

我国高压物理领域
唯一专业期刊

高压物理学报

CHINESE JOURNAL OF HIGH
PRESSURE PHYSICS

静高压实验技术

2018

中国物理学会 主办
高压物理专业委员会

高压物理学报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2018 年主题专刊

• 静高压实验技术 •

目 次

应用于高压科学研究的国产铰链式六面顶压机技术发展历程	彭 放, 贺端威
原位测量金刚石压砧在高压下的杯型形变	刘盛刚, 敬秋民, 陶天炯, 马鹤立, 王 翔, 翁继东, 李泽仁
固相反应法制备钴掺杂氧化镁传压介质	吴京军, 贺端威, 王 强, 张佳威, 刘 进
新型多层交错剖分超高压模具的数值模拟及其试验验证	王伯龙, 李明哲, 刘志卫, 韩 鑫
《高压物理学报》2018 年主题专刊名录	《高压物理学报》编辑部
2018 年“静高压实验技术”主题专刊论文引用信息	封 三



官方网站: www.gywlxb.cn

官方邮箱: gaoya@caep.cn

联系电话: 0816-2490042

应用于高压科学研究的国产铰链式 六面顶压机技术发展历程*

彭 放, 贺端威

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 国产铰链式六面顶压机是我国独立发展起来的大腔体高压装置, 经过 50 多年的不断发展, 在工业高压合成和高压科学研究领域取得了丰硕成果, 在国际上占据一席之地。本文仅以四川大学高压科学与技术实验室在国产铰链式六面顶压机应用于高压科学研究的技术研发为镜, 展示国产铰链式六面顶压机大腔体高压装置在应用于高压科学研究领域的发展历程和技术特点, 以利于该装置在今后的研发过程中继续保持和发挥其独特性能, 为我国工业高压合成和高压科学研究发挥更大的作用。

关键词: 六面顶压机; 高压科学与技术; 大腔体压机; 超硬材料

中图分类号: O521.3

文献标识码: A

随着近十几年国际高压技术的快速发展, 高压科学、超硬材料及其相关领域取得了一系列突破。就大腔体静高压技术而言, 受 WC 硬质合金材料强度的限制, 长期以来二级大腔体静高压装置中压腔所能产生的压力都在 30 GPa 以下^[1-2]。采用烧结多晶金刚石作为多级增压的末级压砧材料所能达到的最高压力一般不超过 100 GPa^[3]。2004 年, 日本爱媛大学地球动力学研究中心的 Irifune 等^[4-8]利用 6 000 t 两面顶压机集成的多级压腔装置合成出尺寸超过 10 mm、性能优异的纳米多晶金刚石。2010 年, Kunitomo 等^[2]利用所合成的纳米多晶金刚石作为多级增压的末级压砧, 结合同步辐射原位 X 射线衍射 (XRD) 技术标定出腔体压力达到 125 GPa, 温度达到 1 100 K^[1]。2015 年, Dubrovinsky 等^[9]在金刚石压砧小腔体压机装置中, 用纳米多晶金刚石作为二级压砧, 使腔体内的静压力达到 750 GPa。一直以来, 我国的高压技术, 特别是大腔体压机高压技术与国外存在较大的差距。国内科研所使用的一级大腔体压机基本采用国产六面顶压机, 配备 WC 一级顶锤, 在压力低于 5.5 GPa、温度低于 1 800 K 的温压区开展实验研究, 与国内工业合成所用的六面顶压机性能差别不大。而国产六面顶压机二级大腔体静高压装置一直到 2007 年之前都是空白。国内各科研院所, 包括吉林大学超硬材料国家重点实验室、燕山大学亚稳相材料制备技术与科学国家重点实验室、中国科学院物理所、中国地质大学 (武汉) 等使用的二级大腔体高压装置均为国外进口装置。国外装置存在价格昂贵, 易损件、配套器件和高压腔组装件均需进口, 运行成本高等问题。近年来, 随着我国经济实力的不断增强、科学技术的快速发展以及工业基础制造技术的不断进步, 我国已经可以研发具有自主知识产权的高压装置, 并具有赶超世界先进水平的能力。四川大学原子与分子物理研究所一直致力于国产六面顶压机高压技术研发, 对国产六面顶压机一级大腔体高压技术进行不断改进, 并于 2007 年开始组建专门的研究团队进行国产六面顶压机二级大腔体静高压装置研发^[10]。经过十年的不断努力, 取得了预期成果, 形成了较完整的国产六面顶压机二级

* 收稿日期: 2017-06-26; 修回日期: 2017-09-26

作者简介: 彭 放 (1960—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高压科学与凝聚态物理研究。

E-mail: pengfang@scu.edu.cn

通信作者: 贺端威 (1969—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高压物理、超硬材料、大腔体静高压技术研究。

E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

大腔体静高压装置技术体系。为了总结国产铰链式六面顶压机技术的发展历程,更好地发展我国六面顶压机大腔体高压技术,本文仅以四川大学高压科学与技术实验室用于高压科学研究的国产铰链式六面顶压机的技术发展过程管窥国产铰链式六面顶压机技术升级历程和现状。

1 研发历程

多年来,我国大腔体静高压装置主要是国产六面顶压机,其发展主要沿两条技术路线。一是不断增大六面顶压机缸径,增大合成腔体体积,提高合成金刚石及立方氮化硼的生产效率,使其更适于超硬材料的工业化发展。众所周知,经过几十年的发展,国产六面顶压机取得了丰硕的成果,已经成为国内甚至国外的主流超硬材料生产设备,金刚石年产量达到 200 亿克拉^[1]。二是拓展国产六面顶压机的用途,提高装置的自动化程度,提升高压腔的压力和温度,提高压力和温度的控制精度,实现长时间、高精度保温和保压以及稳定的慢升/降压程序,使其更适于开展高压科学、地球科学、材料科学等学科的研究工作。四川大学高压科学与技术实验室正是在这条道路上进行长期不懈的努力,并取得了丰硕的成果。

20 世纪 80 年代,我国六面顶压机技术装备水平还非常低,主要表现在:(1)压机自动化程度低,压机缸径小,压机系统提供的总压力小(大多数低于 10 MN);(2)合成腔体小(直径基本小于 20 mm,通常在 14~18 mm 范围);(3)液压增压系统落后,主要采用 $n:1$ ($7 \leq n \leq 10$) 的单行程增压器和往复式增压器提供 100 MPa 左右的高压液压压力(由于单行程增压器的超程限制,无法为压机提供长时间保压;而往复式增压器虽然克服了单行程增压器不能维持压机长时间保压的限制,但是活塞需要不断换向,在整个压力加载过程中压力的波动较大);(4)加热系统多采用手动控制调压器进行温度控制,整个控制系统靠手动、接触器和继电器实现。这样的装备与当时国外两面顶大腔体压机相比存在很大的差距,无论在工业合成还是科学研究中都严重影响我国超硬材料和高压科学的发展。

四川大学原子与分子物理研究所在 20 世纪 80 年代拥有两台六面顶压机:一台采用往复式增压器的 6×6 MN 六面顶压机、一台采用单行程增压器的 6×8 MN 六面顶压机。这两种类型压机代表了当时国产六面顶压机的主流技术水平。在使用此类型六面顶压机时,发现所产生的压力低,压力波动大,温度和压力控制精度差,不能长时间保压,另外在传压介质及高压密封材料方面也存在着很多问题。这种压机不适合高温高压实验研究,必须对其进行技术改造。基于这一认识,我们将六面顶压机技术改造作为主要研究任务之一。借助改革开放的春风,1987—1997 年在苟清泉教授的带领下,四川大学高压与超硬材料合成研究团队的丁立业、罗湘捷、洪时明等与日本筑波大学物质工学系的若槻雅男教授(Masao Wakatsuki,1962 年 5 月在日本东芝公司合成出日本第一批人造金刚石)及其团队进行长期科研合作和学术交流(见图 1)。

日本方面根据当时我国六面顶压机存在的诸如不能长时间保压和控压精度不高等问题,提供了一台小注入量的超高压油泵及相应的自动控制系统,配装于国产六面顶压机(DS 6×800 A 型)上。这一改进大大提高了国产六面顶压机原来靠指针接触式补压控制系统的补压精度,并且在原油路密闭较好、泄漏较少的情况下实现了长时间保压,使国产六面顶压机性能有了明显的提升。此外,双方合作开展了一系列研究,例如:硬质合金顶锤小斜边倒角(41° 和 45°)对高压腔密封性能和压力传递性能的影响,利用不同碳源合成金刚石,采用温度梯度法和过剩压法生长金刚石大单晶,南非叶蜡石、NaCl、MgO、 ZrO_2 、滑石及其混合传压介质的传压性能等。这些合作研究取得了丰硕的成果,若槻雅男教授因在中日



图1 苟清泉(前排中间)、洪时明(后排右一)和若槻雅男(前排右一)

Fig. 1 Gou Qingquan (seated at the center), Hong Shiming (standing, first from the right), and Masao Wakatsuki (seated, first from the right) and their research team

高压技术和超硬材料合成领域做出的突出贡献,获得了 1996 年国务院颁发的“友谊奖”(国家“友谊奖”是我国政府为表彰在中国现代化建设和改革开放事业中做出突出贡献的外国专家而设立的最高奖项)。

考虑到知识产权和技术局限性等因素,日本提出的六面顶压机改进方案不适合在我国广泛推广。为此,在积累了丰富的国产六面顶压机技术改造经验的基础上,利用高压泵、可控硅技术结合计算机自动控制技术,进一步对六面顶压机压力和温度的全自动、高精度控制进行了研究。1999 年四川大学高温高压实验室与郑州磨料磨具磨削研究所合作,开展了“静高压体系压力温度参数测量及稳定技术研究”工作,对中国工程物理研究院流体物理研究所的一台工业用六面顶压机进行技术改造。通过调研和实验摸索,最终利用高压泵、高精度液压传感器结合计算机实现了系统升压、保压、卸压的全自动控制,并能长时间(24 h 以上)保压。将改造后的六面顶压机性能与本实验室经中日合作改造的六面顶压机性能进行对比,结果表明,自主改进的六面顶压机控制系统性能优于日本的技术改进。2002 年,四川大学与郑州磨料磨具磨削研究所合作对本实验室的 6×8 MN 压机进行技术改造,拆除了与原日本合作所用的小高压泵压力控制系统和温度控制系统,采用全新的动态压力控制系统理念(即在压机的整个升压和保压过程中,高压缸中的高压液压油不断地经由溢流阀流进和流出),通过配备国产高压泵和变频技术,实现了高精度全自动压力控制,油压控制精度达到 ± 0.1 MPa,实现了高压腔内利用热电偶进行温度控制和加热功率自动控制两种温度控制模式,使高压腔内温度的控制精度达到 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 。2012 年,四川大学联合郑州磨料磨具磨削研究所和桂林冶金机械总厂(桂林冶金重工业股份公司),基于我国科研院所使用六面顶大腔体压机的需求,在四川大学开发了一台 6×14 MN 六面顶压机。该压机的油压控制精度达到 ± 0.05 MPa,具有动态和静态两种加压模式,实现了压机砧面位移显示、双电源加热等功能。

21 世纪初,为满足地球科学中的岩石流变研究、材料科学中的应力-应变关系研究等需求,Liebermann^[1]在六面顶压机上开发了 D-DIA 型压机。该装置可以在高压腔体中 x 、 y 、 z 3 个独立加载方向的某一方向单独加压,从而实现三维空间的不对称加压。针对这一功能,我们自 2009 年开始与郑州磨料磨具磨削研究所合作研发,并于 2015 年在国产六面顶压机上实现了该功能,如图 2 所示。这是国产六面顶压机实现在 xy 平面 4 个顶锤的相同压力作用下 z 方向上、下 2 个顶锤独立加压的首次报道,至此国产六面顶压机实现了非对称加压功能。与此同时,国内其他科研单位也在国产六面顶压机上成功地开发出高压原位超声测量等功能。

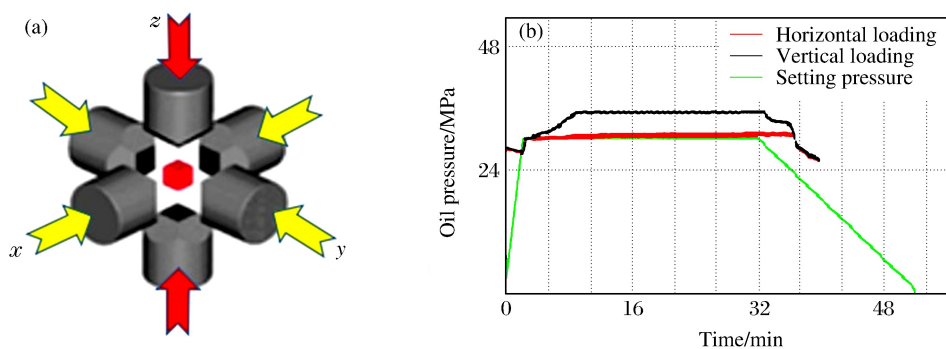


图 2 实现上下独立加压的国产六面顶压机(a)及其顶锤压力变化曲线(b)

Fig. 2 Domestic-made cubic presses implemented the function of independent loading in the vertical direction (a) and oil pressure-time history (b)

通过以上不断的技术改进,国产六面顶压机性能日臻完善。在对六面顶压机进行技术改造的同时,还对高压腔中各种组件的材料性能及组件结构进行了比较系统的研究。先后研究了传压介质的压力传递性能、保温材料的绝热性能、加热材料的压力-温度-电阻特性、屏蔽材料的高温高压稳定性等问题。采用在传压介质中嵌入硬质合金增压块技术,使六面顶压机一级压力达到 9 GPa,温度达到 1700 $^{\circ}\text{C}$ ^[12]。通过不断的探索,形成了一套比较成熟和完善的具有自主知识产权的国产六面顶压机大腔体高压高温技术,该项技术已经向北京大学地球与空间科学院、中国地震局地震预测研究所等科研院所推广,大大

提升了我国六面顶压机性能,使国产六面顶压机技术达到国外相应水平。

2007 年以前,国内在国产大腔体二级增压技术领域仍属空白。国内的科研院所一般从国外购买两面顶压机作为大腔体二级增压加载装置,利用国外二级大腔体静高压技术从事科学研究。这些设备通常很昂贵,且其配件、高压组件和原材料均需进口,供货周期长,不利于国内使用和推广。如何利用国产六面顶压机开发具有自主知识产权、高质量、低成本的二级大腔体高压装置,推动我国高压科学与技术发展,是我们研究的另一个目标。四川大学高压科学与技术实验室的贺端威、彭放、寇自力、雷力从 2007 年开始开展基于国产六面顶压机的二级增压装置研发工作,以期在六面顶大腔体压机上实现 20 GPa 以上的压力,发展具有中国特色的大腔体静高压装置,填补国内空白,缩短该领域与国外越来越大的差距。

国外使用的大腔体二级增压装置(如图 3 所示)大多采用成熟的两面顶压机作为一级压力源,通过压机的滑块式组件将两面顶压腔转换成六面顶压腔,再在其中内置 8 个切角立方块,形成最终的八面体高压腔。这就是通常采用的 2-6-8 型大腔体高压装置,该装置和技术在国外已经比较成熟。

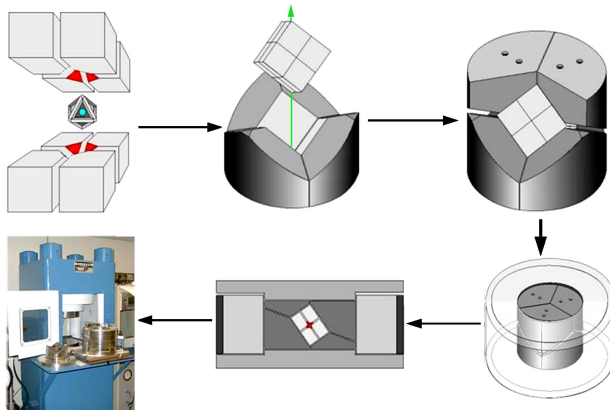


图 3 国外 2-6-8 型增压装置^[13-14]

Fig. 3 Foreign-made pressurized device of 2-6-8 type^[13-14]

国产六面顶压机大腔体二级增压装置如图 4 所示。它以国产六面顶压机为一级压力源,形成六面顶压腔,再在其中内置 8 个切角立方块,组成最终的八面体高压腔,形成 6-8 型大腔体高压装置。与国外 2-6-8 型大腔体高压装置相比,该装置从原理上具有结构简单、效率更高的优势。经过 10 年的不懈努力,本实验室利用硬质合金材料成功地开发出 10/4、12/6、14/8、36/20 等型号的二级增压单元,在国产六面顶压机上实现了 20 GPa、2000 °C 以上的高温高压条件,合成腔体从毫米级发展到厘米级,实现了从硬质合金增压块到整个高压腔组件的完全国产化,总体使用成本不到同类进口装置的 1/3。

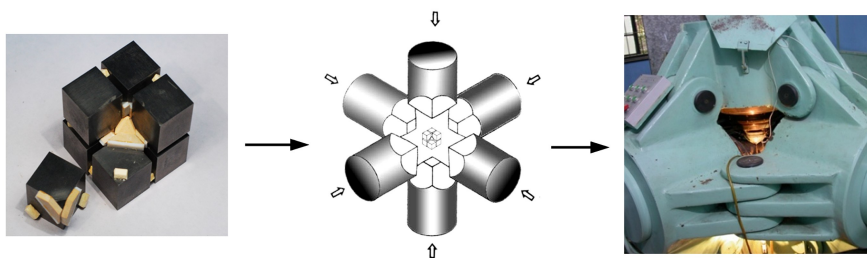


图 4 国产六面顶压机 6-8 型增压装置

Fig. 4 Domestic-made pressurized device of 6-8 type cubic presses

实践证明,国产六面顶压机不仅在一级大腔体装置性能上赶超两面顶压机,而且在集成二级大腔体高压装置方面也达到了两面顶压机水平。可以预见,在大吨位、大合成腔体和高合成效率等发展趋势

上,国产六面顶压机将显示出更大的优势。

此外,我们还在二级大腔体高压装置上进行了压力拓展方面的尝试:采用烧结金刚石作为二级增压单元,开展六面顶压机二级大腔体高压装置研究。近年来,在不断完善国产六面顶压机二级增压大腔体高压装置的基础上,利用该技术获得了一系列科研成果。2013 年,在自行研发的六面顶压机二级增压装置上成功合成出我国首批纳米多晶金刚石块体材料^[15];2013 年在国产六面顶压机上利用二级增压单元和烧结金刚石获得了 35 GPa 的高压^[16],创造了国产六面顶压机的最高压力;2013 年合成出纯相亚微米多晶立方氮化硼块体材料^[17];2015 年合成出金刚石-立方氮化硼超硬固溶体合金^[18],对 B_6O 、 BC_4N 以及过渡金属硼化物、氮化物等材料的合成、烧结和表征做出创造性研究成果。并在《Proceedings of the National Academy of Sciences》《Advanced Materials》《Physical Review B》《Applied Physics Letters》《Journal of Applied Physics》《Diamond and Related Materials》等国际高水平期刊上发表 100 多篇论文。

2 展 望

国产六面顶压机经历了 50 多年的发展,作为多面顶大腔体压机在国际上独树一帜,无论是在我国超硬材料行业还是高压科学研究领域都发挥着重要作用。如图 5 所示,随着工业高压合成条件从传统的 5 GPa、1 500 °C 区域向 20 GPa、2 000 °C 区域发展以及国外大腔体压机实现百万大气压水平,国产六面顶压机面临新的挑战。预计国产六面顶压机的未来发展方向是:在 20 GPa、2 000 °C 新的温压区域内将高精度温压控制与工业化设备相结合,实现大腔体、高合成压力及合成温度、高效率、高精度温压控制的新型六面顶压机。为此,实现 20 GPa、2 000 °C 以上的厘米级合成条件将是我们今后在高温高压技术研发方面的思路和努力方向。相信依靠六面顶压机自身的优势和我们的不断努力,国产六面顶大腔体压机技术将不断创新并在国际大腔体高压技术领域崭露头角。

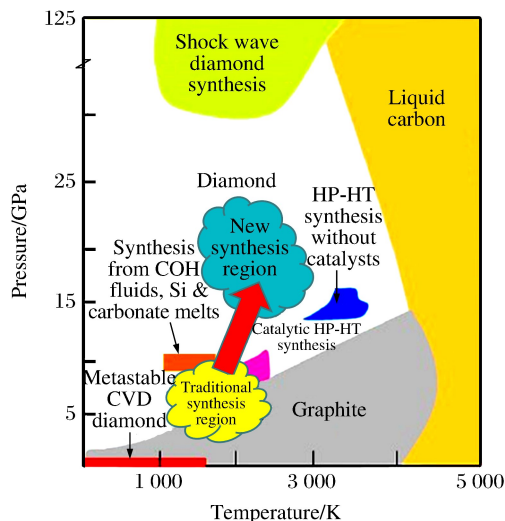


图 5 工业高温高压合成区域发展示意

Fig. 5 Pressure-temperature diagram of industrial synthesis

参考文献:

- [1] LIEBERMANN R C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress [J]. High Pressure Research, 2011, 31(4): 493-532.
- [2] KUNIMOTO T, IRIFUNE T. Pressure generation to 125 GPa using a 6-8-2 type multianvil apparatus with nanopolycrystalline diamond anvils [C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2010, 215(1): 012190.
- [3] KUNIMOTO T, IRIFUNE T, SUMIYA H. Pressure generation in a 6-8-2 type multi-anvil system: a performance test for third-stage anvils with various diamonds [J]. High Pressure Research, 2008, 28(3): 237-244.
- [4] SUMIYA H, IRIFUNE T. Indentation hardness of nano-polycrystalline diamond prepared from graphite by direct conversion [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(10): 1771-1776.
- [5] SUMIYA H, HARANO K, IRIFUNE T. Ultrahard diamond indenter prepared from nanopolycrystalline diamond [J]. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(5): 056102.
- [6] SUMIYA H, IRIFUNE T. Hardness and deformation microstructures of nano-polycrystalline diamonds synthesized from various carbons under high pressure and high temperature [J]. Journal of Materials Research, 2007, 22(8):

- 2345-2351.
- [7] LE GUILLOU C, BRUNET F, IRIFUNE T, et al. Nanodiamond nucleation below 2 273 K at 15 GPa from carbons with different structural organizations [J]. Carbon, 2007, 45(3): 636-648.
- [8] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Formation of pure polycrystalline diamond by direct conversion of graphite at high pressure and high temperature [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2004, 143: 593-600.
- [9] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, BYKOVA E, et al. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals [J]. Nature, 2015, 525(7568): 226-229.
- [10] 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.
- 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.
- [11] 方啸虎. 中国超硬材料与制品 50 周年精选论文集 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2014: 23-31.
- [12] 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, 2013.
- WANG H K. Development and application of pressure generation techniques based on hinge-type cubic press [D]. Chengdu: Sichuan University, 2013.
- [13] WALKER D, CARPENTER M A, HITCH C M. Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments [J]. The American Mineralogist, 1990, 75(9/10): 1020-1028.
- [14] OHTANI E, OKADA Y, KAGAWA N, et al. Development of a new guide-block system and high pressure and temperature generation [C]//Abstract of the 28th High Pressure Conference of Japan. Kobe, 1987: 222-223.
- [15] XU C, HE D W, WANG H K, et al. Nano-polycrystalline diamond formation under ultra-high pressure [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 36: 232-237.
- [16] 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.
- 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 Physica Sinica, 2013, 62(18): 180703.
- [17] LIU G D, KOU Z L, YAN X Z, et al. Submicron cubic boron nitride as hard as diamond [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(12): 121901.
- [18] WANG P, HE D W, WANG L P, et al. Diamond-CBN alloy: a universal cutting material [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(10): 101901.

Development of Domestic Hinge-Type Cubic Presses Based on High Pressure Scientific Research

PENG Fang, HE Duanwei

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

Abstract: The China-made hinge-type large volume cubic press is a high-pressure device independently developed in China. After 50 years of continuous development, it has achieved fruitful results in industrial synthesis and high-pressure scientific research and occupied a special place in the world. In this paper, we take the topic of China-made hinge-type large volume cubic press used in high-pressure scientific research at the High Pressure Science and Technology Laboratory of Sichuan University, and demonstrate its development and technical characteristics. The technical performance of the device will be continuously improved in the development process in the future, so that it will play a greater role in China's industrial high-pressure synthesis and high-pressure scientific research.

Keywords: cubic press; high pressure science and technology; large volume press; superhard material

原位测量金刚石压砧在高压下的杯型形变^{*}

刘盛刚, 敬秋民, 陶天炯, 马鹤立, 王 翔, 翁继东, 李泽仁

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 基于白光频域干涉的基本原理, 提出了一种可实现高压下金刚石压砧杯型形变原位测量的方法。简单介绍了利用频域干涉技术测量金刚石压砧在高压下的杯型形变的基本原理, 并开展了实验研究, 实验最高压力达到 42.1 GPa。实验结果显示, 金刚石压砧的杯型形变与压力呈线性关系, 最大值达到 11.1 μm , 从实验上证实了最近的有限元数值模拟结果。

关键词: 高压; 频域干涉; 金刚石压砧; 杯型形变

中图分类号: O521.3; TN247

文献标识码: A

金刚石是自然界中最硬的材料之一, 因此它是静高压实验加载装置——金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell, DAC)的核心部件。在绝大多数情况下, 都可以将金刚石压砧视为刚体, 即不会发生形变, 但是最近的实验^[1]和有限元(FEM)理论计算^[2]都表明, 金刚石压砧在高压下会发生较大的弹性形变甚至塑性形变。金刚石压砧在高压下的形变可以分解为弹性压缩形变和径向杯型形变(Cupping Deformation), Li 等^[3]、Liu 等^[4]发展了相应的实验方法并对其弹性压缩形变进行测量, 发现弹性压缩形变与压力呈二次函数关系; Hemley 等^[1]借助 X 射线成像法观察到了金刚石压砧在高压下的杯型形变, 但并没有给出杯型形变随压力的变化关系; 敬秋民等^[5]利用有限元方法对金刚石压砧在高压下的杯型形变进行了数值模拟, 但仍缺乏实验验证。事实上, 金刚石压砧的杯型形变使得两块金刚石压砧有直接接触的风险, 导致压砧碎裂, 实验失败; 与此同时, 杯型形变会使样品在高压下呈现“凸透镜”形状^[6], 样品变得中心厚、边缘薄, 即呈现一定的厚度分布, 而在压力梯度法屈服强度测量^[7]以及电导率测量^[8]等实验中, 样品厚度是一个至关重要的参数, 它的不均匀变化会严重影响实验测量精度, 甚至导致实验方法失效; 此外, 为了获得更高的实验压力, 需要通过有限元数值模拟对金刚石压砧的几何形状进行优化, 并通过测量其在高压下的形变对优化结果进行验证^[9]。由此可见, 尽管金刚石压砧在高压下的杯型形变非常重要, 但可定量测量的方法仍然极其有限。

白光频域干涉技术(Frequency Domain Interferometry, FDI)是近几年发展起来的一种宽光谱干涉绝对距离测量技术, 具有纳米级分辨率和毫米级量程^[10], 已经在距离、位移、折射率、厚度等测量中得到了广泛的应用^[11-16]。首先简单介绍本课题组近期发展的基于白光频域干涉实现高压下金刚石压砧厚度原位测量的方法^[4,10], 分析利用该技术进行高压下金刚石压砧杯型形变原位测量的基本原理, 然后开展实验研究, 原位获取金刚石压砧在 0~42.1 GPa 范围内的杯型形变。

1 杯型形变测量的基本原理

利用白光频域干涉技术对金刚石压砧在高压下的形变进行原位测量的光路如图 1 所示, 详细的实验细节见文献^[4]。本工作的改进是将 DAC 放在一个高精度的三维位移台上, 使 DAC 可以沿垂直光轴方向移动, 从而得到金刚石压砧沿径向的厚度分布。整个光路由实验测量系统和辅助成像系统构成,

^{*} 收稿日期: 2017-03-10; 修回日期: 2017-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(11604313); 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2013B040162)

作者简介: 刘盛刚(1983—), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事光学测试技术研究. E-mail: liushenggangpla@126.com

其中:实验测量系统由 1550 nm 的宽谱光源(谱线宽度大于 40 nm)、光纤环形器、光纤准直器、宽带分束镜、20×显微物镜和光纤光谱仪(光谱分辨率 20 pm)组成,辅助成像系统由照明灯、针孔、透镜 L1 和 L2、宽带分束镜 BS1 和 BS2、20×显微物镜和 CCD 组成;并且这两个系统共光轴,便于确定测量区域的位置。实验中所采用显微物镜的放大倍率、数值孔径和焦距分别为 20×、0.28 mm 和 10 mm,理论聚焦光斑尺寸为 6.7 μm,实际聚焦光斑约为 20 μm。

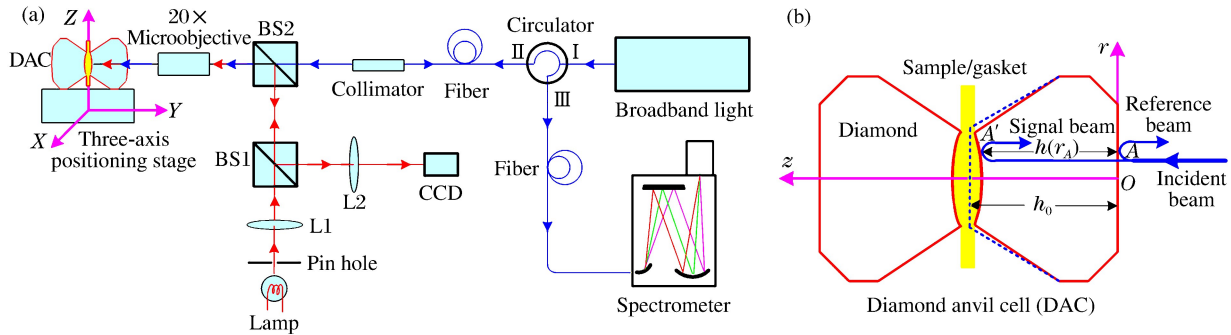


图1 金刚石压砧杯型变形原位测量示意((a)实验光路;(b)参考光和信号光来源示意)

Fig. 1 Schematics of *in situ* measuring the cupping deformation of diamond anvil

((a) Experimental light path; (b) Origins of reference and signal beams)

频域干涉的参考光来自金刚石压砧后台面/空气的非涅尔反射,信号光来自金刚石压砧砧面/样品的非涅尔反射,如图 1(b)所示。光谱仪记录的频域干涉信号可以写为^[4]

$$I(\lambda) = |E_0(\lambda)|^2 [a^2 + b^2 + 2ab \cos(k\Delta)] \quad (1)$$

式中: $E_0(\lambda)$ 为宽谱光源的光谱分布, a, b 是与测量系统的光强透过率及金刚石压砧/空气或样品界面反射率相关的常数, k 为光的波数, Δ 为参考光和信号光之间的光程差。当不考虑光的多次反射时, Δ 可以写为

$$\Delta = 2 \int_0^h n(z) dz \quad (2)$$

式中: $n(z)$ 为高压下金刚石压砧沿加载方向的折射率分布, h 为压砧厚度。现有实验表明金刚石压砧在高压下的应力集中主要发生在压砧尖端百微米的有限区域内^[17-18],而金刚石的折射率又与应力或压力紧密相关^[19],因此金刚石压砧的折射率变化主要发生在金刚石压砧尖端的有限区域内;实验中使用的金刚石压砧初始厚度约为 2960 μm,因此当压力不太高时,可以不考虑金刚石压砧折射率变化对压砧厚度测量的影响^[4]。因此,(2)式可以简化为

$$\Delta = 2n_0 h(r, p) \quad (3)$$

式中: n_0 为常压下金刚石压砧的折射率; $h(r, p)$ 为金刚石压砧中心压力为 p 时,砧面径向 r 处金刚石压砧的厚度。

进行波长 λ 、频率 ν 转换之后,(1)式可以写为

$$I(\nu) = |E_0(\nu)|^2 \left[a^2 + b^2 + 2ab \cos\left(2\pi \frac{\Delta}{c} \nu\right) \right] \quad (4)$$

式中: c 为真空光速。从(4)式可以看出,由于所选用宽谱光源的光谱 $E_0(\nu)$ 是光频率 ν 的缓变函数(即光谱较为平坦),因此, $I(\nu)$ 是一个直流偏置量为 $|E_0(\nu)|^2 (a^2 + b^2)$ 、受 $2ab|E_0(\nu)|^2$ 调制、以光频率 ν 为自变量的余弦函数,其周期为 Δ/c 。通过对(4)式进行快速傅里叶变换(FFT),得到干涉信号的周期 T ($T = \Delta/c$)^[4,10],再结合(3)式有

$$h(r, p) = \frac{Tc}{2n_0} \quad (5)$$

利用精密三维位移台,沿垂直光轴方向移动 DAC,得到不同 r 处的金刚石压砧厚度 $h(r, p)$,从而得到压砧沿径向的形变为

$$\Delta h(r, p) = h(r, 0) - h(r, p) \quad (6)$$

因此得到金刚石压砧中心压力为 p 时的径向最大形变,即单颗金刚石的杯型形变为

$$\delta h_1(p) = \Delta h(0, p) - \Delta h(r_{\max}, p) \quad (7)$$

分别测量两颗金刚石压砧的杯型形变,得到压砧总的杯型形变为

$$\delta h(p) = \delta h_1(p) + \delta h_2(p) \quad (8)$$

2 实验结果分析

实验中采用改进的 Mao-Bell 型 DAC 产生高压,金刚石压砧台面尺寸为 $400 \mu\text{m}$,无倒角,采用初始厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的钼箔(Alpha 公司,纯度 99.95%)作为封垫/样品;由于 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ 呈粉末状、颗粒度小(亚微米到微米量级)、屈服强度较红宝石低,其 ${}^7\text{D}_0-{}^5\text{F}_0$ 荧光峰呈单峰结构且该峰在非静水压加载下的峰位展宽小,因此实验中在金刚石压砧台面中心放置一薄层 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ 作为压标,并利用其非静水压关系计算实验达到的压力^[20]。高压(42.1 GPa)下获得的典型频域干涉信号如图 2 所示。从图 2 中可以看出:获取的频域干涉信号以波长为自变量时,近似一余弦函数;从金刚石压砧中心区域获得的干涉信号较边缘部分获得的干涉信号条纹更密,在相同的波长范围内增加了约半个条纹,即从中心区域获取的条纹周期 T 更小,由(5)式可知,周期小意味着金刚石压砧中心区域更薄,即压砧砧面发生了弯曲;图 2(b)中,干涉信号峰位存在一个较明显的偏移,表明中心区域与边缘区域的厚度出现差异。

分别对从中心和边缘区域获得的频域干涉信号进行 FFT 处理,获得的频谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,中心区域信号对应的周期更小,对应金刚石压砧中心区域厚度更薄,与前面的直观分析相符。

在相同的压力下,沿垂直光轴方向移动 DAC,获得的单颗金刚石压砧形变如图 4 所示。从图 4 中可以看出,高压下金刚石压砧砧面发生了明显的弯曲,即杯型形变,压砧中心区域形变量较周围区域大。事实上,杯型形变是由金刚石压砧砧面上的压力梯度引起的,而压力梯度的特点就是砧面中心压力高、边缘压力低,因此压砧中心形变量大,边缘形变量小,最终结果是压砧砧面像一个凹透镜,导致样品/封垫呈现凸透镜形状,这与早期的定性实验^[6]和有限元模拟结果是一致的^[2,5]。

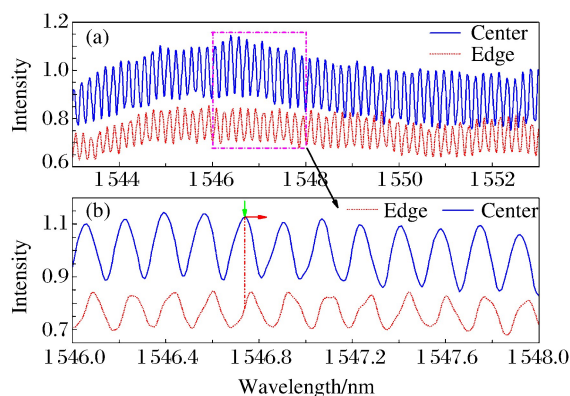


图 2 典型频域干涉信号(42.1 GPa)

Fig. 2 Typical frequency domain interferometry signals at 42.1 GPa

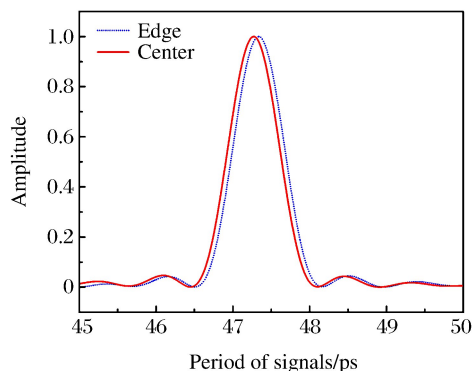


图 3 中心与边缘区域对应信号的傅里叶变换频谱

Fig. 3 FFT spectra of signals at the center and edge of the anvil

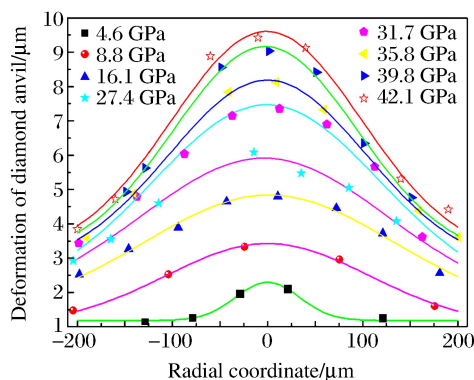


图 4 金刚石压砧在高压下的形变分布

Fig. 4 Deformation profiles of diamond anvil along the radial direction under high pressures

为了更加准确地获得金刚石压砧的杯型形变量,利用高斯函数对实验数据进行拟合,如图 4 所示,并用拟合函数计算杯型形变量。实验获得两颗金刚石压砧在高压下总的杯型形变,如图 5 所示。从图 5 中可以看出:杯型形变随压力线性增加,在压力为 42.1 GPa 时,杯型形变达到 11.1 μm ,实验结果与最近的有限元数值模拟结果^[5]也是吻合的;当压力大于 35.1 GPa 时,杯型形变测量有较大的误差,其原因可能是(3)式中直接忽略了金刚石压砧沿加载方向的折射率变化。金刚石压砧的杯型形变越大,意味着样品越“凸”,在基于压力梯度法的屈服强度测量以及电导率测量等实验中,就必须考虑金刚石压砧杯型形变对测量结果的影响,否则实验结果将会有较大的测量误差。

对实验数据和有限元模拟的结果分别进行了线性拟合,其结果如表 1 所示,二者的拟合结果具有较好的一致性。

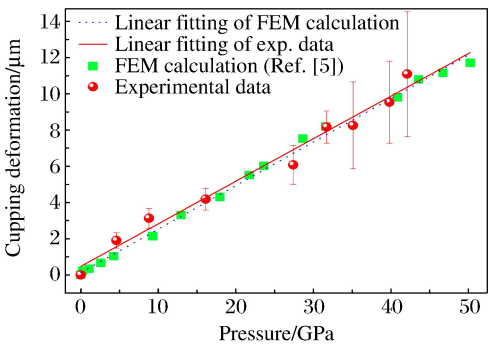


图 5 金刚石压砧在不同压力下的杯型形变
Fig. 5 Cupping deformation of diamond anvils under high pressures

表 1 线性拟合结果
Table 1 Linear fitting results

Fitting data	Intercept/ μm	Standard error of intercept	Slope/ $(\mu\text{m} \cdot \text{GPa}^{-1})$	Standard error of slope	R^2
FEM calculation	0.126 8	0.105 8	0.240 4	0.003 9	0.996 1
Experimental data	0.476 6	0.384 6	0.235 0	0.013 6	0.977 2

3 结 论

利用白光频域干涉技术对金刚石压砧在高压下的杯型形变进行了原位测量,实验最高压力达到 42.1 GPa。实验结果显示,金刚石压砧的杯型形变随压力线性增加,最大值达到 11.1 μm 。实验结果证实了最近的有限元数值模拟结果。

参考文献:

[1] HEMLEY R J, MAO H K, SHEN G Y, et al. X-ray imaging of stress and strain of diamond, iron, and tungsten at megabar pressures [J]. Science, 1997, 276(5316): 1242-1245.

[2] MERKEL S, HEMLEY R J, MAO H K. Finite-element modeling of diamond deformation at multimegabar pressures [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(5): 656-658.

[3] LI M, GAO C X, PENG G, et al. Thickness measurement of sample in diamond anvil cell [J]. Review of Scientific Instruments, 2007, 78(7): 075106.

[4] LIU S G, LI Z R, JING Q M, et al. A novel method to measure the deformation of diamond anvils under high pressure [J]. Review of Scientific Instruments, 2014, 85(4): 046113.

[5] 敬秋民, 吴强, 毕延, 等. DAC 加载金刚石和样品变形实验与模拟研究 [J]. 高压物理学报, 2013, 27(3): 411-416.

JING Q M, WU Q, BI Y, et al. Experimental study and numerical simulation on deformation of diamond and sample under DAC loading [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2013, 27(3): 411-416.

[6] SUNG C M, GOETZE C. Pressure distribution in the diamond anvil press and the shear strength of fayalite [J]. Review of Scientific Instruments, 1977, 48(11): 1386-1391.

[7] JING Q M, BI Y, WU Q, et al. Yield strength of molybdenum at high pressures [J]. Review of Scientific Instru-

- ments, 2007, 78(7): 073906.
- [8] GAO C X, HAN Y H, MA Y Z, et al. Accurate measurements of high pressure resistivity in a diamond anvil cell [J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(8): 083912.
 - [9] MOSS W C, HALLQUIST J O, REICHLIN R, et al. Finite element analysis of the diamond anvil cell: achieving 4. 6 Mbar [J]. Applied Physics Letters, 1986, 48(19): 1258-1260.
 - [10] WENG J D, TAO T J, LIU S G, et al. Optical-fiber frequency domain interferometer with nanometer resolution and centimeter measuring range [J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(11): 113103.
 - [11] 江毅. 光纤白光干涉测量术新进展 [J]. 中国激光, 2010, 37(6): 1413-1420.
JIANG Y. Progress in fiber optic white-light interferometry [J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(6): 1413-1420.
 - [12] 王军, 陈磊, 吴泉英, 等. 一种基于白光干涉迈克尔逊干涉仪波片延迟量的测量方法 [J]. 中国激光, 2011, 38(5): 1413-1420.
WANG J, CHEN L, WU Q Y, et al. Retardation measurement of wave plates using white-light Michelson interferometer [J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(5): 1413-1420.
 - [13] BRUNDEVANAM M M, VISWANATHAN N K, RAO D N. Nanodisplacement measurement using spectral shifts in a white-light interferometer [J]. Applied Optics, 2008, 47(34): 6334-6339.
 - [14] MANOJLOVIĆ L M. A simple white-light fiber-optic interferometric sensing system for absolute position measurement [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2010, 48(4): 486-490.
 - [15] KUMAR V N, RAO D N. Using interference in the frequency domain for precise determination of thickness and refractive indices of normal dispersive materials [J]. Journal Optical Society of America B, 1995, 12(9): 1559-1563.
 - [16] DU Y L, YAN H M, WU Y, et al. Non-contact thickness measurement for ultra-thin metal foils with differential white light intetferometry [J]. Chinese Optics Letters, 2004, 2(12): 701-703.
 - [17] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: method for pressure determination in the multimegabar pressure range [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(7): 3748-3751.
 - [18] HANFLAND M, SYASSEN K. A Raman study of diamond anvils under stress [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(8): 2752-2756.
 - [19] BALZARETTI N M, DA JORNADA J A H. Pressure dependence of refractive index of diamond, cubic silicon carbide and cubic boron nitride [J]. Solid State Communication, 1996, 99(12): 943-948.
 - [20] JING Q M, WU Q, LIU L, et al. An experimental study on $\text{SrB}_4\text{O}_7: \text{Sm}^{2+}$ as a pressure sensor [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113: 023507.

***In Situ* Measurement of the Cupping Deformation of Diamond Anvil under High Pressures**

LIU Shenggang, JING Qiumin, TAO Tianjiong, MA Heli,
WANG Xiang, WENG Jidong, LI Zeren

(Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In this research we presented a novel method based on frequency domain interferometry to *in situ* measure the cupping deformation of diamond anvils under high pressures. First we introduced the working principle of the cupping deformation measurements based on the frequency domain interferometry, and then we carried out the experiments under high pressures. The cupping deformation of diamond anvils is obtained under high pressures up to 42. 1 GPa, and its maximum value reaches 11. 1 μm . The experimental results show that the cupping deformation increases linearly with the pressure. Our work verify the recent finite element modeling calculations.

Keywords: high pressure; frequency domain interferometry; diamond anvil; cupping deformation

固相反应法制备钴掺杂氧化镁传压介质^{*}

吴京军^{1,2}, 贺端威^{1,2}, 王 强^{1,2}, 张佳威^{1,2}, 刘 进^{1,2}

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065;

2. 四川大学高能密度物理教育部重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:以氧化镁(MgO)和氧化钴(CoO)为初始材料,利用固相反应方法,经8 h的混料、200 MPa的预压以及在空气氛围下1200℃的烧结等步骤,成功制备出钴的摩尔分数为9%的氧化镁传压介质(MgO+9%CoO)。采用X射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜以及热重分析仪对样品进行表征,结果表明:在烧结过程中混合粉料之间发生了反应,金属离子相互交换,钴离子取代MgO晶格中的部分镁离子,从而形成MgO-CoO固溶体。与目前国产MgO传压介质(MgO+10%Na₄SiO₄(质量分数))相比,实验制备的钴掺杂MgO传压介质不含杂质,高温高压下更稳定,并且温度发生效率更高。

关键词:固相反应;高温高压;MgO-CoO固溶体;传压介质;温度发生效率

中图分类号: O521.2;O521.3

文献标识码: A

氧化镁(MgO)因其较高的体弹模量((162.5 ± 7.0) GPa)和剪切模量((130.4 ± 1.7) GPa)、优异的化学稳定性以及能够在较宽压力范围(1~227 GPa)内保持稳定等特性,作为传压介质材料广泛应用于多级大腔体静高压实验中^[1-13]。目前,我国大腔体静高压实验室使用的MgO传压介质主要有3类:(1)以Na₄SiO₄作为黏结剂的国产商品(MgO+10%Na₄SiO₄(质量分数)),(2)MgO浆料浇筑成型的传压介质,(3)日本生产的含钴MgO传压介质(MgO+17%CoO(质量分数))。第1类MgO传压介质因其制备工艺简单、成本低、制备周期短等优势,被国内实验室(以四川大学大腔体静高压实验室为主)大量使用^[14-19],但是该类MgO传压介质中的Na₄SiO₄黏结剂在高温(1000℃)下不稳定^[20-21],造成整个实验组装不稳定,最终导致实验的失败率高,实验成本显著升高。如果不使用Na₄SiO₄黏结剂,由于MgO的熔点很高(约2800℃)^[22],使得纯相MgO块体传压介质的制备尤为困难,故第2类MgO传压介质在我国使用较少。第3类MgO传压介质因其在高温高压条件下的稳定性好,温度发生效率高于传统MgO传压介质,被日本、美国、德国等各个大腔体静高压实验室广泛使用^[2-3],我国部分实验室也有使用,但是由于其购买周期长、价格较高,目前在我国的使用量仍然较小。

针对上述问题,本研究以日产商品为参照,以MgO和CoO作为初始材料,利用固相反应法制备掺钴MgO传压介质;同时将MgO+10%Na₄SiO₄作为对照组材料,对比MgO+9%CoO(摩尔分数)与日产商品的相组成、微观结构、热稳定性、温度发生效率等。本研究中所描述的制备工艺不同于国产和日产商品的制备工艺,具有工艺简单、制备周期短、使用效果好等特点,为我国多级大腔体静高压实验室提供了新的掺钴MgO传压介质制备技术途径。

^{*} 收稿日期: 2018-05-16; 修回日期: 2018-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(51472171);国家自然科学基金重大仪器研制项目(11427810);四川省科技支撑计划(15ZC0946);中国工程物理研究院中子物理学重点实验室课题(2014AB02)

作者简介: 吴京军(1991—),男,硕士,主要从事大腔体静高压装置相关材料和超硬材料的合成及高压物性研究。
E-mail: scujiangjunwu@163.com

通信作者: 贺端威(1969—),男,博士,教授,主要从事大腔体静高压技术、超硬材料及高压下弹塑性行为研究。
E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

1 实 验

本实验中以粒径为 0.3~0.5 μm 的 MgO 粉末(纯度 98%,河北镁神科技有限公司)和相同粒径的 CoO 粉末(纯度 98%,成都华夏化学试剂有限公司)为初始材料。首先,按 CoO 摩尔分数为 9%的配比,将粉料装入容积为 1 L 的不锈钢球磨罐中,一次性加入无水乙醇 400 mL,球磨介质选择碳化钨硬质合金(WC-Co)球,混料时间为 8 h。然后,对干燥后的混合粉料进行研磨过筛处理,最终粉料的颗粒尺寸控制在 350 μm 左右(此处所指的颗粒尺寸为“假颗粒”尺寸,它是由大量的小晶粒团聚而成)。接着,利用固定尺寸的模具钢模具和 160 t 液压机进行预压,样品上承受的压强约 200 MPa。最后,对压制的素坯进行烧结,初期烧结实验结果显示,直接将大块体(39 mm $\times$ 39 mm $\times$ 24 mm)素坯进行 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时,块体样品的体积塌缩率约为 10%,样品出现严重开裂。为了避免烧结过程中样品的开裂问题,本实验中将经过 50 目(孔径约 350 μm)筛子筛选的初始混合粉料放置在程控箱式马弗炉中先进行第一次 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结,升温 and 降温速率均为 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温 4 h。第一次烧结称为“预烧”,目的在于使小晶粒相互融合,减少颗粒之间的空隙,降低后继块体样品烧结的收缩量。之后再 进行预压和二次烧结,最终得到的样品完整无裂纹。表 1 列出了部分样品的压制和烧结实验数据。

表 1 块体样品的压制及烧结情况
Table 1 Experimental details of pressing and sintering of bulk samples

No.	Load/ MPa	Dimension/ (mm $\times$ mm $\times$ mm)	Cracking	Density/ (g $\cdot$ cm $^{-3}$)	No.	Load/ MPa	Dimension/ (mm $\times$ mm $\times$ mm)	Cracking	Density/ (g $\cdot$ cm $^{-3}$)
1	100	39 $\times$ 39 $\times$ 25	No	2.3	6	240	39 $\times$ 39 $\times$ 24	No	2.4
2	160	39 $\times$ 39 $\times$ 23	No	2.3	7	240	39 $\times$ 39 $\times$ 23	No	2.4
3	160	39 $\times$ 39 $\times$ 23	No	2.3	8	240	39 $\times$ 39 $\times$ 23	No	2.4
4	160	39 $\times$ 39 $\times$ 23	No	2.3	9	240	39 $\times$ 39 $\times$ 23	No	2.4
5	160	39 $\times$ 39 $\times$ 23	No	2.3					

利用 X 射线衍射仪(山东方圆 DX-2500)分析了 MgO 与 CoO 初始混合粉料在不同温度处理之后,以及 MgO+9%CoO 和 MgO+10%Na₄SiO₄ 在高温高压(12 GPa/2 000 $^{\circ}\text{C}$ 、12 GPa/1 800 $^{\circ}\text{C}$)条件下处理前后的相组成(测试时设备参数为:步长 0.03 $^{\circ}$,计数时长 1 s,扫描范围 10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$);使用扫描电子显微镜(SEM,日立 S-4800 II)观察两种 MgO 传压介质材料在高温高压处理前后的微观结构;同时采用热重分析仪(TGA)分析两组 MgO 传压介质材料在不同温度下的热稳定性,测温范围为 25~1 400 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。此外,还在国产铰链式二级 6-8 型大腔体静高压装置上对比了两种 MgO 传压介质的温度发生效率。高温高压实验在四川大学大腔体静高压实验室的国产二级 6-8 型大腔体静高压装置中进行。高压装置的一级和二级压砧材料都选用 WC,采用 14/8(MgO 八面体传压介质的边长为 14 mm,二级压砧的截角边长为 8 mm)组装,叶蜡石密封条放在二级锤之间并靠近截角边的地方,以阻止传压介质挤入二级压砧间隙,同时也可以改善二级压砧上的应力分布^[15-16]。高温高压实验组装中的样品为金刚石粉,在实验开始之前,首先将金刚石粉预压进钽杯中,使其与外界隔绝;然后将 MgO 传压介质、ZrO₂ 保温管、钽/铼加热管、六方氮化硼(hBN)绝缘管以及样品组装在一起,如图 1 所示,腔体内产生的温度直接用钨铼热电偶测量。

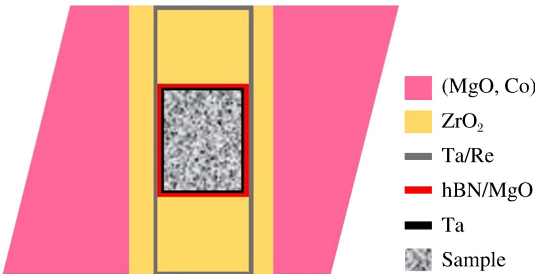


图 1 样品组装示意
Fig. 1 Schematic of sample assembly

2 结果与讨论

图 2 显示了实验中所用 MgO 传压介质的 X 射线衍射(XRD)谱。其中,图 2(a)为 MgO 与 CoO 混合粉料经过不同温度处理后的 XRD 谱。可以发现,25 °C 时,混合粉料中主要包含 MgO 和 CoO 的相,同时还存在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相(MgO 与空气中的水极易反应,因此推测 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是由 MgO 和空气中的水反应生成的);当温度升高到 400 °C 时,XRD 谱没有发生明显变化;继续升高温度至 800 °C 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CoO 的相消失,XRD 谱中只有 MgO 的相;当温度升高到 1 200 °C 时,XRD 谱与 800 °C 时的图谱相比没有发生明显的变化。MgO 和 CoO 都具有 NaCl 型结构, Mg^{2+} 半径和 Co^{2+} 半径分别为 0.072 和 0.075 nm,离子半径相差 4%(远小于 15%)。根据固溶体理论,MgO 和 CoO 可以形成无限固溶体, Co^{2+} 将取代 MgO 晶格中的部分 Mg^{2+} ,即 MgO 与 CoO 在高温条件下发生了固相反应,从而解释了为什么在 800 °C 之后只观察到 MgO 的相的现象,这一结论与文献[23]中的报道基本一致。此外,由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在高温下容易分解为 MgO 和 H_2O [24],因此在 800 °C 下的 XRD 谱中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的相消失了。图 2(b)展示了 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 与 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 在高温高压处理前后的 XRD 谱。可以发现, $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 在 12 GPa/2 000 °C 处理前后的 XRD 谱中均没有杂质相,并且经过高温高压处理之后其相组成没有发生明显的变化。对于 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$,在高温高压处理之前,其 XRD 谱中存在 Na_4SiO_4 和 Mg_2SiO_4 ,其中 Na_4SiO_4 是为了使 MgO 传压介质在粉压块制备过程中更易成型而添加的黏结剂, Mg_2SiO_4 则是高温烧结过程中 Na_4SiO_4 与 MgO 的反应产物。在 12 GPa/1 800 °C 处理之后,其相组成也没有发生明显的变化。在 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 的制备过程中没有使用 Na_4SiO_4 作为黏结剂,最终得到的块体材料没有裂纹,强度、密度及可加工性均满足八面体传压介质的要求,这主要是因为 CoO 的熔点较低(约 1 900 °C),在烧结过程中能够与 MgO 发生固相反应,生成单相固溶体,因此 CoO 起到了黏结剂的作用。

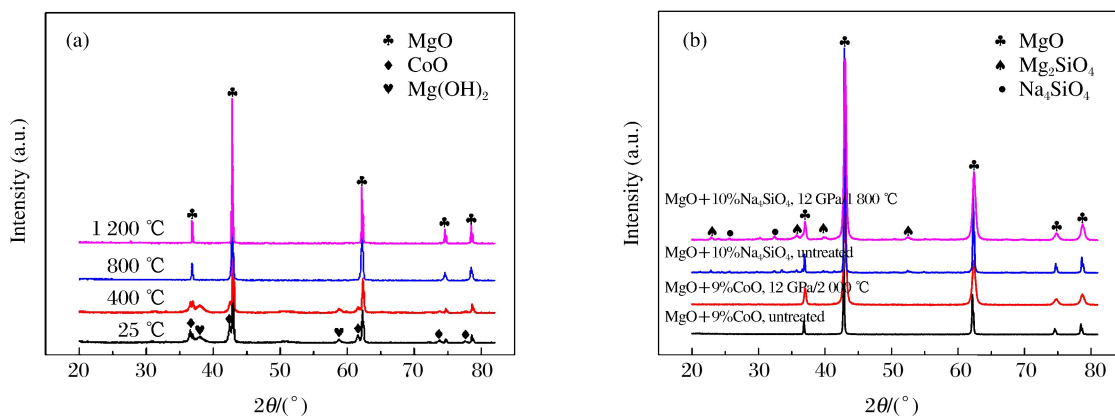


图 2 混合粉料经不同温度处理后(a)以及 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 和 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 在 12 GPa/2 000 °C、12 GPa/1 800 °C 条件下处理前后(b)的 XRD 谱(图 2(b)中的温度为腔体中心温度)

Fig. 2 XRD patterns of powder mixture treated at different temperatures (a) and $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ and $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ before and after being treated at 12 GPa/2 000 °C and 12 GPa/1 800 °C (b)
(The temperature in Fig. 2(b) represents the central temperature of the cell)

图 3 显示了 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 和 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 在不同温度及压力条件下处理之后的扫描电镜(SEM)照片。图 3(a)为 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 在常压/1 200 °C 条件下处理后的 SEM 图像,从中可以清楚地观察到晶粒尺寸为 3~5 μm ,晶粒大小分布均匀,晶粒之间存在孔隙。图 3(a)右上角插图为 MgO 与 CoO 初始混合粉料的 SEM 图像,与图 3(a)相比可以发现,在经过 1 200 °C 处理之后,晶粒尺寸明显地增大。图 3(c)为 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 在 12 GPa/2 000 °C 条件下处理之后的 SEM 照片,与图 3(a)相比,经过 12 GPa/2 000 °C 处理之后,传压介质中的孔隙几乎完全闭合,晶界保存完好,部分晶粒的尺寸出现增大

现象。图 3(b)为 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 在常压/1200 °C 处理之后的 SEM 照片,从图中可以观察到 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 的晶粒尺寸为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$,且晶粒尺寸分布不均匀,晶粒之间也存在孔隙,图 3(b)中白色方形区域内的鳞片状物质为 Na_4SiO_4 。图 3(d)为 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 在 12 GPa/1800 °C 处理之后的 SEM 照片,可见晶粒之间的孔隙闭合,但是不同于 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$, $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 的晶界在经过 12 GPa/1800 °C 处理之后不易辨别。

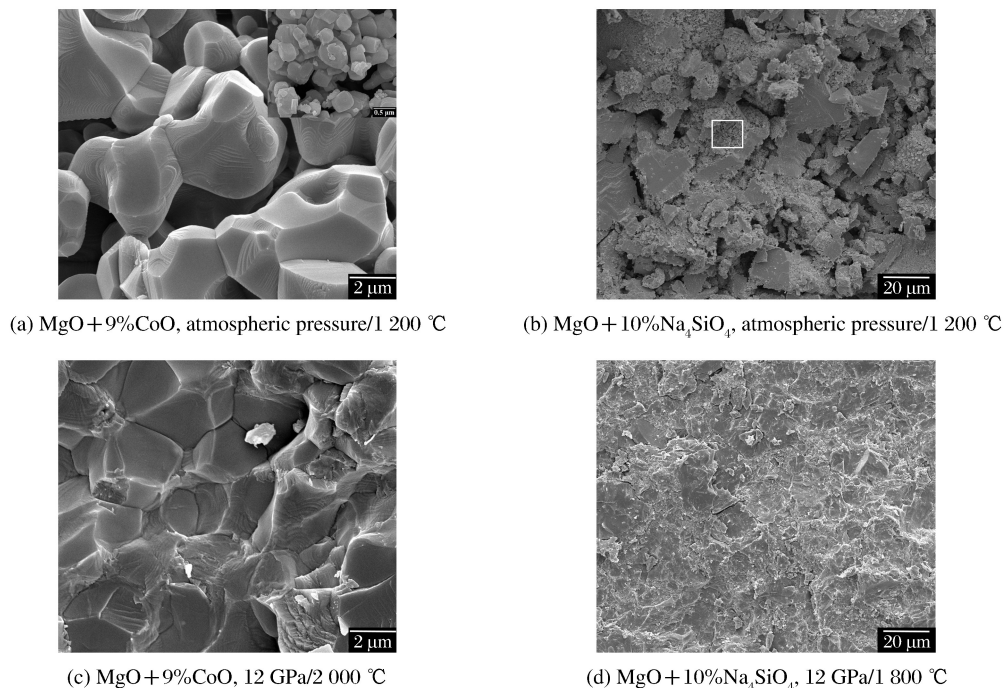


图 3 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 和 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 的 SEM 图像(图 3(b)中白色方形区域内的物质为 Na_4SiO_4 ,2000 和 1800 °C 均代表腔体中心温度)

Fig. 3 SEM images of $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ and $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ (Na_4SiO_4 is marked by the white box in Fig. 2(b), and 2000 and 1800 °C represent the central temperature of the cell)

本研究制备的 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 与国产 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 的热稳定性分析结果如图 4 所示。可以发现:在从室温到 1400 °C 的温度范围内, $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 的稳定性较好,而 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 在约 1000 °C 时出现了质量骤减现象。考虑到 Na_4SiO_4 的熔点约 1000 °C,因此猜测此处出现的质量骤减是由 Na_4SiO_4 熔化引起的。然而,图 2(b)显示的经过 12 GPa/1800 °C 处理之后的 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 的 XRD 谱中 Na_4SiO_4 仍然存在,这主要是由于:(1) 高温高压实验中,在加热管与 MgO 传压介质之间放置了 ZrO_2 保温管,使得 MgO 传压介质上的温度低于腔体内部温度(约 1800 °C);(2) 高温高压实验的高温持续时间通常较短,因此经过 12 GPa/1800 °C 处理之后的 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 的 XRD 谱中存在 Na_4SiO_4 、 MgSiO_4 以及 MgO 相,另一反应产物 Na_2O 可能以玻璃态存在,没有衍射峰。随着高压技术的发展,人们需要更高的腔体温度(高于 250 °C),因此在高温高压实验中 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 在高温阶段的稳定性使其比 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 具有更大的优势。

图 5 显示了使用 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 与 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 作为传压介质时高压腔的温度发生效率

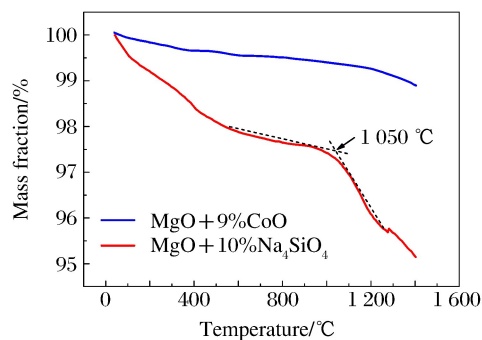


图 4 热重分析结果

Fig. 4 Thermogravimetric analysis results

对比结果。高温高压实验采用相同的组装,高压腔体压力皆为 12 GPa。从图 5 可以看出,在同一加热功率下使用 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 传压介质时的腔体温度明显高于 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 时的腔体温度,表明使用 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 传压介质时的温度发生效率明显高于 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 时的温度发生效率,主要原因应该是掺钴 MgO 传压介质的绝热性能优于以 Na_4SiO_4 为黏结剂的 MgO 传压介质。

3 结 论

以 MgO 和 CoO 为初始材料,利用固相反应方法,在经过 8 h 的混料、200 MPa 的预压以及在空气氛围下 1200 °C 的烧结等步骤之后,成功地制备了 $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 传压介质。与国产传压介质 $\text{MgO}+10\%\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 相比, $\text{MgO}+9\%\text{CoO}$ 传压介质的制备工艺简单,在高温高压条件下更稳定,并可显著提高高压组装的温度发生效率。

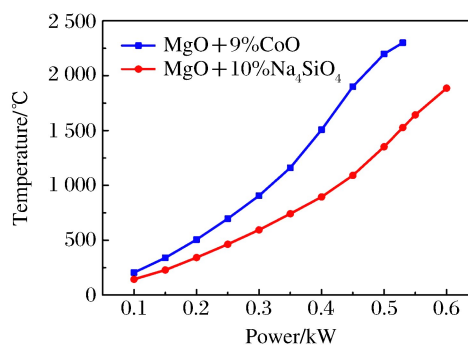


图 5 腔体压力为 12 GPa 下的温度发生效率测试结果

Fig. 5 Efficiency of temperature generation measured at cell pressure of 12 GPa

参考文献:

- [1] SHATSKIY A, KATSURA T, LITASOV K D, et al. High pressure generation using scaled-up Kawai-cell [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2011, 189(1/2): 92-108.
- [2] SHATSKIY A, LITASOV K D, TERASAKI H, et al. Performance of semi-sintered ceramics as pressure-transmitting media up to 30 GPa [J]. *High Pressure Research*, 2010, 30(3): 443-450.
- [3] 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 Pressure Research*, 2010, 30(1): 167-174.
- [4] LIEBERMANN R C, WANG Y. Characterization of sample environment in a uniaxial split-sphere apparatus [M]// *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 1992: 19-31.
- [5] ONODERA A, SUITO K, KAWAI N. Semisintered oxides for pressure-transmitting media [J]. *Journal of Applied Physics*, 1980, 51(1): 315-318.
- [6] KAWAI N, SAKAMOTO H, NOTSU Y, et al. Pressure generation using new transmitting media [J]. *Proceedings of the Japan Academy*, 1975, 51(8): 623-626.
- [7] LEES J. Pressure generation in the tetrahedral anvil apparatus [J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1965, 42(10): 771.
- [8] ASHCROFT K, GOODMAN C H L, LEES J. Improved test cell material for the tetrahedral anvil apparatus [J]. *Nature*, 1965, 205(4972): 685-686.
- [9] ZHA C S, MAO H, HEMLEY R J. Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2000, 97(25): 13494-13499.
- [10] FEI Y. Effects of temperature and composition on the bulk modulus of $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84(3): 272-276.
- [11] DUFFY T S, HEMLEY R J, MAO H. Equation of state and shear strength at multimegabar pressures: magnesium oxide to 227 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74(8): 1371-1374.
- [12] FEI Y, MAO H K, MYSEN B O. Experimental determination of element partitioning and calculation of phase relations in the $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ system at high pressure and high temperature [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1991, 96(B2): 2157-2169.
- [13] MAO H K, BELL P M. Equations of state of MgO and ϵ Fe under static pressure conditions [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1979, 84(B9): 4533-4536.
- [14] 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): 87-93.
- 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 Physica Sinica, 2013, 62(18): 87-93.
- [15] 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(5): 3107-3115.
- 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 Physica Sinica, 2010, 59(5): 3107-3115.
- [16] 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.
- 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.
- [17] DING W, HAN J, HU Q, et al. Stress control of heterogeneous nanocrystalline diamond sphere through pressure-temperature tuning [J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(12): 121908.
- [18] LIU T, KOU Z, LU J, et al. Preparation of superhard cubic boron nitride sintered from commercially available sub-micron powders [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(12): 125902.
- [19] LU J, KOU Z, LIU T, et al. Submicron binderless polycrystalline diamond sintering under ultra-high pressure [J]. Diamond and Related Materials, 2017, 77: 41-45.
- [20] KRACEK F C. The system sodium oxide-silica [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1930, 34(7): 1583-1598.
- [21] YAZHENSKIKH E, HACK K, MÜLLER M. Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 1: alkali oxide-silica systems [J]. Calphad, 2006, 30(3): 270-276.
- [22] RONCHI C, SHEINDLIN M. Melting point of MgO [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(7): 3325-3331.
- [23] ULLA M A, SPRETZ R, LOMBARDO E, et al. Catalytic combustion of methane on Co/MgO: characterisation of active cobalt sites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 29(3): 217-229.
- [24] GIAUQUE W F. An example of the difficulty in obtaining equilibrium corresponding to a macrocrystalline non-volatile phase: the reaction $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 1949, 71(9): 3192-3194.

Preparation of Cobalt-Doped Magnesium Oxide Pressure-Transmitting Medium with Solid Reaction Process

WU Jingjun^{1,2}, HE Duanwei^{1,2}, WANG Qiang^{1,2}, ZHANG Jiawei^{1,2}, LIU Jin^{1,2}

(1. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*
2. *Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: In this study, magnesium oxide (MgO) doped by cobalt (Co) was prepared as pressure-transmitting medium, by solid reaction process. The starting material is a pre-compressed mixture of MgO and cobalt oxide (CoO), which was mixed for 8 h and compressed at 200 MPa, and then treated at 1 200 °C. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis. The results demonstrate that during the sintering process, the reaction between MgO and CoO was completed and the exchange of metal ions between MgO and CoO leads to a single solid solution phase. Compared to the domestic products ($\text{MgO} + 10\text{wt}\% \text{Na}_4\text{SiO}_4$), there is no impurity found in Co-doped MgO, which is more stable than the domestic products under high pressure and high-temperature. In addition, the temperature-generation efficiency of the cell assembly with $\text{MgO} + 9\text{mol}\% \text{CoO}$ as pressure-transmitting medium is also higher than that of the domestic products.

Keywords: solid reaction process; high pressure and high temperature; MgO-CoO solid solution; pressure-transmitting medium; temperature generation efficiency

新型多层交错剖分超高压模具的 数值模拟及其试验验证^{*}

王伯龙¹, 李明哲², 刘志卫³, 韩 鑫¹

(1. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 山东 淄博 255049;

2. 吉林大学无模成形技术开发中心, 吉林 长春 130025;

3. 安徽理工大学机械工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:介绍了一种新型的双斜边扇形块式多层交错剖分超高压模具,这种超高压模具是由箍紧环、多层交错剖分的预紧环和双斜边扇形组合压缸3部分构成。分析了双斜边扇形块式多层交错剖分超高压模具的受力情况,并与年轮式超高压模具做对比。结果表明:在相同腔体压力的情况下,双斜边扇形块压缸的等效应力和最大切应力分别降低46.8%和50.9%;双斜边扇形块压缸破坏时的油压为年轮式整体压缸油压的1.78倍;新型多层交错剖分超高压模具可实现大腔体超高压模具的制造,且具有装配方便、维修简单的特点。

关键词:超高压装置;结构设计;剖分块

中图分类号:O521.3

文献标识码:A

基于大质量支撑和侧向支撑原理,Bridgman发明了可以承受8 GPa的对顶砧超高压装置^[1]。由于对顶砧超高压装置的腔体容积较小,因此对顶砧在实际应用中的作用受到很大限制,但是高压物理学却因此得到了快速的发展^[2-3]。根据对顶砧超高压装置的设计原理,科研人员相继发明了钢丝缠绕式超高压装置、年轮式超高压装置和多顶锤式超高压装置等多种具有实用价值的大腔体超高压装置^[4-5]。这些超高压装置被广泛应用在物理、化学和地球化学等领域^[6-7],其中年轮式超高压装置具有腔体容积大、稳定的腔体内压力梯度和温度梯度等特点,是合成人造金刚石的主要高压装置^[8]。为了追求更高的压力,科研人员研制了金刚石对顶砧装置(压力达到550 GPa)和多顶砧装置(压力超过28 GPa),由于腔体容积太小,在科学研究和工业应用中的作用较小^[9-10]。

硬质合金是制作高压装置的主要材料,能够承受较高的压力,但承受拉力和剪切力的能力较差^[11]。侧向支撑原理作为高压装置设计的重要原理,能够显著提高硬质合金的抗压强度^[1]。本研究根据侧向支撑原理和未裂先分原则设计了一种具有大腔体和更高压力的新型装置——双斜边扇形块式多层交错剖分超高压装置,由扇形块组合压缸、离散化预紧环和箍紧环3部分组成。通过数值模拟对其应力分布进行数值计算,并研究侧向支撑原理在高压模具设计中的作用。为了验证双斜边扇形块式多层交错剖分超高压模具的优势,对其进行试验验证,并与年轮式模具进行比较。

1 结构原理

双斜边扇形块式多层交错剖分超高压模具是由组合压缸、预紧环和箍紧环组成,并且各剖分层交错分布,如图1(a)所示。在超高压装置的各个部件中,顶锤的承压能力明显超过压缸的承压能力,这是因

^{*} 收稿日期:2018-05-13;修回日期:2018-06-02

基金项目:国家自然科学基金(51605007);吉林大学开放基金(K201705)

作者简介:王伯龙(1989—),男,博士,主要从事超高压模具设计、大腔体静高压装置技术研究。

E-mail:892460540@qq.com

通信作者:韩 鑫(1979—),男,博士,副教授,主要从事无模成形工艺及设备、塑性加工过程数值模拟研究。

E-mail:hanxin@sdut.edu.cn

为在顶锤的设计中充分利用了以下几个原理:一是侧向支撑原理,二是底部支撑原理,三是大质量支撑原理,四是大质量支撑原理的侧向支撑。由于年轮式整体压缸结构的局限性,无法利用顶锤设计过程中的第四个原理,为了利用第四个原理来提高压缸的承压能力,在扇形块侧面分别加工两个小斜边,如图1(b)所示。

三向应力莫尔圆可以表示任何应力状态下的主应力和切应力,压缸受压时的3个主应力满足 $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$,因此可以确定扇形块压缸的三向应力莫尔圆(如图2所示),可以确定切应力为

$$\begin{cases} \tau_{13} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \\ \tau_{23} = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{2} \\ \tau_{12} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \end{cases} \quad (1)$$

在这三个切应力中, τ_{13} 的数值最大。图2显示两个压缸的最大切应力都是由第一主应力和第三主应力引起的,因为第三主应力是由压缸内壁的压力引起的,当腔体内压力一定时,两压缸内壁的第三主应力相同,因此,两压缸最大切应力的差异是由第一主应力引起的。而双斜边扇形块压缸在周向上不连续导致扇形块压缸的第一主应力远小于年轮式整体压缸。很显然,双斜边扇形块压缸的切应力小于年轮式整体压缸。

另外,von Mises 应力作为判断压缸失效的一个重要指标,可以通过 σ_1 、 σ_2 和 σ_3 表示为

$$\sigma_{\text{VM}} = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]} \quad (2)$$

由图2可知,双斜边扇形块压缸的 von Mises 应力值明显小于年轮式整体压缸的应力值,从而导致双斜边扇形块压缸的最大切应力明显小于年轮式整体压缸,因此,双斜边扇形块压缸的承压能力高于年轮式整体压缸。

2 有限元模型

图3(a)为年轮式模具的尺寸,各层之间的过盈量由内到外分别是0.12、0.23、0.30和0.35 mm。图3(b)为双斜边扇形块式多层交错剖分超高压模具的尺寸,各层之间的过盈量由内到外分别为0、0.15、0.30和0.35 mm,且斜边沿径向的长度为0.5 mm,斜边与扇形块侧面的角度为 35° 。两模具的腔体直径均为10 mm,压缸锥面角度为 40° ,两模具压缸的厚度为25 mm,两模具各层的厚度相同,并分别为11、16、24和34 mm。

假设作用两模具内壁上的压力为均匀分布,且均为 p_0 (7.3 GPa)。扇形块侧面的斜边面积和径向距离较小,因此,假设斜边上的压力同样为 p_0 。根据文献[12],可以确定施加在锥面上的压力为

$$p(s) = p_0 \exp(-2\tau s/t) \quad (3)$$

式中: $p(s)$ 为施加在锥面上的压力, p_0 为施加在内壁上的压力, s 是锥面上到内壁边缘的距离, t 和 τ 分别为密封垫的厚度和摩擦系数。

两模具压缸的材料为硬质合金,弹性模量 $E_x = 605$ GPa,泊松比 $\nu = 0.21$,抗拉强度为2.5 GPa,抗

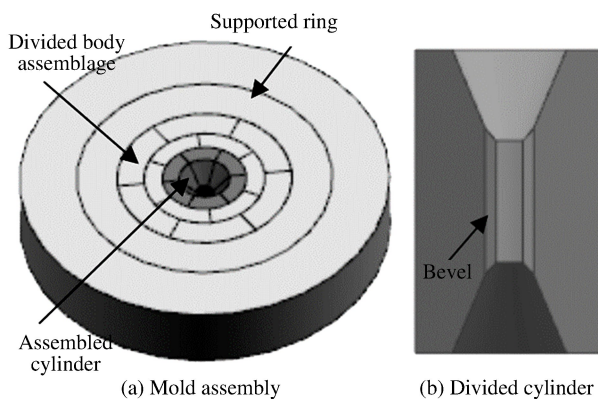


图1 双斜边扇形块及双斜边扇形块式多层交错剖分模具示意图

Fig. 1 Schematic structure of double-beveled multilayer stagger-split die

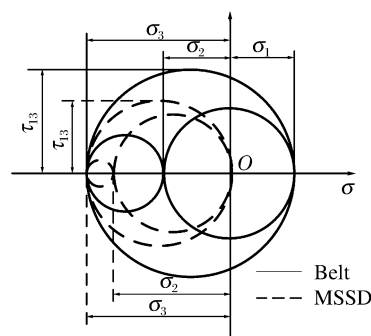


图2 两压缸的三向应力莫尔圆
Fig. 2 Mohr's circle of two dies

剪强度为 3.25 GPa, von Mises 应力失效强度为 6.2 GPa^[13-15]。两模具外层材料为高强钢, 弹性模量 $E_s = 210$ GPa, 泊松比 $\nu = 0.295$, 抗拉强度和屈服强度分别为 1.470 和 1.333 GPa, 抗剪强度为 768 MPa^[16-17]。高强钢之间的摩擦系数为 0.2, 高强钢与硬质合金之间的摩擦系数为 0.25。图 4 为双斜边扇形块式多层交错剖分模具的边界条件。

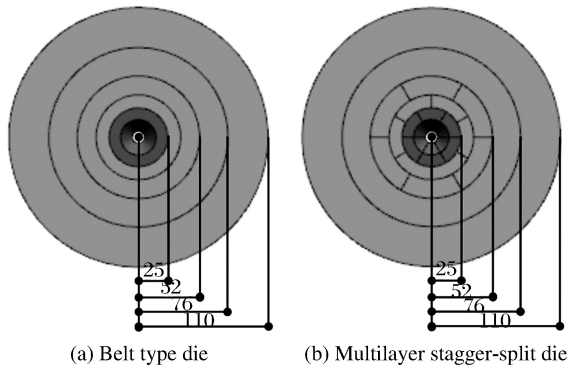


图 3 两种模具的尺寸(单位:mm)

Fig. 3 Dimensions of two dies (Unit:mm)

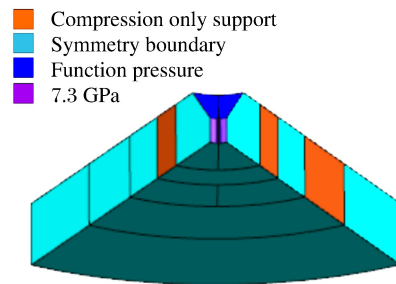


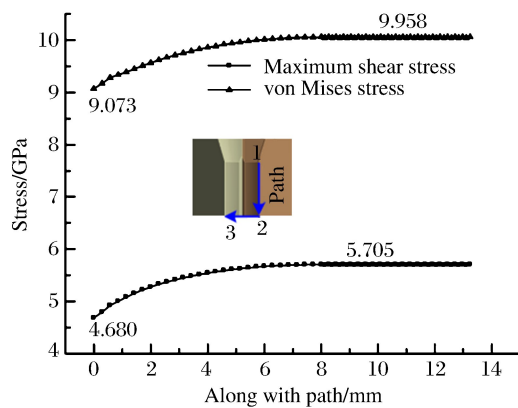
图 4 边界条件

Fig. 4 Schematic diagram of boundary conditions

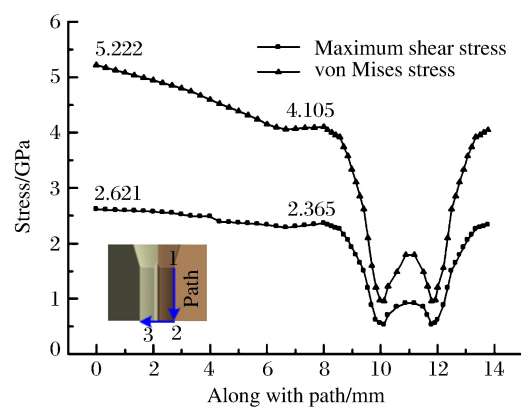
3 有限元分析

3.1 周向应力分布

压缸作为超高压模具中最容易破坏的部件, 压缸的承压能力直接决定了超高压模具的承压能力, 因此, 在超高压模具设计过程中, 应该对压缸的应力分布和承压能力进行研究。年轮式整体压缸内壁作为压缸最容易失效的区域, 其应力分布及应力变化趋势能够直观地反映出压缸的危险区域, 从而能够直观地对压缸进行改进。图 5 为两压缸沿路径的等效应力和最大切应力的分布情况。



(a) Belt type die



(b) Multilayer stagger-split die

图 5 两种模具的周向应力梯度

Fig. 5 Circumferential stress gradient of two dies

当路径从点 1 到点 2 时, 年轮式模具压缸等效应力从 9.073 GPa 增大到 9.958 GPa, 然后在压缸中线周向上的等效应力稳定在最大值。与之不同的是, 当路径从点 1 到点 2 时, 双斜边扇形块组合压缸的等效应力从最大值 5.222 GPa 减小到 4.105 GPa, 点 2 为双斜边扇形块压缸周向上的中间位置, 因此点 2 的等效应力为周向上的最大值, 从扇形块中间点到两边逐渐减小, 并且每个扇形块的等效应力均按这个规律分布。年轮式整体压缸的最大切应力变化与等效应力相同, 从 4.680 GPa 增大到 5.705 GPa,

在中线周向上保持稳定的最大值。双斜边扇形块压缸的最大切应力从最大值 2.621 GPa 逐渐减小到 2.365 GPa,在中线周向上与等效应力的变化规律相同。

可见,年轮式整体压缸的中线为最容易破坏的区域,而双斜边扇形块压缸的内壁与锥面交汇处为最容易破坏的区域。双斜边扇形块压缸的最大等效力与年轮式整体压缸相比降低 48%,最大切应力降低 54%,这是由双斜边扇形块压缸的第一主应力明显降低引起的。

3.2 径向应力分布

在分析了双斜边扇形块压缸的周向应力分布后,进一步研究双斜边扇形块压缸在受力后沿径向上的应力分布是很有必要的。图 6 为年轮式整体压缸和双斜边扇形块压缸的最大主应力、等效力和最大切应力在径向上的分布。

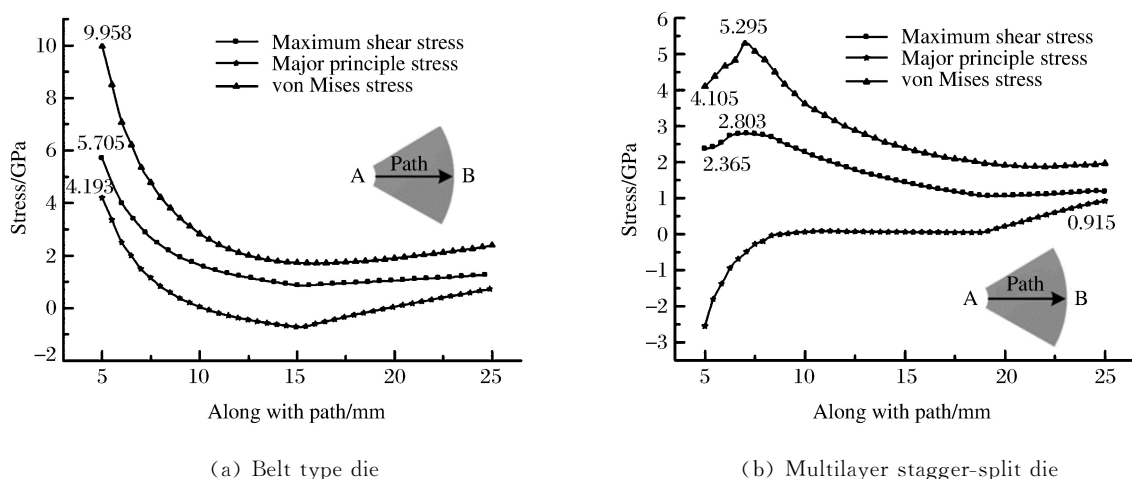


图 6 两种模具的径向应力梯度

Fig. 6 Radial stress gradient of two dies

图 6(a)为年轮式整体模具在径向上的应力分布图,从腔体内壁开始 10 mm 的范围内呈直线降低趋势,而随后的 10 mm 范围内应力有小幅的增加。腔体内壁面积小,在径向上压缸的截面积迅速增大,导致压缸的应力迅速减小,这是大质量支撑原理在压缸设计上的具体表现。压缸与外层箍紧环通过过盈配合装配,箍紧环给予压缸外壁很大的侧向支撑力,因此在靠近外壁一定距离范围内应力值逐渐增大,在压缸中间某一位置有应力最小值。

对于双斜边扇形块压缸(图 6(b)),等效力和切应力在径向上先增大后减小,且在离压缸内壁 2 mm 处有最大值。这是因为双斜边给予扇形块一个侧向支撑力,第一主应力明显降低,从而导致等效力和切应力减小;沿径向距离增大后,侧向支撑效果减弱,从而等效力和切应力会逐渐增大,但距离增大后,大质量支撑原理的效果开始增大,应力值逐渐减小。在接近压缸外壁一定距离内,由于过盈配合的缘故,应力值会有小幅增加,增加幅度小于年轮式整体压缸,这是由于过盈小引起的。

3.3 压缸内壁径向位移

压缸内壁在受压后的径向位移是超高压装置很重要的一个影响因素。当施加 7.3 GPa 压力后,年轮式整体压缸和双斜边扇形块压缸内壁的径向位移量分别为 0.06 和 0.09 mm,位移量差距很小,不影响模具使用。

分析可知,在施加 7.3 GPa 的压力后,年轮式整体压缸的等效力和切应力最大值分别为 9.958 和 5.705 GPa,而双斜边扇形块压缸的最大值分别为 5.295 GPa(失效极限 6.2 GPa)和 2.803 GPa(失效极限 3.25 GPa),双斜边扇形块压缸的承压能力超过 7.3 GPa。双斜边扇形块压缸的等效力和切应力比年轮式整体压缸分别降低 46.8% 和 50.9%,扇形块压缸的硬质合金体积小,易加工出更高的质量。因此,双斜边扇形块压缸不仅加工容易,而且具有更高的承压能力,是实现大腔体高压超高压模具的一种方法。

4 试验验证

为了验证双斜边扇形块式多层交错剖分超高压模具的承压能力,对双斜边扇形块式多层交错剖分超高压模具进行了压力测量的破坏性试验,并与对应的年轮式模具进行了对比。这两套模具的压缸用硬质合金制造,外层由高强钢制造,腔体内径和模具外径分别为 5 和 110 mm。在试验过程中,两模具腔体内的试样为纯铁制作,试样直径和高度分别为 5 和 8 mm,并应用液压机推动模具两端顶锤相向运动来挤压试样。图 7 为破坏后的模具图。当油压为 4.1 MPa(承压为 328 kN)时,年轮式整体压缸发生纵向断裂;当油压为 7.3 MPa(承压为 548 kN)时,双斜边扇形块压缸被破坏,并且仅有两块扇形块破裂,修复后仍可以继续使用。因此,双斜边扇形块压缸不仅具有更高的承压能力,还具有修复简单、重复利用率高的特点。

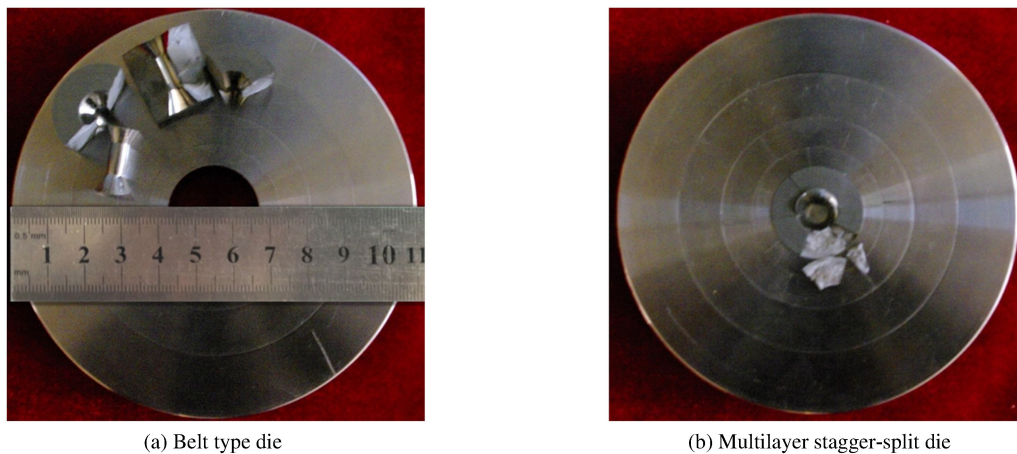


图 7 模具实物图

Fig. 7 Physical diagram of two dies

5 结 论

(1) 提出了一种双斜边扇形块压缸的多层交错剖分超高压模具,将压缸剖分为带斜边的扇形块;这种结构的超高压模具组装方便,适合大型超高压模具的制造,且模具维修简单,扇形块可重复性利用。

(2) 通过公式说明双斜边扇形块压缸承压能力提高的机理,并采用数值模拟方法对两种超高压模具的受力进行分析,结果表明双斜边扇形块压缸的等效应力和最大切应力分别降低 46.8% 和 50.9%,且在压缸中间离内壁 2 mm 处有最大值,而年轮式整体压缸的最大值处于压缸内壁端面。

(3) 通过试验验证模拟的准确性,结果表明双斜边扇形块压缸破坏时的油压为年轮式整体压缸破坏时的 1.78 倍。综合上述 3 方面,双斜边扇形块式多层交错剖分超高压模具的承压能力比年轮式模具至少高 46.8%,且具有加工装配容易、模具维修简单的特点。

参考文献:

- [1] LIU Z W, LI M Z, HAN Q G, et al. Numerical simulation and experiment on multilayer stagger-split die [J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(5): 053903.
- [2] WANG B L, LI M Z, YANG Y F, et al. Numerical simulation of multilayer stagger-split die and experiment on the bearing capacity [J]. High Pressure Research, 2015, 35(4): 1-8.
- [3] MORGAVI D, PETRELLI M, VETERE F P, et al. High-temperature apparatus for chaotic mixing of natural silicate melts [J]. Review of Scientific Instruments, 2015, 86(10): 105108.
- [4] BORZDOV Y M. High-temperature calibration of a multi-anvil high pressure apparatus [J]. High Pressure Research, 2015, 35(2): 139-147.

- [5] TUDHOPE R, CHEN X, ZHANG W. Method and apparatus for providing high-temperature multi-layer optics; 20150249071 [P]. 2015-09-03.
- [6] ARYANZADEH A, ALAVI S M, SOLEYMANZADEH A, et al. Design and construction of a high pressure and high temperature apparatus for measuring rock thermal conductivity [C]//7th EAGE Saint Petersburg International Conference and Exhibition, Saint Petersburg, Russia, 2016.
- [7] 杨云飞, 李明哲, 刘志卫, 等. 缠绕式挤压筒结构及缠绕层预应力分析 [J]. 机械工程学报, 2015(12): 89-94.
YANG Y F, LI M Z, LIU Z W, et al. Structure of wire winded extrusion container and the analysis of the pre-stressed winding layer [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(12): 89-94.
- [8] 李瑞, 马红安, 尹斌华, 等. 基于 ANSYS/LS-DYNA 的叶蜡石传压性能的有限元分析 [J]. 吉林大学学报(工学版), 2008, 38(2): 292-297.
LI R, MA H A, YIN B H, et al. Finite element analysis on pressure-transmitting behavior of pyrophyllite block based on ANSYS/LS-DYNA [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2008, 38(2): 292-297.
- [9] BASSETT W A. Diamond anvil cell, 50th birthday [J]. High Pressure Research, 2009, 29(2): 165-186.
- [10] LIEBERMANN R C. Multi-anvil, high pressure apparatus; a half-century of development and progress [J]. High Pressure Research, 2011, 31(4): 493-532.
- [11] 王海阔, 贺端威, 许超, 等. 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 [J]. 高压物理学报, 2013, 27(5): 633-661.
WANG H K, HE D W, XU C, et al. Development of large volume-high static pressure techniques based on the hinge-type cubic presses [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2013, 27(5): 633-661.
- [12] FARLA R, AMULELE G, GIRARD J, et al. High-pressure and high-temperature deformation experiments on polycrystalline wadsleyite using the rotational Drickamer apparatus [J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2015, 42(7): 541-558.
- [13] ALWAHISH A, ARMITAGE D, ALBINNI U, et al. A new apparatus design for high temperature (up to 950 °C) quasi-elastic neutron scattering in a controlled gaseous environment [J]. Review of Scientific Instruments, 2015, 86(9): 4929580.
- [14] 韩奇钢, 马红安, 李瑞, 等. 基于有限元法确立碳化钨顶锤的破裂判据 [J]. 高压物理学报, 2010, 24(1): 1-5.
HAN Q G, MA H A, LI R, et al. The criterion for crack of tungsten carbide anvil based on finite element method [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(1): 1-5.
- [15] KLUNSNER T, WURSTER S, SUPANCIC P, et al. Effect of specimen size on the tensile strength of WC-Co hard metal [J]. Acta Materialia, 2011, 59(10): 4244-4252.
- [16] LIU Z W, LI M Z, HAN Q G, et al. Numerical simulation and experiment on multilayer stagger-split die [J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(5): 053903.
- [17] DEUTSCHMAN A D, MICHELS W A, WILSON C E. Machine design theory and practice [M]. New York: Macmillan, 1975.

Numerical Simulation and Experiment on New Multilayer Stagger-Split Die of Ultra-High Pressure Apparatus

WANG Bolong¹, LI Mingzhe², LIU Zhiwei³, HAN Xin¹

(1. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

2. Dieless Forming Technology Center, Jilin University, Changchun 130025, China;

3. School of Mechanical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: This paper introduces a novel ultra-high pressure device, double-beveled multilayer stagger-split die. This device consists of a double-beveled sector block cylinder, a discrete prestressed ring and a hoop ring. We explored the force situation of the double-beveled multilayer stagger-split die, and the results were compared with those of the belt type die. The results show that the von Mises stress and maximum shear stress of the double-beveled multilayer stagger-split die is 46.8% and 50.9% lower than that of the belt type die. The experimental results show that the pressure of the double-beveled multilayer stagger-split die is about 78% higher than that of the belt type die. At last, the double-beveled multilayer stagger-split die is easy to manufacture and assemble, and can achieve large cavity mold manufacturing.

Keywords: ultra-high pressure apparatus; structural design; split block



《高压物理学报》2018 年主题专刊名录

- ❖ 氢
- ❖ 高压物性实验研究
- ❖ 高压物性第一性原理计算
- ❖ 高压合成新材料
- ❖ 高压地球科学
- ❖ 静高压实验技术
- ❖ 动高压实验技术
- ❖ SHPB 实验技术
- ❖ 高压下材料和结构的力学性能和动态响应
- ❖ 界面不稳定性
- ❖ 高压科学应用——炸药起爆及安全性
- ❖ 高压科学应用——水下爆炸
- ❖ 高压科学应用——侵彻与防护
- ❖ 高压科学应用——破片
- ❖ 高压科学应用——爆燃及燃烧
- ❖ 高压科学应用——高压食品科学

★ 获取地址：<http://www.gywlxb.cn/topics>

2018 年“静高压实验技术”主题专刊论文引用信息

- ☆ 彭放,贺端威.应用于高压科学研究的国产铰链式六面顶压机技术发展历程 [J]. 高压物理学报,2018,32(1):010105.

PENG F, HE D W. Development of domestic hinge-type cubic presses based on high pressure scientific research [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(1): 010105.

- ☆ 刘盛刚,敬秋民,陶天炯,等.原位测量金刚石压砧在高压下的杯型形变 [J]. 高压物理学报,2018,32(2):023201.

LIU S G, JING Q M, TAO T J, et al. *In situ* measurement of the cupping deformation of diamond anvil under high pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(2): 023201.

- ☆ 吴京军,贺端威,王强,等.固相反应法制备钴掺杂氧化镁传压介质 [J]. 高压物理学报,2018,32(5):053301.

WU J J, HE D W, WANG Q, et al. Preparation of cobalt-doped magnesium oxide pressure-transmitting medium with solid reaction process [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(5): 053301.

- ☆ 王伯龙,李明哲,刘志卫,等.新型多层交错剖分超高压模具的数值模拟及其试验验证 [J]. 高压物理学报,2018,32(6):063101.

WANG B L, LI M Z, LIU Z W, et al. Numerical simulation and experiment on new multilayer stagger-split die of ultra-high pressure apparatus [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(6): 063101.

征 稿 简 则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物。征稿内容包括：动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力、热、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程，高压地学，材料动态断裂，冲击和爆轰现象等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。

自1987年创刊以来，《高压物理学报》取得了较大成就。2001年，《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为“中国期刊方阵”双效期刊。国际主要检索系统Scopus、JSTChina、CA长期收录《高压物理学报》发表的文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续七版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在1个月甚至更短时间内刊出。欢迎广大专家学者向《高压物理学报》投稿！



官方网站：www.gywlxb.cn

官方邮箱：gaoya@caep.cn

联系电话：0816-2490042