

静态超高压高温技术的若干问题*

何寿安 李家璘 成向荣 王文君 沈主同

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文简要阐述了准围压的超高压的测量方法与结果,测定并讨论了封垫摩擦镀层,叶蜡石尺寸对压力产生的影响,以及高压下传压介质的热学、力学性质与压力的关系。

一、引 言

目前,利用超高压高温技术合成金刚石的方法至少有四、五种^[1-4],其中以采用静态超高压高温设备,通过石墨——某些金属和合金(熔剂-触媒)反应的途径为目前比较普遍被应用的一种途径。在这种方法中,所用的设备大致可以归结为多层环型和多压砧型两类,具体的设备构形则多达十余种^[1,5-12]。这些不同形式的装置有一个共同之处,就是它们都使用固体材料(主要是含水硅酸铝——即叶蜡石)作为传压、密封、兼热绝缘与电绝缘介质。因此,研究固体介质中压力与温度的可靠测量,介质的力学性质、热导与压力的关系等是超高压高温合成技术中应注意的若干问题中的一些方面。

二、超高压设备中压力的测量

这里只讨论两种超高压的压力测量方法,即电阻压力计的方法与负荷测压的方法,并讨论压力标定中的一些问题。

1. 锰铜电阻压力计 在对压力有依赖关系的物理量中,以电阻压力效应用作静态压力测量最为方便。在纯流体静压力下,锰铜电阻压力效应的良好线性关系^[3]使它成为由0—30千巴内的液态介质高压装置中最普遍应用的一种压力计。为了探索这种压力计用于测量固体介质中的压力的可能性,对于若干个锰铜丝电阻在固体介质中受压时电阻压力系数进行了测量。

测量所用的设备如图1。介质中的压力值是由铋、铟在室温下的已知相变点所决定。这些相变点是在25.3千巴,27.3千巴与37千巴^[14]。测试时,试样的装置如图2所示。在叶蜡石四面体中心的氯化银柱体内,沿轴向钻有几个小孔,孔内放有丝状的铋丝与铟丝。铋丝与铟丝互相并联,它们的直径的选择必须这样,即当它们各自相变时所引起的总电阻的跳跃量应尽可能地接近。计算表明,铋丝与铟丝的直径比例应取1.185:1。为了方

* 1975年11月25日收到。

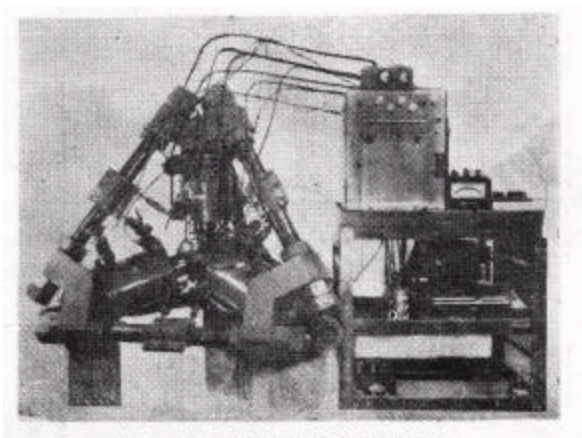


图1 四面体型静态超高压高温设备

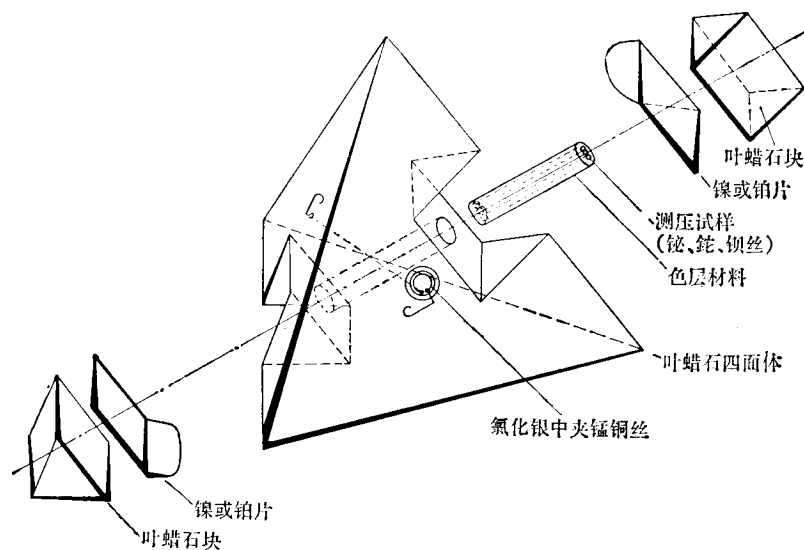


图2 测试样品装配图

便,可以取同样粗细.以直径为 0.04 毫米的丝漆包锰铜丝卷成无感线圈,夹在氯化银中,然后埋在叶蜡石四面体中,它的电阻通过两个压砧作为引线端来测量.这里假定,锰铜丝的埋设点和铍、钽的埋设点间的压力差很小(见本文第三部分第四节).

共测量了七只电阻,所测的结果如图 3 所示.图 3 表明,对于多砧型的设备,即使在固态介质中,锰铜丝的电阻与压力在所测量的范围内仍然成很好的线性关系.但是,彼此的电阻压力系数是分散在 $1.82-2.0 \times 10^{-6}$ 的范围内.这可能与两方面原因有关,一方面是压力计的制造与热处理手续并不很统一;另一方面是埋设位置以及固体介质在高压下的挤流状况不很统一.如果消除了引起电阻压力系数分散的原因,那么锰铜电阻随压力而线性地改变在固态介质中的高压测量上是很有用的.

2. 负荷测压的技术

(1) 压力-负荷关系的分析 在以固体作为传压与绝热介质的超高压高温设备中,目前普遍地采用以压机所指示的负荷值来确定高压腔内的压力.在四面体型的多压砧高压

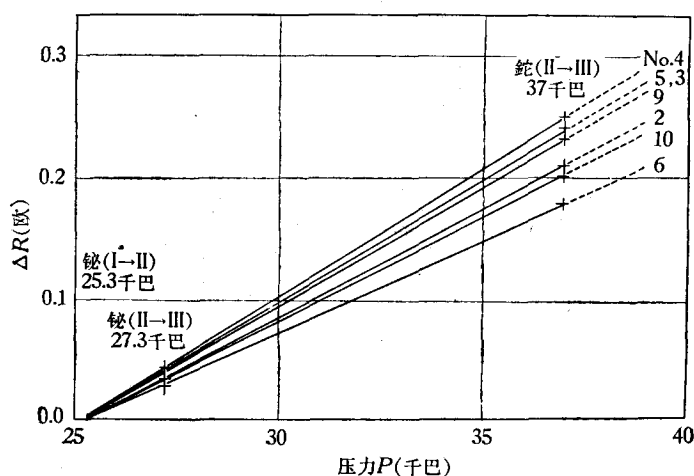


图3 锰铜丝的电阻与压力的关系

No.	$R_{25.3}$ 千巴(欧)	$\alpha (\times 10^{-6})$
2	9.78	1.84
3	10.628	1.93
4	10.81	1.97
5	11.375	1.82
6	10.518	1.44
9	9.53	2.08
10	9.28	1.87

设备中,不同的作者曾用铋、铊、铯、钡等作压力基准点的试样,以一次标定一个基准点的办法来标定压机的负荷与压力的关系,得出了不十分一致的结果。Hall^[9]曾认为这是一条通过原点的直线。但是,考虑到他所引用的铯、钡、铊的常温相变压力值比新近所确认的数值高出30%左右^[14]。这样,Hall所给的线性关系显然不能被认为准确。Graf与

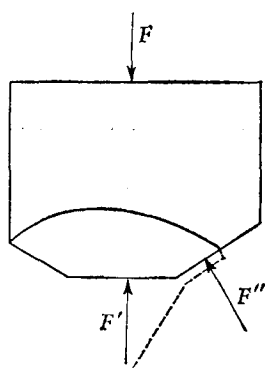


图4 压机负荷与两部分反作用力平衡的二维示意图

Deaton^[12,15]在紧装式四面体多压砧高压设备中,得到的压力与负荷的关系是一条不通过原点的曲线。但是并未说明,在这种设备中,负荷与压力之间有这样的经验关系。而这种经验关系式对于我们在测压时进行内插或外延以及进行类似的高压设备的设计是十分有用的。这里试图从分析设备中压机的负荷来寻找经验关系式的形式。

为简单起见,借二维的图形来说明。图4中表明,压机的负荷 F 由两部分反作用力来平衡。一部分的反作用力 F' 是作用在压砧顶的三角平面上,由于三角平面是高压室的内壁,所以 F' 应和三角平面的面积 A 及压力 P 成比例,而且用下式表示(假定叶蜡石四面体内的压力差很小):

$$F' = (a + \alpha P)A,$$

式中 a 和常压下的介质抗切强度有关,是个常数, aA 代表要在介质中心产生无穷小压力所需最低负荷。 αAP 代表介质中压力为 P 时所需的外加负荷,其中 α 是考虑到介质的抗切强度与压力有关而引入的系数。这个系数正如下面实验所指出的是和压力成线性关系

的. 因此 α 可以表为

$$\alpha = \alpha' + \alpha''P.$$

代入上式, 于是

$$F' = (a + \alpha'P + \alpha''P^2)A.$$

另一部分的反作用力 F'' 是封垫平均压力 P' 所引起的, 即

$$F'' = \beta A'P',$$

式中 β 是系数, A' 是封垫的面积, 它应该和 P' 有关. P' 增大时 A' 也因封垫被压薄而扩大. 同时 A' 又应该与介质在密封夹层处的材料的抗切强度有关, 后者又与 P' 有关. 因此, 简单一些可以设想 A' 是 P' 的多项式函数, 这样可以写出

$$F'' = (\beta' + \beta''P' + \beta'''P'^2 + \cdots)P',$$

$$\text{或 } F'' = AP'(\gamma' + \gamma''P' + \cdots).$$

在平衡时, 可以考虑 P' 是和 P 成比例的, 所以 F'' 又可写成

$$F'' = AP(\theta' + \theta''P + \cdots),$$

于是压机的总负荷 F 可写为

$$\begin{aligned} F &= F' + F'' = (a + \alpha'P + \alpha''P^2)A + (\theta'P + \theta''P^2 + \cdots)A \\ &= (a + bP + cP^2 + \cdots)A. \end{aligned}$$

实验中曾测试常压下叶蜡石的抗切强度, 得出的数值很小, 约为 0.15 吨/厘米². 所以 a 可以看作很小, 以致能忽略, 同时也略去 P 的高次项, 于是便得到

$$F = (b + cP)AP.$$

(2) 负荷测压法中压力的标定 上述的分析可以通过压力标定加以考查. 曾在 Gcr15 滚珠轴承钢压砧、尺寸不同的 YG₆ 硬质合金压砧以及自己烧结的 Ti₃N₄ 硬质合金压砧上进行过负荷测压法的压力标定实验. 采用的压力基准点是铋 (I $\rightleftharpoons$ II), 铋 (II $\rightleftharpoons$ III), 铈 (II $\rightleftharpoons$ III), 钽 (I $\rightleftharpoons$ II), 它们在室温时的相变压力分别为 25.3 千巴, 27.3 千巴, 37 千巴和 59 千巴. 考虑到四面体多砧高压设备中固态介质的挤流状况在各次实验中彼此可能不甚相同的这一特点, 为了能够比较准确地测定出压力与负荷间的数值关系, 采取一次标定四个基准点的方法以替代一次标定一个基准点的方法. 用的试样铋、铈、钽成丝状, 通过测量电阻的跃变来确定相变的发生. 为了使各种材料分别相变时所引起总电阻的跃变量同样显著, 丝状试样在高压容器内是并联的, 并且彼此直径的比例是

$$\phi_{\text{铋}}:\phi_{\text{铈}}:\phi_{\text{钽}} = 1.185:1:2.56.$$

以压机的负荷为横坐标, 试样的电阻为纵坐标, 在 $x-y$ 双轴记录仪上直接描出电阻与负荷的关系曲线, 得到如图 5 的曲线. 曲线上的四个电阻跃变点, 自左至右分别代表铋 (I $\rightleftharpoons$ II), 铋 (II $\rightleftharpoons$ III), 铈 (II $\rightleftharpoons$ III) 和钽 (I $\rightleftharpoons$ II) 在相变时引起的总电阻的跳跃改变. 上一条曲线是在升压过程中所记得的; 下一条曲线则是降压过程中所记得的. 由升压过程中几个已知相变点的压力与所对应的负荷, 便可以得到一条校正曲线 (图 6). 可以看出, 它不是一条直线, 而且比较接近二次方的曲线. 代表这条曲线的近似关系式为

$$F = 0.964AP(1 + 0.00764P),$$

式中 P 代表高压空间内的压力 (千巴); A 是压砧的顶面积 (平方厘米); F 是所需的压机负荷 (吨).

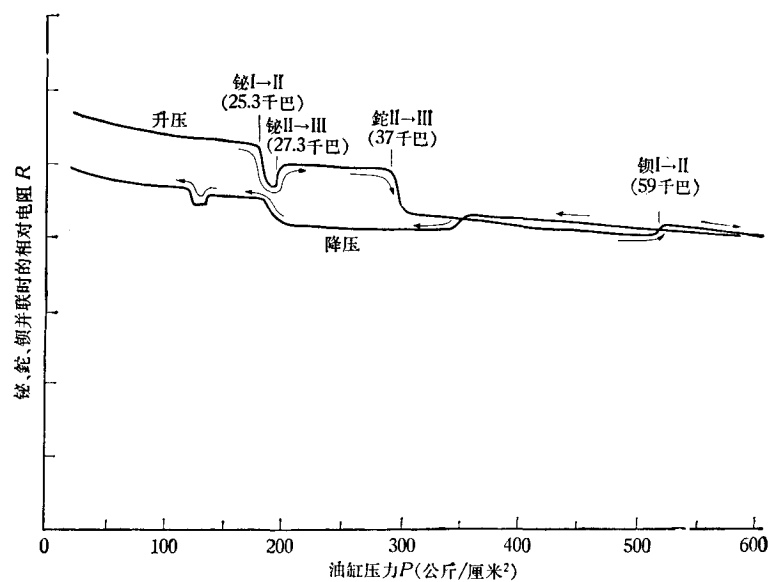


图5 铋、铈、铈并联合定压力时电阻与负荷关系

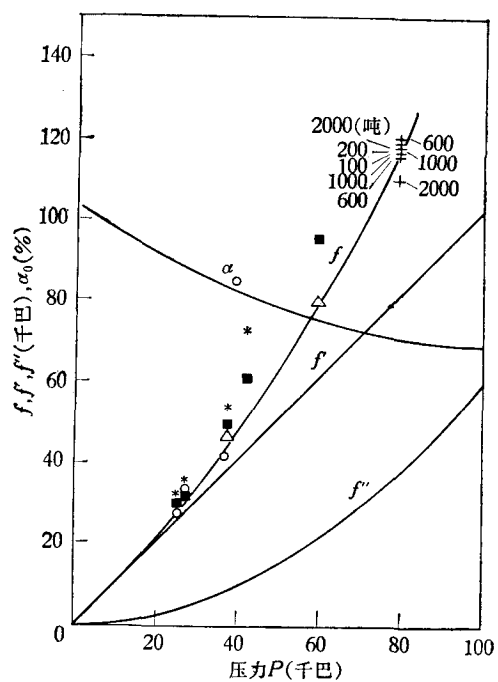


图6 压力-负荷关系及负荷分配示意图

$$f = F/A = 0.964P(1 + 0.00764P)$$

- + — Zeitlin^[12]; ○ — Graf & Deaton^[12];
 △ — YG₆; ■ — 自制硬质合金;
 * — 轴承钢

可以引用其他作者的数据进行比较。这里有 Zeitlin 和 Graf 与 Deaton^[12] 的结果。也把我们自己烧结的硬质合金压砧上的数据以及轴承钢压砧上的数据列入。可以看出, 这些作者的数据都在经验关系式的曲线附近, 最大的偏离度不超过压机总负荷的 6%。我们自制的硬质合金压砧中的实验数据系统地偏向负荷轴的一方; 用轴承钢压砧时, 其偏离程度更大。这种系统的偏离可能和压砧本身材料的机械性质有关。根据所用的几种压砧材料的硬度, 即

压砧的材料	硬度
YG ₆	R_A 88—89
自制的硬质合金	R_A 87
轴承钢 (Gcr 15)	R_C 62

看来, 似乎硬度愈低的压砧, 其压力-负荷曲线愈弯向负荷轴。

从上述关系式的分析看来, $F = f(P)$ 中 P 的一次方项主要是代表高压室内的压力反作用力, 暂时称 $f' = AP$ 为有效负荷; 而二次方项主要应和密封压力有联系。则 $f'' = F - AP$ 可以看作密封所消耗的负荷, 而 $\alpha_0 = f'/F$ 可以看作压机的效率。那么可以看出, 密封负荷将随压力而迅速上升, 于是压机效率 α_0 将随压力上升而下降 (见图 6)。经验告诉我们, 在我们的压砧边长为 17 毫米与试样边长为 21.5 毫米的情况下, 当压力超过 60 千巴以上时, 封垫的尺寸并不再显著扩大, 这样, 随着压力的进一步提高, 封垫处的平均压力将跟着迅速上升, 以致使压砧破裂。如果允许这平均封垫压力为 40 千巴, 则根据封垫尺寸, 可以估计我们设备的最高工作压力约为 90 千巴。而实际测出的压砧破裂时的压力为 84 千巴左右。

(3) 铯在高压下的相变 铯也是常用的压力基准点材料, 它在室温下, 在 0—50 千巴间有若干个相变点。按照 Bridgman^[17] 的测定, 它的第一个相变点是 22.5 千巴, 相变时有比容与电阻的跳跃变化; 第二个相变点在 55 千巴 (按目前尺度, 应为 42 千巴), 相变时出现电阻的极大值。Kennedy^[14] 等得出铯在 42 千巴时的相变也伴随着比容的跳跃, 属于第一类相变, 因此 Bridgman 所说的铯在 55 千巴下出现极大值的事实可能不真实。

我们在四面体多活塞高压设备中曾用逐点测量法和用 x-y 记录仪的方法测量了二十多个铯试样在 17°C 时的电阻-压力关系, 得到如图 7, 图 8 的结果。这些结果表明, 不论用哪一种方法, 在 22.5 千巴与 42 千巴处都出现明显的电阻跳跃; 但是, 在用记录仪作连续测量时, 所得的结果表明 (见图 8), 大约在 44 千巴处还有一次电阻突然下降的不连续变化, 而在逐点测量所得的图 7 中没有出现这一变化。我们认为, 这是由于逐点测量中, 两测量点的间隔太大 (>1 千巴) 所致。因此, 在室温下, 铯在 0—50 千巴间应存在三个相变点, 它们是 22.5 千巴, 42 千巴和 44 千巴。这样 Kennedy 等^[16] 所得的铯的相图 (图 9) 中应该加一条相界 (图 9 中虚线 fg)。由于我们没有在很宽的温度范围内进行测量, 所以新设想的相界 fg 的斜率, 以及上下两端的交点仍有待进一步弄清。后来 Hall^[18] 等的工作表明, 在这段压力范围内铯的确有三个相变点。他们测定了各相区内铯的结构后得出, 在 22.5 千巴以下铯是体心立方; 在 22.5 千巴到 42.2 千巴之间是面心立方; 在 42.2 到 42.7 千巴之间 (可能相当于我们所测的 42 到 44 千巴之间) 也是面心立方; 在 42.7 千巴以上的结构比较复杂, 尚无肯定的结论。这样看来, 铯在 42 千巴与 42.7 千巴 (我们测得

为 44 千巴)时的相变都是电子结构的变化。铯的相变是比较有趣的现象,它的详细情况仍有待进一步研究。不过,上述情况至少说明,在用铯作压力校准时,再不应只根据它的电阻峰值来决定压力。

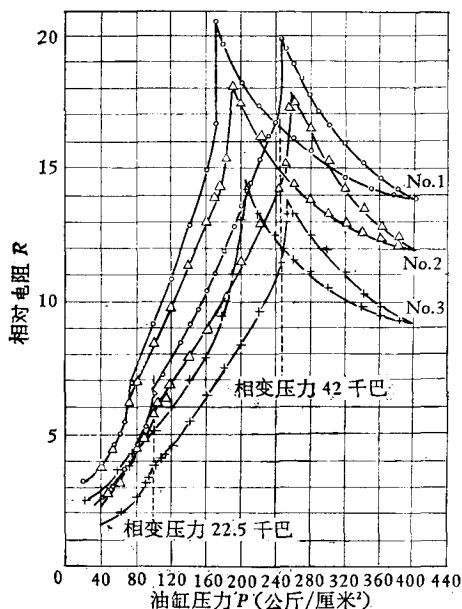


图7 室温下铯的电阻与压力的关系(逐点测量)

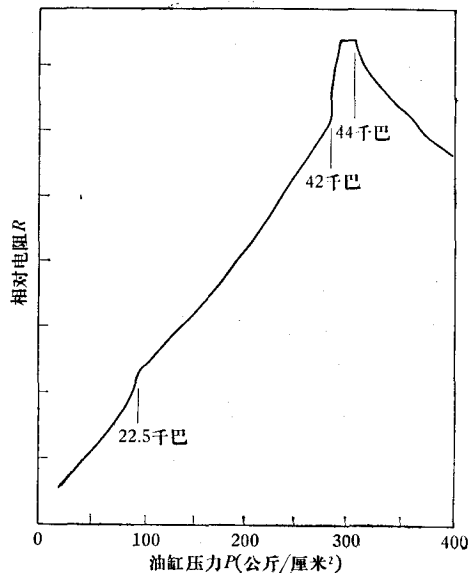


图8 室温下铯的电阻与压力的关系
(x-y 函数记录仪连续测量)

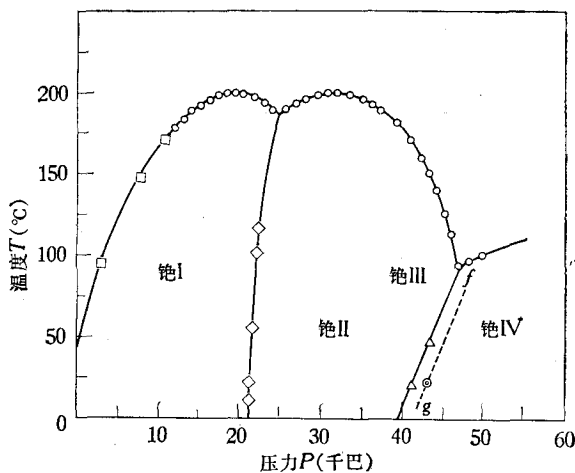


图9 铯的 P - T 相图

三、高压介质的某些性质

1. 叶蜡石的抗切强度 上面曾经提到,作为高压介质和封垫材料的叶蜡石,其抗切强度与砧面之间的摩擦,以及它们与压力的关系等特征将会影响压力与压机负荷的关系和压

机的效率。叶蜡石的种类十分多, 性质各有出入。因此, 研究各种叶蜡石的上述性质对于高压的获得与压力测量是十分有用的。

测量的装置如图 10 所示。为了使压力计算较为准确, 试样是环状的薄片^[19], 夹在压块 3 与 4, 4 与 5 之间。压块 4 上装有横杆扳手 7, 用手扳动横杆的右端时, 可以使压块 4 相对于 3 与 5 转动。扭转的程度由横杆的弯曲变形度来决定, 后者用千分表 10 来表示。力矩与弯曲变形度的关系事先经过校准。由压机的负荷与横杆的最大力矩可以算出压力

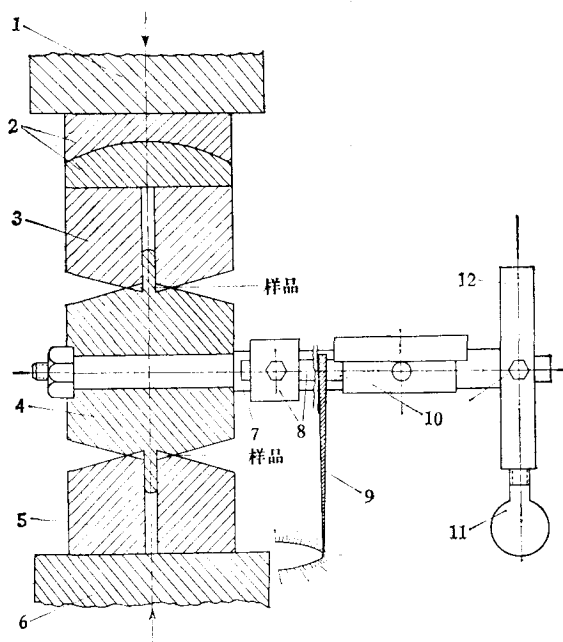


图 10 高压下抗切强度的测量装置

1, 6——压机的上下垫块；2——球面垫块；3, 4, 5——产生高压用的压砧；7——扳手；8——千分表支架；9——转角指针；10——千分表；11——支杆；12——把柄

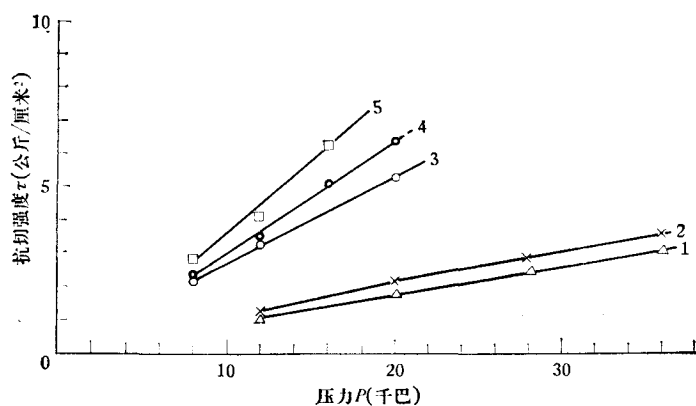


图 11 高压下几种叶蜡石抗切强度的变化

1——紫铜；2——黄铜；3——西山叶蜡石；4——门头沟 1 号叶蜡石；5——门头沟 2 号叶蜡石

与抗切强度的关系, 所得的结果如图 11. 可以看出, 各种叶蜡石的抗切强度随压力而增大的速率是各不相同的. 实验中, 由于叶蜡石抗切强度上升太快的限制, 测试的压力并不高于 20 千巴. 但是, 从 20 千巴试验以后压砧顶面环状部分的擦伤看来, 似乎有迹象表明,

高压下叶蜡石的抗切强度大于界面摩擦. 因而, 为了得到高压下的良好密封, 就必须设法增大界面的摩擦力.

2. 封垫涂层的作用 上述结果导致了在四面体压砧型的高压技术中应用封垫涂层的想法.

曾经比较了不用涂层、用铁红粉涂层以及用松香作涂层时对应于某一定压力所需的负荷. 得到如图 12 的结果. 这些结果表明, 应用铁红粉的涂层时, 压机的负荷有明显的节省; 而松香涂层起了相反的作用.

3. 叶蜡石四面体的最佳尺寸 在给定的压砧下, 叶蜡石的尺寸将与封垫的尺寸有联系, 因此也和压机负荷的效率有关. 我们在应用不同尺寸的叶蜡石四面体时测量了压力到达 25.3 千巴和 27.3 千巴所需的负荷, 得到了如图 13 的结果. 图 13 的曲线表明, 当叶蜡石四面体的边长为压砧的顶面边长的 1.21—1.25 倍时, 所需的负荷

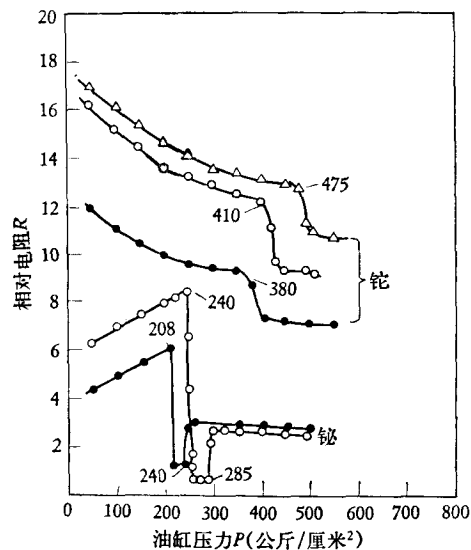


图 12 几种涂层材料对压机负荷的影响

○——叶蜡石封垫; ●——叶蜡石封垫+铁红粉;
△——叶蜡石封垫+松香

最小. 这里应特别指出, 所得的结果只能代表 25.3 到 27.3 千巴时的情况, 而不能代表更高压力下的规律.

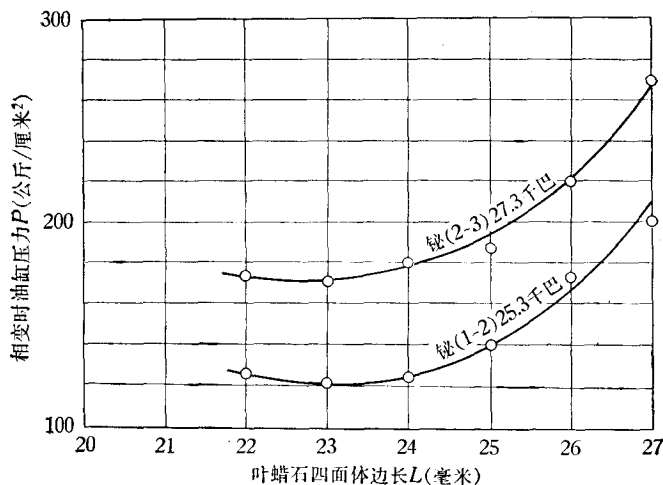


图 13 不同尺寸的叶蜡石四面体中, 铋相变时所需油压压力
(压砧顶面三角形边长为 18.5 毫米)

4. 介质中压力差 在第二节中曾经假定, 叶蜡石四面体中的压力差较小. 这一假定可以用实验方法来检验. 应该说明, 要想测量固体介质中压力的连续分布是很困难的. 但是,

如果只要求定性的说明, 则介质中的压力差可由介质中心与表面附近的压力分别表达某一定值(如 25.3 千巴, 27.3 千巴, 37 千巴, 59 千巴)时所需的压机负荷差来表示。这一负荷差的测定方法如下。

先准备尺寸相仿的铋丝(或者铊丝或者钨丝, 视测量的压力而定)两根, 其中一根装在叶蜡石四面体的中心, 另一根装在表面上, 装法如图 2。在加压过程中用多点电子电位记录仪同时测量中心铋丝电阻、表面铋丝电阻以及压机的负荷。分别读出在升压过程中表面铋丝与中心铋丝相变开始与终了时的压机负荷。实验中曾经测过 15 组铋试样、8 组铊试样和 2 组钨试样。

所得的结果有如表 1 所示。表 1 说明: 1) 在所有测量中, 不管用铋或铊、钨, 中心试样相变开始与终了时的压机负荷平均都分别小于表面试样相变开始与终了时的压机负荷; 2) 表面试样相变开始与终了时的压机负荷值分散较大; 3) 表面与中心的压力差与中心压力之比(以对应的压机负荷来表示)除钨点(59 千巴)以外均小于 10%。

压力差的测试结果也表明, 在多砧四面体型高压设备中, 由于介质中心与外表的压力差很小。因此, 有可能利用介质四周的空间来埋设压力计, 以直接测量在高温下介质中心的压力。

5. 高温高压下介质的热导率 高压下介质热导率的变化和高压下的温度测量十分有联系。Bridgman^[20] 曾经测量烟斗泥在 0—12 千巴内热导率。得到的结果是, 烟斗泥的热导率随压力而稍有上升。Bundy^[21] 曾比较精确地测量了叶蜡石的热导率在 65 千巴与 1600℃ 以下的范围内的变化, 得到了叶蜡石的热导率与压力无关的结论。根据这一结论, 似乎介质中心的温度与加热功率的关系不应随压力而改变。但是, 在我们的工作中得出相反的结果(图 14), 即在升压过程中介质中心的温度为一定时, 压力愈大, 所需功率愈大。因此, 我们在多砧四面体型高压设备上重新测量了国产叶蜡石的热导率与压力的关系。

测量时试样的装置如图 15。待测的试样是一薄层叶蜡石管, 管内紧塞一镍棒作为加

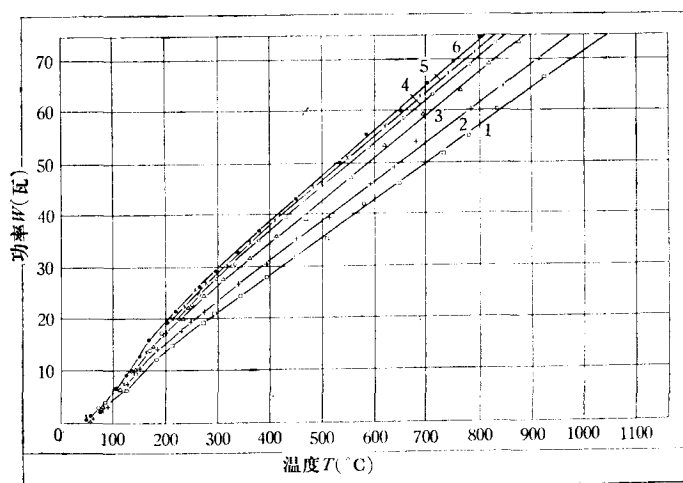


图 14 四面体型高压设备中的功率与温度的关系曲线

1——7 千巴; 2——12 千巴; 3——22 千巴; 4——30 千巴;
5——36 千巴; 6——40 千巴

表 1

25.3 (千巴)										27.3 (千巴)										37 (千巴)										59 (千巴)									
相变开始				相变终了				相变开始				相变终了				相变开始				相变终了				相变开始				相变终了											
中心外表		中外差		中心外表		中外差		中心外表		中外差		中心外表		中外差		中心外表		中外差		中心外表		中外差		中心外表		中外差		中心外表		中外差									
	%		%		%		%		%		%		%		%		%		%		%		%		%		%		%		%								
1	169	155	-14	-8.3	190	209	19	10	190	210	20	11.04	200	244	44	22	276	295	19	6.9	300	315	15	5	500	550	50	10	540	580	40	7.4							
2	160	170	10	6.25	196	210	14	7.4	196	210	14	7.15	230	238	8	3.48	279	300	21	7.53	298	325	27	9.07	520	590	70	13.5	565	635	70	12.4							
3	160	170	10	6.25	190	230	40	21	180	230	50	27.8	240	280	40	16.7	300	310	10	3.33	318	335	17	5.35															
4	173	178	5	2.9	215	220	5	2.32	215	220	5	2.33	250	250	0	0	280	340	60	21.4	300	375	75	25															
5	184	154	-30	-16.3	230	200	-30	-13	230	200	-30	-13.1	270	246	-24	-8.9	300	310	10	3.33	320	330	10	3.57															
6	175	175	0	0	255	240	-15	-5.9	255	240	-15	-5.9	310	280	-30	-9.7	310	310	0	0	325	320	-5	-1.56															
7	180	180	0	0	234	240	6	2.56	234	240	6	2.57	310	280	-30	-9.7	295	290	-5	-1.7	328	312	-16	-4.9															
8	180	186	6	3.33	180	186	6	3.33	180	186	6	3.33	205	215	10	4.9	305	295	-10	-3.28	322	320	-2	-0.62															
9	170	190	20	11.78	190	230	40	21.1	190	230	40	21.0	205	265	60	29.3																							
10	170	150	-20	-11.78	184	180	-4	-2.18	184	180	-4	-2.18	200	205	5	2.5																							
11	129	170	41	31.8	175	208	33	18.85	175	208	33	18.9	184	230	46	25																							
12	160	170	10	6.25	176	205	29	16.5	176	205	29	16.5	188	240	52	27.7																							
13	153	170	17	11.1	177	210	33	18.65	177	210	33	18.65	190	240	50	26.3																							
14	156	160	4	2.56	176	181	5	2.84	176	181	5	2.85	188	216	28	14.9																							
15	160	135	-25	-15.6	180	168	-12	-6.67	180	168	-12	-6.67	190	190	0	0																							
平均				2.1				6.45				6.9			9.64					4.69				4.99					11.8			9.9							

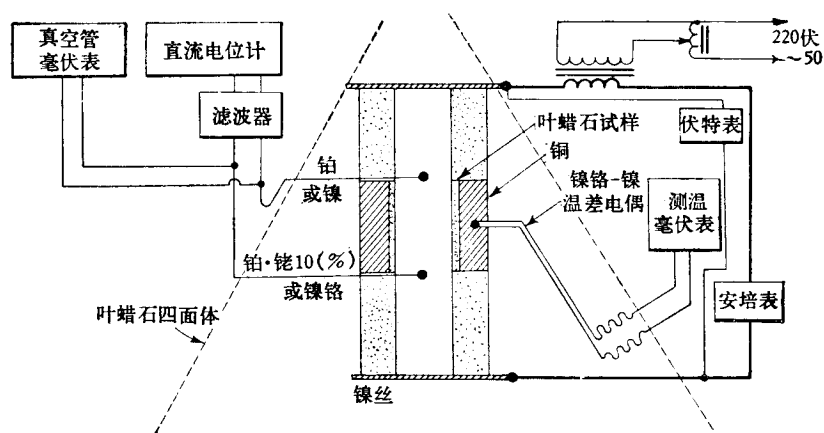


图 15 测量热导率的试样装置

热元件,管外套一紫铜管,以使试样尽可能地保持在一等温区内。镍棒上的两点焊有铂丝与铂·铑10%丝各一根,它们的作用有二,一是作为测量镍棒温度的温差电偶,另一是作为测量两焊点间的交流电位差的引线。这两个量分别用直流电位计和交流伏特计来测量。直流电位计前有一滤波器,以阻挡交流的流入。镍棒的加热电流由一交流安培表来测定。叶蜡石外壁既与紫铜管紧贴,因此紫铜管上接的一副温差电偶的指示即代表叶蜡石外壁的温度。这样就可以在不同的压力与温度下测出叶蜡石管内外壁的温度差 $T_2 - T_1$, 以及沿管径方向流经叶蜡石的管壁的功率 W 。根据

$$K = \frac{L}{S(T_2 - T_1)} W,$$

就可以算出叶蜡石的热导率 K 。式中 S 是叶蜡石管的面积, L 是它的管壁厚度。在我们的工作中, L 为 0.5 毫米,管高 2—2.5 毫米。测量了在升压与降压过程中几种叶蜡石的热导率与温度的关系。得出如图 16, 17 和 18 的结果。图 16, 17 指的是叶蜡石 1 号的热导率在升压与降压过程中的变化情况。可以看出,在升压过程中,热导率随压力的上升而增大;并在 200°C 左右有一峰值。在降压过程中,叶蜡石的热导率与温度的关系不再随压力

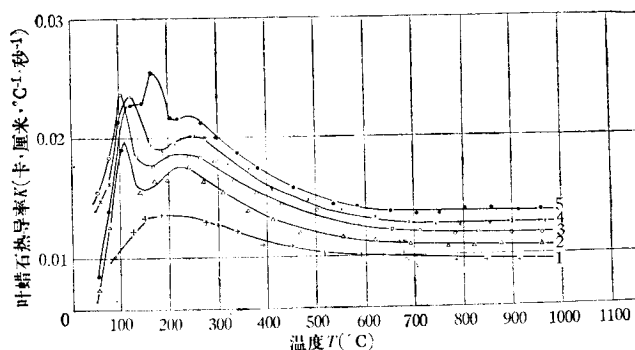


图 16 高温高压下热导率的测量和叶蜡石的热导率

1——12 千巴; 2——22 千巴; 3——30 千巴;
4——36 千巴; 5——40 千巴

而改变。测量了三种不同产地的叶蜡石的热导率时,得到了彼此的数值相差颇大的结果(图 18)。

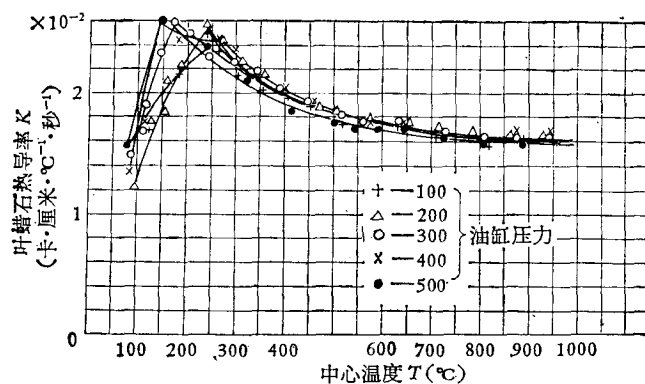


图 17 降压时叶蜡石热导率的变化

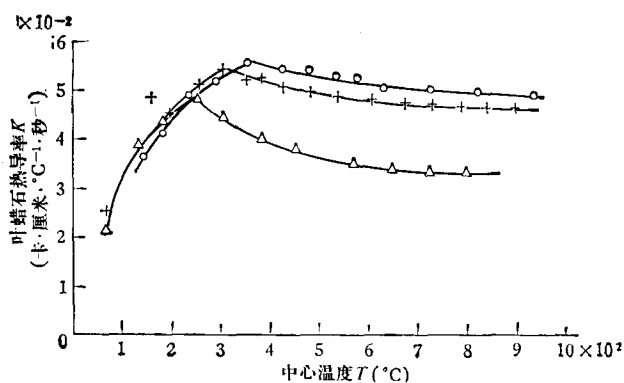


图 18 三种叶蜡石在 37 千巴下热导率的变化

+——试样 1; △——试样 2; ○——试样 3

这些结果给我们选择叶蜡石提供参考资料,同时也说明了本节开头时曾经提到过的图 14 的现象。

上述结果表明,在升降压过程中叶蜡石热导率的变化是不可逆的。这种不可逆性可能与叶蜡石本身的疏松性有关。Johnson^[22]等曾测过经高压作用后叶蜡石的密度,得出如图

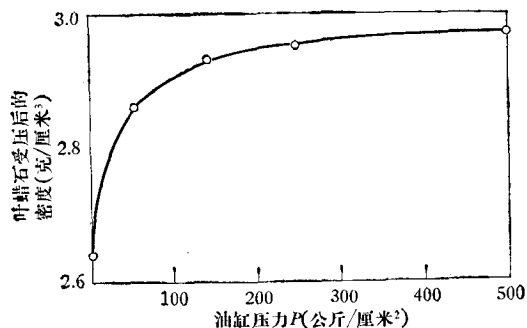


图 19 经不同高压作用后叶蜡石的密度变化

19 的结果。这一结果能够定性说明上述的叶蜡石热导率在升压过程中随压力而改变的特征。也就是说,叶蜡石热导率之所以在升压过程中随压力而增大,是由于它的宏观密度随压力而不可逆地增大的结果。这种宏观的密度增大并不会因压力的降低而复原,因此,叶蜡石的热导率在降压过程中并不随压力而改变。

四、人工合成金刚石

为了检验超高压高温产生及其测量技术的可靠性,我们曾进行了人工合成金刚石的试验。所用硬质合金组合压砧三角边长为 14 毫米,叶蜡石四面体三角边长为 17 毫米。也采用铍、铊、钽三种金属丝并联的方法在同一次实验中标定三个压力点。标定结果见图 20。合成原料是光谱纯石墨和镍,按直接加热方式装料(见图 21)。样品上下两端是光谱纯镍棒,粗端直径 3.1 毫米,细端直径 1.5 毫米。样品中部是光谱纯石墨片,直径 1.5 毫米、厚 1.5 毫米。样品总高近 5 毫米。在石墨和镍交界处插有温差热电偶,以便在合成时进行温度测量。合成工艺是先加压到 92 吨(相应外延压力 67 千巴),然后加温到 1600°C 左右,保温约 3 分钟(有时 5 分钟),最后降温、降压。样品经王水处理和比重液(三溴甲烷,比重 2.8890—2.8910)分离,即得晶体十几粒。晶体粒度在 200 微米左右,形态不够完整,颜色呈黄和黑色。所得晶体的 X 光衍射照相与天然金刚石的衍射照相如图 22。从两者的衍射线位置及

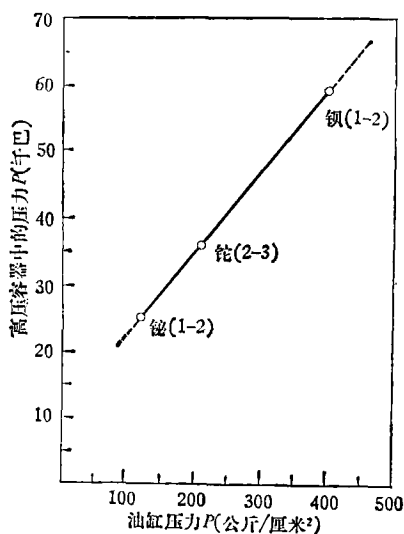


图 20 高压容器中压力的标定(升压)

左右,保温约 3 分钟(有时 5 分钟),最后降温、降压。样品经王水处理和比重液(三溴甲烷,比重 2.8890—2.8910)分离,即得晶体十几粒。晶体粒度在 200 微米左右,形态不够完整,颜色呈黄和黑色。所得晶体的 X 光衍射照相与天然金刚石的衍射照相如图 22。从两者的衍射线位置及

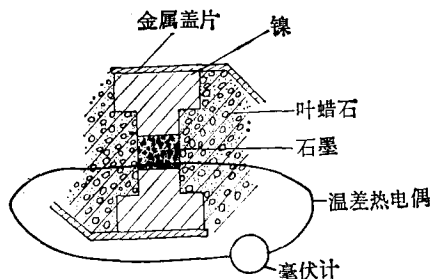
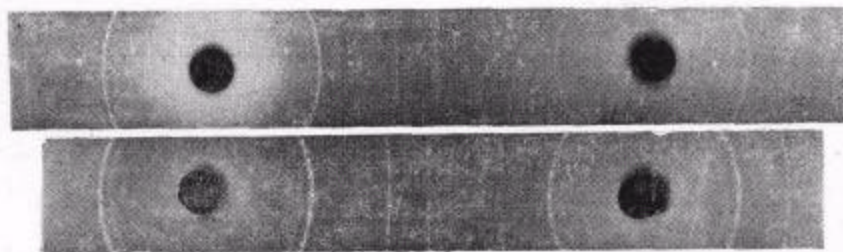


图 21 样品装料方式



(111) (220) (311) (400) (331)
图 22 天然(上)与人造(下)金刚石的粉末相
(铜 K_{α} , 镍滤光片, 45 千伏, 10 毫安)

其相对强度的一致及比重数值的考虑,说明所得晶体为金刚石。计算得出,这些晶体的晶格常数为 3.56 埃。

参 考 文 献

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Jr. Wentorf, *Nature*, **176** (1955), 55.
- [2] P. S. Decari, J. C. Jamieson, *Science*, **133**-3467 (1961), 1821.
- [3] H. Honda *et al.*, *Carbon*, **1**-2 (1964), 127.
- [4] A. John. Brinkman *et al.*, U. S. 3, 142, 539 (C1.23—209.1), *Chem. Abstract*, **61**-8 (1964), 9195f.
- [5] A. A. Giardini, J. F. Tyding, S. B. Levin, *Am. Min.*, **45** (1960), 217.
- [6] H. P. Bovenkerk *et al.*, *Nature*, **184** (1959), 1094.
- [7] H. Li. D. Pugh, J. Lees, J. A. Bland, *Nature*, **191** (1961), 865.
- [8] F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.*, **38** (1963), 631; *Science*, **146**-3652 (1964), 1673.
- [9] H. T. Hall, *Rev. Sci. Inst.*, **29** (1958), 267.
- [10] H. T. Hall, *Rev. Sci. Inst.*, **31** (1960), 125.
- [11] W. B. Wilson, *Rev. Sci. Inst.*, **31** (1960), 331.
- [12] A. Zeitline, *Mech. Engineering*, **83**-10 (1961), 37; R. B. Graf, B. C. Deaton, *Nature*, **197** (1963), 678.
- [13] 谭守宇等, 物理学报, **17** (1961), 45.
- [14] G. C. Kennedy, P. N. La Mori, Progress in Very High Pressure Research, F. P. Bundy *et al.*, Eds. (John Wiley & Sons, New York, 1961), 304.
F. R. Boyd, J. L. England, *J. Geophys. Res.*, **65** (1960), 741.
B. П. Бурузов и др., Крист., **1** (1956), 572.
- [15] B. C. Deaton, R. B. Graf, *Rev. Sci. Inst.*, **34** (1963), 45.
- [16] G. C. Kennedy *et al.*, *Phys. Rev.*, **126** (1962), 1363.
- [17] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **72** (1938), 207; *ibid*, **76** (1948), 55. *ibid*, **81** (1952), 165.
- [18] H. T. Hall *et al.*, *Science*, **146** (1964), 1297.
- [19] B. A. Шапочкин, Л. Б. Пирогива, *ФММ*, **12**-1 (1961), 148.
- [20] P. W. Bridgman, *Amer. J. Sci.*, **7** (1924), 81.
- [21] F. P. Bundy, Modern Very High Pressure Techniques. Ed. by Wentorf R. M. Jr., (Butterworths, London, 1962), 105.
- [22] D. P. Johnson *et al.*, *J. Research NBC*, **63C**-1 (1959), 59.

SOME ASPECTS IN HIGH PRESSURE HIGH TEMPERATURE TECHNOLOGY

HE SHOU-AN LI JIA-LIN CHENG XIANG-RONG

WANG WEN-JUN SHEN ZHU-TONG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A brief description of the methods and results of high pressure measurement with quasihydrostatic high pressure apparatus is given. The effects of the frictional layer of the sealing padding and the size of the pyrophyllite tetrahedron on the pressure generation, also the pressure dependence of the thermal and mechanical properties of the pressure-transmitting medium under high pressure have been determined and the results discussed.