

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

中国科学院地球化学研究所
博士后 研究工作 报告

地壳浅部矿物岩石的物理化学性质与过程
对差异应力响应的实验研究

李胜斌

工作完成日期 2017年07月—2019年07月

报告提交日期 2019年07月

中国科学院地球化学研究所

2019年07月

地壳浅部矿物岩石的物理化学性质与过程
对差异应力响应的实验研究

EXPERIMENTAL RESPONSE OF PHYSICOCHEMICAL
PROPERTIES AND PROCESSES OF MINERAL ROCKS IN
SHALLOW CRUST TO DIFFERENTIAL STRESS

博 士 后 姓 名 李胜斌

流动站（一级学科）名称 地质学

专 业（二级学科）名称 地球化学

研究工作起始时间 2017 年 07 月 20 日

研究工作期满时间 2019 年 07 月 20 日

中国科学院地球化学研究所

2019 年 07 月

摘 要

地球内部广泛存在着差应力, 差应力对物质的自由能具有重要贡献, 而自由能是控制物质体系组成、结构、构造、性状及相互作用过程的决定性因素。因此, 差应力和温度及静水压力一样, 都是约束地球内部物质体系最基本的热物理变量。石英是最重要的地壳造岩矿物之一, 因此选取石英作为本次的研究对象。

本研究报告主要是对原高温高围压差应力下水流体—固体相互作用实验装置的两个组成模块进行了改进, 并利用该装置进行了初步的实验研究。

(1) 对差应力加载机构进行升级改造, 在满足主机重量不超过 90 kg 的前提下, 将量程从 20 kN 升级到 100 kN, 改进 LVDT 的安装与测量方法, 实现将 LVDT 测量的数据用于轴向应变的闭环控制。

(2) 搭建了一套 400 MPa 超高压气体加载装置, 以满足更大压力范围内的实验需求。

(3) 对原加热炉的结构进行改进, 使得加热炉在 15 mm 的壁厚空间内布置加热元件和冷却系统, 做到加热炉内壁温度在 700°C 的情况下, 加热炉外壁温度低于 50°C, 窗口温度低于 80°C, 且压力容器内部温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

(4) 在温度 20-500°C、围压压力 0.1-35 MPa 和差应力 0.1-550 MPa 下, 对石英晶体进行原位的拉曼光谱测量。发现温度、围压压力、差应力在实验条件范围内对石英的 464 cm^{-1} 峰的频移相互影响的关系不大。在常压、温度 20-500°C、差应力 0.1-550 MPa 的范围内, 沿石英样品的不同轴向加载差应力, 石英的 464 cm^{-1} 的频移对温度的响应几乎没有变化, 而垂直于石英样品的 C 轴方向加载差应力所得的随差应力的恒温变化率 $(\delta\nu_i/\delta S)_T$ 是沿石英样品的 C 轴方向加载差应力的两倍。

关键词: 高温, 高围压, 差应力, 拉曼光谱, 石英

ABSTRACT

Differential stress widely exists in the interior of the earth. Differential stress has an important contribution to the free energy of matter. Free energy is the decisive factor controlling the composition, structure, properties and interaction process of matter system. Therefore, differential stress, like temperature and hydrostatic pressure, is the most basic thermodynamic variable that constrains the material system within the Earth. Quartz is one of the most important crustal rock-forming minerals, so quartz is selected as the research object.

In this study, three components of the original experimental device for water-solid interaction under high temperature and high confining pressure differential stress were improved, and preliminary experimental studies were carried out using the device.

(1) Upgrade the differential stress loading mechanism, upgrade the measuring range from 20 kN to 100 kN, improve the installation and measurement method of LVDT, and realize the closed-loop control of axial strain by using the measured data of LVDT.

(2) A 400 MPa ultra-high pressure gas loading device was built to meet the experimental requirements in a larger pressure range.

(3) The structure of the original heating furnace is improved, so that heating elements and cooling system are arranged in the wall thickness space of 15 mm. When the temperature of the inner wall of the heating furnace is 700°C, the temperature of the outer wall of the heating furnace is less than 50°C, the temperature of the window is less than 80°C, and the temperature control precision of the pressure vessel is $\pm 1^\circ\text{C}$.

(4) Raman spectra of quartz crystals were measured in situ at temperatures of 20-500°C, confining pressure of 0.1-35 MPa and differential stress of 0.1-550 MPa. It is found that temperature, confining pressure and differential stress have little effect on the frequency shift of 464 cm^{-1} peak in quartz under experimental conditions. In the range of atmospheric pressure, temperature 20-500°C and differential stress 0.1-550 MPa, the response of 464 cm^{-1} frequency shift of quartz to temperature is almost unchanged along different axes of quartz sample, while the constant temperature change rate $(\delta v_i/\delta S)_T$ of differential stress along C axis of quartz sample is along quartz sample. Loading differential stress in the direction of C axis is twice as

large as that in the direction of C axis.

Key Words: High Temperature, High Confining Pressure, Differential Stress, Raman Spectroscopy, Quartz

目次

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论	1
1.1 研究意义.....	1
1.2 选题依据.....	3
1.3 国内外研究现状.....	3
1.3.1 高温高压下矿物的拉曼光谱研究进展.....	4
1.3.2 高温高围压差应力下矿物物性的研究进展.....	9
1.3.3 石英的高温高压拉曼研究进展.....	12
1.4 研究内容.....	13
第 2 章 高温高围压差应力下水流体-固体相互作用实验装置改进方案	15
2.1 原实验装置构成.....	15
2.2 100 kN 轴向应力加载机构.....	16
2.2.1 需求分析.....	16
2.2.2 设计原则.....	17
2.2.3 主机设计方案.....	18
2.2.4 控制器及控制软件.....	21
2.2.5 整机的结构特点.....	24
2.3 400 MPa 超高压气体加载装置.....	27
2.3.1 设计目的.....	27
2.3.2 需求分析.....	27
2.3.3 设计方案.....	28
2.3.4 工作原理.....	32
2.3.5 主要技术参数.....	32
2.3.6 操作流程.....	33
2.4 加热炉的改进方案.....	34
2.4.1 现有加热炉存在的问题分析.....	34
2.4.2 加热炉的需求分析.....	35

2.4.3 加热炉设计方案.....	35
2.4.4 该方案的主要优点.....	37
2.4.5 加热炉的温控设计.....	38
2.4.6 高温压力容器的温度标定.....	40
第3章 高温高压差应力下石英晶体的拉曼光谱研究.....	41
3.1 样品制备.....	41
3.2 实验流程.....	41
3.3 实验结果.....	43
3.3.1 高温高压下石英的拉曼光谱.....	44
3.3.2 常压高温下石英的拉曼光谱对差应力的响应.....	45
3.3.3 高温高压条件下石英的拉曼光谱对差应力的响应.....	54
第4章 结论与展望.....	66
4.1 结论.....	66
4.2 展望.....	66
参考文献.....	68
致谢.....	74
博士生期间学术成果.....	75
博士后期间学术成果.....	76
个人简历.....	79

第1章 绪论

1.1 研究意义

地幔对流、地幔柱、板块俯冲、岩浆侵位、火山、地震、断层、褶皱、动力变质等各种地质现象均表明，地球内部物质除受到各向同性的静岩压力（相当于静水压或准静水压）或静岩压力+孔/裂隙流体压力作用外，在其上还广泛叠加有差应力（压、拉、剪、扭、弯等及其复合应力）的作用。差应力对物质的自由能具有重要贡献，而自由能却是控制物质体系组成、结构、构造、性状及相互作用过程的决定性因素。因此，差应力与温度和静水压力一样，是约束地球内部物质体系最基本的热物理变量之一。

在高温高压条件下，通过矿物自由能对差应力响应的深入研究，对人们认知地球内部发生的各种地球热力学和动力学过程，尤其对探索地球内部发生的各种成岩成矿效应具有举足轻重的作用。然而，以往人们对地球内部物质的高温高压实验研究，除专门的应力-应变力学实验和少部分压溶实验及动力变质实验外，基本上未涵盖差应力的作用，由此使得人们对于从高温高压实验中所获得的有关地球内部物质的很多认识普遍存在质疑。

（1）高温高围压下矿物热物理性质对差应力响应的研究意义

矿物的基本热物理参数包括比热、热膨胀系数及热导率，由这些基本热物理参数还可衍生出格林奈森参数、熵、德拜温度和热扩散系数等，这些热物理参数的物理本质都是晶格的振动，其描述了晶体的晶格振动与物质的能量、所处温度和压力以及物质体积之间的内在联系。透过这些性质，我们可获得有关物质能量和状态方程的大量信息，而物质能量和状态方程则正是人们研究地球内部物质结构、性状和过

程必不可少的基础资料。既然矿物的热物理性质以及状态方程的物理本质即晶格振动，而矿物的拉曼散射源于晶格振动。因此，基于矿物在高温高围压差应力下的拉曼光谱，我们应该能获得矿物在高温高围压差应力下的各种热物理性质，然而此方面的拓展研究目前尚未开展。大多数矿物在高温、高(准)静水压下的物性实验研究已有大量报道，但在高温、高(准静水压)下矿物物性与差应力之间关系的实验研究尚属空白。

(2) 高温高围压下石英拉曼光谱的研究意义

石英是地壳中最为常见的矿物，它占了陆地表面的 12%和地壳的 20%，是多种地壳岩石最主要的组成单元，是仅次于长石的主要造岩矿物。由于其在各种地质环境中广泛存在，并在热液活动中表现出很高的活性，其热物理性质的研究可直接应用于热液矿床的成因研究和矿床评价，具有极其重要的意义。测量不同温度、围压和差应力状态下石英拉曼光谱，定量研究石英拉曼光谱对差应力的响应关系，可以了解地壳浅部，如地震断层等区域的应力状态提供一种新的途径。高温高压实验中，压力是需要实时测量的重要参数之一，石英在高温高围压下的拉曼光谱不仅可以用于上述热物理性质的计算，还可以用于金刚石压腔等高压装置的压力标定。

温度、围压和差应力均对矿物的热物理性质存在影响。高温高压原位拉曼光谱测量技术是探测物质在高温高压条件下晶格振动与结构性质信息最为有效的手段之一，并且原位测量的优势在于它能够实时的反映出物质在高压下或者加压(卸压)过程中的性质变化。而有关石英在高温高围压差应力下的拉曼光谱的研究目前几乎为空白，因此，开展高温高围压差应力条件下石英的谱学研究，并尝试将该研究方法推广到其他矿物的高温高压同时差应力条件下的拉曼光谱研究，

对于研究浅部地壳广泛存在并与人类生存与发展密切相关的矿物性质具有重要意义。

1.2 选题依据

地球中的各种构造现象的形成和演化归根到底就是多矿物复合岩石在各种物理条件（如温度、围压、差应力、应变速率、应变方式等）下和化学环境（如氧逸度和流体）中的变形（嵇少丞 等，2008）。高温高压岩石力学是研究全球动力学，特别是大陆构造的重要理论基础，是研究大陆构造几何学、运动学和动力学的桥梁。因此，高温高压轴向变形装置，一直是测量岩石力学机制参数和模拟岩石变形过程中显微织构演化的主要装置。

研制功能更完善的高温高压实验装置和原位测量技术对揭示地球内部的奥秘是十分必要的。基于本课题组的研究方向，利用高温高压水热反应釜，结合单轴力学试验机和各种谱学原位测量技术研究常规三轴应力下矿物的拉曼光谱，可以对在高温高围压同时差应力条件下矿物的物理化学性质有进一步的认识。

1.3 国内外研究现状

岩石和矿物在高温高压条件下的结构和物理性质的研究，对于进一步了解和认识地球内部具有越来越大的意义。为解决地壳和上地幔许多现代物理问题的迫切需要，大量的实验设备迅速应用发展起来，比如激光拉曼光谱、布里渊散射、红外吸收光谱、X射线衍射、同步辐射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等实验技术同高温、高压条件相结合，为研究温度、压力以及温度和压力共同导致的物质结构的变化提供了有力的手段。同时，这些研究对于了解地球核心部分结构、对于解决区域地球物理、地质、地球化学、岩石学、超深钻探以及寻

找深部富集矿产的预测等方面的各种问题都是极其重要的。高温高压实验研究是了解地球内部结构与性质的重要窗口，发生在地表的许多重大地质事件如地震和火山的爆发、岩浆活动与成矿等都与地球内部处于高温高压状态的物质结构、性质和状态密切相关。

1.3.1 高温高压下矿物的拉曼光谱研究进展

(1) 拉曼散射概述

1899年, Rayleigh 从实验中得出结论晴天时天空呈蓝色的原因是大气分子对阳光的散射。他还证实散射光的强度与波长的四次方成反比。由于组成白光的各种颜色的光中, 蓝色的波长最短, 因而散射光强度最大。天空因而呈现蓝色。当时并没有考虑到散射光的频率变化, 他认为散射光与入射光的频率是相同的, 所以后来把与入射光波长相同的散射称为 Rayleigh 散射。1923年 Smekal 曾预言, 如果光散射过程中分子状态发生变化, 入射光与分子能量交换的结果将导致散射光频率的变化。1928年印度物理学家 C.V. Raman 首先发现散射光中除了含有与入射光相同频率的光外, 还有与入射光频率不同的光。后来人们就将这种散射光与入射光频率不同的现象称为拉曼散射。因此 C.V. Raman 获得诺贝尔奖。由于收集和检测的散射光强度非常低, 因而在此后十多年中, 拉曼谱的应用和发展受到很大限制, 没有重大突破。直到六十年代激光技术的出现, 拉曼谱仪以激光作光源, 入射光的单色性和强度都大大提高, 拉曼散射强度因而大大提高。这促使拉曼谱的应用迅速遍及物理, 材料, 化学, 生物等学科, 而成为光谱学的一个分支——拉曼谱学(程光煦, 2001)。

光与物质相互作用而发生的弹性散射, 即入射光频率与散射光频率相等的光散射作用早已为人们所了解, 如瑞利散射、廷德尔散射、颗粒的米氏散射等。在探究物质微观结构的过程中, 人们开始发现固

体中有各种激发元参与的非弹性散射。晶格振动光谱的研究工作可追溯到二十世纪 20 年代前后，红外光谱的研究工作开始的更早一些。拉曼散射的实验工作是从 1928 年开始的，拉曼（Raman）首先从液体苯中观察到频率发生改变的光散射效应，因而人们把这种非弹性光散射称为拉曼散射。到 1928 年底，有关拉曼散射的论文就有六十几篇之多，但是过几年对拉曼散射的研究就转入低潮。这主要是拉曼散射效率很低，而早期的光散射又多采用汞灯光源，其强度低，方向性和单色性比较差，所以散射光十分微弱，不容易探测，特别是晶体拉曼光谱做起来就更加困难。

随着激光光源的产生，由于极大地提高了入射单色光的强度，显著增强了物质的拉曼信号，因而为拉曼光谱技术的进一步开拓发展及其广泛应用提供了可能，拉曼光谱成为物质微结构研究的强有力手段。

激光拉曼光谱学的主要目的是确定与红外光谱学中没有的分子跃迁相联系的分子能级和跃迁几率。线性激光拉曼光谱、CARS 和超拉曼散射已经非常成功地收集了用其他技术无法获得的大量数据。而且从实验技术看，激光拉曼光谱在某些方面已超过红外光谱。现在测试样品仅微米级，样品可为固体、液体、气体，测量范围很广，并可做低高温测试、退偏度测量等。

高压技术和激光拉曼的结合使人们能够原位测量在压力作用下物质内部结构的变化。而高压拉曼光谱可以给出物质内部微观结构以及相互作用随压力变化的信息，因此可以用于压力引起的结构相变和软模相变的研究。

（2）显微和宏观高温拉曼光谱

在低于 1200~1400K 的温度范围测量拉曼光谱，可以沿用常温时所用的方法。此时，背景的热辐射还比较弱，还未形成明显严重的

干扰。切光器和锁相放大技术的加入，拉曼谱图质量可有效地得到改善。高于此温度时，高温黑体热辐射严重干扰了拉曼信号的采集，且随着温度的进一步升高，拉曼信号将“淹没”在背景之中，无法分辨和检出。目前解决这一问题的方案主要有三种：一是通过改变激光光源的波长，采用波长较短的激发线，即由原来的可见激光调至紫外激光，即使拉曼散射谱落在波长更短、离高温黑体辐射中心更远的光谱频率范围，尽管拉曼强度会因入射光波长的变短而得到额外的增强，然而，它要求有较强和稳定的紫外激光光源和具有良好紫外响应的光栅，因而，极大地限制了这一方法的实际应用。其二，将共焦显微镜与谱仪耦合，再配以显微热台，即采用显微高温拉曼技术（Gillet, 1996），利用共焦显微镜的空间分辨效应，有效地抑制采样空间以外的高温背景热辐射，这一方法被认为是“空间分辨法”。其三，以脉冲激光器代替连续的氩离子激光器，即在极短的脉冲期间，同步记录拉曼散射和仅此期间内相应的背景热辐射，而在相对较长的两个相邻脉冲间隙段，不记录背景热辐射。拉曼信号因高的瞬时脉冲功率而增大，而背景因计数器在脉冲间隙不计数而大幅下降，信噪比显著地提高。这一方法则被认为是“时间分辨法”（尤静林 等，1999）。

（3）显微高温拉曼光谱

显微拉曼谱仪的最新进展是采用共焦型显微镜，即采样空间由原来沿光轴方向较长的“柱状”变为沿光轴方向可调的更小的“点状”，进一步提高了单位体积的拉曼信号强度，也即提高了信噪比。这一特点使得它还可以做样品微区的三维扫描成像，从而获得内部组成成分的分布规律（尤静林 等，1999）。共焦技术早在 70 年代就被引入显微镜拉曼中来，但真正实现测量则是在 90 年代初。Gillet 等（1996）则将其应用于高温，包括使用显微热台加热方式、采用氩离子连续激

光、共焦型显微镜，以及电荷耦合探测器（CCD）。

（4）应力应变与显微拉曼

应力拉曼测定的原理：当物体存在应力时，某些对应力敏感的谱带会产生移动和变形。其中拉曼峰的频移 $\Delta \gamma$ 可表述为：当固体受压应力作用时，分子的键长通常要缩短，依据力常数和键长的关系，力常数就要增加，从而振动频率增加，谱带向高频移动；当固体受拉应力作用时，则向低频移动（雷振坤 等，2015）。

固体的变形可以视为微观晶格变形的统计学累加，晶格变形能够引起声子振动能量的变化，并在散射光谱中得以体现，因此可以通过检测被测物体拉曼光谱的变化实现应变的测量。

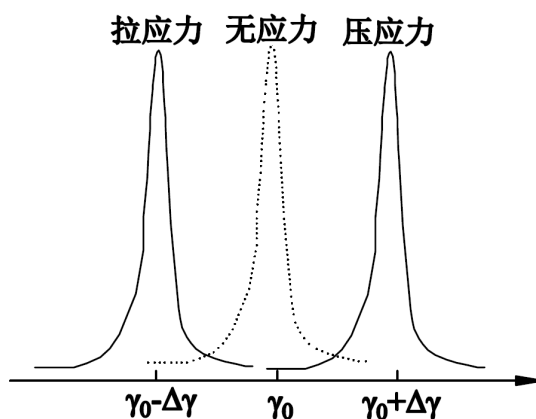


图 1 拉曼频移与应力关系示意图

Fig 1 Relation between Raman frequency shift and stress

拉曼光谱可以实现对本征应力和非本征应力的测量。本征应力是指物体中由于晶格缺陷、错配、畸变、畸变等所导致的内应力，非本征应力是指外载荷或材料错配等非物体本质因素所导致的应力，诸如力与环境所导致的应力。微拉曼光谱法用于力学测量，具有非接触、无损、空间分辨率高和可以深度聚焦等特点，值得关注的是拉曼光谱

力学测量的理论基础是谱线频移，反映了原子间距的变化，即原子尺度材料的应变信息。举例说明，如果存在应力/应变作用，如碳纳米管或碳纤维等拉曼活性材料，原本固有的谱线频率就会出现偏移，即拉曼光谱频移（吴国祯，2014）。

拉曼光谱力学实验一般需要针对特定材料晶格体系建立对应的拉曼应力测量理论，该方法的空间分辨、时间分辨与仪器装置和数据采集方法相关，微拉曼实验的空间分辨率可以达到 $1\ \mu\text{m}$ ，结合近场技术可以达到百纳米尺度。结合扫描技术时间分辨率可以达到 $0.1\ \text{s}$ 以内（雷振坤 等，2015）。从应用角度看，该技术可以实现对微小试件在力载荷作用下变形的精细原位测量（Qiu et al., 2010）；还可实现对半导体微结构加工过程中的残余应力和材料本征应力的原位测量（Kang et al., 2005）；并且拉曼光谱具有穿透透明/半透明物体的共聚焦能力，实现小试样内部应力的测量；配合扫描与图像处理技术可以进一步给出可视化的全场力学信息。

（5）矿物的拉曼光谱与热物理性质

考虑到矿物热物理性质的物理本质源于晶格振动，人们找到基于矿物高温高压振动光谱（拉曼和红外光谱）原位测量和晶格振动理论来综合求解矿物热物理性质的技术路线，从而为人们研究高温高压下矿物的各种热物理性质开辟了广阔的前景。目前，该技术路线已广泛用于硅酸盐、氧化物和碳酸盐矿物等物质，例如 Gao 等（2012）研究了常见碳酸盐矿物的高压拉曼光谱，并探讨了其热学性质；肖万生等（2007）在准静水压力条件下，利用激光加热 DAC 技术和显微 Raman 光谱原位测试技术，在 $0\sim 35\ \text{GPa}$ 压力范围开展金红石的高温高压相变研究；张红等（2007）在 $0\sim 23\ \text{GPa}$ 压力范围内，利用激光加热 DAC 技术和显微 Raman 光谱原位测试技术，对处于准静水压力

条件下的斜锆石开展高温高压相变研究；谢超等(2012)在常温、1.0~4.4GPa下,利用激光拉曼光谱研究了奥长石晶体结构随压力的变化；刘川江和郑海飞(2012)采用用热液金刚石压腔装置结合拉曼光谱技术研究了高温高压下方解石的相变过程及拉曼光谱特征；王世霞和郑海飞(2012)应用金刚石压腔装置结合拉曼光谱分析技术原位观测了高温高压条件下水镁石的结构变化特征；Yuan和Zheng利用热液金刚石压腔研究了天然黄铁矿的高温高压拉曼光谱,进而确定黄铁矿的高温体模量、高压热膨胀系数、等温和等压格林奈森参数及非谐性；唐俊杰等(2014)研究了蓝柱石的高压拉曼光谱,并结合相关结果计算了蓝柱石的格林奈森参数；Gao等(2015)研究了磷钠镁石等的高压拉曼光谱；高静等(2016)利用金刚石对顶砧装置,借助同步辐射X射线衍射和拉曼光谱技术,对天然菱锰矿单晶的结构稳定性和弹性性质进行了研究；Zhai等(2010、2011、2014、2015、2017)研究了白磷钙石等磷酸盐矿物和锰尖晶石矿物等的高压拉曼光谱,并计算了相关的热力学参数；刘锦和孙樯(2011)在金刚石压腔中,运用拉曼光谱技术对常温高压下蛇纹石矿物结构及其稳定性进行了原位观测与研究。

然而,利用该技术路线来获得高温高压同时差应力下矿物的各种热物理性质的研究目前尚未见报道。

1.3.2 高温高压差应力下矿物物性的研究进展

高温高压下矿物的热物理性质是建立地球物理模型的基础数据,热物理数据是计算相平衡的前提,一直以来,矿物热物理性质都是实验岩石学和矿物学研究的重点之一。矿物热物理性质的实验研究方法包括量热物理方法,光谱学方法(例如:同步辐射光源、红外、拉曼和布里渊光谱)等。伴随着高温高压实验技术的产生(活塞圆筒装置,

多面顶砧大腔体高压装置，金刚石压腔等），研究人员可以获得矿物在地球深部条件下的热物理性质。

差应力对凝聚态物质的相态、结构和性质的影响在凝聚态物理学、材料科学和微电子学等诸多领域已广为人知。例如，德克萨斯理工大学（Texas Tech University）的马艳章教授在其发明的压-扭金刚石压腔高压装置上发现，扭应力的加入可使金属铁从 $\alpha \rightarrow \varepsilon$ 的相变压力大为降低（Ma et al., 2006）；金属材料的冷加工硬化机制是材料冷加工——点缺陷和位错的产生——晶格中内应力的形成——材料硬化的过程；外部差应力和内应力对凝聚态物质的声子谱、X-射线衍射谱等的峰位和峰宽的影响早已被人们用来测量各种材料尤其是薄膜和半导体器件的应力状态（Cao et al., 2006）；差应力对半导体材料（Budnizki and Kuna, 2016; Grave et al., 2014）、超硬材料（Korotaev et al., 2016）和非线性光学材料（Mylvaganam et al., 2015）等的结构相变及物性均具有重要影响；差应力对半导体材料的能带结构以及铁磁材料的磁学性质和磁结构相变具有显著的调制作用（Xu, 2016）。

然而，在地球内部物质高温高压实验研究领域，除专门的应力-应变力学实验、压溶、剪溶及动力变质实验（Demouchy, 2011; Niwa, 2012）有较多关于差应力作用的报道外，其他有关地球内部物质体系的组成、结构、构造、性状以及相互作用的高温高压实验研究，由于模拟高温复杂应力条件的高温高压实验设备或相关的原位测量技术受限，基本上未考虑差应力这一基本的热物理变量对实验结果的影响，即使偶尔有极为零星的相关报道，研究工作的系统性和完整性亦距离应用于解决具体地球科学问题尚相差较远，由此使得人们对基于高温高压实验结果所获得的有关地球内部物质的诸多认识存在质疑。例如，有关高温、高（准）静水压下差应力对地学材料相变的影响，迄今仅

几例报道：

(1) 基于前人在高温高压下所获得的单斜辉石-斜方辉石相转变界线彼此存在明显差异的事实，并通过对前人实验细节和实验结果的热物理分析，Coe (1970) 提出了剪切应力对单斜辉石-斜方辉石相变温度和压力的影响，但很遗憾，之后并无研究者对 Coe 所提出的假设进行专门的实验验证和进一步的系统研究。

(2) Zhou 等 (2005) 曾在 950~1000°C、1.3 GPa 围压及 1.5~1.67 GPa 轴向压应力的条件下对石英的相变进行实验研究，发现了 α 石英向 β 石英的相变压力和差应力密切相关，并在压头与样品界面处发现了柯石英的存在，但该研究工作在今后并未得到延续。

(3) Demouchy 等 (2011) 利用碳化钨二级压砧高温高压实验平台，基于样品柱 45° 腰切的样品组装，发现剪切应力对镁橄榄石-瓦兹利石相变动力学具有重要影响，但因无法原位测量剪切应力的大小且剪切应力与围压之间不可避免的关联，因此未能获得该相变反应的温度和压力与剪切应力之间的定量关系。

(4) 王世霞，郑海飞 (2011) 用金刚石压腔进行方解石高压相变的拉曼光谱研究发现从晶体结构内部向边缘的相变呈现由弱变强的趋势，这种现象的本质可能是由于方解石颗粒边缘的应力集中产生较大的差应力，因此相对颗粒内部，在相同的围压条件下，差应力越大，越容易发生方解石的相变，该文作者对这种现象没有进行更加深入地进行量化研究。

(5) Singh 等 (2012) 利用激光加热金刚石压腔同步辐射 X 射线衍射技术，发现差应力环境和静水压环境下斯石英从四方相向斜方相的转变压力有很大的区别 (分别约为 40 GPa 和 60 GPa)，但该工作仅发现了此类现象而已，对于给定温度和 (准) 静水压条件下差应

力与相变压力的关系,因无法准确测量压腔内差应力的尺寸以及压腔内(准)静水压与差应力不可避免地相互关联,因此无法给出定量结果。

(6) Zhuang 等(2017)的研究发现非静水压下辉钼矿发生的结构相变可逆而金属化特性不可逆,在静水压下辉钼矿发生结构相变和金属化特性均是可逆的。Dai 等(2018)发现非静水压条件下辉锑矿金属化表现出不可逆性,静水压条件下样品金属化具有可逆性,实验过程中金刚石压腔样品腔体自身存在的差应力和层间相互作用是导致不同静水压条件下的可逆性质差异的重要原因。这两组实验因无法原位测量差应力的尺寸,因此未能获得相变反应、样品金属化与差应力之间的定量关系。

虽然有关高温、高(准)静水压、差应力条件下地学材料的部分熔融实验研究有较多的报道,但研究者的注意力都集中在差应力与部分熔融动力学、熔体的空间分布和熔体偏析以及与部分熔融样品的结构和流变学行为等研究上(Tumarkina et al., 2011),高温高压下固体相变和热物理性质对差应力响应的定量关系研究尚属空白。

1.3.3 石英的高温高压拉曼研究进展

石英是地壳中分布最广的矿物,也是多种地壳岩石最主要的组成单元,石英在高温、高(准)静水压下的物性实验研究已有大量报道。例如 Raman 和 Nedungadi(1940), Shapiro 等(1967), Bates 和 Quist(1972), Dean 等(1982), Sharma(1989), Gillet 等(1990), Castex 和 Madon(1995)等人均对常压下石英晶体的拉曼光谱随温度的变化关系进行研究。Asell 和 Nicol(1968), Dean 等(1982), Jayaraman 等(1987), Hemley(1987), Liu 和 Mernagh(1992)等人在常温下研究石英的拉曼光谱随压力的变化关系,实验压力最高达到 25 GPa。

石英作为压标物质，已经被大量的研究，如 Christian Schmidt 等 (2000)，通过压力达 2.0 GPa 和温度达 560°C 的实验，在石英的拉曼频移小于 20 cm^{-1} 情况下，获得了 α -石英拉曼峰随温度和压力的变化关系。郭宁和郑海飞 (2010) 在常温常压下对作为压标的石英颗粒的拉曼光谱测量和研究，研究结果发现，在 25°C 和常压条件下，不同的石英颗粒测得的 Si—O 振动模在 463.59~464.65 cm^{-1} 范围内变化，误差为 ($\pm 0.1 \sim \pm 0.3$) cm^{-1} ，其中不同石英颗粒拉曼峰的最大差异达 10.6 cm^{-1} ，远远大于其测量误差，作者认为是由于石英破碎时使石英颗粒内产生的应力所致，且不同的石英颗粒内有着不同的应力，从而影响 Si—O 间伸缩振动的频率。

马瑞等(2009)在温度为 800°C，围压为 0.2 GPa，应变量为 10%，应变速率为 $10^{-5}/\text{s}$ 条件下进行高温高压条件下的岩石变形实验。实验结果表明，变形后样品中不同部位石英颗粒的拉曼光谱与标准的石英光谱相比较发生了明显的变化，说明导致岩石变形的差应力对石英晶格结构的改造具有一定的影响。但该实验不是原位测量岩石的变形过程，因此未能获得石英的拉曼光谱与差应力之间的定量关系。

1.4 研究内容

对现有高温高围压差应力水流体-固体相互作用实验装置进行改进，并利用该装置进行初步的实验研究，主要内容如下：

(1) 对差应力加载技术进行升级改造，从单轴压力 20 kN 升级到 100 kN，以满足更高围压条件和更高抗压强度材料的实验需求；

(2) 对围压加载控制技术进行升级改造，从原先的 0~100 MPa 的围压升级到 0~400 MPa 的围压，以实现更大深度范围内的实验模拟；

(3) 对原加热炉进行改进, 使加热炉内壁温度在 700°C 的情况下, 加热炉外壁温度低于 50°C , 窗口温度低于 80°C , 且压力容器内部温度控制精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$;

(4) 利用该装置在高温高压同时差应力条件下对石英晶体进行原位的拉曼光谱测量。

第2章 高温高围压差应力下水流体-固体相互作用实验装置改进方案

2.1 原实验装置构成

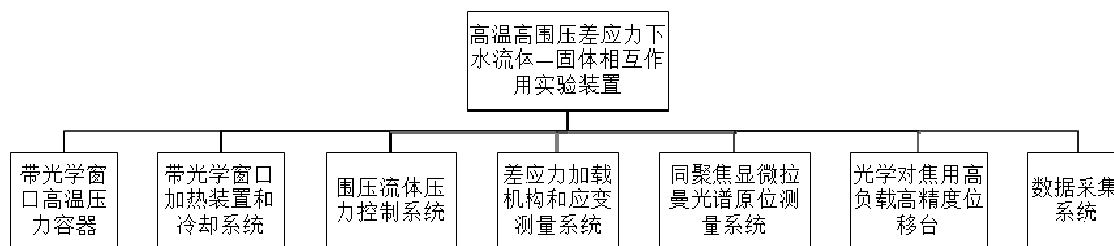


图 2.1 高温高围压差应力水流体—固体相互作用实验装置组成示意图

Fig 2.1 Experimental Device for water Fluid and Solid Interaction under High Temperature / High Confining Pressure and Differential stress

本文所研制的高温高围压差应力下水流体—固体相互作用实验装置各模块组成如图 2.1 所示，其中包括高温压力容器、差应力加载机构和应变测量机构、围压流体压力控制系统、加热炉、光学对焦用位移台和数据采集仪表等。本研究期内工作主要是对差应力加载机构和应变测量机构、围压流体压力控制系统、加热炉三个模块进行升级改造。具体如下

(1)对差应力加载技术进行升级改造，从单轴压力 20 kN 升级到 100 kN，满足更高围压条件和更高抗压强度材料的实验需求，改进 LVDT 的安装与测量方法，实现将 LVDT 测量的数据用于轴向应变的闭环控制。

(2)对围压加载控制技术进行升级改造，从原先的 0~100 MPa 的围压升级到 0~400 MPa 的围压，可实现更大深度范围内的实验模拟；

(3)改进加热炉结构及加热方式，使得加热炉的结构更安全可靠。

2.2 100 kN 轴向应力加载机构

2.2.1 需求分析

(1) 与拉曼光谱仪对接

由于整套实验装置需要与现有拉曼光谱仪对接，因此整套实验装置需要安装在一套五维精密调节台上，以方便和拉曼光谱仪对光进行测量，而现有五维精密调节台额定载重为 100 kg，因此，整套实验装置的总重量需要控制小于 100 kg。加热炉和高温压力容器及其他配件的总重量约为 10 kg，因此，在将差应力加载机构由 20 kN 量程升级为 100 kN 时，需要将重量控制在 90 kg 以内。

(2) 刚性压机

通常的金属材料试验机都可以用作岩石力学实验的压机，但是整套实验装置的应用场景主要是高温高围压下矿物和岩石等材料的力学实验，大多数矿物和岩石材料均为脆性材料，而且大多数高温高压力学实验是压缩实验，金属材料试验机的“柔性”特征可能掩盖材料的某些行为或性质，由于试验机的刚性小于脆性试样的刚性，造成的脆性试样在受压到达刚好通过应力-应变曲线峰值后，由于脆性试样的迅猛、几乎是爆炸性的崩解而终止，因此矿物、岩石的高温高压力学实验对压机的特性有着与金属实验十分不同的需求。并且，矿物岩石等脆性材料的破裂过程可控，对于进一步认识矿物、岩石的破坏机制起很大的作用。因此，在上述整机重量控制在 90 kg 的前提下，要尽量提高差应力加载机构的刚性。

(3) (全闭环) 伺服控制压机

当样品受力超过其强度后，样品承载能力下降。若外加载荷保持不变，样品的破坏势必加速进行，以致不可控制。倘若压机刚度很大，当样品变形加速时，压机会卸载，于是可以保持破坏过程的稳定发展。另

一种实现可控破坏的方法，就是采用闭环伺服控制压机。在这种压机中，样品的变形是根据计算机给定的速率进行的，随时将样品的实际变形速度与给定的速率进行比较，一旦样品承载能力下降，变形加速，则给出控制信号，命令压机自动卸载，由检验信号到发出指令，压机卸载这一闭环动作总共只需要千分之几秒的时间就可以完成，从而保证了样品破裂过程是可以测量的。

综上，提高压机的刚性，采用伺服压机，都是实现观测固体样品可控破裂的途径。前者重要的问题是提高压机各部分的刚度，而后者主要是适当地选择反馈信号和闭环的响应时间。

2.2.2 设计原则

(1) 传统的实验把对样品施加的力作为独立控制变量，当以固定的加载率样品加载时，一旦达到岩石的破裂强度，样品就猛烈地发生破坏。然而，如果把岩石的变形取作独立变量，在实验中实现固定变形率加载，把岩石的轴向变形作为独立变量加以控制，采用伺服控制系统可以对岩石的破坏过程进行详细研究。

(2) 能否在刚性试验中控制岩石破裂的可能性取决于两个因素：压机的刚性和样品的刚性，这两个因素不是互相独立的，它们都与样品的大小与形状有关。

(3) 样品破坏过程能被控制的条件是：压机的纵向刚度永远比样品破坏过程中力-位移曲线的斜率的绝对值要大。

(4) 压机的总刚度小于每个部件的刚度。为提高压机的总刚度，应该尽量减少部件的数目，增加各部分（特别是刚度较小那些部件）的刚度。

(5) 伺服反馈系统的特点在于可以任意地选择某参数作为独立控制变量，从而加以自动、精确和连续地控制。

(6) 岩石破坏过程是由于裂纹的慢速扩展而开始的, 如果一套伺服控制系统能够在很短的时间 (2-50 ms) 内及时地调整实验条件, 使实测结果与给定程序结果一致, 则可以在这种情况下控制岩石的破坏过程。用伺服控制压机来控制样品的破坏, 应该选择那些对于破坏最灵敏的参数作为控制参数, 加以反馈, 就可以控制样品的破坏。

2.2.3 主机设计方案

在保证试验机的强度和刚性的情况下, 将总重量控制在 90 kg 内, 因此需要在结构设计、材料选用、加工工艺方面考虑。

(1) 结构设计

由于要与拉曼光谱对接, 并要保证安装在光学平台上的稳定性, 因此不能采用 2 立柱式结构, 为了降低加工难度和成本, 采用四立柱、单丝杠框架结构。本方案采用伺服电机进行驱动和控制, 利用行星减速机对伺服电机进行减速, 滚珠丝杠进行传动。

(2) 材料和工艺选择

受力框架结构的主要部件毛坯采用锻造加工, 热处理后最大限度消除间隙及金属内部应力应变; 保证变形测量精度。受力主体 (包括前梁、后梁、移动梁、立柱等) 采用 40Cr 锻造毛坯, 粗加工后, 进行调质, 淬火和去应力时效处理, 外型磨削加工。该工艺可保证受力框架的低变形和受力稳定性。

滚珠丝杠采用台湾 ABBA 高精度的加强滚珠丝杠副, 刚性好, 灵敏度高。

采用美国世铨负荷传感器, 高精度, 防冲击, 抗过载能力强, 防腐性能好, 保证力值测量的准确性。

(3) 加热炉及试样对中调整装置: 四立柱两侧及底部固定有调整板 (通过高强螺栓调整, 40Cr 锻胚、调质、粗铣、定型、精铣、磨削、钳

工，保证平行度 0.015 mm)，上面设计有调整用螺纹孔，通过调整螺钉，将试样及加热炉调整在受力中心位置。

(4) 电机选用

①伺服主要靠脉冲来定位，基本上可以这样理解，伺服电机接收到 1 个脉冲，就会旋转 1 个脉冲对应的角度，从而实现位移，因为，伺服电机本身具备发出脉冲的功能，所以伺服电机每旋转一个角度，都会发出对应数量的脉冲，这样，和伺服电机接受的脉冲形成了呼应，或者叫闭环，这样系统就会知道发了多少脉冲给伺服电机，同时又收了多少脉冲回来，因此就能够很精确的控制电机的转动，从而实现精确的定位。

②交流伺服电机也是无刷电机，分为同步和异步电机，目前运动控制中一般都用同步电机，它的功率范围大，可以做到很大的功率。大惯量，最高转动速度低，且随着功率增大而快速降低。因而适合做低速平稳运行的应用。

③伺服电机内部的转子是永磁铁，驱动器控制的 U/V/W 三相电形成电磁场，转子在此磁场的作用下转动，同时电机自带的编码器反馈信号给驱动器，驱动器根据反馈值与目标值进行比较，调整转子转动的角度。伺服电机的精度决定于编码器的精度（线数）。

④三个品牌伺服电机的对比

松下，安川，三菱三种品牌伺服电机基本上是目前市售日系主流伺服电机。如表 2.1 所示，要看其性能优劣，需要看其伺服电机编码器的分辨率，分辨率越高其低速性能相应的会越好，这在保证高精度上很关键。一般松下，三菱和安川的伺服电机分辨率分别为 10000, 131072 (17 位), 1048576 (20 位)，可见从分辨率上来说依次是安川 > 三菱 > 松下。从伺服电机转子转动惯量上看，安川比松下和三菱要小，这也许是其高分辨率，高响应性所要求的。安川刚性调整效果、对机械的适应性、通用性

尤其是可靠性都要稍高一筹；在高速矩频特性上，安川、三菱曲线较好。起制动过于频繁的场合，三菱较差。单从使用得出的性能上来比较：松下伺服在三种伺服电机中性能相对而言最差，特别是其高速响应特性很差，整定时间长。三菱伺服相对松下而言整体性能都要高一些，各种性能指标都很不错，安川伺服从整体性能上来讲应该是三种伺服电机中最好的，相同功率输出扭矩更大，过载能力较强，整体性能较好，在大惯量大功率电机上有绝对的优势。从整定时间，高速响应特性，低速特性，还有调机软体的功能等多方面都较优越，在对伺服有较高应用场合使用较多。综上所述，为了提高试验机的分辨率和安定性，选用安川伺服电机。

表 2.1 三种伺服电机性能比较

Table 2.1 Comparison of Three Servo Motors

	安川	三菱	松下
速度频率响应	1.6 kHz	1.5 kHz	1 kHz
增益调整时间	快, 4 ms	稍慢, 50 ms	慢, 100 ms
刚性, 峰值力矩及惯量, 抑制负载惯量比	矩频特性曲线好, 效果较好, 可抑制振动, 自动调整较好, 过载能力最强, 350%峰值	矩频特性曲线较好, 可抑制振动, 过载能力最强, 350%峰值	矩频特性曲线较差, 可抑制振动, 300%峰值力矩
调速范围	1—6000	1—6000	1—5000
定位精度	217/220	217	217
编码器分辨率	编码器接线少, 精度高	伪绝对式编码器, 较差	较高
运行平稳性	刚性好, 低速无爬行	有波动, 输出延时长	低速有爬行有抖动
稳速精度	无振动	相同功率下均匀性有限	稍差
调试软件	自动调谐	简便智能化	无

(5) 减速机构的选择

减速机一般用于低转速大扭矩的传动设备，把高速运转的动力通过

减速机的输入轴上的齿数少的齿轮啮合输出轴上的大齿轮来达到减速的目的。减速机是一种动力传达机构，利用齿轮的速度转换器，将马达的回转数减速到所要的回转数，并得到较大转矩的机构。一般的减速机有斜齿轮减速机（包括平行轴斜齿轮减速机、蜗轮减速机、锥齿轮减速机等）、行星齿轮减速机、摆线针轮减速机、蜗轮蜗杆减速机、行星摩擦式机械无级变速机等。力学试验机中常见减速机构的种类有如下两种：

①同步带传动是由一根内周表面设有等间距齿形的环行带及具有相应吻合的轮组成。它综合了带传动、链传动和齿轮传动的优点。同步带传动多用于折返式电动缸上。同步带传动具有传动准确，传动比恒定，传动平稳等优点。

②行星齿轮减速机常常用在具有低转速、大扭矩的传动设备之中，一般是把电动机等高速运转的动力通过行星齿轮减速机的输入轴上的齿数少的齿轮啮合输出轴上的大齿轮来达到减速的目的。行星齿轮传动具有体积小、质量轻、承载能力高等优点。行星减速机其优点是结构比较紧凑，回程间隙小、精度较高，使用寿命很长，额定输出扭矩可以做的很大。

综上，为了满足压机的刚性、控制整机重量、提高传动精度、减少回程间隙等要求，选用行星齿轮减速机作为减速机构。

2.2.4 控制器及控制软件

（1）控制软件

根据试验机使用的变形测量仪器和变形控制方式，对原有试验机测控系统做了部分改进，其中变形测量的分辨率达到 $0.01\ \mu\text{m}$ ，试验机的控制软件的系统界面如图 2.2 所示。

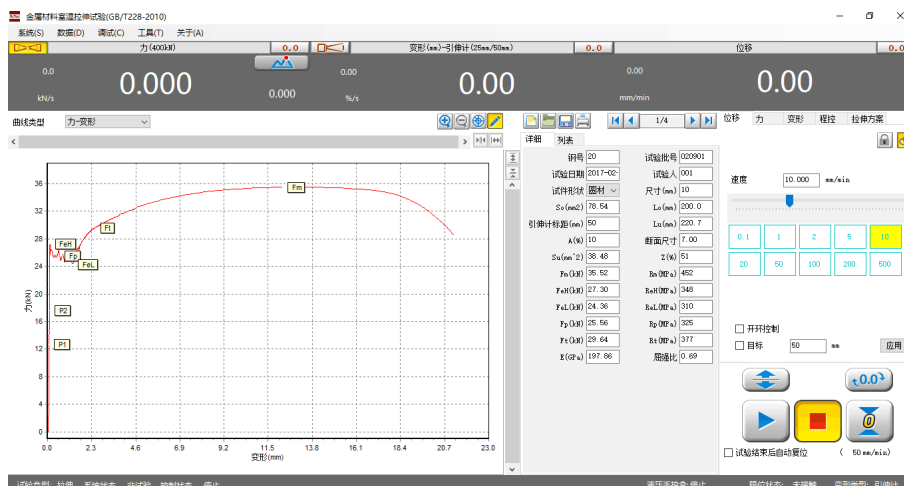


图 2.2 差应力加载机构控制系统界面

Fig 2.2 Control System Interface of Differential Stress Loading Mechanism

①测控软件具有界面美观、功能强大、操作简便等特点，完全支持 win XP/win7/8/10 等操作系统下的多语言随时切换使用；

②测控软件实时记录，并动态显示：力-时间、变形-时间、位移-时间、力-变形、力-位移、应力-应变等试验曲线，支持多图显示，并可随时切换查看；

③采用人机交互方式分析计算测试材料的机械性能指标，试验结束时能自动计算弹性模量、屈服强度、非比例伸长应力等（试验方法不同，分析的数据也会不同），在自动分析的基础上，还可以人工干修正分析结果，提高分析的准确性；

④采用标准数据库管理试验数据，自动保存试验数据和曲线，并提供联网数据接口；

⑤测控软件为用户提供多种报表打印接口和报表打印模板，用户也可以采用 EXCEL 表格形式来编辑和打印报表，还支持报表的批量打印功能；

⑥测控软件可设定试验力超量程保护措施，为用户设定安全的试验

环境;

⑦测控软件采用开放式的试验标准配置模式, 标配的软件涵有 GB/T228.1-2010、GB/T1040-2008 等几十种试验标准, 用户也可以方便地增加各种试验标准。

(2) 伺服控制器

控制器采用 32 位高速 ARM 芯片作为主控芯片, 具有较高的运算速度和数据处理能力, 能够在短时间内实现从数据采集、PID 运算、网络通讯到输出控制的整个控制过程, 从而实现对试验机的精确闭环控制;

①输入通道:

3 路高精度 24 位 A/D 转换通道, 采样频率标准 50Hz, 有效分辨率可达 1/500000, 数字可调增益, 每个传感器支持多点修正;

3 路正交编码数字输入通道, 1 路采用 10 M/Bit 光耦输入用于差分拉线编码器或伺服电机编码器采集;

8 路数字量输入端口, 可配置为限位急停等功能, 并可搭配专用手控盒实现更多外部功能。

②输出通道:

1) 1 路 SWP 输出, 0-1 Mhz, 用于伺服电机转速控制, 可配置为双路, 同时控制 2 个电机;

2) 1 路 PNM 输出, 精确脉冲输出, 支持开环运动控制 (斜波、正弦波等);

3) 6 路 DO 输出, RS422 差分输出。

③网络通讯:

1) USB2.0: 与计算机、笔记本高速通讯, 工业级防干扰设计, 驱动支持任意 windows 操作系统;

2) WIFI: 802.11 b/g/n, 可以 win10 平板直接互联;

3) 工业以太网接口：10/100 Mbps 速率；

4) 工业 RS485 接口：支持 MODBUS 与 HMI 互联。

④数据保存：对已调试完成的测控参数，本控制器会自动保存，并且不会因为用户随意更换电脑而丢失已调试完成的测控参数（非实验数据）。

2.2.5 整机的结构特点

(1) 主机实物照片如图 2.3 所示，主机结构如图 2.4 所示。

①该机采用四柱式单空间结构；拉压双向。

②调速系统采用伺服调速系统及交流伺服电机，性能稳定可靠，具有过流、过压、过载等保护装置。调速范围可达 0.001~200 mm/min。

③传动部分采用和伺服电机配套的行星减速机进行减速，精密滚珠丝杠副传动，传动平稳，噪音低，传动效率高。

④保证试验同心度，很好的消除了不规则试样对传感器的影响。

⑤LVDT 安装方法及测量位置的改进提高了轴向变形的测量精度。主要通过以下两方面进行改进，第一，其中两个 LVDT 均固定安装在五维位移台的台面上，通过全新设计的夹具和安装方法，使得 LVDT 能较好的与力加载方向平行，并且 LVDT 的固定位置不会随着力大小的变化而移动；第二，LVDT 的测头直接与碳化钨压盘接触，避免压力过大时原方案中碳化钨引伸条发生翘曲引起的测量误差。



图 2.3 100 kN 差应力加载机构装置图

Fig 2.3 Device Diagram of 100 kN Differential Stress Loading Mechanism

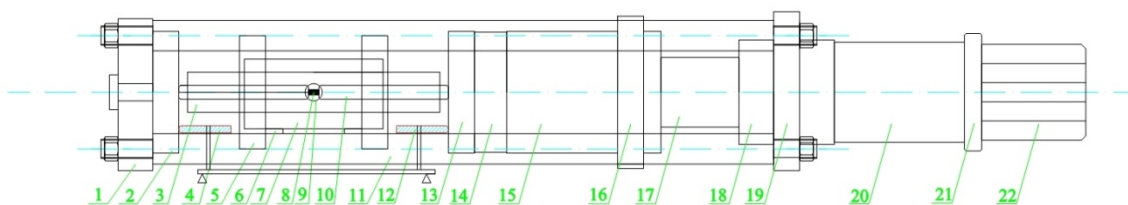


图 2.4 100 kN 差应力加载机构结构示意图

Fig 2.4 Device Diagram of 100 kN Differential Stress Loading Mechanism

1: 左固定横梁; 2: 左压盘; 3: 压力容器; 4: LVDT1; 5: 位置调节板; 6: 加热炉支撑板; 7: 加热炉; 8: 固体样品; 9: 加热炉观察窗; 10: 碳化钨力杆; 11: 导向支柱; 12: LVDT2; 13: 右压盘; 14: 力传感器; 15: 螺母; 16: 移动横梁; 17: 滚珠丝杠; 18: 轴承室; 19: 右固定横梁; 20: 行星减速机; 21: 连接法兰; 22: 伺服电机。

该设备采用调速精度高、性能稳定的全数字伺服调速系统及伺服电机作为驱动系统，全数字控制器作为控制系统核心，以 Windows 为操作界面的控制与数据处理软件，实现试验力、试验力峰值、横梁位移、试验变形及试验曲线的屏幕显示，所有试验操作均可以通过鼠标在计算机上自动完成。良好的人性化设计使试验操作更为简便。综合以上各项技术，该机可以实现试验力、位移等参数的闭环控制，可实现恒应力、恒位移等控制模式，并且各种控制模式之间可以平滑切换。该机满足 JGJ 144-2004 等标准的工程技术规程要求。同时可根据 GB、ISO、JIS、ASTM、DIN 及用户提供多种标准进行试验和数据处理，并且具有良好的扩展性。

(2) 主要技术指标

- ①最大试验力：100 kN
- ②试验力测量范围：2%--100% F S (400 N-20000 N)
- ③负荷测量精度：±0.5%
- ④试验力分辨力：1/300000 (全程分辨力不变)
- ⑤速度比：1：100000
- ⑥速度精度：±1%
- ⑦试验速度：0.001—200 mm/min，无级调速
- ⑧变形测量精度：±0.5%
- ⑨横梁位移测量：分辨率高于 0.0025 mm
- ⑩试验空间：A.拉伸空间：50 mm
B.压缩空间：50 mm
横梁移动行程 (不含辅具)：50 mm
- ⑪变形速率控制精度：速率<0.05% F S 时为±1.0%设定值内
速率≥0.05% F S 时为±0.5%设定值内
- ⑫恒力、恒变形、恒位移控制范围：0.2%~100% F S

⑬恒力、恒变形、恒位移控制精度：

设定值 $< 10\% F S$ 时，设定值的 $\pm 1.0\%$ 以内

设定值 $\geq 10\% F S$ 时，设定值的 $\pm 0.1\%$ 以内

⑭工作环境：室温 $\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度不超过80%

⑮测控系统：PC机系统用于试验数据处理及试验过程控制

2.3 400 MPa 超高压气体加载装置

2.3.1 设计目的

(1) 由于原设计的围压流体加压系统的压力范围为0.1-100 MPa，仅能用于地壳浅部约3.7 km范围内的实验模拟，为了扩大实验平台的实验模拟范围和能力，将实验压力提高至400 MPa，对应地壳深度约为15 km，因此需要重新设计和选用合适的加压方案，以满足该实验装置的加压需求。

(2) 在高温超高压的固体电导率测量或固体孔隙率测量过程中，需要给固体材料提供一个高达400 MPa的围压，而由于在实验过程中，存在高温($>400^{\circ}\text{C}$)的条件，大多数矿物油不能长期在高于 400°C 的条件下工作，如果采用水作为传压介质，存在因水导电而无法测量固体电导率的问题，因此需要采用惰性气体给固体材料提供围压。而目前超高压气体增压泵可直接将气体增压的超高压泵为隔膜泵，仅能将压力增加到300 MPa，并且普通的超高压泵结构较复杂，控制比较困难，且维护成本较高。

2.3.2 需求分析

(1) 待增压压力容器容积较小，仅为20 mL，因此，可以不需要大流量或者连续超高压泵送的增压泵。

(2) 400 MPa 的气体属于超高压气体增压，国内目前不能生产超过 300 MPa 的气体增压设备，可见该类设备的技术难度较高。由于涉及到气体的超高压增压，要保证操作人员和设备的安全，因此对于设备的安全性和可靠性应着重考虑。

(3) 考虑到实验室其他设备的增压需求，要求该设备的集成度要尽量高，且可移动性好，可操作性及自动控制要好。

(4) 由于 400 MPa 的压力主要为地壳浅部的压力范围，因此该设备的增压精度和控压精度要求较高，考虑到 400 MPa 的压力传感器目前最高的精度为 0.5% F.S.，因此考虑采用两种不同量程的压力传感器进行分段测量。

(5) 考虑到降压过程过程的精度，不能通过普通的泄压阀直接将压力降为常压，而是使用超高压计量阀，实现较为精细调节。

2.3.3 设计方案

400 MPa 超高压气体加载装置的装置图如图 2.4 所示，机械原理图如图 2.5 所示，超高压气体增压缸实物图如图 2.6 所示，超高压气体增压缸结构示意图如图 2.7 所示，控制软件如图 2.8 所示。

该装置包括依次通过管道连接的气源口 1(气源口 1 连接到氩气瓶)、入口阀 2、单向阀一 3 和单向阀二 4，单向阀二 4 连接到待加压设备的压力口 5，单向阀一 3 与单向阀二 4 间连接有高压增压缸 6、高压增压缸 6 通过管道连接有液体增压泵 7，液体增压泵 7 的进液管连接到液体箱 12，液体增压泵 7 的进气管上连接有进气阀 8、电气比例阀 9 和空气过滤器 10 以及压缩空气口 11。

压力口 5 与单向阀二 4 间的管道上连接有泄压分支管道，泄压分支管道上安装有泄压阀 13 和计量阀 14，通过泄压阀和计量阀的配合使用，

一方面，通过调节计量阀开口的大小来控制泄压快慢，能够精确控制泄压过程，使得待测数据更精确，另一方面，泄压阀在计量阀前端并保持常闭状态，能够起到保护计量阀阀针的作用。

压力口 5 与单向阀二 4 间的管道上安装有压力传感器一 15，能够实时监测加压的压力大小，实现精确测量和精确控制。

压力口 5 与单向阀二 4 间的管道上安装有压力传感器二 16，压力传感器二 16 的量程小于压力传感器一 15 的量程，压力传感器二 16 连接压力口 5 与单向阀二 4 间的管道前安装有截止阀 17，采用相同精度的不同量程的压力传感器，因量程小的压力传感器绝对精度更高，因此在较低压力范围内的测量更精确。当压力传感器二达到 200 MPa 时，关闭截止阀 17，起到保护压力传感器二 16 的作用。

高压增压缸 6 与液体增压泵 7 间连接的管道上连接有驱动泄压分支管，驱动泄压分支管连接有液体箱 12，驱动泄压分支管上安装有驱动泄压阀 18，能够对液驱的高压增压缸 6 进行泄压回位，防止加压过程中出现超压现象。

驱动泄压阀 18 的驱动口通过管道连接到电磁阀 19，电磁阀 19 通过管道连接到单向阀三 20，单向阀三 20 通过管道连接到空气过滤器 10 与电气比例阀 9 间的管道上，通过压缩空气口连接分支管道实现驱动液压阀的控制。

高压增压缸 6 与液体增压泵 7 间连接的管道上安装有驱动压力传感器 21，能够实现液体增压泵增压的压力监测，实时控制，能够让加压精度更高。

压力口 5 之前的管道上安装有压力表一 22，液体增压泵 7 的出液管道上安装有压力表二 23，电气比例阀 9 和进气阀 8 间管道上安装有压力表三 24，能够实时监控各个阶段的压力变化情况。

进气阀 8 和电气比例阀 9 连接到控制器,控制器还连接有电磁阀 19、驱动压力传感器 21、压力传感器一 15 和压力传感器二 16,能够实现自动化加压,提高控制精度。



图 2.5 400 MPa 超高压气体增压装置图

Fig 2.5 Photograph of 400 MPa UHP Gas Supercharging Device

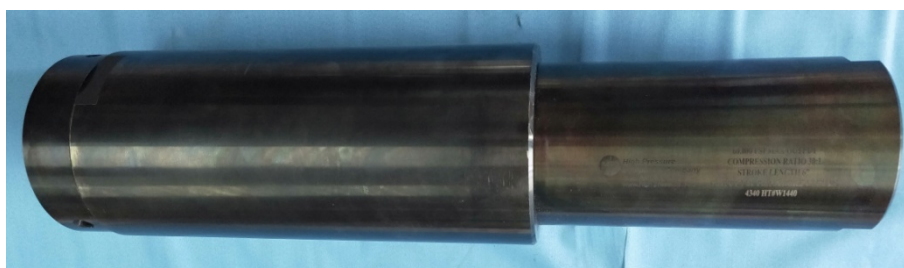


图 2.6 超高压气体增压缸实物图

Fig 2.6 Photograph of UHP Gas Supercharging Cylinder

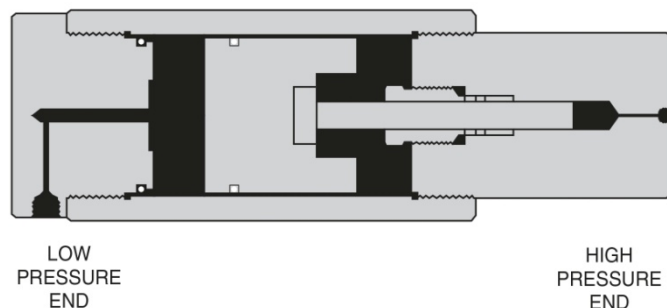


图 2.7 超高压气体增压缸结构示意图

Fig 2.7 Structural schematic diagram of super high pressure gas supercharger cylinder

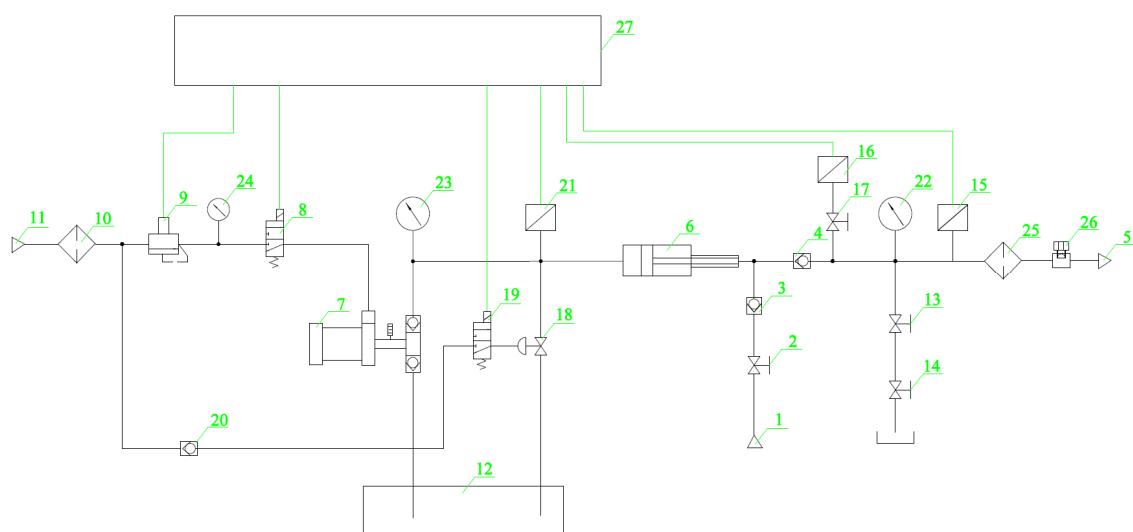


图 2.8 400 MPa 超高压气体压力控制系统机械原理图

Fig 2.8 Mechanical schematic diagram of 400 MPa ultra-high pressure gas pressure control system

1: 待增压气体; 2: 入口阀; 3/4/20: 单向阀; 5: 高压输出接口; 6: 高压增压缸;
 7: 液体增压泵; 8: 进气阀; 9: 电气比例阀; 10: 空气过滤器; 11: 压缩空气口;
 12: 液体箱; 13: 泄压阀; 14: 计量阀; 15: 400 MPa压力传感器; 16: 200 MPa压力
 传感器; 17: 截止阀; 18: 驱动泄压阀; 19: 电磁阀; 21: 驱动压力传感器; 22: 500
 MPa压力表; 23: 压力表二; 24: 压力表三; 25: 高压过滤器; 26: 爆破片; 27: 控
 制器与计算机控制软件。



图 2.9 400 MPa 超高压气体增压装置自动控制软件界面

Fig 2.9 Automatic Control Software Interface of 400 MPa UHP Gas Supercharging Device

2.3.4 工作原理

400 MPa 气体增压机是利用液压系统推动液驱气体增压缸来间接将氩气增压到 400 MPa。液驱气体增压缸最大压力可以到 60000 psi 或 413 MPa，增压比 30:1，因此液压系统的最大压力为 2000 psi 或 13.8 MPa。利用电气比例阀，比例输出气压推动液压泵，间接增压气压，利用电气比例阀，可以对液压泵的增压速率进行控制，间接对高压增压缸的增压速率进行控制。

2.3.5 主要技术参数

- (1) 输出压力：400 MPa；
- (2) 试验介质：氩气；
- (3) 试压工位：1 个；
- (4) 压力表一量程：500 MPa；
- (5) 压力表一精度：1.6 级；

- (6) 传感器二量程：200 MPa；
- (7) 传感器二精度：0.5% F.S.；
- (8) 传感器一量程：400 MPa；
- (9) 传感器一精度：0.5% F.S.；
- (10) 驱动气压力：0.4~0.7 MPa；
- (11) 控制方式：自动控制+手动辅助控制；
- (12) 升压速率：可调节（软件自动识别），以中等增压速度工作，从 10 MPa 增压到 400 MPa 打压时间约为 15 min；
- (13) 超压后：可降压（手动控制泄压阀和计量阀进行泄压）；
- (14) 介质温度/环境温度：常温。

2.3.6 操作流程

- (1) 控制器通过与其连接的计算机进行操控；
- (2) 在计算机上设置好实验压力 P_o 、稳压时间等参数，控制器根据增压比 $K_b=30$ ，自动换算成液压系统的控制压力 $P_c=P_o/k_b=P_o/30$ ；
- (3) 控制器再根据液压系统的控制压力，再换算到液压系统增压泵的气压上，通过电气比例阀精确控制，根据预设定升压速率，电气比例阀控制气源压力大小和流量自动控制设备打压；
- (4) 通过液压系统的压力传感器压力控制增压缸的反复运动，进行气体增压；
- (5) 同时采集气体压力，控制器的 PID 闭环控制，精确控制系统打压；
- (6) 如果出现超压现象，通过泄压阀和计量阀这条支路，调节好计量阀开度，打开泄压阀，泄去多余压力，泄压阀用于保护计量阀，平时泄压阀处于常闭状态。

2.4 加热炉的改进方案

在高温高压模拟实验装置的控制系统中，温度控制的成功与否直接影响到整个实验的成败，如果温度控制失误，可能会使科学研究产生偏差，甚至产生误导，为以后的实验数据应用带来不良的后果。因此，温度控制效果对于整个模拟实验的成败具有至关重要的作用。为了将温度严格控制在要求范围内，除了采用先进的控制算法外，加热装置的结构和温度控制硬件的选择也是非常重要的。

2.4.1 现有加热炉存在的问题分析

在高温高压下水流体—固体相互作用的实验过程中，要对反应过程和反应产物进行原位观测，需要在加热装置上设置光学窗口对试样进行观察，但光学窗口处的高温会损坏光学镜头，普通的加热炉由于需要非常厚的保温隔热材料，造成光学探头距离试样很远，使得光学分辨率难以提高，而且光学窗口处的高温会造成背景的红外辐射干扰，使得测试数据信噪比较低。另外现有技术也存在如下不足之处：

(1) 原有加热炉采用紫铜板进行传热，则在高温段(如高于 500°C)，紫铜板容易氧化剥落，加热炉使用寿命较短。

(2) 原有加热炉的加热层采用加热丝缠绕炉膛，环形加热丝通上电流，很容易产生电磁效应，可能对其他测量元件产生干扰，例如线性可变差动变压器 LVDT。

(3) 原有加热炉的冷却层采用大管套小管的方式，大管和小管之间的密封需要焊接，而焊接存在容易变形和漏水的问题。

(4) 原有加热炉的冷却层中，冷却水带走的热量较多，加热丝需要非常大的功率才能把温度升上去，因此加热丝容易熔断和消耗大量的电能，并且使得加热炉整体长度较长，从而使得所用力杆较长，长度较长

的力杆在相同受力情况下的变形较大，力杆较大的变形对样品的变形测量造成较大误差。

(5) 原有加热炉在光学窗口的位置，存在冷却水流动的死角，造成水流速不均，从而使得冷却温度不均匀。

(6) 原有加热炉的冷却水的进水口一端比出水口的一端炉温低，即冷却的不均匀。

(7) 原有加热炉采用耐高温陶瓷板进行绝缘，存在容易开裂的问题，且耐高温陶瓷板的成本较高。

2.4.2 加热炉的需求分析

加热炉的设计，需要综合考虑压力容器的尺寸，加热恒温区长度和样品长度的关系，温度稳定性，加热炉长度和力杆稳定性的关系，光学观察用显微物镜的工作距离和工作温度，整体体积和质量等因素，例如：

①加热炉的长度应在保证固体样品全部处于恒温区的情况下尽量短，以使力杆尽量短，从而保证力杆的稳定性和轴向应力加载过程的同轴度；
②在保证温度均匀性和稳定性的情况下，尽量使结构简化，壁厚减薄，以尽量缩短光学观察用显微镜物镜的工作距离，使显微镜物镜的数值孔径尽量大；
③在保证温度稳定的情况下，尽量降低加热炉的外壁温度和光学观察窗口温度，以使常规的显微镜物镜能安全地正常工作。

2.4.3 加热炉设计方案

加热炉结构示意图如图 2.10 和图 2.11 所示，包括环形的导热座 1，导热座 1 为 310s 耐高温不锈钢，在整块 310s 不锈钢材料上进行切割和打孔，将加热管 2 从侧面插入导热座 1 的圆孔中，导热座 1 外设置有保温层 3，保温层 3 外套接有冷却层 4，加热装置横向中部设置有光学窗口 5，冷却层 4 采用不锈钢管对折压扁后缠绕在保温层 3 外，冷却层 4 外套接

有外壳 6，光学窗口 5 采用 YSZ 透明隔热块，不锈钢管一端连接到进水口 13，另一端连接到出水口 14。

保温层 2 采用氧化锆陶瓷纤维毡。导热座 1 两端设置有冷水套 7，冷水套 7 内设置有蛇形布置的通道，通道两端分别连接进水管和出水管，外壳 6 上设置有连接法兰 16，连接法兰 16 通过螺钉 15 固定连接在冷却水套 7 上，两个冷水套 7 通过管道 9 串接。

外壳 6 一侧设置有用于电缆穿出的缺口 8。光学窗口 5 采用 YSZ 透明单晶体。不锈钢管采用 316 不锈钢管。光学窗口 5 通过压圈 10 压接固定，压圈 10 通过螺纹固定连接到外壳 6 上。

导热座 1 上侧还设置有温度传感器 11，温度传感器 11 穿入到导热座 1 内，用于测量压力容器 12 的表面温度。加热管 2 连接到控制器，控制器连接到热电偶 11 和用于对冷水层 4 供水的水泵。

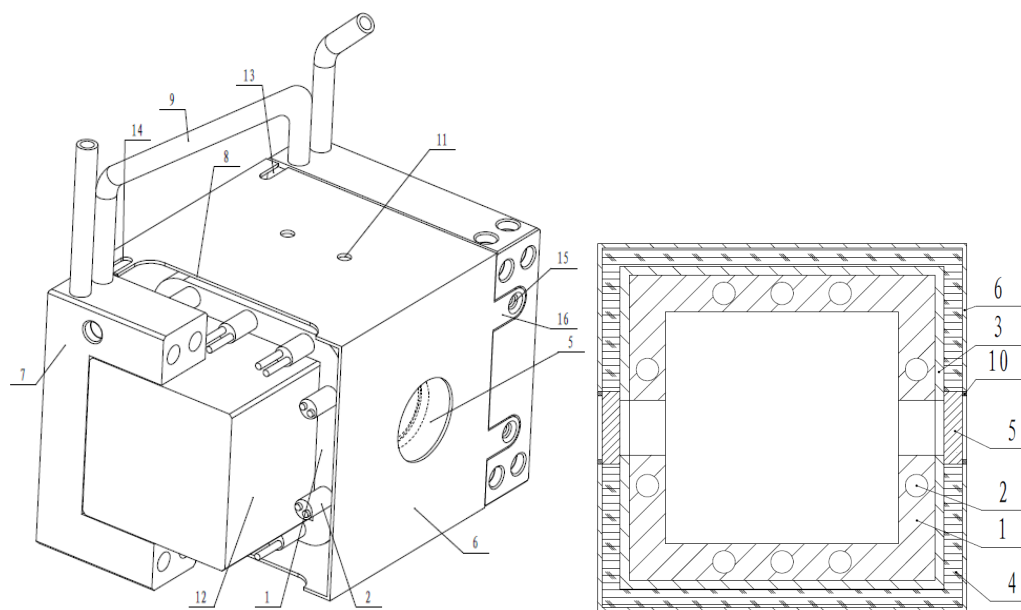


图 2.10 加热炉及冷却水套结构示意图

Fig 2.10 Structural sketch of heating furnace and cooling water jacket

1: 导热座; 2: 加热管; 3: 保温层; 4: 冷却层; 5: YSZ 透明隔热快; 6: 外壳; 7: 冷却水套; 8: 电缆引出口; 9: 冷却水管道; 10: 压圈; 11: 热电偶; 12: 压力容器; 13: 进水口; 14: 出水口; 15: 螺栓; 16: 连接法兰。

2.4.4 该方案的主要优点

与现有加热炉相比，该方案的主要优点如下：

(1) 采用对折不锈钢管缠绕在导热座外部的冷却层，相对原加热炉的冷却结构，不存在冷却死角，冷却更均匀，避免焊接存在的变形问题和冷却层焊接存在的漏水问题，整体冷却结构确保冷却层密封性更好。

(2) 在导热座外用 316L 耐热不锈钢管缠绕的冷却层，相对原加热炉整层的冷却结构，在冷却外层效果一样（加热炉外壁温度一样）的情况下，做到带走更少的热量，这样加热功率可以做到更小，温度波动更小，冷却水的流速更小，则驱动冷却水的水泵功率更小，产生的振动也更小，能做到在保证相同恒温区长度的情况下，炉子整体长度更小，使得结构更轻巧，高温高压试验用的加力杆更短，在力学变形测量过程中加力杆越短，力杆变形对整体的测量误差影响越小。

(3) 小型，可视，外壳温度低于 80°C ，可以与普通的光学元件对接不需要很厚的保温层，对于与光路对接能减少物镜的工作距离，从而使物镜的数值孔径增大，提高成像效果和光谱测量效率。

(4) 采用高温合金作为传热导体，比原加热炉采用的紫铜板要耐高温，普通的紫铜板在高温情况下容易氧化剥落。

(5) 加热管，相比缠绕式加热丝容易更换和维护，相对缠绕式加热丝的电磁效应较小，以减少对其他测量元件的电磁干扰。

(6) 冷却层和导热座之间用导热系数低的隔热陶瓷纤维毡垫隔离，能够提高热效率，降低热损耗。

(7) 导热座的光学窗口，安装和加热炉等厚的 YSZ 透明单晶体（导热系数低），不仅可以对光学窗口这部分起到很好的隔热保温效果，也可以大大的延长物镜的工作距离，以便采用更短工作距离的物镜。

(8) 能在 15mm 的炉壁空间内布置加热层、保温层和冷却层，使得

恒温区温度控制精度在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。在加热炉内部温度达到 800°C 的同时，加热炉外壁温度低于 50°C ，观察窗温度低于 80°C ，以方便和常规的光学系统对接，不需要重新设计耐高温的光学系统；加热炉两端冷却水套温度低于 50°C ，从而能利用橡胶 O 型圈进行密封。

(9) 冷却水套和加热炉的一体设计，使得结构更紧凑，更小巧，占用空间更小，不需要很厚的保温层，并且减少冷却水软管连接的振动；

2.4.5 加热炉的温控设计

(1) 温度控制方案设计

温度控制的硬件设备包括检测与控制两大部分。温度传感器采用热电偶，产生的热电势由高精度温度采集卡实时监测，控制软件根据温度的变化向温度硬件控制系统发送输出命令。

当炉温发生变化后，检测元件热电偶的热电势也发生变化，此热电势送入温度采集卡后，温度控制系统产生一个输出电流信号，输出直流电流。此电流送到移相触发器后转为电压，与输出端（即电炉两端）去除的反馈电压进行比较，便使移相触发器具有同样调节规律的移相触发脉冲，该脉冲加到可控硅控制极将使可控硅的导通角改变。两只反向并联的可控硅接在主回路中，分别控制交流单相电源的正、负半周。若炉温远低于给定温度，则温度控制器输出电流便加大，移相触发器便输出相应的移相脉冲，使可控硅的导通角增大，这样输出的电压增大，主回路的加热电流也相应变大，因此炉温便上升趋向给定值。

从工作原理中可以看出，可控硅是否导通是仪器正常工作的关键。移相触发器内部的脉冲振荡电路可产生一个移相触发脉冲，加到可控硅的控制极，便使可控硅的导通角改变，可控硅触发器采用高性能开关电

源，具有多种控制输入规格，输入输出光电隔离的特点。

(2) 温度控制系统分析

当炉温发生变化后，温度传感器热电偶的热电势发生变化，产生一个毫伏级的电势差，它经过高精度 AD 转换芯片输出一个数字信号量，高精度数据采集系统实时查询这个数字信号量，得到当前压力容器的温度值。温度控制算法模块根据设置的目标温度与当前温度计算当前控制输出量，此控制输出量经过 DA 转换芯片后转化为模拟量，送到可控硅移相触发器。移相触发器输出移相触发脉冲，该脉冲加到可控硅控制极将使可控硅的导通角改变，从而控制电阻炉上加载的电压幅值，实现了温度的自动控制。温度检测与控制方案示意图见图 2.12。

图 2.13 是温控箱实物图，上面集成温控表、可控硅移相触发器、循环冷却水调速机构等。

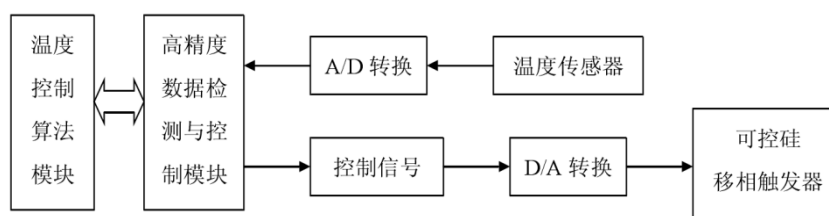


图 2.11 温度检测与控制方案示意图

Fig 2.11 Schematic Diagram of Temperature Detection and Control



图 2.12 温控箱实物图

Fig 2.12 Photograph of Temperature Control Box

2.4.6 高温压力容器的温度标定

在釜内壁中间、釜外壁中间同时安装热电偶，以压力容器内壁中间热电偶温度 T1 为标准找对应的加热炉加热目标温度 T2，同时记录压力容器外壁温度 T3，将上述三个采集到的温度数据（如表 2.2 所示）绘制成曲线，如图 2.14 所示，是压力容器内壁温度进行标定的温度曲线。

表 2.2 温度标定数据

Table 2.2 Data of Temperature Calibration

压力容器内壁温度 °C	炉子温度 °C	保温时间 min	压力容器外壁温度 °C
20	20	40	20
100	128	40	115
200	250	40	224
300	366	40	327
400	475	40	424
500	584	40	513
600	685	40	602

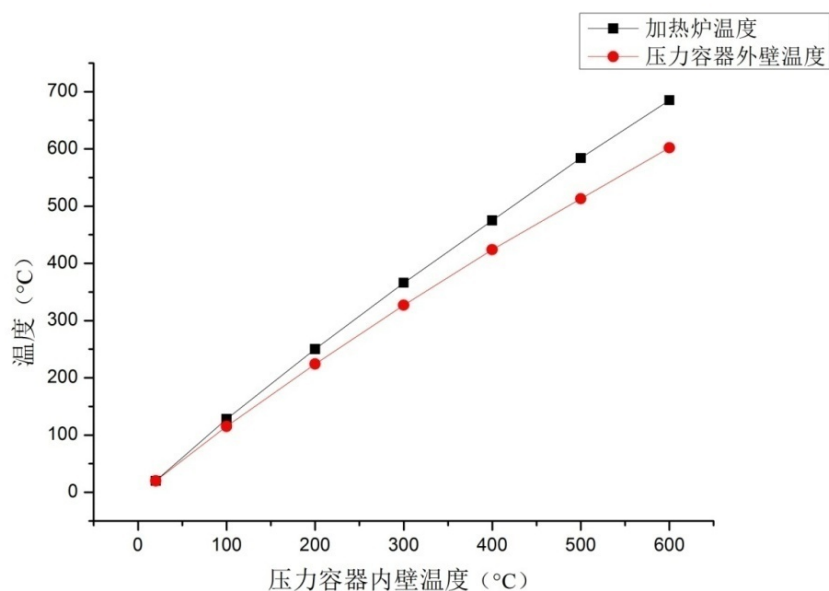


图 2.13 加热炉温度标定曲线

Fig 2.13 Curve of Temperature Calibration

第 3 章 高温高压差应力下石英晶体的拉曼光谱研究

3.1 样品制备

取人工合成的石英晶体，加工成 $6*6*6\text{mm}$ 的立方体，要求材料内部无气泡、裂纹和包裹体等，加工前确定好晶向，其中两个面垂直于石英晶体的 C 轴进行切割，另外四个面平行于石英晶体的 C 轴进行切割。切割完成后对表面进行粗磨，尺寸及加工精度要求见图 3.1。

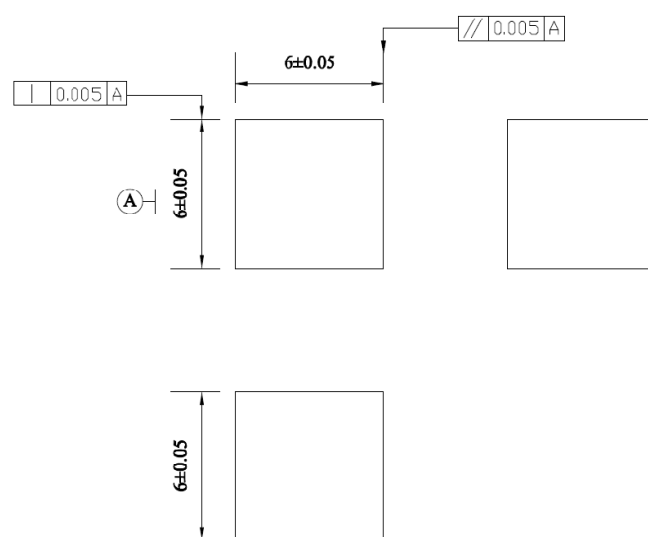


图 3.1 石英晶体样品加工图

Fig 3.1 Processing Drawings of Quartz Crystal Samples

3.2 实验流程

实验采用雷尼绍 Renishaw inVia 共聚焦显微激光拉曼光谱仪测量样品的拉曼光谱，仪器的主要组成部件有 514.5 nm 半导体激光器、CCD 信号接收处理器和波长 514.5 nm 的激光滤光片等。仪器采用共聚焦工作模式，可测量的谱图范围为 $50\sim 6000\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率为 1 cm^{-1} ，

重复性为 $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ 。本次实验测量的谱图范围为 $100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ，曝光时间为 10 s 。实验前先利用 45° 平面镜将拉曼光谱仪中的激光水平引出，通过光学套筒进入 40 mm 焦距的物镜，经过物镜汇聚后聚焦到样品表面，通过显微镜观察并精确对焦后开始测量。实验前对拉曼光谱仪使用硅片的 520 cm^{-1} 峰进行校准，直至误差小于 $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 。实验装置如图 3.2 所示：

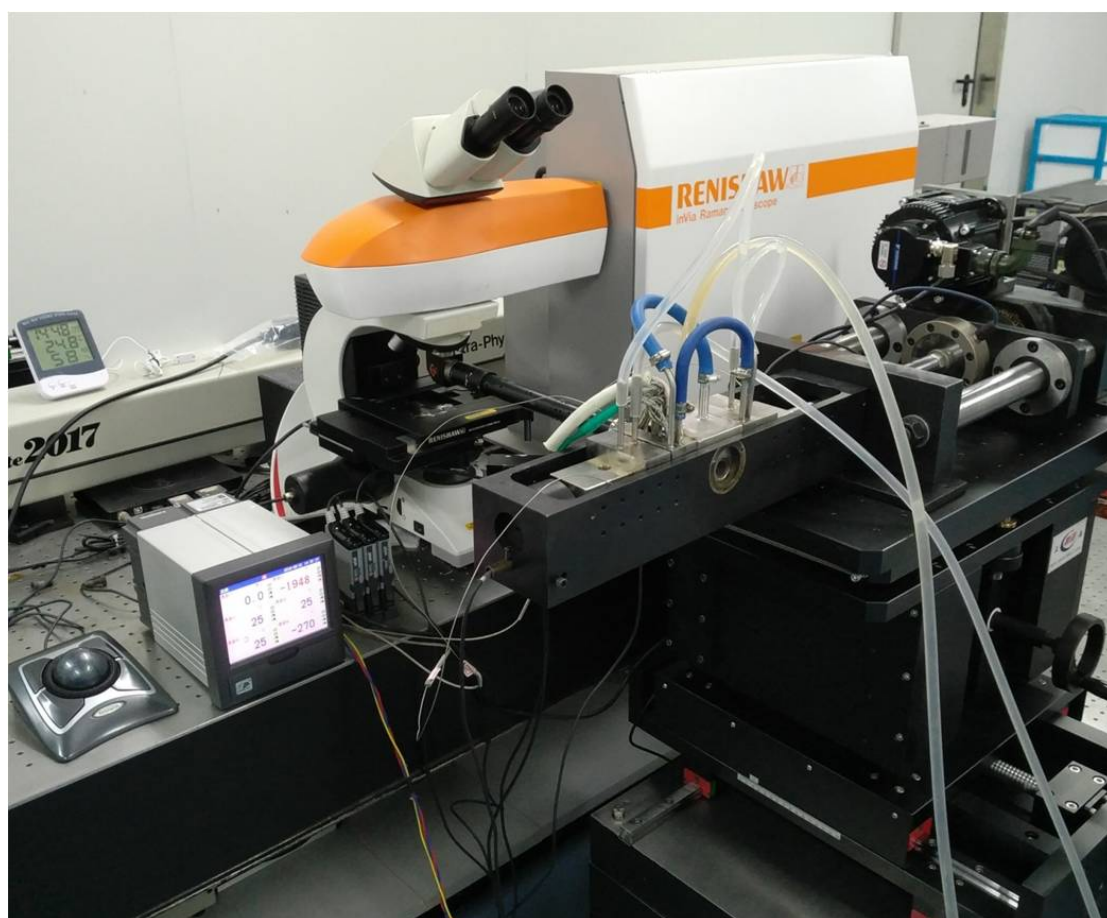


图 3.2 实验装置图

Fig 3.2 Experimental device diagram

实验过程，先将石英晶体样品放入高温压力容器中，两端用碳化钨力杆夹紧，其中石英晶体的 C 轴与力杆平行，样品平行于 C 轴的一个面垂直于光路。然后将压力容器、加热炉等安装在差应力加载机

构中，利用五维调节台将光路调节到位后，开始测量。

先在常温压条件下对石英晶体表面进行测量，利用差应力加载机构以 50 N/s 的加载速度对样品进行加载，到达目标压应力后保持压应力稳定 60 s 后开始测量，轴压每增加 25 MPa 测量一次样品表面的拉曼光谱，此次实验给样品加载的单轴压应力最大值为 550 MPa。

然后进行常压高温下的拉曼光谱测试，每间隔 100°C 进行一组测试，此次最高温度为 500°C。实验过程中，将加热炉的温控仪设置到目标温度，当达到目标温度后，保温 40 min，使得压力容器内部及样品的温度稳定在目标温度后，再利用差应力加载机构以 50 N/s 的加载速度对样品进行加载，到达目标单轴压应力后保持压应力稳定 60 s 后开始测量，轴压每增加 25 MPa 测量一次样品表面的拉曼光谱，此次实验给样品加载的单轴压应力最大值为 550 MPa。

再进行高温高围压下的拉曼光谱测试，每间隔 100°C 进行一组测试，此次最高温度为 200°C；围压每升高 10 MPa 进行一组测试，此次最高围压为 35 MPa。实验过程中，将加热炉的温控仪设置到目标温度，当达到目标温度后，保温 40 min，利用气体加载系统往压力容器内泵送高纯氮气以增压到目标压力，当压力容器内部及样品的温度和压力稳定在目标温度和压力后，利用差应力加载机构以 50 N/s 的加载速度对样品进行加载，到达目标单轴压应力后保持压应力稳定 60 s 后开始测量，轴压每增加 25 MPa 测量一次样品表面的拉曼光谱，此次实验给样品加载的单轴压应力最大值为 550 MPa。

3.3 实验结果

此次实验结果主要对石英晶体在不同温度、围压压力和差应力条件下的拉曼特征峰进行统计，主要分成三个部分进行讨论。

3.3.1 高温高压下石英的拉曼光谱

图 3.3 是在 20-200°C、围压 10-35 MPa 差应力为 0 的条件下石英晶体 464 cm⁻¹ 峰位三维拟合曲面图。

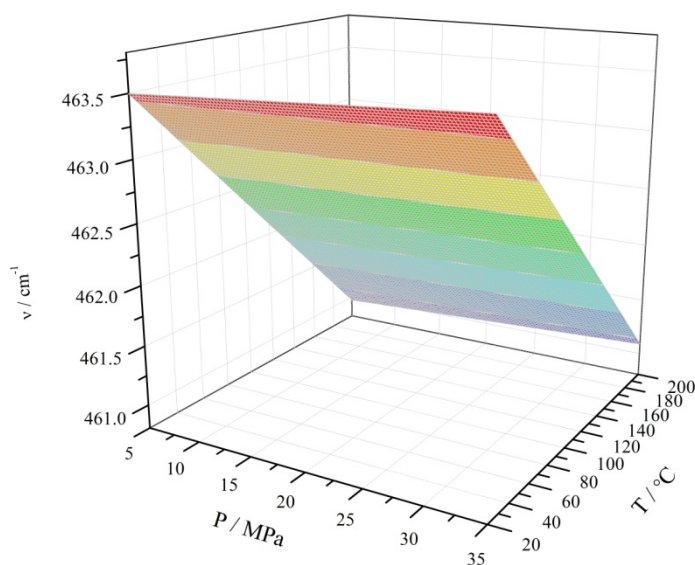


图 3.3 20-200°C、围压 10-35 MPa 下石英晶体 464 cm⁻¹ 峰位三维拟合曲面图

Fig 3.3 3-D Fitted Surface Map of 464 cm⁻¹ Peak Position of Quartz Crystal at 20-200°C and 10-35 MPa Confining Pressure

借助 Origin 软件,对高温高压条件下获得的 464 cm⁻¹ 峰位频移进行二元一次多项式的非线性拟合,获得石英 464 cm⁻¹ 随温度和差应力变化的实验结果

$$\nu_{464 \text{ cm}^{-1}} = 463.75601 + 0.00449 \times P - 0.01403 \times T - 2.37418 \times 10^{-6} \times P \times T$$

$$R^2=0.99076. \quad (3-1)$$

其中 $\nu_{464 \text{ cm}^{-1}}$: 石英的 464 cm⁻¹ 拉曼峰, P: 围压压力, T: 温度。

温度和围压压力作为影响石英 464 cm⁻¹ 频移的独立参数,其影响可分别表示为

$$\frac{\partial v_{464 \text{ cm}^{-1}}}{\partial P} = 0.00449 - 2.37418 \times 10^{-6} \times T \quad (3-2)$$

$$\frac{\partial v_{464 \text{ cm}^{-1}}}{\partial T} = -0.01403 - 2.37418 \times 10^{-6} \times P \quad (3-3)$$

从式(3-1、3-2、3-3)可知,在围压压力 10-35 MPa、温度 20-200°C 的范围内,围压压力与温度对石英的 464 cm^{-1} 峰的频移不存在耦合效应。462 cm^{-1} 峰在 20-200°C 范围内,随温度的恒压变化率 $(\delta v_i/\delta T)_P$ 为 -1.4 $\text{cm}^{-1}/100^\circ\text{C}$,与 Liu et al. (1997) 获得的恒压变化率 $(\delta v_i/\delta T)_P = -0.012 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ 接近。

3.3.2 常压高温下石英的拉曼光谱对差应力的响应

常压不同温度及差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线如图 3.4-3.9 所示,从图 3.4-3.9 中可以看出在常压不同温度及差应力条件下,测量的拉曼光谱曲线均有较好的信噪比。

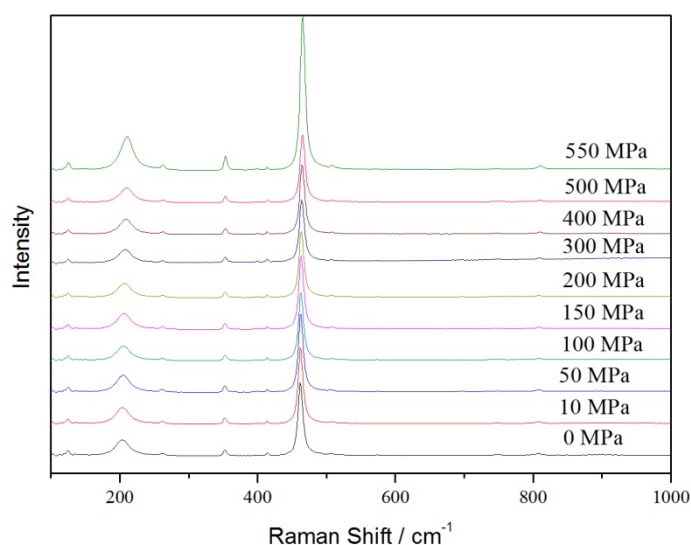


图 3.4 常温常压不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.4 Raman spectra of quartz crystals under different differential stresses at room temperature and pressure

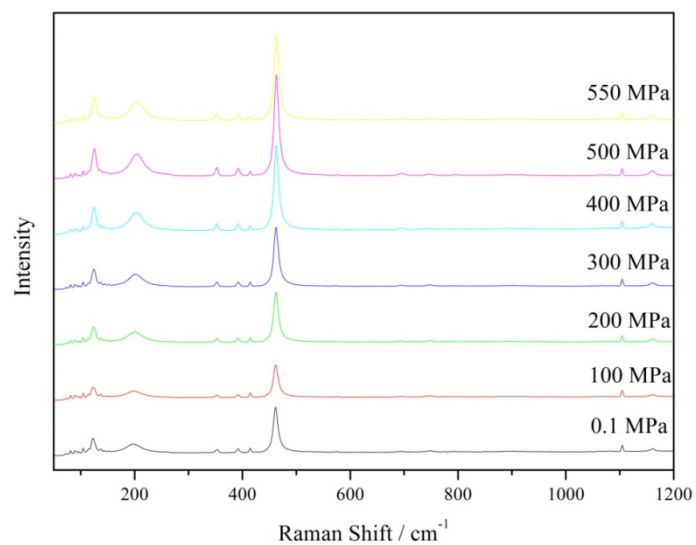


图 3.5 常压 100°C 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig. 3.5 Raman spectra of quartz crystals under different differential stresses at atmospheric pressure and 100°C

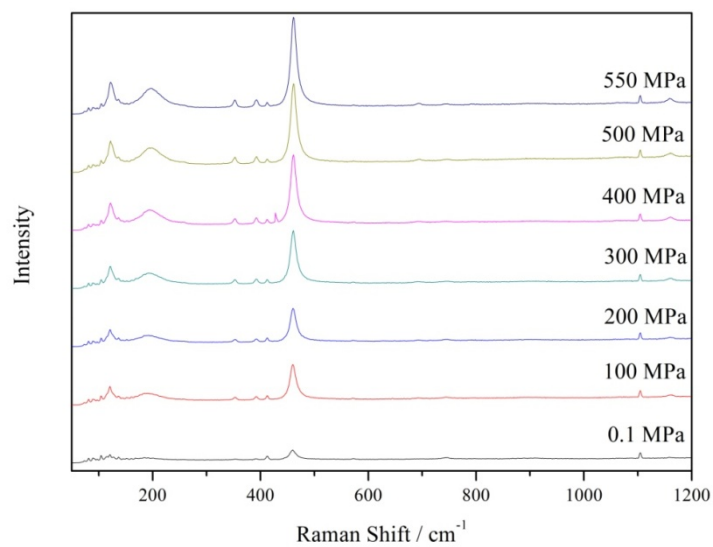


图 3.6 常压 200°C 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig. 3.6 Raman spectra of quartz crystals under different differential stresses at atmospheric pressure and 200°C

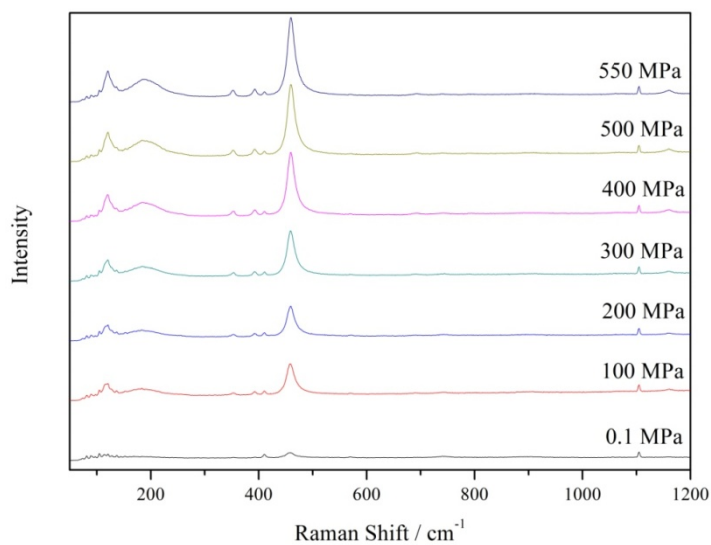


图 3.7 常压 300°C 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig. 3.7 Raman spectra of quartz crystals under different differential stresses at atmospheric pressure and 300°C

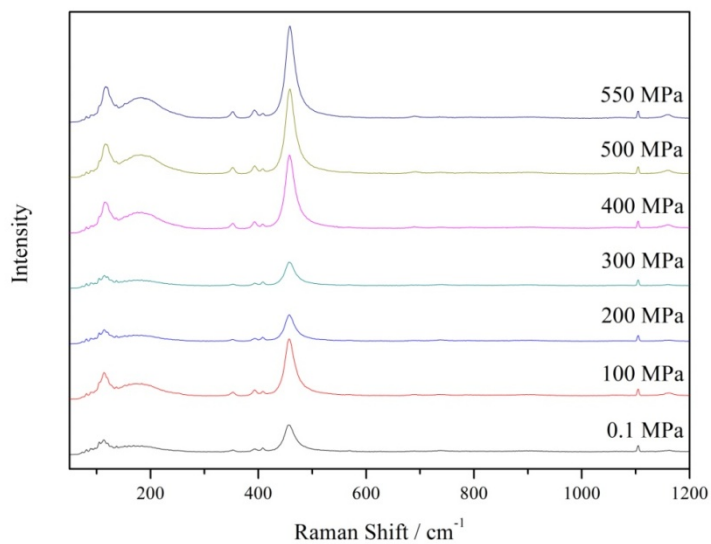


图 3.8 常压 400°C 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig. 3.8 Raman spectra of quartz crystals under different differential stresses at atmospheric pressure and 400°C

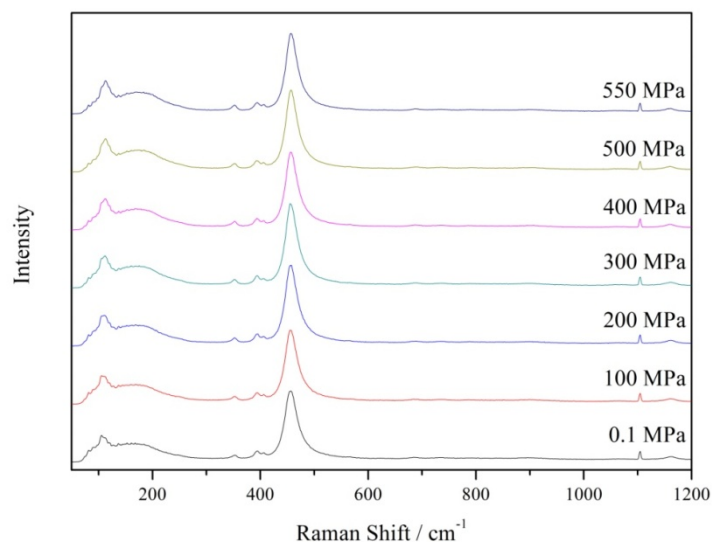


图 3.9 常压 500°C 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig. 3.9 Raman spectra of quartz crystals under different differential stresses at atmospheric pressure and 500°C

图 3.10 为石英晶体 207 cm^{-1} 峰在不同温度及差应力下的拉曼频移示意图，从图 3.10 可以看出，石英晶体的 207 cm^{-1} 峰随着单轴压应力的增高，向高波数方向移动，随着温度的升高，向低波数方向移动。在同一温度下，从 0-550 MPa 的单轴压应力下， 207 cm^{-1} 峰移动了约 4 个波数。在同一单轴压应力条件下，从 20°C-400°C 的温度范围内， 207 cm^{-1} 峰移动了约 17 个波数。

从图 3.11 可以看出，石英晶体的 464 cm^{-1} 峰随着单轴压应力的增高，向高波数方向移动，随着温度的升高，向低波数方向移动。在同一温度下，从 0-550 MPa 的单轴压应力下， 464 cm^{-1} 峰移动了约 3.3 个波数。在同一单轴压应力条件下，从 20°C-500°C 的温度范围内， 464 cm^{-1} 峰移动了约 5.2 个波数。石英晶体的 464 cm^{-1} 峰的规律性最好，而 207 cm^{-1} 峰对温度和差应力的响应最灵敏。

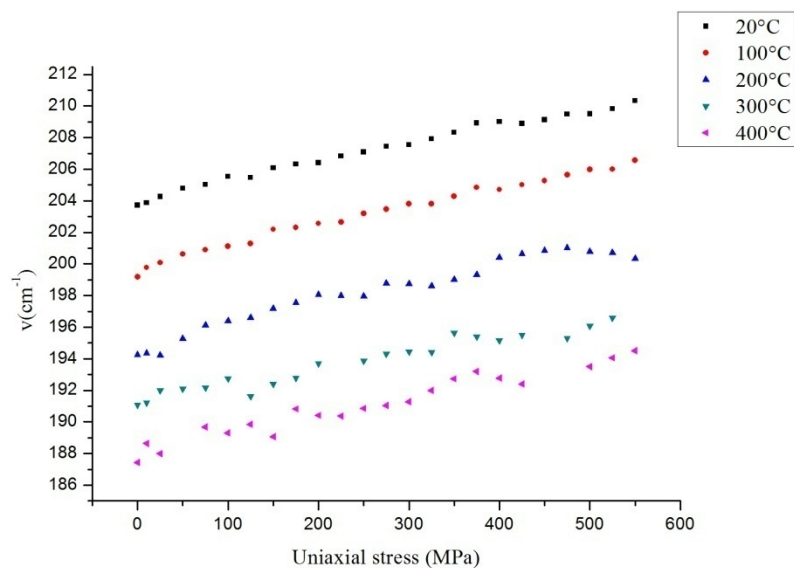


图 3.10 石英晶体 207 cm^{-1} 峰在不同温度及差应力下的拉曼频移示意图

Fig 3.10 Raman shift diagram of 207 cm^{-1} peak of quartz crystal at different temperature and differential stress

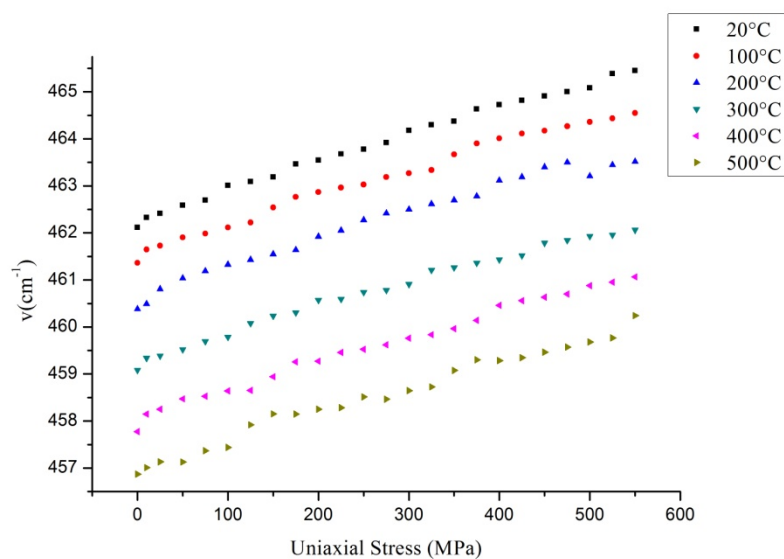


图 3.11 石英晶体 464 cm^{-1} 峰在不同温度及差应力下的拉曼频移示意图

Fig 3.11 Raman shift diagram of 464 cm^{-1} peak of quartz crystal at different temperature and differential stress

借助 Origin 软件，对常压、高温（20-500°C）、差应力（沿 C 轴方向加载压应力）条件下获得的 464 cm^{-1} 峰位频移进行二元一次多项式的非线性拟合，拟合结果如图 3.13 所示，获得石英 464 cm^{-1} 随温度和差应力变化的实验结果

$$v_{464 \text{ cm}^{-1}} = 462.70841 + 0.00575 \times S - 0.01132 \times T - 5.45882 \times 10^{-7} \times S \times T$$

$$R^2=0.99345。 \quad (3-4)$$

其中 $v_{464 \text{ cm}^{-1}}$ ：石英的 464 cm^{-1} 拉曼峰，S：差应力，T：温度。

温度和差应力作为影响石英 464 cm^{-1} 频移的独立参数，其影响可分别表示为

$$\frac{\partial v_{464 \text{ cm}^{-1}}}{\partial S} = 0.00575 - 5.45882 \times 10^{-7} \times T \quad (3-5)$$

$$\frac{\partial v_{464 \text{ cm}^{-1}}}{\partial T} = -0.01132 - 5.45882 \times 10^{-7} \times S \quad (3-6)$$

从式 3-4、3-5、3-6 可知，在常压、温度 20-500°C、差应力（沿 C 轴方向加载压应力）0.1-550 MPa 的范围内，差应力与温度对石英的 464 cm^{-1} 峰的频移不存在耦合效应。 464 cm^{-1} 峰在 20-500°C 及恒差应力条件下，随温度的变化率 $(\delta v_i / \delta T)_S$ 为 $-1.1 \text{ cm}^{-1} / 100^\circ\text{C}$ ，在恒温条件下，随差应力的变化率 $(\delta v_i / \delta S)_T$ 为 $6 \text{ cm}^{-1} / \text{GPa}$ 。

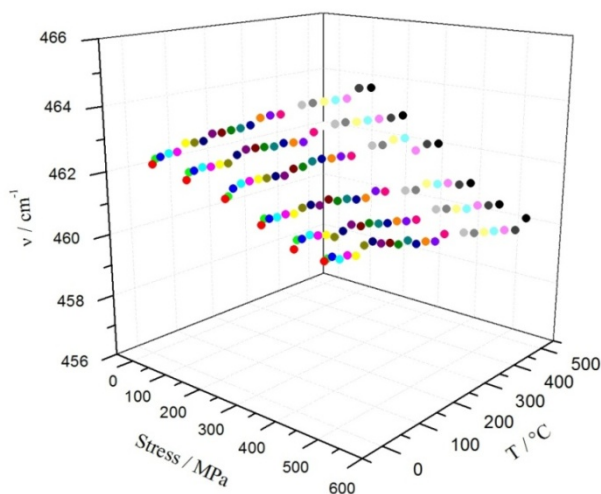


图 3.12 常压、20-500°C、沿 C 轴方向加载压应力（0-550 MPa）的石英样品表面拉曼光谱 464 cm⁻¹ 峰位三维散点图

Fig 3.12 3-D scatter plot of 464 cm⁻¹ peak position of Raman spectra of quartz with differential stress (0-550 MPa) loaded along C axis at 0.1 MPa, 20-500°C

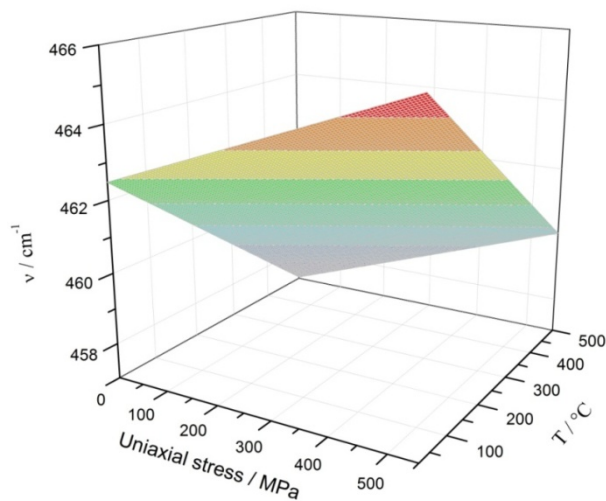


图 3.13 常压、20-500°C、沿 C 轴方向加载压应力（0-550 MPa）的石英样品表面拉曼光谱 464 cm⁻¹ 峰位三维拟合曲面图

Fig 3.12 3-D Fitted Surface Map of 464 cm⁻¹ peak position of Raman spectra of quartz with differential stress (0-550 MPa) loaded along C axis at 0.1 MPa, 20-500°C

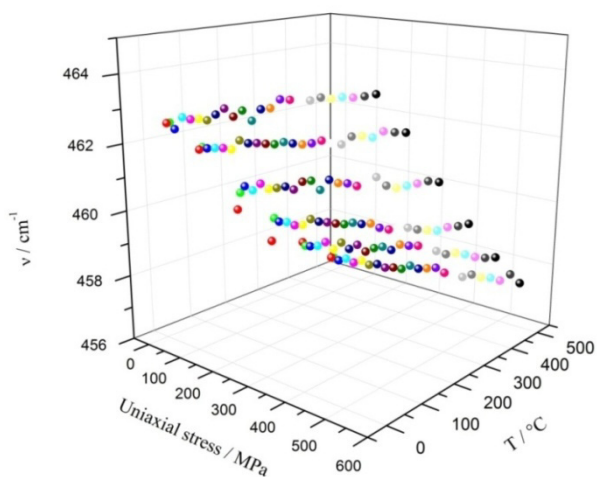


图 3.14 常压、20-500°C、垂直于 C 轴方向加载压应力（0-550 MPa）的石英样品表面拉曼光谱 464 cm^{-1} 峰位三维散点图

Fig 3.14 3-D scatter plot of 464 cm^{-1} peak position of Raman spectra of quartz with differential stress (0-550 MPa) loaded perpendicular to C axis at 0.1 MPa, 20-500°C

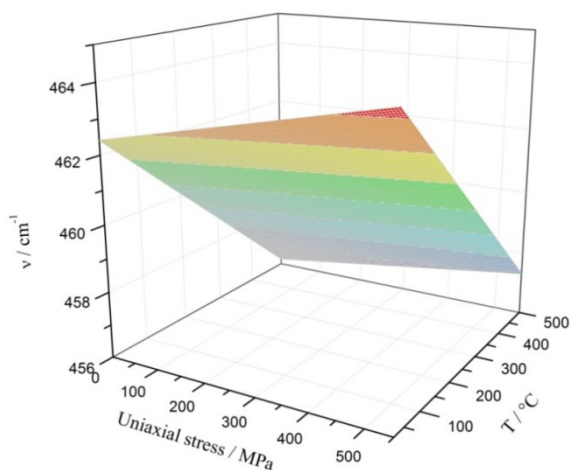


图 3.15 常压、20-500°C、垂直于 C 轴方向加载压应力（0-550 MPa）的石英样品表面拉曼光谱 464 cm^{-1} 峰位三维拟合曲面图

Fig 3.15 3-D Fitted Surface Map of 464 cm^{-1} peak position of Raman spectra of quartz with differential stress (0-550 MPa) loaded perpendicular to C axis at 0.1 MPa, 20-500°C

借助 Origin 软件，对常压高温差应力（垂直于 C 轴方向加载压应力）条件下获得的 464 cm^{-1} 峰位频移进行二元一次多项式的非线性拟合，拟合结果如图 3.15 所示，获得石英 464 cm^{-1} 随温度和差应力变化的实验结果

$$\begin{aligned} \nu_{464\text{ cm}^{-1}} = & 462.67433 + 0.00337 \times S - 0.01297 \times T - 2.58948 \\ & \times 10^{-6} \times S \times T \\ R^2 = & 0.99235. \end{aligned} \quad (3-7)$$

其中 $\nu_{464\text{ cm}^{-1}}$ ：石英的 464 cm^{-1} 拉曼峰，S：差应力，T：温度。温度和差应力作为影响石英 464 cm^{-1} 频移的独立参数，其影响可分别表示为

$$\frac{\partial \nu_{464\text{ cm}^{-1}}}{\partial S} = 0.00337 - 2.58948 \times 10^{-6} \times T \quad (3-8)$$

$$\frac{\partial \nu_{464\text{ cm}^{-1}}}{\partial T} = -0.01297 - 2.58948 \times 10^{-6} \times S \quad (3-9)$$

从式 (3-7、3-8、3-9) 可知，在常压、温度 $20\text{-}500^\circ\text{C}$ 、差应力（垂直于 C 轴方向加载压应力） $0.1\text{-}550\text{ MPa}$ 的范围内，差应力与温度对石英的 464 cm^{-1} 峰的频移不存在耦合效应。 464 cm^{-1} 峰在 $20\text{-}500^\circ\text{C}$ 及恒差应力条件下，随温度的变化率 $(\delta\nu_i/\delta T)_S$ 为 $-1.2\text{ cm}^{-1}/100^\circ\text{C}$ ，在恒温条件下，随差应力的变化率 $(\delta\nu_i/\delta S)_T$ 为 $3\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。

3.3.3 高温高压条件下石英的拉曼光谱对差应力的响应

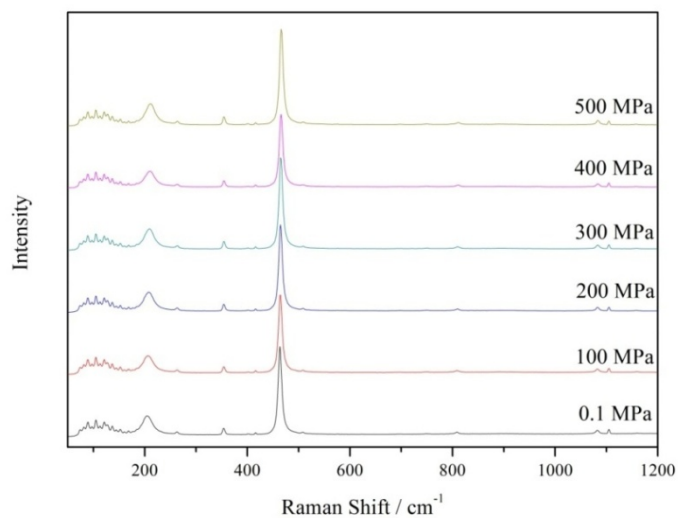


图 3.16 20°C、5 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.16 Raman spectrum curves of quartz crystals at 20°C, 5 MPa and different differential stresses

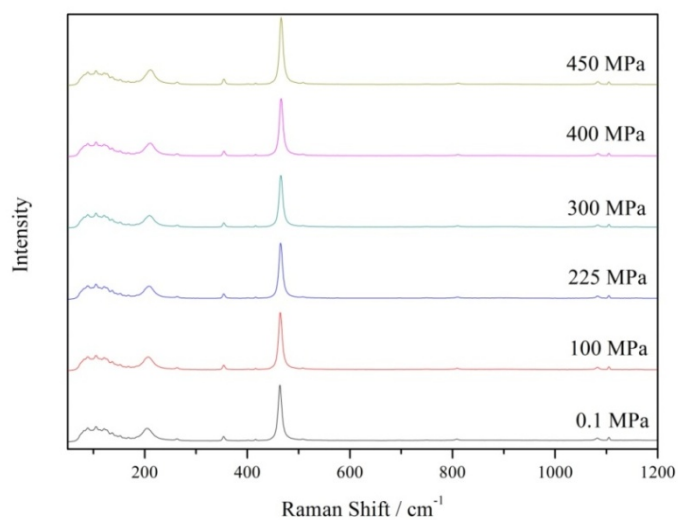


图 3.17 20°C、10 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.17 Raman spectrum curves of quartz crystals at 20°C, 10 MPa and different differential stresses

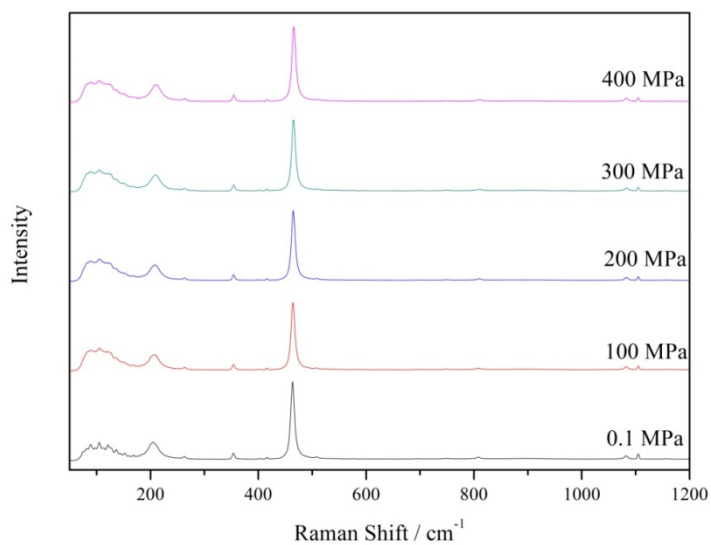


图 3.18 20°C、15 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.18 Raman spectrum curves of quartz crystals at 20°C, 15 MPa and different differential stresses

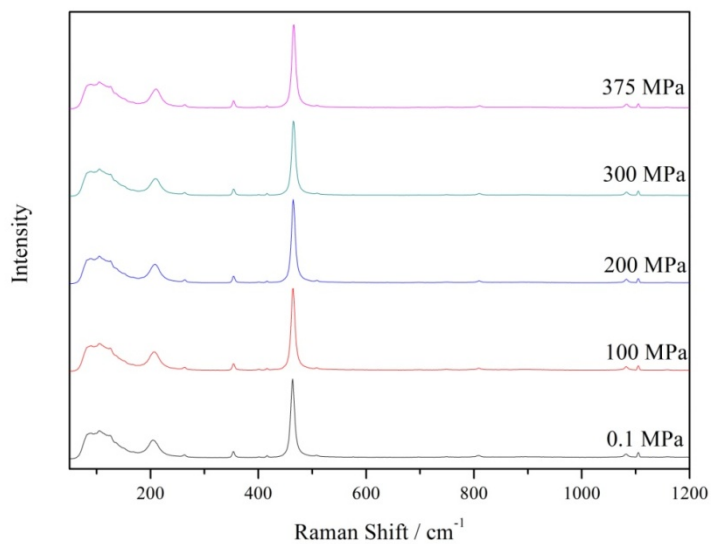


图 3.19 20°C、20 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.19 Raman spectrum curves of quartz crystals at 20°C, 20 MPa and different differential stresses

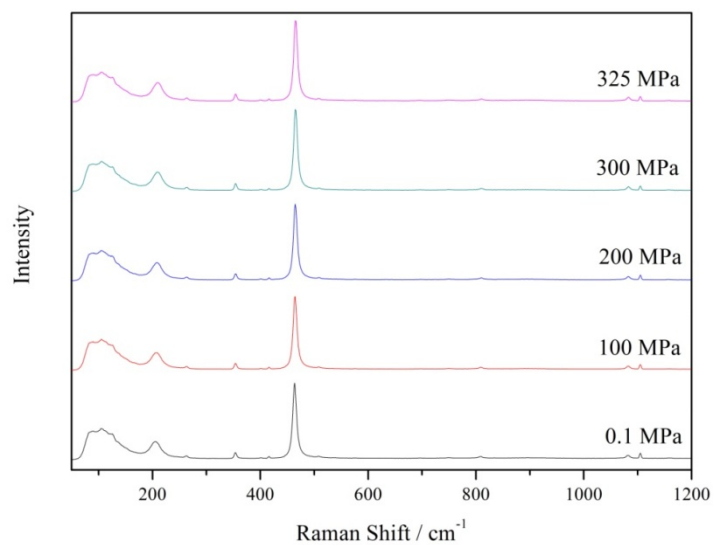


图 3.20 20°C、25 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.20 Raman spectrum curves of quartz crystals at 20°C, 25 MPa and different differential stresses

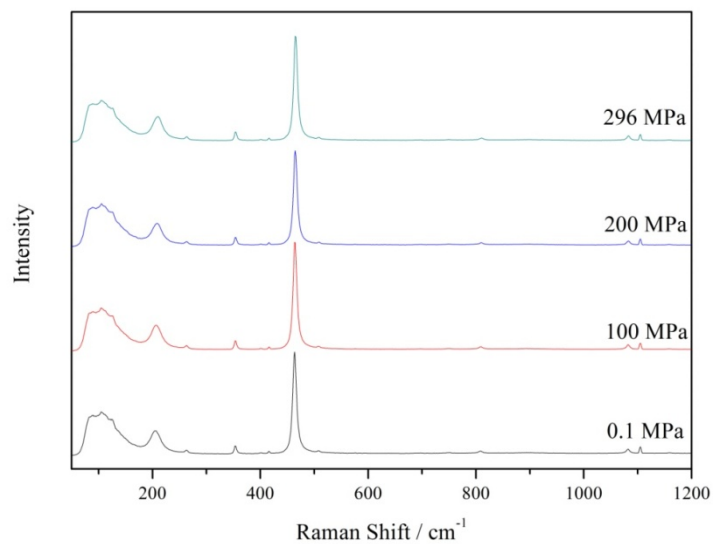


图 3.21 20°C、30 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.21 Raman spectrum curves of quartz crystals at 20°C, 30 MPa and different differential stresses

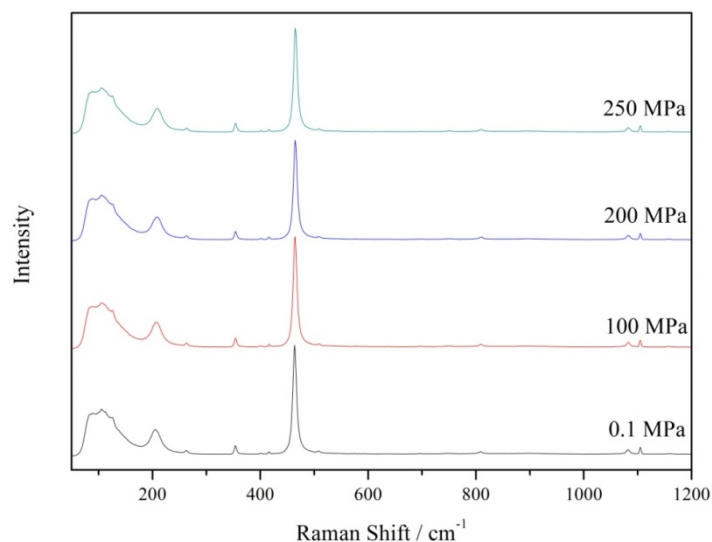


图 3.22 20°C、35MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.22 Raman spectrum curves of quartz crystals at 20°C, 35 MPa and different differential stresses

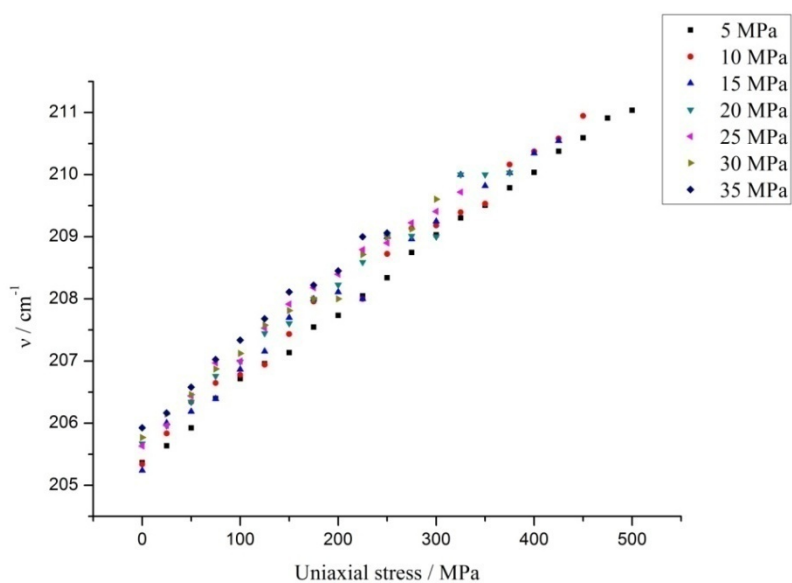


图 3.23 20°C 、围压 5-35MPa 下石英晶体（沿 C 轴方向加载压应力）的 207 cm^{-1} 拉曼峰

Fig 3.23 207 cm^{-1} Raman peaks of quartz crystals (differential stresses loaded along the C axis) at 20°C and confining pressure of 5-35 MPa

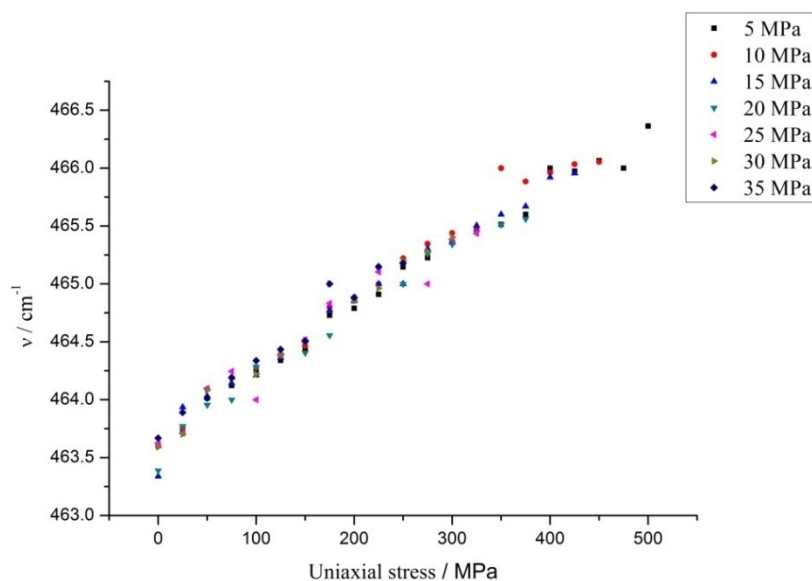


图 3.24 20°C 、围压 5-35MPa 下石英晶体（沿 C 轴方向加载压应力）的 464 cm^{-1} 拉曼峰

Fig 3.24 464 cm^{-1} Raman peaks of quartz crystals (differential stresses loaded along the C axis) at 20°C and confining pressure of 5-35 MPa

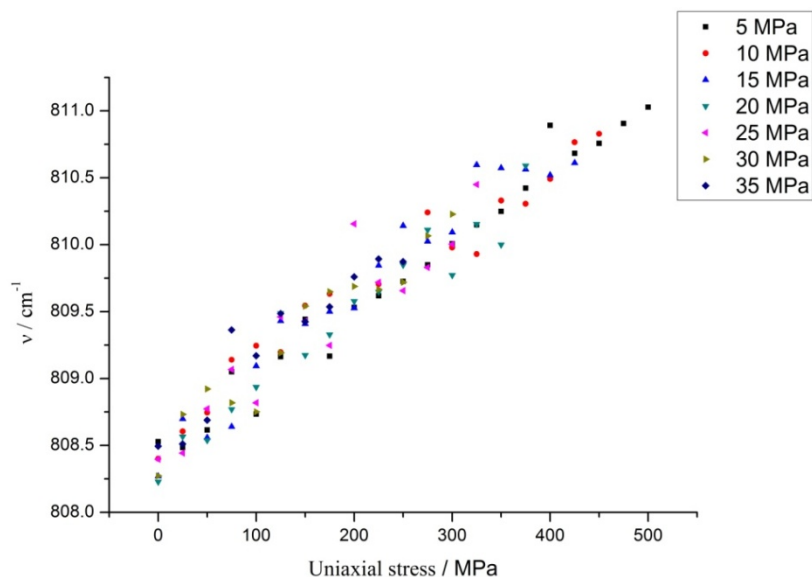


图 3.25 20°C 、围压 5-35MPa 下石英晶体（沿 C 轴方向加载压应力）的 808 cm^{-1} 拉曼峰

Fig 3.25 808 cm^{-1} Raman peaks of quartz crystals (differential stresses loaded along the C axis) at 20°C and confining pressure of 5-35 MPa

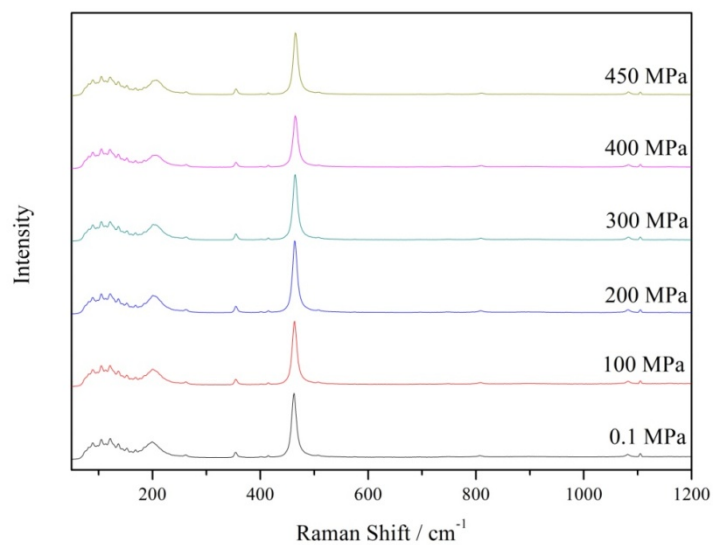


图 3.26 100°C、10 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.26 Raman spectrum curves of quartz crystals at 100°C, 10 MPa and different differential stresses

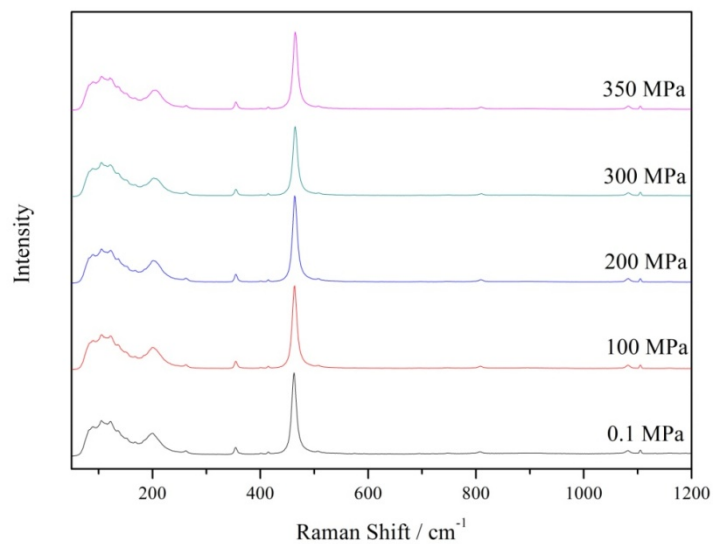


图 3.27 100°C、20 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.27 Raman spectrum curves of quartz crystals at 100°C, 20 MPa and different differential stresses

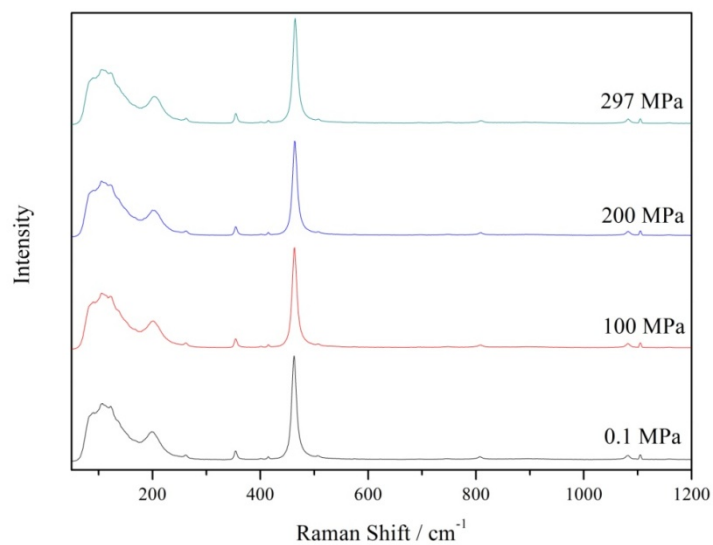


图 3.28 100°C、30 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.28 Raman spectrum curves of quartz crystals at 100°C, 30 MPa and different differential stresses

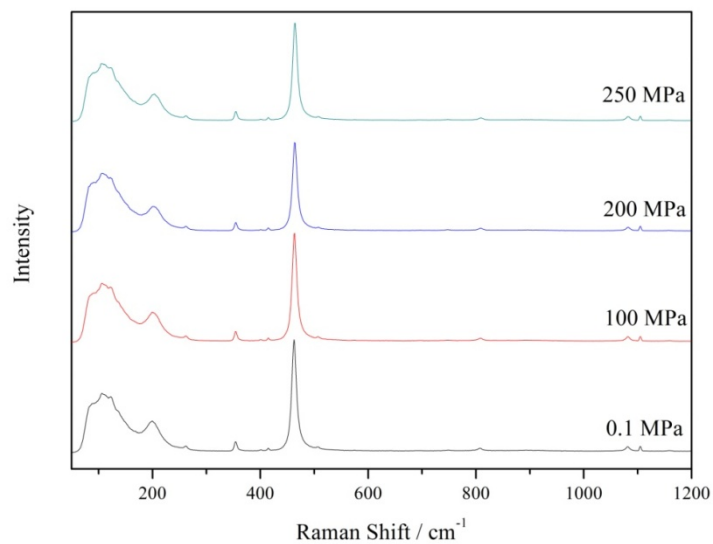


图 3.29 100°C、35 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.29 Raman spectrum curves of quartz crystals at 100°C, 35 MPa and different differential stresses

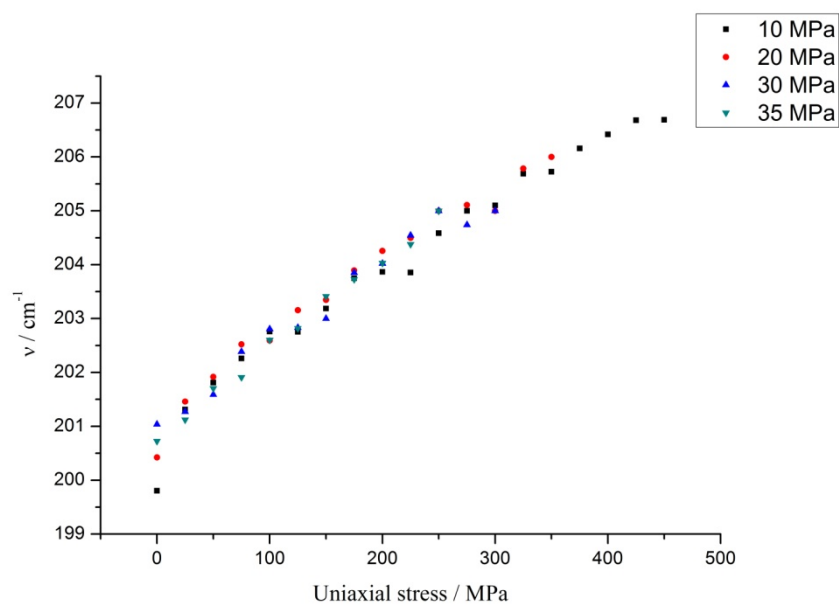


图 3.30 100°C 、围压 10-35MPa 下石英晶体(沿 C 轴方向加载压应力)的 207 cm⁻¹ 拉曼峰

Fig 3.30 207 cm⁻¹ Raman peaks of quartz crystals (differential stresses loaded along the C axis) at 100°C and confining pressure of 10-35 MPa

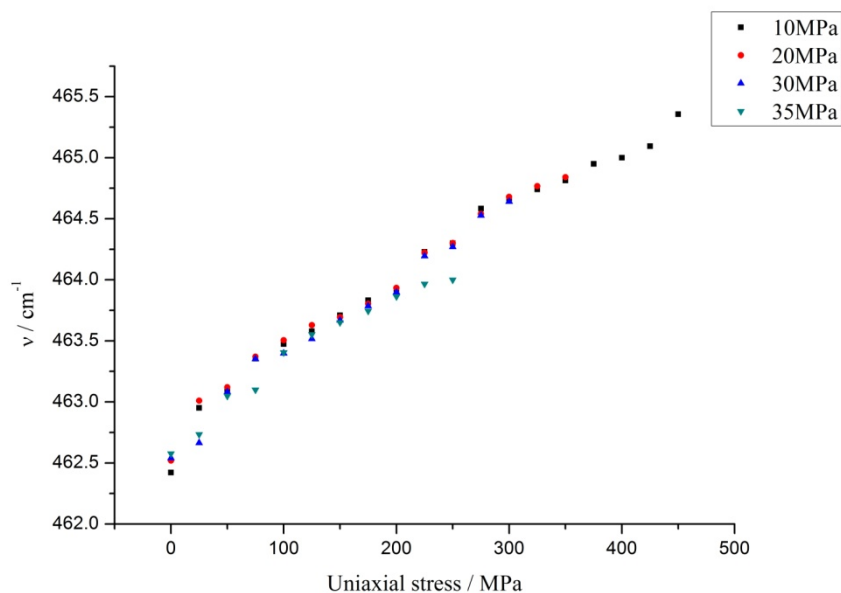


图 3.31 100°C 、围压 10-35MPa 下石英晶体(沿 C 轴方向加载压应力)的 464 cm⁻¹ 拉曼峰

Fig 3.31 464 cm⁻¹ Raman peaks of quartz crystals (differential stresses loaded along the C axis) at 100°C and confining pressure of 10-35 MPa

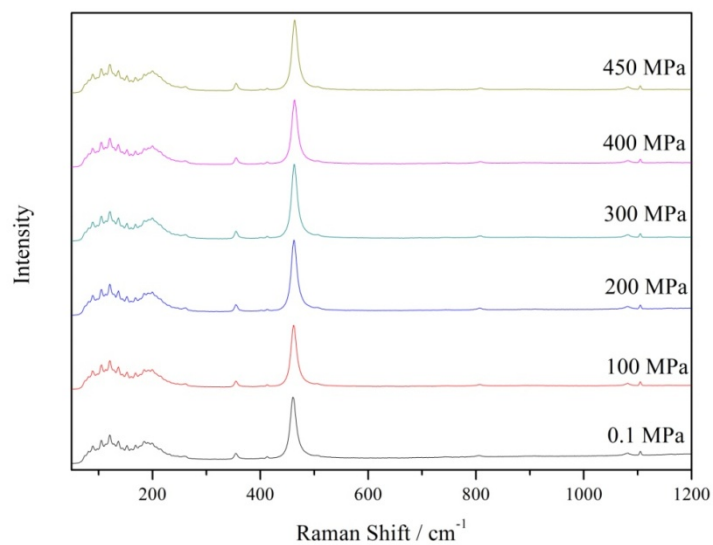


图 3.32 200°C、10 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.32 Raman spectrum curves of quartz crystals at 200°C, 10 MPa and different differential stresses

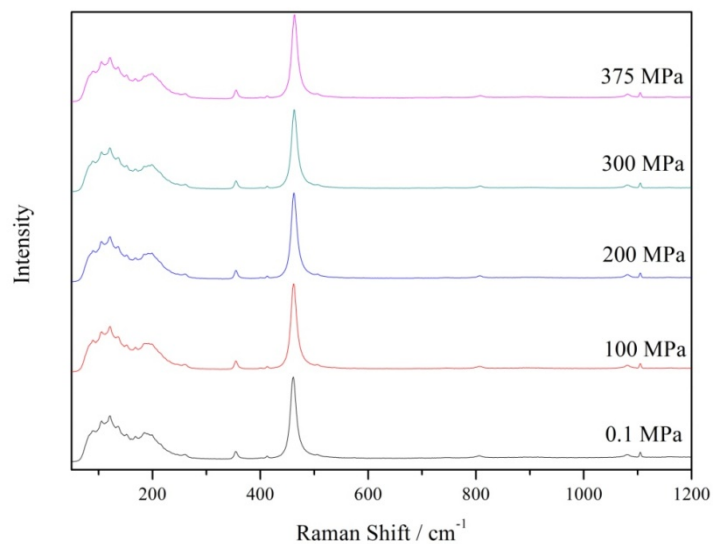


图 3.33 200°C、20 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线

Fig 3.33 Raman spectrum curves of quartz crystals at 200°C, 20 MPa and different differential stresses

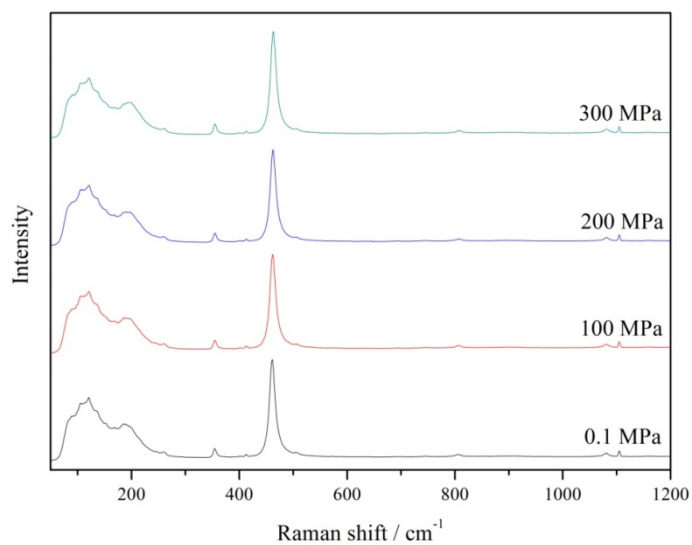


图 3.34 200°C、30 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线
Fig 3.34 Raman spectrum curves of quartz crystals at 200°C, 30 MPa and different differential stresses

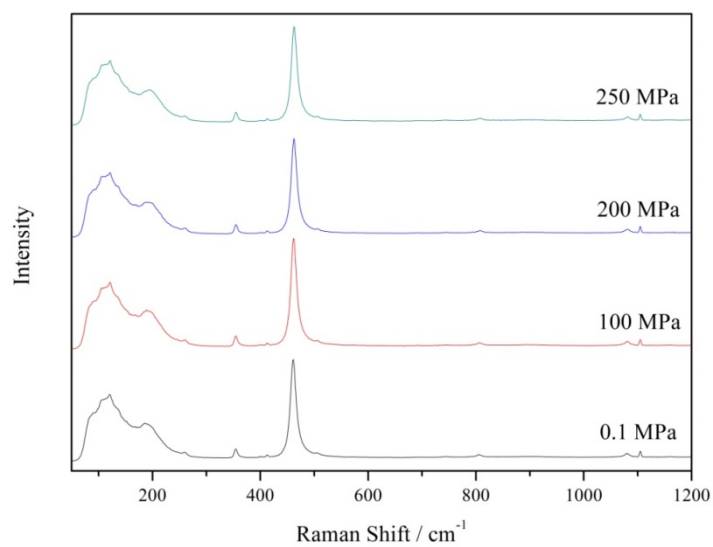


图 3.35 200°C、35 MPa 及不同差应力条件下石英晶体的拉曼光谱曲线
Fig 3.35 Raman spectrum curves of quartz crystals at 200°C, 35 MPa and different differential stresses

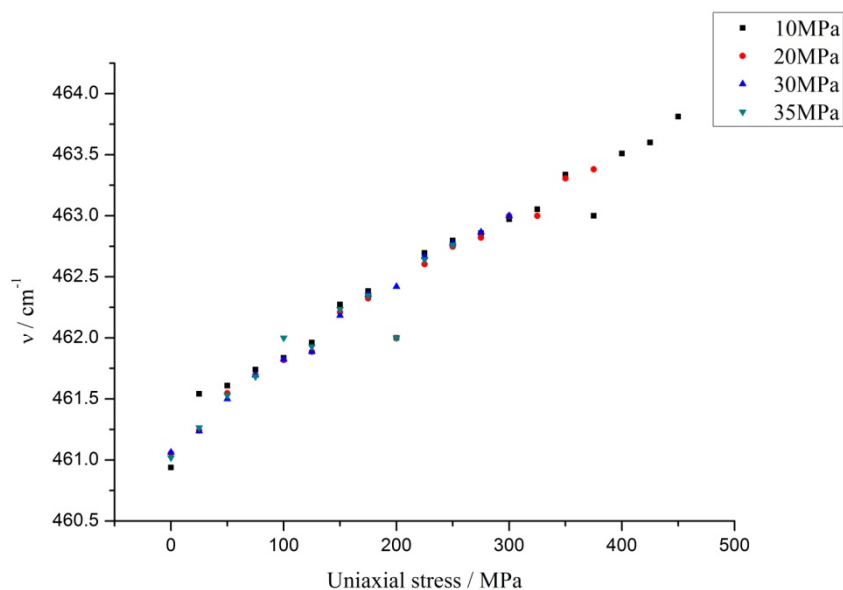


图 3.36 200°C、围压 10-35 MPa 下石英晶体(沿 C 轴方向加载压应力)的 464 cm^{-1} 拉曼峰

Fig 3.36 464 cm^{-1} Raman peaks of quartz crystals (differential stresses loaded along the C axis) at 200°C and confining pressure of 10-35 MPa

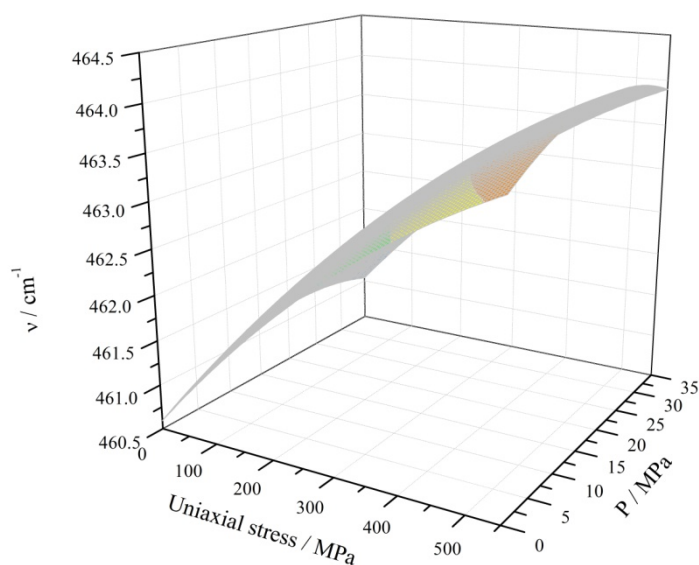


图 3.37 200°C、围压 10-35 MPa 下石英晶体(沿 C 轴方向加载压应力)的 464 cm^{-1} 拉曼峰三维曲面拟合图

Fig 3.37 3-D Fitted Surface Map of 464 cm^{-1} peak position of Raman spectra of quartz with differential stress (0-550 MPa) loaded along C axis at 10-35 MPa, 200°C

从图 3.23、3.24、3.25、3.30、3.31、3.36 中可知，在 0.1-35 MPa 的围压压力范围内，围压压力对上述石英的拉曼特征峰影响较小。

借助 Origin 软件，对高温高压差应力条件下获得的 464 cm^{-1} 峰位频移进行二元二次多项式的非线性拟合，拟合结果如图 3.37 所示，获得石英 464 cm^{-1} 随围压压力和差应力变化的实验结果

$$\begin{aligned} \nu_{464\text{ cm}^{-1}} = & 460.59275 + 0.00781 \times S + 0.05181 \times P - 4.27265 \\ & \times 10^{-6} \times S^2 - 0.00111 \times P^2 - 7.46908 \times 10^{-6} \times S \times P \\ R^2 = & 0.97629. \end{aligned} \quad (3-10)$$

其中 $\nu_{464\text{ cm}^{-1}}$ ：石英的 464 cm^{-1} 拉曼峰，S：差应力，P：围压压力。

围压压力和差应力作为影响石英 464 cm^{-1} 频移的独立参数，其影响可分别表示为

$$\frac{\partial \nu_{464\text{ cm}^{-1}}}{\partial S} = 0.00781 - 8.5453 \times 10^{-6} \times S - 7.46908 \times 10^{-6} \times P \quad (3-11)$$

$$\frac{\partial \nu_{464\text{ cm}^{-1}}}{\partial P} = 0.05181 - 0.00222 \times P - 7.46908 \times 10^{-6} \times S \quad (3-12)$$

从式 (3-10、3-11、3-12) 可知，在围压 10-35 MPa、温度 200°C 、差应力 0.1-550 MPa 的范围内，差应力与围压压力对石英的 464 cm^{-1} 峰的频移影响的关系较小。

第4章 结论与展望

4.1 结论

对原高温高围压差异力下水流体—固体相互作用实验装置的三个模块进行了改进，并利用该装置进行了初步的实验研究。

(1) 对差应力加载机构进行升级改造，在满足主机重量不超过 90kg 的前提下，将量程从 20 kN 升级到 100 kN，改进 LVDT 的安装与测量方法，实现将 LVDT 测量的数据用于轴向应变的闭环控制。

(2) 搭建一套 400 MPa 超高压气体加载装置，以满足更大压力范围内的实验需求。

(3) 对原加热炉的结构进行改进，使得加热炉在 15 mm 的壁厚空间内布置加热元件和冷却系统，做到加热炉内壁温度在 700°C 的情况下，加热炉外壁温度低于 50°C，窗口温度低于 80°C，且压力容器内部温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

(4) 在温度 20-500°C、围压压力 0.1-35 MPa 和差应力 0.1-550 MPa 下，对石英晶体进行原位的拉曼光谱测量。发现温度、围压压力、差应力在实验条件范围内对石英的 464 cm^{-1} 峰的频移相互影响较小。在常压、温度 20-500°C、差应力 0.1-550 MPa 的范围内，沿石英样品的不同轴向加载差应力，石英的 464 cm^{-1} 的频移对温度的响应几乎没有变化，而垂直于石英样品的 C 轴方向加载差应力所得的随差应力的恒温变化率 $(\delta v_i/\delta S)_T$ 是沿石英样品的 C 轴方向加载差应力的两倍。

4.2 展望

由于时间不足，不同温度和差应力条件下石英晶体的拉曼光谱研究还不够系统，后期将完善这部分实验。主要从以下几个方面进行研

究:

(1) 在不同温度、围压和差应力下系统的测量石英或其他矿物的拉曼光谱。

(2) 基于晶格振动理论、统计热物理等各种理论模型, 利用上述原位测量的拉曼光谱数据, 通过计算获得石英的熵、比热、格林奈森参数、热膨胀系数和德拜温度等热物理参数随温度、压力、差应力的变化关系。

(3) 在不同围压和差应力下对石英 α - β 相变过程的相边界及热物理性质的影响进行精细研究。

参考文献

- 程光照. 拉曼 布里渊散射[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- 冯夏庭. 岩石破裂过程的化学-应力耦合效应[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- 高静, 王英, 巫翔,等. 单晶菱锰矿的压缩性研究及方解石型碳酸盐的高压行为[J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(5):877-884.
- 郭宁, 郑海飞. 石英拉曼峰进行压力标定的误差研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(8):2161-2163.
- 蒋建军, 李和平, 代立东等. 基于拉曼频移的白金刚石压腔无压标系统高温高压实验标定[J]. 物理学报, 2015, 64(14):388-395.
- 雷振坤, 仇巍, 亢一澜. 微尺度拉曼光谱实验力学[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- 刘川江, 郑海飞. 高温高压下方解石相转变的拉曼光谱原位实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2):378-382.
- 刘锦, 孙樯. 金刚石压腔蛇纹石原位拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2):398-401.
- 罗扬, 施旭, 贺红亮等. 石英高压相变研究进展[J]. 地学前缘, 2007, 14(3):149-157.
- 马瑞, 田海民, 张刚. 差应力与石英组构关系的实验研究[J]. 吉林大学学报(地), 2009, 39(1):89-92.
- 唐俊杰, 刘曦, 熊志华,等. 蓝柱石的高温 X 射线衍射、差热-热重分析、偏振红外光谱和高压拉曼光谱研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(3):289-298.
- 王多君. 控制热物理条件下的矿物、岩石电学性质研究[D]. 中国科学院地球化学研究所, 2004.
- 王世霞, 郑海飞. 高温高压条件下水镁石相变的拉曼光谱研究[J]. 矿物学报, 2012, 32(3):349-352.
- 吴国祯. 拉曼谱学:峰强中的信息[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- 吴忠庆, 王文忠. 矿物高温高压下弹性的第一性原理计算研究进展[J]. 中国科学:地球科学, 2016(5).
- 肖万生, 张红, 谭大勇,等. 金红石高温高压相变的 Raman 光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(7):1340-1343.
- 谢超, 杜建国, 崔月菊,等. 1.0~4.4GPa 下奥长石拉曼光谱特征的变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3):691-694.
- 杨瑞. 第一性原理计算斯石英及其 CaCl₂ 型高压相的弹性和热物理性质[D]. 中国科学技术大学, 2014.

- 尤静林, 黄世萍, 童朝阳, 余昺鲲, 蒋国昌. 高温拉曼光谱仪[J]. 光学仪器, 1999, (01):21-26.
- 张红, 肖万生, 谭大勇等. 斜锆石(ZrO_2)高温高压相变的 Raman 光谱研究[J]. 高压物理学报, 2007, 21(3):264-268.
- 周平. 石英 α - β 相变在高温高压实验系统压力标定中的应用[D]. 中国地震局地质研究所, 2006.
- 周文戈, 谢鸿森, 赵志丹等. 0.7~1.8 GPa, 室温~1120° C 条件下 α - β 石英相变的弹性参数[J]. 自然科学进展, 2002, 12(8):866-869.
- 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.
- 周永胜, 何昌荣, 马胜利等. 差应力对石英-柯石英转化压力的影响[J]. 高校地质学报, 2004, 10(4):523-527.
- 周永胜, 何昌荣, 马胜利等. 差应力在超高压变质岩形成过程中的作用--来自石英-柯石英转化的高温高压实验证据[J]. 地震地质, 2003, 25(4):566-573.
- Aizawa Y, Ito K, Tatsumi Y. Compressional wave velocity of granite and amphibolite up to melting temperatures at 1 GPa[J]. Tectonophysics, 2002, 351(3):255-261.
- Aizawa Y, Ito K, Tatsumi Y. Experimental determination of compressional wave velocities of olivine aggregate up to 1000° C at 1 GPa[J]. Tectonophysics, 2001, 339(3-4):473-478.
- Asell J F, Nicol M. Raman Spectrum of α Quartz at High Pressures[J]. Journal of Chemical Physics, 1968, 49(12):5395-5399.
- Bates J B, Quist A S. Polarized Raman Spectra of β - Quartz[J]. Journal of Chemical Physics, 1972, 56(4):1528-1533.
- Budnitski M, Kuna M. Stress induced phase transitions in silicon[J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 2016, 95:64-91.
- Cao L Z, Cheng B L, Wang S Y, et al. Influence of stress on Raman spectra in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films[J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2006, 39(13):2819.
- Carpenter M A, Salje E K H, Graemebarber A, et al. Calibration of excess thermodynamic properties and elastic constant variations associated with the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition in quartz[J]. American Mineralogist, 1998, 83(1):2-22.
- Castex J, Madon M. Test of the vibrational modelling for the λ -type transitions: Application to the α - β quartz transition[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 1995, 22(1):1-10.
- Coe R S, Paterson M S. The α - β Inversion in quartz: A coherent phase transition under nonhydrostatic stress[J]. Journal of Geophysical Research, 1969, 74(20):4921-4948.
- Coe R S. The thermodynamic effect of shear stress on the ortho-clino inversion in enstatite and other coherent phase transitions characterized by a finite simple shear[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1970, 26(3):247-264.
- Cohen L H, Jr W K. High - low quartz inversion: Determination to 35 kilobars[J]. Journal of

- Geophysical Research, 1967, 72(16):4245-4251.
- Dai Lidong, Liu Kaixiang, Li Heping, Wu Lei, Hu Haiying, Zhuang Yukai, Yang Linfei, Pu Chang and Liu Pengfei. Pressure-induced irreversible metallization with phase transitions of Sb₂S₃. Physical Review B, 2018, 97, 024103, doi: 10.1103/PhysRevB.97.024103.
- Dean K J, Sherman W F, Wilkinson G R. Temperature and pressure dependence of the Raman active modes of vibration of α -quartz[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular Spectroscopy, 1982, 38(10):1105-1108.
- Demouchy S, Mainprice D, Tommasi A, et al. Forsterite to wadsleyite phase transformation under shear stress and consequences for the Earth's mantle transition zone[J]. Physics of the Earth & Planetary Interiors, 2011, 184(1–2):91-104.
- Demouchy S, Schneider S E, Mackwell S J, et al. Experimental deformation of olivine single crystals at lithospheric temperatures[J]. Geophysical Research Letters, 2009, 36(36):L04304.
- Fiquet G, Gillet P, Richet P. Anharmonicity and high-temperature heat capacity of crystals: the examples of Ca₂GeO₄, Mg₂GeO₄, and CaMgGeO₄, olivines[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 1992, 18(7):469-479.
- Gao J., Huang W., Wu X., et al. Compressibility of carbonophosphate bradleyite Na₃Mg(CO₃)(PO₄) by X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2015, 42(3):191-201.
- Gao R., Li H.. Pressure measurement using the R fluorescence peaks and 417 cm⁻¹ Raman peak of an anvil in a sapphire-anvil cell[J]. High Pressure Research, 2012, 32(2):176-185.
- Gilat G., Raubenheimer L J. Accurate numerical method for calculating frequency-distribution functions in solids[J]. Physical Review, 2009, 144(2):390-395.
- Gillet P., Cléac' H.A.L, Madon M. High-temperature Raman spectroscopy of SiO₂ and GeO₂ polymorphs: Anharmonicity and thermodynamic properties at high temperatures J. Geophys. Res. 95, 21636-21655[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1990, 952(B13):21635-21655.
- Gillet P., Guyot F., Malezieux J.M.. High-pressure, high-temperature Raman spectroscopy of Ca₂GeO₄, (olivine form): some insights on anharmonicity[J]. Physics of the Earth & Planetary Interiors, 1989, 58(2–3):141-154.
- Gillet P., Mcmillan P., Schott J. et al. Thermodynamic properties and isotopic fractionation of calcite from vibrational spectroscopy of 18 O-substituted calcite[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1996a, 60(18):3471-3485.
- Gillet P. Raman spectroscopy at high pressure and high temperature. Phase transitions and thermodynamic properties of minerals[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 1996b, 23(4-5):263-275.
- Grave D A, Schmitt M P, Robinson J A, et al. Stress induced phase transition in Gd₂O₃, films by ion beam assisted reactive electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 242(4):68-73.

- Groos A.F.K.V., Heege J P T. The High-Low Quartz Transition up to 10 Kilobars Pressure[J]. *Journal of Geology*, 1973, 81(6):717-724.
- Hemley, R.J. (1987) Pressure dependence of Raman spectra of SiO₂ polymorphs: α -quartz, coesite, and stishovite. In M.H. Manghnani and Y. Syono, Eds., *High- Pressure Research in Mineral Physics*, p. 347–359. Terrapub, Tokyo-AGU, Washington, D.C.
- Jacobs M.H.G, De Jong B H W S. The high-temperature and high-pressure behavior of MgO derived from lattice vibration calculations. Kieffer's model revisited[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(10):2056-2065.
- Jayaraman A., Wood D.L., Maines RG Sr. High-pressure Raman study of the vibrational modes in AlPO₄ and SiO₂ (α -quartz)[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1987, 35(16):8316.
- Kern H. P- and S-wave velocities in crustal and mantle rocks under the simultaneous action of high confining pressure and high temperature and the effect of the rock microstructure.
- Kieffer S.W. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates[J]. *Reviews of Geophysics*, 1979, 17(1):35–59.
- Korotaev P, Pokatashkin P, Yanilkin A. The role of non-hydrostatic stresses in phase transitions in boron carbide[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 121:106-112.
- Liu L G , Mernagh T P , Hibberson W O . Raman spectra of high-pressure polymorphs of SiO₂ at various temperatures[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1997, 24(6):396-402.
- Liu L.G., Mernagh T.P. High-pressure Raman study of the α -quartz forms of SiO₂ and GeO₂ at room temperature[J]. *High Temperatures-High Pressures*, 1992, 24(24):13-21.
- Liu L, Lv C., Zhuang C., et al. Effects of differential stress on the structure and Raman spectra of calcite from first-principles calculations[J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(8):1892-1897.
- M.L. Keith, O.F. Tuttle. Significance of variation in the high-low inversion of quartz. *Am. Jour. Sci.*, 1952, Bowen volume, 203~280.
- Ma Y, Selvi E, Levitas V I, et al. Effect of shear strain on the α - ϵ , phase transition of iron: a new approach in the rotational diamond anvil cell[J]. *Journal of Physics Condensed Matter An Institute of Physics Journal*, 2006, 18(25):S1075.
- Mcwhan D B. Linear Compression of α - Quartz to 150 kbar[J]. *Journal of Applied Physics*, 1967, 38(1):347-352.
- Molen I V D. The shift of the α - β transition temperature of quartz associated with the thermal expansion of granite at high pressure[J]. *Tectonophysics*, 1981, 73(4):323-342.
- Mylvaganam K, Zhang L, Zhang Y. Stress-induced phase and structural changes in KDP crystals[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 109:359-366.
- Niwa K, Miyajima N, Seto Y, et al. In situ observation of shear stress-induced perovskite to post-perovskite phase transition in CaIrO₃ and the development of its deformation texture in a diamond-anvil cell up to 30 GPa[J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 2012,

- 194-195(7):10-17.
- Philippe G, François G, Wang Y. Microscopic anharmonicity and equation of state of MgSiO₃-perovskite[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 23(21):3043-3046.
- Raman C V, Nedungadi T M K. The alpha-beta transformation of quartz[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1940, 118(23):10387-10398.
- Schmidt C, Ziemann M A. In-situ Raman spectroscopy of quartz: A pressure sensor for hydrothermal diamond-anvil cell experiments at elevated temperatures[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(11-12):1725-1734.
- Shapiro S M, O'Shea D C, Cummins H Z. Raman Scattering Study of the Alpha-Beta Phase Transition in Quartz[J]. *Physical Review Letters*, 1967, 19(7):361-364.
- Sharma, S.K. (1989) Applications of advanced Raman spectroscopic techniques in Earth sciences. In H.D. Bist, J.R. Durig, and J.F. Sullivan, Eds., *Raman spectroscopy: Sixty years on vibrational spectra and structure*, p. 513–568. Elsevier, Amsterdam.
- Shen A H, Bassett W A, Chou I M. The α - β quartz transition at high temperatures and pressures in a diamond-anvil cell by laser interferometry[J]. *American Mineralogist*, 1993, 78(7):694-698.
- Singh A K, Andrault D, Bouvier P. X-ray diffraction from stishovite under nonhydrostatic compression to 70 GPa: Strength and elasticity across the tetragonal \rightarrow orthorhombic transition[J]. *Physics of the Earth & Planetary Interiors*, 2012, s 208–209:1-10.
- Tumarkina E, Misra S, Burlini L, et al. An experimental study of the role of shear deformation on partial melting of a synthetic metapelite[J]. *Tectonophysics*, 2011, 503(1–2):92-99.
- Vaidya S N, Bailey S, Pasternack T, et al. Compressibility of fifteen minerals to 45 kilobars[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1973, 78(29):6893–6898.
- Weidner D J. Structure and elastic properties of quartz at pressure[J]. *American Mineralogist*, 1980, 65(2):920-930.
- Wu T C, Shen A H, Weathers M S, et al. Anisotropic thermal expansion of calcite at high pressures: An in situ X-ray diffraction study in a hydrothermal diamond-anvil cell[J]. *American Mineralogist*, 1995, 80(9-10):941-946.
- Xu J A, Huang E, Xu L Y. Raman study at high pressure and the thermodynamic properties of corundum: Application of Kieffer's model[J]. *American Mineralogist*, 1995, 80(11-12):1157-1165.
- Yuan X, Zheng H. In situ Raman spectroscopic studies of FeS₂ pyrite up to 675 K and 2100 MPa using a hydrothermal diamond anvil cell[J]. *Mineralogical Magazine*, 2015, 79(1):1-10.
- Zhai S, Liu A, Xue W, et al. High-pressure Raman spectroscopic studies on orthophosphates Ba₃(PO₄)₂, and Sr₃(PO₄)₂[J]. *Solid State Communications*, 2011, 151(4):276-279.
- Zhai S, Shieh S R, Xue W, et al. Raman spectra of stronadelphite Sr₅(PO₄)₃F at high pressures[J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2015, 42(7):1-7.
- Zhai Shuangmeng, Wu Xiang, Ito Eiji. High - pressure Raman spectra of tuite, γ - Ca₃(PO₄)₂[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41(9):1011-1013.

- Zhai Shuangmeng, Wu Xiang, Xue Weihong. Pressure-dependent Raman spectra of β -Ca₃(PO₄)₂ whitlockite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2014, 42(4):303-308.
- Zhou Y, He C, Song J, et al. An experiment study of quartz-coesite transition at differential stress[J]. *Science Bulletin*, 2005, 50(5):446-451.
- Zhuang Yukai, Dai Lidong*, Wu Lei, Li Heping, Hu Haiying, Liu Kaixiang, Yang Linfei and Pu Chang. Pressure-induced permanent metallization with reversible structural transition in molybdenum disulfide. *Applied Physics Letters*, 2017, 110, 122103, doi: 10.1063/1.4979143.

致 谢

本研究报告是在导师李和平研究员的悉心指导和亲切关怀下完成的。李老师渊博的理论知识体系和科学的思维方式让我深刻的领悟到科学的研究方法和思维方式的重要性，李老师严谨的治学态度和朴实的工作作风将使我受益终身，在此，对李老师表示诚挚的感谢和深深的敬意。

在博士后研究工作这二年时间里，得到了实验室各位老师的真诚帮助，感谢唐红峰、代立东、张宝华、刘庆友、周丽、徐丽萍、林森、崔灿等人的指导和帮助。

感谢陈琳在光学设计和光学实验方面的指导和帮助。感谢蒋建军、彭家卓、王攀、赵超帅、查磊、郑凯、庄毓凯、柳凯祥、任东升、杜俊、杨林飞、蒲畅、刘礼宇、王楚楠等人在实验过程中给予我的各种帮助。

衷心感谢我的家人，感谢他们毫无保留的爱与付出，以及对我的理解、包容与支持！

李胜斌

2019年07月

博士生期间学术成果

1、发明专利：

李和平，李胜斌，陈琳，周宏斌，杨美琪，徐惠刚. 一种高温高压流体-固体相互作用的试验装置和试验方法，已授权，专利号 ZL 2016 1 0496443.3

李和平，李胜斌，陈琳，周宏斌，徐惠刚，杨美琪. 一种高温轴压试验装置和试验方法，已授权，专利号 ZL 2016 1 0496400.5。

2、实用新型专利：

李和平，李胜斌，陈琳，周宏斌，杨美琪，徐惠刚. 一种高温高压流体-固体相互作用的试验装置，已授权，专利号 ZL 2016 2 0668632.X。

李和平，李胜斌，陈琳，周宏斌，徐惠刚，杨美琪. 一种高温轴压试验装置，专利号 ZL 2016 2 0668693.6。

李胜斌，李和平，陈琳，周宏斌，李涛. 一种高温高压流体-固体相互作用试验装置，已授权，专利号 ZL 2016 2 0668691.7。

李胜斌，李和平，陈琳. 一种轴向加压装置的位移检测装置，已授权，专利号 ZL 2016 2 0668677.7。

李胜斌，李和平，李涛. 一种位移读取的刚性薄片条防转机构，已授权，专利号 ZL 2016 2 0668678.1。

李胜斌，李和平，陈琳，李涛. 一种手动加压泵，已授权，专利号 ZL 2016 2 0668633.4。

李胜斌，李和平，陈琳，徐惠刚，杨美琪. 一种试样居中调整装置，已授权，专利号 ZL 2016 2 0668692.1。

李胜斌，李和平，陈琳. 一种轴向加载装置，已授权，专利号 ZL 2016 2 0668694.0。

李胜斌，李和平，陈琳，杨美琪，徐惠刚. 一种高温高压流体—固体相互作用试验的加热装置，已授权，专利号 ZL 2016 2 0668679.6。

李胜斌，李和平，周宏斌，陈琳，李涛. 一种带计量功能的手动加压泵，已授权，专利号 ZL 2016 2 1128038.8。

李胜斌，李和平，李涛，陈琳. 一种伺服控制电动加压泵，已授权，专利号 ZL 2016 2 1125462.7。

博士后期间学术成果

1、发明专利：

李胜斌，李和平，陈琳，周宏斌，李涛. 一种高温高压流体-固体相互作用试验装置和试验方法，已授权，专利号 ZL 2016 1 0496411.3。

李胜斌，李和平，陈琳，刘礼宇，周宏斌. 一种可精确控制压力的流体动力装置和加压方法，已授权，专利号 ZL 2017 1 0409994.6。

李胜斌，李和平，刘礼宇，周宏斌，李涛. 一种可精确控制压力的气体动力装置和加压方法，已授权，专利号 ZL 2017 1 0409995.0。

李胜斌，李和平，陈琳，刘礼宇，周宏斌. 一种钛合金力学性能试验轴向加压装置：已受理，申请号 201710410259.7，申请日期 2017.06.03，公开号 CN107036894A，公开日 2017.08.11，2017.09.05 实质审查的生效。

李胜斌，李和平，李涛，严登峰，周宏斌. 一种在高压水热环境下钛合金力学性能试验装置和方法：申请号 201710410252.5，申请日期 2017.06.03，公开号 CN107091781A，公开日期 2017.08.25，2017.09.19 实质审查的生效。

李胜斌，李和平，陈琳，刘礼宇，王楚楠. 一种适用于高温高压反应的便携式可视化加热和冷却装置：申请号 2018106572731，申请日期 2018.06.25，公开号 CN108469414A，公开日期 2018.08.31，2018.09.12 实质审查的生效。

李胜斌，李和平，林森，单双明，刘礼宇. 一种 400MPa 超高压气体简易加载装置：申请号 2019101816452，申请日期 2019.03.04，公开号 CN109669074A，公开日期 2019.04.23，2019.05.17 实质审查的生效。

李胜斌，李和平，刘礼宇，刘庆友，林森. 一种高精度流体自动控压装置及其控压方法：申请号 201910161443，申请日期 2019.03.04，公开号 CN109709995A，公开日期 2019.05.03，2019.05.28 实质审查的生效。

李胜斌，李和平，林森，刘庆友，陈琳. 一种大腔体高温高压气液两相流动实验装置和实验方法：申请号 201910161425，申请日期 2019.03.04，公开号 CN109682937A，公开日期 2019.04.26，2019.05.21 实质审查的生效。

李胜斌，李和平，陈琳，刘庆友，林森. 一种水热大腔体高温高压流动实验装置和实验方法：申请号 201910161827，申请日期 2019.03.04，公开号 CN109738594A，公开日期 2019.05.10，2019.06.04 实质审查的生效。

李胜斌, 李和平, 刘庆友, 林森, 陈琳. 一种水热大腔体高温高压实验装置和实验方法: 申请号 201910161828, 申请日期 2019.03.04, 公开号 CN109731531A, 公开日期 2019.05.10, 2019.06.04 实质审查的生效。

李胜斌, 陈琳, 李和平. 一种位移台分辨率和精度检测装置及其检测方法: 申请号 201910538455.1, 申请日期 2019.06.20.

2、实用新型专利

李胜斌, 李和平, 陈琳, 刘礼宇, 周宏斌. 一种可精确控制压力的流体动力装置, 已授权, 专利号 ZL 2017 2 0634514.1。

李胜斌, 李和平, 刘礼宇, 周宏斌, 李涛. 一种可精确控制压力的气体动力装置, 已授权, 专利号 ZL 2017 2 0635009.9。

李胜斌, 李和平, 陈琳, 刘礼宇, 周宏斌. 一种钛合金力学性能试验轴向加压装置, 已授权, 专利号 ZL 2017 2 0635429.7。

李胜斌, 李和平, 李涛, 严登峰, 周宏斌. 一种在高压水热环境下钛合金力学性能试验装置, 已授权, 专利号 ZL 2017 2 0635432.9。

李胜斌, 李和平, 周宏斌, 陈琳, 王楚楠. 一种在高压水热环境下钛合金应力松弛和蠕变测试装置, 已授权, 专利号 ZL 2017 2 0635419.3。

李胜斌, 李和平, 李涛, 陈琳, 严登峰. 一种气体增压缸防脱出装置, 已授权, 专利号 ZL 2017 2 0634960.2。

李胜斌, 李和平, 王楚楠, 刘礼宇, 杜俊. 一种高温高压下使用的伺服控制电动阀, 已授权, 专利号 ZL 2018 2 09229397。

李胜斌, 李和平, 陈琳, 刘礼宇, 王楚楠. 一种适用于高温高压反应的便携式可视化加热和冷却装置, 已授权, 专利号 ZL 2018 2 09740452。

李胜斌, 李和平, 刘礼宇, 林森, 单双明. 一种 400MPa 超高压气体加载装置: 已受理, 申请号 2019202708056, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 李和平, 单双明, 刘礼宇, 林森. 一种 400MPa 超高压气体快速加载装置: 已受理, 申请号 2019202708342, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 李和平, 林森, 刘庆友. 一种高温高压连续流动加载装置: 已受理, 申请号 2019202712969, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 李和平, 陈琳, 刘礼宇. 一种高温高压气液两相流动体系围压加载实验

装置. 已受理, 申请号 2019202713016, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 李和平, 林森, 单双明, 刘礼宇. 一种 400MPa 超高压气体简易加载装置: 已受理, 申请号 2019202712916, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 李和平, 刘礼宇, 刘庆友, 林森. 一种高精度流体自动控压装置: 已受理, 申请号 201920270822X, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 李和平, 林森, 刘庆友, 陈琳. 一种大腔体高温高压气液两相流动实验装置: 已受理, 申请号 2019202708357, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 李和平, 陈琳, 刘庆友, 林森. 一种水热大腔体高温高压流动实验装置: 已受理, 申请号 2019202708319, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 李和平, 刘庆友, 林森, 陈琳. 一种水热大腔体高温高压实验装置: 已受理, 申请号 2019202713020, 申请日期 2019.03.04。

李胜斌, 陈琳, 李和平. 一种位移台分辨率和精度检测装置: 申请号 201920935980.2, 申请日期 2019.06.20。

参与和主持的研究项目

1、中国博士后科学基金第 63 批面上项目, 项目名称: 高温高围压差应力下石英的拉曼光谱研究, 资助号: 2018M633417, 资助时间 2018.06-2019.07, 项目负责人。

2、国家重大科研仪器研制项目(自由申请), 基于同步辐射 X 射线谱学的水热大腔体高温高压装置, 资助号: 41827802, 资助时间 2018.10-2023.12, 子课题负责人(合作单位)。本人负责其中一套完全具有自主知识产权的多功能水热大腔体高温高压装置中核心实验装置、压力加载系统和高温系统的的研制工作。

3、2019 年度贵州省科学技术基金项目, 项目名称: 石英在高温高围压下的热物理性质对差应力响应的研究, 资助号: 黔科合基础[2019]1316, 资助时间 2019.01-2021.12, 项目负责人。

个人简历

李胜斌，男，博士，籍贯海南儋州。2009年7月毕业于中南大学地质工程专业，获工学学士学位。同年考入中国科学院地球化学研究所，攻读地球化学专业硕士学位。2011年获得硕博连读资格，攻读地球化学专业博士学位，于2017年07月毕业，获理学博士学位。2017年07月至今在中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室从事全职博士后研究工作，主要开展高温高压差应力实验装置的研制工作和地壳浅部矿物的热物理性质对差应力响应的实验研究。

永久通信地址：贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号，中国科学院地球化学研究所，电子邮箱：lishengbin@mail.gyig.ac.cn