

# 滑块式六含八超高压实验装置及其压力温度标定\*

吕世杰 罗建太 苏磊 胡云 袁朝圣 洪时明†

(西南交通大学高温高压物理研究所, 成都 610031)

(2008 年 12 月 22 日收到 2009 年 1 月 17 日收到修改稿)

报道了一种新型六含八超高压实验装置. 三柱式的机体框架与滑块式上三下三模具同为三次对称结构, 在力学上较为合理. 该装置加压时具有自动校准位置能力, 同步性和重复性好. 模具推动八块硬质合金压砧在叶腊石八面体中产生高压. 分别采用 Bi 丝和 ZnTe 晶体的压致相变点 2.55, 7.7, 9.6, 12 GPa, 对截角边长 8 mm 压砧和 12.5 mm 边长叶腊石块组合的实验体系进行了室温下的压力标定, 结果表明压力可达 12 GPa 以上. 在 10 GPa 压力下, 用 WRe<sub>3</sub>-WRe<sub>25</sub> 热电偶将温度标定到 1560 °C, 并结合铁碳二元相图和钢堵头处石墨转变为金刚石的温度点, 验证并延伸了标定结果, 同时给出样品腔内的轴向温度梯度约为 21 °C/mm.

关键词: 压力标定, 温度标定, 六含八多压砧模具, 高压装置

PACC: 0735, 0630N

## 1. 引 言

静态超高压技术的发展促进了人们在地球物理学、矿物学、超硬材料合成等领域的研究. 为了深入研究物质体系在高温高压下的物性、相变、状态方程, 以及新材料合成等问题, 需要一种设备能同时具备产生超高压和高温, 样品腔体尽可能大, 腔内压力尽可能各向同性且均匀等特性. 原理上, 活塞数量越多, 从不同方向挤压传压介质, 处于中心的样品腔体压力就可能越均匀<sup>[1]</sup>. 20 世纪 60 年代出现了六个活塞独立运行的六面顶压机, 然而为使多个活塞同步协调工作就需要复杂的机械装置, 这就制约了压机活塞数量的进一步增加. 为了提高活塞的数量以及压力产生效率, 1970 年, 日本 Kawai 等<sup>[1]</sup>设计了一种二级加压六含八超高压装置. 一级压砧是将一个强化钢球体分割成六块, 每块的顶端被切割成正方形, 六块组合在中心成立方体空间. 二级压砧则由八个碳化钨立方块构成, 每个碳化钨块体的内角被切割成正三角形的截面, 八个截面形成一个正八面体空间, 装有样品的八面体叶腊石传压介质封套就放在里面. 把组装好的球体用橡胶壳包覆起来放入油箱中, 通过活塞升高油压, 使各级压砧向中心聚集, 压力就在传压介质中产生, 中心压力标定到了

30 GPa. 该压机不仅提高了压力效率, 也使样品腔体受到八个方向的挤压, 与六面顶压机相比样品所处环境的静水压性有所改善. 这种装置被称为 Kawai 型六含八大腔体压机. 随后, 为了操作的简便以及实验的安全性和重复性等, Kawai 型压机又经历了不断改进, 演化出具有不同特点的多种类型. 如 1972 年, Kawai 等<sup>[2]</sup>把分割球的上下两个各包含三个顶砧的半球分别装入强化钢圆柱体, 中心立方体空间的上下对角线方向与单轴荷载方向平行, 使操作简化了许多. 1985 年, 美国纽约州立大学石溪分校的高压实验室安装了一台 Kawai 型压机, 一级顶砧分别紧贴在上下半球型凹槽导块上, 样品体积在 1—5 mm<sup>3</sup>, 能产生 30 GPa 左右的压力和 3000 K 的高温<sup>[3]</sup>. 1987 年, Ohtani 等<sup>[4]</sup>对压机进行了部分改进, 用切割成六块的强化钢长圆柱体代替分割球体, 使得一级顶砧系统由球体演化为圆柱体. 1990 年, Walker 等<sup>[5, 6]</sup>作了进一步改进, 高压模具不再固定于上下导块上, 六个一级楔形顶砧放在相对松弛的支撑限位环内, 高压下可以自行调节校准, 传压介质封套采用 MgO(5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 加粘结剂浇铸成带密封边的八面体. 大量实验结果证明这种装置具有很好的压力效率和重复性. 该模具被称为 Walker 式高压模具, 目前得到比较多的使用. 1998 年, Vaughan 等<sup>[7]</sup>

\* 国家自然科学基金(批准号: 10774123)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20040613019)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: smhong@home.swjtu.edu.cn

报道了一款新的高压模具 T-Cup 式。模具比较小, 操作轻巧方便, 上下导块直径只有 110 mm, 一级砧面边长 10 mm。2004 年, 在德国又出现了一个放大版的 6—8 Kawai 型高压设备, 采用分割圆柱体多顶砧系统。压机最高油压可达 5000 t, 六个砧面边长 100 mm, 形成立方体空间, 八个 54 mm 边长的碳化钨立方块做内部的二级压砧。实验表明通过提高二级压砧边长与切角边长的比例可以提高压力效率, 且与传统压机相比样品在相同的温度压力条件下具有数倍至十几倍大的体积, 样品所处区域的温压分布更均匀<sup>[8]</sup>。

虽然六含八方式有效地提高了大压机的压力范围。但实验表明, 用碳化钨做压砧可获得的最大压力不超过 30 GPa<sup>[9]</sup>, 然而通过提高压砧材料的强度可以进一步提高压力的幅度, 1989 年, Ohtani 等<sup>[9]</sup>用金刚石烧结体做二级顶砧, 通过原位 X 射线衍射技术将压力标定到 41 GPa。Ito<sup>[10]</sup>用同样方法把压力最高标定到 63 GPa。

尽管金刚石对顶砧压腔技术(DAC)目前能达几百吉帕的压力, 采用激光加热温度可达 6000—7000 K 的高温, 但是样品体积却小到只有几个到几十个微米的量级, 压力和温度梯度也比较大。而六含八大腔体压机目前能产生数十吉帕压力, 温度可达 3000 K, 样品体积有几个立方毫米至上百个立方毫米, 是金刚石压砧试样的几千至百万倍, 并且样品压力温度梯度要小得多<sup>[11]</sup>。从这种意义上来看, 六含八大腔体压机在高压研究领域仍然是不可缺少的重要技术, 具有和金刚石对顶砧优势互补的关系。

近年来, 一些重要的新材料就是在该类压机上合成的。如 2003 年, Irifune 等<sup>[12]</sup>在六含八大腔体压机上用高纯多晶石墨在 12—25 GPa, 2300—2500 °C 条件下直接转变合成出了多晶金刚石烧结体。此外, 在 10—15 GPa 高压下对多种矿物材料的声速测量也已实现<sup>[13, 14]</sup>。这些都表明开展六含八大腔体压机研究是非常必要和重要的。最近, 我国研究者报道了利用国产铰链式六面顶压机进行六含八加压方式的实验, 可在 3—4 mm<sup>3</sup> 体积的样品上产生约 10 GPa 的高压<sup>[15]</sup>。

本文介绍了我们研制成功的一种新型滑块式六含八超高压实验装置。这种装置具有力学结构对称性合理, 压砧运行同步性和重复性好, 操作方便等特点。用截角边长 8 mm 的硬质合金二级压砧进行了室温下的压力标定和高压下的温度标定, 并通过铁

碳体系共融点和石墨转变成金刚石的相变点验证了温度标定结果, 同时也讨论分析了样品轴向温度梯度。

## 2. 实验装置

本实验室的滑块式六含八大腔体静态超高压设备, 是由三柱式液压机、滑块式六含八超高压模具、加热系统、液压及电磁控制系统、操作台等构成的。

液压机为单缸上顶式液压机, 主体结构为三柱式对称框架结构, 机体主要包括: 上梁、下梁、滑块(动梁)、立柱、拉杆、液压缸等。其中上梁、立柱、下梁三部分通过三根拉杆预紧后, 组成一个封闭整体框架, 三根立柱以油缸轴线为中心成 120° 对称分布, 柱间净间距 819 mm。液压缸活塞内径 560 mm, 产生的最高压力 15 MN, 对应油压为 61 MPa。

高压模具为上三下三滑块驱动式六含八多压砧系统, 其结构原理图如图 1 所示。其中, 作为一级压砧用的上三下三滑块驱动式六面体模具在原理上与 Wakatsuki 等<sup>[16]</sup>发明的装置基本相同。模具由完全相同的上下两部分组成, 上模和下模均由三次对称的 V 形滑槽和滑块组成, 上下模分别固定在压机的上梁和动梁中心, 相互旋转 60°, 六个一级压砧分别安装在上下模具的滑块上, 组成一个正六面体空间。各自的滑槽和滑块间靠聚四氟乙烯垫绝缘。这样的三次对称模具与三柱式机体相配合, 可以使每个压砧在高压下处于完全一致的受力状态, 在力学上较为合理。一级压砧装在带 V 形底面的滑块上, 高压下可以在 V 形导槽面上靠切向分力自行调整压砧到平衡位置, 以保持六个压砧受力均匀。各个滑块底部

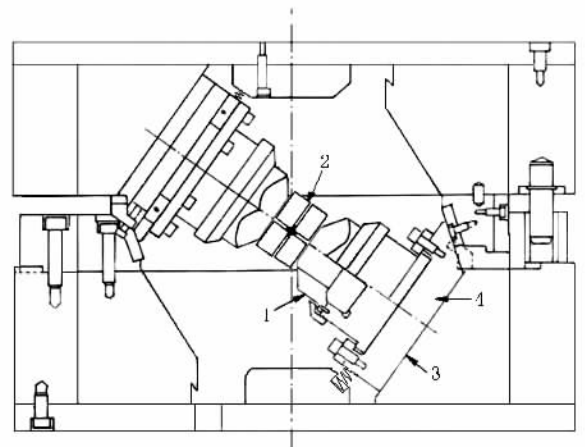


图1 超高压装置原理图 1为一级顶砧, 2为二级顶砧, 3为V形滑槽表面, 4为滑块



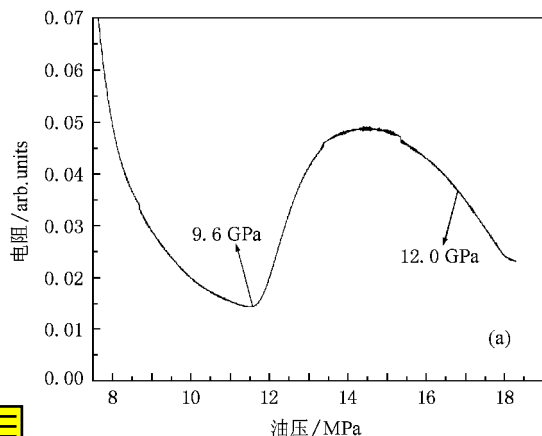
号外,以接下来 2 min 显示的基本稳定的电动势平均值为判断温度的依据.当电功率升到温度信号出现异常时,停止加热.降压后取出样品,用扫描电子显微镜(JSM-6490LV, JEOL)对石墨管端面与钢堵头接触的部分进行仔细观测,以判断金刚石的生成情况.并结合常压和高压下 Fe—C 二元相图分析石墨管端面所经历的温度,与热电偶记录的中心温度比较,并分析了腔内温度梯度.

压力和温度标定实验中均使用了福禄克数据采集器(Hydra-2635A),在线记录与电阻和温度相关的电压信号.

## 4. 实验结果与讨论

### 4.1. 压力标定

室温下高压腔内实际压力与油压的对应关系是



根据加压过程中 Bi 丝和 ZnTe 在已知相变点发生的电阻变化来标定的, Bi 的两个相变压力分别为 2.55 (I—II), 7.7 GPa(III—V)<sup>[18]</sup>, ZnTe 的相变压力分别为 9.6 (LPP—HPP I), 12.0 GPa(HPP I—HPP II)<sup>[19]</sup>. 图 3(a) 为 ZnTe 电阻测试结果, 其中 9.6 GPa 的相变对应于电阻从下降转变为上升的转折点, 而 12.0 GPa 的相变则以电阻从上升转变为下降后下降过程的中点为准<sup>[19]</sup>. 根据这四个压力点加上常压点所对应的五个油压值可以拟合出腔内实际压力与油压的对应关系, 其结果如图 3(b) 所示. 可以看出, 在油压 20 MPa(净压力 500 t) 时样品腔内压力约为 13 GPa. 该高压装置的压力效率与 Liebermann 等<sup>[3]</sup>发表的 Kawai 式压机 USSA-2000 上用相近尺寸压砧的标定结果基本相同, 虽然之后压力效率随着压力增加而逐渐下降, 但在测试最高点压力仍保持一定的上升趋势. 这种在较低油压下产生较高腔内压力的特性



利于高压的稳定控制.

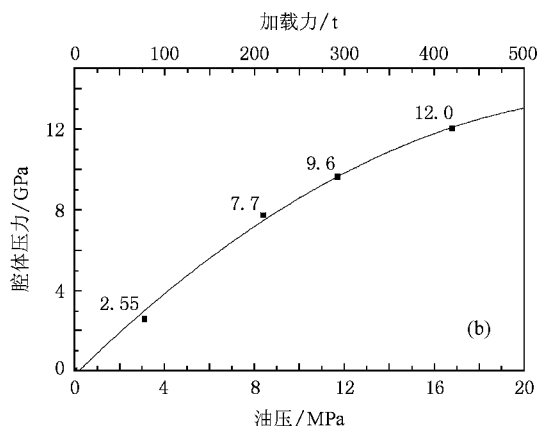


图 3 室温下 ZnTe 两端的电阻和腔体压力随油压的变化曲线 (a) 电阻随油压的变化 (b) 腔体压力随油压的变化

### 4.2. 温度标定

10 GPa 高压下的腔内中心温度与加热功率的对应关系如图 4(a), 标定结果如图 4(b) 所示. 从图中可以看出当加热功率为 1.1 kW 时中心温度达到 1560 °C(图 4(a) 内插图中的 A 点); 此后, 加热功率保持不变, 但温度出现比较复杂的变化, 这些变化是碳管端面与钢堵头接触部分发生的变化引起的, 在下段做具体分析. 中心温度一直记录到 1800 °C 以上, 前面所标定的功率与温度的对应关系也可外推到 1800 °C 以上作为实验参考.

加热碳管端面与钢堵头接触部分是 Fe—C 二元体系, 其高温高压下的行为比较复杂. 根据 Fe—C 二

元相图, 可得知铁碳共熔点和 Fe<sub>3</sub>C 分解点在常压下分别是 1148 和 1227 °C, 在 5.7 GPa 下分别是 1340.5 和 1414.5 °C<sup>[20]</sup>. 根据过渡金属与碳二元体系高压相图的现有资料, 可以推定 10 GPa 以内铁碳共熔点和 Fe<sub>3</sub>C 分解点随压力提高而上升的趋势应很好地符合线性关系, 从而推算出 10 GPa 下铁碳共熔点和 Fe<sub>3</sub>C 分解(金刚石开始生成)点的温度分别为 1485.7 和 1555.9 °C. 从实测的加热功率与样品中心温度关系曲线可以看出, 当功率保持在 1.1 kW 时, 中心温度到达 1560 °C 后并未保持稳定, 而是以不同的斜率继续上升, 有理由认为这是因为石墨管端面 Fe—C 二元体系开始熔融逐步形成 Fe<sub>3</sub>C 并使此处电阻逐渐增大的缘故, 即此时对应的石墨炉端面温

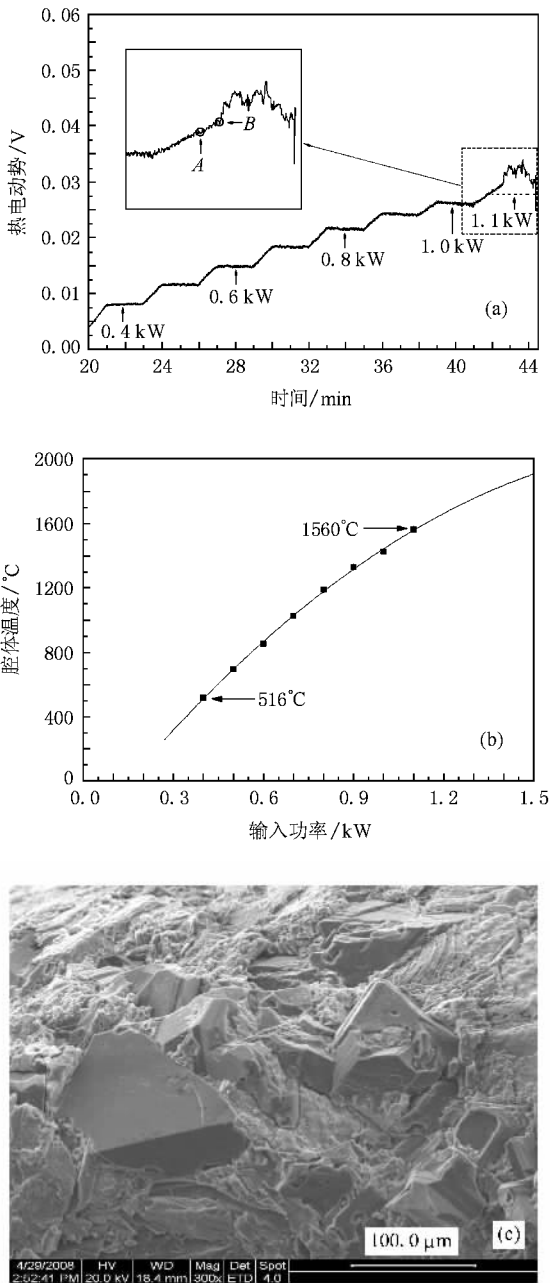


图 4 (a) 10 GPa 下 WRe<sub>3</sub>-WRe<sub>25</sub> 热电偶两端的热电势随输入功率变化的记录曲线, (b) 腔体温度与输入电功率的对应关系, (c) 石墨炉与钢堵头接触面处生成的金刚石的二次电子显微图像

度应为 10 GPa 下铁碳共熔点 1485.7 °C, 比中心温度低 74.3 °C. 当中心温度上升到 1629 °C 时(图 4(a) 内插图中的 B 点), 温度出现明显拐点, 温度大幅度波动上升, 有理由认为此时石墨炉端面温度即为 10 GPa 下 Fe<sub>3</sub>C 分解和金刚石生成温度 1555.9 °C, 比中心温度低 73.1 °C, 与上述共熔点时的温度差对应得非常好. 体系在该温度以上保持了约 2 min 后停

止加热. 对回收到的石墨炉端面作 SEM 观察, 发现有许多具有典型金刚石形貌的晶体生成, 粒度大多在 100 μm 以内(见图 4(c)), 说明碳管端面温度的确达到了 Fe<sub>3</sub>C 分解点, 并且在此后约 2 min 的时间内发生了金刚石晶体生长过程. 从而验证了上述的温度标定结果是可靠的. 先后对比石墨炉中心与端面的温度差 74.3 °C 和 73.1 °C, 结合中心到端面的距离 3.5 mm, 得到腔体的轴向温度梯度大约为 21 °C/mm.

此外, 在全部实验样品的传压介质 hBN 中均未发现转变成 cBN 的迹象.

## 5. 结 论

基于三柱式压机与滑块式上三下三模具的六含八超高压实验装置具有很好的增压同步性和重复性. 压力和温度标定实验表明: 该装置具有能够对 10 mm<sup>3</sup> 体积的样品稳定产生 12.0 GPa 压力和 1800 °C 以上温度的能力, 但要做温度高于 1560 °C 的实验, 所用的堵头材料必须改为高压下与碳的共熔点更高的材料.

与国外类似的六含八超高压装置压力温度标定结果对比, 以及我们在标定后对压砧的观察和受力情况分析, 有理由相信该装置对同样体积样品产生的压力和温度还可以适当提高. 另外, 采用切割面边长 6 mm 的二级顶砧进行压力和温度的标定也将在下一步进行. 随着二级压砧切割面边长减小, 压力效率还可以进一步提高. 预计本高压装置有获得 20 GPa 以上压力的能力. 这将为开展新材料合成及高压物性研究提供更宽广的温压条件.

致谢: 本装置从设计制造安装调试到实验成功经历了约六年时间, 得到各方面的大力帮助和支持. 中国科学院物理研究所沈中毅研究员、车荣征研究员、何毅研究员、张宝惠高级工程师、太原工业大学袁瑞霖教授等在设备的制造和使用方面给予了许多重要的指导和援助; 中国科学院贵阳地球化学研究所郭捷研究员等在同步性实验方面给予了密切的合作; 美国夏威夷大学地球与行星科学研究所明立中教授和 John Balogh 先生等提供了许多重要信息并帮助我们在 Walker 式压机上取得了实践经验; 本校刘福生教授、薛学东工程师、刘秀茹博士、黄代绘博士、张明建老师、陈丽英、吴学华、贾茹、邵春光、林胜雄等同学为设备的安装调试付出了大量的劳动; 经福谦院士对本工作给予了长期的支持和鼓励; 本装置的经费得到了西南交通大学和中国工程物理研究院的联合资助, 作者在此深表感谢.

- [ 1 ] Kawai N , Endo S 1970 *Rev. Sci. Instrum.* **41** 1178
- [ 2 ] Kawai N , Togaya M , Onodera A 1973 *Proc. Japan. Acad.* **49** 623
- [ 3 ] Liebermann R , Wang Y B 1992 *High Pressure Research : Application to Earth and Planetary Science* ( Washington DC :AGU ) p19
- [ 4 ] Ohtani E , Irifune T , Hibberson W O , Ringwood A E 1987 *High Temperature-High Pressure* **19** 523
- [ 5 ] Walker D , Carpenter M A , Hrrch C M 1990 *Amer. Miner.* **75** 1020
- [ 6 ] Walker D 1991 *Amer. Miner.* **76** 1092
- [ 7 ] Vaughan M T , Weidner D J , Wang Y B 1998 *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7** 1520
- [ 8 ] Frost D J , Poe B T , Tronnes R G , Liebske C , Duba A , Rubie D C 2004 *Phys. Earth. Planet. Int.* **143** 507
- [ 9 ] Ohtani E , Kagawa N , shimomura O , Togaya M , Suito K , Onodera A , Sawamoto H , Ito E , Kikegawa T 1989 *Rev. Sci. Instrum.* **60** 922
- [ 10 ] Ito E 2006 *J. Miner. Petrol. Sci.* **101** 118
- [ 11 ] Wang Y B 2006 *Earth Science Frontiers* **13** 1 ( in Chinese ) [ 王雁宾 2006 地学前沿 **13** 1 ]
- [ 12 ] Irifune T , Kurio A , Sakamoto S , Inoue T , Sumiya H 2003 *Nature* **421** 599
- [ 13 ] Li B S , Chen G G , Gwanmesia G D , Liebermann R C 1998 *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature* ( Washington DC :AGU ) p41
- [ 14 ] Knoche R , Webb S L , Rubie D C 1998 *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature* ( Washington DC :AGU ) p119
- [ 15 ] Wang F L , He D W , Fang L M , Chen X F , Li Y J , Zhang W , Zhang J , Kou Z L , Peng F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5429 ( in Chinese ) [ 王福龙、贺端威、房雷鸣、陈晓芳、李拥军、张伟、张剑、寇自力、彭放 2008 物理学报 **57** 5429 ]
- [ 16 ] Wakatsuki M , Ichinose K , Aoki T 1971 *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** 357
- [ 17 ] Xu H G , Xie H S , Zhang Y M 1990 *Geology-Geochemistry* **1** 62 ( in Chinese ) [ 徐惠刚、谢鸿森、张月明 1990 地质地球化学 **1** 62 ]
- [ 18 ] Lloya E C 1971 *NBS Special Publication* **326** 313
- [ 19 ] Kusaba K , Galois L , Wang Y B , Vaughan M T , Weidner D J 1993 *Pageoph.* **141** 643
- [ 20 ] Strong H M , Chrenko R M 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 1838

## A slide-type multianvil ultrahigh pressure apparatus and calibrations of its pressure and temperature<sup>\*</sup>

Lü Shi-Jie Luo Jian-Tai Su Lei Hu Yun Yuan Chao-Sheng Hong Shi-Ming<sup>†</sup>

( Institute of High Temperature and High Pressure Physics , Southwest Jiaotong University , Chengdu 610031 , China )

( Received 22 December 2008 ; revised manuscript received 17 January 2009 )

### Abstract

A slide-type ultrahigh pressure apparatus with 6/8 anvils is described. The three-supporting pillars of the main framework and the slide-type multi-anvils have conformable mechanical symmetry. Under the loading uniaxial pressure, the first-stage anvils can be self-corrected and run with excellent synchronicity and reproducibility. In the present experiments, the edge length of pyrophyllite octahedron is 12.5 mm and the truncation edge length of tungsten carbide anvil is 8 mm. The cell pressure was calibrated at room temperature by means of the known pressure-induced phase transitions of Bi and ZnTe at 2.55, 7.7, 9.6 and 12.0 GPa. The cell temperature under 10 GPa was measured up to 1560 °C by WRe3-WRe25 thermocouple. The temperature calibration was reconfirmed and extended to the higher range by observation of diamond formation on the interface between graphite heater and steel plug, and by comparison of the variational details of recorded data and the Fe—C phase diagram, and then the axial temperature gradient was estimated to be about 21 °C/mm.

**Keywords** : pressure calibration , temperature calibration , multianvil , high-pressure apparatus

**PACC** : 0735 , 0630N

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10774123 ) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China ( Grant No. 20040613019 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : smhong@home.swjtu.edu.cn