

# 大腔体静高压技术的发展及应用

李帅琦<sup>1</sup> 贺端威<sup>1,2,†</sup> 张佳威<sup>1</sup>

(1 四川大学 原子与分子物理研究所 成都 610065)

(2 四川大学 高能量密度物理及技术教育部重点实验室 成都 610065)

2021-09-26收到

† email: duanweihe@scu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20220402

## Development and application of large volume, high static pressure technology

LI Shuai-Qi<sup>1</sup> HE Duan-Wei<sup>1,2,†</sup> ZHANG Jia-Wei<sup>1</sup>

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

(2 Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**摘要** 大腔体静高压技术在现代工业和高压科学研究中具有基础性的重要意义, 已被广泛应用于工业和科研领域, 如超硬材料的合成、凝聚态物质在高温高压极端条件下的行为与物性研究等。经过逾半个世纪的不懈努力, 以国产铰链式六面顶压机为代表的大腔体静高压技术与设备取得了长足的发展和丰硕的成果, 改变了长期以来我国大腔体静高压技术落后于国外的局面。文章以四川大学高压科学与技术实验室为例, 对我国大腔体静高压技术及装置从起步研制到世界领先的发展历程和技术特点进行了介绍。同时, 基于典型大腔体静高压技术、装置及主要应用, 展望了我国相关领域的发展前景。

**关键词** 大腔体静高压, 二级高压装置, 高压科学与技术, 六面顶压机

**Abstract** Large volume, high static pressure technology has fundamental significance in modern industry and high-pressure scientific research, and has been widely utilized in industry and scientific research. For instance, it has been applied in the synthesis of superhard materials, in studying the behavior of condensed matter under extreme conditions of high temperature and high pressure, and so forth. Through the unremitting efforts of almost half a century, the domestically produced hinged cubic press demonstrates that China has achieved considerable progress in the field of large volume, high static pressure technology. This article takes High Pressure Science and Technology Laboratory of Sichuan University as an example to describe the historical development of this technology in China from its initial birth to its current leading state-of-the-art level. Future prospects for applications in related fields will also be reviewed.

**Keywords** large volume high static pressure, two-stage high pressure apparatus, high pressure science and technology, cubic press

## 1 引言

压力(强)环境是宇宙中物质普遍所处的一种状态。压力同温度、化学组分等要素相比,对物质的结构、性质变化具有相对独立的作用效果<sup>[1-5]</sup>。高压(一般指大于1 GPa的压力,基于高压研究领域的习惯称谓,本文所说的压力,实际应为压强)可以显著改变物质的形态、性质乃至结构,已成为材料学、物理学、地学、行星科学等前沿领域的研究基础之一。高压科学与技术正是在这一背景下,对高压环境的产生及高压下物质的性质、结构的变化进行不断探索的学科。

高压实验技术根据加载形式的不同,可以分为动高压实验技术和静高压实验技术。动高压通常由爆炸、撞击、强激光烧蚀等途径产生,瞬态高压可达千万大气压以上,作用时间为微秒甚至更小数量级,同时会伴随高温的产生,其物理过程可视为绝热压缩。而人工静态高压则通过外力相对缓慢地加载特定装置获得,其物理过程可视为等温压缩,持续时间能达到数十小时或更久,具有高压作用时间相对可控、测量窗口时长大的特点,已广泛应用于物理学、地学等领域的研究和各类特种材料的合成中。若按照样品腔的尺寸划分,可将常用静高压装置进一步划分为两类:金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)和大腔体压机(large volume press, LVP)。前者能够产生高达600 GPa(1 GPa约为1万大气压)的压力<sup>[6]</sup>,且得益于金刚石良好的光学特性,DAC还可以与拉曼光谱、同步辐射X射线、中子散射等技术相结合,原位地观测高温高压下材料的结构、状态与物性变化。但获得极端高压的条件是样品尺寸的减小——DAC研究的样品通常为微米量级,是一种小腔体压机。而以两面顶、四面顶、六面顶及八面顶为代表的LVP装置则具有更大的有效样品腔体积,典型的大腔体静高压装置样品尺寸一般超过了1 mm<sup>3</sup>,如目前国内制造的1 m缸径六面顶压机,其高压腔直径可达到约7.6 cm。

不同高压装置所能产生的最大压强依赖于其

本身的力学结构、压力容器和压力产生组件的材料强度。对于一级加载装置,如两面顶压机、多面顶压机,采用碳化钨硬质合金(WC-Co)作为压力加载的末级压砧材料,可以产生最高约12 GPa的压力<sup>[7]</sup>。多级加载装置是基于一级加载装置架构,植入二级或多级增压单元所得到的。在压砧材料仍为WC-Co硬质合金时,高压极限可以提升到约30 GPa<sup>[8]</sup>;若使用烧结聚晶金刚石作为末级压砧材料,则可获得最高约80 GPa的压力<sup>[9, 10]</sup>。虽然极限压力低于动高压和DAC,但大腔体静高压装置因其可观的高压腔体积、优异的可控性、操作的简便性,已广泛应用于现代工业生产和科学研究之中。

我国在大腔体静高压领域的研究起步较晚,但后发优势明显。特别是经过国内数个实验室和研究团队近二十载的耕耘,我国在该领域取得了一大批具有自主知识产权的新技术、新工艺、新产品,已进入大腔体静高压技术的世界领先梯队。为了简明地介绍大腔体静高压技术的发展及其应用,本文从大腔体静高压装置的发展脉络出发,对我国的大腔体静高压技术从设备研制起步、积累,到世界领先的发展历程进行了梳理。并基于大腔体静高压技术的典型装置和主要应用,对我国相关领域的前景和预期创新作出展望。

## 2 典型的大腔体静高压装置

正如前文所述,高压的产生依赖于高压装置,不同时期、不同类别的高压装置能够产生的最高压力、容纳的最大样品体积不尽相同<sup>[11-13]</sup>,并且与当时的制造业与高压技术发展水平密切相关。

### 2.1 两面顶装置

#### 2.1.1 早期的活塞—圆筒装置

世界上的首台高压装置可追溯到1888年,由Parsons设计加工的活塞—圆筒装置。受限于当时的材料技术,这台装置的极限压力只有约1 GPa。现代的同类装置若采用WC硬质合金作

为内筒材料，并配合能产生预应力的钢制外筒，使用压力可达到约5 GPa。活塞—圆筒装置的极限压力低，且受到压力施加方式的限制，静水压条件欠佳。但它较大的样品腔体积、简易的力学结构和相对较低的使用与维护成本，使其成为产生5 GPa及以下压力环境的主流研究用高压装置之一。

### 2.1.2 Bridgman 压砧及压砧—圆筒装置

在活塞—圆筒装置得到广泛应用后，高压物理领域的主要奠基人、1955年诺贝尔物理学奖获得者、美国物理学家 Bridgman 注意到单级活塞—圆筒装置的高压部件在加载过程中容易产生严重的拉伸与剪切形变，其压力极限难以进一步提高。1952年，Bridgman 依据大质量支撑原理(高压产生时，应力将集中分布于高压区，附近材料中的应力稀疏可以对高压区起到支撑强化作用)，设计出了著名的 Bridgman 压机。Bridgman 压机引入了压砧的概念，砧面上的高应力能够被均匀地分散到底面。为避免高硬度的压砧材料在拉伸应力下的损坏，一般会将压砧和外层钢套进行过盈配合以产生足够的预紧应力，为压砧提供侧向支撑。压砧材料为 WC-Co 硬质合金，过盈量 1% 的 Bridgman 压机可以产生 10 GPa 以上的高压<sup>[14, 15]</sup>。若在两砧面之间接入加热电阻，就可以同时产生高温和高压，使得对样品的高温高压研究成为可能。这种压机的样品腔较小，加压后的样品呈薄片状，且加温装置的引入会损伤压砧，这些缺点限制了它的应用范围。

活塞—圆筒装置的高压腔体大，但压力极限低；Bridgman 压机产生压力高，但样品过薄、形变严重。这促使其他研究者产生了将其改进的想法，将压砧和圆筒两大部件相结合，设计了一系列压砧—圆筒装置<sup>[15-17]</sup>。1962年 Drickamar 和 Balchan 设计出 Drickamar 装置，这种装置兼具大的样品腔和较高的压力极限，广泛应用于室温和低温下的电阻测试。1960年，Hall 设计出 Belt 型压机，即世界上第一台“年轮”式两面顶压机。Belt 压机作为一种结合了 Bridgman 压砧和活塞—圆筒压机优势的高压装置，可在产生 10 GPa 左右

压力的同时保持较大的高压腔体，其优异的对中性、稳定的温度场和压力场能够满足样品进行长时间加温加压的需求。从 20 世纪 60 年代开始的约 50 年的时间内，Belt 压机广泛应用于超硬材料工业生产中，如人造金刚石、立方氮化硼等的高温高压合成。

## 2.2 多压砧装置

受限于组件材料的强度，两面顶(单轴加载)大腔体高压装置的极限压力难以突破 15 GPa，长时间稳定运行和高温时的工作压力极限还要更低，例如杯状压砧装置的高温工作压力只有 4.5—5.5 GPa。且极限压力较高的两面顶压机高压腔体较薄，几乎是二维的，对研究具有一定三维尺寸的体材料有很大限制。在人工合成金刚石取得成功后，高压技术领域迎来了更大的发展机遇。20 世纪 50 年代，多压砧技术开始出现，与两面顶大腔体压机装置技术并行发展。多压砧的基本概念为：正多面体的样品腔每个面对应一个压砧，这些压砧具有相同的形状和尺寸，合在一起组成多面体形状的高压腔。常见的多压砧装置有四面、六面、八面体压机，多砧面的同步加压使高压腔体中的静水压条件大幅改善。

### 2.2.1 一级多压砧装置

一级装置是指加载于压砧的力被直接地传递到传压介质。压砧的数目越多，高压腔体内的静水压条件越好，但对压砧加载的对中性与同步性要求更高。这是由于过多的压砧边数，会导致单个压砧对应的空间角减小，削弱大质量支撑原理产生的增强效果，同时增加了对高压腔的密封难度。在实践中，过多的压砧数目会造成加工和维护的困难。尤其是在实验中对压砧的位置校准、对中性检查、同步移动控制，将会变得难以实现。常见的多压砧装置有四面、六面、八面、十二面和二十面体压腔，其中正八面是压力传递效率最高的压砧，体现了大质量支撑原理和静水压条件的最佳组合。

世界上首台多压砧装置诞生于 1958 年，由 Hall 设计，是极限工作压力达 12 GPa 的正四面

(体)顶压机<sup>[18-21]</sup>，其示意图如图1(a)所示。它的传压介质初始形状是正四面体，尺寸略大于砧面边长，在高压下由砧面挤压产生流变而填充于相邻的压砧侧面空隙之间，形成对压砧的侧向保护和高压腔密封。正四面体压腔装置的每个压砧都需要严格地同步移动，否则会导致极限压力的降低、高压腔的密封失效和压力传递的下降，同时在各砧面之间通常使用聚四氟乙烯塑料片填充，以减小它们之间的摩擦力和防止脆性传压介质在流变初期的掉落。四面顶压机的有效高压腔体较小，因此主要活跃在发明初期的20世纪60年代，多用于超硬材料的合成、实验室中的高压物性研究等，未得到广泛普及。

Von Platen将压砧的数目增加到六个，对应的高压腔体为标准的立方体，进一步提高了传压介质的静水压环境和高压腔体积。在外力加载下，各压砧将沿笛卡儿坐标中的[100]、[010]、[001]方向同步移动，以保证压力的均匀对称。我国最早采用铰链式结构实现六个压砧的行程同步，相较于国外常用拉杆式六面顶压机(图1(b))，机械可靠性和维护成本都得到大幅改善。六面顶装置的高压腔体可容易达1 cm<sup>3</sup>以上，最高压力为10 GPa左右，常用于超硬材料合成以及高温高压实验研究。此外，如何在大腔体压机中对高温高压的材料进行原位观测一直是研究者们关注的课题。对于六面顶装置，可将六个压砧中的一个替换为轻元素材质作为衍射窗口，如高温高压烧结的多晶立方氮化硼压砧，如此便可进行样品的高压(高温)原位X射线衍射观测，这也是目前常用的大腔体高压同步辐射装置。

为了进一步提高极限压力，在1966年诞生了正八面体压腔装置。最初的正八面体装置(Kawai型)采用了如图2(a)所示的分割球型正八面体压砧，即将WC-Co球均等分为通过球心的八份，再将球心处的尖角磨平合围成正八面体高压腔，最终得到的球形压砧需要用橡胶包裹浸泡在液体传压介质腔体内。在压砧的加工过程中，所需要的精度很高、冗余度极低，球状分割压砧高压装置使用不方便，难以实用化，但其力学结构的创意促成了6-8型高压装置的诞生。后来的正八面体

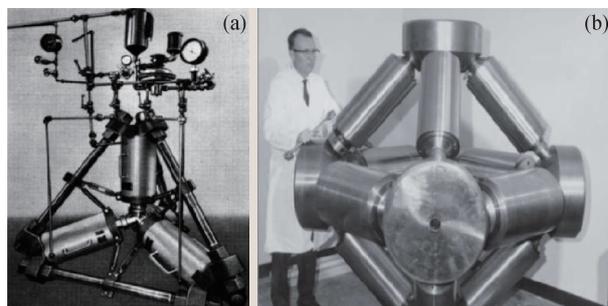


图1 (a) Hall型四面顶压机；(b)后续改进的拉杆式六面顶压机<sup>[20]</sup>

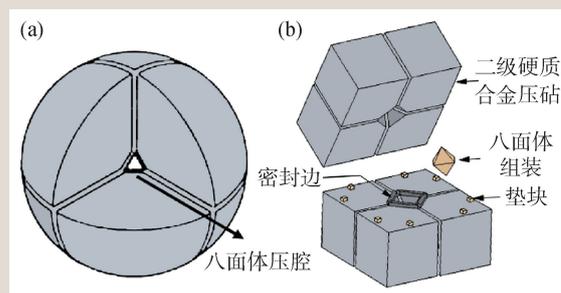


图2 (a) 球分割型；(b) 立方型八面体压腔示意图<sup>[21]</sup>

压砧采用了如图2(b)所示的立方体构型，结合正六面体高压腔装置，巧妙地将压力传递分散为二级6-8型增压结构。

### 2.2.2 二级多压砧装置

一级大腔体装置能产生的最高压力一般低于12 GPa，如果将立方体构型的正八面体压砧作为增压单元，以一级大腔体(如正六面体压腔)装置作为架构，所能产生的极限压力会大幅提升，因此也称二级多压砧装置。使用WC硬质合金作为末级压砧材料，可获得约25 GPa的最高压力，若末级压砧材料替换为多晶金刚石，则极限压力可提升到80 GPa以上，但其有效样品腔体积只有约1 mm<sup>3</sup>。

## 3 我国的大腔体静高压技术

在静高压技术方向，我国的起步时间较西方和日本等国家晚。早在2004年，日本爱媛大学就利用基于6000 T两面顶压机的多级增压装置成功合成出尺寸达10 mm、且性能优异的纳米聚晶金刚石块材(图3)<sup>[20, 22, 23]</sup>。2010年，Kunimoto等利用合成的纳米聚晶金刚石作为末级压砧材料，在多



图3 日本爱媛大学基于3000 T级(UHP-3000, (b))、6000 T级(UHP-6000, (a))两面顶压机构架的多级加压装置及合成的纳米聚晶金刚石样品(c)<sup>[20]</sup>

级增压装置上原位标定出高达 125 GPa 的压力<sup>[24]</sup>。但在 2007 年之前，我国科研院所使用的大腔体静高压装置基本是 20 世纪 60 年代研发的国产铰链式六面顶装置，最高压力和温度都较低。使用 WC-Co 硬质合金顶锤(压砧)所能达到的极限压力普遍在 5.5 GPa 左右，压腔最高温度也不超过 1500 °C，与国内工业生产使用的六面顶装置处于同一技术水平和性能，和当时的世界先进水平存在明显的差距<sup>[25]</sup>。在二级大腔体静高压装置方面，国内技术储备薄弱，从事高压研究的实验室所使用的二级大腔体静高压装置均为国外进口设备，不仅设备本身及配套器件昂贵，而且运行维护成本高，核心技术缺乏更使得我国大腔体静高压技术的发展受制于人。

在此背景下，四川大学原子与分子物理研究所高压科学与技术实验室科研团队，自 20 世纪 80 年代以来，积极投身到以国产铰链式六面体压腔装置为基础的技术研发和设备改进中，取得了丰硕的科研成果，目前已形成了较为成熟的国产二级大腔体静高压装置的技术体系。

### 3.1 从无到有的突破

我国的大腔体静高压技术与设备的初步摸索始于 20 世纪 50 年代。1958 年，由中国科学院物理研究所设计的活塞—圆筒高压装置压力达到了

4 GPa。而后 60 年代正值我国工业体系形成初期，工业生产、地质勘探、机械制造等行业对金刚石的需求与日俱增。但国内所探明的天然金刚石储量很低，且开采难度大，在难以满足实际需求的情况下只能依靠进口，消耗了大量宝贵的外汇，而且还受制于当时的国际政治环境。虽然世界首颗人造金刚石已于 20 世纪 50 年代被成功合成，但由于超硬材料的特殊地位，西方国家对人造金刚石的合成技术严加封锁，我国只能自行发展相关技术。

鉴于此，1960 年 10 月，我国设立了代号为“121”的人造金刚石攻关课题组，也就是后来的“人造金刚石研制项目”。1963 年，我国六面大腔体压机的开山之作——1000 T 级紧装式六面大腔体压机在中国科学院地质研究所完成设计，并在上海制造出三台。同年，在郑州磨料磨具磨削研究所、北京通用机械研究所、地质科学研究所等单位的联合攻关下，中国第一颗人造金刚石于 1963 年 12 月在北京通用机械研究所的高压实验室中诞生，所用设备为“61”型两面顶大腔体静高压装置。为了实现人造金刚石的规模化工业生产，当时的第一机械工业部实施了“六面加压用液压机实验机研制”计划，开启了国产铰链式六面顶大腔体静高压技术的发展史。郑州磨料磨具磨削研究所、济南铸造锻压机械研究所、上海材料研究所等单位也于 1963 年自主设计了 6×300 T 和 6×600 T 两套六面顶高压装置图纸，并在 1965 年成功试制了我国首台 6×6 MN DS023 型铰链式六面顶高压装置。随后一年时间中，国产人造金刚石的合成工艺趋于稳定，初步形成了包括基础器件、技术资料、人员培训及自主工艺设计的技术与生产体系。之后在 1973 年，原第一机械工业部第六砂轮厂和中国科学院地球化学研究所完成了 3000 T 紧压式六面顶装置的设计和制造工作。YJ-3000 T 高压设备采用导向槽同步装置，最高压力约 6.5 GPa，但这种单轴外力借助导向块传递加载力的方式，存在导向块和压砧之间摩擦过大的问题。同时该装置即使加装二级增压模块，所能达到的极限压力也只有 10 GPa 左右，与国外同类型装置有着不小的差距。

### 3.2 从有到强的发展

我国大腔体静高压技术的发展，尤其是最近二十年的研发与生产实践表明，相比于国外的各种大腔体静高压装置，国产铰链式六面顶压机具有明显的技术优势，直接促成了我国目前在大腔体静高压技术及超硬材料高压制备产业所具有的国际领先地位。但在20世纪70年代至90年代，我国的大腔体静高压技术没有显著进步，与国外差距增大，以至于出现“迷信”国外技术的现象，高价进口了多台国外大腔体静高压设备，却最终没有在国内有效运行。进入21世纪，才逐步在技术上从“迷信”走向“自信”：2020年，我国人造金刚石产量已占全球总产量的90%以上；国产铰链式六面顶压机的运行台数逾万，亦占全球大腔体静高压装置运行台数的90%以上。

四川大学高压科学与技术实验室于20世纪80年代安装了两台代表国内主流技术水平的六面顶高压装置，分别是采用往复式增压器的6×6 MN六面顶高压装置和采用单行程增压器的6×8 MN六面顶高压装置。受到控制水平的限制，这两台六面顶装置存在一些问题：温度和压力稳定性差、控制精度低、压力产生效率和压力温度极限低，难以胜任高温高压下的实验研究。实际上这些问题是当时我国大腔体静高压装置的通病：自动化程度低，高压腔温度控制采用手动的方式进行；液压系统，尤其是增压系统落后，单行程增压器由于超程限制无法维持长时间的压力，往复式增压器由于活塞需要频繁换向不能保持稳定的压力状态；装置能提供的极限压力、温度和有效合成腔体较小，液压系统提供的加载力一般不超过10 MN。为了解决这些问题，实验室针对控制系统和液压系统做了大幅度的改进。首先于90年代引进了日本的液压技术，采用小容量超高压油泵及其自动控制系统，替代原有的国产指针接触式压力补偿系统，解决了国产六面顶装置压力控制精度差、稳定性不佳的问题。

在借鉴引进技术、积累改造经验的基础上，我们进一步解决控制技术国产化的问题，探索

发展具有自主知识产权的大腔体静高压技术道路<sup>[26-28]</sup>，图4展示了四川大学高压科学与技术实验室现役的6×1400 T六面顶压机及其基本构架。在2000年左右，我们和郑州磨料磨具磨削研究所合作，采用超高压泵、可控硅结合计算机程控的方式，在国内率先开发了与国产铰链式六面顶压机配套的压力—温度自动控制技术，开展了“静高压体系压力温度参数测量及稳定技术研究”的课题。在随后的近三年时间内，利用国产高压泵、精密液压传感器、高精度位移传感器、计算机程控等技术的结合，实现了压力(升压、保压、卸压)的自动化控制，压力的稳定性得到了验证(24小时以上保压)。新的精密控制系统具有优于日本同类型系统的性能：液压系统的油压控制精度达到±0.1 MPa；高压腔温度控制精度达到±1℃，并且可提供加热功率自动控制和高压腔热电偶原位测温自动控制的两种样品加热温度控制方式。2002年，我们从6×8 MN六面顶压机高压装置上拆除了与日本合作安装的控制系統，替换为自主研发的新型高精度自动控制系统。此外，升压、卸压过程中还实现了“动态无级变速”和“静态保压”控制模式的相互转换，以及温度、压力的可视化调节和定量控制。这些技术均已推广应用到了国内超硬材料生产行业 and 后继的国产铰链式六面顶压机设计制造中。

在实现精确控制后，如何提高国产六面顶装置的极限压力成为了重要问题。实验室在这一问题上采取了两条技术路径：(1)通过改造一级高压装置提高压力发生效率和压力极限，同时优化高压组装，扩大样品尺寸和提高腔体极限温度；

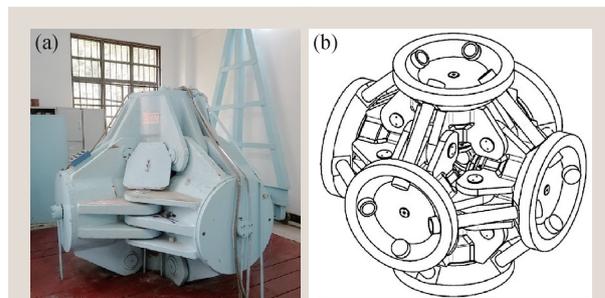


图4 四川大学高压科学与技术实验室的6×1400 T六面顶压机(a)及其基本构架(b)<sup>[26]</sup>

(2)通过发展二级增压技术,适当减小样品尺寸,大幅度提高极限压力。

针对第一条路径,我们进行了一系列的新型组装设计工作,最终在基本不减小样品腔体积的前提下,将一级装置的压力上限由约5.5 GPa提升到了约10 GPa<sup>[29]</sup>,高压腔极限温度也由原来的约1500 °C提升到了2700 °C以上。例如,研发设计的顶锤—预密封边一级压腔系统组装,相较于常规的正六面体叶腊石传压介质设计,新组装备有6个与六面顶装置顶锤尺寸相匹配的正四棱台形WC硬质合金块,带12条预制叶腊石密封边的传压介质。使用相变定点标定法测量组装的压力产生性能,发现顶锤—预密封边一级压腔系统达到相同腔体压力时,比常规压腔系统少消耗30%的外部加载力。同时它能产生的极限压力大

幅提高,顶锤—预密封边一级压腔系统能够观测到常规压腔系统中不能产生的Bi(III)相变点(7.7 GPa)。在设计与之匹配的加热组装后,8 mm的样品腔体积可以在高于8 GPa压力、1700 °C的温度下稳定运行。另一种采用叶腊石和MgO混合装配的组装也有和顶锤—预密封边一级压腔系统相似的性能,同样可以在合成大块体样品的前提下,获得极限压力近10 GPa的稳定运行条件。

第二条技术路径对我国二级增压装置的发展意义尤为重大。国外广泛使用的二级大腔体静高压装置基本上基于两面顶压机结构,即采用单轴加载压力源,一级压力源通过压机的滑块组件被分散到六面顶腔体,腔体内置的二级增压装置由8个截角硬质合金立方块构成,最终的截角体刚好能形成八面体压力腔,其转换过程如图5(a)所示。根据加载力的传递方式,这种装置又称为2-6-8型大腔体静高压装置。2007年,我们提出了基于国产铰链式六面顶压腔的二级6-8型大腔体静高压装置技术方案,采用三轴加载压力源,直接在六面顶压腔内植入二级增压装置,去除了加载力从两面顶向六面顶转化的过程,由此从原理上减少了转化过程中的压力传递损失。图5(b)为二级6-8型大腔体静高压装置示意图<sup>[30, 31]</sup>,它具有比国外2-6-8型装置更高的压力发生传递效率,

整个系统的力学结构更为合理高效,运行成本低,发展空间大,改变了我国大腔体静高压技术落后于国外的局面。

图6(a), (b)分别为国外2-6-8型静高压装置和四川大学研制的6-8型静高压装置的压力标定曲线<sup>[32, 33]</sup>。从图中可以发现,相同组装达到相同腔体压力所需要的加载力是不一样的,基于两面顶架构(单轴加载)的2-6-8型装置需要2.5倍于三轴压力源6-8型装置的加载吨位。这表明基于国产设备6-8型装置的压力发生效

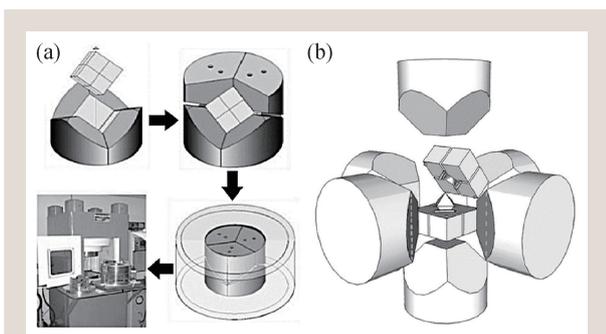


图5 (a)国外基于两面顶压机的多级增压2-6-8装置示意图<sup>[30, 31]</sup>; (b)我国自主研发的二级增压6-8装置示意图

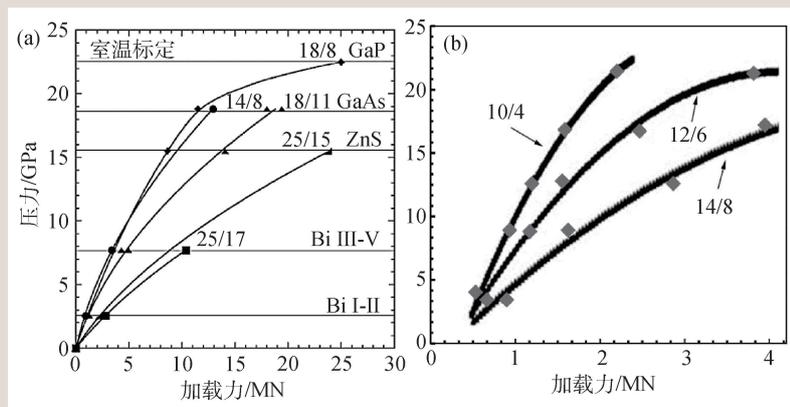


图6 (a)德国拜罗伊特地质研究所采用的基于两面顶压机的2-6-8型增压装置对18/8<sup>1)</sup>、14/8、18/11、25/15和25/17五种组装进行压力标定的曲线<sup>[32]</sup>; (b)四川大学高压科学与技术实验室研发的二级6-8型增压装置中14/8、12/6和10/4三种组装的压力标定曲线<sup>[33]</sup>

1) x/y中的x表示二级增压装置中正八面体传压介质的边长, y表示截角硬质合金立方体的截角长。

率约为2-6-8型装置的2.5倍。国产铰链式6-8型装置若使用WC硬质合金作为二级增压单元，能够稳定达到约16 GPa (14/8 组装)和22 GPa (10/4 组装)的最高压力。

为了进一步提高二级组装的稳定性、极限压力和二级锤寿命，我们对6-8型大腔体装置的高压发生效率和压砧制备做了系统的实验研究<sup>[34]</sup>。通过探究密封边尺寸及材料、八面体传压介质和末级压砧材料的强度及形变等多个因素对高压发生效率的影响，得出了几点规律性认识：(1) 密封边材料应具有足够的剪切强度，但又不能过大以影响密封边的高压流动性，密封边形成的面积应小于二级立方块单个表面积的三分之二；(2) 腔体压力在15 GPa以上时，二级增压模块本身的强度以及密封边尺寸是影响压力产生效率的主要因素；(3) 压力在12 GPa左右时，八面体传压介质密度与压力发生效率呈正相关。

此外，通过研制大尺寸聚晶金刚石—硬质合金复合末级压砧(图7)，我们在5.5/1.5组装下将二级6-8型装置的极限压力从20 GPa左右提高至35 GPa以上，大大拓展了二级大腔体静高压装置的压力产生和应用范围<sup>[35]</sup>。新型的聚晶金刚石—硬质合金复合末级压砧具有优异的性能和拓展性：(1)聚晶金刚石层通过高温高压烧结到硬质合金基底上，因此大尺寸末级压砧的制备在技术上可行；(2)虽然借助金刚石压砧可以获得超过80 GPa的压力，但聚晶金刚石—硬质合金复合末级压砧的使用成本要低很多，更适合实际应用；(3)聚晶金刚石—硬质合金复合末级压砧的加工难度远低于无基底聚晶金刚石块体。

### 3.3 技术与工艺特点

经过逾十年的持续努力，四川大学高压科学与技术实验室研发的基于国产六面顶压机的二级6-8型大腔体静高压装置，具有完全自主知识产权，压力产生效率和稳定性领先国际，能在厘米级腔体中实现15万大气压、2000 °C以上静高压高温条件，目前正在进行15万大气压、厘米级腔体的新一代二级6-8型大腔体静高压装置的研制。

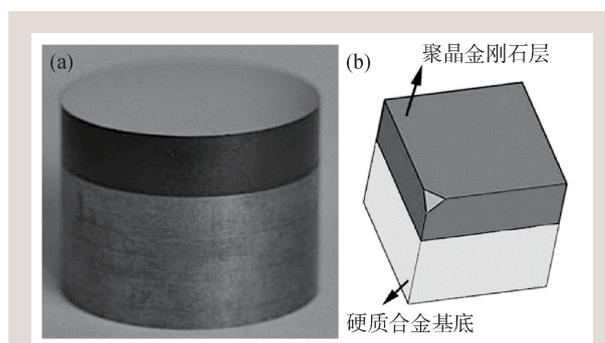


图7 采用聚晶金刚石—硬质合金复合工艺的实物照片(a)和二级顶锤示意图(b)<sup>[35]</sup>

它还具有如下优点：(1)制造、使用和维护成本低，采购成本仅为同类国外进口产品的三分之一，且组件均为国产，后期维护费用低、供应周期快；(2)综合性能优异，创新性地采用二级6-8型压力传递途径，压力传递效率、装置运行效率、实用化程度都得到大幅的提高，同时可以产生20 GPa以上的高压和2000 °C以上的高温，且运行状态稳定；(3)控制精度与自动化程度高，专门设计的压力和温度控制系统，大大提高了运行稳定性和控制精度。

总体上说，国外的一级大腔体静高压装置分为两类：(1)基于单轴加载的两面顶压机，包括凹曲面压砧装置、活塞—圆筒装置和年轮模具装置；(2)基于三轴加载的六面顶压机，包括拉杆式六面顶压机和十字交叉圈梁式六面顶压机。凹曲面压砧装置存在高压腔轴向厚度小、加载过程中样品变形大的缺点。活塞—圆筒装置和年轮模具装置在产生高压过程中，径向拉应力容易导致高压部件失效。比较而言，六面顶压机的压砧砧面主要承受压应力，由于给定材料的压缩强度远大于对应的拉伸强度，因此，六面顶压机对压砧材料力学性能的要求相对较低。我国自主研发的一级大腔体静高压装置为三轴加载的铰链式六面顶压机，结构紧凑，其铰链式链接具有自对中性、易于加工装配的特点，性价比高，运行维护简便。正因如此，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，相对于国外的基于单轴力源的2-6-8型装置，具有明显的优势和更大的发展空间。

## 4 大腔体静高压技术的应用

现代静高压技术自诞生以来,已有逾百年的发展历程。如今静高压技术已成为工业生产和科学研究中的常用手段,基于这些技术,发展起来诸多工业门类和研究方向。大腔体静高压技术在科学探索中常用于合成新型结构与功能材料,研究物质的高温高压性质,探索地球科学问题等。下面对几个典型的大腔体静高压技术应用例子进行介绍。

### 4.1 超硬材料合成

超硬材料通常是指维氏硬度大于 40 GPa 的材料。由于其优异的硬度和耐磨性能,超硬材料已广泛应用在装备制造、石油、勘探等领域,并凭借其高硬度,可对各种材料进行削、切、磨等加工。超硬材料的合成一般需要高温高压的极端环境,这就需要借助各类型的大腔体静高压设备完成。

典型的第一代超硬材料是人造金刚石和具有相同晶体结构的立方氮化硼(cBN)。虽然低压法(如气相沉积)也可用来合成金刚石,但高温高压法由于工艺简单、生长速度快,仍是工业合

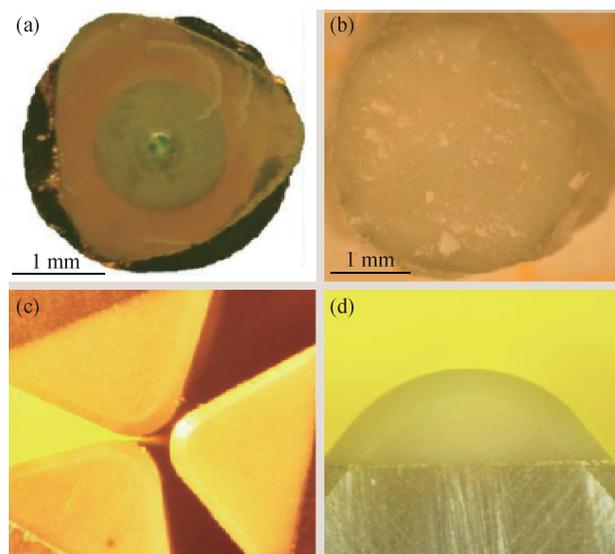


图8 (a), (b)在 20 GPa/2200 °C 合成的金刚石-cBN 合金样品光学照片; (c), (d)金刚石-cBN 超硬合金刀具前刀面实物图<sup>[37]</sup>

成的常规途径,占合成量的 90%以上。若采用合适的触媒,由石墨合成金刚石需要约 5.2 GPa、1300 °C 的温度压力条件;若不采用触媒,直接由非金刚石碳源合成金刚石,则需要 10 GPa 以上的高压。近年来,一些新型的超硬材料相继出现,如纳米聚晶金刚石、纳米聚晶立方氮化硼、金刚石-cBN 超硬合金等,这些新型超硬材料的出现进一步扩大了传统超硬材料的应用范围。日本爱媛大学在 2003 年采用石墨作为前驱体,在 15 GPa、2300 °C 的条件下合成了直径约 1 mm 的透明纳米聚晶金刚石,努普硬度达到 120—140 GPa,甚至超过了天然单晶金刚石<sup>[36]</sup>。

2015 年,四川大学报道了利用亚微米级的金刚石和立方氮化硼作为初始材料,在 20 GPa、2200 °C 的条件下获得了直径 3 mm 的聚晶金刚石-立方氮化硼合金(图 8)<sup>[37]</sup>;随后,四川大学于 2018 年提出了高压加工硬化工艺,并成功制备出超强微晶金刚石复合材料,并可推广至其他脆性材料<sup>[38]</sup>;2020 年又合成了新型无催化多晶金刚石材料(CFPDC),其达 1200 °C 的热稳定性、极高的硬度和耐磨性受到业界瞩目<sup>[39]</sup>。

截止 2020 年,全球采用大腔体静高压技术合成的金刚石产量已达 700 万克拉,其中我国产量占比 56%以上。预计 2025 年金刚石及相关衍生品的产量更是高达 2780 万克拉,届时产值将达到 215 亿元以上。目前,英寸级高纯度金刚石的合成与加工是产业上重点关注的问题,掺杂工艺的探索及其功能器件化亦是学界和产业界的重点开发方向。随着人们对更优异性能的新型超硬材料合成的进一步探索,对大腔体静高压技术在温度-压力上限、腔体扩容、控制精度、合成工艺等方面都会有更新的要求<sup>[40]</sup>。

### 4.2 压致相变研究

相变是一种在生活中处处可见的现象,水结冰、钨丝灯变黑、天然气液化等等都是相变的表现形式。而物质的压致相变是指:物质在高压作用下,因内部原子状态、晶体结构、有序程度等发生改变,结构处于不稳定状态,从而转变为新

的平衡状态的过程。此种相变的驱动力是压力，又称为高压相变。高压相变前后，物质的各种性质，包括力学及机械性能、磁学性能、电学性能等会发生改变，因此压致相变对研究、调控材料的高压性质变化，设计、合成新型结构与功能材料等具有重要意义。

借助高压相变，我们可合成、制备常压下无法获得的新结构材料，如研究人员们一直致力于获得的潜在超流体和室温超导体：金属氢。自1935年Wigner和Huntington从理论上证明金属氢的存在开始，理论预测得到的相变压力在实验的一次次证伪后不断提高，亦反向从一定程度上推进了超高压技术的发展。目前，已明确氢在400 GPa下存在至少5个物相。毛河光等人采用金刚石压砧(图9)能达到的压力已有254 GPa，并成功在此压力下获得了氢的同步辐射X射线衍射数据<sup>[41]</sup>，发现了氢的等结构拓扑电子相变。虽然面临着超高压环境下难以完成优质X射线衍射数据采集、难以制备超高压下氢样品的现实困难，研究者们也在发展众多关键性技术探索，如复合封垫、纳米聚焦光束X射线衍射、多通道准直等<sup>[41]</sup>，进一步推动超高压相变研究的前沿进步。

在实际应用中，压致相变获得了大量的应用。Kurakevych等在14 GPa、637 °C的条件下获得了硅的同素异形体纯相BC8-Si块体<sup>[42]</sup>，可作为新型半导体的备选材料。前文中所提到的超硬材料制备在基本原理上也属于压制相变，最常用的前驱体如石墨、各晶系氮化硼等，在高温高压下发生相变并烧结为超硬材料。事实上在大腔体静高压装置中，对实际腔体压力的标定就是借助物质的高压相变完成的。常用的压力标定物有Bi(I-II, 2.55 GPa; II-III, 2.69 GPa; III-V, 7.70 GPa), ZnTe(I-II, 5 GPa; II-III, 8.9—9.5 GPa; 金属化相变, 11.5—13.0 GPa)和ZnS(金属化相变, 15.6 GPa)等。

### 4.3 透明陶瓷的高压制备

透明陶瓷是指具有透光性的无机非金属材料，典型的有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{c-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$

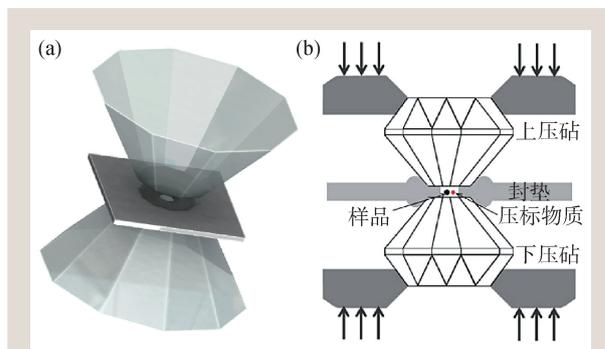


图9 金刚石压砧的三维视图(a)及其高压产生原理(b)

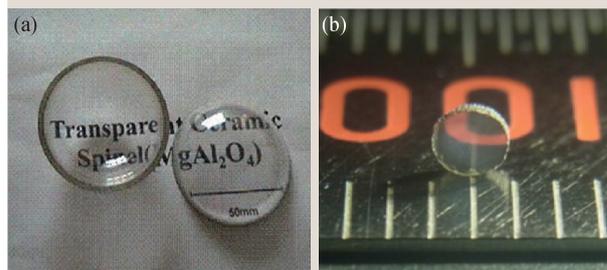


图10 (a)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 透明样品；(b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 透明样品

等，图10为两种透明陶瓷 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的光学照片。与一般的多晶陶瓷材料不同，透明陶瓷具有高对称晶体结构，晶粒之间消光因素少，内部杂质、气孔等影响透光性的缺陷也更少。因其温度稳定性高、耐腐蚀、机械性能优异等特点，结合其独特的透光性，可广泛应用于科学研究、医疗、军事等领域。

透明陶瓷的合成方法有常压烧结、热压烧结、热等静压等。常压烧结虽最早应用，但需求的合成温度高，带来了工艺困难、晶粒易生长等问题。而超高压(高于1 GPa)烧结能够在较低温度(与传统烧结所需大于1600 °C温度相比)下实现优异的致密度，得到具有纳米结构的透明陶瓷，是制备新型透明陶瓷的重要技术。2006年，四川大学在2—5 GPa和500—700 °C的条件下合成了透明 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 陶瓷<sup>[43]</sup>。2007年，Hreniak等在8 GPa和450 °C的温压条件下得到了YAG陶瓷<sup>[44]</sup>。最近，我们采用微米级立方氮化硼粉末作为初始样品，在14 GPa，1700—1800 °C的条件下成功烧结获得了透明聚晶立方氮化硼块体，其在可见光波段的最高透过率达到71%，且具有高达69 GPa的维氏硬度<sup>[45]</sup>。

## 5 展望

大腔体静高压技术经过一百多年的发展,在高压装置和制造技术上产生了数次变革和创新,所能达到的极限压力、高压腔体积也在不断提高。目前,我国以铰链式六面顶压机为代表的大腔体静高压装置在国际上占据了重要的地位,技术风格独树一帜,形成了具有自主知识产权的产业链。但发展的需求是不断增加的,高压技术领

域需要更大的压力温度范围、更高精度的温压控制技术、更大的合成腔体。下一步的技术研发中,在超过 10 GPa 的超高压下获得厘米级的样品,以及研发能稳定达 30 GPa 的超高压实用化增压装置,将是未来几年努力的方向和技术思路。凭借国内相关行业专家和科研工作者在大腔体静高压装置上多年的技术积累和经验,国产高压装置将会获得进一步的创新和改进,继续站在高压科学与技术领域的世界第一梯队。

## 参考文献

- [1] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S *et al.* Nature, 2003, 42, 599
- [2] Qin J, He D W, Wang J H *et al.* Adv. Mater., 2008, 20(24): 4780
- [3] Tian Y J, Xu B, Yu D L *et al.* Nature, 2013, 493(7432): 385
- [4] Xu C, He D W, Wang H K *et al.* Int. J. Refract. Metals and Hardness Mater., 2013, 36: 232
- [5] Oganov A R, Ono S. Nature, 2004, 430(6998): 445
- [6] Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V B *et al.* Nat. Commun., 2012, 3: 1163
- [7] Li Z C, Jia X P, Huang G F *et al.* Chin. Phys. B, 2013, 22 (1): 363
- [8] Liebermann R C, Wang Y. High Pre. Res. App. Earth Planet. Sci., 2013, 67: 19
- [9] Tange Y, Irifune T, Funakoshi K I. High Press. Res., 2008, 28 (3): 245
- [10] Kunimoto T, Irifune T. J. Phys. Conf. Ser., 2010, 215(1): 012190
- [11] Sung C M. High Temp. High Pressures, 1997, 29 (3): 253
- [12] 贺端威, 王海阔, 谭宁等. 2007, 中国专利, 专利号: ZL 201010142804.7
- [13] 王海阔, 贺端威. 2011, 中国专利, 专利号: ZL201110091480.3
- [14] Eremets M I. High Pressure Experimental Methods. New York: Oxford University Press, 1996
- [15] 刘志国. 高压技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2012
- [16] Ito E. Theory and Practice: Multianvil Cells and High-pressure Experimental Methods. Amsterdam: Elsevier, 2007
- [17] Bundy F P. Phys. Rep., 1998, 167: 133
- [18] 吉林大学固体物理教研室高压合成组. 人造金刚石. 北京: 科学出版社, 1975
- [19] 伊恩·斯佩恩. 高压技术(第一卷): 设备设计、材料及其特性. 北京: 化学工业出版社, 1987
- [20] Wang H K, He D W. Int. J. High Press. Res., 2012, 32: 186
- [21] Lv S J, Hong S M, Yuan C S. Appl. Phys. Lett., 2009, 95(24): 242105
- [22] Sumiya H, Irifune T. Dia. Relat. Mater., 2004, 13(10): 1771
- [23] Sumiya H, Harano K, Irifune T. Rev. Sci. Instrum., 2008, 79(5): 026112
- [24] Guillou C L, Brunet F, Irifune T *et al.* Carbon, 2007, 45(3): 636
- [25] Liebermann R C. High Press. Res., 2011, 31(4): 493
- [26] 耿茂洋, 王海阔, 陈文浩. 2016, 中国专利, 专利号: ZL 201620473679.0
- [27] 陈晓芳, 贺端威, 王福龙等. 高压物理学报, 2009, 23(2): 98
- [28] 王福龙, 贺端威, 房雷鸣等. 物理学报, 2008, 57(9): 5429
- [29] 彭放, 贺端威. 高压物理学报, 2018, 32(1): 48
- [30] 王海阔, 贺端威, 许超等. 高压物理学报, 2013, 27(5): 633
- [31] Abbaschian R, Zhu H, Clarke C. Dia. Relat. Mater., 2005, 14 (11): 1916
- [32] Frost D J, Poe B T, TrNnes R G. Phys. Earth Planet In., 2004, 143: 507
- [33] Chantikul P, Anstis G R, Lawn B R *et al.* J. Am. Ceram. Soc., 1981, 64(9): 539
- [34] 王文丹, 贺端威, 王海阔等. 物理学报, 2010, 59(5): 3107
- [35] 王海阔, 贺端威, 许超等. 物理学报, 2013, 62(18): 180703
- [36] Sumiya H, Irifune T. J. Mater. Res., 2007, 22(8): 2345
- [37] Wang P, He D W, Wang L P *et al.* Appl. Phys. Lett., 2015, 124 (10): 274
- [38] Li Q, Zhan G D, Li D *et al.* Sci. Rep., 2020, 10: 22020
- [39] Liu J, Zhan G D, Wang Q *et al.* Appl. Phys. Lett., 2018, 112(6): 061901
- [40] 何飞, 贺端威, 马迎功等. 高压物理学报, 2015, 29(3): 161
- [41] Ji C, Li B, Liu W J. Nature, 2019, 573(7775): 558
- [42] Kurakevych O O, Godec Y L, Crichton W A *et al.* Inorg. Chem., 2016, 55(17): 8943
- [43] Lu T C, Chang X H, Qi J Q *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88 (21): 141
- [44] Hreniak D, Fedyk R, Bednarkiewicz A *et al.* Opt. Mater., 2007, 29(10): 1244
- [45] Zhao M X, Kou Z L, Zhang Y J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2021, 118 (15): 151901