

УДК 539.893+532.13:551.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕСПРЕССОВОГО МНОГОПУАНСОННОГО АППАРАТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ТИПА “РАЗРЕЗНАЯ СФЕРА” ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

А. И. Чепуров, В. М. Сонин, А. А. Кирдяшкин, Е. И. Жимулев

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: chepurov@uiggm.nsc.ru

Экспериментально исследована возможность использования беспрессового многопуансонного аппарата высокого давления типа “разрезная сфера” для измерения вязкости силикатных расплавов на примере расплава диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) при давлении 4,0 ГПа и температуре 1800 °С. Расчет вязкости проведен по формуле Стокса. Оценена погрешность измерения вязкости расплавов методом падающего шарика. Показаны перспективы использования аппаратов данного типа для оценки вязкости силикатных расплавов при высоких давлении и температуре.

Ключевые слова: высокие давление и температура, вязкость, силикатный расплав.

Изучение вязкости основных и ультраосновных силикатных расплавов при высоких давлениях и температурах, особенно вязкости магматических расплавов при высоких давлениях и температурах мантии Земли, является актуальной задачей [1]. Это обусловлено разработкой геодинамических моделей перемещения вещества в глубинных оболочках Земли.

В качестве модельного объекта для изучения вязкости ультраосновных расплавов при высоких давлениях и температурах используется расплав диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), вязкость которого при высоком давлении исследовалась в работах [1–3]. Наиболее информативные эксперименты проведены с помощью синхротронного излучения методом падающего шарика в ячейке многопуансонного аппарата [3], однако подобная аппаратура является уникальной и в России отсутствует.

В 70-х гг. XX в. в Сибирском отделении РАН были начаты работы по созданию многопуансонной аппаратуры высокого давления. Первые аппараты (МЕГА-1, МЕГА-2, МЕГА-2м) имели ряд преимуществ по сравнению с аппаратами высокого давления, основанными на использовании прессов, однако были конструктивно несовершенными. Поиск конструкторских и технологических решений привел к созданию усовершенствованных беспрессовых аппаратов типа “разрезная сфера” (“БАРС”) с диаметром сферы 300 мм. В 90-х гг. XX в. были разработаны и начали эксплуатироваться в России и за рубежом модифицированные аппараты “БАРС”, до настоящего времени использовавшиеся главным образом для выращивания крупных монокристаллов алмаза [4].

В настоящей работе исследуется возможность использования беспрессового многопуансонного аппарата высокого давления типа “разрезная сфера” (“БАРС”) для измерения вязкости силикатных расплавов (на примере расплава диопсида).

Методика эксперимента. Эксперименты проводились на аппарате “БАРС” закалочным методом падающего платинового шарика [2].

Беспредельный многопуансонный аппарат типа “разрезная сфера” (“БАРС”) состоит из сферического многопуансонного блока, помещенного в быстрораскрывающийся корпус. Корпус высокого давления имеет сферическую внутреннюю полость и состоит из нижнего и верхнего полукорпусов, скрепленных замком фланцевого типа. Внутри полукорпусов расположены автономные камеры гидростатического давления, образованные внутренней поверхностью полукорпусов и полусферами герметизирующего чехла. В полукорпусах находятся каналы для подачи масла в полости высокого давления. В каждом полукорпусе имеется три измерительных электроввода и один силовой. Измерительные электровводы соединены с электроконтактами, которые расположены на герметизирующем чехле и прижимаются к поверхности пуансонов под действием давления, создаваемого в камерах высокого давления. В нижнем и верхнем полукорпусах имеется система каналов и ниппелей для охлаждения многопуансонного блока.

Многопуансонный блок аппарата типа 8-6 состоит из двух ступеней: внешней, включающей восемь пуансонов с треугольной рабочей площадкой, и внутренней, включающей шесть пуансонов октаэдрической формы. Во внутреннюю рабочую полость, имеющую форму куба, помещается твердофазная реакционная рабочая ячейка с образцом.

Давление в твердофазной реакционной рабочей ячейке аппарата “БАРС” генерируется при сжатии пуансонов к геометрическому центру устройства. Увеличение внешней нагрузки сопровождается ростом квазигидростатического давления в рабочей ячейке. (Конструкция аппарата, способы измерения давления и температуры подробно описаны в монографии [4].)

Твердофазная реакционная ячейка многопуансонного аппарата имеет форму прямоугольного параллелепипеда размерами $20 \times 20 \times 23$ мм с усеченными ребрами и вершинами (рис. 1). Ячейка изготавливалась прессованием тугоплавких оксидов ZrO_2 , CaO , MgO . В расположенное в центре ячейки отверстие диаметром 11 мм устанавливался нагреватель, в качестве которого использовался графитовый цилиндр с крышками. Толщина стенки графитового нагревателя составляла 0,5 мм, тоководами служили молибденовые стержни и диски. От нагревателя образец изолировался втулкой с толщиной стенки 1 мм, а сверху и снизу — шайбами из прессованного оксида магния высотой 2 мм.

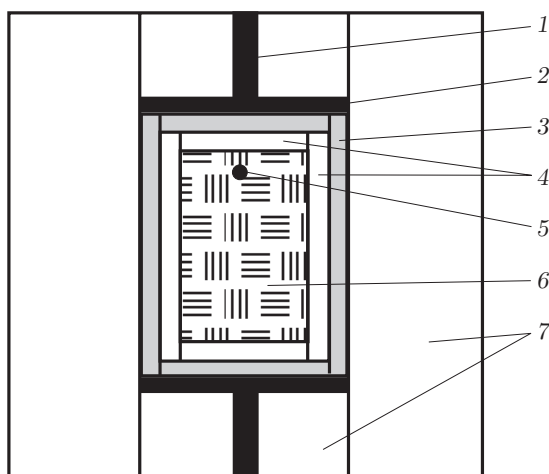


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления:

- 1 — молибденовый стержень; 2 — молибденовый диск; 3 — графитовый нагреватель;
- 4 — втулка и диски из оксида магния; 5 — платиновый шарик; 6 — расплав диопсида;
- 7 — контейнер из смеси оксидов циркония и кальция

В качестве образца использовался порошок диопсида ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), спрессованный в форме цилиндра, в центр верхнего торца которого запрессовывался платиновый шарик, так чтобы от верхней шайбы из MgO его отделял слой диопсида толщиной $0,10 \div 0,15$ мм. Данная процедура необходима для того, чтобы избежать “залипания” шарика, т. е. внедрения его в вещество верхней шайбы.

Для измерения температуры в рабочей ячейке располагалась термопара, которая через нижнюю токовводную крышку подводилась к образцу. Измерение температуры до значения $T = 1800$ °С проводилось с помощью платиново-родиевой термопары (Пр 30/6), при более высокой температуре использовалась вольфрам-рениевая термопара.

Исходное вещество, по стехиометрическим параметрам соответствующее диопсиду, готовилось весовым методом из прокаленных при температуре $T = (1200 \pm 5)$ °С оксидов марки ОСЧ. После прокаливания в течение 9 ч смесь растиралась в ступке из твердого сплава ВК-6. Образец изготавливался методом плавления в платиновом тигле при температуре (1550 ± 5) °С. Охлаждение осуществлялось закалкой в воде комнатной температуры. В результате образец представлял собой цилиндр из прозрачного стекла, соответствующего по составу диопсиду. В дальнейшем прозрачное силикатное стекло дробилось, растиралось и прессовалось в специальной разрезной цилиндрической пресс-форме. В результате образец, помещаемый в ячейку высокого давления, имел диаметр 8 мм и высоту 7 мм.

Температура плавления диопсида при нормальном давлении составляет 1395 °С [5], при давлении 3,5 ГПа — 1725 °С, при давлении 7,0 ГПа — 1927 °С [3]. В рассматриваемых опытах при давлении $P = 4$ ГПа и температуре $T = 1800$ °С диопсид находился в расплавленном состоянии, что подтверждается перемещением платинового шарика.

Платиновые шарики изготавливались путем плавления кусочков платины при высоком давлении в среде расплавленного хлорида цезия. Отбирались шарики диаметром $0,1 \div 1,0$ мм, их размеры контролировались с помощью микроскопа МБИ-15 с точностью до $\pm 0,01$ мм.

Эксперименты по определению вязкости расплава диопсида при высоких давлении и температуре в многопуансонном аппарате “БАРС” проводились следующим образом.

До начала эксперимента собранная ячейка в течение 10 ч сушилась в сушильном шкафу при температуре $T = 120$ °С. Затем ячейка устанавливалась в аппарат, аппарат закрывался, герметизировался, включалось водяное охлаждение внутренних силовых блоков. После этого путем нагнетания масла с помощью насоса НГР-2000 в гидросистему аппарата “БАРС” создавалось давление, которое фиксировалось манометром по предварительно откалиброванной зависимости давления в рабочей ячейке от давления масла в системе. В качестве реперов для калибровки давления в ячейке использовались вещества PbSe и Vi , которые изменяют электросопротивление при фазовых переходах в зависимости от давления. По известному положению линии равновесия графит — алмаз в $(P-T)$ -координатах [6] вносилась поправка на изменение (увеличение) давления при последующем нагревании.

Скорость увеличения давления в рабочей ячейке задавалась в интервале $0,1 \div 0,2$ ГПа/мин. Измеренный градиент давления в рабочей ячейке при температуре $T > 1000$ °С не превышал $0,1$ ГПа/мм и уменьшался при увеличении давления [4]. Погрешность определения давления в опытах составляла $\pm 0,25$ ГПа.

Ранее с помощью двух термопар установлено, что при $T = 1500$ °С градиент температуры в рабочей зоне внутри нагревателя не превышает 15 °С/мм. Точность измерения температуры в опытах составляла ± 25 °С.

Далее образец нагревался путем пропускания электротока от силового трансформатора через графитовый нагреватель. Режим нагрева задавался с помощью регулятора температуры РИФ-101. До значения $T = 1400$ °С температура увеличивалась со скоростью

Результаты экспериментов по определению падения платиновых шариков
в расплаве диоксида при $P = 4,0$ ГПа, $T = 1800$ °С

Номер опыта	t , с	r , мм	Положение шарика в образце
5-36-07	0	0,65	В верхнем торце
5-37-07	60	0,65	На нижнем торце
5-38-07	30	0,70	На нижнем торце
5-39-07	55	0,10	На нижнем торце
5-40-07	45	0,10	На нижнем торце
5-41-07	50	0,10	На нижнем торце
5-42-07	40	0,10	На нижнем торце
5-43-07	30	0,10	В верхнем торце
5-44-07	25	0,10	В верхнем торце
5-45-07	35	0,10	Внутри образца ($h = 4,5$ мм)
5-01-08	60	1,00	На нижнем торце
5-20-08	90	1,00	На нижнем торце

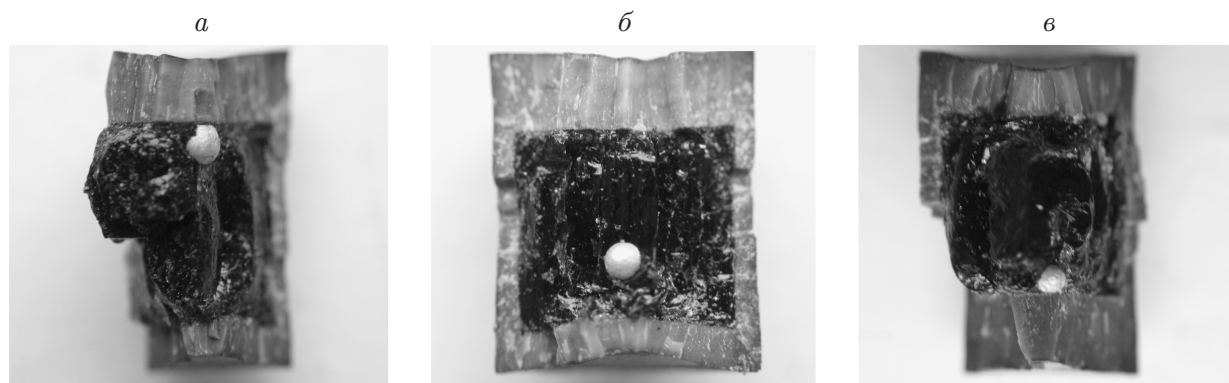


Рис. 2. Положение платинового шарика в образце после опытов:
 a — в верхнем торце, b — в объеме образца, v — на нижнем торце

100 °С/мин, а затем до необходимой температуры — со скоростью 300 °С/мин. После выхода на давление и температуру эксперимента делалась выдержка (при достижении необходимой температуры с помощью цифрового секундомера засекалось время между моментом выхода на заданную температуру и моментом сброса температуры, который задается оператором). В ряду повторяющихся опытов изотермические выдержки делались с шагом 5 с.

После необходимой выдержки образец закаливался непосредственно при высоком давлении путем отключения электротока. Время закалки составляло $2 \div 3$ с, что обусловлено эффективным водным охлаждением внутренней ступени пуансонов аппарата. Сброс давления осуществлялся со скоростью $0,3 \div 0,5$ ГПа/мин.

После экспериментов образец, представляющий собой цилиндр из силикатного стекла, распиливался вдоль оси и шлифовался. Положение платинового шарика относительно верхнего торца образца определялось с помощью микроскопа МБС-10. Отмечалось три основных положения платинового шарика в образце из диоксида: 1) шарик оставался в верхнем торце; 2) шарик находился внутри образца; 3) шарик переместился на нижний торец (см. таблицу, рис. 2).

Одной из важнейших измеряемых характеристик в экспериментах по определению вязкости является время падения платинового шарика в расплаве диоксида с момента выхода установки на заданные значения давления и температуры до момента отключения

нагрева. Для силикатных расплавов с вязкостью менее 100 г/(см·с) фиксируемое время падения шарика не является достаточно точным [2]. Это обусловлено, в первую очередь, градиентом температуры в ячейке, так как плавление порошка диоксида начинается в центре образца и распространяется к его торцам, вследствие чего происходит задержка начала падения шарика.

Поскольку в опыте момент начала падения платинового шарика непосредственно не определяется, была проведена серия экспериментов по определению времени отрыва шарика от верхнего торца образца. Среднее время отрыва (начало движения) составило (30 ± 2) с с момента выхода на заданную температуру. При вычислении времени движения шарика указанное значение вычиталось из общего временного интервала с момента выхода на заданные давление и температуру до момента закалки. Время закалки принималось равным $(2,5 \pm 0,5)$ с.

Сложность определения скорости падения платинового шарика в расплаве диоксида, возможно, обусловлена также динамикой процесса, заключающейся в неравномерности движения шарика, которая в экспериментах не учитывалась.

Обсуждение результатов экспериментов. Знание вязкости силикатных расплавов при высоких давлениях и температуре имеет большое значение при изучении и моделировании различных геодинамических процессов, таких как генерация, подъем и дифференциация магм, образование плюмов.

Расчет вязкости проводился по известной формуле Стокса

$$\eta = \frac{2r^2g(\rho_2 - \rho_1)}{9V(1 + 3,3r/h)} K,$$

где η — вязкость расплава; $g = 980$ см/с² — гравитационная постоянная; r — радиус шарика; h — высота цилиндра из диоксида (расстояние, на которое шарик переместился в ходе эксперимента); $\rho_2 - \rho_1$ — разность плотностей платинового шарика и расплава; V — скорость падения шарика в расплаве; K — поправка на пристеночный эффект в ампуле, рассчитываемая по формуле

$$K = [1 - 2,104(r/r_a) + 2,09(r/r_a)^3 - 0,95(r/r_a)^5];$$

r_a — радиус цилиндра из диоксида.

Точность определения вязкости расплавов при высоких давлениях и температуре с использованием рассматриваемого метода зависит от ряда факторов: инструментальных ошибок при измерении радиуса платинового шарика, размеров образца диоксида, плотности расплава, погрешности определения скорости падения шарика и т. д.

В данной работе на точность определения вязкости расплава диоксида на аппарате “БАРС” оказывали влияние следующие факторы.

1. Радиус платинового шарика определялся с помощью микроскопа с точностью до $\pm 0,01$ мм, при этом для шариков радиусом 0,2 мм относительная ошибка составляла ± 5 %.

2. Радиус цилиндра из диоксида определялся под микроскопом с точностью до $\pm 0,025$ мм, для образца радиусом 4 мм относительная ошибка составляла $\pm 0,6$ %.

3. Высота образца диоксида определялась под микроскопом с точностью до $\pm 0,025$ мм, для образца высотой 7 мм относительная ошибка составляла $\pm 0,4$ %.

4. Плотность платины принималась равной 21,45 г/см³ [7].

5. Плотность расплава диоксида принималась равной 2,8 г/см³ без учета сжимаемости в соответствии с данными работы [3]. Относительная ошибка составляла ± 30 %.

6. Наибольшую погрешность в вычисление вязкости вносила скорость падения платинового шарика (см. таблицу).

Таким образом, измеренное значение вязкости расплава в проведенных опытах может отличаться от “истинного” значения вязкости примерно в 2,0–2,5 раза, несмотря на то

что воспроизводимость результатов в ряду повторяющихся опытов достаточно высокая (см. таблицу). Иными словами, в экспериментах получена приближенная оценка коэффициента вязкости расплава. Однако с учетом того что вязкость магматических расплавов может меняться на несколько порядков в зависимости от их состава, температуры и давления, даже такие приближенные оценки имеют большое значение при изучении процессов, происходящих в мантии и коре Земли.

Вязкость расплава диоксида, измеренная при давлении $P = 4,0$ ГПа и температуре $T = 1800$ °С ($r = 0,125$ мм, $V = 9,0 \cdot 10^{-1}$ мм/с) составила $6,3$ г/(см·с), что хорошо согласуется с данными, полученными с использованием синхротронного излучения в работе [3] ($\eta = 3,1$ г/(см·с) при $T = 1730$ °С, $P = 3,5$ ГПа, $r = 0,073$ мм, $V = 8,5 \cdot 10^{-1}$ мм/с).

Учитывая технологические особенности аппарата высокого давления “БАРС” и достаточно большие размеры реакционного объема рабочей ячейки, использование аппаратов данного типа для рассмотренных исследований можно считать перспективным, особенно в связи с возможностью создания экспериментальной станции на базе аппарата “БАРС” и источника синхротронного излучения на базе ВЭПП-4 [8].

Авторы выражают благодарность А. Б. Каплуну за ценные замечания и Н. В. Суркову за помощь в приготовлении исходных образцов диоксида.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Персиков Э. С., Бухтияров П. Г.** Экспериментальное исследование влияния литостатического и водного давлений на вязкость силикатных и магматических расплавов. Новая структурно-химическая модель расчета и прогноза их вязкости // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий: Сб. науч. тр. М.: Наука, 2004. Т. 1. С. 103–122.
2. **Персиков Э. С.** Вязкость модельных и магматических расплавов при РТ-параметрах земной коры и верхней мантии // Геология и геофизика. 1998. Т. 39, № 12. С. 1793–1804.
3. **Reid J. E., Suzuki A., Funakoshi K. I., et al.** The viscosity of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ liquid at pressures up to 13 GPa // Phys. Earth Planetary Interiors. 2003. V. 139, N 1/2. P. 45–54.
4. **Чепуров А. И.** Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования / А. И. Чепуров, И. И. Федоров, В. М. Сонин. Новосибирск: Изд-во СО РАН: Науч.-исслед. центр Объед. ин-та геологии, геофизики и минералогии, 1997.
5. **Минералы:** Справ. М.: Наука, 1981. Т. 3, вып. 2. С. 613.
6. **Kennedy C. S., Kennedy G. C.** The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res. 1976. V. 8, N 14. P. 2467–2470.
7. **Шведков Е. Л.** Словарь-справочник по порошковой металлургии / Е. Л. Шведков, Э. Т. Денисенко, И. И. Ковенский. Киев: Наук. думка, 1982.
8. **Чепуров А. И., Сонин В. М., Сурков Н. В. и др.** Проект экспериментальной станции синхротронного излучения на ВЭПП-4 для исследований при высоких давлениях и температурах на многопуансонном аппарате БАРС // Digest reports of the 17th Intern. synchrotron radiat. conf., Novosibirsk, 15–20 June 2008. Novosibirsk: Budker inst. of nuclear phys. SB RAS, 2008. P. 2–25.

*Поступила в редакцию 25/VI 2008 г.,
в окончательном варианте — 29/X 2008 г.*