高压物理学报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

第30卷 第4期
2016年8月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 30, No. 4
Aug., 2016

文章编号：1000-5773(2016)04-0271-06

Bridgman压砧上叶蜡石封垫预烧工艺与内加热方式的改进*

袁朝圣[1,2]，刘秀茹[1]，何 竹[1]，洪时明[1]

（1.西南交通大学物理科学与技术学院，材料先进技术教育部重点实验室，四川成都 610031；
2.郑州轻工业学院高压科学与技术研究中心，河南郑州 450002）

摘要：在Bridgman压砧上研究了不同预烧工艺对叶蜡石封垫高压性能的影响，发现提高焙烧温度有助于提高叶蜡石封垫的临界厚度和中心弹性区面积，能有效扩大样品腔尺寸，并对高温焙烧（最高900 ℃）的叶蜡石封垫进行了压力标定。在此基础上，对叶蜡石封垫的内加热组装方式进行了改进，并在常压和高压下分别测试了新组装方式的加热性能，实现了4.0 GPa高压下1 300 ℃温度范围内的加热。这些实验工作为进一步开展在Bridgman压砧上制备大尺寸亚稳材料提供了实验条件。

关键词：Bridgman压砧；叶蜡石；焙烧温度；内加热；石墨

中图分类号：O521.3 **文献标志码**：A

doi：10.11858/gywlxb.2016.04.002

1 引 言

Bridgman压砧是由美国物理学家Bridgman开发的一种平面对顶加压装置，在高压物性和材料制备等方面得到了很好的应用。与同材质的活塞圆筒和多压砧等静高压装置相比，Bridgman压砧能够产生更高的压力；与金刚石对顶砧相比，碳化钨Bridgman压砧具有样品腔较大且压砧导电等特点。因此，Bridgman压砧在高压实验研究中一直具有其独特的实用价值[1-3]。

为了拓宽Bridgman对顶压砧的使用范围，需要探索在该压砧上稳定可靠的密封和加热手段。日本学者Wakatsuki教授曾提出一种评价封垫材料剪切强度的方法[4-5]，这种方法被从事高压实验的研究者和技术人员用于评价封垫材质性能和优化焙烧工艺等。陈丽英等人[6]用此方法研究了我国几种叶蜡石封垫的剪切强度。另外，由于Bridgman压砧的热传导率和热容比较大，不利于实现较高温度的稳定加热，因此关于高温加热实验的报道较少。国外曾有报道以镍铬合金和钽为加热材料实现了15 GPa下1 000 ℃的加热[7-8]。刘秀茹等人在碳化钨Bridgman对顶压砧上设计了4种内加热方式，尝试用钽和石墨两种耐高温材料作为加热器，在5.0 GPa下可做到1 000 ℃温度范围内的稳定加热[9]，并采用自己设计的方法成功实现了快速增压制备合金玻璃[10-11]。为了满足更多材料特别是高熔点合金体系玻璃的制备条件，以及开展更高温度下电学或热学等高压物性的测量，需要实现更高温度和更大腔体的Bridgman对顶压砧装置，因此有必要对现有技术做进一步的研究和改进。

* **收稿日期**：2015-03-25；**修回日期**：2015-05-21

基金项目：国家自然科学基金（10299040，11004163，21503194）；中央高校基础科研业务费（2682014ZT31）；河南省教育厅科学技术研究重点项目（12B140018）；河南省教育厅科技攻关项目（152102210143）

作者简介：袁朝圣（1980—），男，博士，讲师，主要从事高压下高分子材料的制备及性能研究.
E-mail：zzyuancs@163.com

© 2016 Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics

在本研究中，我们采用Bridgman对顶压砧，配合快速增压压机，首先考察不同焙烧温度下叶蜡石的临界厚度和弹性区面积，并对最高焙烧温度为900 ℃的叶蜡石进行压力标定；另一方面，对Bridgman对顶压砧的内加热方式进行改进，并探索改进后的组装在高压下的加热性能，以期在更高温度和压力范围内实现更大尺寸块体亚稳材料的制备和物性测量。

2 实 验

2.1 焙烧工艺对叶蜡石封垫性能的影响

叶蜡石是目前使用最多的一种封垫材料，由于其具有良好的传压性、机械加工性、耐热保温性、绝缘性以及密封性，在超高压研究和高压合成中发挥了很大的作用。本次实验采用北京门头沟叶蜡石原矿为封垫材料。实验装置采用1 MN快速增压压机和端面直径为26 mm的碳化钨硬质合金Bridgman对顶压砧，测量和记录采用分辨率为300 MHz的TDS3032型示波器。

首先将叶蜡石原矿在车床上加工成直径为26 mm、厚度不等的圆片，然后对叶蜡石圆片实施两种阶段烘烤方案：A组在400、600、800 ℃下各保持1 h，然后断电，自然冷却到室温；B组在300、600、900 ℃下各保持1 h，断电，自然冷却到室温。

然后测量不同条件下焙烧后的叶蜡石的临界厚度和弹性区面积：在快速增压压机上用Bridgman对顶压砧分别对A、B两组叶蜡石圆片进行加压实验，加载压为780 kN，平均面压为1.44 GPa，样品达到稳定后卸压，回收样品。加压前、后分别用螺旋测微器测量两组叶蜡石圆片的厚度，加压前的厚度称为初始厚度(用h_i表示)，加压后的厚度称为回收厚度(用h_r表示)。所谓临界厚度是指，在一定压力下封垫圆片厚度存在一个特定值，当初始厚度小于这个值时，回收厚度与初始厚度呈线性关系，而当初始厚度大于这个值时，较厚的封垫通过塑性流动最后总会被压至该值，即回收厚度保持不变，这个特定的厚度值被称为临界厚度(用h_c表示)[4-6]。因此，我们可以根据实验测得的一系列初始厚度与回收厚度的关系找出其临界厚度。所谓弹性区是指，在一定压力下，当$h_i<h_c$时，圆片靠近边沿的部分会发生塑性形变，而中部则发生弹性形变，这部分区域被称为弹性区。回收得到的叶蜡石圆片上弹性区的颜色比较深沉，而周围塑性区的颜色明显浅淡，且有放射状细纹。对回收圆片进行拍照和图像分析，先将彩色图像变换为灰度图像，然后将像素点灰度值变化最大处确定为弹性区与塑性区的分界线，再进行二元化处理，即可清晰地显示出弹性区，并得出弹性区面积及其等效圆直径。

最后，选用高温焙烧的B组(900 ℃)叶蜡石进行压力标定。圆片直径为26 mm，厚度为3.00 mm(略小于实测的临界厚度)。压标材料选用Bi，采用示波器记录油压和Bi丝的电阻变化，根据Bi已知的相变点对圆片中心的实际压力进行标定。

2.2 Bridgman压砧上内加热方式的改进

加热实验在1 MN快速增压压机上进行，加热电路由调压器、变压器、压砧和内加热电阻组成。调压器的额定功率为3 kW，额定电流为12 A，电压输出范围0～250 V。变压器的额定功率为3 kW，额定电流为120 A，低电压部分的导线采用厚度为0.8 mm的铜板。

压砧采用端面直径为26 mm的碳化钨Bridgman平面对顶压砧。采用B组叶蜡石作封垫。单片叶蜡石厚1.5 mm，两片叠放使用，外直径为26 mm，内孔直径为6.4 mm，孔内填充样品及内加热部件等。采用镍铬-镍硅K型热电偶测量样品腔中心温度，温度值由数显温度表直接读出，量程为－50～1 300 ℃。图1是Bridgman平面对顶压砧和样品安放位置的示意图。

图2为位于叶蜡石封垫中心的内加热组装示意图。采用两片六方氮化硼(hBN)为样品腔材料，六方氮化硼具有良好的电绝缘和导热性，剪切强度低，传压性能良好。热电偶置于样品圆片的中心。两片石墨片作为加热片，分置于氮化硼的上、下表面，并由贯穿氮化硼圆片的石墨柱联接导通。采用铜箔在与石墨柱相对的位置附近将上、下石墨片分别与相邻压砧导通。为防止石墨片其它部分与压砧导通，在石墨片与压砧之间用云母片隔开，云母片同时起到绝缘和隔热的作用。具体实验参数如下：氮化硼圆片直径为6.4 mm，单片厚度为1.3 mm，两片叠放使用；圆片边缘小孔直径为0.5 mm；石墨片直径为6.4 mm，

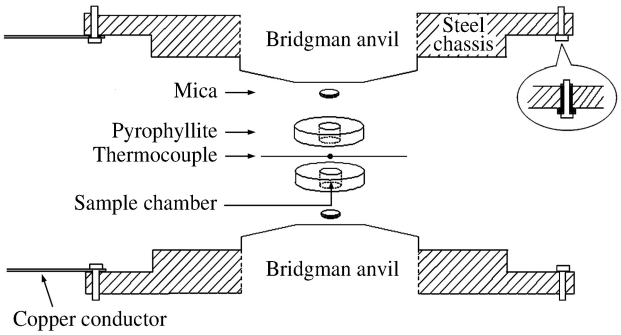
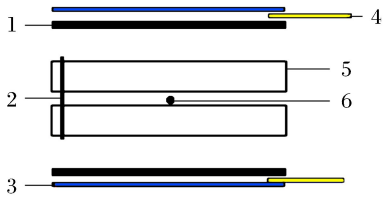


图 1　Bridgman 压砧和样品的组装示意图[9]

Fig. 1　Sketch of Bridgman anvil and sample location[9]



1.Graphite disc; 2.Graphite column; 3.Mica; 4.Copper foil; 5.hBN; 6.Thermocouple

图 2　样品组装方式示意图

Fig. 2　Sketch of sample assembly

厚度为 0.2 mm;石墨柱直径为 0.5 mm,长度为 2.6 mm;云母片直径为 7.0 mm;铜箔厚 0.1 mm,为长条形,一端紧贴石墨片,另一端(伸出部分)紧贴叶蜡石封垫表面,受压时可与相邻压砧紧密接触,平铺以避免弯折带来的断裂。再将压砧与变压器和电源连接,形成加热回路。为了使整个加热电路接触良好,加热前将组装好的样品预压到 0.1 GPa。测温时,每个温度点保持 3 min。

3　结果与讨论

3.1　焙烧温度对叶蜡石高压性能的影响

通过测量加压前、后两组叶蜡石圆片的厚度,得到不同温度焙烧的叶蜡石的初始厚度和回收厚度的关系,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在平均面压 1.44 GPa 下,A 组(800 ℃)叶蜡石圆片的临界厚度大约为 2.57 mm,而 B 组(900 ℃)叶蜡石圆片的临界厚度大约为 3.01 mm。因此,提高叶蜡石的焙烧温度可以提高叶蜡石的临界厚度。另外,根据对加压后叶蜡石照片的图像分析得到,A 组(800 ℃)叶蜡石圆片中心的弹性区直径平均值为 17.5 mm,而 B 组(900 ℃)叶蜡石圆片的弹性区直径平均值为 20.2 mm。这些结果表明:焙烧温度对叶蜡石的临界厚度和弹性区面积都有明显影响,经 900 ℃焙烧的 B 组叶蜡石圆片的临界厚度和弹性区面积都明显大于 A 组叶蜡石,因此提高焙烧温度有利于扩大样品腔尺寸。

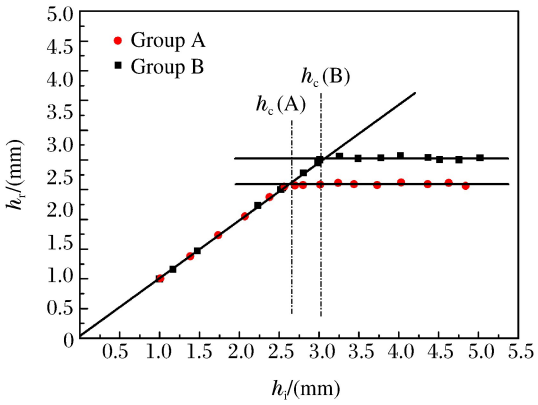


图 3　经不同温度程序焙烧的叶蜡石圆片的初始厚度和回收厚度的实测结果

Fig. 3　The measured initial and recovered thicknesses of pyrophyllite wafers roasted through different temperature courses

临界厚度和弹性区面积的改变反映了叶蜡石力学性能的改变,如硬度和剪切强度等,这些性能上的变化无疑与其结构密切相关。关于叶蜡石在高温下的结构变化,包括失去结晶水的过程及条件等,过去已有许多研究。而对于较高温度下的行为,陈全庆等人[12]通过电子显微镜等观测指出,叶蜡石从 900 ℃开始出现一种中间相;张振禹等人[13]通过 XRD 分析发现,900 ℃时叶蜡石开始出现非晶相。而这些变化在 800 ℃条件下是不可能发生的。因此,我们认为,A 组(800 ℃)、B 组(900 ℃)叶蜡石的压缩性能出现明显差异是由于其结构发生了相当程度的改变。

为了调查适用于较大尺寸样品的叶蜡石封垫的传压性能,选用 B 组叶蜡石圆片进行压力标定。已知常温下金属 Bi 的Ⅰ—Ⅱ相、Ⅲ—Ⅴ相的相变压力分别是 2.55 和 7.7 GPa,且相变过程中伴随有电阻突变。通过记录增压过程中油压及电阻随时间的变化曲线,找出相变点对应的油压,通过常压点与标定压力点

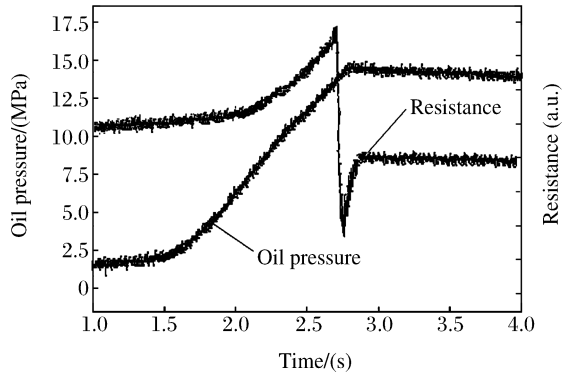


图 4 油压和 Bi 丝电阻随时间的变化

Fig. 4 Oil pressure and resistance of Bi varying with time

的拟合，可得到油压与样品实际压力的曲线。图 4 为实测的增压过程中油压与 Bi 丝电阻随时间变化的关系图。

由图 4 可知：当出现 Bi 的Ⅰ—Ⅱ相变，即实际压力为 2.55 GPa 时，油压值为 13.6 MPa，比陈丽英采用 200、400、600 ℃各焙烧 1 h 的叶蜡石标定得出的油压值(12.0 MPa)偏高[14]，表示本实验中叶蜡石的压力效率较低。需要注意的是，本实验中叶蜡石的焙烧条件是 300、600、900 ℃各 1 h，与陈丽英的实验条件有很大差别。根据过去关于叶蜡石在高温下结构发生变化的研究报道[12-13]，在这样大的温度差异下，其结构已有相当大的改变，结构变化必然影响到叶蜡石密封和传压的性能，最终影响其产生压力的效率。较高温度焙烧的叶蜡石剪切强度提高，能承受的压力梯度增大，有利于在圆片中部产生更高压力；但是，剪切强度提高，使圆片边沿塑性形变区域变窄，中部弹性形变区域面积变大，弹性区内的压力分布就更趋于平均化[4-5]，结果弹性区的面积越大，弹性区内的平均面压就越小，中心压力也随之减小。所以，经过高温焙烧的叶蜡石的压力效率反而有所降低，但降低的程度并不显著。另一方面，由于剪切强度提高，叶蜡石硬度提高，临界厚度和弹性区面积均增加，有利于扩大腔体的体积，为快速增压制备大尺寸的亚稳材料提供了有利条件。使用者可根据实验目的选择合适的叶蜡石焙烧温度程序。

3.2 高压下改进后内加热组装的性能

图 5 是在 0.1 GPa 压力下得到的样品腔中心温度与输入电压的关系曲线。测到的样品腔体中心的最高温度为 1 250 ℃，继续加热则超出热电偶的量程。由图 5 可知，加热曲线比较平滑，没有大的波动，说明这种组装在加热过程中温度比较稳定。通过检查回收样品发现，整个组装完好，没有出现电路烧断等现象。图 6 是在 4.0 GPa 压力下得到的样品中心温度与输入电压的关系曲线。曲线显示加热时温度也比较稳定，最高测量温度为 1 300 ℃，超过热电偶在常压下的最大量程。这可能是由于高压提高了热电偶熔点的缘故。另外，采用万用表测量卸压后的加热组装电路发现，电路仍然保持通路，表明改进后的加热组装在高压下具有较好的加热稳定性，且各组件之间保持良好的接触。总之，对比我们过去几种加热方式的测量结果[9]，图 5 和图 6 的数据都显示出更加平滑的趋势和更小的波动，说明采用细石墨柱代替过去的金属薄片连接上、下石墨片的内加热方式可以改善加热稳定性，且可以达到更高的温度范围。

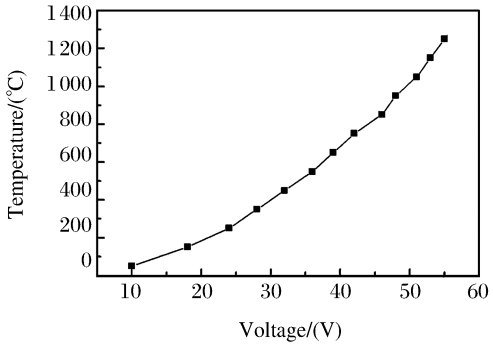


图 5 0.1 GPa 压力下样品腔中心温度和输入电压的关系

Fig. 5 Temperature curve at the center of sample cavity plotted against input voltage under 0.1 GPa

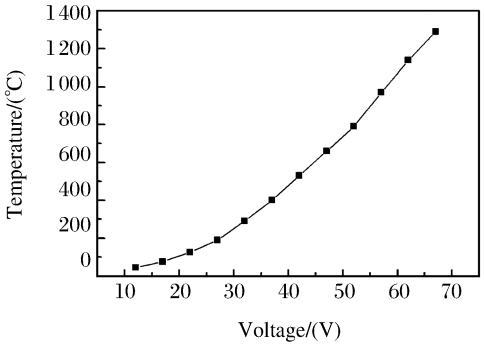


图 6 4.0 GPa 压力下样品腔中心温度和输入电压的关系

Fig. 6 Temperature curve at the center of sample cavity plotted against input voltage under 4.0 GPa

但是,改进后的加热组装必须考虑一个因素,即当石墨柱的横截面积明显小于石墨片的侧向横截面积时,石墨柱的电阻可能更大,导致石墨柱附近温度偏高,从而对组装内温度分布的对称性产生影响。根据本实验采用的石墨柱和石墨片的尺寸计算,完全可能存在这种影响。今后可根据实验目的选择更合适的尺寸。

对比图 5 和图 6 可以看出,相同组装方式,4.0 GPa 压力下的加热效率明显地低于 0.1 GPa 下的加热效率。导致这种差别的原因至少可从 3 方面考虑:一是由于高压下石墨片和石墨柱的相对密度增加,使发热体本身的电阻率变小,发热效率降低;二是高压下石墨柱被压缩得更短、更粗,导致这部分的电阻明显变小,对整体发热的贡献也相应变小,尽管同时石墨片也被压得更薄,但因电流在圆片中是横向传播,该变化对电阻的影响因圆片密度增加而大大抵消;三是高压下整个样品组装系统被压缩得更薄,测温点更接近压砧,同时传压介质密度增加使其隔热效果降低,热量通过压砧而散失的过程更容易进行,导致温度分布改变,从而在同样加热功率下中心温度降低。总之,压力对体系温度有明显的影响,因此,在不同压力下进行加热实验时,应当分别测量温度。

通过对 Bridgman 压砧内加热方式的设计和改进,使用石墨柱连接上、下加热片,克服了过去采用金属箔作为导线时易被熔断的缺点,使加热温度提高到 1 300 ℃,并保持较好的稳定性。但上述的测温实验并未在封垫中心安放样品,实际使用这种加热方式时,需要在六方氮化硼传压介质中部开出样品室装填样品。不同的组装方式、样品的大小、形状及材质都可能影响样品温度,尽管这类影响不会太大,但实验中样品的实际温度仍应以实际组装的测量结果为准。

根据本研究中测量加热温度的实验组装,在直径为 6.4 mm、厚 2.6 mm 的体积范围,除去边沿安放石墨柱的部位,可安放实验样品的空间已比过去的组装方式有明显提高。

4　结　论

在 Bridgman 对顶砧上调查了不同焙烧工艺对叶蜡石封垫性能的影响,发现适当提高焙烧温度可以提高叶蜡石的临界厚度和弹性区面积,可用于更大尺寸样品的高压实验,并对高温焙烧的叶蜡石封垫中心压力进行了标定。在此基础上,改进了叶蜡石封垫中内加热组装方式,采用石墨柱作为连接导线,实现了 4.0 GPa 高压下 1 300 ℃温度范围内的加热。这些工作为进一步研究和制备大块亚稳材料提供了新的实验条件。

感谢西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室的王文丹老师在查找参考文献方面给予的帮助!

References:

[1] BRIDGMAN P W. The resistance of 72 elements, alloys and compounds to 100 000 kg/cm^3 [J]. Proc Amer Acade Arts Sci, 1952, 81(4): 167-251.

[2] BRIDGEMAN P W. Collected experimental papers: seven volumes [M]. Cambridge, MA: Harvard University Press, 1964: 57-96.

[3] WENTORF R H Jr. Modern very high pressure techniques [M]. London, Butterworths, 1962: 1-50, 163-180.

[4] WAKATSUKI M. A simple method of selecting the materials for compressible gasket [J]. Jpn J Appl Phys, 1965, 4: 540.

[5] WAKATSUKI M, ICHINOSE K, AOKI T. Notes on compressible gasket and Bridgman-anvil type high pressure apparatus [J]. Jpn J Appl Phys, 1972, 11: 578.

[6] 陈丽英,刘秀茹,吴学华,等. 用 Bridgman 压砧研究我国几种叶蜡石的剪切强度 [J]. 珠宝科技, 2004, 16(4): 6-10.
CHEN L Y, LIU X R, WU X H, et al. Investigation of shear strength in several Chinese pyrophyllites by using Bridgman anvils [J]. Jewellery Science and Technology, 2004, 16(4): 6-10.

[7] RINGWOOD A E, MAJOR A. High pressure transformations in pyroxenes [J]. Earth Planet Sci Lett, 1966, 1:

351-357.

[8] RINGWOOD A E, MAJOR A. Apparatus for phase transformation studies at high pressures and temperatures [J]. Phys Earth Planet Interiors, 1968, 1(3): 164-168.

[9] 刘秀茹, 吕世杰, 苏 磊, 等. Bridgman 压砧几种内加热方式及其温度测量 [J]. 高压物理学报, 2007, 21(4): 444-448.
LIU X R, LÜ S J, SU L, et al. Several internal heating modes and temperature measurement in Bridgman anvil [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(4): 444-448.

[10] LIU X R, HONG S M, LÜ S J, et al. Preparation of $La_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$ bulk metallic glass by rapid compression [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 081910.

[11] YUAN C S, LIU X R, SHEN R, et al. Preparation of thermo-stable bulk metallic glass of $Nd_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ by rapid compression [J]. Chin Phys Lett, 2010(27): 096202-096204.

[12] 陈全庆, 卢 星, 王幼文. 叶蜡石加热过程相变的电子显微镜研究 [J]. 硅酸盐学报, 1988, 6(5): 385-392.
CHEN Q Q, LU X, WANG Y W, Electron microscopy study of the thermal phase transition of phyrophyllite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1988, 6(5): 385-392.

[13] 张振禹, 汪 灵. 叶蜡石加热相变特征的 X 射线粉晶衍射分析 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(5): 618-623.
ZHANG Z Y, WANG L. X-ray powder diffraction analysis on characteristics of heating phase transition of pyrophyllite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(5): 618-623.

[14] 陈丽英. 快速大幅度增压法测量 NaCl 的 Grüneisen 参数 [D]. 成都: 西南交通大学, 2005: 19-22.
CHEN L Y. Measuring Grüneisen parameter of NaCl by double-quick and larger range compression [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2005: 19-22.

Improvement on Roasting Course of Pyrophyllite Gasket and Internal Heating Assembly in Bridgman Anvil

YUAN Chao-Sheng[1,2], LIU Xiu-Ru[1], HE Zhu[1], HONG Shi-Ming[1]

(1. *Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*;
2. *High Pressure Research Center of Science and Technology, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou* 450002, *China*)

Abstract: We investigated the effects of the roasting course on behaviors of the pyrophyllite gasket under high pressures using Bridgman anvils. The results show that high roasting temperature is beneficial to increase the critical thickness and enlarge the area of the elastic central region of pyrophyllite gaskets, which helps to effectively enlarge the size of the sample chamber. The pressure calibration was carried out using the high-temperature (maximum 900 ℃) roasted pyrophyllite gasket. And based on this calibration, we measured the temperature at the center of the sample cavity with the improved internal heating assembly under ambient and high pressures respectively. The improved internal heating assembly expanded the heating range up to 1 300 ℃ under 4.0 GPa, which provides a much greater variety of conditions for the preparation of bulk metastable materials in the Bridgman anvils.

Key words: Bridgman anvil; pyrophyllite gasket; roasting temperature; internal heating; graphite