

2008

Il Piston Cylinder: storia, funzionamento ed utilizzo

Alessandro Iarocci e Valeria Misiti

n.74

Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata 605 - 00143 Roma

tel 06518601 • fax 065041181

www.ingv.it



Direttore

Enzo Boschi

Editorial Board

Raffaele Azzaro (CT)

Sara Barsotti (PI)

Mario Castellano (NA)

Viviana Castelli (BO)

Anna Grazia Chiodetti (AC)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Luigi Cucci (RM1)

Mauro Di Vito (NA)

Marcello Liotta (PA)

Lucia Margheriti (CNT)

Simona Masina (BO)

Nicola Pagliuca (RM1)

Salvatore Stramondo (CNT)

Andrea Tertulliani - coordinatore (RM1)

Aldo Winkler (RM2)

Gaetano Zonno (MI)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano (coordinatore)

Tel. +39 06 51860068

Fax +39 06 36915617

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860055

Fax +39 06 36915617

redazionecen@ingv.it

IL *PISTON CYLINDER*: STORIA, FUNZIONAMENTO ED UTILIZZO

Alessandro Iarocci, Valeria Misiti

Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma

Indice

| | |
|---|----|
| Introduzione | 5 |
| 1 Strumentazione: il <i>piston cylinder</i> dell'INGV di Roma 1 | 6 |
| 1.1 Il Sistema idraulico | 8 |
| 1.2 Le termocoppie | 9 |
| 1.3 Il sistema elettrico | 10 |
| 1.4 L'LVDT (<i>linear variable differential transformer</i>) | 11 |
| 2 Assemblaggio del campione per esperimenti al <i>piston cylinder</i> | 12 |
| 2.1 Le capsule sperimentali | 14 |
| 3 Calibrazione del <i>piston cylinder</i> | 15 |
| 3.1 La curva di calibrazione $\frac{3}{4}$ " | 16 |
| Bibliografia | 17 |

Introduzione

Con questo contributo vengono descritte le caratteristiche tecniche e le condizioni di utilizzo di una delle apparecchiature sperimentali in dotazione presso il Laboratorio Alte Pressioni ed Alte Temperature dell'INGV di Roma 1: il *piston cylinder* (Fig. 1). Tale strumentazione, appartenente alla famiglia delle presse a mezzo solido, è utilizzata per lo studio delle caratteristiche fisiche di rocce vulcaniche e non vulcaniche in differenti condizioni di pressione (P) e temperatura (T).

La prima pressa a mezzo solido progettata e utilizzata per esperimenti ad alta pressione ed alta temperatura si deve a Parsons [1888]. In seguito, Bridgman [1949] modificò e migliorò il progetto originale e saranno poi Boyd e England [1960] ad adattare questa strumentazione alle problematiche delle Scienze della Terra. Lo sviluppo e la diffusione di queste apparecchiature, in grado di effettuare esperimenti su minerali e rocce, contemporaneamente ad alte pressioni (fino a 7.0 GPa ~200km) ed alte temperature (2000 °C e oltre), ha apportato notevoli avanzamenti nelle conoscenze geofisiche.

Nei progetti originali le alte pressioni si ottenevano semplicemente comprimendo il campione tra due incudini, a loro volta inserite in un cilindro idraulico. Le elevate pressioni si ottenevano concentrando una forza molto elevata su una superficie molto ridotta. In queste strumentazioni il calore veniva fornito da un forno esterno all'apparato di pressione. L'utilizzo di incudini e cilindri piatti, tuttavia, portava ad una serie di problemi tra cui, non trascurabile, una non accurata misura della pressione prodotta. I lavori di Bridgman hanno dimostrato che i cilindri possono sopportare stress compressivi molto maggiori se sono rastremati; inoltre maggiore è l'angolo di conicità, maggiore sarà la resistenza alla compressione applicata. Di conseguenza la maggior parte dei nuovi *piston cylinder* vengono progettati con cilindri rastremati. Un'ulteriore modifica ai progetti originali consiste nel fatto che il forno è posto all'interno della pressa. Attualmente, inoltre, la possibilità di procurarsi, a costi ragionevoli, materiali sempre più resistenti agli stress di compressione, ha reso la costruzione e l'utilizzo di queste apparecchiature molto più convenienti rispetto ad altri tipi di apparecchiature (i.e. le autoclavi a riscaldamento interno).

Attualmente sono in uso due tipi di *piston cylinder*: *non end-loaded* ed *end-loaded*. I due tipi si differenziano per il fatto che nel secondo è presente una pompa idraulica addizionale, in grado di produrre un ulteriore carico verticale (l'autoclave viene caricata orizzontalmente attraverso il piatto di pressione). Il vantaggio del *piston cylinder end-loaded* consiste nel fatto che la presenza di un carico verticale, rinforzando l'autoclave, permette a quest'ultima di sopportare pressioni maggiori. La pressione di lavoro di un'autoclave tipica (diametro esterno 2" – 5.08 cm e diametro interno 1/2" – 1.27 cm) può essere aumentata di circa 0.03 GPa per tonnellata di carico finale applicato. Dunque, applicare 100 ton di *end-load* significa ottenere una pressione di lavoro pari a circa 3.0 GPa. Il delta della pressione di lavoro è limitata dalla resistenza dell'acciaio con cui è stato costruito il piatto di pressione e, in genere, non è superiore a 3.0 GPa. La pressione di lavoro finale di un *piston cylinder end-loaded* dipende essenzialmente dai materiali utilizzati per la sua costruzione e, finora, le massime pressioni raggiunte sono di 5.0-5.5 GPa. Nel *piston cylinder non end-loaded*, non essendoci il carico verticale che rinforza l'autoclave, la massima pressione di lavoro è in genere limitata a 2.2 GPa, corrispondenti alla pressione di rottura trasversale del carburo di tungsteno, materiale con cui è costruita la parte centrale del cilindro (o nucleo). Le più alte pressioni di lavoro ottenibili con l'*end-loaded* rispetto al *non end-loaded* costituiscono uno dei vantaggi principali per cui è conveniente scegliere il primo sistema rispetto al secondo. Tuttavia bisogna considerare che la costruzione del sistema *end-loaded* è molto più costosa a causa della presenza della pompa idraulica addizionale e del telaio che deve essere dimensionato per sopportare pressioni maggiori.

I problemi relativi a queste apparecchiature sono legati soprattutto alla calibrazione della pressione e della temperatura. La pressione, infatti, non può essere misurata con i mezzi convenzionali, ma deve essere calcolata in base alla geometria dell'apparato e quindi corretta da eventuali effetti di frizione o di altra natura. Di seguito verranno trattate le procedure di calibrazione della strumentazione e quelle per la preparazione dei campioni da utilizzare negli esperimenti.

1. Strumentazione: il *piston cylinder* dell'INGV di Roma 1

Il *piston cylinder* dell'INGV di Roma 1 è di tipo *end-loaded* e ha in dotazione due bombe (o piatti di pressione) a differente diametro: a) $\frac{3}{4}$ di pollice, in cui la pressione può raggiungere teoricamente 6.5 GPa e la temperatura di 2319 °C; b) 1 pollice, in cui la pressione massima teorica è di 3.5 GPa e la temperatura di

2319 °C. La pressione è generata da una pompa idraulica e trasmessa al pistone principale tramite un pistone di maggiori dimensioni.



Figura 1. Il *piston cylinder* del Laboratorio Alte Pressioni ed Alte Temperature dell'INGV di Roma 1.

Il *piston cylinder* è sorretto da un telaio (*frame*) il cui compito è quello di sopportare i carichi applicati al campione rimanendo rigido e deformandosi solo nella direzione del carico applicato. Deformazioni non parallele del telaio produrranno degli stress laterali nell'autoclave favorendone la rottura.

Il telaio è composto da due piastre, una inferiore ed una superiore e da un supporto verticale; può essere progettato indifferentemente con piastre di forma circolare o rettangolare collegate tra loro attraverso tre o quattro colonne tenute in posto da dadi di chiusura filettati. Lo spessore dei materiali usati per le piastre dipende dalla distanza tra le colonne di sostegno, dal modulo elastico del tipo di acciaio impiegato e dal grado di flessibilità delle piastre stesse.

Oltre al telaio, il *piston cylinder* è costituito dall'autoclave che ne rappresenta l'elemento principale. L'autoclave è costituita dal disco ponte (o *bridge*), dal piatto di pressione con nucleo annesso (detto anche bomba), dal pistone, dal piatto della termocoppia e dallo spaziatore. Tali componenti sono visibili nella figura 2, dove è riportato lo schema complessivo dell'apparato.

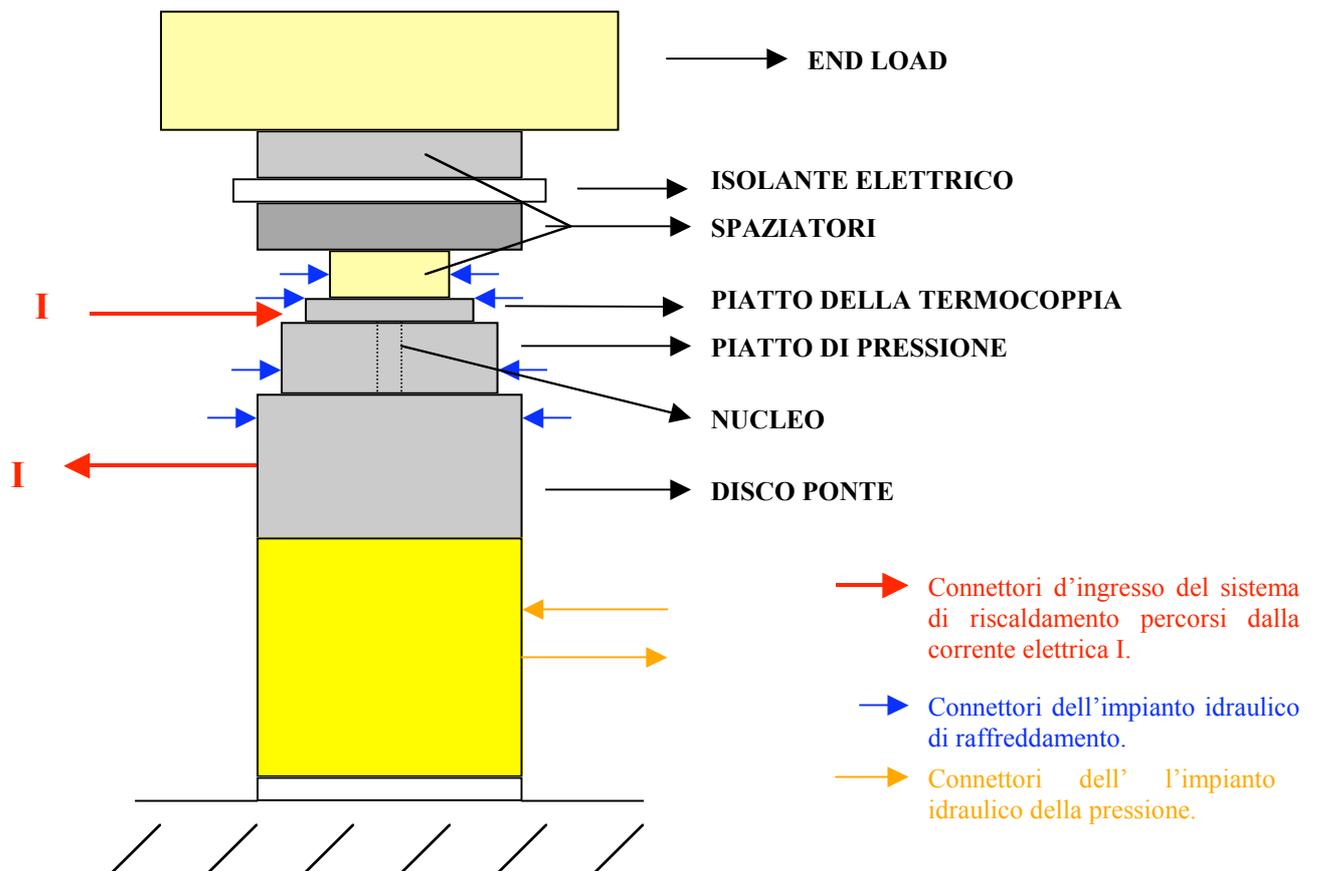


Figura 2. Rappresentazione schematica del *piston cylinder*.

Segue ora una descrizione dettagliata di tali componenti.

Disco ponte o Bridge

È la base contenente cilindri di dimensioni diverse che servono a trasmettere la pressione, amplificandola, dalla pompa idraulica al pistone principale. Il materiale utilizzato per la sua costruzione è acciaio inossidabile.

Bomba o piatto di pressione

È l'elemento principale dell'autoclave, all'interno della quale viene inserito il campione. È composta da un nucleo di carburo di tungsteno (WC) avente lo scopo di trasmettere e mantenere la pressione all'interno del campione. La pressione al campione viene impressa attraverso un pistone, anch'esso costruito in carburo di tungsteno. Il nucleo tradizionalmente è costituito da un foro centrale che può avere un diametro variabile da 1/2" (1.27 cm), 3/4" (1.91 cm) o 1" (2.54 cm). Il materiale con cui viene costruito il nucleo determina i limiti di pressione e temperatura a cui può operare la pressa. La maggior parte dei nuclei sono costruiti in carburo di tungsteno (WC). Il nucleo deve essere costruito con una tolleranza di $\pm 0.001''$ (± 0.025 mm). Il foro centrale deve essere molto ben levigato per ridurre al massimo la frizione con il pistone sottostante.

Il nucleo è il punto più critico della strumentazione e deve essere tenuto sotto continuo controllo. Durante l'esercizio infatti si potrebbero formare delle fratture. Fratture verticali non rappresentano un problema serio, a meno che non siano particolarmente ampie. La loro presenza potrebbe richiedere solo una nuova calibrazione dello strumento. Il nucleo va sostituito se tali fratture sono sufficientemente ampie da produrre la formazione di schegge o se sono presenti fratture orizzontali. La vita di un nucleo di carburo di tungsteno dipende da vari fattori, tra cui la composizione stessa del carburo di tungsteno, la pressione, la temperatura a cui di solito vengono condotti gli esperimenti e la qualità della lavorazione iniziale di tutti i componenti del cilindro. Se vengono condotti esperimenti ad 1.0 GPa e temperature inferiori a 1200°C, il nucleo durerà molti anni specialmente in un sistema *end-loaded*.

Pistone

È un semplice cilindro costruito con lo stesso materiale del nucleo (WC). La prima caratteristica di un pistone consiste nel fatto che deve combaciare esattamente con il nucleo, e quindi muoversi facilmente in esso. Il diametro del pistone in genere è di circa 0.0005" (0.012 mm) inferiore rispetto al diametro del nucleo. Lo spazio tra il nucleo ed il pistone è critico perché il campione inserito è costituito da materiale molto fragile che può introdursi in questa intercapedine provocando una continua riduzione della pressione durante l'esperimento ed una forte deformazione del campione stesso. Questo problema è particolarmente sentito quando nel campione viene usato del sale come mezzo di pressione. Il problema più frequente dovuto all'usura del pistone consiste nell'eventuale scheggiatura del bordo superiore. Per limitare il problema tale bordo superiore viene generalmente smussato. In alcuni laboratori il pistone viene ulteriormente protetto utilizzando un anello di acciaio anch'esso smussato, che permetta al pistone di combaciare meglio con il nucleo riducendo l'eventuale estrusione dei componenti del campione. Tuttavia questa soluzione ha lo svantaggio di originare una frizione non trascurabile tra il nucleo ed il pistone provocando quindi incertezze nella misura della pressione.

Piatto della Termocoppia

È alloggiato al di sopra della bomba. Costituisce l'estremità superiore dell'autoclave e permette l'accesso della termocoppia nell'alloggiamento del campione. Può essere costruito in diversi modi, ma in generale è un piatto composito che funge anche da sistema di raffreddamento. Come per il cilindro anche per la costruzione del piatto-termocoppia vengono utilizzati materiali diversi. La parte al contatto con il nucleo è costruita in carburo di tungsteno (WC) ed ha un piccolo foro al centro per permettere il passaggio della termocoppia. Questa parte centrale è circondata da un anello secondario in acciaio inossidabile che combacia perfettamente con essa. La parte inferiore del piatto-termocoppia presenta una scanalatura attraverso cui passa l'acqua di raffreddamento ed in cui è alloggiato un *o-ring* per garantire la tenuta. Questa parte centrale è circondata da un anello in acciaio inossidabile. Il tutto è incastrato in un piatto superiore di acciaio inossidabile. Tra il piatto delle termocoppia e il piatto di pressione viene inserito un isolante elettrico (generalmente si utilizza un foglio di *Mylar*) che evita la dispersione della corrente elettrica verso l'esterno. Tale foglio ha un foro centrale che permette il contatto con il forno.

Al di sopra del piatto della termocoppia è posizionato uno spaziatore (Fig. 3).



Figura 3. Elementi costitutivi del *piston cylinder end-loaded* in dotazione presso l'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia di Roma.

1.1 Il sistema idraulico

Questo sistema serve essenzialmente per applicare la pressione di *end loaded* e la pressione al campione.

Nel *piston cylinder* di tipo *end loaded* sono presenti due sistemi idraulici distinti (principale ed *end loaded*) che sono pressurizzati e monitorati separatamente. Il sistema idraulico è costituito essenzialmente da cilindri idraulici, pompe e sistemi di misura della pressione. La pressione di esercizio di un *piston cylinder* è prodotta attraverso un sistema idraulico ad olio.

La pompa del sistema idraulico è azionata elettricamente. Tale sistema di azionamento richiede uno sforzo minore da parte dell'operatore rispetto a quello tradizionale, inoltre tale sistema permette aggiustamenti di fine della pressione. Per la buona riuscita di un esperimento è fondamentale avere una misura della pressione molto accurata, imprescindibile da un'accurata calibrazione dello strumento.

1.2 Le termocoppie

La temperatura viene misurata tramite delle termocoppie. La classificazione utilizzata per la distinzione dei vari tipi di termocoppie è quella dell'ANSI (*American National Standard Institute*) che designa le termocoppie tramite delle lettere. In generale le termocoppie si dividono in due grandi categorie: le termocoppie in metallo nobile (Pt-Pt-Rh) e le termocoppie di metallo base. Sulla base di questa classificazione si sono distinti essenzialmente tre differenti tipi di termocoppie: 1) chromel-alumel (K); 2) Pt-PtRh (S, R e B); 3) W-WRe (G, C e D).

Le termocoppie di tipo K (chromel-alumel) sono utilizzate per lo più negli apparati idrotermali. Infatti sono molto resistenti all'ossidazione, hanno un'elevata variazione della f.e.m. (forza elettromotrice) in funzione della temperatura e presentano un basso costo. I fili consistono di chromel (lega Cr-Ni) e alumel (lega Al-Ni).

Le termocoppie W-WRe sono in grado di misurare temperature fino a 2500 °C, mentre le termocoppie Pt-PtRh hanno il limite superiore a 1700 °C. Ulteriori vantaggi delle termocoppie W-WRe sono i costi inferiori ed una minore contaminazione ad alta temperatura da parte di metalli di transizione quali idrogeno, silicio e carbonio. Una limitazione, tuttavia, consiste nella maggiore difficoltà di lavorazione, dovuta alla loro fragilità, e nella tendenza ad ossidarsi alle alte temperature. Anche esperimenti a bassa pressione (inferiore a 1.1 GPa) possono comportare l'ossidazione delle termocoppie W-WRe. Ciò accade probabilmente perché la ceramica isolante (Al_2O_3), utilizzata per eliminare in buona parte il problema della contaminazione, fornisce un cammino preferenziale per l'aria che viene a contatto con la termocoppia [Dunn, 1993]. È conveniente utilizzare tubi a 4 fori in modo che il contatto tra le termocoppie avvenga per incrocio dei fili, senza la necessità di saldarli. Nel caso fosse necessaria la saldatura questa deve essere effettuata in una atmosfera di gas inerte.

L'incertezza nella misura della temperatura è maggiore per le termocoppie W-WRe rispetto a quelle Pt-PtRh, sia a causa di una maggiore variabilità nei materiali che le costituiscono, sia perché è meno conosciuta la dipendenza tra i coefficienti di Seebeck e la temperatura. Ne consegue che la misura della temperatura è meno accurata.

Le termocoppie W-WRe si dividono in tre sottoclassi: Tipo G ($W_{100}-W_{74}Re_{26}$), Tipo C ($W_{95}Re_5-W_{74}Re_{26}$) e Tipo D ($W_{97}Re_3-W_{75}Re_{25}$). L'aggiunta di Re al filo di W aumenta la duttilità del metallo ma diminuisce leggermente la f.e.m della termocoppia.

Anche le termocoppie Pt-PtRh si suddividono in tre sottoclassi: Tipo S ($Pt_{100}-Pt_{90}Rh_{10}$), Tipo R ($Pt_{100}-Pt_{87}Rh_{13}$) e Tipo B ($Pt_{94}Rh_6-Pt_{70}Rh_{30}$).

A tutt'oggi non esiste una relazione ben definita che permetta la correzione della temperatura, nonostante i numerosi studi esistenti sul contributo della pressione alla forza elettromotrice (f.e.m.) generata da una termocoppia [Luth, 1993]. L'entità di tale correzione dipende, infatti, dal tipo di apparato usato, nonché dalla pressione e dalla temperatura considerate. D'altra parte, si è visto che l'effetto della pressione sulla f.e.m. è piccolo per termocoppie W-WRe rispetto a quelle Pt-PtRh [Presnall et al., 1973; Ohtani et al., 1982].

1.3 Il sistema elettrico

Il sistema elettrico consente il riscaldamento ed il controllo della temperatura del forno. Lo schema a blocchi del sistema è mostrato in figura 4. Il sistema si compone di una parte di potenza e di una parte di controllo.

La parte di potenza è costituita da un'unità di potenza a tiristori, che fornisce in uscita la tensione di rete (230V, 50Hz) parzializzata. La modalità di accensione dei tiristori, per ottenere la potenza variabile, è ad angolo di fase variabile. L'uscita viene quindi trasferita al carico tramite un trasformatore da 6kW (6V-500A, per forni in grafite).

La parte di controllo risulta invece costituita da un regolatore di temperatura e da una scheda di controllo a *feedback*.

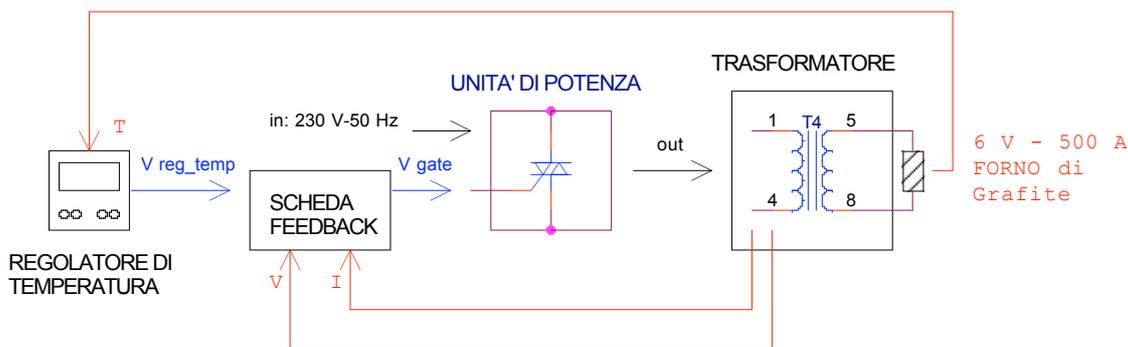


Figura 4. Schema a blocchi del sistema di riscaldamento.

Il regolatore (EUROTHERM mod. 2404) consente il riscaldamento del forno con un gradiente prefissato e il mantenimento della temperatura impostata per il tempo desiderato. Esso consente di lavorare sia in manuale (l'operatore stabilisce la percentuale di potenza erogata) che in automatico (la potenza di uscita è stabilita dal termoregolatore in base alla differenza tra la temperatura di *set point* e quella di esercizio). In questa modalità in caso di rottura della termocoppia si interrompe automaticamente l'erogazione di potenza. La frequenza di campionamento del regolatore è un parametro molto importante in quanto, durante gli stadi iniziali del riscaldamento, l'*assembly* subisce deformazioni che possono produrre variazioni delle caratteristiche elettriche del forno.

La progettazione e la realizzazione della scheda di controllo a *feedback* si sono rese necessarie per la necessità di avere un gradiente costante della potenza erogata sul carico, anche a seguito di variazioni del carico stesso. L'esigenza nasce dal fatto che, durante la fase di riscaldamento di un esperimento, come già accennato, la resistenza dell'*assembly* può diminuire.

La logica di funzionamento adottata è illustrata nello schema a blocchi di figura 5. Dalla misura della corrente (I) e della tensione (V) erogati sul carico, tramite un moltiplicatore analogico si ottiene un segnale (P) proporzionale alla potenza erogata. Quest'ultimo viene inviato ad un circuito integrato che ne calcola il vero valore efficace (rms), fornendo in uscita il valore continuo equivalente. Il *feedback* viene quindi chiuso da un amplificatore differenziale in cui all'ingresso non invertente è presente il segnale del regolatore di temperatura (V reg_temp), mentre all'ingresso invertente si trova il segnale in continua, proporzionale alla potenza erogata sul carico. Agendo opportunamente sulla rete di reazione del differenziale si ottiene che il segnale di uscita (Vgate), che andrà a pilotare l'unità di potenza, farà erogare sul carico sempre la stessa potenza indipendentemente dalle variazioni della resistenza del carico.

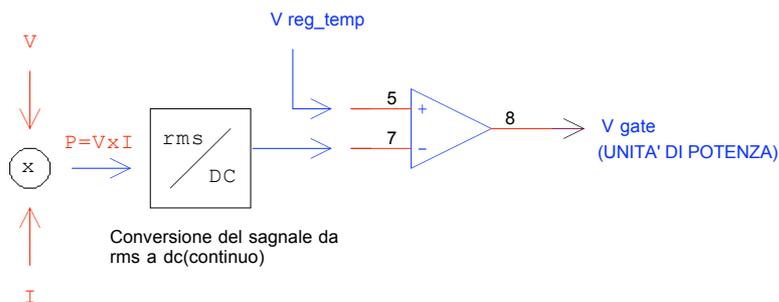


Figura 5. Schema a blocchi della logica della scheda a feedback.

1.4 L' LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*)

Durante gli esperimenti può risultare utile misurare le deformazioni assiali del campione, in quanto associate a transizioni di fase, con conseguenti variazioni del volume. A tal fine si è deciso di dotare il *piston cylinder* del laboratorio HP-HT di un trasduttore di posizione. Il tipo scelto è un LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*).

Tale trasduttore è essenzialmente un trasformatore avente il nucleo magnetico mobile. Questa caratteristica fa sì che in uscita si abbia un segnale di tensione proporzionale allo spostamento del nucleo.

Costruttivamente tale trasformatore è costituito da tre avvolgimenti: uno primario e due secondari. I due secondari sono simmetrici rispetto al primario e tra loro connessi in serie come mostrato in figura 6. Quando il nucleo si trova al centro dei due avvolgimenti secondari, data la simmetria, si avrà in uscita una tensione nulla; viceversa uno spostamento del nucleo produrrà una tensione differenziale non nulla, proporzionale alla posizione assunta dal nucleo. Il modello utilizzato nel laboratorio HP-HT di Roma risulta già dotato di elettronica, ovvero dispone al suo interno di un oscillatore (sorgente di eccitazione) e di un demodulatore, che consente di ottenere in uscita una tensione continua (Vdc) proporzionale allo spostamento misurato.

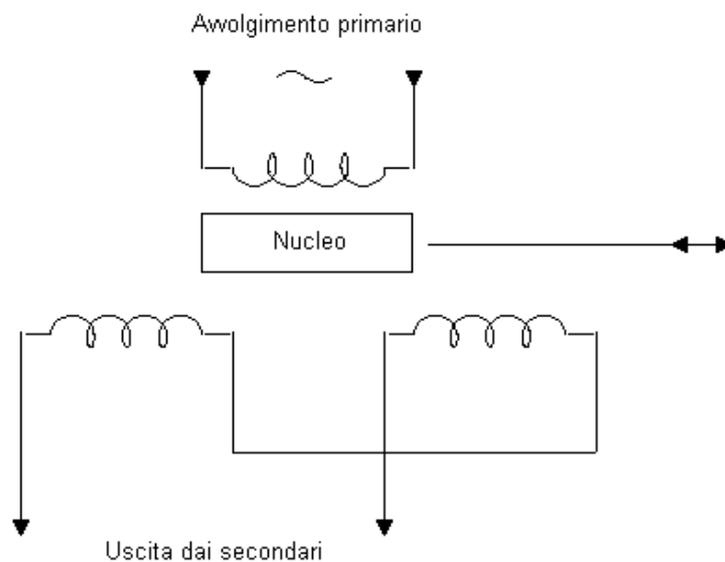


Figura 6. Schema di funzionamento dell'LVDT.

Per poter visualizzare il dato della misura su *personal computer* è necessario digitalizzare la misura tramite un convertitore analogico/digitale (A/D) ed acquisirla tramite linea seriale RS-232 come mostrato in figura 7.

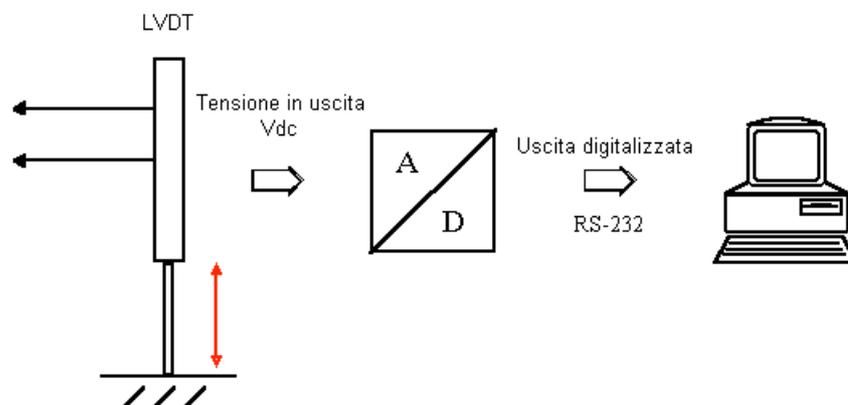


Figura 7. Sistema di conversione ed acquisizione della misura.

Per la visualizzazione dei dati acquisiti si è implementato un programma in ambiente Delphi. Nella figura 8 è mostrata l'interfaccia grafica che si presenta all'operatore quando il programma è in esecuzione.

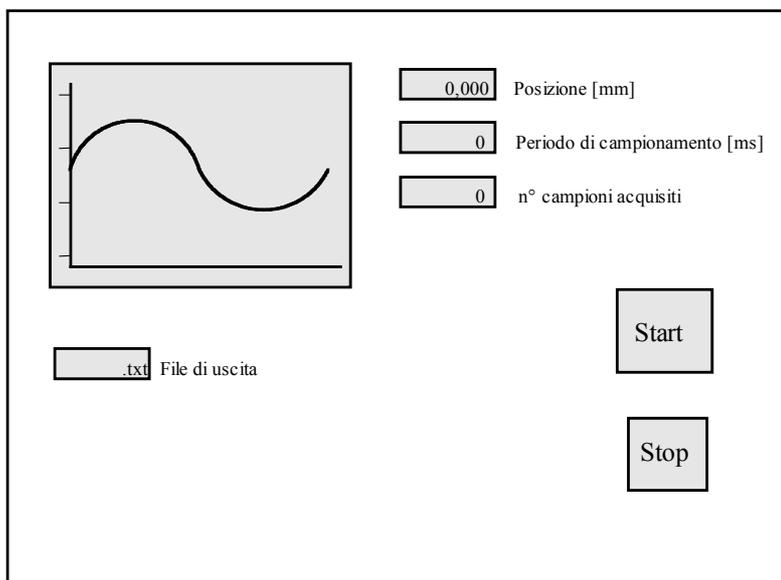


Figura 8. Visualizzazione della misura su computer.

2. Assemblaggio del campione per esperimenti al *piston cylinder*

L'accuratezza nella lavorazione delle varie parti che costituiscono il porta-campione ed il loro assemblaggio sono di fondamentale importanza per la buona riuscita di un esperimento. In generale, l'*assembly* deve avere la capacità di: 1) trasformare la pressione unidirezionale, fornita dal pistone, in pressione idrostatica e di trasmetterla al campione; 2) riscaldare il campione; 3) garantire un ambiente a fugacità di ossigeno controllata.

Al fine di garantire la trasmissione della pressione al campione tutti i materiali utilizzati durante l'assemblaggio devono offrire una scarsa resistenza.

Il riscaldamento del campione richiede che nell'*assembly* sia presente del materiale conduttore che, percorso da corrente elettrica, funga da forno. La presenza del forno (costituito nel nostro caso da grafite) richiede che almeno un altro dei componenti dell'*assembly* sia costituito da un isolante elettrico. L'*assembly* deve essere progettato conoscendo con la maggiore precisione possibile l'ubicazione della termocoppia. Deve prevedere, inoltre, la presenza di un componente che blocchi la termocoppia per evitare che questa venga estrusa quando viene applicata la pressione. L'*assembly* dovrà avere una forma cilindrica in quanto deve essere introdotto nella bomba. Sarà quindi costituito da una serie di cilindri concentrici intorno al campione (Fig. 9).

Il cilindro più esterno garantisce la trasmissione della pressione. È costruito in materiale isolante, in genere NaCl, talco, BaCO₃, KBr, CaF₂ o addirittura Pyrex (Fig. 9 e 10a). La scelta del materiale è condizionata soprattutto dalle condizioni T e P a cui andranno effettuati gli esperimenti. Nel *piston cylinder* disponibile presso il nostro laboratorio il cilindro più esterno è costruito partendo da una polvere di NaCl (granulometria massima di 500 μm). La polvere, ottenuta dopo una completa disidratazione, viene inserita in un apposito stampo per ottenere la forma e le dimensioni opportune. I cilindri ricavati (tre per ogni *assembly*) vengono tenuti in forno a 110 °C per evitare che acquistino acqua di umidità.

Il componente successivo è costituito da un forno in grafite (*graphite furnace*), coassiale alla capsula, che viene attraversato da corrente elettrica provocandone così il riscaldamento per effetto Joule (Fig. 9 e 10b). La resistenza del forno in grafite è direttamente proporzionale alla lunghezza ed inversamente proporzionale alla sezione trasversale del forno stesso. I forni in grafite vengono utilizzati in quanto presentano una bassa inerzia termica che contribuisce al loro rapido raffreddamento. Una volta interrotta la

corrente, infatti, la temperatura del campione si abbassa fino alla temperatura della parete esterna della camera di pressione (<500 °C) entro 5 secondi.

Il campione, costituito da una capsula di metallo nobile saldata (vedi oltre) al cui interno c'è la polvere (per maggiori dettagli sui tipi di campioni utilizzati si veda Misiti e Iarocci, 2008), deve essere inserito nel forno esattamente nella zona isoterma. Ciò viene effettuato inserendo il campione in un supporto cilindrico costituito da Al₂O₃ o da MgO che lo mantenga in posizione verticale (Fig. 9 e 10c).

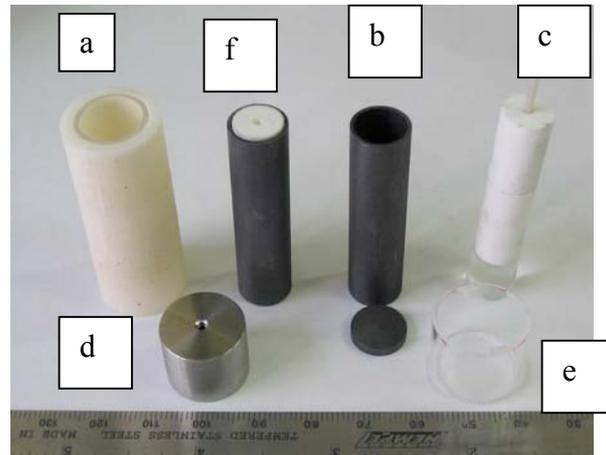
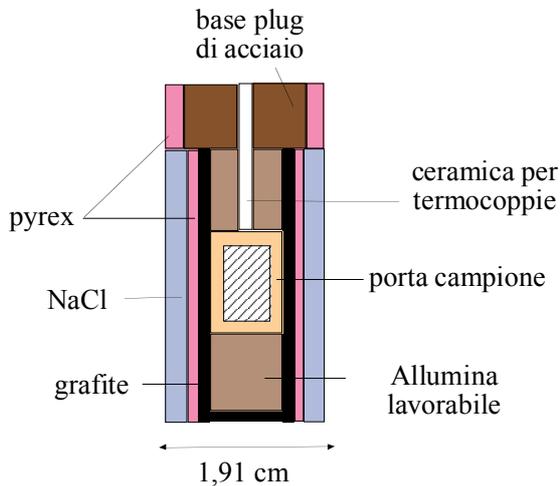


Figura 9. (sinistra) Rappresentazione schematica dell'assembly da 3/4" utilizzato per gli esperimenti al piston cylinder.

Figura 10. (destra) Diversi pezzi che costituiscono un assembly da 3/4". a) celle di sale che avvolgono un tubo di pyrex di lunghezza di 44mm; b) forno in grafite della lunghezza di 42mm; c) porta campione in MgO, nella parte inferiore, e cilindro forato di MgO in cui viene inserita la termocoppia, nella parte superiore; d) cilindro in acciaio inossidabile (*base plug*) forato, all'interno del quale passa la termocoppia; e) anello isolante in pyrex che avvolge il *base plug*; f) immagine di forno corredato da tutti i pezzi descritti precedentemente.

Gli eventuali spazi tra supporto e campione vengono riempiti con un cemento in Al₂O₃ al fine di evitare movimenti del campione durante la pressurizzazione. Subito sopra il campione viene introdotto un cilindro sempre di Al₂O₃, che ha un foro centrale di dimensione tale da permettere il passaggio della ceramica isolante che contiene la termocoppia (Fig. 9 e 10c). Il porta-campione così costruito viene avvolto da un foglio di piombo che ha la funzione di lubrificante e, quindi, viene inserito nel nucleo dell'autoclave. Sopra al porta-campione viene inserito un cilindro in acciaio inossidabile (*metal base plug*) (Fig. 9 e 10d) circondato da un anello isolante di pyrex (*base plug insulator*; Fig. 9 e 10e), che ha lo scopo principale di garantire il contatto elettrico tra il forno ed il piatto della termocoppia. Anche questo componente ha un foro centrale attraverso il quale passa la termocoppia. Durante l'esperimento la deformazione dell'acciaio blocca la termocoppia evitandone l'estrusione. L'anello isolante intorno al cilindro conduttore viene generalmente costruito in pyrex.

2.1 Le capsule sperimentali

Un fattore importante nella preparazione di un esperimento è la scelta del contenitore del materiale sperimentale: le capsule sperimentali possono essere di metallo nobile o di minerali.

Capsule in metallo. I requisiti fondamentali del metallo che costituisce la capsula sperimentale includono: a) la capacità di isolamento del campione dal mezzo di pressione esterno; b) la capacità di non reagire con il campione o con il mezzo di pressione; c) l'accessibilità economica; d) la possibilità di essere lavorato in modo facile; e) la duttilità. I materiali più comunemente utilizzati sono il platino (Pt), l'oro (Au), l'argento (Ag) e leghe a vario titolo (Au-Pd o Ag-Pd). La scelta dei diversi materiali è funzione delle condizioni di temperatura a cui si effettua l'esperimento (Tabella 1). Un'ulteriore caratteristica importante di questi materiali è la loro permeabilità all'idrogeno (Ag è il meno permeabile). Questa caratteristica permette di

utilizzarli come membrane per l'idrogeno al fine di controllare lo stato di ossidazione del campione. Lo svantaggio principale del Pt e di altri metalli nobili è la loro abilità di legarsi con Fe, Ni, S, e, in generale, con i metalli di transizione. Ciò comporta quindi la variazione della composizione del materiale di partenza e della fugacità dell'ossigeno. La presenza del ferro in concentrazione non trascurabile è un problema importante in particolare per capsule in platino. Infatti, si ha perdita di questo elemento attraverso le pareti della capsula, durante l'esperimento, secondo la reazione:



Questa reazione riduce il contenuto in ferro del campione ed aumenta l'ossigeno disponibile, il quale può a sua volta ossidare parte del ferro rimanente, generare un fluido o modificare la composizione dell'eventuale fluido presente. La differenza di potenziale chimico tra la capsula ed il ferro del campione è la causa della reazione. Un modo per minimizzare la perdita in Fe del campione è quello di pre-saturare le capsule con questo elemento [Johannes and Bode, 1978; Grove, 1981]. Lo svantaggio di questo approccio consiste nel fatto che è difficile determinare esattamente la composizione di una lega Pt-Fe che abbia lo stesso potenziale chimico del campione, il quale varia in funzione della temperatura, della pressione e della composizione. Inoltre le leghe Pt-Fe sono fragili e più difficili da lavorare. Altri materiali che possono essere utilizzati per controllare la fugacità dell'ossigeno sono il ferro, il renio e la grafite. Le capsule in ferro si utilizzano dove siano necessarie condizioni riducenti e/o di saturazione in Fe metallico. Quelle in renio si utilizzano per esperimenti a temperatura molto elevata e mostrano una reattività molto debole con i fusi silicatici [Presnall and Gasparik, 1990]. Le condizioni di f_{O_2} di Re-ReO₂ sono di poco superiori a quelle del buffer IW (Fe-FeO), ma l'entità della reazione tra Re e Fe non è ben conosciuta.

Le capsule di grafite, da sole o all'interno di una capsula di Pt, possono essere utilizzate in un intervallo di pressione tra 1.0 e 7.0 GPa. Per pressioni inferiori, lo stato di ossidazione all'interno della capsula di grafite è molto basso, per cui a queste pressioni tali capsule dovrebbero essere utilizzate per studi di sistemi ridotti, possibilmente all'equilibrio con metalli. A pressioni superiori a 7.0-8.0 GPa la grafite si trasforma in diamante, rendendone assai complicata la successiva lavorazione del prodotto sperimentale. Si incontrano infatti difficoltà nel sezionare la capsula, nella preparazione per la microanalisi e nel rimuovere il campione stesso dalla capsula. Nell'intervallo compreso tra 1.0 e 7.0 GPa, il vantaggio maggiore delle capsule in grafite è la riduzione del problema della diffusione del Fe nel platino, in quanto il campione non è più a diretto contatto con la capsula di metallo. È stato dimostrato, tuttavia, che una piccola quantità di ferro sfugge ugualmente dal campione in seguito alla reazione di tale elemento con il carbonio della capsula in grafite [Holloway et al., 1992]. La reazione riduce il Fe⁺³ a Fe⁺² e libera contemporaneamente CO e CO₂, generando un fluido o modificando la composizione di un fluido preesistente. Inoltre, la diffusione di H₂ nella capsula può generare CH₄, creando ulteriori complicazioni nell'interpretazione dei risultati sperimentali.

Capsule di minerali. In esperimenti in cui il sistema è in equilibrio con un determinato minerale, questo stesso minerale può essere utilizzato come contenitore del materiale sperimentale. L'utilizzo di questo tipo di capsule presenta numerosi vantaggi tra cui il controllo automatico della f_{O_2} e quello dei potenziali chimici dei componenti presenti nella capsula. Il campione è isolato dall'eventuale capsula esterna in metallo minimizzando la perdita in ferro. La formazione di possibili fratture nel cristallo durante l'esperimento comporta il problema che tali fratture possono fornire un cammino preferenziale di reazione tra il campione ed il materiale esterno.

Tabella 1. Diversi tipi di capsule e loro punti di fusione.

| | T (°C) fusione |
|-----------------------------------|-------------------|
| Pt | 1770 |
| Pd | 1520 |
| Pd ₇₅ Ag ₂₅ | 1400 |
| Pd ₅₀ Ag ₅₀ | 1250 |
| Pd ₂₅ Ag ₇₅ | 1150 |

3. Calibrazione del *piston cylinder*

La pressione nominale di un *piston cylinder* è data da:

$$P_{\text{nom}} = P_{\text{ram}} (R_{\text{ram}})^2 / (R_{\text{pist}})^2$$

Dove P_{nom} è la pressione nominale sul campione, P_{ram} è la pressione della pompa idraulica, R_{ram} e R_{pist} sono rispettivamente i raggi del pistone principale e del pistone piccolo [Boyd and England, 1960]. La differenza tra la pressione "nominale" (quella letta sul manometro) e la pressione reale che agisce sul campione, definita "correzione per frizione", è dovuta: 1) alla frizione tra pistone e porta-campione; 2) alla geometria del porta-campione; 3) al metodo utilizzato per portare il campione alle condizioni sperimentali di alta pressione ed alta temperatura [Edmond and Paterson, 1971].

Una volta effettuata la calibrazione della pressione del *piston cylinder* con un determinato tipo di porta-campione, ovviamente gli esperimenti devono essere effettuati utilizzando sempre lo stesso tipo di porta-campione e la stessa tecnica di riscaldamento e pressurizzazione.

La taratura delle pressioni in un *piston cylinder* si effettua attraverso l'individuazione di punti di transizione relativi a reazioni ben note. Una reazione ideale per la calibrazione della pressione deve essere insensibile alla temperatura. In questo modo le incertezze sulla temperatura non contribuiscono in maniera significativa sulle incertezze nella determinazione della pressione. In genere si utilizzano curve con pendenze comprese in un intervallo 30-80 °C/kbar. Reazioni che danno curve di questo tipo sono ad esempio: Cianite-Sillimanite [Richardson et al., 1968], Albite-Jadeite+Quarzo [Johannes et al., 1971], Quarzo-Coesite [Boyd et al., 1967] e Fayalite+Quarzo-Ferrosillite [Bohlen et al., 1980]. La transizione Bismuto I-II [Heydemann, 1967] e la fusione di alcuni sistemi quali ad esempio Au o Ag [Cohen et al., 1966; Mirwald and Kennedy, 1976], minerali silicatici puri [diopside, Williams and Kennedy, 1969], NaCl [Akella et al., 1969; Bohlen, 1984], sono altri metodi comunemente utilizzati nella taratura del *piston cylinder*.

Nonostante l'abbondanza di dati sperimentali ottenuti utilizzando il *piston cylinder*, non ci sono dati accurati riguardanti la precisione e l'accuratezza della pressione ottenuta con questa strumentazione. La pressione "corretta" a cui una capsula sperimentale è sottoposta generalmente è diversa da quella "nominale". La differenza tra pressione "corretta" e pressione "nominale" è causata dalla frizione tra il forno e le pareti del pistone che spinge. È necessario, quindi, sapere la differenza tra le due pressioni ad una certa temperatura. La differenza tra la pressione "nominale" e la pressione "corretta" è chiamata correzione per la "frizione".

3.1 La curva di calibrazione $\frac{3}{4}$ "

Il *piston cylinder* in dotazione presso il laboratorio HP-HT di Geofisica e Vulcanologia Sperimentali dell'INGV di Roma è di tipo *end-loaded* e la bomba da $\frac{3}{4}$ " può raggiungere P massime nominali di 6.5GPa. La calibrazione è stata effettuata in un intervallo di P che è compreso tra 0.5 e 1.5GPa.

La calibrazione della bomba da $\frac{3}{4}$ " è stata effettuata utilizzando come riferimento la curva di fusione del sale riportata da Bohlen [1984] attraverso il metodo della *falling sphere*. Il materiale necessario per la calibrazione è il seguente: a) NaCl puro (99%) b) capsule di metallo nobile (possibilmente Pt). Il materiale di partenza è stato inserito in capsule di platino di dimensioni 3mm (diametro esterno) e 13mm di lunghezza e saldate alle due estremità. La capsula è stata riempita per 2/3 di NaCl ad elevata purezza (99.5 %), al centro è stata posizionata una sfera dello stesso materiale della capsula e quindi ricoperta con uno strato di NaCl.

Il campione così preparato si inserisce all'interno dell'*assembly* e si esegue l'esperimento utilizzando i valori di T e P indicati da Bohlen [1984]. Dopo aver effettuato l'esperimento a quelle condizioni di P e T , si verifica se effettivamente ci sia stata la fusione del sale. Si apre la capsula utilizzando della carta smeriglio (P320 o P280) abradendo progressivamente la capsula e la si osserva al microscopio di tanto in tanto. Se il NaCl si è fuso la sfera dovrebbe trovarsi alla base o almeno molto in basso. Se il NaCl non si è fuso la sfera si dovrebbe essere mossa veramente poco.

In figura 11 è riportata la curva di calibrazione della bomba da $\frac{3}{4}$ " del *piston cylinder* del Laboratorio HP-HT di Geofisica e Vulcanologia Sperimentale di Roma.

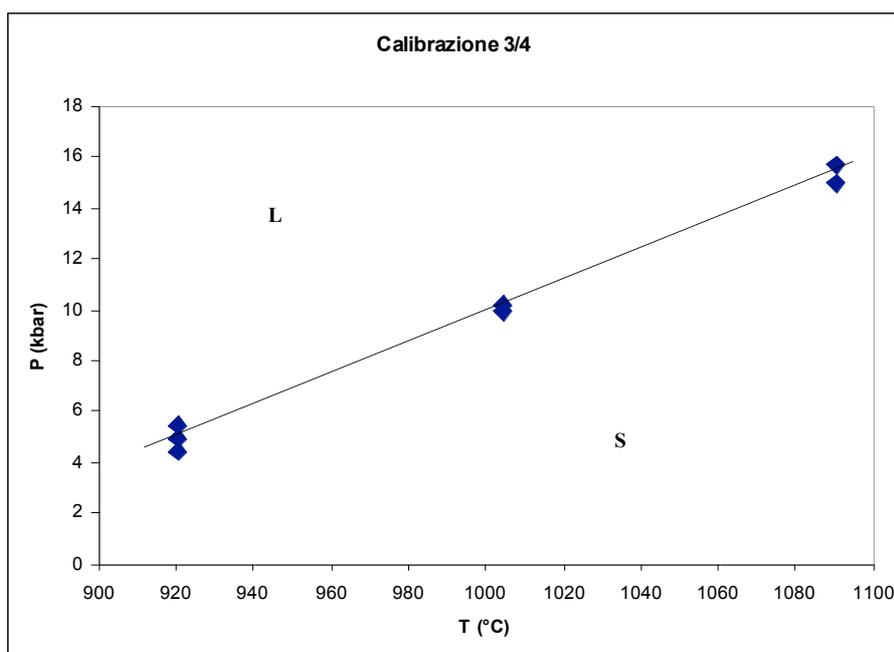


Figura 11. Curva di calibrazione della bomba da $\frac{3}{4}$ ".

La calibrazione della bomba da 1" è stata effettuata seguendo la stessa procedura utilizzata per il $\frac{3}{4}$ " (utilizzando la curva di fusione di NaCl riportata in Bohlen, 1984). La P massima che si può raggiungere con la bomba da 1" è di 3.5GPa.

Bibliografia

- Akella, I., Vaidya, S.N., Kennedy, G.C., (1969). *Melting of sodium chloride at pressures to 65 kbar*. Phys. Rev. 185, 1135-1140.
- Bohlen, S.R., (1984) *Equilibria for precise pressure calibration and a frictionless furnace assembly for the piston cylinder apparatus*. N. Jb. Mineral. Mh, 404-412.
- Bohlen, S.R., Essene, E.J., Boettcher, A.L., (1980). *Reinvestigation and application of olivine-quartz-orthopyroxene barometry*. Earth Planet. Sci. Lett. 47, 1-10.
- Boyd F.R., and England J.L., (1960). *Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressure up to 50kilobars and temperatures up to 1750°*. J. Geoph. Res., 65, 741-748.
- Boyd, F.R., Bell, P.M., England, J.L., Gilbert, M.C. (1967). *Pressure measurement in the single-stage apparatus*. Carnegie Inst. Washington Year Book 65, 410-414.
- Bridgman, P.W., (1949). *The measurement of hydrostatic pressure to 30000 kg/cm²*. Proc. Am. Acad. Arts Sci. 74, 1-10.
- Cohen, L.N., Klement, W.Jr, Kennedy, G.C., (1966). *Investigation of phase transformations at elevated temperatures and pressures by differential thermal analysis in piston cylinder apparatus*. J. Phys. Chem. Solids 27, 179-186.
- Dunn, T., (1993). *The piston-cylinder apparatus*. Short course Handbook on Experiments at High Pressure and Applications to the Earth's Mantle. Mineral. Assoc. Canada, 39-94.
- Edmond, J.M., and Paterson, M.S., (1971). *Strength of solid pressure media and implications for high pressure apparatus*. Contrib. Mineral. Petrol. 30, 141-160.
- Grove, T.L., (1981). *Use of FePt alloys to eliminate the iron loss problem in 1 atmosphere gas mixing melting experiments: theoretical and practical considerations*. Contrib. Mineral. Petrol. 78, 298-304.
- Heydemann, P.L.M., (1967). *The Bi I-II transition pressure measured with a dead-weight piston gauge*. J. Appl. Phys. 38, 2640-2644.
- Holloway, J.R., Pan, V., Gudmundsson, G., (1992). *Melting experiments in the presence of graphite: oxygen fugacity, ferric/ferrous ratio and dissolved CO₂*. Eur. J. Mineral. 4, 105-114.
- Johannes, W., and Bode, B., (1978). *Loss of iron to the Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it*. Contrib. Mineral. Petrol. 67, 221-225.

- Johannes, W., Bell, P.M., Boettcher, A.L., Chipman, D.W., Hays, J.F., Newton, R.C., Seifert, F., (1971). *An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite breakdown reaction*. Contrib. Mineral. Petrol. 32, 24-28.
- Luth, R.W., (1993). *Diamonds, eclogites, and the oxidation state of the Earth's mantle*. Science 261, 66-68.
- Mirwald, P.W., and Kennedy, G.C., (1976). *Melting temperature of lead and sodium at high pressures*. J. Phys. Chem. Solids 37, 795-797.
- Misiti, V., and Iarocci, A. (2008). *Strumentazioni in uso nel campo della petrologia sperimentale*. Quad. Geofis. 59.
- Ohtani, E., Kumazawa, M., Kato, T., Irifune, T., (1982). *Melting of various silicates at elevated pressures*. Adv. Earth Planet. Sci., 12, 259-270.
- Parsons, C.A., (1888). *Experiments on carbon at high temperatures and under greater pressures, and in contact with other substances*. Proc. Royal Soc. 44, 320-323.
- Presnall, D.C., and Gasparik, T., (1990). *Melting of enstatite ($MgSiO_3$) from 10 to 16.5 GPa and the forsterite (Mg_2SiO_4)-majorite ($MgSiO_3$) eutectic at 16.5 GPa. Implications for the origin of the mantle*. J. Geophys. Res. 95, 15771-15777.
- Presnall, D.C., Brenner, N.L., O'Donnel, T.H., (1973). *Drift of Pt/Pt₁₀Rh and W₃Re/W₂₅Re thermocouples in single stage piston-cylinder apparatus*. Am. Mineral. 58, 771-777.
- Richardson, S.W., Bell, P.M., Gilbert, M.C., (1968). *Hydrothermal study of the kyanite-sillimanite transition*. Amer. J. Sci. 266, 513-541.
- Williams, D.W. and Kennedy, G.C., (1969). *Melting curve of diopside to 50 kilobars*. J. Geophys. Res. 74, 4359-4366.