文章编号：1000-5773(2009)02-0098-07

基于铰链式六面顶压机的二级 6-8 模超高压大腔体内置加热元件的设计与温度标定*

陈晓芳，贺端威，王福龙，张 剑，李拥军，房雷鸣，雷 力，寇自力

（四川大学原子与分子物理研究所，四川成都 610065）

摘要：首次报道了一种新型的基于铰链式六面顶压机的二级 6-8 模大腔体静高压装置的内置加热元件的设计与温度标定。此加热组装结构简单，升温快，保温效果好，并有效地解决了国外基于两面顶压机构架下的二级 6-8 模内加热组装中热电偶在施加压力时易断的问题。以低成本的碳管为加热元件，采用直接和间接两种加热方式，用双铂铑(Pt6%Rh-Pt30%Rt)B 型热电偶进行温度测量，并根据实验过程中加热功率与腔内实际温度的关系，对不同压力下腔体内的温度进行了标定。实验结果表明：此加热系统的油压达到 40 MPa(腔体压力约10 GPa)时，温度可以达到 1 700 ℃以上；在油压为 30 MPa、样品室温度为 1 000 ℃时，保温时间可达 2 h，甚至更长；实验中获得样品的直径可达 3 mm，高度可达 7 mm，实现了在高温超高压条件下大样品的制备，满足了实验对产生高温超高压条件的需要。

关键词：铰链式六面顶压机；6-8 模球分割大腔体高压装置；加热元件；温度标定

中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

在高压领域中，静高压实验设备包括金刚石压砧和大腔体压机(样品尺寸＞1 mm^3)。金刚石压砧自 1958 年被发明至今，随着设备的不断改进和各种测试方法的发展，已成为超高温高压条件下材料的合成以及物质结构、性质和相变等方面研究的重要手段，并被广泛应用于高压领域的研究[1-2]。金刚石压砧内部可产生的压力超过 100 GPa[3]，但样品尺寸一般仅有几到几十微米[4]，不能实现超高温高压下大样品的制备。大腔体静高压装置始于 Bridgman 时代(1910～1950 年)，主要包括两面顶与多面体压腔装置。两面顶压腔主要有凹曲面压腔、年轮式压腔、柱塞式压腔等，所能产生的最高温度和压力约为 1 500 ℃和 10 GPa[5-6]。由于两面顶压机存在模具设计复杂、操作繁琐以及硬质合金消耗高等缺点，从而限制了其使用范围。半个多世纪以来，多面体压腔装置经历了多次创新和改进，发展出多种类型，主要包括：四面体压机、六面体/顶压机及八面体压机(又称球分割高压装置)，其中四面体压机已基本不再使用。六面顶压机又分为铰链式和拉杆式两种。在六面体压腔中放入一套八面体增压单元，就形成二级六-八面体高压腔(二级 6-8 模大腔体)。如使用 WC 作为二级八面体增压单元材料，产生的最高温度和压力可达约 2 500 ℃和 25 GPa[7-8]。

* **收稿日期**：2008-05-07；**修回日期**：2008-08-11

作者简介：陈晓芳(1980－)，女，硕士研究生，主要从事大腔体静高压技术及超硬材料研究.
E-mail：chenxiaofanggpl@yahoo.cn

通讯作者：贺端威(1969－)，男，教授，博士生导师，主要从事高压科学与技术、超硬材料及纳米材料研究.
E-mail：duanweihe@yahoo.com.cn

由于国外的六面顶压机主要是拉杆式,其结构复杂,且造价高,使得目前国际上在大腔体静高压实验室中,运行的产生超高温高压的八面体压腔均为基于两面顶压机构架下的二级 6-8 模大腔体静高压装置。此高压装置采用滑块式组装将两面顶构架转变为六面体压腔,由于滑块与系统之间的摩擦会消耗一部分加载,使得传递到样品上的压力效率降低,并且由于对滑块材料的质量及加工精度要求严格,使得此类装置的制造和使用成本都很高[9-10]。随着高压科学与技术的不断进步,人们迫切期待一种低成本、大腔体、高效率的超高温高压装置的出现来满足生产和实验的需求。

在我国,普遍使用的国产铰链式六面顶压机迄今约有 40 多年的历史。国产铰链式六面顶压机具有自对中性、造价低、效率高、易操作的优点,是我国研究和生产金刚石和立方氮化硼(cBN)等超硬材料最成熟、应用最广的专用设备。但是,目前国产铰链式六面顶压机所产生的压力有限,一般低于 6 GPa。结合两面顶压机构架下的二级 6-8 模静高压装置的经验和国产铰链式六面顶压机的优势,四川大学高压科学与技术实验室已成功地研制出具有自主知识产权的、基于国产铰链式六面顶压机构架下的二级 6-8 模大腔体静高压设备[10-11]。其中设计规格为 14/8(八面体传压介质边长/八面体压腔边长)的压腔所产生的压力已达到 10 GPa 以上[10]。通过改变传压介质和二级增压单元的材料及规格,腔体所产生的压力有望达到 50 GPa 以上。此高压设备与国外基于两面顶压机构架、采用滑块式组装转变为六面体压腔的静高压装置相比,具有结构简单、造价低、操作简便以及效率高等优点[12-13]。

由于前期工作中没有在二级 6-8 模大腔体上建立起加热系统,本工作根据铰链式六面顶压机加热装置以及国外大腔体静高压装置加热系统的设计原理[14-16],成功设计出了基于国产铰链式六面顶压机为构架的二级 6-8 模大腔体内置加热装置,实现了国产铰链式六面顶压机在高温超高压条件下制备大样品。此加热设备使新研制的基于国产铰链式六面顶压机构架下的二级 6-8 模大腔体静高压设备更完备,使其实用价值更高,对于提高相关高压实验室的实验条件具有重要意义。

2　加热元件的设计与制作

2.1　加热系统的设计原理

高温高压下超硬材料的合成通常采用间接加热法和直接加热法两种。在直接加热法(即直热式)中,装于腔体内的合成样品本身就是发热体,样品的相变会引起腔体内电阻的变化,使得在相同的电功率下,腔体内的温度随电阻不断变化。间接加热法(即旁热式)是用一个绝缘管把腔体内样品与加热管隔开,腔体内样品本身不参与发热,使得电阻不受腔内样品相变的影响。与直热式相比,采用旁热式时,腔体内温度比较稳定。六方氮化硼(hBN)具有良好的稳定性、导热性、电绝缘性和耐化学腐蚀性。以 hBN 作为绝缘管可以在提高样品腔内温度稳定性的同时,有效防止样品污染。本实验采用直热式和以 hBN 作为绝缘管的旁热式两种加热方式,以碳管为加热元件,设计出一种基于国产铰链式六面顶压机构架下的二级 6-8 模大腔体内置加热装置。加热系统的结构如图 1 所示。

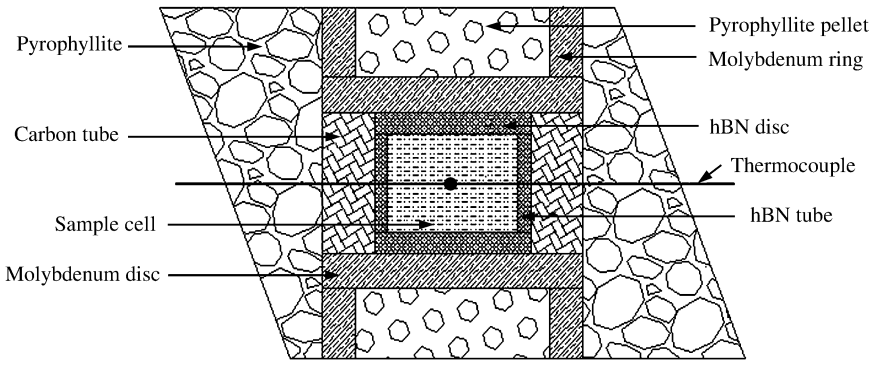
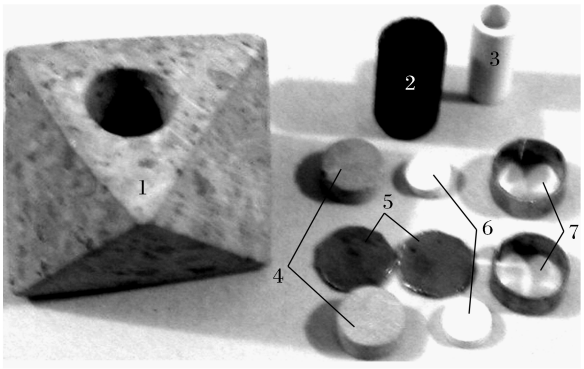


图 1　加热系统的结构示意图

Fig. 1　Sample assembly of the heating system for the split-sphere high pressure apparatus

高压下预压过的叶蜡石与没有经过预压处理的叶蜡石相比，压力产生的效率会提高 15%以上[17]。本实验中，叶蜡石块在六面顶压机上经过约 2 GPa 的预压处理，然后制成作为传压介质的正八面体，以达到在相同油压下使腔体内产生更高压力的效果。在本装置中，用钼环代替六面顶压机加热组装中常用的钢环，并用叶蜡石柱填满整个钼环内部。钼环与 6-8 模的接触部分为一个厚度仅有 0.2 mm 的小圆环。与铰链式六面顶压机加热装置中常用的钢环相比，导电钼环与 6-8 模的接触面积很小，有效地减少了热量从腔体内部经钼环向 6-8 模的传导，有利于进一步提高和保持腔体内的温度。加热系统的组装件实物如图 2 所示。



1. Pyrophyllite octahedral
2. Carbon tube
3. hBN tube
4. Pyrophyllite pellet
5. Molybdenum disc
6. hBN disc
7. Molybdenum ring

图 2 加热系统的组装件

Fig. 2 Picture of heating assembly parts

2.2 腔体热电偶的设计

此加热系统中，由于传压介质具有正八面体的独特结构，而且加热腔体内各个器件的尺寸相对原有铰链式六面顶压机腔体内各个加热器件小很多，因此腔体热电偶的组装比较困难。在本实验中，结合传压介质正八面体的结构特征，热电偶采用夹角 θ 为 120°的结构，测点位于碳管的中心，如图 3 所示。这样就可以在不分割正八面体的情况下，非常方便地将热电偶放置于预期的位置。加热系统中的陶瓷管没有穿过整个热电偶，而是被分为两节，使热电偶的中心测点与样品直接接触。这样设计既方便了陶瓷管的组装，又可避免由于陶瓷管导热慢而产生的测量温度滞后现象的出现，使腔体内中心温度的测量更为准确。高压处理后的热电偶在传压介质中所处的位置如图 4 所示。

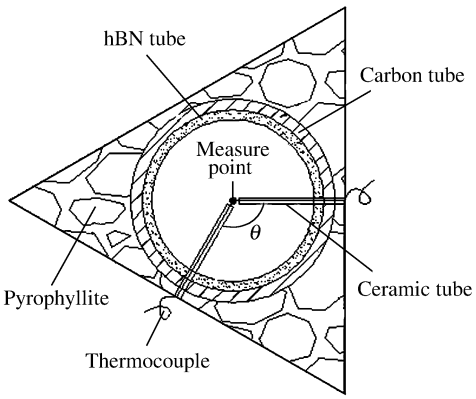


图 3 腔体热电偶的俯视图

Fig. 3 Planform view of the thermocouple in the cell

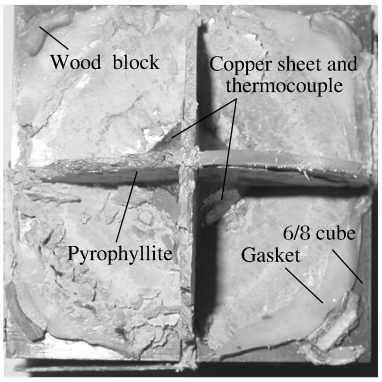


图 4 高温高压实验后的二级 6-8 模压腔内的组装件照片

Fig. 4 Picture of the cell assembly after high-pressure and high-temperature treatment

由于国外基于两面顶压机构架下的二级 6-8 模大腔体静高压装置一级顶锤不互相绝缘,因此热电偶不能直接通过 6-8 模与一级顶锤相连,而是通过导线经 6-8 模中相邻正八面体的接触面导出测温信号。在施加压力的过程中,6-8 模中各个正八面体相互挤压,相邻正八面体各个接触面之间产生很高的压力,使得此处引出测温信号的导线很容易断裂。本实验根据国产铰链式六面顶压机 6 个顶锤相互绝缘的特点,对热电偶的引出做出了如下改进:将热电偶直接与 6-8 模中的正八面体相连,通过铜片连接六面顶前后顶锤,从六面顶前后顶锤直接引出测温信号,进行腔体内中心温度的测量,如图 5 所示。此装置有效地解决了基于两面顶压机构架下的二级 6-8 模大腔体内置加热装置中引出测温信号的导线在加压过程中易断的问题。

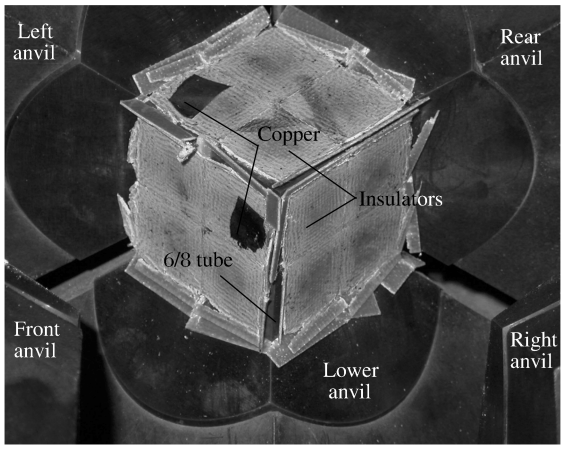


图 5　高压高温实验后在六面顶压腔内的二级 6-8 模装置

Fig. 5　Picture of the second stage package in the cubic press after high-pressure and high-temperature experiment

3　腔体内温度的测量

组装腔体内温度的测量非常方便。热电偶直接与 6-8 模两个相对的正八面体接触,由铜片将这两个正八面体与压机的前后顶锤连接,这样就可以方便地从压机的前后顶锤直接引出测温信号,从而对腔体内中心温度进行准确的标定。本实验所采用的腔体规格为 14/8(八面体传压介质边长/八面体压腔边长),在不同的油压(油压 30 MPa 对应的腔体实际压力约为 8.5 GPa,样品腔内的样品为 cBN;油压 40 MPa对应的腔体实际压力约为 10 GPa,样品腔内的样品为 hBN;均采用直热式加热)[9]下,对腔体内的中心温度进行了标定,并在油压为 30 MPa 的情况下对加热系统的保温性能做了测试(样品腔内的样品为一种铅的化合物,采用旁热式加热)。

加热方式采用功率控制,每一特定功率点停留约 2 min,以使腔体的中心温度达到稳定值。在 30 MPa的油压下,腔体中心温度与加热功率的关系如图 6 所示。多次实验表明,在一定的压力下,当腔体内各组装件材料相同、尺寸大小相近时,腔体内中心温度与加热功率具有可重复的对应关系。当加热功率为 0.55 kW 时,腔体中心温度可以达到 1 000 ℃以上,实现小加热功率下获得较高温度的效果。随着加热功率的增加,腔体中心温度可以达到 1 700 ℃,甚至更高。在 40 MPa 的油压下,加热功率与腔体内中心温度的关系如图 7 所示。从图中可以看出,在 1 000～1 200 ℃之间加热功率与腔体内中心温度的关系曲线有一个比较明显的拐点。有文献报道,在此压力和温度条件下石墨层的间距发生了一定的变化[18],因此石墨层间距的变化引起了加热电阻的突变,从而影响加热功率与腔体内中心温度的关系,但具体的原因还有待于进一步地实验验证。采用直热式加热时,若腔体内样品不同,组装的电阻将有所差异(见图 6、图 7),同时还会引起加热功率与腔体中心温度对应关系的变化。实验表明,在一定的温度和压力下,电阻随加热时间的延长略有升高,但在油压小于 40 MPa(腔体实际压力约为 10.0 GPa)、温

度低于 1 700 ℃的条件下,电阻随时间的变化不太明显(<2 mΩ)。

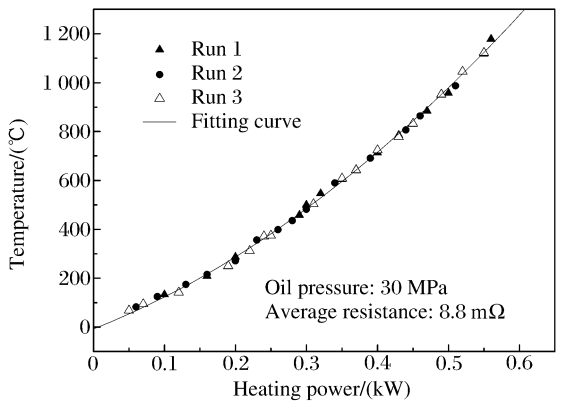


图 6 油压为 30 MPa 下加热功率与腔体中心温度的关系

Fig. 6 Evolution of the temperature versus heating power under 30 MPa oil pressure

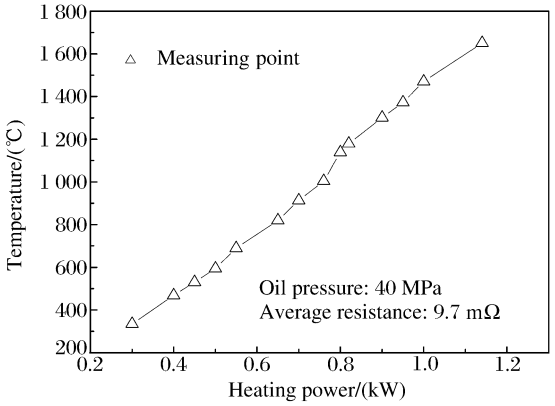


图 7 油压为 40 MPa 下加热功率与腔体中心温度的关系

Fig. 7 Evolution of the temperature versus heating power under 40 MPa oil pressure

在油压为 30 MPa 的条件下,控制功率以约 330 ℃/min 的升温速率升温至 1 000 ℃,保温保压 2 h 后,以同样的速率降至室温。腔体易升温,约 2 min 就可以达到 1 000 ℃,从而满足快速升温的要求。在实验过程中腔体电阻有很小的波动,为了保持所测腔体中心温度为 1 000 ℃,采用手动控制,将加热功率随电阻的波动做微小的改变,约 0.01 kW。加热时间与加热功率和腔体中心温度的对应曲线如图 8 所示。实验表明,此加热系统在一定的压力和功率下,腔体中心温度可以保持 2 h,甚至更长,因此腔体内温度具有很好的稳定性。

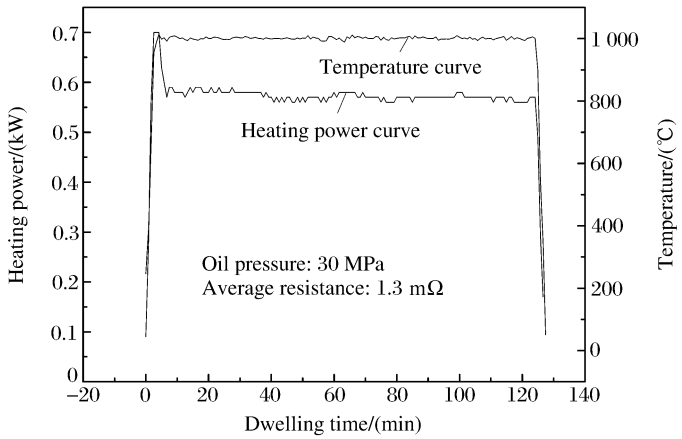


图 8 腔体中心温度与加热功率以及保温时间的关系

Fig. 8 Evolution of the cell temperature versus heating power and duration time

4 结 论

实验结果表明,此基于国产铰链式六面顶压机的二级 6-8 模大腔体内的加热组装设计简单,升温快,保温效果好,并有效地克服了国外基于两面顶压机构架下的二级 6-8 模内加热组装中热电偶在施加

压力时易断的缺点。实验样品的直径可达 3 mm,高度可达 7 mm,实现了高温超高压条件下大样品的制备。在较小的油压(<40 MPa,对应腔体实际压力约 10.0 GPa)条件下,当功率为0.55 kW时,温度就可以达到 1 000 ℃以上,实现了在较小功率下获得较高温度的效果;腔体内温度可以达到1 700 ℃,甚至更高。并且在油压为 0～40 MPa(腔体压力约 0～10.0 GPa)时,腔体内样品相同的情况下,加热功率与腔体内中心温度的对应关系具有良好的重复性;在一定加热功率下温度可以长时间保持稳定。

通过实验证明,在腔体压力、温度条件约为 0～11.0 GPa、0～1 700 ℃时,可以使用价格低廉的碳管作为加热元件,有效地降低了实验成本。石墨在一定的压力和温度下会直接转变成金刚石,为了满足在更高压力条件下对样品进行加热的需要,下一步我们将在此基础上尝试其它新材料(如 $LaCrO_3$ 等)。

基于国产铰链式六面顶压机的二级 6-8 模大腔体加热装置的成功设计,使实验室的二级 6-8 模大腔体静高压装置进入了实用阶段,是对压力高于 10 GPa 条件下大腔体内加热有意义的探索和尝试,对推动我国静高压科学与技术的发展,减小与国外的差距,具有重要意义。

References:

[1] Xu J A, Huang E. Graphite-Diamond Transition in Gem Anvil Cells [J]. Rev Sci Instrum, 1994, 65(1): 204-207.

[2] Zhang B, Guo W L. Cracking Diamond Anvil Cells by Compressed Nanographite Sheets Near the Contact Edge [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87: 051907.

[3] Jackson D D, Aracne-Ruddle C, Malba V, et al. Magnetic Susceptibility Measurements at High Pressure Using Designer Diamond Anvils [J]. Rev Sci Instrum, 2003, 74(4): 2467-2471.

[4] Wang Y B, Durham W B, Getting I C, et al. The Deformation-DIA: A New Apparatus for High Temperature Triaxial Deformation to Pressures up to 15 GPa [J]. Rev Sci Instrum, 2003, 74(6): 3002-3011.

[5] Zhao Y S, He D W, Jiang Q, et al. Development of High p-T Neutron Diffraction at LANSCE-Toroidal Anvil Press, TAP-98, in the HIPPO Diffractometer [A]//Chen J H, Wang Y B, Duffy T S, et al. Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications [M]. Elsevier Science & Technology Books, 2005: 461-474.

[6] Kanke Y, Akaishi M, Yamaoka S, et al. Heater Cell for Materials Synthesis and Crystal Growth in the Large Volume High Pressure Apparatus at 10 GPa [J]. Rev Sci Instrum, 2002, 73(59): 3268-3270.

[7] Cordier P, Rubie D C. Plastic Deformation of Minerals under Extreme Pressure Using a Multi-Anvil Apparatus [J]. Mater Sci Eng A, 2001(309-310): 38-43.

[8] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, et al. Ultrahard Polycrystalline Diamond from Graphite [J]. Nature, 2003, 421(6923): 599-600.

[9] Katsura T, Funakoshi K, Kubo A, et al. A Large-Volume High-Pressure and High-Temperature Apparatus for *in Situ* X-ray Observation, 'SPEED-Mk. II' [J]. Phys Earth Planet Interiors, 2004(143-144): 497-506.

[10] Wang F L, He D W, Fang L M, et al. Design and Assembly of Split-Sphere High Pressure Apparatus Based on the Hinge-Type Cubic-Anvil Press [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(9): 5429-5434. (in Chinese)
王福龙,贺端威,房雷鸣,等. 基于铰链式六面顶压机的二级 6-8 型大腔体静高压装置 [J]. 物理学报, 2008, 57(9): 5429-5434.

[11] He D W, Wang F L, Kou Z L, et al. A New Type Ultra-High Pressure Apparatus: China, 200710048839.2 [P]. 2007-12-26. (in Chinese)
贺端威,王福龙,寇自力,等. 用于产生超高压的新型装置:中国,200710048839.2 [P]. 2007-12-26.

[12] Wang G Z, Zhai X Q, Luo M. The High Pressure and High Temperature Apparatus of the Hinge-Type Cubic-Anvil Press [J]. Diamond and Abrasive Tools Engineering, 2000, 120: 34-37. (in Chinese)
王光祖,翟小青,罗　明. 铰链式六面砧高压高温装置 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2000, 120: 34-37.

[13] Li J, Tan X. Study on Structure of Main Body of Large-Scale Cubic Press [J]. Mining and Metallurgical Engineer-

ing,2006,26(3):61-64. (in Chinese)
李 杰,谭 鑫. 大吨位六面顶压机主机结构的研究 [J]. 矿冶工程,2006,26(3):61-64.

[14] Wang X C,Jia X P,Zhang T C,et al. cBN Synthesis in the System of hBN-Mg and Bonded Water [J]. Diamond and Related Materials,2003,12:57-60.

[15] Ohtaka O,Ohnishi N,Kubo K,et al. High-Pressure and High-Temperature Generation Using Diamond/SiC Composite Anvils Prepared with Hot Isostatic Pressing [J]. High Pressure Research,2005,25(1):11-16.

[16] Frost D J,Poe B T,Trønnes R G,et al. A New Large-Volume Multianvil System [J]. Phys Earth Planet Interiors,2004(143-144):507-514.

[17] Fang L M,He D W,Chen C,et al. Effect of Precompression on Pressure-Transmitting Efficiency of Pyrophyllite Gaskets [J]. High Pressure Research,2007,27(3):367-374.

[18] Gou Q Q. The Transformation Mechanism of Graphite-Diamond Under the High Pressure and High Temperature [J]. Journal of Jilin University,1974,(2):52-63.
苟清泉. 高温高压下石墨变金刚石结构转化机理 [J]. 吉林大学学报,1974,(2):52-63.

Design and Temperature Calibration for Heater Cell of Split-Sphere High Pressure Apparatus Based on the Hinge-Type Cubic-Anvil Press

CHEN Xiao-Fang, HE Duan-Wei, WANG Fu-Long, ZHANG Jian,
LI Yong-Jun, FANG Lei-Ming, LEI Li, KOU Zi-Li

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

Abstract: A new type of heater cell for the split-sphere high pressure apparatus based on the hinge-type cubic-anvil press was reported. This heating apparatus has the advantages of being simple, low cost, fast temperature rising, good heat insulation, and the temperature signal can be easily extracted. Carbon tube was used as a heating element for side-heating in our experiments. The size of the sample in the cell can reach 3 mm in diameter, and 7 mm in height. The relationship between the heating electric power and cell temperature was calibrated with Pt6% Rh-Pt30% Rt thermocouples under different pressures. The experimental results indicate that the temperature can reach 1 700 ℃ under the oil hydraulic pressure of 40 MPa (cell pressure is about 10 GPa). The temperature can keep stable for more than 2 h under a fixed power.

Key words: hinge-type cubic-anvil press; split-sphere large volume high pressure apparatus; heating element; temperature calibration