压电学性质研究	(37)
4.3	石墨相 C ₃ N ₄ 高压电学性质研究	(38)
4.4	高温高压下橄榄石的电导率	(40)
5.	结语	(42)
第三章	基于大腔体压机的高温高压下电导率测量及其应用	(43)
1.	高温高压实验装置	(44)
2.	高压电导率测量技术	(45)
2.1	样品组装方法	(45)
2.2	电导率测量方法	(47)
3.	矿物岩石中常见的导电机制	(49)
3.1	导电机制	(49)
3.2	影响因素	(50)
4.	高温高压实验的地学应用	(54)
5.	结语	(58)
第四章	块状斜长角闪岩部分熔融	(59)
1.	实验样品和方法	(59)
1.1	样品	(59)
1.2	熔融实验	(60)
2.	熔融过程	(61)
3.	块状与粉末状样品部分熔融的对比	(62)
3.1	矿物成分	(63)
3.2	熔体成分	(65)
4.	结语	(67)
第五章	碳酸盐矿物在地球深部的稳定性及其相变	(68)
1.	碳酸盐是巨大的碳库	(68)

2. 碳酸钙的相	(68)
3. 菱镁矿	(71)
4. 白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	(72)
5. 存在的问题及前景展望	(73)
第六章 地 核	(74)
1. 研究方法	(74)
1.1 实验方法	(74)
1.2 地球物理方法	(75)
1.3 理论计算方法	(75)
1.4 天体化学类比法	(78)
2. 地核的结构	(82)
3. 地核的成分	(83)
3.1 主要元素	(86)
3.2 次要元素	(95)
4. 结语	(106)
第七章 统计岩石物理学在岩性与流体识别中的应用	(108)
1. 不确定性与统计岩石物理学	(108)
2. 概率密度函数方法	(108)
3. 单一物性参数的概率密度函数 (PDFS)	(110)
4. 多物性参数的概率密度函数 (PDFS)	(113)
5. 小结	(113)
第八章 高温高压下固体热压和热物态方程研究	(116)
1. 引言	(116)
1.1 物态方程及其研究意义	(116)
1.2 固体及固体物态方程	(118)
1.3 固体物态方程的一般形式——三项式物态方程	(124)
1.4 晶体的冷能、冷压和热能、热压	(125)
1.5 问题的提出	(128)
2. 固体的热压与体积和温度的关系	(129)
2.1 固体热压的晶格动力学计算	(129)
2.2 矿物质的热压与体积和温度的关系	(130)
2.3 金属的热压与体积和温度的关系	(136)
2.4 离子晶体的热压与体积和温度的关系	(140)
2.5 小结	(141)
3. 固体热物态方程	(141)
3.1 固体高温高压物态方程	(141)

3.2 几种高温物态方程的比较	(146)
3.3 小结	(148)
4. 结语	(149)
第九章 高温高压下 MgAl_2O_4 理论与实验研究进展	(151)
1. 尖晶石的晶体结构	(151)
2. 高温高压下 MgAl_2O_4 尖晶石的结构	(153)
3. 结语	(158)
第十章 矿物岩石力学中的界面效应	(159)
1. 界面基础知识	(159)
1.1 界面类型与形成机理	(159)
1.2 界面的作用与研究方法	(159)
2. 岩石变形中的界面效应研究	(160)
2.1 界面对材料力学性能的影响	(160)
2.2 地质构造单元中的界面效应	(161)
2.3 矿物颗粒界面效应研究现状	(161)
参考文献	(163)

第一章 二级 6-8 型大腔体静高压装置及其应用*

二级 6-8 型大腔体静高压装置自 1970 年首次被提出以来 (Kawai & Endo, 1970), 该装置已发展到腔体压力、温度能达数十 GPa 和 2000℃ 以上的条件, 并能与同步 X 射线衍射技术相结合实现腔体的高温高压原位测量。它是目前地学研究、物理及材料科学研究等领域中的重要研究设备之一。尽管二级 6-8 型大腔体静高压装置的技术已经成熟地运用于世界各大实验室中, 但是国内的二级 6-8 型大腔体静高压装置还处于起步阶段, 仅有少量的文献对二级 6-8 型大腔体静高压装置进行报道 (王福龙等, 2008; 吕世杰等, 2009), 并且报道中的腔体压力和温度都远低于国外的同类装置。

本文对二级 6-8 型大腔体静高压装置的结构, 压力标定方法, 腔体加热及温度测量方法进行了简要叙述, 提出了影响该装置压力产生效率的部分因素; 同时还简要介绍了现有二级 6-8 型大腔体静高压装置的分类、高温高压原位测量技术以及该装置在地学、物理及材料科学等领域中的应用实例。

1. 二级 6-8 型大腔体静高压装置的发展简介

球分割多面顶装置最早于 1966 年由日本人 Kawai 提出。1970 年 Kawai 和 Endo 将球分割装置的压砧改进为顶部是 WC 材料, 底部是钢的复合压砧, 并设计出最早被承认的二级 6-8 型大腔体静高压装置“6-8 型的球分割装置”。在该装置中, 8 块截角的立方体碳化钨块组成内部压砧 (二级压砧), 整体外形呈球状的 6 个硬化钢砧组成外层压砧 (一级压砧)。样品及传压介质放入二级压砧围成的八面体压腔内, 组装好的整体呈立方体的二级压砧装入一级压砧围成的腔体内; 组装好的球体 (含一级压砧、二级压砧、传压介质、样品) 被放入一个橡胶外壳, 然后再放入储油池内。通过增加储油池油压推动一级压砧对二级压砧进行挤压, 在二级压砧中心处的八面体传压介质内部实现约 30 GPa 的超高压 (Kawai & Endo, 1970)。

在 1972 ~ 1986 年间, Kumazawa、Ito、Akaogi、Takahash、Yoneda 等人先后对二级 6-8 型大腔体静高压装置的一级压砧和加载方式提出了不同的改进方法。1987 年 Ohtani 用圆柱状的一级压砧代替分割球体。直至 1990 年 Walker 提出分裂式圆筒状装置时, 结构受到极大简化的二级 6-8 型大腔体静高压装置具有更强的操作性和实用性, 被广泛地用于世界各地的实验室中。1998 年 Utsumi 将二级压砧用于 DIA 装置内部组成 8-6-8 型大腔体静高压装置。

与一级压砧及加载方式同时发展的还有二级压砧。1989 年 Ohtani 首次采用聚晶金刚石材质的二级压砧并与同步 X 射线衍射技术相结合, 获得了 41 GPa 的腔体压力。2008 年 Yo-

* 王文丹, 贺端威, 王海阔

四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065。

shinori 利用聚晶金刚石二级压砧成功地在二级 6-8 型大腔体静高压装置上获得 80 GPa 的超高压力。

2. 二级 6-8 型大腔体静高压装置的结构原理

静高压装置能产生的最高压强由加载压力、腔体受力面积以及顶砧材料的屈服强度共同决定。常见的一级加压系列的压机（两面顶、四面顶和六面顶压机）受腔体结构和顶砧材料屈服强度的限制，其最高压力通常小于 12 GPa（Khvostantsev et al., 2004; Zhao et al., 2005）。究其原因主要有：①腔体结构导致加载压力与腔体受力面积的比值偏小；②对腔体压力密封的需求导致顶砧位于密封边的部位受到的应力大于砧面的应力。

二级 6-8 型大腔体静高压装置的二级压砧主要起增压作用，在不减少加载压力的前提下，有效减小了腔体的受力面积，极大地提高了加载压力与腔体受力面积的比值。球分割装置（Kawai, 1966）已被证明能有效地提高腔体压力。二级 6-8 型大腔体静高压装置的基本结构主要分为两部分（图 1-1）：一级压砧和二级压砧（Kawai & Endo, 1970; 王福龙等, 2008; 吕世杰等, 2009; Kawai, 1966; Ohtani et al., 1987; Walker et al., 1990; Utsumi et al., 1998; Ohtani et al., 1989; Yoshinori et al., 2008）。

一级压砧：由 6 个砧面为正四方的顶砧构成，顶砧合围时形成一个用于放置二级压砧组合的立方体空间。

二级压砧：由 8 个截面为正三角形的截角立方体碳化钨块或聚晶金刚石块构成，组合后 8 个截面在中心处形成一个正八面体空间。

由二级压砧组成的次级增压单元（即二级八面体压腔）主要由 3 部分组成：用于增压的 8 个截角立方块；放置于立方块之间的预密封条；腔体内的八面体传压介质。组装好的二级八面体压腔外形呈立方体状（图 1-2，王文丹等, 2010）。

八面体传压介质多采用高密度的纯 MgO 块或者含 5% Cr₂O₃ 的参杂 MgO 块磨制而成，其边长大于二级压砧的砧面尺寸（通常两者间存有固定的匹配尺寸）。为减小装配后腔体内部的空隙，必要时还应对八面体进行倒棱处理，增加八面体传压介质、顶砧、预密封条三者间的配合度。

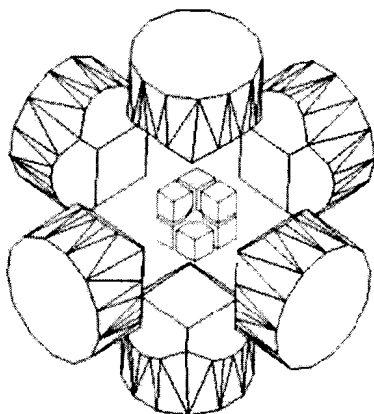


图 1-1 二级 6-8 型大腔体静高压装置示意图（王福龙等, 2008）

一级压砧从 6 个方向作用在次级增压单元的 6 个外表面, 推动 8 个立方块前进, 挤压八面体传压介质, 在腔体内部建立高压。加载过程中, 放置于立方块之间的预密封条及八面体传压介质受到挤压发生流动, 形成密封边。外部加载力一部分直接作用在传压介质上以产生样品腔的高压, 另一部分作用在密封边, 通过密封边材料的内摩擦力及与立方体增压单元外表面之间的摩擦力共同构成对八面体压腔的密封。

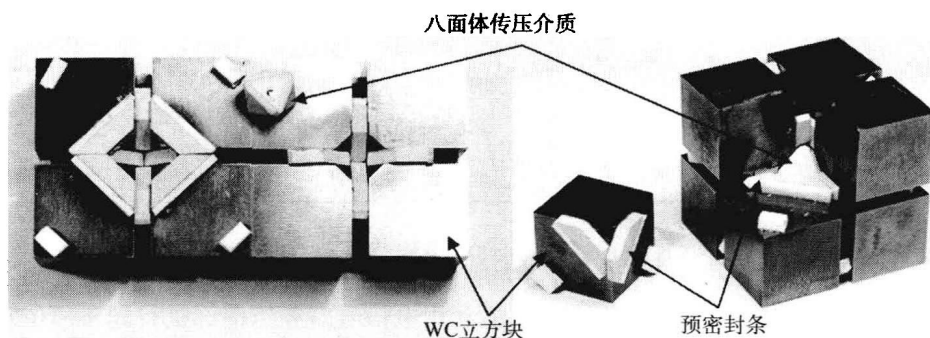


图 1-2 八面体压腔部件实物照片 (王文丹等, 2010)

3. 腔体压力标定的方法

3.1 固定相变点标定法

压力诱导的物质相变通常伴随着材料电阻率的突变。1952 年 Bridgman 提出利用物质发生相变时电阻率突变的特性确定物质所处环境压力的 Bridgman 基准, 用于对两面及多面顶静高压装置进行常温下腔体压力的标定。随着 X 射线衍射技术的发展和 NaCl 标准 (通过 NaCl 晶格常数的变化来测定压力) 的建立 (Jeffery et al., 1966) 以及金刚石对顶砧技术的发展, 更多物质的相变被发现, 相变压力被测定。这些物质的相变及相应相变压力又可用于大腔体静高压装置腔体压力的常温标定。表 1-1 给出了一些常见的压力标定物质在常温下的相变 (Onodera & Ohtani, 1980; Bean et al., 1980; Mujica et al., 2003)。

表 1-1 一些常见压力标定物质常温下的相变点

标压物质	相变	相变点压力/GPa
Bi	I - II	2.55
Bi	II - III	2.69
Tl	II - III	3.68
Ba	I - II	5.5
ZnTe	I - II	5
Bi	III - V	7.7

续表

标压物质	相变	相变点压力/GPa
ZnTe	II - III	8.9 ~ 9.5
Sn	I - II	9.4
ZnTe	半导体/金属	11.5 ~ 13
Pb	I - II	13.4
ZnS	半导体/金属	15.6
GaAs	半导体/金属	18.8
GaP	半导体/金属	25.3
Zr	$\omega - \beta$	33

与其他多面顶装置相同，二级 6-8 型大腔体静高压装置同样具有样品组装固定、样品体积大、腔体压力梯度小、压力重复性好、能利用电信号对腔体内部进行同步原位观测等特点。因此，对二级 6-8 型大腔体静高压装置的腔体压力进行常温标定时通常采用较为便利的固定相变点标定法。

在正八面体传压介质的内部放入标压物质，由铜箔引入恒定电流和引出标压物质两端的电压，通过电压的变化反映待测物质电阻的变化。记录仪同时显示并记录油压信号及标压物质电信号，标压物质的放置及电信号测量接线方式见图 1-3。当压力变化至标压物质电阻率突变时，记录下相应的加载（压机的负载油压）。因为标压物质电阻率突变的实际压力值是已知的，所以这样就可以得到一个腔体实际压力与压机负载油压之间的对应点。采用多种标压物质就可以得到一系列腔体实际压力与压机负载油压之间的对应点，从而绘制出实际压力与压机负载油压的关系曲线。如果样品组装不发生变化，只需按照该关系曲线便可确定出不同加载下的腔体实际压力。

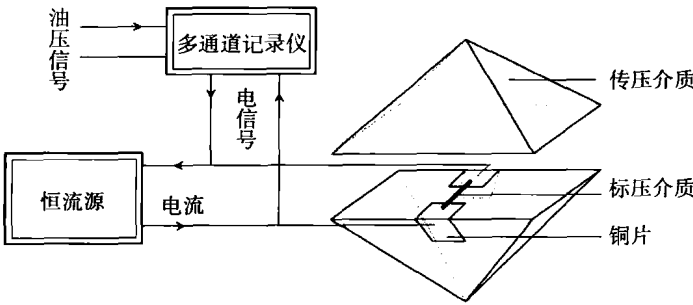


图 1-3 压力标定的电路连接示意图（王文丹等，2010）

3.2 物质状态方程标定法

将标压物质和待测样品一起放入样品腔中，经过 X 射线衍射，同时获得样品与标压物质的衍射图谱，将标压物质的衍射数据从衍射谱中分离出来，通过运算得到标压物质的晶面间距及晶格常数，然后通过已知的标压物质的状态方程即可算出腔体内的压力。在原位 X

射线衍射实验中, 一般采用的高压状态方程是三阶 Brich - Murnaghan 状态方程 (Brich, 1947; 1978):

$$P_{st}(V) = \frac{2}{3}K_{0T} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K_{0T}) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}$$

式中, K_{0T} 为物质在常温常压下体弹模量; K'_{0T} 为体弹模量对压力的一阶导数; V_0 为物质在常温常压下的晶胞体积; V 为高压下的晶胞体积。

二级 6-8 型大腔体静高压装置通常采用金 (Au)、氯化钠 (NaCl)、氧化镁 (MgO) 等物质对腔体压力进行原位标定。

3.3 温度压力同时标定的方法

与常温压力标定相同, 高温下腔体压力标定也采用物质相变和状态方程两种方法。根据二级压砧的材料选择相应的腔体压力标定技术。

碳化钨对 X 射线不具有透光性, 使用碳化钨制作的二级压砧, 一般采用特定的物质相变对高温腔体的压力进行标定, 并用热电偶同时原位测量腔体温度。表 1-2 列出了一些用于高温压力标定的物质相变 (Bose & Ganguly, 1995; Zhang et al., 1996; Morishima et al., 1994; Presnall & Gasparik, 1990; Katsura & Ito, 1989; Fei et al., 1990; Ito & Takahashi, 1989)。

表 1-2 一些常用的高温标压物质相变

标压物质	相变	相变温度/℃	相变压力/GPa
SiO ₂	Qz/Coe	1200	3.2
SiO ₂	Coe/St	1000	8.7 ~ 10.1
Mg ₂ SiO ₄	α/β	1000 ~ 1400	12.2 ~ 14.3
MgSiO ₃	CEn/Maj	2150	16.5
Mg ₂ SiO ₄	β/γ	1200 ~ 1600	19 ~ 20.8
MgSiO ₃	Maj/Pv	1900	21
Mg ₂ SiO ₄	γ/Pv + Per	1000 ~ 1600	23.1 ~ 24.8

采用聚晶金刚石作为二级压砧时, 腔体温度用热电偶原位测量, 压力则可以通过采集一定温度下金、氧化镁等标压物质的 X 射线图谱, 得到相应的晶格参数, 由标压物质的状态方程计算得出。采用该方法, 腔体的压力、温度以及样品变化均可以进行原位测量。

4. 影响二级 6-8 型大腔体静高压装置压力产生效率的因素

4.1 立方块材料对腔体压力的影响

二级压砧的材料强度决定了腔体能到达的最高压力。自从 Kawai 提出球分割装置以来, 碳化钨材质的截角立方块 (二级压砧) 一直沿用至今。但是, 过去几十年的实验证明, 受碳化钨材料自身强度的限制, 使用截角碳化钨立方块时二级 6-8 型大腔体静高压装置能产

生的最高压力约为 30 GPa。为了进一步提高腔体压力，20 世纪末出现了使用聚晶金刚石（Ohtani et al., 1989）和聚晶立方氮化硼（Chen et al., 2004）等材质制作的截角立方块。聚晶金刚石立方块的使用，将二级 6-8 型大腔体静高压装置的最高压力提升至 80 GPa，极大地拓宽了大腔体静高压装置的研究范围。

此外，在极端压力下二级压砧的砧面附近将出现严重的形变，腔体的压力产生效率会明显下降。以碳化钨顶砧为例，从图 1-4 中可以看出，形变后的顶砧造成压腔的实际体积增大；同时高压下顶砧的弹性形变会消耗很大到一部分外部加载，这两点都会降低腔体的压力产生效率（王文丹等，2010）。以硬度作为选取碳化钨顶砧的一个参数，硬度越高的碳化钨顶砧出现的形变越小，能有效地提高腔体的压力产生效率。当然实际应用中还应考虑到 WC 材料的断裂韧性等参数，采用综合性能较高的碳化钨材料制作二级压砧。

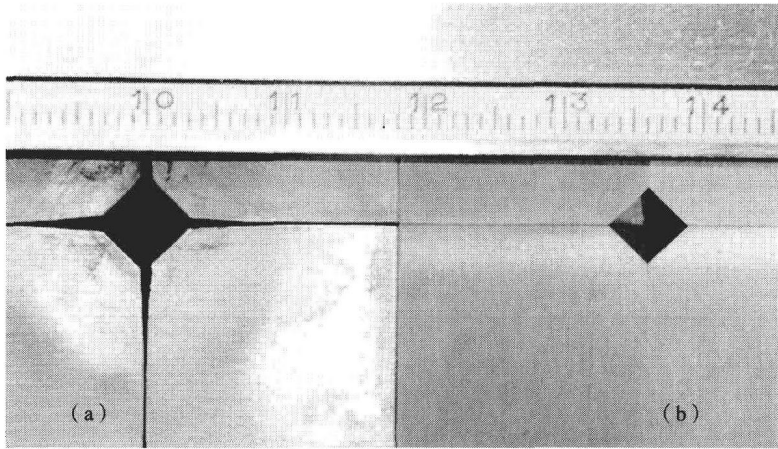


图 1-4 WC 立方块的形变比较

(a) 高压实验后形变的 WC 截角立方块的实物照片；(b) 实验前未形变的 WC 截角立方块的实物照片

4.2 立方块截角边长对腔体压力的影响

除了立方块材质对腔体压力的影响，立方块的截角边长也是影响腔体压力的主要因素。截角的边长决定了二级压砧砧面的大小，即压腔的受力面积大小。相同加载下腔体的受力面积越大，腔体内的压力越小。二级 6-8 型大腔体静高压装置能产生的最高压力与立方块截角边长之间关系如下：随立方块截角边长的减小，腔体能达到的最高压力不断上升。比如采用碳化钨材质的立方块，4.7/1.5（八面体传压介质边长为 4.7 mm，二级 WC 立方体增压块截角边长为 1.5 mm）组装能达到最高约 30 GPa 压力（Kubo & Akaogi, 2000），使用 25/15 组装时腔体能达到的最高压力约为 15 GPa（Frost et al., 2004）。

对腔体压力造成影响的还有八面体传压介质边长与立方块截角边长的配比。在同一截角长度下，八面体传压介质的边长越长，腔体能达到的最高压力相应会高一些。表 1-3 给出了部分碳化钨二级压砧的截角尺寸和对应组装以及这些组装能达到的最高腔体压力（Frost et al., 2004；Kubo & Akaogi, 2000；Liebermann & Wang, 1992；Bertka & Fei, 1997；Akaogi et al., 1999；Stewart et al., 2006）。

表 1-3 部分截角尺寸与对应组装以及最高腔体压力

组装 *	腔体最高压力/GPa	参考文献
25/17	8	Frost, et al. (2004)
25/15	16	Frost, et al. (2004)
18/12	8	Liebermann, et al. (1992)
18/11	18	Frost, et al. (2004)
18/8	23	Frost, et al. (2004)
14/8	18	Frost, et al. (2004)
10/5	16	Liebermann, et al. (1992)
10/4	20	Liebermann, et al. (1992)
10/3.5	24	Stewart et al. (2006)
8/3	23	Bertka & Fei, (1997)
7/2.5	14	Akaogi, et al. (1999)
7/2	24	Liebermann, et al. (1992)
4.7/1.5	28	Kubo & Akaogi, (2000)

* 组装是指八面体传压介质的边长与立方块截角边长的配比，表示形式通常为“八面体传压介质的边长/立方块截角边长”。例如“25/17 组装”表示传压介质的边长是 25 mm，立方块截角的边长是 17 mm。

4.3 预密封条的尺寸对压力产生效率的影响

加载过程中预密封条及八面体传压介质受压砧的挤压发生流动，形成密封边对八面体腔内的压力进行密封。对于固定的组装（八面体传压介质的边长与顶砧截角的边长固定不变）除去顶砧形变和传压介质初始密度等因素的影响，减小预密封条的尺寸能有效提高腔体的压力产生效率（Liebermann et al., 1992；王福龙等，2008）。但如果预密封条尺寸过小，则容易导致腔体压力突然释放，造成装置的严重损坏。预密封条尺寸过大，则会使密封材料充满立方块之间的空隙，后续加载基本消耗在密封边上，腔体压力难以再提高。因此，设计预密封条尺寸需考虑到其形成的密封边既能密封住腔体压力又能提高腔体的压力产生效率。

对于密封边材料的选取应遵循以下原则：密封边材料应具有一定的剪切强度以及同 WC 立方块表面足够大的摩擦系数，达到密封腔体压力的要求；密封边材料的剪切强度应足够低，使得密封边能够在高压下发生流动。密封边尺寸应满足最终成形的面积小于立方块顶砧单个表面面积 3/4 的要求，以便密封边在更高压力下继续流动的空间。

4.4 传压介质的初始密度对压力产生效率的影响

对于固定的组装和预密封边尺寸，除去顶砧形变的影响，腔体的压力产生效率随八面体传压介质初始密度的增加而提高。同初始密度高的传压介质相比，低初始密度的传压介质由于内部存在大量空隙，在压缩时，首先出现一个致密化的过程，该过程中传压介质的体积减小但内部几乎没有高压的产生。相反高初始密度的传压介质受到挤压，即可在内部立即建立起高压，后续加载分配到八面体腔体上的比例也比使用低初始密度传压介质的组装要大。所以在准备八面体传压介质时，应尽可能地提高传压介质的初始密度。

5. 腔体加热组装的设计以及腔体温度的测量方法

5.1 加热材料的选择

石墨作为常见的加热材料很早便运用于一级加压的大腔体静高压装置的腔体加热。但是压力、温度条件约为 15 GPa、1500℃ 时石墨可不借助任何触媒直接转变成金刚石。对于压力和温度最高可达到约 30 GPa、2300℃ 的二级 6-8 型大腔体静高压装置而言, 无法再使用石墨作为腔体的加热材料。在二级 6-8 型大腔体静高压装置腔体加热的发展过程中, 加热材料基本分两类: 一类是以金属铼 (Re)、钼 (Mo)、钨 (W)、钽 (Ta) 等为代表的难熔金属系, 另一类是以掺杂铬酸镧 (LaCrO_3)、碳化钛 (TiC) 等为代表的导电陶瓷系 (Frost et al., 2004; Irifune et al., 1992; Onodera et al., 1992; Ohtaka et al., 2005)。其中铬酸镧导电陶瓷是目前世界各地实验室常用的腔体加热材料, 用其制成的加热腔体最高温度能达到约 2300℃。

腔体加热材料的选取一般遵循以下原则: 物质稳定, 在装置能达到的压力和温度范围内不发生相变; 导电、熔点高; 电阻率大, 发热量大; 不与传压介质或者样品包裹物质发生反应。

5.2 加热腔体设计及温度测量

二级 6-8 型大腔体静高压装置加热时腔体内外有上千度的温差, 腔体中心到压砧砧面极小的距离上存在着巨大的温度梯度, 大量的热量经传压介质传递到顶砧而流失 (Stewart et al., 2006)。减少腔体热量的流失是设计腔体加热结构注意的首要问题, 即保温设计。目前常用的做法是采用 ZrO_2 、 Cr_2O_3 等热导率较低的材料包裹在加热管的外部。

进行加热腔体设计还应注意以下问题:

(1) 加热腔体的尺寸。如果加热腔体过大, 则需要更多的发热量才能达到相同的腔体温度, 同时也会加剧腔体热量的流失。

(2) 堵头的设计。堵头起导通加热管与顶砧的作用, 同时堵头还起到减少腔体热量从导电顶砧上流失的作用。因此, 堵头的导电部分一般采用高熔点的金属材料, 而其他部分则用绝热材料制作。

如果采用难熔金属作为加热材料, 加热管的电阻与堵头的电阻比较接近, 此时还应注意堵头的电阻应该小于加热管的电阻, 否则加热时容易出现热量在堵头处聚集而烧坏堵头, 导致加热失败的情况。

(3) 对样品和加热管的保护。加热管的材料在高温高压下极易同其他物质反应生成新的材料。针对不同的样品, 设计加热腔体时应该考虑样品的包裹材料, 做到既避免样品的污染, 又避免包裹材料与加热管材料之间的反应, 保证加热的稳定性。

图 1-5 是一种加热腔结构的示意图 (Frost et al., 2004)。

采用热电偶 (K 型、B 型、W-Re 热电偶等) 对腔体温度进行原位测量。热电偶的放置是二级 6-8 型大腔体静高压装置加热实验中一个比较复杂的问题。不同的加热腔体热电偶放置的方法通常也不一样, 并且在有限的腔体内放入热电偶会极大地减小腔体中样品的尺寸。一些对腔体温度测量精度要求不高的实验可以通过标定出相同组装的腔体温度与加热功率之间的关系曲线, 再用实际加热功率比对功率-温度关系曲线确定腔体内部的温度。