文章编号：1000-5773(2013)05-0633-29

基于国产铰链式六面顶压机的大腔体静高压技术研究进展*

王海阔[1,2]，贺端威[1]，许　超[1]，管俊伟[1]，王文丹[1]，寇自力[1]，彭　放[1]

（1.四川大学原子与分子物理研究所，四川成都　610065；
2.河南工业大学材料科学与工程学院，河南郑州　450001）

摘要：大腔体压机技术因具有静水压性好、样品尺寸大、样品腔内压力与温度分布均匀，且可与同步辐射X射线、中子衍射、超声测量等技术结合对样品进行原位测量等优点，越来越受到高压领域科研工作者的青睐。国内大腔体压机技术多基于国产铰链式六面顶压机构架，国产六面顶压机常规一级压腔所能产生的压力极限较低，约为6 GPa，在一定程度上制约了国内高压科学及相关学科的发展。近几年，基于国产六面顶压机，设计了两种一级压腔增压系统，集成了6-8型二级压腔加压装置。目前，在提供厘米量级样品的前提下，设计的两种一级压腔所能达到的最高压力约为10 GPa；若采用硬质合金二级顶锤，设计的6-8型二级压腔所能达到的最高压力约为20 GPa。最近，自行设计并制备了可产生高于50 GPa压力的多晶金刚石二级顶锤，采用此种顶锤将基于国产六面顶压机构建的二级加压系统的压力标定至35 GPa，拓展了国内大腔体静高压技术的压力产生范围。

关键词：铰链式六面顶压机；一级压腔；二级压腔；金刚石二级顶锤；控制系统；压力梯度

中图分类号：O521.3；O512.11　　**文献标识码**：A

1　引　言

压力（强）类同于温度与化学组分，是决定物质存在状态与导致结构物性改变的基本热力学要素之一。高压科学与技术可广泛应用于物理学、材料学、化学、地学与行星科学等领域[1-8]。高压实验技术是进行高压下材料合成及物性研究的物质基础。

静高压技术主要分为两种：金刚石对顶砧（小压机）技术和大腔体压机技术。金刚石对顶砧装置可产生高于600 GPa的压力（强）[9]，并可与同步辐射光源等实验手段相结合，对物质在极高压力条件下的结构和物性行为进行原位观测[10-13]，但金刚石对顶砧装置的样品腔直径一般只有几到几百微米。大腔体静高压装置分为一级压腔装置和多级压腔装置。一级压腔装置主要包括两面顶压机（凹曲面压机、年轮式压机和柱塞式压机等）和多面顶压机（四面顶压机和六面顶压机等）[14-16]，所能产生的最高压力一般不超过12 GPa[17-23]。多级（二级）压腔装置是以一级压腔装置为构架，通过内置多级增压单元的方法来提高腔体压力。使用硬质合金作为末级压砧材料，可获得的最高压力一般不超过25 GPa[24]，而使用多晶金刚石作为末级压砧材料，则可获得80 GPa以上的压力[25-26]。与金刚石压砧装置相比，大腔体压机

* **收稿日期**：2013-08-27；**修回日期**：2013-09-24

基金项目：国家自然科学基金科学仪器基础研究专项（11027405）；国家重点基础研究发展计划（973计划）（2011CB808200）

作者简介：王海阔（1984—），男，博士，主要从事超硬材料合成、大腔体静高压技术和高压下材料物性研究. E-mail：haikuo1983327@163.com

通讯作者：贺端威（1969—），男，博士，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的研究. E-mail：duanweihe@scu.edu.cn

具有静水压性好、样品尺寸大、压力和温度分布均匀等诸多优点，不足之处主要在于难以获得金刚石压砧装置所能达到的压力极限。

国内大腔体静高压技术多基于国产铰链式六面顶压机构架，常规一级压腔所能产生的压力极限约为 6 GPa[15-16,21,23]；可产生高于 20 GPa 压力的二级压腔技术多年来一直为空白。国内大腔体静高压技术的落后，在一定程度上制约了我国高压科学及相关学科的发展。近几年来，作者所在实验室基于国产六面顶压机设计了两种一级压腔增压系统，集成了 6-8 型二级压腔加压装置[27-29]。本文主要介绍本实验室研制的基于国产六面顶压机的两种一级压腔增压系统和二级 6-8 型大腔体静高压装置的力学结构、压力标定、加热组装设计、温度标定、多晶金刚石二级顶锤的制备，以及采用多晶金刚石作为二级顶锤产生 35 GPa 高压的一些工作[8]；另外，还介绍了关于压机控制系统改造、叶蜡石及 MgO 两种传压介质压力梯度定量测量的相关工作[22]。

2 两种可产生 10 GPa 压力的一级压腔

2.1 六面顶压机油路及控制系统

长期以来，国产铰链式六面顶压机采用增压器增压。其油路系统具有使用寿命长、升/降压速率高等优势，同时也存在升压曲线为台阶状、卸压不可控以及不能长时间保压等不足。基于国产六面顶压机设计产生压力更高的一级加压系统及二级加压系统，要求压机能够长时间保压，增压与卸压过程实现无级变速可调。基于以上情况，以增压器为动力的压机油路及常规的控制系统不能满足实验需求。

本实验室于 2004 年对自有的 6×800 t 六面顶压机的油路及压力、温度控制系统进行了改造。采用高压油泵为油路系统提供动力，实现了压机油路的“动态”增压，在保压与卸压过程中可进行无级变速调节，保温、保压的温度和压力控制精度分别达到了±1 K与±0.1 MPa(油压)。本实验室 6×1 400 t 压机的油压控制精度提高至±0.05 MPa，并可对升、保、卸压过程进行“静态”与“动态无级变速”之间的相互转换，卸压过程中实现了卸压油路可视及手动定量控制。另外，新调试的 6×1 400 t 压机安装了压缸活塞行程测试系统，可以同时测量六面顶压机 6 个压缸的行程，从而监控压机的同步性。图 1 为6×1 400 t 压机典型的升压、保压及卸压曲线(绿色为设定曲线，白色为运行曲线)。

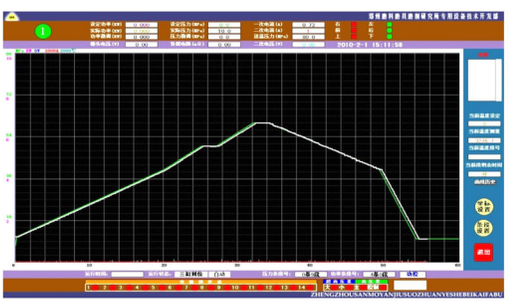


图 1 6×1 400 t 压机典型的升压、保压及卸压曲线

Fig. 1 A typical curve of increasing pressure、keep-up pressure and releasing pressure for the 6×1 400 t cubic press installed

2.2 一级压腔增压的理论模型

在六面顶压机中，油缸推动 6 个前端安装有顶锤的活塞朝三维笛卡尔坐标系的原点前进，6 个顶锤围成一个立方体一级压腔，压腔内可以放置相应尺寸的传压介质。当六面顶压机开始工作，外部加载推动 6 个顶锤作用在立方体传压介质的表面，继续增加外部加载，顶锤继续前进并挤压传压介质，在腔体内部产生高压。加载过程中，部分传压介质受到挤压，分布在 6 个顶锤之间形成密封边。外部加载力一部分通过顶锤锤面直接作用在传压介质合成腔区域，在高压腔内产生高压；另一部分作用在密封边区域，通过密封边材料的内摩擦力及与顶锤的外表面之间的摩擦力共同构成对高压腔的密封。为了提升一级压腔产生的压力极限，必须找到提升压腔压力的途径，因此以六面顶一级压腔为例，分析多面顶压腔增压的力学模型，进而提出提高多面顶压腔压力的途径。由图 2 可知，一级压腔内压力的产生过程大致可分为 3 个阶段[23]：六面顶压机开始工作时，6 个顶锤挤压传压介质，使部分传压介质分布到 6 个顶锤之间充当密封边，传压介质及密封边区域均以流动形变为主，这个过程末腔体压力可达到约 2 GPa，我们把这个过程称为阶段 1(图 2 中 Stage 1)；继续对六面顶一级压腔加压，密封边受到挤压且伴随少量流动而变薄，与此同时压腔体积也会变小，此过程只有少量传压介质流到顶锤之间充当密封边，压腔传压介质区域以弹性形变为主，密封边区域的弹性形变与流动形变同时存在，这个过程末腔体压力可达到

约 5 GPa，将这个过程称为阶段 2(图 2 中 Stage 2)；之后，密封边基本停止流动，传压介质及密封边均以弹性形变为主，由于密封边已经很薄且基本不再流动(密封边材料的强度会随着压力的增大而增大)，致使继续增加外部加载，也难以推动顶锤继续前进对压腔区域施加压力，这个过程末腔体压力最高可达到约 6 GPa，将这个过程称为阶段 3(图 2 中 Stage 3)。在阶段 3，所增加的外部加载大部分消耗在密封边区域，致使腔体压力基本不再增加，继续增加外部加载只会使顶锤碎裂，从而导致实验失败。

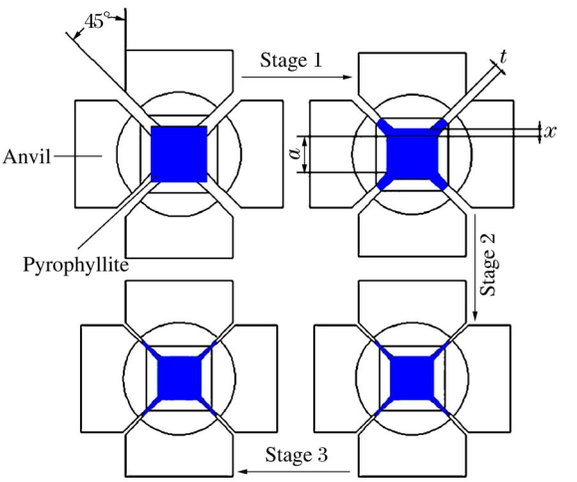


图 2 六面顶压机一级压腔压力产生过程分解图[23]

Fig. 2 The process of compression of the pressure cell in the large volume cubic press[23]

由以上分析可知，从阶段 2 开始，压腔传压介质区域以弹性形变为主，腔体增加的压力可用以下公式[30]表示

$$\mathrm{d}p = KB\mathrm{d}V/V \tag{1}$$

式中：$\mathrm{d}p$ 为压腔区域的压力增加量；K 为压腔系统常数，其大小与加压系统的顶锤硬度、几何尺寸等有关；B 为传压介质的体弹模量；$\mathrm{d}V$ 为压腔传压介质的体积在外部加载力作用下的减小量；V 为压腔传压介质体积。

如图 2 所示，六面顶压机的 6 个顶锤向前移动一小段距离 $\mathrm{d}x$，样品区域的压力增加量可表示为

$$\mathrm{d}p_1 \approx KB_1(\mathrm{d}x)/(x+a) \tag{2}$$

密封边区域的压力增加量可表示为

$$\mathrm{d}p_2 \approx KB_2(\mathrm{d}t/t) \tag{3}$$

式中：B_1 和 B_2 分别为样品区域传压介质和密封边区域密封边的体弹模量，a 为顶锤作用面的边长，t 为密封边的厚度($t=x\sin45°$)。从(1)式～(3)式可得到提高六面顶一级压腔压力的途径：选用体弹模量相对高的材料作为传压介质，以提高样品腔区域的压力 $\mathrm{d}p_1$；同时，选用体弹模量相对低的材料作为密封边，以降低密封边区域的压力 $\mathrm{d}p_2$；另外顶锤的硬度及压腔系统的几何尺寸也是提高样品腔压力的关键因素，可以通过选用硬度更高的顶锤和设计更佳的几何尺寸的加压系统来提高样品腔的压力。以上六面顶压机一级压腔(立方体压腔)增压的理论模型，可推广至四面顶压机(四面体压腔)与二级八面顶压机(八面体压腔)。

根据分析得到的提高一级压腔压力的途径，我们设计了两种一级压腔：顶锤-预密封边一级压腔系统和叶蜡石与 MgO 混合组装，并对两种一级压腔的压力与温度进行了标定，实验结果表明，在基本不减小样品腔体的前提下，此两种一级压腔可产生的最高压力约为 10 GPa，比常规一级压腔产生的压力极限提高了 4 GPa，两种组装均可在 9 GPa、1 700 ℃的温度压力条件下稳定运行[21,23,31]。

2.3 顶锤-预密封边一级压腔系统的设计与压力标定

2.3.1 顶锤-预密封边一级压腔系统的几何结构

图 3 为顶锤-预密封边一级压腔的组装，由 6 个与压机顶锤相匹配的硬质合金正四棱台和带有 12 条预密封边的异形叶蜡石传压介质(邵阳市斯达盛新材料有限公司，密度 2.51 g/cm^3)组成。正四棱台的下底面边长与压机顶锤作用面(正方形)边长一致，为 23.5 mm；上底面边长为14.5 mm。由 6 个硬质合金正四棱台和带有 12 条预密封边的异形叶蜡石传压介质组成的立方体混合组装的边长为 32.5 mm，我们将该组装与六面顶 6 个顶锤组成的一级压腔系统称为顶锤-预密封边一级压腔系统。

顶锤-预密封边一级压腔系统中立方体混合组装与常规的立方体叶蜡石相比，由于采用体弹模量大的 6 个硬质合金正四棱台替代相对位置的体弹模量较小的叶蜡石，整个立方体混合组装的平均体弹模量大于叶蜡石立方体，因此，在同样加载下，顶锤-预密封边一级压腔系统可以产生更高的压力。图 4 为国产铰链式六面顶压机常规一级压腔系统(图 4(a))与我们设计的顶锤-预密封边一级压腔系统(图 4(b))的结构示意图。



图 3 基于国产铰链式六面顶压机设计的顶锤-预密封边一级压腔系统的压腔混合组装
((a) 四棱台与异形传压介质组合前;(b) 四棱台与异形传压介质组合后)

Fig. 3 The optical photo of the hybrid pressure cell: Heteromorphosis pyrophyllite and cemented carbide rectangular table before fitting (a) and after fitting (b)

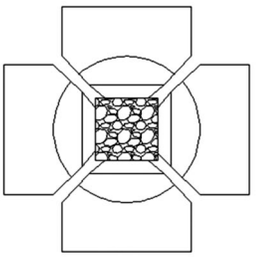


图 4(a) 常规的一级压腔系统

Fig. 4(a) Conventional anvil-gasket system

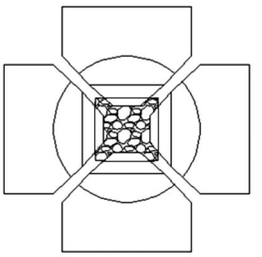


图 4(b) 顶锤-预密封边一级压腔系统

Fig. 4(b) New anvil-preformed gasket system

2.3.2 顶锤-预密封边一级压腔系统的压力标定

采用定点标压法对顶锤-预密封边一级压腔系统与常规的一级压腔系统的腔体压力进行标定,压力标定的实验过程及电路连接见文献 [32]。本文中所述所有一级压腔与二级压腔的压力标定实验均在本实验室的国产铰链式 6×800 t 六面顶压机上进行,所用压机的油缸直径为 320 mm。

在压力标定实验中,对每种标压物质的电阻进行 3 次测量,相变点取 3 次测量的平均值。图 5 为顶锤-预密封边一级压腔系统中标压物质 Bi 典型的电阻变化与外部加载的关系,由图 5 可以观察到 Bi 的 3 个相变点(电阻突变点),由于前两个相变点数值接近,因此只取第 1 个相变点 2.55 GPa 和第 3 个相变点 7.7 GPa [33]。

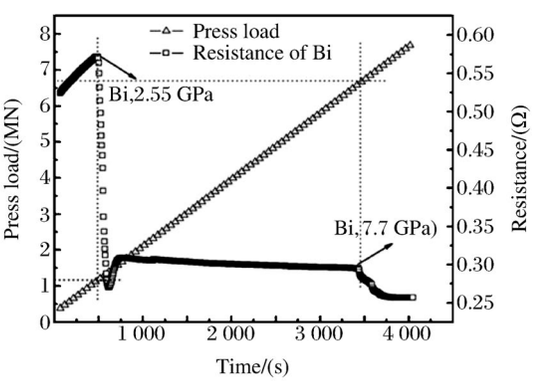


图 5 顶锤-预密封边一级压腔系统中标压物质 Bi 的电阻变化与外部加载的关系

Fig. 5 Relation of the resistance of Bi versus the press load for the anvil-preformed gasket system

表 1 列出了采用顶锤-预密封边一级压腔系统不同标压物质相变压力与外部加载的对应值,每个相变点对应的外部加载取 3 次测量的平均值。为了体现顶锤-预密封边一级压腔系统的优势,同时列出了常规一级压腔系统压腔内不同标压物质相变压力与外部加载力的对应值。

由表 1 可知,当达到相同的腔体压力时,顶锤-预密封边一级压腔系统所消耗的外部加载比常规一级压腔系统低约 30%。其原因可能为,顶锤-预密封边一级压腔系统中正四棱台上底面边长为 14.5 mm,小于常规一级压腔系统中顶锤作用面的边长(23.5 mm)。其结果也可用(1)式~(3)式所述理论解释:顶锤-预密封边一级压腔系统中的混合组装用体弹模量较高的 6 个硬质合金四棱台替代原来位置体弹模量相对低的叶蜡石,使得混合组装的平均体弹模量高于常规一级压腔系统中的叶蜡石立方块,因此,对

于顶锤-预密封边一级压腔系统,提高了一级压腔的压力产生效率。另外,采用顶锤-预密封边一级压腔系统,在 6.5 MN 加载下,观察到了 Bi 的第 3 个相变点(7.7 GPa);采用常规一级压腔系统,直到外部加载达到 9 MN 时(继续加压会导致顶锤碎裂),仍未观察到此相变点,也就是说,顶锤-预密封边一级压腔系统可产生的最高压力明显高于常规一级压腔系统。

表 1　顶锤-预密封边一级压腔系统与常规一级压腔系统不同标压物质相变压力与外部加载的对应值[21]

Table 1　Pressure calibration for the anvil-preformed gasket system (14.5 mm truncation anvils) and anvil-gasket system (23.5 mm truncation anvils)[21]

Calibrated material	Phase transition type	Sample chamber pressure/(GPa)	Press load/(MN)	
			Anvil-preformed gasket system	Anvil-gasket system
Bi	Ⅰ-Ⅱ	2.55	1.2	1.5
Tl	Ⅱ-Ⅲ	3.67	2.0	2.7
Ba	Ⅰ-Ⅱ	5.50	3.5	5.6
Bi	Ⅲ-Ⅴ	7.70	6.5	—

图 6 给出了顶锤-预密封边一级压腔系统和顶锤作用面边长分别为 14.5 和 23.5 mm 的常规一级压腔的腔体压力与外部加载的关系。由图 6 可知,在相同外部加载下,顶锤作用面边长为14.5 mm的常规一级压腔系统所产生的压力,高于我们设计的顶锤-预密封边一级压腔系统(正四棱台上底面边长为14.5 mm),其原因也可用(1)式～(3)式所述理论解释:在这种条件下,顶锤-预密封边一级压腔系统由于异形叶蜡石预密封边的存在,使得密封边区域的面积大于常规一级压腔系统密封边区域的面积,在相同加载下顶锤-预密封边一级压腔系统分配到密封边区域的加载高于常规一级压腔系统,因此常规一级压腔系统的压力产生效率高于顶锤-预密封边一级压腔。但是,即使常规一级压腔中顶锤作用面边长从 23.5 mm 减小至 14.5 mm,压腔的压力产生极限并没有提高,当外部加载增加到约 5 MN 时,一级顶锤发生了碎裂,此时顶锤的强度限制了更高压力的产生。而顶锤-预密封边一级压腔却可以产生更高的压力,其原因是预密封边的存在,使得顶锤-预密封边一级压腔系统的密封边区域的面积大于常规一级压腔系统,从而保护了一级顶锤(侧向支撑原理,亦或压应力提高了顶锤前段的强度)。对顶锤-预密封边一级压腔系统的压力标定曲线进行适当延伸,腔体压力可以达到约 9 GPa。北京大学高温高压实验室发展了我们设计的顶锤-预密封边一级压腔系统,他们采用上底面边长更小的四棱台,使得基于六面顶压机的顶锤-预密封边一级压腔系统的压力达到了10 GPa[31]。

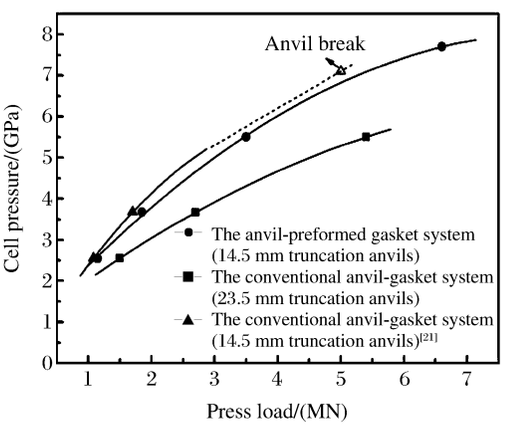


图 6　不同压腔系统的腔体压力与外部加载的关系

Fig. 6　Relation of the cell pressure versus the press load with different pressure cell system

对顶锤-预密封边一级压腔和常规一级压腔的对称区域进行了测量。测量方法为:首先,将叶蜡石传压介质分为两半,并在靠近内心的两个表面画上网格图案;然后,将由两块传压介质组成的立方体放入一级压腔并进行高压实验,观察卸压后叶蜡石立方体传压介质内网格图案的变化趋势(网格形状基本不变的区域为对称区域,其余区域为非对称区域),以估算压腔的对称区域。表 2 列出了顶锤-预密封边一级压腔系统和两种常规一级压腔系统的硬质合金锤面边长 l_{anvils}、叶蜡石立方体传压介质边长 $l_{\mathrm{pyrophyllite}}$ 及估算的叶蜡石压腔的对称区域。从表 2 中的数据可知,顶锤-预密封边一级加压系统与顶锤作用面边长为 32.5 mm 的常规一级加压系统相比,压腔对称区域略微减小;而与顶锤作用面边长为 14.5 mm 的常规一级加压系统相比,压腔对称区域大得多。其原因为:顶锤-预密封边一级加压系统中的异形叶蜡

石存在 12 条预密封边，减小了压腔区域传压介质的流动。也就是说，顶锤-预密封边一级加压系统在没有明显减小样品腔体的前提下，使得一级压腔产生的压力极限达到了约 10 GPa，比常规一级压腔产生的压力极限高出了约 4 GPa。

表 2 一级压腔系统的顶锤面边长 l_{anvils}、立方体传压介质边长 $l_{pyrophyllite}$ 及估算的对称区域[4]

Table 2 Symmetrically deformed region for the anvil-preformed gasket system and conventional anvil-gasket system with different anvil truncations under 4 GPa

System	l_{anvils}/(mm)	$l_{pyrophyllite}$/(mm)	Symmetrically deformed region/(mm×mm×mm)
Anvil-gasket system	23.5	32.5	18×18×18
Anvil-gasket system	14.5	24.5	11×11×11
Anvil-preformed gasket system	14.5	32.5	17×17×17

2.3.3 顶锤-预密封边一级压腔系统加热组装的设计

我们设计了顶锤-预密封边一级压腔系统的加热组装，其组装示意图见图 7，其中 MgO 也可用盐管代替。由图 7 可知，此组装的样品腔直径可达约 8 mm，与常规一级压腔相比，没有明显减小。在 8 MN 的外部加载下(对应的腔体压力高于 8 GPa)，采用 Pt6%Rh-Pt30%Rh 热电偶(B 型热电偶)对所设计的加热组装腔体的温度进行了标定[34]，图 8 给出了加热腔体温度与输入功率的关系。温度标定结果表明，当输入功率为 1.75 kW 时，样品腔体的温度可达到 1700 ℃。也就是说我们设计的顶锤-预密封边一级压腔系统的加热组装可在高于8 GPa压力、1700 ℃温度下稳定运行。

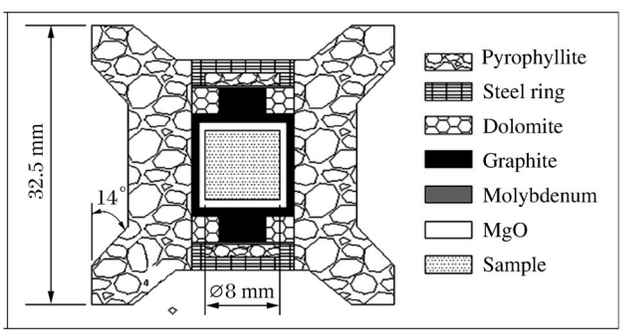


图 7 顶锤-预密封边一级压腔系统的加热组装图[21]

Fig. 7 Heating cell assembly used in the anvil-preformed gasket system[21]

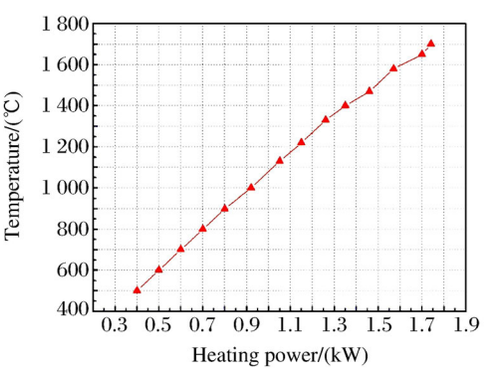


图 8 顶锤-预密封边一级压腔系统加热组装加热腔体的温度与输入功率的关系

Fig. 8 Relation of the temperature versus the heating power for the heating cell assembly used in the anvil-preformed gasket system

2.4 叶蜡石与 MgO 混合组装的设计与压力标定

2.4.1 叶蜡石与 MgO 混合组装的几何结构

基于国产六面顶压机，设计了一种叶蜡石与 MgO 混合组装，其几何结构见图 9，其中图 9(a)为由 12 条叶蜡石方条拼成的叶蜡石(北京门头沟模压叶蜡石，密度 2.65 g/cm^3)方框，图 9(b)为一个 MgO(自贡中鑫非金属材料厂，纯度 99.5%，密度 2.72 g/cm^3)传压介质异形体。叶蜡石方条的横截面边长为 6.25 mm，叶蜡石方框的边长为 32.5 mm，叶蜡石方框与 MgO 传压介质异形体可组成一个边长为 32.5 mm 的混合立方体组装，叶蜡石方框充当密封边，异形 MgO 充当压腔传压介质。MgO 的体弹模量高于常规一级压腔中相对位置叶蜡石的体弹模量[35-39]，两种系统中都采用叶蜡石作为密封边。

由(1)式～(3)式可知，在相同加载下，叶蜡石与 MgO 混合组装与常规的一级压腔相比可以产生更高的压力。图 10 所示为我们设计的叶蜡石与 MgO 混合组装一级压腔系统(图 10(a))与常规的一级压腔系统(图 10(b))。由图 10 可知，叶蜡石与 MgO 混合组装一级加压系统在加压过程中，叶蜡石方框被挤压流动到 6 个顶锤之间充当密封边，具有相对高体弹模量的 MgO 异形体作为压腔传压介质受到挤

压而产生高压;在常规的一级压腔系统加压过程中,充当密封边与压腔传压介质的均为体弹模量相对较低的叶蜡石。图 11 为加压前、后叶蜡石与 MgO 混合组装的对比实物图:图 11(a)为叶蜡石与 MgO 混合组装加压前的实物图;图 11(b)为叶蜡石与 MgO 混合组装加压后的实物图。



(a) Pyrophyllite cubic frame　　(b) Heteromorphosis MgO pressure-transmitting medium

图 9　叶蜡石与 MgO 混合组装实物图

Fig. 9　The optical photo of the hybrid pressure cell

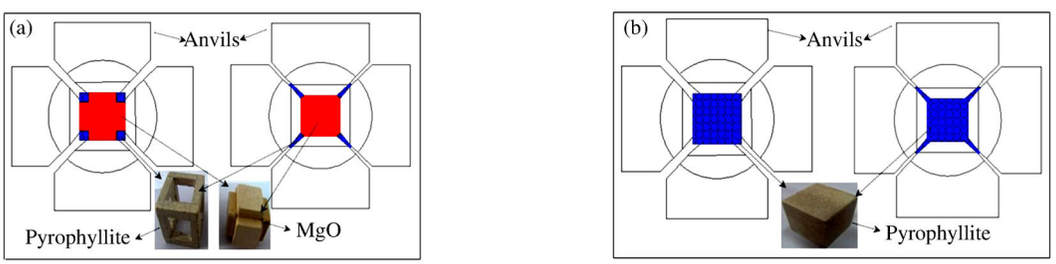
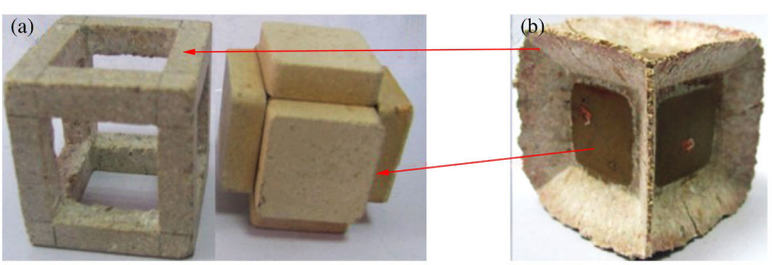


图 10　我们设计的(a) 叶蜡石与 MgO 混合组装一级加压系统与(b)常规的一级压腔系统[23]
(左为加压前,右为加压后)

Fig. 10　(a) The hybrid pressure cell of pyrophyllite and magnesium oxide at the beginning (the left) and the end (the right) of the pressurizing stroke;(b) Traditional pressure cell at the beginning (the left) and the end (the right) of the pressurizing stroke[23]



(a) At the beginning of the pressurizing stroke　(b) At the end of the pressurizing stroke

图 11　加压前、后叶蜡石与 MgO 混合组装的对比实物图[23]

Fig. 11　The optical photo of the hybrid pressure cell of pyrophyllite and magnesium oxide:Pyrophyllite cubic frame and MgO pressure-transmitting medium at the beginning and the end of the pressurizing stroke[23]

2.4.2　叶蜡石与 MgO 混合组装的压力标定

采用定点标压法对叶蜡石与 MgO 混合组装腔体压力进行标定,压力标定的实验过程及电路连接见文献[32]。对每种标压物质在压腔内的电阻变化进行 3 次测量,取 3 次测量的表压(外部加载)平均值。图 12 为我们获得的叶蜡石与 MgO 混合组装中标压物质 Bi 典型的电阻变化与外部加载的关系,由图 12 可以观察到 Bi 的 3 个相变点(电阻突变点),由于前两个相变点表压(外部加载)数值接近,只取第 1 个相变点 2.55 GPa 和第 3 个相变点 7.7 GPa[33]。

表 3 列出了采用叶蜡石与 MgO 混合组装不同标压物质相变压力与外部加载力的对应值(表中 HPCPM 表示叶蜡石与 MgO 组装),每个相变点对应的外部加载力(表压)取 3 次测量的平均值。为了体现所设计的叶蜡石与 MgO 混合组装的优势,表 3 同时列出了常规一级压腔系统不同标压物质相变压力与外部加载的对应值。此外,还列出了常规一级压腔系统采用经过大压机预压后的高密度叶蜡石作为传压介质的压力标定结果,叶蜡石在本实验室的 6×2 500 t压机上预压到 2 GPa,密度为 2.75 g/cm^3,在更高的压力下预压,叶蜡石的密度不会发生变化[32]。实验结果表明,高密度叶蜡石可以提高常规一级压腔系统的传压效率,但不能提高常规一级压腔产生的压力极限。

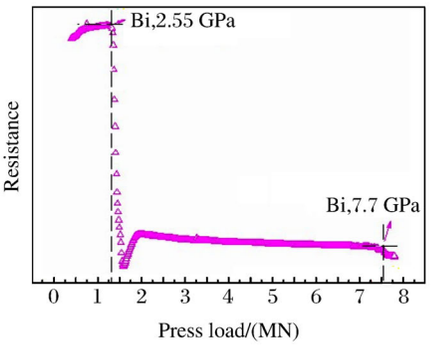


图 12 标压物质 Bi 的电阻与外部加载的关系

Fig. 12 Relation of the resistance of Bi versus the press load

表 3 不同组装方式、不同标压物质的相变压力和外部加载力[23]

Table 3 The results of pressure calibration for the hybrid pressure cell of pyrophyllite and magnesium oxide and traditional pressure cell (23.5 mm truncation anvils)[23]

Calibrated material	Phase transition type	Sample chamber pressure /(GPa)	Press load /(MN)		
			HPCPM	Traditional pressure cell (unprecompressed pyrophyllie)	Traditional pressure cell (precompressedpyrophyllie)
Bi	Ⅰ-Ⅱ	2.55	1.35	1.98	1.54
Tl	Ⅱ-Ⅲ	3.67	2.52	3.58	2.78
Ba	Ⅰ-Ⅱ	5.50	4.70	7.28	5.60
Bi	Ⅲ-Ⅴ	7.70	7.64	—	—

由表 3 可知,在腔体压力相同时,我们设计的叶蜡石与 MgO 混合组装所消耗的外部加载比常规一级压腔系统低约 40%。其原因为,设计的叶蜡石与 MgO 混合组装用体弹模量相对高的异形 MgO 传压介质代替了相应位置的体弹模量相对低的叶蜡石,而两种系统中充当密封边的均为体弹模量相对较低的叶蜡石。另外,采用叶蜡石与 MgO 混合组装,在 7.6 MN 加载下,观察到了 Bi 的第 3 个相变点 7.7 GPa;采用常规一级压腔,无论使用常规叶蜡石还是经过预压的高密度叶蜡石作为传压介质,直到外部加载达到 9 MN 时(继续加压会导致顶锤碎裂)仍未观察到此相变点。也就是说设计的叶蜡石与 MgO 混合组装可产生的最高压力要明显高于常规一级压腔。我们的实验结果表明,经过预压的高密度叶蜡石作为传压介质只能提高一级压腔产生压力的效率,并不能明显提高一级压腔产生的压力极限。其原因可解释为,经过预压的高密度叶蜡石与常规叶蜡石相比拥有较高的体弹模量,在六面顶压机压力产生的前两个阶段(见图 2),传压介质体积减小相同时,采用高密度叶蜡石的一级压腔可以产生相对较高的压力,从而提高了常规一级压腔系统产生压力的效率;然而,采用高密度叶蜡石的常规一级压腔在加压过程中充当密封边的也是高密度叶蜡石,由理论分析可知,在同样的外部加载下,消耗在密封边区域的加载会更多,导致了一级压腔在产生高压的过程中很早即进入了第 3 阶段(见图 2)。在此阶段,压腔的压力不会随着外部加载的增加而增加,大部分的外部加载都消耗在了密封边区域,继续增加外部加载只能使顶锤破裂而导致实验失败。此实验结果表明,单纯增加常规一级压腔系统中传压介质的体弹模量,并不能明显提高压腔的压力产生极限。如想提高一级压腔压力产生极限,必须在提高(不降低)压腔区域传压介质体弹模量的同时,不提高(降低)密封边物质的体弹模量。

图 13 给出了叶蜡石与 MgO 混合组装一级压腔系统、采用常规叶蜡石的常规一级压腔系统及采用经过预压的高密度叶蜡石的常规一级压腔系统的腔体压力与外部加载的关系。由图 13 可知,在相同

加载压力下,我们设计的叶蜡石与 MgO 混合组装所产生的压力最高,采用经过预压的高密度叶蜡石的常规一级压腔系统次之,采用常规叶蜡石的常规一级压腔系统最差。当腔体压力超过 5 GPa 时,常规一级压腔系统的两条标压曲线均偏离直线趋势而出现一个平台,说明随着外部加载的增加,常规一级压腔系统的腔体压力不再增加。从图 13 可知,常规一级压腔系统所能达到的最高压力约为 6 GPa;而采用经过预压的高密度叶蜡石的常规一级压腔系统,直到外部加载达到 9 MN 时(继续加压会导致顶锤碎裂),仍未观察到 Bi 的第 3 个相变点(7.7 GPa)。图 13 中叶蜡石与 MgO 混合组装的腔体压力标定曲线一直保持直线趋势,说明当腔体压力达到约 8 GPa 时,大部分外部加载依然分配到压腔区域,继续增加外部加载,腔体可以产生更高的压力。这是因为:在叶蜡石与 MgO 混合组装中,腔体区域 MgO 的体弹模量大于密封边区域叶蜡石的体弹模量[35-39],当腔体压力相同时,腔体区域 MgO 的变形相比常规压腔系统要小,这样就使得混合组装中叶蜡石密封边区域消耗的外部加载较小,密封边区域的变形也较小(继续增加外部加载,密封边会继续流动变形),从而导致密封边区域叶蜡石的体弹模量并未随腔体压力的增加而显著增加,因此 $B_1 > B_2$(材料的体弹模量一般随着所受压力的增加而增大),由理论分析可知,增加的大部分外部加载,仍然施加到 MgO 传压介质压腔区域。对叶蜡石与 MgO 混合组装的压力标定曲线进行适当延伸,腔体压力可达到 10 GPa。

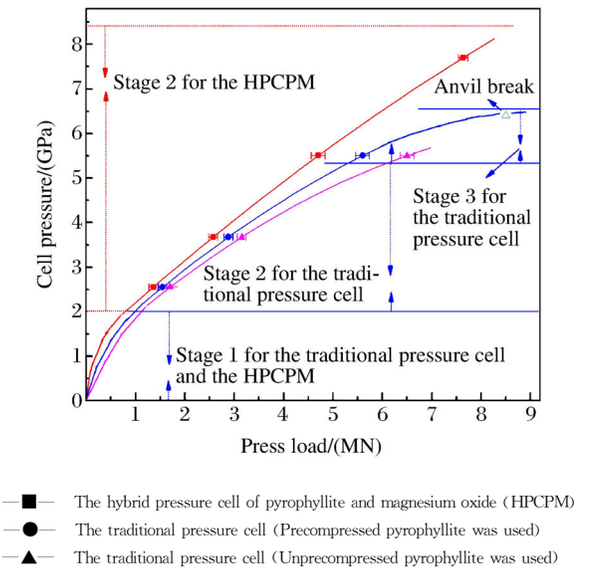


图 13　3 种一级压腔系统的腔体压力与外部加载的关系[23]

Fig. 13　Relation of the cell pressure versus the press load[23]

2.4.3　叶蜡石与 MgO 混合组装的加热组装

设计了叶蜡石与 MgO 混合组装的加热组装,图 14 给出了叶蜡石与 MgO 混合组装的加热组装图。由图 14 可知,此组装的样品腔直径可以达到约 11 mm。在 8 MN 的外部加载下(对应腔体压力高于 8 GPa),采用 Pt6% Rh-Pt30% Rh 热电偶(B 型热电偶)对加热组装进行了温度标定[34]。图 15 给出了加热腔体温度与输入功率的关系。温度标定结果表明,当输入功率为 2.4 kW 时,样品腔体的温度可达到 1 700 ℃。也就是说,我们设计的叶蜡石与 MgO 混合组装的加热组装可在高于 8 GPa 压力、1 700 ℃温度下稳定运行。

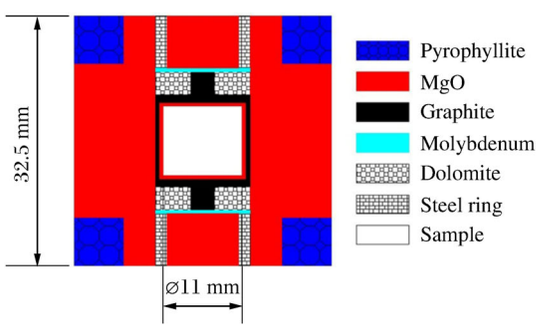


图 14　叶蜡石与 MgO 混合组装的加热组装图[23]

Fig. 14　The sample assembly for the hybrid pressure cell of pyrophyllite and magnesium oxide[23]

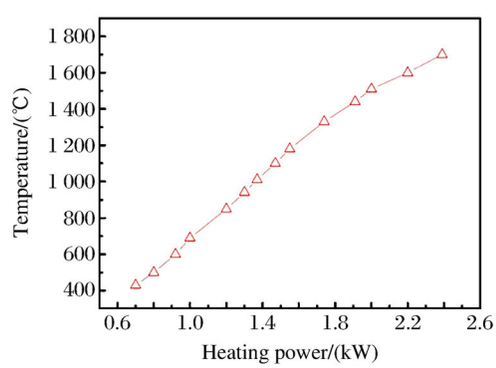


图 15　叶蜡石与 MgO 混合组装加热腔体温度与输入功率的关系

Fig. 15　Relation of the temperature versus the heating power for the heating cell assembly used in the hybrid pressure cell of pyrophyllite and magnesium oxide

3 采用硬质合金二级顶锤的二级(多级)加压系统的完善与优化

3.1 国内外二级(多级)加压装置发展简述

应用最广泛的二级(多级)大腔体静高压装置通常称为八面体压机,由 8 个二级(末级)顶锤、12 条密封边和一个正八面体传压介质组成的二级(末级)增压单元置于一级(前级)压腔内产生高压,如采用硬质合金二级顶锤,可产生的最高压力约 25 GPa,如采用多晶金刚石二级顶锤,压力极限可提高至约80 GPa[24-26]。国外使用的多级增压装置大多基于两面顶压机构架,通过采用滑块式组装,将两面顶压腔转变为六面顶压腔,再内置末级增压单元,转化为 2-6-8 型大腔体静高压装置[40],图 16 所示为基于两面顶压机构架的 2-6-8 型多级增压装置。目前国外主要朝着样品腔体大型化和产生更高压力两个方向发展。

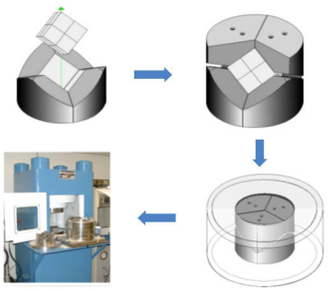


图 16 基于两面顶压机的多级增压装置示意图[40]

Fig. 16 Schematic of two-stage (multi-stage) apparatus based on two-anvil/Uniaxial press[40]

原理上,在六面顶压机内直接放置二级增压单元,省去了由两面顶向六面顶转换的过程,从而减少了系统由两面顶转换成六面顶时滑块之间所产生的摩擦[27]。所以,基于六面顶压机构架的二级 6-8 型大腔体静高压装置的高压发生效率高于两面顶压机构架的 2-6-8 型大腔体静高压装置[27]。国内大腔体静高压实验技术一直落后于日本、欧洲和美国。2007 年以前,国内的二级大腔体静高压技术处于空白。2007 年,本研究小组设计了基于国产铰链式六面顶压机的二级 6-8 型大腔体静高压装置,图 17 所示为基于六面顶压机构架的二级 6-8 型增压装置[41]。2008 年,本研究小组采用 14/8(八面体传压介质的边长/末级压砧正三角形截面的边长)组装在国产六面顶压机上产生了约 10 GPa 的压力[27]。随后,西南交通大学高压研究小组设计了基于三柱式两面顶压机的 2-6-8 型大腔体静高压装置,并产生了约 12 GPa 的压力[42]。2008～2013 年,本研究小组分别对二级 6-8 型大腔体静高压装置的高压发生效率机理和力学结构及末级压砧硬度对八面体压腔高压发生效率的影响进行了研究[28-29],并对 3 种组装(14/8、12/6 和 10/4)进行了压力标定[28-29]。

图 18(a) 为德国拜罗伊特大学采用基于两面顶压机构建的多级增压装置对 5 种组装(18/8、14/8、18/11、25/15 和 25/17)进行的压力标定曲线[43];图 18(b)为本研究小组采用基于国产铰链式六面顶压机构建的二级 6-8 型大腔体静高压装置对 3 种组装(14/8、12/6 和 10/4)进行的压力标定曲线。研究结果表明,对于同一组装,在腔体压力相同时,基于两面顶压机构架的 2-6-8 型增压装置所需要的加载吨位约为基于六面顶压机构架的二级 6-8 型增压装置所需吨位的 2.5 倍。换句换说,就加载吨位而言,基于六面顶压机构架的二级 6-8 型增压装置的压力产生效率约为基于两面顶压机构架的多级 2-6-8 型增压装置的 2.5 倍。

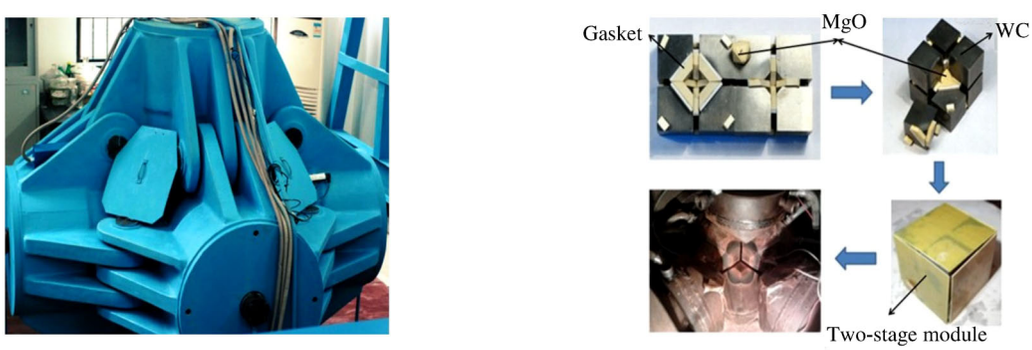


图 17 四川大学设计的基于国产铰链式六面顶压机的二级 6-8 型大腔体静高压装置示意图[41]

Fig. 17 The hinge-type cubic press at Sichuan University(An overview of the press frame (left), schematic of two-stage apparatus based on the hinge-type cubic press (right)) [41]

基于国产铰链式六面顶压机的二级增压装置的研制,扩展了国内大腔体压机产生的压力范围。但是,采用硬质合金顶锤的二级压腔系统很难产生高于 25 GPa 的压力,要产生高于 30 GPa 的压力,则需采用多晶金刚石二级顶锤;此外,基于国产铰链式六面顶压机构架的二级加压系统目前还存在着二级顶锤使用寿命短及加热不稳定的问题。下文介绍通过优化二级组装的密封边尺寸与二级顶锤的材料来提高二级压腔压力、14/8 与 12/6 加热组装的优化与设计、压力产生效率高且使用寿命长的硬质合金二级顶锤的优选、多晶金刚石二级顶锤的制备及采用多晶金刚石作为二级顶锤产生 35 GPa 高压等的相关工作。

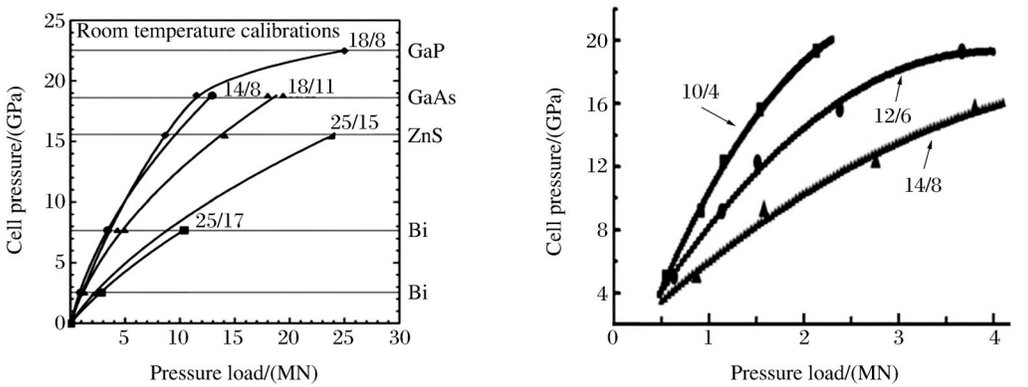


图 18　(a) 德国拜罗伊特地质研究所采用基于两面顶压机的多级增压装置对 5 种组装进行的压力标定曲线[43];(b) 四川大学 3 种组装的压力标定曲线[41]

Fig. 18　(a) Pressure calibration curves obtained at room temperature using the two-stage assembles based on two-anvil/Uniaxial press at the high pressure deformation laboratory of BGI[43];(b) Pressure calibration curves obtained at room temperature using two-stage assembles based on the hinge-type cubic press at the static high pressure LVP laboratory of Sichuan University[41]

3.2　14/8 与 12/6 加压加热组装的优化与设计

3.2.1　基于国产六面顶压机的二级静高压装置的结构

图 17 为基于国产六面顶压机的二级大腔体静高压装置结构图。一级压腔由 6 个硬质合金顶锤构成,油缸推动 6 个一级顶锤合围而形成一个用于放置二级增压单元的立方体压腔。二级压腔由 8 个截面为正三角形的截角立方块(多为硬质合金或多晶金刚石材质)构成,组合后 8 个截面合围形成一个用于放置八面体传压介质的二级八面体压腔。8 个截角立方块、一个八面体传压介质与 12 个叶蜡石密封条等组件组成立方的二级增压单元。

使用高纯 MgO 作为传压介质,密封条材质为天然叶蜡石,八面体传压介质的边长与二级顶锤的截角边长以一定的比例匹配。六面顶压机工作时,使 6 个一级顶锤作用在二级增压单元的 6 个表面,推动 8 个二级顶锤前进,挤压 MgO 八面体传压介质,在腔体内部产生高压[41]。加载过程中,放置于立方块之间的密封条受到挤压,形成密封边。油压加载力一部分通过二级顶锤锤面(正三角形截面)直接作用在传压介质上,在高压腔内产生高压;另一部分作用在叶蜡石密封边处,通过密封边材料的内摩擦力及与二级顶锤的外表面之间的摩擦力,共同构成对八面体高压腔的密封[41]。

3.2.2　14/8 组装密封边尺寸的优化

组成二级增压单元的二级顶锤、密封边及传压介质的材料和几何尺寸是影响压力产生效率的关键因素。实验选定密度为(2.40±0.03) g/cm^3 的 MgO 作为传压介质,对 14/8 组装的密封边尺寸进行了优化,提高了 14/8 组装的压力产生效率,并使 14/8 组装的压力产生极限从约 10 GPa 提高到了约 13 GPa。

采用维氏硬度为 14 GPa 的硬质合金二级顶锤,对 14/8 组装的密封边尺寸进行优化实验。实验在 6×800 t 六面顶压机上进行,通过 Bi(2.55 和 7.70 GPa)、ZnTe(5 GPa)、ZnTe(9 GPa)和 ZnTe(12.5 GPa)[44-49]相变点确定腔体压力与加载压力的关系。MgO 立方块在多用磨床上磨制成边长为(14.00±0.05)mm 的正八面体。压力标定原理及压力标定实验过程见文献[27-29]。

对采用长度和高度相同,宽度分别为 2.7、2.9、3.2 和 3.5 mm 叶蜡石密封条的 14/8 组装进行了压力标定。图 19 为叶蜡石密封条宽度为 3.2 mm 的 14/8 组装中标压物质 ZnTe 典型的电阻变化与外部加载的关系,由图 19 可观察到 ZnTe 的 3 个相变点(电阻突变点):第 1 个相变点为 5 GPa,第 2 个相变点为 9 GPa 和第 3 个相变点为 12.5 GPa。

图 20 给出了采用宽度分别为 2.7、2.9 和 3.5 mm 叶蜡石密封条的 14/8 组装的腔体压力与外部加载的关系。因采用宽度 3.2 和 2.9 mm 叶蜡石密封条的 14/8 组装产生压力的效率基本一致，所以图中只列出采用宽度 2.9 mm 叶蜡石密封条组装的腔体压力与外部加载的关系。从图 20 可以看出，采用宽度分别为 2.7 与 2.9 mm 叶蜡石密封条的 14/8 组装，腔体压力均能达到 12.5 GPa。采用密封条宽度为 2.7 mm 的 14/8 组装产生压力的效率明显高于采用宽度为 2.9mm 密封条的组装。尤其当腔体压力为 12.5 GPa 时，采用 2.7 mm 宽密封条的 14/8 组装使 ZnTe 在 12.5 GPa 压力下发生相变的加载油压降低了 10 MPa，产生压力的效率提高约 20%。当密封边的宽度为 2.7 mm 时，直到加载压力（表压）为 80 MPa 时，仍未观察到 ZnS (15.6 GPa)[12] 的相变。实验结果表明，采用维氏硬度为 14 GPa 的硬质合金二级顶锤，14/8 组装的腔体压力很难达到 15 GPa。当密封边宽度为 2.7、2.9 和 3.2 mm 时，均观察到了 ZnTe (12.5 GPa) 的相变。当密封边的宽度为 3.5 mm 时，直到加载压力（表压）为 80 MPa 时，仍未观察到 ZnTe (12.5 GPa) 的相变。分析原因如 2.2 节所述，当密封边尺寸过大，导致分配到密封边区域的外部加载过多，而使压力产生效率下降。

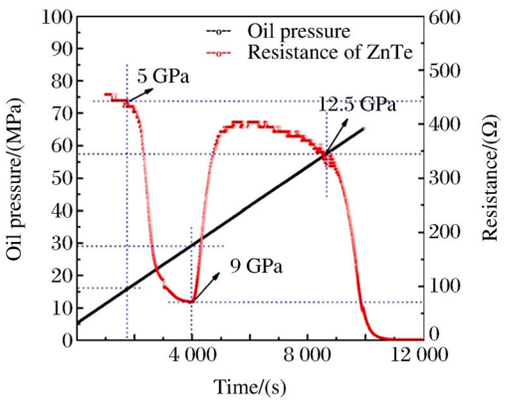


图 19 标压物质 ZnTe 典型的电阻变化与外部加载的关系[41]（叶蜡石密封条宽度 3.2 mm，14/8 组装）

Fig. 19 The resistance of ZnTe wire versus the press load for the 14/8 assemble using the second stage package in the cubic press[41]

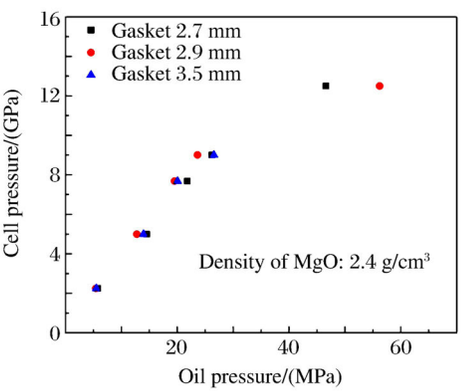


图 20 不同宽度叶蜡石密封条 14/8 组装的腔体压力与外部加载的关系[41]

Fig. 20 Relation of the cell pressure versus the press load for the 14/8 assemble using the second stage package in the cubic press[41]

图 21 为密封边宽度为 2.9 和 3.5 mm 的 14/8 组装卸压后的实物图。从图 21 可知，采用宽度为 3.5 mm 密封边的 14/8 组装的密封边区域要明显大于密封边宽度为 2.9 mm 的 14/8 组装。实验结果表明，减小密封边尺寸可以明显提高二级压腔产生压力的效率，我们通过优化密封边的尺寸，使采用硬度 14 GPa 硬质合金二级顶锤的 14/8 组装的压腔产生的压力上限从约 10 GPa 提高到了约 13 GPa（实验还表明，采用南非天然叶蜡石密封边时二级组装的放炮几率较低）。但是密封边过小，会增加二级顶锤碎裂和放炮的几率，从而导致实验失败。通过大量实验，我们认为在 14/8 组装中密封边的宽度为 3.2 mm 最合适。下文所述采用 14/8 组装及 12/6 组装的实验所采用的密封边宽度均为 3.2 mm。实验表明，采用硬度 14 GPa 硬质合金二级顶锤的 14/8 组装产生的压力上限很难达到 15 GPa 的压力。为了产生更大的压力，必须采用硬度更高的顶锤材料。



(a) The gaskets with width of 2.9 mm　　(b) The gaskets with width of 3.5 mm

图 21 密封边宽度为 2.9 mm 和 3.5 mm 的 14/8 组装卸压后的实物图[31]

Fig. 21 Optical picture of cell assembly after high-pressure and high-temperature treatment[31]

3.2.3　采用不同硬度二级顶锤的 14/8 组装的腔体压力标定

二级顶锤的硬度是决定二级压腔产生的压力极限和压力产生效率的关键性因素。实验表明,使用维氏硬度 H_V 为 14 GPa 的硬质合金二级顶锤,14/8 组装的腔体压力很难达到 15 GPa。为了产生更高的压力,应选用维氏硬度为 19 GPa 的硬质合金二级顶锤。对使用高硬度硬质合金二级顶锤的 14/8 组装的腔体压力进行了标定。表 4 同时列出了使用维氏硬度为 14 和 19 GPa 二级顶锤的 14/8 组装中标压物质 Bi、ZnTe 和 ZnS 的相变压力与外部加载力的对应值,以便于比较。从表 4 可以看出,在 14/8 组装中采用维氏硬度为 19 GPa 硬质合金二级顶锤产生压力的效率明显高于采用维氏硬度为 14 GPa 硬质合金二级顶锤。尤其当腔体压力在 12.5 GPa 时,采用维氏硬度为19 GPa硬质合金二级顶锤的 14/8 组装,使 ZnTe(12.5 GPa)发生相变的外部加载降低了 2 MN,产生压力的效率提高了约 45%,当外部加载为 3.65 MN 时,腔体压力达到了 15.6 GPa;而使用维氏硬度为 14 GPa 硬质合金二级顶锤的 14/8 组装,直到加载压力(表压)为 80 MPa 时,仍未观察到 ZnS(15.6 GPa)的相变。实验结果表明,采用高硬度的硬质合金二级顶锤可以显著提高压腔产生压力的效率,同时可以提高压腔产生的压力极限。

表 4　维氏硬度为 19 和 14 GPa 二级顶锤 14/8 组装中标压物质 ZnTe 和 ZnS 的相变压力与外部加载力的对应值[41]

Table 4　Pressure calibration for the 14/8 assemble using the two-stage cemented carbide anvils with Vicker's hardess of 19 and 14 GPa[41]

Calibrated material	Cell pressure /(GPa)	Press load/(MN)	
		H_V=14 GPa	H_V=19 GPa
ZnTe	5.0	1.05	0.09
ZnTe	9.0	1.92	1.65
ZnTe	12.5	4.51	2.64
ZnS	15.6	—	3.75

图 22 给出了使用维氏硬度为 14 和 19 GPa 硬质合金二级顶锤的 14/8 组装的腔体压力与外部加载的关系。通过采用高硬度的硬质合金二级顶锤可使 14/8 组装产生的压力上限从约 13 GPa 提高到约 16 GPa,对采用高硬度硬质合金二级顶锤的 14/8 组装的压力标定曲线做适当延伸,在更高的外部加载下,应该可以产生18 GPa的压力。由图 22 可知,在外部加载较低的情况下,采用高硬度硬质合金顶锤的二级组装产生压力的效率并没有得到显著提高,随着外部加载的增加,采用高硬度顶锤的二级组装产生压力的效率明显高于采用较低硬度顶锤的二级组装。原因为,在外部加载比较大的情况下,硬度较低的硬质合金顶锤将发生变形,变形时消耗一部分外部加载,同时,还增加了硬质合金二级顶锤作用面的面积,最终导致压腔的压力不再增加,继续增加外部加载力只会使顶锤产生更大的变形直至顶锤发生碎裂而导致实验失败。

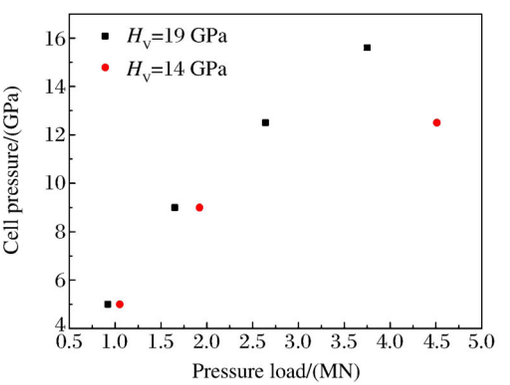


图 22　不同维氏硬度硬质合金二级顶锤的 14/8 组装的腔体压力与外部加载的关系[31]

Fig. 22　Relation of the cell pressure versus the press load for the 14/8 assemble using the second stage package in the cubic press

当使用硬度更高的硬质合金二级顶锤时,顶锤在高压下的变形相对较小,所以产生压力的效率明显提高。图 23 为使用后的硬质合金二级顶锤的变形情况,图 23(a)为使用前的顶锤,图 23(b)和图 23(c)分别为使用后的维氏硬度为 14 和 19 GPa 硬质合金二级顶锤。由图 23 可知,高硬度硬质合金二级顶锤在高压作用后的变形程度比低硬度硬质合金二级顶锤小。通过对比实验可知,顶锤的硬度是决定二级压腔压力产生极限和压力产生效率的关键性因素,在设计高压装置时,用于产生高压的部件的强度(主要是硬度)与所产生的最高压力正相关。

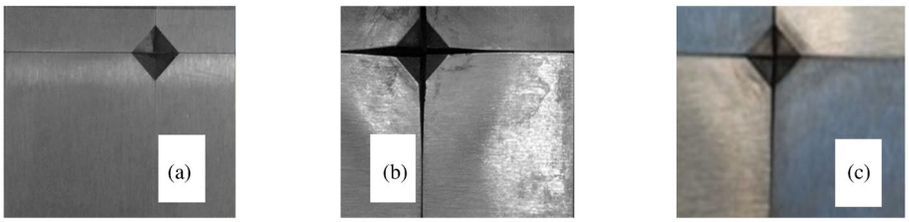


图 23 使用后的二级顶锤的变形情况[41]

((a) 为使用前的顶锤;(b),(c)分别为使用后维氏硬度为 14 和 19 GPa 的二级顶锤

Fig. 23 Optical picture of the two-stage cemented carbide anvils after high-pressure and high-temperature treatment[41]

((a) Before usage;(b),(c) After high-pressure and high-temperature treatment

(With Vicker's hardess of 14 GPa (b) and 19 GPa (c))

3.2.4 12/6 加压组装的压力标定

由实验可知,二级增压单元中硬质合金顶锤的硬度与密封边的尺寸是决定压腔系统产生的压力极限和效率的关键因素。将密封边宽度为 3.2 mm(经优化后得到的尺寸)的密封条和维氏硬度为19 GPa的高硬度硬质合金二级顶锤应用于 12/6 加压组装,并对加压组装进行压力标定,通过 ZnTe(5 GPa)、ZnTe(9 GPa)、ZnTe (12.5 GPa)、ZnS(15.6 GPa)和 GaAs(19 GPa)[44-49]的相变点确定腔体压力与外部加载力的关系。图 24 为实验获得的 12/6 组装中标压物质 GaAs 典型的电阻变化与外部加载的关系,如图所示,当外部加载约为 3.65 MN 时,GaAs 的相变点为 19 GPa。

图 25 为 12/6 组装的腔体压力与外部加载的关系,由图可知,12/6 组装可以产生约19 GPa的压力。该组装因减小了二级顶锤锤面的面积,因而可以产生更高的压力,扩展了基于国产铰链式六面顶压机构架的二级压腔装置所能产生的压力范围。

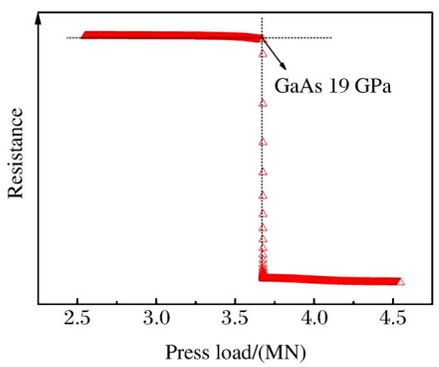


图 24 12/6 组装中标压物质 GaAs 典型的电阻变化与外部加载的关系[41]

Fig. 24 Relation of the resistance of GaAs versus the press load for the 12/6 assemble using the second stage package in the cubic press[41]

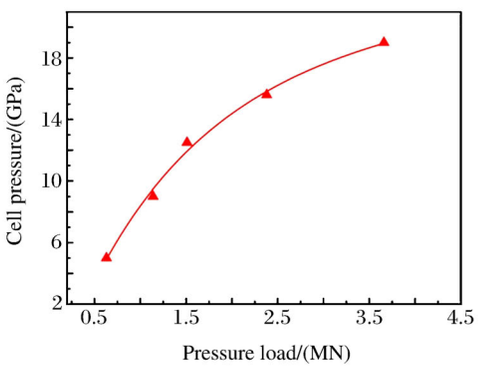


图 25 12/6 组装的腔体压力与外部加载的关系[41]

Fig. 25 Relation of the cell pressure versus the press load for the 12/6 assemble using the second stage package in the cubic press[41]

3.2.5 14/8 与 12/6 加热组装的设计

二级 6-8 型大腔体静高压装置由于腔体小,且加热时腔体内、外温差很大,导致合成腔内具有很大的温度梯度,因此必须对加热组装进行绝热保温设计。目前常用的方法是采用 ZrO_2、Cr_2O_3 等热导率较低的材料包裹在加热管的外部,以对样品腔体进行绝热。图 26 和图 27 分别为我们设计的由石墨管和钼管作为热器的 14/8 加热组装结构图,这两种组装均采用 ZrO_2 作为绝热材料包裹在加热器的外围。石墨管加热器拥有成本低(相对于国外贵金属加热器)、加热电阻稳定、重复性好、可长时间保温的优点,但是石墨在 15 GPa、2 300 ℃的压力温度条件下会直接转化为金刚石,只能在石墨稳定区作为加热器使用,因此应用范围受到限制。钼管加热器成本低(相对于国外贵金属加热器),可在更广的压力和温度范围内使用,但是在加热时具有加热电阻变化大(温度不稳定)、重复性较差、保温时间短等不足。此两种组装各有优劣,可根据实验条件互补使用。图 28 为我们设计的由钼管作为加热器的 12/6 加热组装的结构图。

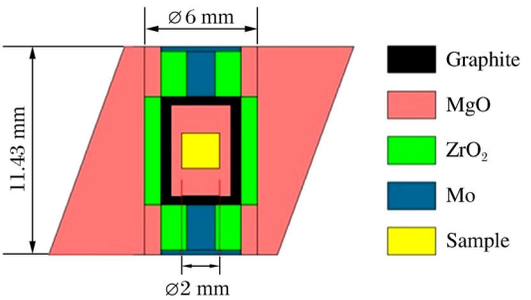


图 26　采用石墨管加热器的 14/8 加热组装剖面图[41]

Fig. 26　The heating system of the 14/8 assemble using the graphite as heater for the two-stage high pressure apparatus[41]

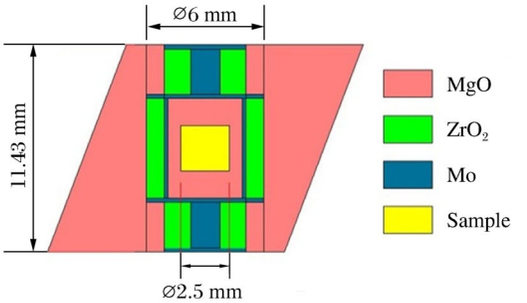


图 27　采用钼管加热器的 14/8 加热组装剖面图[41]

Fig. 27　The heating system of the 14/8 assemble using the molybdenum as heater for the two-stage high pressure apparatus[41]

3.2.6　14/8 与 12/6 加热组装的温度标定

采用 B 型(Pt 6%Rh-Pt 30%Rh)热电偶,分别对使用石墨和钼管加热器的 14/8 加热组装进行了温度标定,结果表明,两种组装均可在 15 GPa 压力下升温至 1 700 ℃。图 29 和图 30 分别为用石墨管和钼管作为加热器的 14/8 加热组装的温度-功率曲线。最近我们使用自行设计的 14/8 和 12/6 加热组装,在国内首次完成了石墨直接转化为纳米金刚石的实验[4,50],根据石墨-金刚石的相图可知,我们设计的 14/8 和 12/6 加热组装可在约 15 GPa、2 300 ℃的压力和温度条件下稳定运行。表 5 列出了本实验室 14/8、12/6 和 10/4 组装[41]的样品腔体大小和目前所能达到的最高压力与温度。14/8 和 12/6 等 3 种加热组装的设计,使基于国产六面顶压机构架的二级加热组装更稳定,提高了实验的可靠性和成功率。

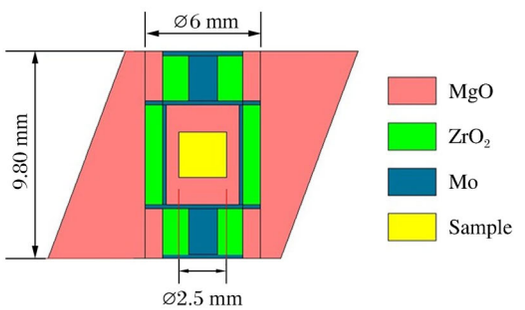


图 28　采用钼管加热器的 12/6 加热组装[41]

Fig. 28　The heating system of the 12/6 assemble using the molybdenum as heater for the two-stage high pressure apparatus[41]

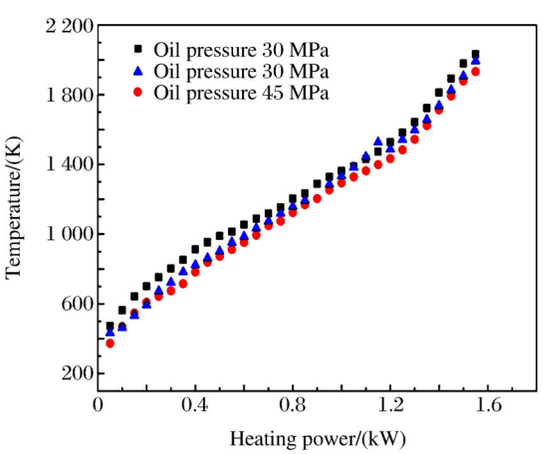


图 29　采用石墨管加热器的 14/8 加热组装的温度-功率曲线[41]

Fig. 29　Evolution of the cell temperature versus heating power for the heating system of the 14/8 assemble using the graphite as heater[41]

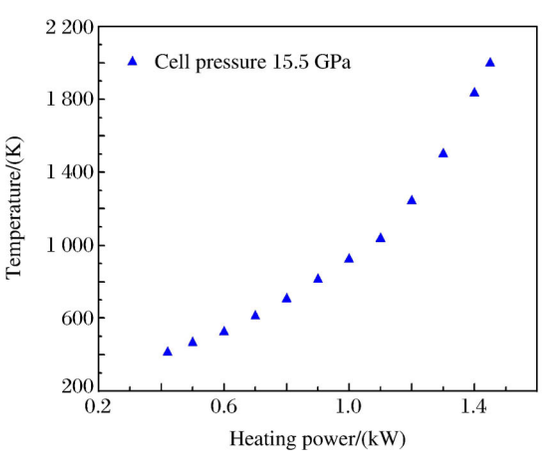


图 30　采用钼管加热器的 14/8 加热组装的温度-功率曲线[41]

Fig. 30　Evolution of the cell temperature versus heating power for the heating system of the 14/8 assemble using the molybdenum as heater[41]

表 5 我们设计的 3 种组装的样品腔体大小、目前所能达到的最高压力和温度[41]

Table 5 The maximum sample volume、cell pressure and cell temperature for three kinds of assemble we designed[41]

Assemble type	Diameter of the sample/(mm)	The highest pressure/(GPa)	The highest temperature/(℃)
14/8	3.5	18	2 300
12/6	3.0	20	2 300
10/4	2.5	20	2 300

4 烧结多晶金刚石二级顶锤的制备

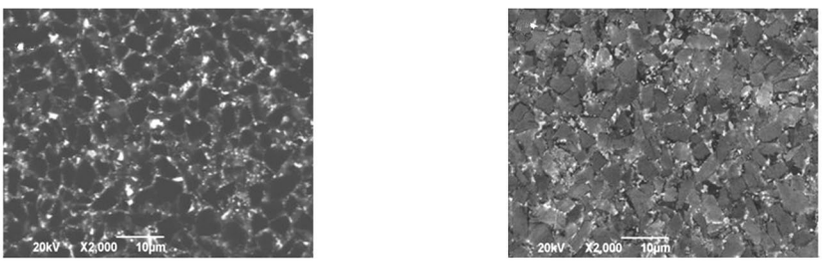
4.1 3 种金刚石复合材料的合成与表征

二级顶锤的材质是决定二级 6-8 型大腔体静高压装置(八面体压机)产生的压力极限和效率的关键因素。目前市场上所售硬质合金的硬度一般不超过 25 GPa [51]。采用硬质合金二级顶锤,八面体压机产生的压力很难超过 25 GPa[24];为了产生更高的压力,国外相关单位多采用烧结多晶金刚石二级顶锤,采用烧结多晶金刚石二级顶锤八面体压机的压力产生极限可提高至约 80 GPa[25-26],但大块烧结多晶金刚石材料合成困难、价格昂贵,因此很难在国内实验室大范围推广。为了使用多晶金刚石二级顶锤产生更高的压力,同时降低实验成本,力图自行制备烧结金刚石二级顶锤。我们利用自有的六面顶压机,合成了用于制备二级顶锤的 3 种金刚石复合材料:金刚石-SiC 复合材料、纳米结构金刚石-TiC 复合材料和金刚石-硬质合金复合材料(金刚石层存在大量金刚石-金刚石直接键合)。我们对合成的 3 种金刚石复合材料的微观结构、硬度及导电性进行了分析,在合成的 3 种金刚石复合材料中优选出了可制备二级顶锤的最佳材料。下文依次介绍 3 种金刚石复合材料的合成与表征。

4.1.1 金刚石-SiC 复合材料的制备

金刚石-SiC 复合材料烧结实验在本实验室的 6×2 500 t 六面顶压机上进行。实验初始材料选用商业金刚石微粉(4～8 μm,质量分数为 85%)和 Si 粉末(1～5 μm,质量分数为 15%)。混合粉末用粉末混料机干混 2 h 后,在球磨罐中添加无水乙醇球磨 8 h(磨球材质为 WC),经真空烘干,预压成型。高压烧结过程为:先在室温条件下将压力升高到 5.5 GPa,温度升高到设定温度后保温 300 s,冷却到室温再卸压。烧结样品为直径 27 mm 的圆柱。

对所得实验样品进行了扫描电镜形貌分析,图 31 为高温高压烧结得到的金刚石-SiC 复合材料的扫描电镜图。从图 31 可以看出,样品烧结密实均匀,金刚石颗粒均匀分布在网状 SiC 基质中。由于 SiC 具有导电性且在复合材料内部连接成网状,因此合成的金刚石-SiC 复合材料也具有一定的导电性。



(a) SEM backscattered electron image (b) SEM secondary electron image

图 31 高温高压烧结得到的金刚石-SiC 复合材料的扫描电镜像[53]

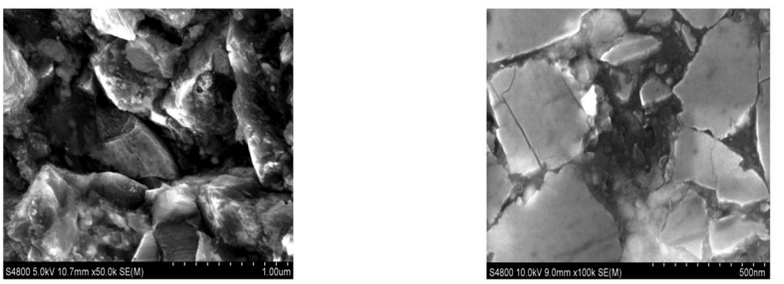
Fig. 31 SEM images of the diamond-SiC composites obtained at 5.5 GPa and 1 450 ℃[53]

4.1.2 纳米结构金刚石-TiC 复合材料的制备

理论预测和实验研究表明,多晶材料存在一个最佳的晶粒尺寸(一般为几十纳米),在不减小材料硬度的前提下,使其断裂韧性可提高 30%～50%。以纳米 Ti_3SiC_2 与亚微米金刚石混合粉末为初始原料,利用高压可以抑制原子长程扩散进而抑制晶粒长大的热力学原理,合成了纳米结构金刚石-TiC 超硬复合材料。

纳米结构金刚石-TiC 复合材料烧结实验在 6×800 t 六面顶压机上进行。实验材料选用商业金刚石微粉(0～1 μm,质量分数 90%)和自制的粒径为 20 nm 的 Ti_3SiC_2 粉末(质量分数 10%)。混合粉末用混料机干混 2 h 后,在球磨罐中添加无水乙醇球磨 4 h(磨球材质为 WC),经真空烘干,预压成型。烧结过程为:先在室温条件下将压力升高到 5.5 GPa,待温度升高到设定温度后保温 300 s,冷却到室温再卸压。烧结的样品为直径 11 mm 的圆柱。

图 32 为烧结所得纳米结构金刚石-TiC 复合材料的二次电子扫描电镜图片。从图 32 可以看出,烧结样品密实均匀,金刚石颗粒均匀分布在网状含纳米颗粒的基质中。由于 TiC 具有导电性且在复合材料内部连接成网状,所以合成的纳米结构金刚石-TiC 复合材料也具有一定的导电性。



(a) Cross section　　(b) Polished surface

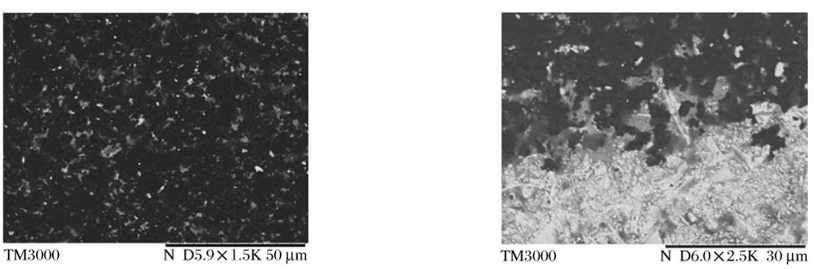
图 32　高温高压烧结得到的纳米结构金刚石-TiC 复合材料的二次电子扫描电镜像[53]

Fig. 32　SEM images of the diamond-TiC composites obtained at 5.5 GPa and 1 450 ℃[53]

4.1.3　金刚石-硬质合金复合材料的制备

采用 Co 或 Ni 为触媒,在高温高压下可合成金刚石-金刚石直接成键(D—D 键)的多晶金刚石,因其存在大量的 D—D 键合,因而具有更高的强度和耐磨性。金刚石-硬质合金复合材料(金刚石层有大量金刚石-金刚石直接键合)烧结实验在 6×2 500 t 六面顶压机上进行。实验材料选用商业金刚石微粉(8～12 μm,质量分数 88%)和 Co 粉末(1 μm,质量分数 12%)。混合粉末用混料机干混 2 h 后,在球磨罐中添加无水乙醇球磨 8 h(磨球材质为 WC),经真空烘干,将∅30 mm×10 mm 的金刚石/钴粉末层预压在∅30 mm×13 mm 的硬质合金基底上。烧结过程为:先在室温条件下将压力升高到 5.5 GPa,然后将温度升高到设定温度后保温 300 s,冷却到室温再卸压。烧结的样品为直径约 30 mm 的圆柱。

图 33 为烧结所得金刚石-硬质合金复合材料背散射扫描电镜像。图 33(a)为金刚石-硬质合金复合材料金刚石层,图 33(b)为金刚石-硬质合金复合材料金刚石层与硬质合金层界面结合处。从图 33 可以看出,样品烧结密实均匀,复合材料金刚石层中金刚石颗粒与金刚石颗粒之间形成了金刚石与金刚石直接键合。从图 33(b)可以看出,硬质合金层中的少量 WC 和 Co 在高温高压烧结条件下浸润到了金刚石层,使硬质合金层与金刚石层牢固的黏接在一起。另外,金刚石层中的 Co 均匀地分布在金刚石颗粒之间并连接成网状,由于金属 Co 具有良好的导电性且在复合材料内部连接成网,因此合成的金刚石-硬质合金复合材料也具有较好的导电性。



(a) The diamond layer　　(b) The cemented carbide layer

图 33　高温高压烧结得到的金刚石-硬质合金复合材料背散射扫描电镜像[53]

Fig. 33　SEM images of the diamond-cemented carbide composites obtained at 5.5 GPa and 1 450 ℃[53]

4.1.4 3 种金刚石复合材料的硬度与导电性测试

采用金刚石复合材料制做二级顶锤，除了要具备高的硬度还需要具备良好的导电性。因此对合成的 3 种金刚石复合材料的硬度与导电性进行了测量。

将烧结好的 3 种多晶金刚石复合材料样品用 10 和 2 μm 的金刚石研磨膏在抛光机上分别进行粗抛和细抛至样品表面为镜面，然后对样品进行硬度及电阻率的测量。

使用 FUTURE-TECH (Japan)生产的 FV-700 型维氏硬度计测量 3 种金刚石复合材料的硬度，硬度计的压头为倒金字塔形的金刚石，当加载力一定时，压头压入被测物，测定残留压痕的两条对角线 d_1 和 d_2 的长度，取 d_1 和 d_2 的算术平均值 d，通过如下公式[53]计算样品的维氏硬度 (H_V)

$$H_V = 1.854F/d^2 \tag{4}$$

式中：d 为压痕的两条对角线的算术平均值(μm)，F 是加载压力(N)。通过计算得到样品的维氏硬度 H_V(GPa)[53]。硬度值取加载为 5 kg 时的测量值，压头加载时间为 15 s。

采用万用表测量样品的电阻值(因精度不够，只能估算所测样品的电阻率)，然后根据样品的厚度和横截面积计算材料的电阻率[53]

$$\rho = RS/L \tag{5}$$

式中：ρ 为样品的电阻率，R 为样品的电阻值，L 为样品的厚度，S 为样品的横截面积。

表 6 列出了合成的 3 种金刚石复合材料的平均粒度、硬度及电阻率。由表 6 可知，合成的金刚石-硬质合金复合材料的金刚石层的硬度达到 55 GPa，高于其它两种材料；金刚石-硬质合金复合材料金刚石层的电阻率约为 0.009 Ω·m，远小于其它两种材料。因此在合成的 3 种金刚石复合材料中，金刚石-硬质合金复合材料最适合制做二级顶锤。

表 6 3 种金刚石复合材料的金刚石颗粒的平均粒度、硬度及电阻率[53]

Table 6 The medium grain size、Vicker's hardness、resistivity of the there kinds of diamond composites[53]

Materials type	Medium grain size/(μm)	Vicker's hardness/(GPa)	Specific resistance/(Ω·m)
Diamond-SiC composites	5	38	0.982
Nanostructured diamond-TiC composites	1	45	0.377
Diamond-cemented carbide composites	10	55	0.009

4.2 多晶金刚石-硬质合金复合二级顶锤的设计

4.2.1 二级(末级)压腔的简化力学模型

与金刚石压砧只在一个平面上进行压力加载(单轴加载)不同，八面体压腔需要在 3 个相互垂直的平面上进行压力加载(三轴加载)。理想情况下，由于加载压力的对称性，二级压腔在 3 个相互正交平面上的受力情况完全相同，因此可简化为只讨论八面体压腔某一个平面上的受力情况。观察经过高压后二级压腔叶蜡石密封边的形状，发现同一平面上密封边的形状接近圆形，如图 34 中的虚线所示。二级压腔一个平面的受力情况与金刚石压砧台面的受力情况类同，可以通过分析金刚石压砧台面的受力情况类推二级八面体压腔某一平面的受力情况。图 35 为金刚石压腔内的压力与台面到中心的距离之间的关系。由图 35 可知，在外部加载力一定时，金刚石台面中心的压力最大，从中心沿径向往外延伸压力急剧减小。由于八面体压腔某一平面的受力情况类同于金刚石压砧台面的受力情况，所以可根据金刚石压砧台面上的应力分布情况设计大腔体压机二级加压系统。在设计采用烧结多晶金刚石二级压腔系统时，只需要将二级压腔系统中二级顶锤靠近压腔中心的部位(此处所受压力最大)设计为可承受高压力(应力)的高强度烧结多晶金刚石材料，离二级压腔中心较远的部位(此部位所受压力相比腔中心急剧减小)由于所承受压力较小，可以采用强度较低的硬质合金材料。

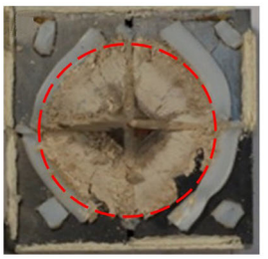


图 34　卸压后二级压腔一个受力平面上的简化模型[8]
(红色虚线圆圈表明密封边轮廓)
Fig. 34　The simplified model of a plane of the two-stage high-pressure cell[8]
(The dotted red line represents the contour of the gaskets after high pressure)

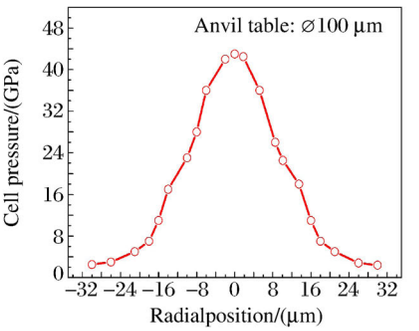
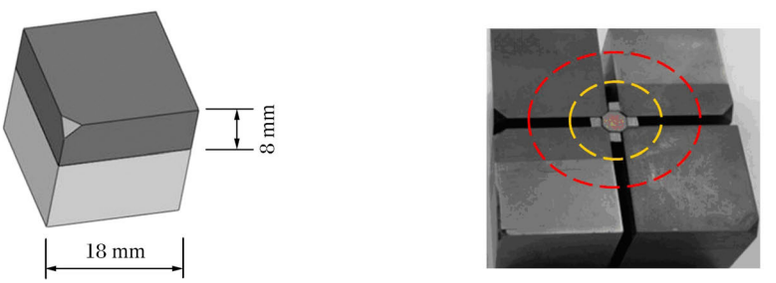


图 35　金刚石压砧压腔内的压力与台面到中心的距离之间的关系[8,54]
(采用钽做封垫)
Fig. 35　The pressure distribution in the diamond anvil cell (On the anvil table)[8,54]

4.2.2　金刚石硬质合金复合二级顶锤的设计

将二级顶锤(金刚石-硬质合金复合二级顶锤)设计成两层,上层为烧结金刚石层(靠近压腔中心),下层为硬质合金层(离压腔中心较远)。图 36为我们设计的立方体金刚石-硬质合金复合二级顶锤以及采用这种顶锤组装的二级压腔系统的示意图。8 个二级顶锤与相关组装件组装成二级压腔系统时,多晶金刚石层靠近压腔中心的部位。烧结多晶金刚石顶锤作用面可使二级压腔产生高于 50 GPa 的压力,离中心较远的部位为强度较低的硬质合金层,在高压下硬质合金层承受的压力较小,其可为金刚石-硬质合金复合二级顶锤的金刚石层提供大质量支撑。



(a) The diamond-cemented carbide two-stage anvil　　(b)The two-stage high-pressure cell

图 36　立方体金刚石-硬质合金复合顶锤(a)及由此种顶锤组装的二级压腔系统示意图(b)[8]
Fig. 36　The schematic of the diamond-cemented carbide two-stage anvil and the two-stage high-pressure cell [8]

4.2.3　多晶金刚石-硬质合金复合二级顶锤的加工

首先,在高温高压条件下,采用 6×2 500 t 压机将 10 mm 的金刚石/钴粉末层烧结在高 13 mm 的硬质合金基体上,得到直径 30 mm、高 23 mm 的圆柱体,将所得圆柱体加工成 18.2 mm×18.2 mm×18.2 mm的立方体毛坯;然后将立方体毛坯磨成 18 mm×18 mm×18 mm 的立方体二级复合顶锤;最后将立方体顶锤金刚石层表面的 4 个角(或其中几个角)倒出边长为 3.0 或 1.5 mm 的正三角形截角。

多晶金刚石-硬质合金复合二级顶锤具有以下优点:(1) 通过将多晶金刚石层烧结到硬质合金基体上,可以制备尺寸更大的二级顶锤,国外的金刚石二级顶锤的边长一般不超过 14 mm[25-26],而本实验室使用的金刚石-硬质合金复合二级顶锤的边长为 18 mm;(2) 硬质合金比多晶金刚石更容易加工,降低了机械加工难度;(3) 多晶金刚石-硬质合金复合二级顶锤的成本远低于多晶金刚石顶锤。

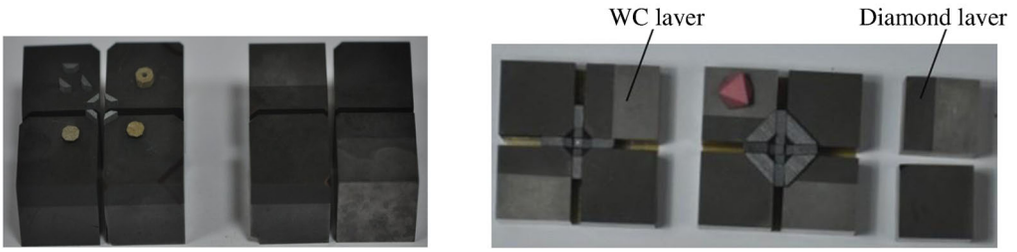
5　采用烧结多晶金刚石二级顶锤加压系统的压力标定

5.1　采用烧结多晶金刚石二级顶锤加压系统的设计

二级顶锤截面(顶锤作用面)的大小,直接决定了二级加压系统压腔内产生的压力上限[53]。当二级

顶锤锤面边长为 1.5 mm 时，二级压腔可产生高于 80 GPa 的压力[25-26]，但这种压腔系统的样品直径较小，只有约 500 μm。由于腔体太小，导致腔体内存在很大的温度与压力梯度，因而很难用常规手段对合成样品进行表征，一般需与 X 射线同步辐射技术相结合对样品进行原位观测[10-13]。

为了在超高压下合成较大的实验样品（约 1 mm），同时设计了二级顶锤锤面边长分别为 1.5 mm（5.5/1.5 组装）和 3.0 mm（8/3 组装）的二级加压组装。图 37 为我们设计的二级顶锤锤面边长分别为 1.5 和 3.0 mm 的二级加压组装实物图。在二级顶锤锤面边长为 1.5 mm 的二级加压组装中，采用边长为 5.5 mm 的正八面体 MgO 作为传压介质；在二级顶锤锤面边长为 3.0 mm 的二级加压组装中，采用边长为 8 mm 的正八面体 MgO 作为传压介质，此种组装的样品腔直径最大可达到 1.5 mm。期望我们设计的采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装可以产生高于 30 GPa 的压力，当采用二级顶锤锤面边长为 1.5 mm（5.5/1.5 组装）的二级加压组装时，腔体压力可以达到 50 GPa 以上。压力标定实验正在进行中。



（a）1.5 mm（5.5/1.5 assemble） （b）3.0 mm（8/3 assemble）

图 37 二级顶锤锤面边长为 1.5 和 3.0 mm 的二级加压组装实物图[8]

Fig. 37 The optical photo of the two-stage anvil cell (5.5/1.5 assemble and 8/3 assemble) using the diamond-cemented carbide composites as the anvil material[8]

5.2 采用烧结多晶金刚石二级顶锤产生超高压的实验

5.2.1 标定采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 5.5/1.5 组装腔体压力至 35 GPa

采用硬质合金二级顶锤（维氏硬度一般不超过 25 GPa），八面体压机产生的压力很难超过 25 GPa。由于顶锤材料的限制，国内二级 6-8 型大腔体静高压装置产生的压力上限约 20 GPa，在一定程度上制约了国内大腔体静高压技术及相关研究的发展。为了提升二级 6-8 型大腔体静高压装置产生的压力上限，我们研制了一种多晶金刚石-硬质合金复合顶锤，其多晶金刚石层的维氏硬度达到了 55 GPa，约为硬质合金二级顶锤硬度的两倍。采用这种多晶金刚石-硬质合金复合顶锤（5.5/1.5 组装）进行了产生超高压的实验，产生的压力达到了 35 GPa。使基于国产铰链式六面顶压机构架的二级加压系统产生的压力上限从 20 GPa 提高到了 35 GPa，拓展了国内大腔体静高压技术的压力产生范围。

图 38 示出了多晶金刚石-硬质合金复合顶锤的 5.5/1.5 二级压腔的组装过程。实验中通过 Zr 的第一个相变点（$\alpha-\omega$，7.96 GPa）和第二个相变点（$\omega-\beta$，34.5 GPa）[55]确定腔体压力与外部加载力的关系。压力标定的电路连接见文献[28]。

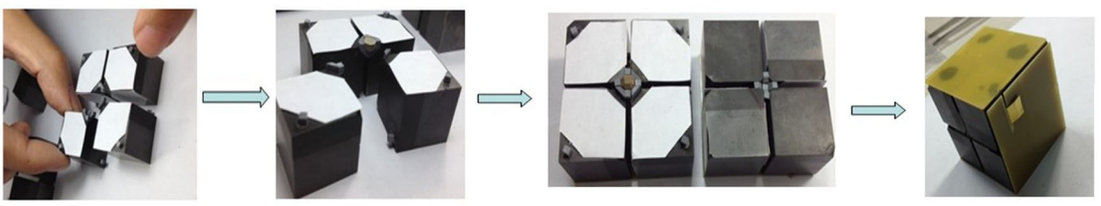


图 38 采用金刚石硬质合金复合顶锤的 5.5/1.5 二级压腔的组装过程[8]

Fig. 38 The process of the fitting of the two-stage anvil cell (5.5/1.5 assemble) using the diamond-cemented carbide composites as the anvil material[8]

图 39 为获得的采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 5.5/1.5 组装中标压物质 Zr 典型的电阻变化与外部加载的关系。由图 39 可以观察到 Zr 在 7.96 GPa压力下发生的第一个相变(电阻突变点)以及在 34.5 GPa 发生的第二个相变,所对应的外部加载分别为 0.32 和 1.65 MN。进一步增加外部加载,腔体压力会相应提高。期望采用复合多晶金刚石末级压砧技术,使腔体压力达到 50 GPa 以上。

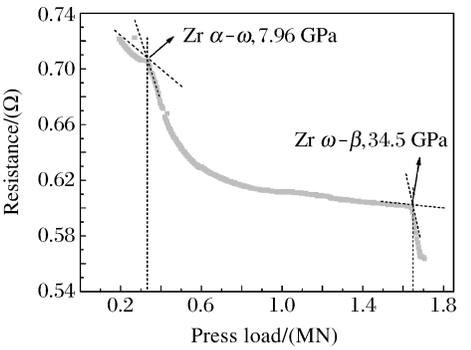


图 39　5.5/1.5 组装(金刚石-硬质合金顶锤)中标压物质 Zr 典型的电阻变化与外部加载的关系[8]

Fig. 39　Relation of the resistance of Zr versus the press load for the two-stage anvil cell (5.5/1.5 assemble) using the diamond-cemented carbide composites as the anvil material[8]

5.2.2　采用多晶金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装的压力标定

对采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装的腔体压力进行了标定。压力标定实验共进行 8 次,8 次实验中均观察到了 Zr 的第一个相变点,每次实验都发生了“放炮”。目前,在这种组装中还没有观察到 Zr 的第二个相变点(34.5 GPa)。表 7 列出了对采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装进行压力标定的实验情况。图 40 所示为采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装经高压实验后的实物图。

表 7　对采用金刚石硬质合金复合顶锤的 8/3 组装进行压力标定的实验情况[56]

Table 7　The instances of occurring blow-out for the two-stage anvil cell (8/3assemble) using the diamond-cemented carbide composites as the anvil material after high pressure[56]

Assemble type	Calibrated material	Press load of blow-out/(NM)	$p_{Experiment}$ /(GPa)
8/3(Diamond)	Zr	0.125	7.96($\alpha-\omega$)
8/3(Diamond)	Zr	0.120	7.96($\alpha-\omega$)
8/3(Diamond)	Zr	0.130	7.96($\alpha-\omega$)
8/3(Diamond)	Zr	0.125	7.96($\alpha-\omega$)
8/3(Diamond)	Zr	0.140	7.96($\alpha-\omega$)
8/3(Diamond)	Zr	0.130	7.96($\alpha-\omega$)
8/3(Diamond)	Zr	0.125	7.96($\alpha-\omega$)
8/3(Diamond)	Zr	0.135	7.96($\alpha-\omega$)

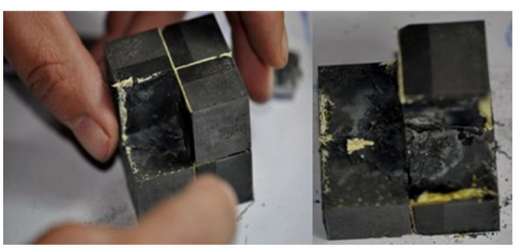


图 40　采用金刚石硬质合金复合顶锤的 8/3 组装经高压实验后的实物图[56]

Fig. 40　The optical photo of the two-stage anvil cell (8/3 assemble) using the diamond-cemented carbide composites as the anvil material after high pressure[56]

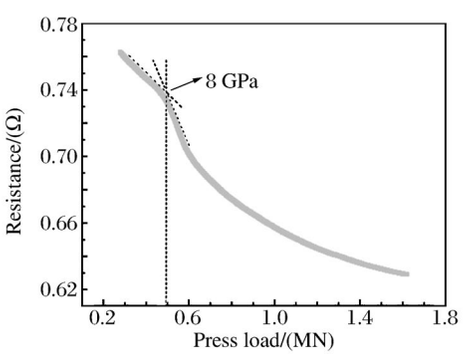


图 41　8/3 组装(金刚石-硬质合金顶锤)中标压物质 Zr 典型的电阻变化与外部加载的关系[8]

Fig. 41　Relation of the resistance of Zr versus the press load for the two-stage anvil cell (8/3 assemble) using the diamond-cemented carbide composites as the anvil material[8]

图 41 为获得的采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装中标压物质 Zr 典型的电阻变化与外部加载的关系。如图 41 所示,外部加载约为 5 MN 时,观察到了 Zr 在 7.96 GPa 发生的第一个相变(电阻突变点)。实验结果表明,金刚石-硬质合金复合顶锤 8/3 组装的压腔产生压力的效率很高,然而当外部加载达到约 1.63 MPa 时,组装会发生“放炮”,从而导致实验失败。目前还没有观察到 Zr 的第二个相变点(34.5 GPa),现正在改进实验组装,以减小放炮几率。期望我们设计的采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装可以产生高于 30 GPa 的压力,当采用二级顶锤锤面边长为 1.5 mm 的二级加压组装时,腔体压

力可以达到 50 GPa 以上。

6 传压介质压力梯度的定量测量

6.1 压力梯度定量测量的组装设计

叶蜡石和 MgO 是大腔体静高压技术中使用最广泛的两种传压介质，传压介质中的压力(应力)分布是样品腔体组装设计及表征样品合成环境的重要参数。长期以来，许多研究致力于提高传压介质产生压力的效率，进而提高大腔体压机压腔产生的压力上限，而关于传压介质中压力分布状况的研究则较少。为了定量测量叶蜡石和 MgO 两种传压介质中的压力梯度，设计了定量测量压力梯度的压力标定电路。把标压物质放在沿立方体传压介质对称轴的不同位置，同时测量同一标压物质在对称轴不同位置的相变情况(电阻突变)，定量测量立方体叶蜡石和 MgO 传压介质沿对称轴的压力梯度。图 42 所示为六面顶压机的常规一级压腔系统。

一级压腔系统中立方体传压介质的材质为 MgO(纯度 99.5%，密度 2.72 g/cm^3，自贡中鑫非金属有限公司)或模压叶蜡石(密度：2.65 g/cm^3，北京门头沟，含有质量分数为 4%的 $Na_2SiO_{3.9}H_2O$ 作为粘接剂)，加压前将模压叶蜡石在 300 ℃ 烘烤 12 h。加压系统中立方体传压介质的边长为 32.5 mm，硬质合金一级顶锤作用面(顶锤锤面)的边长为23.5 mm。为了定量测量传压介质内的压力梯度，叶蜡石或 MgO 立方体被加工成 3 部分，几何尺寸如图 43 所示。将切成细丝状的标压物质(Bi、Tl 或 Ba)放置在沿立方体传压介质对称轴的片状传压介质表面的中心，使用铜箔(0.01 mm 厚)作为导线，与硬质合金顶锤相连(硬质合金顶锤与压机框架绝缘)，电路连接细节见图 43。在实验中，用恒流源为压力标定电路提供恒定电流，测得的电压信号反映 Bi、Tl 或 Ba 的电阻变化。

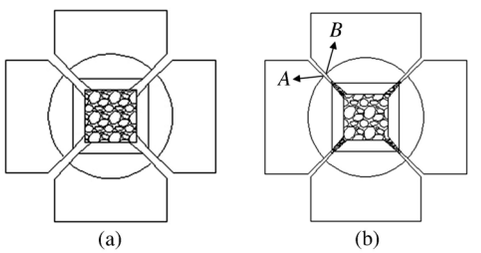


图 42 六面顶压机的一级压腔系统示意图
((a)加压开始；(b) 加压结束)[22]

Fig. 42 High-pressure cell in large volume cubic press
(Pressure medium at the beginning (a)
and at the end (b) of the pressurizing stroke[22]

由于六面顶压机的 6 个顶锤相互绝缘，因此图 43所示的压力标定电路可同时监测传压介质内不同位置标压物质(Bi、Tl 或 Ba)的电阻变化。当不同位置的标压物质发生相变(电阻发生突变)时，同时记录对应的外部加载力，即可建立腔体内沿立方体传压介质对称轴不同位置的压力与外部加载的关系。通过计算可以得到叶蜡石或 MgO 传压介质中的压力梯度。

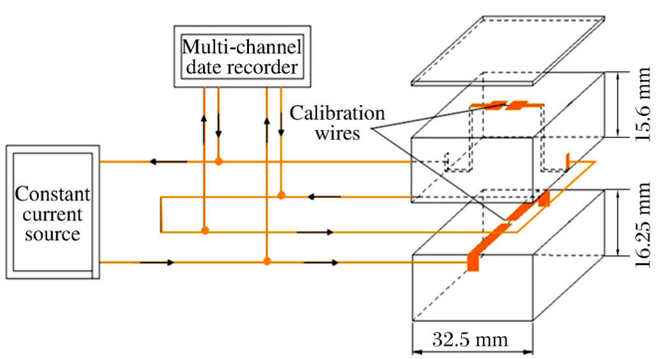


图 43 定量测量沿立方体传压介质对称轴
的压力梯度的标压电路组装示意图[22]

Fig. 43 Schematic illustration of the cell assembly used for
quantitative measurement of pressure gradient[22]

为了估算传压介质在卸压后体积增大(不同点标压物质间距离的增大)所引起的测量误差，测量了高压下立方体叶蜡石或 MgO 传压介质的边长。如图 42 所示，通过测量高压下 A 点和 B 点之间的距离并根据一级压腔系统硬质合金顶锤的几何尺寸，可以得到高压下传压介质的几何尺寸(在 2～8 GPa 压力范围内，WC 硬质合金顶锤的变形可忽略)。为了估算沿立方体传压介质对称轴压力梯度的不均匀性所引起的误差，把 3 个切成细丝状的标压物质 Tl 放在沿立方体传压介质对称轴的 3 个不同位置，以便测量相同加载下沿传压介质对称轴不同区域的压力梯度之差。如图 44 所示，标压物质 Tl 丝分别置于 E 点(传压介质表面中心)、G 点(传压介质体中心)和 F 点(传压介质表面中心和体中心连线中点)。4 个叶蜡石或 MgO 片可组装成一个传压介质立方体(32.5 mm×32.5 mm×32.5 mm)，组合后 A 点和 B 点连接，C 点和 D 点连接，整个电路成为通路。

在压力标定过程中,可以同时监测 E 点、G 点和 F 点处标压物质电阻的变化,从而建立传压介质压腔内 3 个不同点的压力与外部加载的关系。加压结束后,测量传压介质内标压物质不同点之间的距离,计算出相同外部加载下沿立方体传压介质对称轴不同位置的压力差,即可得到传压介质中不同位置间的压力梯度,进而估算沿立方体传压介质对称轴压力梯度的不均匀性所引起的误差。

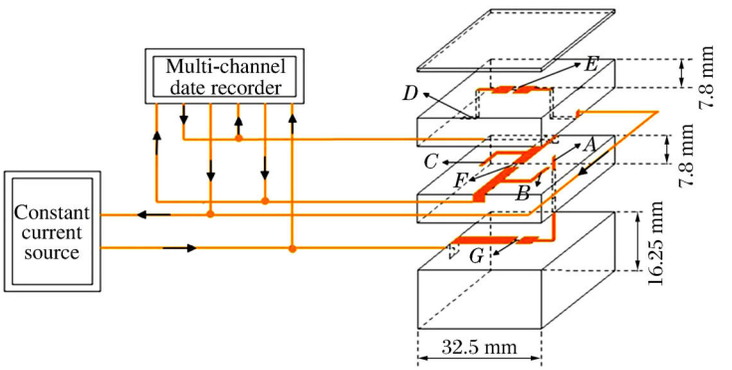


图 44　估算沿立方体传压介质对称轴压力梯度不均匀性所引起误差的标压电路组装示意图[22]

Fig. 44　Schematic illustration of the cell assembly used for verifying the distribution of the pressure gradient along axis of symmetry of the cubes is uniform in the large volume cubic apparatus[22]

6.2　叶蜡石压力梯度的定量测量

通过金属 Bi 在 2.55 GPa、Tl 在 3.67 GPa 和 Ba 在 5.5 GPa 的高压相变(电阻突变)[33],对叶蜡石传压介质内的压力梯度进行定量测量。图 45 为沿叶蜡石立方体传压介质对称轴不同位置 Tl 典型的电阻变化与外部加载的关系,图中□表示置于叶蜡石表面中心 Tl 的电阻($R_{\mathrm{Tl,f}}$),△表示置于叶蜡石体中心 Tl 的电阻($R_{\mathrm{Tl,c}}$)。由图 45 可知,在3.67 GPa压力处,叶蜡石表面中心的 Tl 丝明显早于叶蜡石体心处的 Tl 丝发生相变。

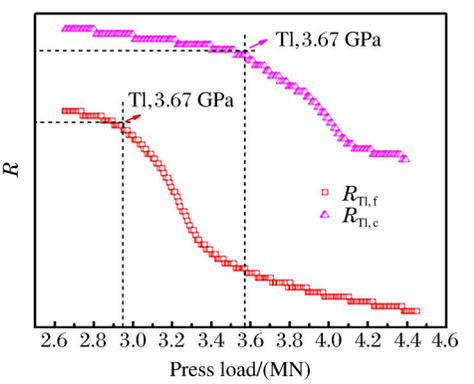


图 45　沿叶蜡石立方体传压介质对称轴不同位置 Tl 典型的电阻变化与外部加载的关系[22]

Fig. 45　The resistances of two Tl wires at various positions versus the press load for the pyrophyllite pressure-transmitting medium[22]

表 8 列出了标压物质 Bi、Tl 或 Ba 沿着叶蜡石立方体传压介质对称轴的表面中心和体心不同位置的相变压力与外部加载的对应值,每个相变点对应的外部加载力取 3 次测量的平均值。由表 8 可知,对于同一标压物质的相变点,置于表面中心点的标压物质早于置于体心的标压物质发生相变;随腔体压力的增加,传压介质压腔内不同点相同的标压物质发生相变的外部加载之差随之增大,表明传压介质压腔内的压力梯度随腔体压力的增加而增加。

表 8　Bi、Tl、Ba 沿立方体叶蜡石传压介质对称轴的表面中心和体心不同位置的相变压力与外部加载的对应值[22]

Table 8　Pressure calibration for the pyrophyllite pressure-transmitting medium[22]

Calibrated material	Phase transition type	Sample chamber pressure/(GPa)	Press load/(MN)	
			On the face	At the center
Bi	Ⅰ-Ⅱ	2.55	1.62	1.98
Tl	Ⅱ-Ⅲ	3.67	2.97	3.58
Ba	Ⅰ-Ⅱ	5.50	5.38	7.28

图 46 为叶蜡石传压介质压腔压力与外部加载的关系。由图 46 可知,在相同加载下,叶蜡石传压介质表面中心的压力明显高于其体中心的压力,这种差距随外部加载的增加而增加。在相同加载下,传压介质内的压力梯度可用下式计算

$$G = (p_1 - p_2)/L \tag{6}$$

式中:G 为沿传压介质对称轴的压力梯度,p_1 为叶蜡石传压介质表面中心的压力,p_2 为叶蜡石传压介质体中心的压力。

以传压介质表面中心的压力为横坐标,可以得到传压介质腔体内压力梯度与腔体压力(传压介质表面中心的压力)的对应关系。图 47 为沿立方体叶蜡石传压介质对称轴的压力梯度与腔体压力的关系,图中▲表示 Tl 在图 44 中 F 点处的相变压力与对应的外部加载的关系。由图 47 可知,叶蜡石传压介质内沿对称轴的压力梯度随腔体压力的增加而增加,当腔体压力为 2.5 GPa 时,叶蜡石沿对称轴的压力梯度为 20 MPa/mm;当腔体压力达到 5.5 GPa 时,叶蜡石沿对称轴的压力梯度为 50 MPa/mm。

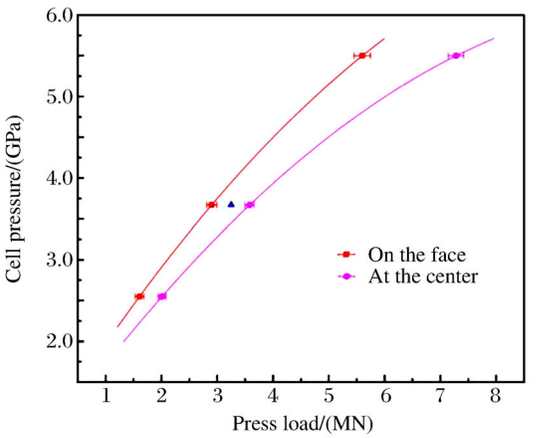


图 46 叶蜡石传压介质腔体压力与外部加载的关系[22]

Fig. 46 Relation of the cell pressure versus the press load for the pyrophyllite pressure medium[22]

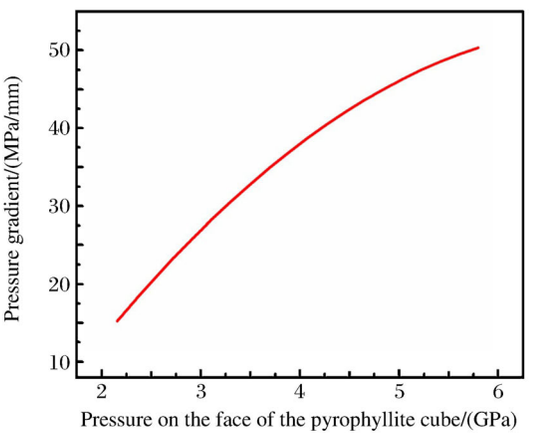


图 47 沿立方体叶蜡石传压介质对称轴的压力梯度与腔体压力(传压介质表面中心的压力)的关系[22]

Fig. 47 Relation of the pressure gradient along axis of symmetry of the pyrophyllite cube versus cell pressure (Pressure on the face of the cube)[22]

6.3 MgO 传压介质压力梯度的定量测量

通过金属 Bi 在 2.55 和 7.7 GPa、Tl 在 3.67 GPa、Ba 在 5.5 GPa 的高压相变(电阻突变)[33],对 MgO 传压介质内的压力梯度进行定量测量,其测量的组装设计及电路连接见 6.1 节。图 48为沿 MgO 立方体传压介质对称轴不同位置 Tl 典型的电阻变化与外部加载的关系,图中□表示置于 MgO 表面中心的 Tl 的电阻($R_{\mathrm{Tl,f}}$),△代表置于 MgO 体中心 Tl 的电阻($R_{\mathrm{Tl,c}}$)。由图 48 可知,MgO 表面中心的 Tl 丝发生相变(3.67 GPa)明显早于 MgO 体心的 Tl 丝。

图 49 为沿 MgO 立方体传压介质对称轴不同位置 Bi 的电阻变化与外部加载的关系,图中□表示置于 MgO 表面中心的 Bi 的电阻($R_{\mathrm{Bi,f}}$),△表示置于 MgO 体中心 Bi 的电阻($R_{\mathrm{Bi,c}}$)。由图 49 可知,MgO 表面中心的 Bi 丝发生相变(2.55 和 7.7 GPa)的时间明显早于 MgO 体心的 Bi 丝。

表 9 列出了标压物质 Bi、Tl 或 Ba 沿 MgO 立方体传压介质对称轴的表面中心和体心不同位置的相变压力与外部加载的对应值,每个相变点对应的外部加载取 3 次测量的平均值。由表 9 可知,对于同一标压物质的相变点,置于表面中心点的标压物质发生相变早于置于体心的标压物质;随腔体压力的增加,压腔内不同点相同的标压物质发生相变的外部加载之差随之增大,表明压腔内的压力梯度随腔体压力的增加而增加。

表 9 Bi、Tl 或 Ba 沿立方体 MgO 传压介质对称轴表面中心和体心不同位置的相变压力与外部加载力的对应值[22]

Table 9 Pressure calibration for the MgO pressure-transmitting medium[22]

Calibrated material	Phase transition type	Sample chamber pressure/(GPa)	Press load/(MN)	
			On the face	At the center
Bi	Ⅰ-Ⅱ	2.55	0.75	1.36
Tl	Ⅱ-Ⅲ	3.67	1.40	2.69
Ba	Ⅰ-Ⅱ	5.50	2.94	4.70
Bi	Ⅲ-Ⅴ	7.70	5.11	7.64

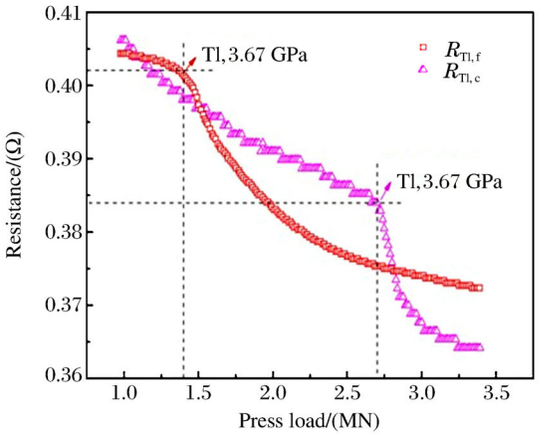


图 48　沿 MgO 立方体传压介质对称轴不同位置 Tl 典型的电阻变化与外部加载的关系[57]

Fig. 48　The resistances of two Tl wires at various positions versus the press load for the MgO pressure-transmitting medium[57]

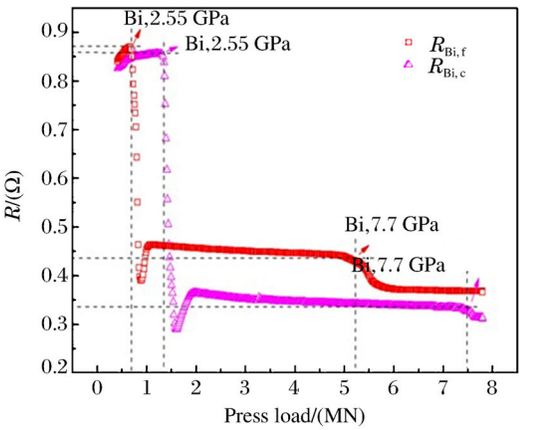


图 49　沿 MgO 立方体传压介质对称轴不同位置 Bi 典型的电阻变化与外部加载的关系[57]

Fig. 49　The resistances of two Bi wires at various positions versus the press load for the MgO pressure-transmitting medium[57]

图 50 为采用 MgO 传压介质时压腔压力与外部加载的关系。由图 50 可知,在相同加载下,MgO 传压介质表面中心的压力明显高于 MgO 体中心的压力,其差距随外部加载的增加而增加。通过 6.2 节所述方法可以得到 MgO 传压介质中的压力梯度。图 51 为沿立方体 MgO 传压介质对称轴的压力梯度与腔体压力的对应关系。由图 51 可知,MgO 传压介质内的压力梯度随腔体压力的增加而增加,当腔体压力达到 5.5 GPa 时,MgO 传压介质沿对称轴的压力梯度为 110 MPa/mm;当腔体压力达 7.7 GPa 时,MgO 传压介质沿对称轴的压力梯度为 140 MPa/mm。与叶蜡石传压介质内的压力梯度值相比,当腔体压力相同时,MgO 传压介质内的压力梯度约为叶蜡石的两倍。

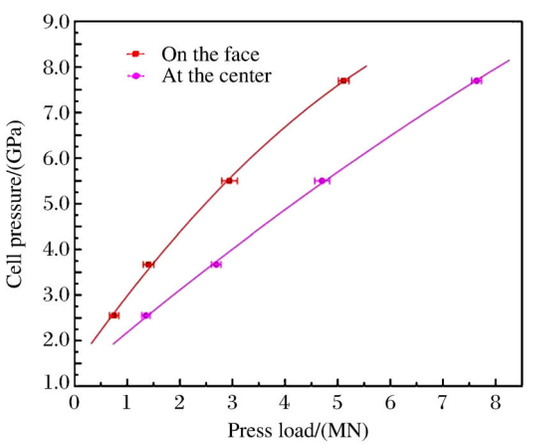


图 50　传压介质为 MgO 时腔体压力与外部加的关系[22]

Fig. 50　Relation of the cell pressure versus the press load for the MgO pressure medium [22]

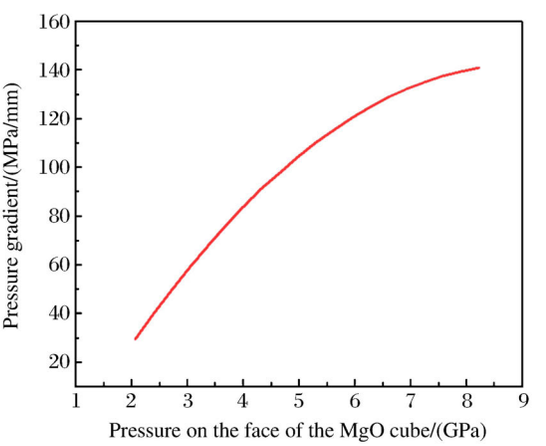


图 51　沿立方体 MgO 传压介质对称轴的压力梯度与腔体压力(传压介质表面中心的压力)的关系[22]

Fig. 51　Relation of the pressure gradient along axis of symmetry of the MgO cube versus cell pressure (Pressure on the face of the cube) [22]

6.4　实验误差分析

定量测量叶蜡石或 MgO 传压介质压力梯度的实验误差主要来自两个方面:(1) 卸压后传压介质立方体的边长与高压下相比会有微小的增加,(2) 沿传压介质立方体对称轴压力梯度的不均匀性。在定量测量压力梯度的实验中,外部加载不超过 7.8 MN,卸压后因叶蜡石和 MgO 传压介质立方体边长微小的增加而引起的实验误差分别小于 1.08%和 1.43%(详细分析参见文献[22])。

估算由沿叶蜡石或 MgO 传压介质立方体对称轴压力梯度的不均匀性所引起的误差时，将 3 个切成细丝状的标压物质铊放在沿立方体传压介质对称轴的 3 个不同位置，以测量在相同加载下沿传压介质对称轴不同区域压力梯度的差别。图 52 为沿叶蜡石立方体传压介质对称轴不同位置 Tl 典型的电阻变化与外部加载的关系，图中□表示置于 MgO 表面中心的 Tl 的电阻($R_{\mathrm{Tl,f}}$)，△表示置于 MgO 体中心的 Tl 的电阻($R_{\mathrm{Tl,c}}$)，○表示置于 MgO 表面中心与体心连线中点的 Tl 的电阻($R_{\mathrm{Tl,f\text{-}c}}$)。由图 44 和图 52 可知，位于叶蜡石立方体传压介质表面中心(E 点)与体心(G 点)连线中点(F 点)的 Tl 发生相变(3.67 GPa)时(电阻发生突变)所对应的外部加载为3.25 MN，在这个加载下，E 点和G 点所对应的压力分别为 3.94 和3.43 GPa。可以得到 E 点和 F 点之间的平均压力梯度约为 39.71MPa/mm，F 点和G 点之间的平均压力梯度约为 35.3 MPa/mm，如图 47 所示，本文给出的 E 点和G 点之间的平均压力梯度是37.5 MPa/mm。通过计算分析可知，由沿叶蜡石传压介质立方体对称轴压力梯度不均匀性所引起的实验误差约为 6%(详细分析参见文献[22])。实验误差的另一个重要来源为，在不同的实验中，同一物质相变(相同腔体压力)的外部加载的不确定性。实验结果表明，相同物质发生相变时，外部加载的不确定性引起的实验误差大约是 3%。此外，压腔的非静水压状态、相变压力点的选取、标压物质材料的差异性等也将导致实验误差，由这些因素导致的实验误差很难定量分析，初步估算该误差应在 15%之内[57]。

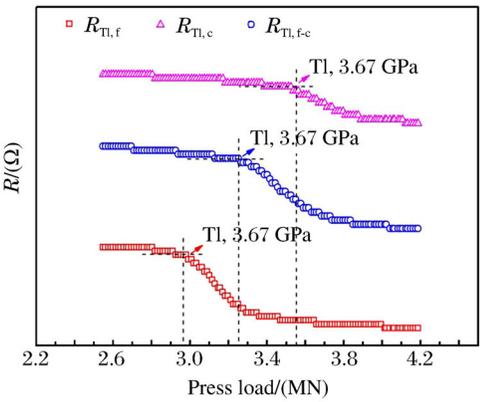


图 52 沿叶蜡石立方体传压介质对称轴不同位置 Tl 的典型的电阻变化与外部加载的关系[22]

Fig. 52 The resistances of three Tl wires at various positions versus the press load for the pyrophyllite pressure-transmitting medium[22]

7 总 结

设计了两种一级压腔：顶锤－预密封边一级压腔和叶蜡石与 MgO 混合组装，并对两种一级压腔的压力与温度进行了标定。通过优化 14/8 组装的密封边尺寸和硬质合金二级顶锤材料，使 14/8 组装产生的压力上限从约 10 GPa 提高到了约 16 GPa。将优化出的密封边尺寸和硬质合金顶锤材料用于 12/6 组装，产生了约 19 GPa 的压力。设计了 14/8 和 12/6 两种组装的 3 种加热组装，使 14/8 和 12/6 两种组装可以在约 2 500 K 的高温下稳定运行。为了使用多晶金刚石二级顶锤产生更高的压力，自行合成了 3 种金刚石复合材料：金刚石-SiC 复合材料、纳米结构金刚石-TiC 复合材料和金刚石-硬质合金复合材料(金刚石层存在大量金刚石-金刚石直接键合)，并对 3 种材料的微观结构、硬度及导电性进行了分析，分析结果表明，金刚石-硬质合金复合材料适合制备二级顶锤。设计了采用金刚石-硬质合金复合二级顶锤锤面边长为 1.5 mm(5.5/1.5 组装) 和 3 mm (8/3 组装) 的两种二级加压组装。采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 5.5/1.5 组装产生了 35 GPa 的压力，使基于国产铰链式六面顶压机构架的二级加压系统产生的压力上限从约 20 GPa 提高到了 35 GPa。对采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装进行了压力标定的实验探索。期望采用金刚石-硬质合金复合顶锤的 8/3 组装可以产生高于 30 GPa 的压力，当采用二级顶锤锤面边长为 1.5 mm 的二级加压组装时，腔体压力可以达到 50 GPa 以上。采用一级压腔对叶蜡石与 MgO 两种传压介质内的压力梯度进行了定量测量，建立了两种传压介质沿对称轴的压力梯度与腔体压力(腔体中心压力)的对应关系。

References:

[1] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, et al. Materials: Ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. Nature, 2003, 421: 599-600.

[2] Qin J Q, He D W, Wang J H, et al. Is Rhenium diboride a superhard material? [J]. Adv Mater, 2008, 20(24): 4780-4783.

[3] Tian Y J, Xu B, Yu D L, et al. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride [J]. Nature, 2013, 493: 385-388.

[4] Xu C, He D W, Wang H K, et al. Nano-polycrystalline diamond formation under ultra-high pressure [J]. Int J Re-

fract Metals Hard Mater,2013,36:232-237.
[5] Oganov A R,Ono S. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskitephase of $MgSiO_3$ in Earth's D layer [J]. Nature,2004,430:445-448.
[6] Ma Y M,Eremets M,Oganov A R,et al. Transparent dense sodium [J]. Nature,2009,458:182-185.
[7] Hemley R J,Soos Z G,Hanfland M,et al. Charge-transfer states in dense hydrogen charge-transfer states in dense hydrogen [J]. Nature,1994,369:384-387.
[8] Wang H K,He D W,Xu C,et al. Calibration of pressure to 35 GPa for the cubic press using the diamond-cemented carbide compound anvil [J]. Acta Phys Sin,2013,62(18):180703. (in Chinese)
王海阔,贺端威,许　超,等. 复合型多晶金刚石末级压砧的制备并标定六面顶压机 6-8 型压腔压力至 35 GPa [J]. 物理学报,2013,62(18):180703.
[9] Dubrovinsky L,Dubrovinskaia N,Prakapenka V B,et al. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar [J]. Nat Commun,2012,3:1163.
[10] Jayaraman A. Ultrahigh pressures [J]. Rev Sci Instrum,1986,57(6):1013-1031.
[11] Andrault D,Fiquet G. Synchrotron radiation and laser heating in a diamond anvil cell [J]. Rev Sci Instrum,2001,72(2):1283-1288.
[12] Klotz S,Besson J M,Hamel G,et al. Neutron powder diffraction at pressures beyond 25 GPa [J]. Appl Phys Lett,1995,66(14):1735-1737.
[13] Fan D W,Wei S Y,Xie H S. An *in situ* high-pressure X-ray diffraction experiment on hydroxyapophyllite [J]. Chinese Physics B,2013,22:010702.
[14] Sung C M. A century of progress in the development of very high pressure apparatus for scientific research and diamond synthesis [J]. High Temp-High Press,1997,29:253-293.
[15] He D W,Wang H K,Tan N,et al. An anvil-preformed gasket apparatus:China,201010142804. 7 [P]. 2010-08-18. (in Chinese)
贺端威,王海阔,谭　宁,等. 一种顶锤-预密封边高压装置:中国,201010142804. 7 [P]. 2010-08-18.
[16] Wang H K,He D W. A new large-volume high pressure apparatus:China,201110091480. 3 [P]. 2011-09-21. (in Chinese)
王海阔,贺端威. 一种新型大腔体高压装置:中国,201110091480. 3 [P]. 2011-09-21.
[17] Li Z C,Jia X P,Huang G F,et al. FEM simulations and experimental studies of the temperature field in a large diamond crystal growth cell [J]. Chinese Physics B,2013,22:014701.
[18] Yu G,Han Q G,Li M Z,et al. Finite element analysis of the high-pressure tungsten carbide radius-anvil [J]. Acta Phys Sin,2012,61:040702. (in Chinese)
于　歌,韩奇钢,李明哲,等. 新型圆角式高压碳化钨硬质合金顶锤的有限元分析 [J]. 物理学报,2012,61:040702.
[19] Khvostantsev L G. A verkh-niz (up-down) toroid device for generation of high pressure [J]. High Temp-High Pressure,1984,16:165-169.
[20] Wang H K. Development and application of pressure generation techniques based on hinge-type cubic press [D]. Chengdu:Institute of Atomic and Molecular Physics,Sichuan University,2008:8-13. (in Chinese)
王海阔. 基于国产六面顶压机增压装置的压力产生极限扩展与应用 [D]. 成都:四川大学原子分子物理研究所,2008:8-13.
[21] Wang H K,He D W,Tan N,et al. An anvil-preformed gasket system to extend the pressure range for large volume cubic presses [J]. Rev Sci Instrum,2010,81:116101.
[22] Wang H K,He D W,Yan X Z,et al. Quantitative measurements of pressure gradients for the pyrophyllite and magnesium oxide pressure-transmitting mediums to 8 GPa in a large-volume cubic cell [J]. High Press Res,2011,31:581-591.
[23] Wang H K,He D W. A hybrid pressure cell of pyrophyllite and magnesium oxide to extend the pressure range for large volume cubic presses [J]. High Press Res,2012,32:186-194.
[24] Liebermann Robert C,Wang Y B. High-Pressure Research:Application to Earth and Planetary Sciences [M]. Washington DC:AGU. 1992:19.
[25] Tange Y,Irifune T,Funakoshi K,et al. Pressure generation to 80 GPa using multianvil apparatus with sintered diamond anvils [J]. High Press Res,2008,28:245-254.
[26] Kunimoto T,Irifune T. Pressure generation to 125 GPa using a 6-8-2 type multianvil apparatus with nano-polycrystalline diamond anvils [J]. J Phys:Conf Ser,2010,215:02190.
[27] 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 Phys Sin,2008,57:5429-5434. (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,2008,57:5429-5434.

[28] Wang W D, He D W, Wang H K, et al. Reaserch on pressure generation efficiency of 6-8 type multianvil high pressure apparatus [J]. Acta Phys Sin, 2010, 59: 3107. (in Chinese)
王文丹, 贺端威, 王海阔, 等. 二级 6-8 型大腔体装置的高压发生效率机理研究 [J]. 物理学报, 2010, 59: 3107-3115.
[29] Guan J W, He D W, Wang H K, et al. Influence of mechanical configuration and hardness of last stage anvil on high pressure producing efficiency for octahedral cell [J]. Acta Phys Sin, 2012, 61: 100701. (in Chinese)
管俊伟, 贺端威, 王海阔, 等. 力学结构及末级压砧硬度对八面体压腔高压发生效率的影响 [J]. 物理学报, 2012, 61: 100701.
[30] Daniels W B, Jones M T. Simple apparatus for the generation of pressures above 100 000 atmospheres simultaneously with temperatures above 3 000 ℃ [J]. Rev Sci Instrum, 1961, 32: 885-888.
[31] Xi L, Chen J L, Tang J J, et al. A large volume cubic press with a pressure-generating capability up to about 10 GPa [J]. High Press Res, 2012, 32: 239-254.
[32] Fang L M, He D W, Chen C, et al. Effect of precompression on pressure-transmitting efficiency of pyrophyllite gaskets [J]. High Press Res, 2007, 27: 367-374.
[33] Andersson G, Sundqvist B, Backstrom G. A high-pressure cell for electrical resistance measurements at hydrostatic pressures up to 8 GPa: Results for Bi, Ba, and Si [J]. J Appl Phys, 1989, 65(10): 3943.
[34] Ma H A, Jia X P, Chen L X, et al. High-pressure pyrolysis study of $C_3N_6H_6$: A route to preparing bulk C_3N_4 [J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 11269-11273.
[35] Wentorff R H, Bundy F P. Modern Very High Pressure Techniques [M]. London: Butterworths, 1962: 1-24.
[36] Duffy T S, Hemley R J, Mao H K. Equation of state and shear strength at multimegabar pressures: Magnesium oxide to 227 GPa [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 1371-1374.
[37] Perez-Albuerne E A, Drickamer H G. Effect of high pressures on the compressibilities of seven crystals having the NaCl or CsCl structure [J]. J Chem Phys, 1965, 43: 1381-1386.
[38] Lloyd E C. Accurate Characterization of the High Pressure Environment: Proceedings of a Symposium Held at the National Bureau of Standards [M]. Washington, DC: NBS Special Publication, 1971: 189.
[39] Mao H K, Bell P M. Equations of state of MgO and ε-Fe under static pressure conditions [J]. J Geophys Res, 1979, 84: 4533-4536.
[40] Wang H K. Development and application of pressure generation techniques based on hinge-type cubic press [D]. Chengdu: Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, 2008: 14. (in Chinese)
王海阔. 基于国产六面顶压机增压装置的压力产生极限扩展与应用 [D]. 成都: 四川大学原子分子物理研究所, 2008: 14.
[41] Wang H K. Development and application of pressure generation techniques based on hinge-type cubic press [D]. Chengdu: Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, 2008: 87-109. (in Chinese)
王海阔. 基于国产六面顶压机增压装置的压力产生极限扩展与应用 [D]. 成都: 四川大学原子分子物理研究所, 2008: 87-109.
[42] Lü S J, Luo J T, Shu L, et al. A slide-type multianvil ultrahigh pressure apparatus and calibrations of its pressure and temperature [J]. Acta Phys Sin, 2009, 58: 6852-6857. (in Chinese)
吕世杰, 罗建太, 苏 磊, 等. 滑块式六含八超高压实验装置及其压力温度标定 [J]. 物理学报, 2009, 58: 6852-6857.
[43] Frost D J, Poe B T, Trønnes R G, et al. A new large-volume multianvil system [J]. Phys Earth Planet Int, 2004, 143-144: 507-514.
[44] Getting I C. New determination of the bismuth Ⅰ-Ⅱ equilibrium pressure: A proposed modification to the practical pressure scale [J]. Metrologia, 998, 35: 119.
[45] Lloyd E C. Accurate Characterization of the High-pressure Environment: Proceedings of a Symposium Held at the National Bureau of Standards [M]. Washington, DC: NBS Special Publication, 1971: 326.
[46] Ohtani A, Motobayashi M, Onodera A. Polymorphism of ZnTe at elevated pressure [J] . Phys Lett A, 1980, 75: 435-437.
[47] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V. Application of the high-pressure thermoelectric technique for characterization of semiconductor microsamples: PbX-based compounds [J]. Solid State Commun, 2004, 37: 1151.
[48] Jiang J Z, Gerward L, Frost D, et al. Grain-size effect on pressure-induced semiconductor-to-metal transition in ZnS [J]. J Appl Phys, 1999, 86: 6608-6610.
[49] Yagi T, Akimoto S. Direct determination of coesite-stishovite transition by *in-situ* X-ray measurements [J]. J Appl Phys, 1976, 47: 259-270.
[50] Xu C, He D W, Wang H K, et al. Synthesis of nano-polycrystalline diamond under high pressure and high temperature [J]. Superhard Material Engineering, 2011, 4: 001-003. (in Chinese)
许 超, 贺端威, 王海阔, 等. 纳米聚晶金刚石的高压高温合成 [J]. 超硬材料工程, 2011, 4: 001-003.
[51] Kawazoe T, Nishiyama N, Nishihara Y, et al. Pressure generation to 25 GPa using a cubic anvil apparatus with a multi-anvil 6-6 assembly [J]. High Press Res, 2010, 30: 167-174.

[52] Wang H K, He D W, Xu C, et al. Nanostructured diamond-TiC composites with high fracture toughness [J]. J Appl Phys, 2013, 113: 043505.

[53] Wang H K. Development and application of pressure generation techniques based on hinge-type cubic press [D]. Chengdu: Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, 2008: 113-129. (in Chinese)
王海阔. 基于国产六面顶压机增压装置的压力产生极限扩展与应用 [D]. 成都:四川大学原子分子物理研究所, 2008: 113-129.

[54] Lorenzana H E, Boppart H, Silvera I F. Study of pressure distributions in a megabar diamond indentor cell [J]. Rev Sci Instrum, 1988, 59: 2583-2591.

[55] Tange Y, Takahashi E, Funakoshi K. *In situ* observation of pressure-induced electrical resistance changes in zirconium: Pressure calibration points for the large volume press at 8 and 35 GPa [J]. High Press Res, 2011, 31: 413-418.

[56] Wang H K. Development and application of pressure generation techniques based on hinge-type cubic press [D]. Chengdu: Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, 2008: 131-140. (in Chinese)
王海阔. 基于国产六面顶压机增压装置的压力产生极限扩展与应用 [D]. 成都:四川大学原子分子物理研究所, 2008: 131-140.

[57] Wang H K. Development and application of pressure generation techniques based on hinge-type cubic press [D]. Chengdu: Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, 2008: 63-84. (in Chinese)
王海阔. 基于国产六面顶压机增压装置的压力产生极限扩展与应用 [D]. 成都:四川大学原子分子物理研究所, 2008: 63-84.

Development of Large Volume-High Static Pressure Techniques Based on the Hinge-Type Cubic Presses

WANG Hai-Kuo[1,2], HE Duan-Wei[1], XU Chao[1], GUAN Jun-Wei[1],
WANG Wen-Dan[1], KOU Zi-Li[1], PENG Fang[1]

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
2. *School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou* 450001, *China*)

Abstract: The large volume press (LVP) become more and more popular with the scientific and technological workers in the high pressure area, because it could generate relatively higher pressure, provide better hydrostatic pressure and could be utilized in conjunction with in situ X-ray diffraction, neutron diffraction and ultrasonic measurement. There have been generally two LVP techniques to generate high-pressure: the double-anvil apparatus and the multi-anvil apparatus (MAA). Hinge-type cubic presses, as the main apparatus in china, have been widely used in the fields of both scientific research and diamond industry. However, for a long time past, the maximum pressure using the conventional one-stage anvil system for hinge-type cubic press is about 6 GPa, and the techniques about two-stage apparatus (octahedral press) that could generate pressure exceed 20 GPa is blank in our country. To a certain extent, the backwardness of the LVP technology in china restricts the development of high pressure science and related subjects. In recent years, we designed two kinds of one-stage high pressure apparatus and the two-stage apparatus based on hinge-type cubic-anvil press, the one-stage high pressure apparatus and the two-stage apparatus using cemented carbide as anvils could generate pressures up to about 9 GPa and 20 GPa respectively. This article mainly reviews the mechanics structure, design of cell assembly, pressure and temperature calibration, design and preparation of the sintered diamond anvils and pressure calibration to 35 GPa using sintered diamond as two-stage anvils about the one-stage high pressure apparatus and the two-stage apparatus designed in our laboratory.

Key words: hinge-type cubic press; single-stage pressure cell; two-stage pressure cell; sintered diamond anvils; control system; pressure medium; pressure gradients