

基于PE型压机中子衍射高温高压组装的优化设计与实验验证

江明全 李欣 房雷鸣 谢雷 陈喜平 胡启威 李强 李青泽 陈波 贺端威

Optimal design and experimental verification of high-temperature and high-pressure assembly of neutron diffraction based on PE-type press

Jiang Ming-Quan Li Xin Fang Lei-Ming Xie Lei Chen Xi-Ping Hu Qi-Wei Li Qiang Li Qing-Ze
Chen Bo He Duan-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 226101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200832

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200832>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于巴黎-爱丁堡压机的高压中子衍射技术

High-pressure neutron diffraction techniques based on Paris-Edinburgh press

物理学报. 2019, 68(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190179>

硼硫协同掺杂金刚石的高压合成与电学性能研究

Synthesis of diamond co-doped with B and S under high pressure and high temperature and electrical properties of the synthesized diamond

物理学报. 2019, 68(9): 098101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190133>

英国散裂中子源工程材料原位加载衍射实验高温样品环境优化设计

High temperature sample environment upgrade of ISIS engineering materials *in-situ* diffraction experiment

物理学报. 2019, 68(13): 132901 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182295>

过渡金属硼化物的结构与性质

Structures and properties of functional transition metal borides

物理学报. 2017, 66(3): 036103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.036103>

基于波长调制技术的高温高压流场温度测量方法

Temperature measurement method of high temperature and high pressure flow field based on wavelength modulation spectroscopy technology

物理学报. 2019, 68(23): 233301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190515>

基于Helmholtz自由能模型的聚乙烯的完全物态方程

A complete equation of state for polyethylene based on Helmholtz free energy

物理学报. 2017, 66(5): 056501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056501>

基于 PE 型压机中子衍射高温高压组装的优化设计与实验验证*

江明全^{1) #} 李欣^{1) #} 房雷鸣^{2) †} 谢雷²⁾ 陈喜平²⁾ 胡启威²⁾
李强^{1) 3)} 李青泽^{1) 2)} 陈波²⁾ 贺端威^{1) ‡}

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 中子物理学重点实验室, 绵阳 621999)

3) (广东正信硬质材料技术研发有限公司, 河源 517000)

(2020 年 6 月 2 日收到; 2020 年 7 月 20 日收到修改稿)

高温高压原位中子衍射探测手段对凝聚态物理、晶体化学、地球物理以及材料科学与工程等领域的研究均有重要的意义. 本文基于中国绵阳研究堆 (China Mianyang Research Reactor, CMRR) 的高压中子衍射谱仪 (凤凰) 和 1500 kN 的 PE 型两面顶压机, 设计了一套应用于高温高压原位中子衍射实验的组装, 并利用中子衍射技术进行了实验验证及温度、压力标定. 通过对组装在高温高压下的流变控制、绝热绝缘性能提高、有效样品体积最大化等方面的优化, 获得了 11.4 GPa, 1773 K 高温高压条件下的中子衍射谱. 该组装的成功研制使 CMRR 高温高压中子衍射平台的指标得到明显提升. 同时, 对进一步提高 PE 型两面顶压机高温高压加载条件、扩展 PE 型压机在高温高压原位中子衍射领域的应用范围, 具有重要的意义.

关键词: 原位中子衍射, 高温高压, 中国绵阳研究堆

PACS: 61.05.fm, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.69.20200832

1 引言

中子衍射技术是探究物质内部微观结构与性能的重要手段之一. 相比 X 射线、光谱、电子散射与核磁共振等技术, 中子衍射技术主要有如下特点: 中子呈电中性, 主要与原子核相互作用, 具有很强的穿透性; 中子具有磁矩, 可以探测物质的磁结构; 中子的散射强度与被测量物质的原子序数无关, 可精确确定轻元素以及同位素原子的位置等. 在原位中子衍射实验中, 高温高压样品环境的同步

获得, 将会进一步发挥中子衍射实验平台在能源、新材料、国防等领域的研究功效.

迄今为止, 世界上主要中子源上都建有高压中子衍射平台, 开展了大量的高压原位中子衍射实验. 中子源分为散裂中子源和反应堆中子源, 其中反应堆中子源利用原子核裂变产生大量中子, 所得到的中子能量是连续分布的. 目前世界上主要的反应堆中子源高压中子衍射线站的基本情况如下: 法国 ILL 反应堆中子源上的高压中子衍射装置可以在常温和低温下开展 10 GPa 以下的高压原位实验, 其样品体积在 10—30 mm³, Terada 等^[1,2] 利

* 国家自然科学基金重大科研仪器研制项目 (批准号: 11427810) 和国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0305900, 2016YFA0401503) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: flmyaya2008@163.com

‡ 通信作者. E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

用该实验平台测得了 CuFeO_2 在 4.0 GPa 压力下的磁性能; 澳大利亚的 OPAL 反应堆中子源建设有两个中子粉末衍射线站, 其中 WOMBAT 线站安装了巴黎-爱丁堡压机 (Paris-Edinburgh press), 其常温下样品体积为 10—30 mm^3 时最高压力可以达到 10 GPa; 俄罗斯反应堆源 IBR-2 上的高压中子衍射线站 DN-12 压力范围为 5—15 GPa, Aksenov 等^[3] 利用该平台在中子辐照下测得了 NH_4I 常温下 4.1 GPa 的原位中子衍射谱. 此外, 中国绵阳研究堆 (China Mianyang Research Reactor, CMRR) 上建有高压中子衍射实验平台, 常温下样品体积为 17 mm^3 时最高压力可达 29 GPa^[4,5], Chen 等^[6] 在该平台上利用高压结合中子衍射的方法, 原位测量了 NaCl 水溶液在高压下的溶解度.

反应堆中子源外的另一种中子源是散裂中子源, 由高能质子轰击重元素靶核产生脉冲中子束, 和时间飞行技术结合后, 具有高的能量分辨率, 并可使谱仪样品处的中子通量比堆源高约一个数量级. 目前, 世界上主要的散裂中子源高压中子衍射线站基本情况如下: 美国 Los Alamos 实验室较早散裂中子源上进行了高温高压原位中子散射平台的搭建, 利用 TAP-98 压机样品体积为 50 mm^3 时可达约 10 GPa, 1500 K 的实验条件, Zhao 等^[7,8] 利用该装置获得了 Al 在 5.7 GPa, 900 K 高温高压条件下的热弹性和织构行为; 此外, 美国橡树岭国家实验室散裂中子源 (SNS) 也建有高压衍射谱仪, 样品环境压力温度同时可以达到 6 GPa, 1500 K, 常温下样品体积为 0.15 mm^3 时压力可达 40 GPa, Calder 等^[9-11] 利用该衍射谱仪探索了 ^7Li 在 7 GPa 压力下的马氏体转变; 英国 ISIS 散裂中子源的高温高压原位中子衍射实验平台利用巴黎爱丁堡压机可达约 10 GPa, 1400 K 的条件, Bull 等^[12,13] 利用该平台测得了 1 mm^3 体积的 Fe 在 0—10 GPa, 300—1000 K 的衍射谱, 并修正 Fe 的三相点为 8.2 GPa, 740 K; 日本 J-PARC 散裂中子源高压中子线站, 采用六面顶压机实现了高温高压的样品环境, 该线站宣称的温度压力条件可达 12 GPa, 2000 K, 此时样品体积可达 50 mm^3 , Hattori 等^[14-16] 利用该平台, 测得了硬柱石在 4.6 GPa, 1073 K 温压条件下的中子衍射谱.

本研究基于 CMRR 的高压中子衍射实验平台, 使用平台上载荷为 1500 kN 的 PE 型两面顶压机, 并采用单凹曲面碳化钨 (WC) 压砧、钛锆 (TiZr) 合金高压密封垫、二氧化锆 (ZrO_2) 绝热部

件、叶腊石传压介质和石墨加热管等材料, 设计和优化了一套用于产生高温高压样品环境的实验组装, 利用氧化镁 (MgO) 样品的原位中子衍射谱和状态方程对组装进行了压力温度标定. 整个组装置入 PE 型两面顶压机后, 由一套定位系统悬挂在衍射谱仪上, 可在三维方向上进行样品的移动和旋转定位^[17]. 本研究组对高温高压条件下的原位中子衍射实验结果进行了分析, 在加载为 800 kN, 加热功率输入为 530 W 时, 获得了 11.4 GPa, 1773 K 的样品环境条件.

2 装置与实验方法

2.1 高压原位中子衍射实验平台

CMRR 的高压原位中子衍射实验平台由中子束聚焦与准直系统、样品定位系统、PE 型两面顶压机与样品组装系统、信号采集系统和远程控制系统组成 (图 1). 从中子源导出的中子束截面尺寸是厘米量级的, 而高压实验的样品尺寸一般为毫米量级. 为了在有限的时间收集到具有足够强度的衍射谱, 使用椭圆形聚焦导管 (583.5 cm, 带有 1—7 cm 的可调节狭缝) 和锆单晶单色器对入射中子束进行了聚焦与准直^[17,18]. 锆单晶单色器的起飞角为 93.8° , 波长为 1.59 Å. 本文实验使用的狭缝为 7 cm, 样品处的中子强度为 $2.84 \times 10^6 \text{ n}/(\text{cm}^2\text{s})$.

样品定位与补偿系统主要是对初始样品进行定位, 在加压后样品位置发生移动时进行位移补偿, 以确保中子束准确地照射在样品上, 从而获得更好的样品衍射信号和系统分辨率, 样品定位精度为 0.01 mm. 中子被样品散射后通过 70 支 ^3He 管组成的中子探测器进行收集, 并通过反应堆大厅外的远程控制系统对实验压力、温度和衍射谱采谱参数进行远程控制. 实验采用单轴加压的 PE 型两面顶压机, 最大载荷为 1500 kN, 同时该压机配有 1500 W 直流电加载装置.

2.2 高温高压实验组装

PE 型两面顶压机是在中子衍射实验平台上常用的加载设备, 采用两个相对的压砧对组装中的样品施压. 组装内置的石墨管通电后可对样品进行加热, 通过调节输入功率控制样品腔温度. 本文实验采用单凹曲面 WC 压砧, 高压腔密封垫采用高强度 TiZr 合金 (67.7 mol%Ti, 32.3 mol%Zr). 预先加工两片环形密封圈, 将其放置在压砧凹曲面处,

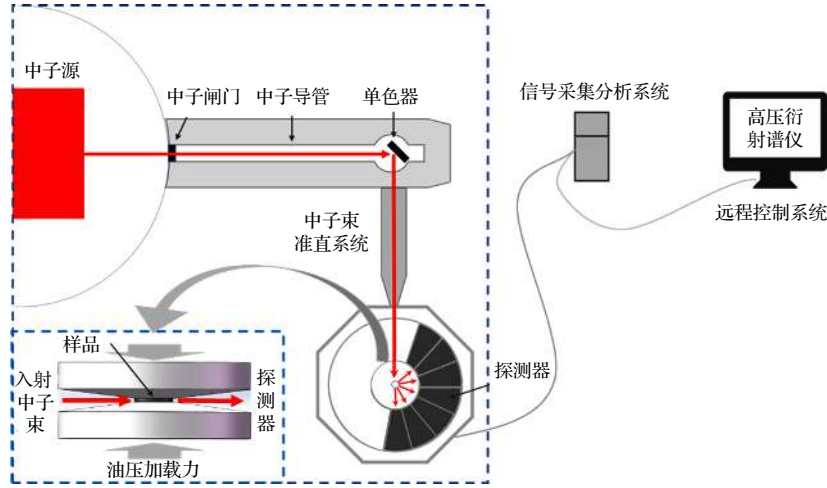


图 1 高温高压原位中子衍射实验平台总体结构图

Fig. 1. Overall structure of high temperature and high pressure *in-situ* neutron diffraction experimental platform.

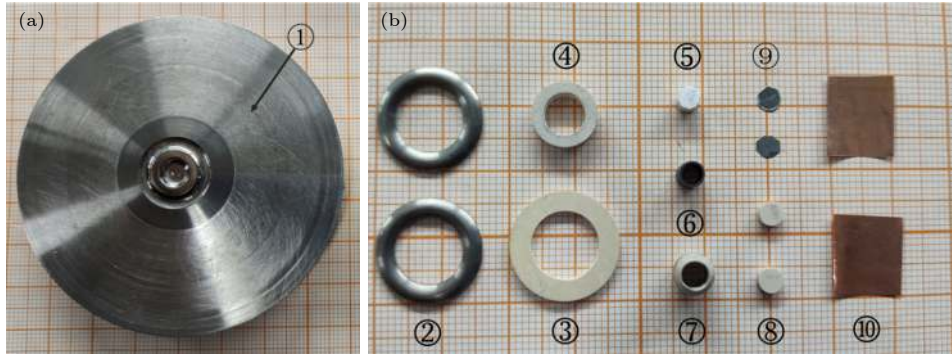


图 2 (a) 单凹曲面压砧; (b) 实验前组装元件实物图 ①碳化钨压砧; ②钛锆合金; ③叶腊石环; ④氧化锆环; ⑤样品氧化镁; ⑥石墨管; ⑦氧化锆管; ⑧氧化锆片; ⑨铼片; ⑩铜箔

Fig. 2. (a) or ① Optical picture of the single toroidal tungsten carbide anvil; (b) pictures of the high-pressure and high-temperature cell assemblies: ② TiZr alloy gasket; ③ pyrophyllite ring; ④ ZrO_2 ring; ⑤ sample of MgO; ⑥ graphite furnace; ⑦ ZrO_2 tube; ⑧ ZrO_2 disc; ⑨ Re foil; ⑩ Cu foil.

中间用高温焙烧后的叶腊石环进行绝缘。石墨管和铼片作为组装内置加热元件，组成密闭的高温加热腔。加热腔周围使用 ZrO_2 作为绝热材料和电绝缘材料。 ZrO_2 在使用前经过 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧 1 h，具有约 2.2 GPa 的压缩强度和 2.5 W/mK 的热导率。实验采用 MgO 作为样品，利用国产铰链式六面顶大压机进行预压处理，然后加工成直径为 3.5 mm 的圆柱体，并在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下进行脱水处理。

样品、加热管、密封垫等和压砧共同组成高温高压组装，其形貌及组装结构如图 2 所示。其中图 2(a) 为单凹曲面 WC 压砧，图 2(b) 为实验前样品及各组装元件实物图；组装结构示意图如图 3 和图 4 所示。

2.3 高温高压组装优化设计的理论分析

为了对整个高温高压加热组装进行优化设计，

首先对整个组装的不同区域在压缩过程中的应力状态进行简化模拟分析。将组装分区标记为 I, II, III 三个区域，压砧的中心凹环深为 1.5 mm，压缩前组装如图 3(a) 所示。样品腔 I 区域高 5.0 mm，体积为 62.8 mm^3 ；密封垫 II 区域高 2.0 mm，体积为 100.5 mm^3 。在不考虑压砧形变的情况下，当加载力使密封垫厚度压缩 1.0 mm 后，组装如图 3(b) 所示，样品腔 I 区域体积为 50.3 mm^3 ，密封垫 II 区域体积亦为 50.3 mm^3 。假设暂不考虑密封垫和样品的流变，此时密封垫和样品的平均压力（应力）由材料的压缩性和压缩比决定^[4]，即由物质的状态方程决定。物质的一阶状态方程如下：

$$P = \frac{B_0}{B'_0} [(V_0/V)^{B'_0} - 1], \quad (1)$$

其中， P 为压力， B_0 是对应区域材料的体弹模量， B'_0 是体弹模量一阶导数， V_0 是初始体积， V 是

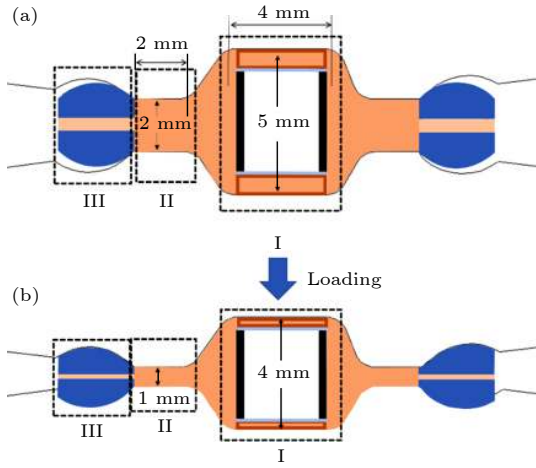


图3 模拟压缩前后组装示意图 (a) 压缩前; (b) 压缩后
Fig. 3. Assembly diagram before and after simulated compression: (a) Before compression; (b) after compression.

压缩后的体积. 密封垫和样品的体积压缩比分别为 50.0% 和 19.9%, 若密封垫和样品的体弹模量接近, 那么密封垫的压力增加将远远大于样品腔, 这导致密封垫 II 区域消耗大部分的加载, 样品腔压力发生效率降低, 并导致密封垫 II 区域存在较大的压应力与剪切应力, 容易使压砧破裂, 从而样品腔体压力无法继续提升.

为提高整个组装的稳定性、样品腔体压力发生效率和极限压力, 对密封垫进行了多次优化设计. 组装中对初始密封垫高度进行了优化调整: 区域 I, II 的相对高度差以递减方式设计, 压缩前组装样品腔 I 区域高为 6 mm, 体积为 75.4 mm³, 密封垫 II 区域高 2.5 mm, 体积为 125.7 mm³. 当加载力同样使密封垫区域 II 厚度压缩 1.0 mm, 此时样品腔 I 区域高 4.5 mm, 体积为 56.5 mm³, 密封垫 II 区域高 1.5 mm, 体积为 75.4 mm³. 同样假设不考虑密封垫和样品的流变, 二者的体积压缩比分别为 40.0% 和 25.1%, 此时样品腔的压缩比明显有所提高, 那么当密封垫达到同样压缩比时样品腔的压力将比优化前压力明显提高.

2.4 压力温度的原位中子衍射标定方法

高压实验中样品腔的压力和温度可根据标压物质体积变化, 由其状态方程计算得出. 标压物质通常是结构简单、中子衍射信号较强、具有标准的高温高压状态方程, 并且在高温高压下结构稳定的金属、氧化物和盐类物质. 本文实验采用 MgO 作为高温高压中子衍射组装样品腔的压力、温度标定物质. MgO 常作为传压介质和压力、

温度标定物质用于高温高压实验, 对其高温高压下的行为已有广泛的研究. 研究者们利用静高压原位 X 射线衍射、超声和动高压等实验测量手段, 得到了 MgO 在常压常温至 196 GPa, 3700 K 范围内的 P - V - T 数据 [19,20], 本研究体弹模量采用 $B_0 = 160$ GPa, 体弹模量一阶导数 $B'_0 = 4.2$, 常压下热膨胀系数 $\alpha_0 = 4.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

实验中测量了 MgO 在不同压力加载和加热功率输入条件下的原位中子衍射谱, 用 PDIndexer 程序对获得的中子衍射谱进行拟合, 得到样品 MgO 在该压力温度环境下的晶胞参数. 首先将常压高温下的晶胞体积代入三阶 Brich-Murnaghan 状态方程 (1) [19]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \times \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right) \right], \quad (2)$$

然后拟合得到样品腔体的压力.

进一步地, 维持系统加载不变, 对样品进行加热, 获得特定加热功率下的高温高压原位中子衍射谱, 利用 MgO 的高温高压状态方程 (2) [21]:

$$P(T, V) = \frac{3B_0}{(V/V_0)^{\frac{2}{3}}} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \times \exp \left\{ \frac{3}{2} (B'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \right\} + \alpha_0 B_0 (T - T_0). \quad (3)$$

拟合出此压力下样品腔内温度. 方程 (2) 和 (3) 中, P 为样品的压力, V 为所对应加载及加热功率下 MgO 的晶胞体积, V_0 为 MgO 在常温常压下的晶胞体积, B_0 为体弹模量, B'_0 是体弹模量一阶导数, α_0 为常压下 MgO 的热膨胀系数. 需要说明的是, 在进行压力、温度的同步标定时, 没有考虑加热对样品腔压力的影响. 以往的实验表明, 由于高温下组装内部物质的体积膨胀, 在恒定加载力条件下, 1000 K 的温升可能会导致样品腔 3% 左右的压力升高 [8], 本文已将这个情况考虑到温度的误差之中.

2.5 高温高压原位中子衍射实验

高温高压组装元件按图 4 所示装配好后置入 PE 型两面顶压机, 通过定位系统将样品定位到中子入射束与谱仪的衍射几何中心. 利用远程控制系统进行加压、加温和衍射谱采集, 系统加载和加热

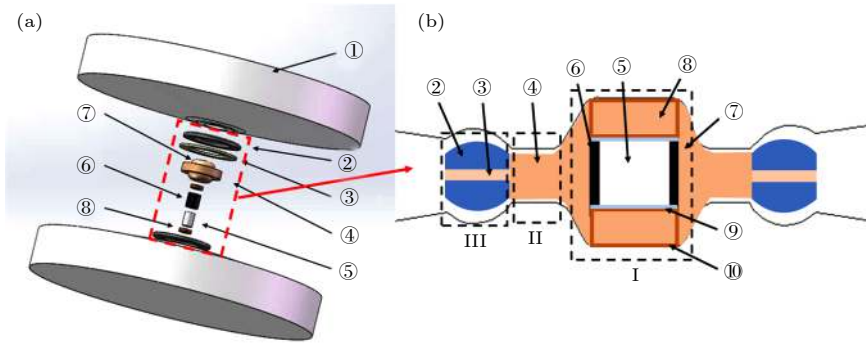


图4 优化后压砧和高温高压样品组装结构的 (a) 立体示意图与 (b) 截面示意图 ①碳化钨压砧; ②钛锆合金; ③叶腊石环; ④氧化锆环; ⑤样品氧化镁; ⑥石墨管; ⑦氧化锆管; ⑧氧化锆片; ⑨铼片; ⑩铜箔

Fig. 4. Schematic diagram of (a) three dimensional and (b) sectional of the high pressure and high temperature cell assembly: ① single toroidal tungsten carbide anvil; ② TiZr alloy gasket; ③ pyrophyllite ring; ④ ZrO₂ ring; ⑤ sample of MgO; ⑥ graphite furnace; ⑦ ZrO₂ tube; ⑧ ZrO₂ disc; ⑨ Re foil; ⑩ Cu foil.

功率输入曲线如图5所示. 采集常温高压谱的系统加载力分别为 0, 300, 500 以及 800 kN, 实验中每个压力点采谱时间为 15 h. 随后, 保持 800 kN 系统加载力, 分别在加热功率为 200, 315, 530 W 下进行高温高压原位中子衍射采谱, 对应加热电阻为 15.1, 13.9, 12.7 mΩ, 电阻随着加热功率的增加而减小, 采谱时间为 18 h.

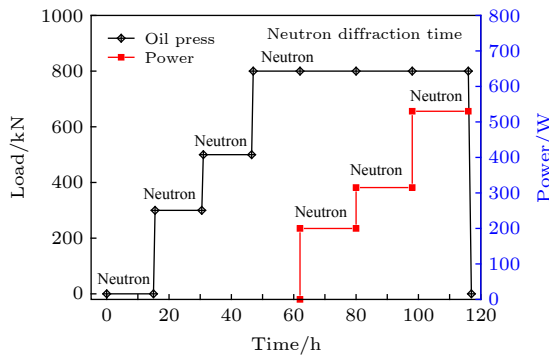


图5 系统加载力和加热功率输入曲线示意图
Fig. 5. Loading force and heating power input curves.

3 实验结果与分析讨论

3.1 高温高压原位中子衍射组装优化实验验证

为了对组装优化方法及模拟计算结果进行验证, 本研究组做了大量实验, 下面选择#1 和#2 两种组装进行分析对比. 首先对加压前后两种组装不同区域的密封垫和样品腔厚度进行测量, 结果如表1所示. 在#1 组装中, 密封垫 I 和 II 区域相对于压砧闭合时砧面的初始高度差相同, 两个区域在加压前都和压砧凹曲面完全接触贴合, III 区与砧面

存在很小的间隙 (~0.1 mm). 加压时由于 I 和 II 区域的 ZrO₂ 密封垫同时加载受力并受到压砧挤压, ZrO₂ 密封垫向外发生流变, 其厚度随着加载力的增大而降低. 当密封垫区域 III 的 TiZr 合金环与压砧表面接触时, TiZr 合金将开始提供侧向支撑并阻止密封垫流变. 这时腔体压力随着加载力增加而增大, 实验结果如表2所示. 300 和 500 kN 加载力下腔体压力分别为 2.0 和 2.9 GPa, 800 kN 加载下压砧出现破裂. 实验后分析发现, 由于 ZrO₂ 为脆性陶瓷, 随着加载力的增加, 区域 II 的 ZrO₂ 向外流变迅速变薄, 继续提高加载时密封区域 II 的压力上升过快, 此时外部加载力集中消耗在密封垫区域 II 上, 导致腔体压力难以继续提升, 且在该区域存在较大应力导致压砧破裂.

在#2 组装中对初始密封垫高度进行了优化调整, 区域 I, II, III 的相对高度差以梯度递减方式设计, 同样对加压前后不同区域的密封垫厚度进行测量, 结果如表1所示. 改进后的组装在 300, 500 和 800 kN 加载下, 腔体压力分别为 2.8, 4.8, 11.4 GPa. 由此可见, 相比于#1 组装, 样品腔压力发生的效率和整个组装所能承受的最大加载力都有明显提升. 对实验结果进行分析可知: 加压过程中, 密封垫 I 区域最先承受主要加载力, 发生部分流变, 并提高了该区域密度; 继续提高加载至一定程度时, 砧面与密封垫 II 区域接触, 此时, 密封垫 II 区部分开始承压, 产生侧向支撑和对样品腔体的密封作用; 进一步加压, I, II 部分的密封垫受轴向挤压并朝径向向外流变. 此后, 压砧外凹面将与密封垫 III 区域 TiZr 合金接触, 而 TiZr 合金的

表 1 实验前后密封垫 I, II, III 区域的厚度和不同加载力下对应的样品腔压力

Table 1. Thickness of gasket I, II, III zoom before and after compression, and cell pressures under different loading force.

No.	Before compression			After compression			Pressure/GPa		
	I	II	III	I	II	III	300 kN	500 kN	800 kN
#1	5.1	2.0	2.9	4.3	1.1	2.1	2.0	2.9	Anvil broken
#2	6.0	2.5	3.4	4.0	1.3	2.8	2.8	4.8	11.4

表 2 不同系统加载力及加热输入功率下对应 MgO 样品的晶胞参数、样品腔压力与温度

Table 2. Cell parameters, pressure and temperature of MgO under different loading force and heating power.

Load /kN	Power/W	MgO				
		$a/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	V/V_0	P/GPa	T/K
0	0	4.226	75.42	1	0.1	300
300	0	4.202	74.22	0.984	2.8 ± 0.3	300
500	0	4.186	73.39	0.973	4.8 ± 0.4	300
800	0	4.14	70.83	0.939	11.4 ± 0.9	300
800	200	4.178	72.92	0.967	11.4	1197 ± 117
800	315	4.189	73.48	0.974	11.4	1406 ± 117
800	530	4.208	74.52	0.988	11.4	1773 ± 117

高强度与高韧性可以有效阻止整体组装在水平方向的流变, 对密封垫 I, II 区域及样品腔提供侧向支撑. 因此, #2 组装在加压过程中, 密封垫各区域渐次承压, 避免了应力过度集中, 对其流变和轴向挤压进行了有效控制, 达到了明显提高腔体压力发生效率和极限压力的设计效果, 与之前简化模拟计算结果相符. 此外, 高压下 #2 组装密封垫 I 和 II 区域侧向流变相对较少, 压缩后期, 压砧凸台处密封垫厚度更大, 避免了上下压砧的过度挤压和样品腔的过度形变, 使整个组装可以在 800 kN 甚至更高的加载力下稳定运行, 增加了组装的稳定性. 因此, 为了提高 PE 型两面顶压机高压组装的稳定性和样品腔压力极限, 在进行优化设计时, 需要平衡密封垫不同区域在加压过程中的轴向挤压和流变; 或采用更高强度的合金和陶瓷复合组装及高硬度金刚石压砧, 使其可以承受更高的系统加载力, 并实现更高的压力发生效率, 以达到更高的腔体压力. 与此同时, 针对原位中子衍射实验, 还需要考虑如何尽量减少高温高压组装所产生的衍射背底, 以避免对样品衍射峰的干扰.

3.2 常温高压原位中子衍射谱分析

常温高压原位中子衍射谱如图 6(a) 所示, 分别在 300, 500, 800 kN 系统加载力条件下获得. 衍射谱中, 除样品 MgO 的衍射峰外, 还包含保温绝缘材料 ZrO_2 以及 WC 压砧等的中子衍射峰. 由

于 ZrO_2 , WC 等背底衍射峰与样品 MgO 的衍射峰没有重叠, 故不影响对样品衍射峰的分析. 随着油压加载的增加, 样品 MgO 的晶胞体积因压缩而减小, 中子衍射峰位向高角度发生偏移, 即样品腔内

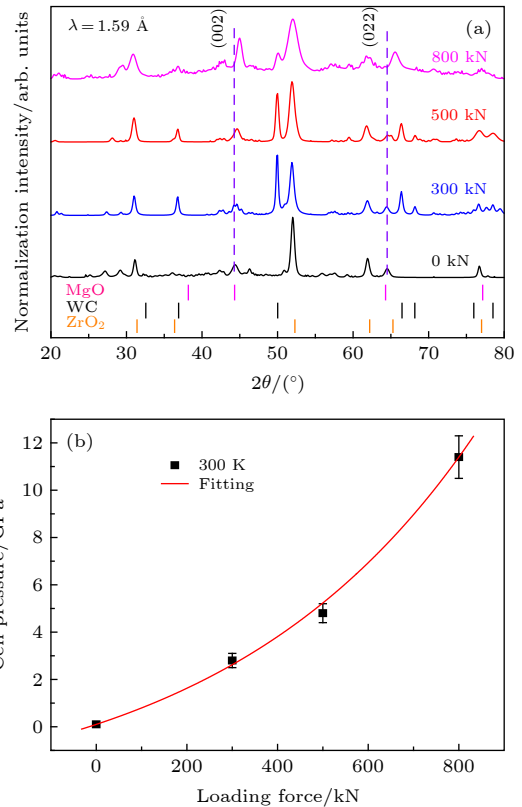


图 6 (a) 不同加载力下样品 MgO 的原位中子衍射谱; (b) 样品腔压力-系统加载力关系曲线

Fig. 6. (a) Neutron diffraction patterns under different loading force; (b) sample/cell pressures-loading force curve.

压力增加. 对衍射峰进行拟合, 获得 MgO 在常温高压下的晶胞参数 (表 2). 代入 (2) 式中可得到不同加载力下的样品腔体压力, 对各加载力下的衍射数据拟合得到了到如图 6(b) 所示系统加载力与样品腔压力的关系曲线, 其中在 800 kN 系统加载力下, 样品腔体压力为 (11.4 ± 0.9) GPa.

3.3 高温高压原位中子衍射谱分析

高温高压原位中子衍射谱如图 7(a) 所示, 在保持 800 kN 系统加载力条件下, 其加热输入功率分别为 200, 315, 530 W. 从图 7(a) 可以看出, 随着加热输入功率的增加, 样品衍射峰位向低角度方向偏移, MgO 的晶胞体积受热膨胀增大. 使用 PDIndexer 软件拟合后, 可得到不同加热功率下 MgO 的晶胞参数 (表 2). 利用 (3) 式得到了不同加热功率下的样品腔温度. 在 530 W 的加热功率下, 样品腔内温度为 (1773 ± 117) K, 拟合 MgO 晶胞参数时和加热对压力带来的误差会引起一定的

温度误差, 在 800 kN 系统加载力 (样品腔压力为 11.4 GPa) 下, 样品腔温度和加热输入功率的关系曲线如图 7(b) 所示. 事实上, 在进行高温高压原位中子衍射实验前, 已经对不同加载压力下的组装进行了离线的标温实验. 通过在样品腔中置入热电偶直接测温, 获得了加热功率与样品腔温度的关系. 实验结果表明, 由此得到的加热功率与样品腔温度的关系与高温高压原位中子衍射的结果相符, 误差在 2% 以内. 从图 7(a) 可以看出, 从常温常压条件下样品的衍射谱到 800 kN 加载的衍射谱, 样品衍射峰发生了宽化; 在对样品加热后, 其衍射谱宽度有所减小. 高压下衍射峰的变宽主要是由于: 一方面, 在高压下 MgO 样品中应力分布不均匀, 导致中心部分样品晶胞体积压缩大, 而边缘部分晶胞体积压缩小, 从而引起衍射谱宽化; 另一方面, 处于非静水压环境中的样品内部晶粒间会因相互挤压而在接触处产生微区偏应力, 随着环境压力增大, 这种微区偏应力也会增大, 并导致衍射峰宽化. 而在加热过程中, MgO 屈服强度随温度升高而降低, 样品软化, 样品中参与衍射区域的压力差及微区偏应力均会降低, 进而使得衍射峰宽度减小.

4 结 论

本文基于中国绵阳反应堆中子源上建立的高温高压原位中子衍射实验平台, 首次在国内开展了高温高压原位中子衍射实验. 采用单轴加载及凹曲面 WC 压砧, 设计了一套高温高压原位中子衍射的实验组装, 成功获得了不同压力和温度下样品的中子衍射谱, 并针对组装稳定性、压力发生效率等关键技术指标进行了优化和实验验证. 通过对加压前后密封垫厚度的对比及腔体压力的原位测量发现, 密封垫高度由压砧中心到边缘呈梯度减小的设计, 能有效控制密封垫不同区域在加压过程中的轴向挤压和流变, 可明显提高压力发生效率和组装的稳定性. 高温高压原位中子衍射实验结果显示, 采用 MgO 作为样品, 腔体压力、温度达到了 11.4 GPa, 1773 K. 本工作所获得的样品环境的压力温度条件, 为我国堆源中子高温高压原位衍射实验提供了一个具有国际竞争力的研究条件.

感谢中国工程物理研究院核物理与化学研究所中子物理学重点实验室提供的中子衍射实验平台及实验和数据分析上的帮助.

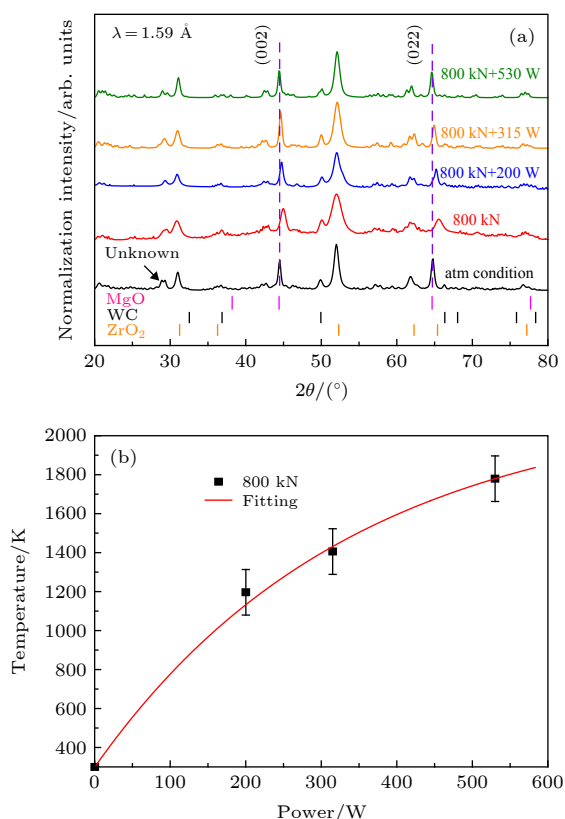


图 7 800 kN 加载下, 高温高压原位中子衍射谱与数据分析 (a) 不同输入功率下 MgO 的中子衍射谱; (b) 样品腔温度和加热输入功率关系曲线

Fig. 7. High pressure and high temperature neutron diffraction patterns under 800 kN loading force and data analysis: (a) Neutron diffraction patterns of MgO at different heating power; (b) sample/cell temperature-heating power curve.

参考文献

- [1] Terada N, Qureshi N, Chapon L C, Osakabe T 2018 *Nat. Commun.* **9** 4368
- [2] Bourgeat L E, Chapuis J F, Chastagnier J, Demas S, Gonzales J P, Keay M P, Laborier J L, Lelièvre B E, Lossierand O, Martin P 2006 *Phys. B* **385** 1303
- [3] Aksenov V, Balagurov A, Glazkov V, Kozlenko D, Naumov I, Savenko B, Sheptyakov D, Somenkov V, Bulkin A, Kudryashev V 1999 *Phys. B* **265** 258
- [4] Hu Q, Fang L, Li Q, Li X, Chen X, Xie L, Zhang J, Liu F, Lei L, Sun G, He D 2019 *High Pressure Res.* **39** 655
- [5] Xiang C, Hu Q, Wang Q, Xie L, Chen X, Fang L, He D 2019 *Chin. Phys. B* **28** 070701
- [6] Chen J, Hu Q, Fang L, He D, Chen X, Xie L, Chen B, Li X, Ni X, Fan C, Liang A 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 053906
- [7] Zhao Y, Dreelle R B V, Morgan J G 1999 *High Pressure Res.* **16** 161
- [8] He D, Zhao Y, Daemen L, Qian J, Lokshin K, Shen T, Zhang J, Lawson A 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4645
- [9] Calder S, An K, Boehler R, Dela C C R, Frontzek M D, Guthrie M, Haberl B, Huq A, Kimber S A J, Liu J, Molaison J J, Neufeind J, Page K, Dos S A M, Taddei K M, Tulk C, Tucker M G 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 092701
- [10] Boehler R, Molaison J J, Haberl B 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 083905
- [11] Schaeffer A M, Cai W, Olejnik E, Molaison J J, Sinogeikin S, Dos S A M, Deemyad S 2015 *Nat. Commun.* **6** 8030
- [12] Bull C L, Funnell N P, Tucker M G, Hull S, Francis D J, Marshall W G 2016 *High Pressure Res.* **36** 493
- [13] Klotz S, Le G Y, Strässle T, Stühr U 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 091904
- [14] Hattori T, Sano F A, Arima H, Komatsu K, Yamada A, Inamura Y, Nakatani T, Seto Y, Nagai T, Utsumi W, Itaka T, Kagi H, Katayama Y, Inoue T, Otomo T, Suzuya K, Kamiyama T, Arai M, Yagi T 2015 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **780** 55
- [15] Sano F A, Hattori T, Arima H, Yamada A, Tabata S, Kondo M, Nakamura A, Kagi H, Yagi T 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 113905
- [16] Ohira K S, Hattori T, Harjo S, Ikeda K, Miyata N, Miyazaki T, Aoki H, Watanabe M, Sakaguchi Y, Oku T 2019 *Neutron News* **30** 11
- [17] Shi Y, Chen X P, Xie L, Sun G A, Fang L M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 116101 (in Chinese) [史钰, 陈喜平, 谢雷, 孙光爱, 房雷鸣 2019 *物理学报* **68** 116101]
- [18] Xie L, Chen X P, Fang L M, Sun G A, Xie C, Chen B, Li H, Ulyanov V A, Solovoi V A, Kolkhidashvili M R 2019 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **915** 31
- [19] Tange Y, Nishihara Y, Tsuchiya T 2009 *J. Geophys. Res.* **114** 03208
- [20] Li B, Woody K, Kung J 2006 *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **111** 11206
- [21] Martínez D, Le G Y, Mézouar M, Syfosse G, Itié J P, Besson J M 2000 *High Pressure Res.* **18** 339

Optimal design and experimental verification of high-temperature and high-pressure assembly of neutron diffraction based on PE-type press^{*}

Jiang Ming-Quan^{1) #} Li Xin^{1) #} Fang Lei-Ming^{2) †} Xie Lei²⁾ Chen Xi-Ping²⁾
Hu Qi-Wei²⁾ Li Qiang^{1) 3)} Li Qing-Ze^{1) 2)} Chen Bo²⁾ He Duan-Wei^{1) ‡}

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*Key Laboratory for Neutron Physics, Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China*)

3) (*Guangdong Zhengxin Hard Material Technology R & D Co., Ltd, Heyuan 517000, China*)

(Received 2 June 2020; revised manuscript received 20 July 2020)

Abstract

High-pressure and high-temperature (high-P-T) *in-situ* neutron diffraction detection method is a field of growing interest, in particular, for its numerous applications in the field of condensed matter physics, crystal chemistry, geophysics, materials science and engineering. In this work, we design and optimize a set of assembly for high-P-T *in-situ* neutron diffraction experiment in neutron source of China by using Paris-Edinburgh (PE)-type press. The high-P-T experiment is carried out with a high-pressure neutron diffraction spectrometer (Phoenix) of China Mianyang Research Reactor (CMRR). A 1500 KN uniaxial loading system and a 1500 W constant current source provides extreme conditions of high-P-T for PE press. The toroidal anvil we use is made of tungsten carbide. We use two types of gaskets: one is machined from the null-scattering TiZr alloy and the other is made from the thermal insulation ceramic material of ZrO₂. High-temperature furnace is formed by graphite. First, a simplified simulation analyses of the pressure change rates in different areas of the entire assembly are carried out, and it is concluded that the gasket I, II, III areas are designed with a gradient decreasing method. The compression ratio of the sample chamber is significantly improved. Then when the gasket reaches the same compression ratio, the cell pressure will be higher than the pressure before optimization. After that, we conduct experimental verification on the optimized design. Through a series of optimization experiments for assembly on the rheological control of gasket, the improvement of thermal insulation performance and the maximization of effective sample volume under high-P-T, the key technical indicators and design scheme of the high-P-T *in-situ* neutron diffraction platform are verified. The temperature and pressure in the sample cavity are calibrated by using the MgO's high-P-T *in-situ* neutron diffraction spectrum and equation of state. The *in-situ* neutron diffraction sample cavity environment of the designed platform can reach the conditions of 11.4 GPa and 1773 K. The successful development of this assembly greatly improves the experimental conditions of CMRR high-P-T neutron diffraction platform. At the same time, it has important reference significance for further improving the high-P-T loading conditions of the PE-type press and expanding the application scope of the PE-type press.

Keywords: *in-situ* neutron diffraction, high pressure and high temperature, China Mianyang Research Reactor

PACS: 61.05.fm, 07.35.+k

DOI: 10.7498/aps.69.20200832

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11427810) and the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2018YFA0305900, 2016YFA0401503).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: flmyaya2008@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: duanweih@scu.edu.cn