

文章编号: 1000-5773(2014)02-0145-07

一种适用于极端高温条件的六面顶压机实验组装*

何强, 唐俊杰, 王霏, 刘曦

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要:参考活塞-圆筒高压设备常用的实验组装中热电偶的布局方式,设计了一种适用于极端高温条件的六面顶压机实验组装。在新的实验组装中,热电偶不再横穿石墨加热炉,而是在石墨炉中纵向分布,从石墨炉顶端横向引出。与传统的六面顶压机实验组装相比,这种新组装具有更强的高温稳定性。测试表明:在5 GPa压力下,1 600 °C时实验组装的稳定性能够保持48 h以上,1 800 °C时能够保持约30 h,2 000 °C时能够保持约10 h。温度梯度测试表明,当组装的中心温度为1 454 °C时,在组装中央4 mm的范围内平均温度梯度仅有27 °C/mm,低于中心温度的2%。较长的保温时间以及低温度梯度能进一步提高六面顶压机在地球科学研究领域中的应用。

关键词:六面顶压机;实验组装设计;高温稳定性;热电偶布局

中图分类号: O521.3 **文献标志码:** A

doi: 10.11858/gywlb.2014.02.003

1 引言

大腔体压机(Large Volume Press)是高压科学领域最常用的高压设备之一,能够提供体积大于 1 mm^3 的样品空间^[1],在低于6 GPa的压力下,样品空间甚至可以达到 $11\text{ mm}\times 11\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ ^[2],易于实现后续的对大体积样品进行的物相以及成分等各方面的检测,因此大压机在材料科学研究领域得到了广泛的应用。国产铰链式六面顶压机是国内使用最广泛的大腔体压机,这种压机具有自对中性强、造价低、易操作等优点,是国内合成金刚石和立方氮化硼(cBN)等超硬材料的主要设备。中国科学院地球化学研究所和北京大学高温高压实验室对六面顶压机的引进^[3-4],使得六面顶压机在国内高压地球科学研究领域得到了更加广泛的应用^[5-8]。六面顶压机的传统实验组装能达到约6 GPa的实验压力,而通过对传统实验组装进行改进,将6-6型、6-6-2型、6-8型组装引入六面顶压机,则可以实现10~25 GPa的实验压力^[3,9-11]。有关如何提高六面顶压机实验压力的报道很多,而关于六面顶压机实验组装高温稳定性的研究却鲜有报道。在材料科学研究中,实验时间一般只有几分钟到几小时^[12-14],对实验组装的高温稳定性要求不高。而在地球科学中,研究内容多为矿物的相变、脱水、熔融,以及元素的迁移、扩散等,这些过程非常缓慢,为了达到实验平衡,通常需要几天甚至几个月的时间^[7-8,15-16],因此地球科学中的高压实验对实验组装的高温稳定性有很高的要求。为了延长实验组装在高温下保持稳定的时间,从而满足地球科学研究的需求,我们对提高六面顶压机实验组装的高温稳定性进行了初步研究。

2 实验组装

在高温高压实验中,实验温度通常有两种控制方式:功率控温与热电偶控温。采用功率控温的先决条件是:针对特定实验组装进行功率-温度的关系标定。即便如此,由于每次实验采用的加热元件并非

* 收稿日期: 2013-04-16; 修回日期: 2013-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(41273072)

作者简介: 何强(1986—),男,博士研究生,主要从事高温高压地球化学实验研究。E-mail: hq_stephen0530@163.com

完全相同,而且在不同温度和压力条件下,加热元件的电阻会随时间的变化而变化^[17],从而造成加热效率的改变,因此功率控温通常导致估算的实验温度有较大偏差,仅适合对温度测量精度要求不高、保温时间不长的实验。热电偶控温需要在实验组装中放置热电偶(Thermal Couple; T/C),加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度。热电偶控温可以实现对温度的即时监测,因此适用于对温度测量精度要求较高的实验。本研究讨论的所有组装均为采用热电偶控温的组装。

所有实验均在北京大学高温高压实验室的 6×1400 MN 六面顶压机上进行。该六面顶压机的单缸最大压力为 14 MN,对应的最大油压为 100 MPa。碳化钨顶锤前端截面为 $23.5 \text{ mm} \times 23.5 \text{ mm}$,所用的叶蜡石立方块边长为 32.5 mm 。适用于该压机的传统实验组装及各部件尺寸如图 1(a)所示:电流自上而下通过实验组装,热电偶横向穿过石墨加热炉。这种布局首先会在石墨炉侧面留下缺口,从而改变石墨炉内部的温度分布;其次,虽然热电偶外有绝缘套管(通常为氧化镁或者氧化铝),但是石墨在高温下逐渐扩散,并可能渗透过绝缘管,从而将加热电路与测温电路联通,最终使热电偶不能正常工作,影响实验温度的测量,我们认为这是影响实验组装热稳定性最主要的因素。因此我们参考活塞-圆筒高压设备(Piston-Cylinder High-Pressure Apparatus)上常用的实验组装^[15,18]以及多面顶大压机(Multi-Anvil Press)上常用的实验组装^[19]中热电偶的布局方式,对六面顶压机的实验组装进行改进,从而提高实验组装的热稳定性。改进后的实验组装如图 1(b)所示。在新的实验组装中,热电偶不再从石墨炉侧面穿插而过,而是纵向延伸,从加热元件的顶端引出;热电偶外的绝缘套管不再与石墨管直接接触,避免了由于石墨扩散而导致的热电偶不稳定。

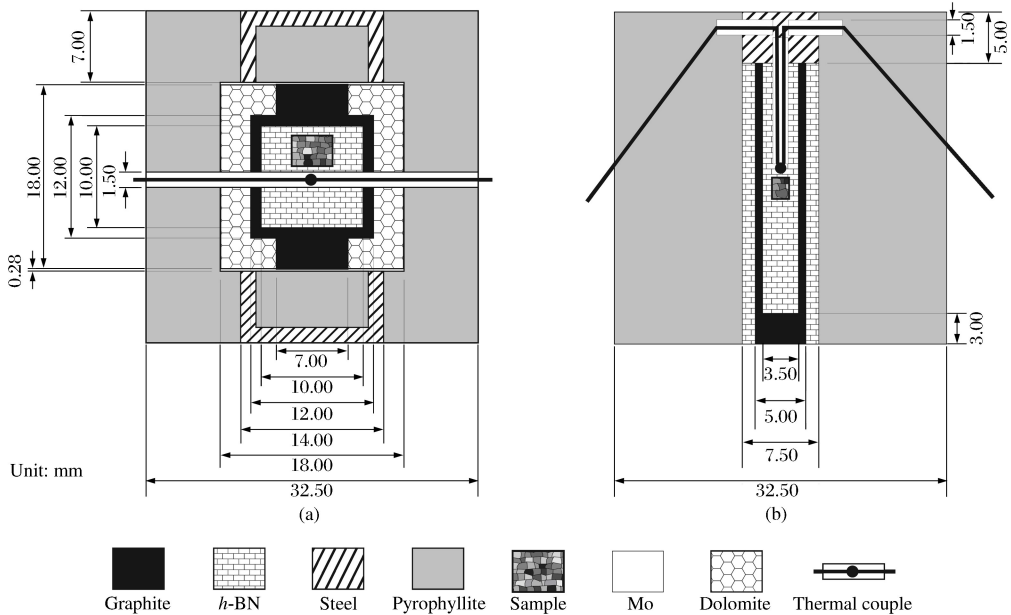


图 1 (a)六面顶常用实验组装示意图;(b)六面顶新组装示意图

Fig. 1 (a) Conventional experimental assembly used on the cubic press;
(b) New experimental assembly developed and tested

3 实验结果与讨论

北京大学高温高压实验室的六面顶压机投入使用已将近 4 年,通过对在该压机上所进行的部分实验结果进行统计,给出了传统实验组装(图 1(a))在不同压力下的温度-功率对应关系(见图 2)。由图 2 可以看出,温度与功率的对应关系受压力的影响^[17]。给定功率时,温度随压力的增加而降低,压力越高,石墨炉的加热效率越低,如给定功率为 0.25 kW 时, 3 GPa 压力下实验温度为 $1320 \text{ }^\circ\text{C}$;而在 5 GPa 压力下,实验温度仅有 $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ 。另外,在一定压力下,温度和功率的对应关系也不是一条完美的曲线,在图上表现出各数据点偏离拟合曲线比较远,因此利用拟合曲线进行热电偶控温时会有较大的误差。实现功率控温的首要条件是,对特定的实验组装在不同压力下均需进行温度标定,不同实验中所用的实验组装不完全等价,所以功率控温仅适用于对温度测量精确度要求不高的实验。

针对功率控温的不足,设计了一种使用热电偶控温并适用于极端高温条件的新实验组装,并对该实验组装进行了压力标定、高温稳定性测试以及温度梯度测量。

通过测量 Bi I - II (2.55 GPa)、Bi II - III (2.69 GPa)以及 Ba I - II (5.5 GPa)在室温下的相变对压力进行标定,标定结果如图 3 所示。随着油压的升高,实验组装的压力传递效率逐渐降低,在图中表现为曲线越来越平缓,该实验组装的压力上限为 6.0 GPa 左右。图 3 同时还给出了传统实验组装的压力标定结果,标定方法与新组装相同。给定油压为 45 MPa 时,常用实验组装的实验压力为 6.0 GPa,新实验组装的实验压力为 5.6 GPa,因此新实验组装的压力传递效率与常用实验组装没有明显差异。

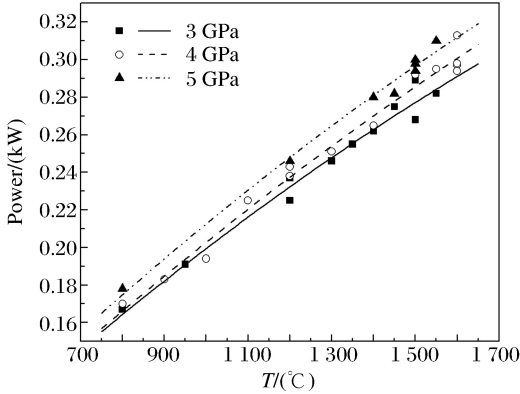


图 2 常用组装在不同压力下的温度-功率对应关系
Fig. 2 Relation between T and heat power at different pressures for the conventional experimental assembly

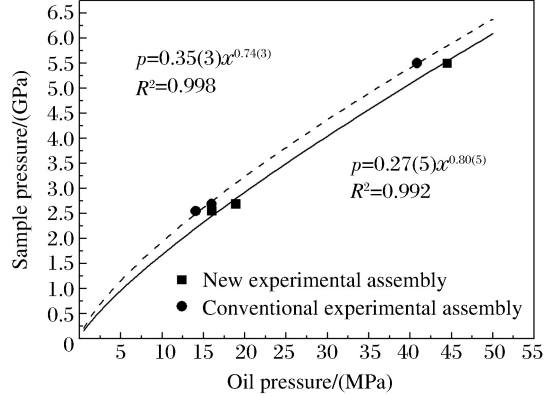


图 3 压力标定结果
Fig. 3 Pressure calibrations for the conventional experimental cell and new experimental cell

在 5 GPa 实验压力下测试了新组装在 1600、1800 和 2000 °C 下的高温稳定性,实验过程中使用 W5Re-W26Re 热电偶监测温度,按照 100 °C/min 的速率将温度升至并保持在目标温度,实验结果如图 4 所示。随着温度的升高,新实验组装能保持稳定的时间逐渐减少。在 1600 °C 的测试中,该组装稳定保持了 48 h;保温期间加热功率以及温度非常稳定,如图 4 (a) 所示。在 1800 °C 的测试中,该组装保持稳定约 30 h;在保温后期功率稍有波动,但是温度一直稳定维持在 1800 °C,如图 4 (b) 所示。在 2000 °C 的测试中,该组装保持稳定约 10 h 之后,加热功率与温度剧烈波动,如图 4 (c) 所示。因此这套新组装在 1600、1800、2000 °C 的温度下能保持稳定的时间分别是 48 h 以上、30 h 和 10 h。从图 4 (b) 还可以看出,在加热时间持续 30 h 之后加热电压尚存,加热电流下降为零,导致加热功率为零,有电压无电流则说明加热电路出现断路。根据现有资料,在实验测试的温压条件下石墨不会向金刚石转化^[20],因

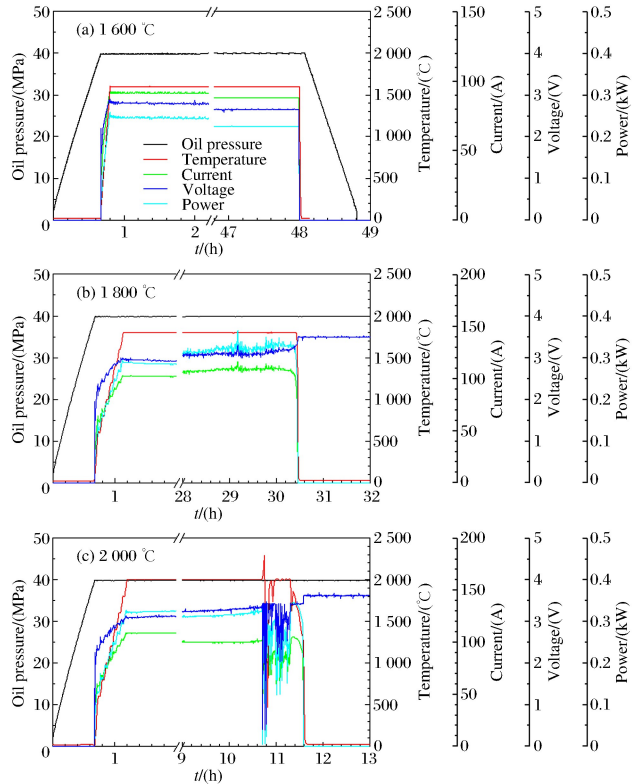


图 4 40 MPa 油压 (5 GPa) 下新实验组装在不同温度时的稳定性
Fig. 4 Stability of the new experimental assembly at 40 MPa oil pressure (5 GPa) and at different temperatures

此我们认为发生这种现象是由于石墨炉在高温下发生氧化所致。如果能够用高温烘烤的叶蜡石套或氧化铝粉末有效保护石墨炉不被氧化,相信可以进一步延长实验时间。图 4(c)表明实验后期功率与温度剧烈波动,二者呈现相反的变化趋势,说明 W5Re-W26Re 热电偶变得不再稳定,无法继续用于热电偶控温。因此热电偶的稳定性也是影响实验组装在高温下使用时间的重要因素。另外,从图 4 中还可以看出,实验的加热功率随着时间是逐渐变化的,因此在进行长时间的高温实验中,采用热电偶控温的加热方式是必要的。

Zhu 等^[21]使用与图 1(a)相似的组装在 YJ-3 000 t 紧装式六面顶压机上成功进行过 1 650 °C、保温时间 30 min 的实验。闻卫军等^[7]虽然在 YJ-3 000 t 压机上进行了长达 102~114 h 的实验,但其实验温度不超过 1 070 °C。常用实验组装在北京大学高温高压实验室六面顶压机上的最高温度记录为 2 000 °C,保温时间仅有 4 min(未发表数据)。相比之下,新设计的实验组装具有优越的高温稳定性,能够极大满足地球科学研究领域的实验需求。

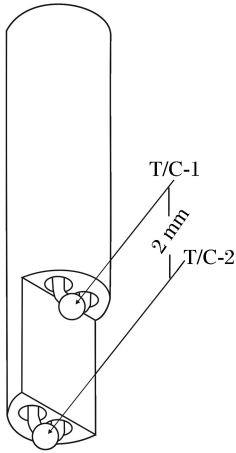


图 5 温度梯度实验中热电偶组装示意图
Fig. 5 Thermal couples (T/C-1 and T/C-2) used to measure the temperature gradient in the middle part of the new experimental cell

前人曾经对直壁式圆筒状石墨加热器内的温度分布进行了理论模拟以及实验测量^[22-24]。MgO 和 Al₂O₃ 反应生成尖晶石的速率与温度相关, Watson 等^[24]据此通过实验测量 MgO 和 Al₂O₃ 生成尖晶石层的厚度来研究活塞-圆筒实验组装中石墨加热器内的温度分布。他们所使用的石墨管的长度为 38 mm,内径约 10 mm,石墨管中心温度为 1 400 °C 时,中央大约有纵向跨度为 6 mm 的近似恒温区,占石墨管长度的 16%。在我们的新实验组装中,石墨加热器的长度为 24.5 mm,内径为 3.5 mm。我们测量了其中央区域 4 mm 范围内的温度梯度。在测量温度梯度的实验中,采用四孔氧化铝管+两个钨铼热电偶(W5Re-W26Re)的方法监测组装内不同位置的温度,热电偶组装方式如图 5 所示。将位于端点的热电偶 T/C-2 放置在石墨炉的正中心,另一个热电偶 T/C-1 放置在与热电偶 T/C-2 相距 2 mm 的位置。利用 T/C-1 控制温度,升温速率为 100 °C/min,最高测试温度为 1 400 °C(T/C-1)。从 400 °C 开始,每隔 200 °C 采集一个数据点;

为了获得准确的功率-温度对应关系,在每个采样温度均恒温 2 min。实验结果如表 1 以及图 6 所示。从图 6 可以看出,在 3 GPa 压力下,随着温度的升高,温度梯度逐渐增加,当中心温度(T_2)增加到 1 454 °C 时,温度梯度为 27 °C/mm,4 GPa 下温度梯度基本与 3 GPa 下的相同。因此在我们的研究范围内,压力对温度梯度没有明显的影响。

表 1 不同温度-压力条件下新实验组装的温度梯度

Table 1 Temperature gradient at different p - T conditions for the new experimental assembly

T_1 /(°C)	3 GPa		4 GPa	
	T_2 /(°C)	Temperature gradient/(°C/mm)	T_2 /(°C)	Temperature gradient/(°C/mm)
400	412	6.0	415	7.5
600	616	8.0	618	9.0
800	823	11.5	825	12.5
1 000	1 032	16.0	1 032	16.0
1 200	1 244	22.0	1 242	21.0
1 400	1 454	27.0	1 453	26.5

Note: T_2 refers to temperature at the center of the graphite heater while T_1 refers to the temperature 2 mm away from the center.

加热器内部的温度梯度主要受加热器的形状以及加热器外部保温材料的影响。在直壁式圆筒状石墨加热器中,纵向温度在中部最高,向两端逐渐降低。减小该温度梯度的方法主要有 3 种。第 1 种方法是增大石墨管的长度与直径之比。给定石墨管长度时,石墨管的直径越小,温度梯度也越小。Walter 等^[23]系统地研究了多面顶压机实验组装中圆筒状加热器的温度梯度。长 13.7 mm、内径 2.6 mm 的石墨管中心的温度梯度为 100 °C/mm;长 7.2 mm、内径 1.5 mm 的 LaCrO₃ 加热器中心的温度梯度为 200 °C/mm(见表 2)。第 2 种方法是改变石墨管的形状(如阶梯式圆筒状加热器,Stepped Heater),增加石墨管中部的厚度以减少中部的发热量^[22-23]。Walter 等尝试将 0.2 mm 厚的石墨管中部的厚度增加 0.15 mm,使纵向温度梯度由原来的 100 °C/mm 变为 -25 °C/mm(见表 2)^[23]。第 3 种是加强石墨管两端的绝热材料的保温性能^[22,25],与第 2 种方法有异曲同工之处。在实际的实验组装设计中,这三种方法可以同时兼顾。我们目前尝试的新实验组装中的温度梯度尽管已经非常小,但仅采用了第 1 种方法;如果参考另外两种方法对其进行改进,相信可以进一步降低实验组装内的温度梯度。

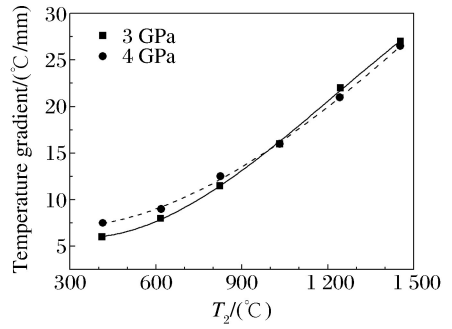


图 6 新实验组装在不同压力下的温度梯度 (T_2 表示石墨炉中心的温度)

Fig. 6 Temperature gradient for the middle part of the new experimental assembly at different pressures (T_2 refers to the temperature at the geometric center of the graphite heater)

表 2 不同材料、尺寸加热器的温度梯度

Table 2 Temperature gradient for heaters of different materials and sizes

Heater	Length/(mm)	OD/(mm)	ID/(mm)	Central thick portion/(mm)	Temperature gradient/(°C/mm)	Data source
Graphite	13.7	3.0	2.6	—	100	Ref. [23]
Graphite	13.7	3.0	2.6	2.3/4.2	-25	Ref. [23]
LaCrO ₃	7.2	2.3	1.5	—	200	Ref. [23]
LaCrO ₃	7.2	2.0	1.4	—	200	Ref. [23]
Graphite	24.5	5.0	3.5	—	27	This study

Note: (1) Length of the heater in Ref. [23] is calculated based on the size of the octahedron and then subtracted by 1 mm, which is estimated, from the figure given in the reference, for the thickness of the graphite lid;

(2) OD: Outer diameter;

(3) ID: Inner diameter;

(4) Central thick portion is equal to 2.3/4.2 means that ID of the thick portion of the stepped heater is 2.3 mm while the length of this portion is 4.2 mm.

4 结 论

热电偶横穿石墨加热器的布局方式会破坏加热元件内部的温度分布,再加上高温下石墨的扩散,将导致传统实验组装不能在高温下长期稳定。通过改变热电偶的布局方式,令热电偶纵向分布,可以有效地增加实验组装在高温下保持稳定的时间。对新实验组装的测试表明:在 5 GPa 下,1600 °C 的实验能够保持 48 h 以上,1800 °C 的实验能够保持约 30 h,2000 °C 的实验能够保持约 10 h。新实验组装的温度梯度随着温度的升高而增加。在 5 GPa、1454 °C 条件下,组装中心 4 mm 的范围内,平均温度梯度仅有 27 °C/mm。通过进一步改进,实验组装的温度梯度和加热效率还可以进一步优化。较长的保温时间以及低温度梯度能进一步提高六面顶压机在地球科学研究领域中的应用。

References:

- [1] Nishiyama N, Wang Y B, Sanehira T, et al. Development of the multi-anvil assembly 6-6 for DIA and D-DIA type high-pressure apparatuses [J]. *High Press Res*, 2008, 28(3): 307-314.
- [2] Wang H K, He D W, Tan N, et al. Note: An anvil-preformed gasket system to extend the pressure range for large volume cubic presses [J]. *Rev Sci Instrum*, 2010, 81(11): 116102.
- [3] Liu X, 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(2): 239-254.
- [4] Ren G H, Xie H S, Xie X D. An experimental melting-crystallization study on basalt at high pressures [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1991, 10(2): 174-179.
- [5] Chang L L, Chen Z Q, Liu X, et al. Expansivity and compressibility of wadeite-type $K_2Si_4O_9$ determined by in situ high T/p experiments, and their implication [J]. *Phys Chem Miner*, 2013, 40(1): 29-40.
- [6] Liu X, Wang S C, He Q, et al. Thermal elastic behavior of $CaSiO_3$ -walsstromite: A powder X-ray diffraction study up to 900 °C [J]. *Am Mineral*, 2012, 97(2/3): 262-267.
- [7] Wen W J, Zhou W G, Fan D W, et al. Dehydration melting of a phengite-bearing eclogite at 2.0 GPa and 850 ~ 1070 °C-constraints on the petrogenesis of the early cretaceous, K-rich adakite in Dabie orogenic belt [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2012, 31(6): 622-634. (in Chinese)
闻卫军, 周文戈, 范大伟, 等. 2.0 GPa, 850~1070 °C 条件下多硅白云母榴辉岩脱水熔融研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2012, 31(6): 622-634.
- [8] Zhou W G, Xie H S, Liu Y G, et al. Dehydration melting of solid amphibolite at 2.0 GPa: Effects of time and temperature [J]. *Sci China Earth Sci*, 2005, 48(8): 1120-1133.
- [9] Cordier P, Rubie D C. Plastic deformation of minerals under extreme pressure using a multi-anvil apparatus [J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 309/310: 38-43.
- [10] 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(1): 167-174.
- [11] Wang Y B, Durham W B, Getting I C, et al. The deformation-DIA: A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa [J]. *Rev Sci Instrum*, 2003, 74(6): 3002.
- [12] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. *Nature*, 2003, 421: 599-560.
- [13] Qin J Q, He D W, Wang J H, et al. Is rhenium diboride a superhard p -material? [J]. *Adv Mater*, 2008, 20(24): 4780-4783.
- [14] Xu C, He D W, Wang H K, et al. Nano-polycrystalline diamond formation under ultra-high pressure [J]. *Int J Refract Met H*, 2013, 36: 232-237.
- [15] Harlov D E, Milke R. Stability of corundum + quartz relative to kyanite and sillimanite at high temperature and pressure [J]. *Am Mineral*, 2002, 87(4): 424-432.
- [16] Liu J, Bohlen S R, Ernst W G. Stability of hydrous phases in subducting oceanic crust [J]. *Earth Planet Sc Lett*, 1996, 143: 161-171.
- [17] Chen X F, He D W, Wang F L, et al. Design and temperature calibration for heater cell of split-sphere high pressure apparatus based on the hinge-type cubic-anvil press [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2009, 23(2): 98-107. (in Chinese)
陈晓芳, 贺端威, 王福龙, 等. 基于铰链式六面顶压机的二级 6-8 模超高压大腔体内置加热元件的设计与温度标定 [J]. *高压物理学报*, 2009, 23(2): 98-107.
- [18] Liu X, Fleet M E. Phase relations of nahcolite and trona at high p - T conditions [J]. *J Miner Petrol Sci*, 2009, 104(1): 25-36.
- [19] Fei Y W, Bertka C M. Mantle petrology: Field observations and high-pressure experimentation [C]// *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation*. US: Spec Publ, 1999: 189-207.
- [20] Dobrzhinetskaya L F. Microdiamonds-frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review [J]. *Gondwana Res*,

2012,21(1):207-223.

- [21] Zhu W G, Xie H S, Hu J, et al. Experimental studies on silicate structure of basaltic glasses quenched at 1 650 °C and 1-3.5 GPa [J]. *Chinese Sci Bull*, 1999, 44(5):461-466.
- [22] Liu F, Liu Y G, Xie H S. Numerical simulation of temperature field in sample assembly of cubic press [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2012, 26(2):135-140. (in Chinese)
刘芳, 刘永刚, 谢鸿森. 六面顶压机高压腔体温度场的数值模拟 [J]. *高压物理学报*, 2012, 26(2):135-140.
- [23] Walter M J, Thibault Y, Wei K, et al. Characterizing experimental pressure and temperature conditions in multi-anvil apparatus [J]. *Can J Phys*, 1995, 73(5/6):273-286.
- [24] Watson E B, Wark D A, Price J D, et al. Mapping the thermal structure of solid-media pressure assemblies [J]. *Contrib Mineral Petr*, 2002, 142(6):640-652.
- [25] Feng J F, Lin F, Li L W, et al. Study on temperature of different assembly structure in cubic hinge apparatus [J]. *Superhard Material Engineering*, 2005, 21:21-25. (in Chinese)
冯吉福, 林峰, 李立惟, 等. 六面顶压机上不同组装结构的温度研究 [J]. *超硬材料工程*, 2005, 21:21-25.

High Temperature Stable Assembly Designed for Cubic Press

HE Qiang, TANG Jun-Jie, WANG Fei, LIU Xi

(*School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: Changing the distribution of the thermal couple, a new experimental assembly, which is stable at extremely high temperatures, has been developed for the cubic press. Test experiments showed that at 5 GPa, this new experimental assembly can be stable at 1 600, 1 800 and 2 000 °C for more than 48 hours, about 30 h and about 10 h, respectively. Additionally, the temperature gradient in the new experimental assembly is very low; at 1 454 °C, it is about 27 °C/mm in the 4 mm long central part of the graphite heater. Long stable duration at extremely high temperatures and low temperature gradient make this new experimental assembly suitable for the high-pressure experimentation in Geosciences.

Key words: cubic press; experimental assembly design; high temperature stability; thermal couple distribution