

文章编号: 1000-5773(2001)04-0291-06

白云石内衬材料在合成金刚石 传压密封介质中的作用

陈天虎¹, 王道轩¹, 方啸虎², 唐述培¹

(1. 合肥工业大学资源与环境科学系, 安徽合肥 230009;

2. 宏晶新材料有限公司, 安徽和县 238200)

摘要: 通过合成金刚石实验以及对经历高温高压作用前后传压密封材料中白云石内衬的薄片显微镜观测、X 射线粉末衍射和化学分析等研究, 发现白云石在合成金刚石的高温高压下基本稳定, 但透入性劈理发育。说明高温高压下白云石易发生破碎而变形, 其等静压流变特性是以透入性劈理形式表现出来的。其中的杂质 SiO_2 等形成斜石英、普通辉石, 有无定形碳质产生, 没有游离 CaO 、 MgO 物相形成。依据研究结果提出白云石内衬材料在金刚石合成中起多种作用, 能够提高传压密封介质材料的综合性能。

关键词: 传压密封材料; 合成金刚石; 白云石

中图分类号: O52 **文献标识码:** A

1 引 言

高温高压合成金刚石是目前金刚石合成的主要工艺方法, 在高温高压合成金刚石工艺中传压密封介质材料是关键辅助材料。传压密封介质材料在原料选择和加工工艺上也经历了一个快速发展的过程, 由最初的优质叶蜡石块体加工传压介质发展到粉压块, 再到内衬各种材料的传压密封介质。其中以白云石为主体材料用于叶蜡石粉压块的内衬是最近新发展起来的一种新型传压密封材料, 在工业生产过程中已经得到了较为广泛地应用。但是白云石内衬材料在高温高压合成金刚石工艺中到底起什么作用尚没有进行过探讨和研究。本研究就这一问题进行了初步的探讨, 希望对传压密封介质新材料的开发有所启迪。

2 白云石内衬材料的组成

(1) 白云岩, 所占比例约 70% ~ 75%, 镜下可见石英, X 射线粉末衍射分析显示有少量的方解石, 但石英和方解石含量小于 2%, 基本为纯白云岩。岩石破碎成粒径小于 1mm 的颗粒。

(2) 叶蜡石, 由叶蜡石矿石破碎成粒径小于 0.5mm 的颗粒, 配比约占 20%。

(3) 铁质化合物材料, 所占比例约 5%, 破碎粒径小于 0.1mm。

上述三种材料混合均匀, 加入水玻璃作粉结剂, 在制造传压密封材料时制成 3mm 厚圆柱形衬管。白云石内衬材料化学成分为 SiO_2 : 16.44%, Al_2O_3 : 4.99%, TiO_2 : 0.159%, CaO : 26.98%,

收稿日期: 2001-04-16; 修回日期: 2001-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(40072017)

作者简介: 陈天虎(1962—), 男, 硕士, 副教授。

MgO:14.47%, Na₂O:2.88%, K₂O:0.72%, Fe₂O₃:2.21%, 烧失量为 34.62% (安徽地质测试实验研究所 X 射线荧光光谱分析)。用于合成金刚石传压密封介质材料结构见示意图 1。

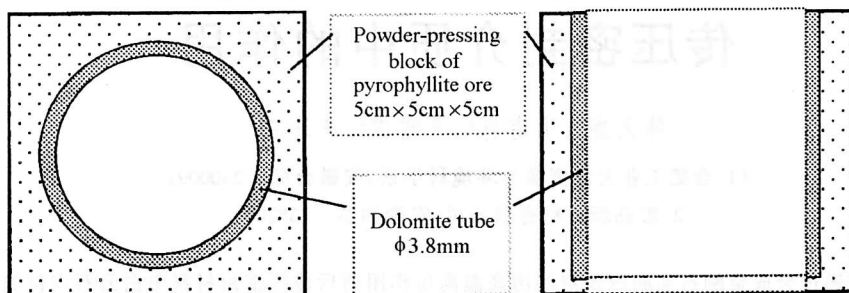


图 1 合成金刚石传压密封介质材料结构示意图

Fig.1 Sketch of the structure of the container for synthetic diamond

3 白云石内衬材料变化

对合成金刚石后,经历高温高压(1350℃、4.7GPa)作用的白云石内衬材料进行了薄片显微镜观测和 X 射线粉末衍射分析。

3.1 颜色变化

白云石内衬材料在经历高温高压前为褐红色、砖红色,经历了高温高压后为灰黑色。一方面显示白云石内衬材料中的 Fe³⁺ 在高温高压下由于有触媒、石墨等还原介质的存在,还原为 Fe²⁺;另一方面显示有无定形碳质的存在,碳质是白云石内衬材料呈现灰黑色的主要原因。把白云石内衬材料研磨到 100 目以下用稀盐酸加热溶解,残渣仍然呈现黑色,1000℃灼烧,样品变为灰白色,说明是碳质染色,而 X 射线衍射没有发现石墨特征的衍射峰,说明碳质是无定形碳。

3.2 透入性劈理

白云石内衬材料在高温高压下受到三轴应力作用。在强大应力作用下,白云石内衬材料发生变形,使材料内部产生透入性劈理(见图 2)。透入性劈理在深部构造地质作用过程的产物中较为普遍,是固体材料高温高压脆韧变形的一种表现形式。这说明白云石内衬材料在高温高压下易发生破碎而变形,等静压流变特性是以透入性劈理形式表现出来,满足合成金刚石对传压和密封介质材料的要求。但是在常温下,白云石的分解温度为 730℃,熔点为 1400℃。在如此高的温度(接近白云石熔点)下发生透入性劈理在地质研究中尚未见报道。此现象的发现对超高压变质带碳酸盐岩及其它岩石变形构造研究有较大地质意义。

3.3 矿物相转变

X 射线衍射分析表明,白云石内衬材料在经历高温高压作用以后,白云石除了发生透入性劈理外基本保留原有物相(见图 3)。样品蒸煮 12h 后,水溶液 pH 值仍然为 7。说明没有游离 CaO、MgO 物相形成。

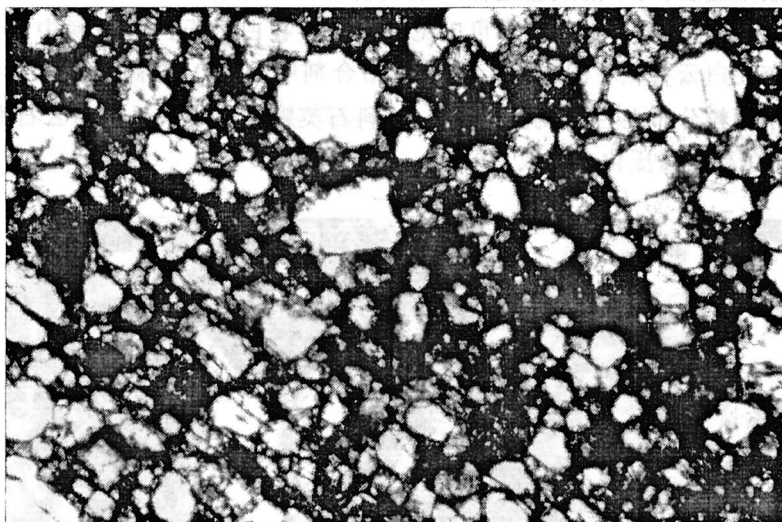


图 2 白云石内衬材料透入性劈理

Fig.2 Permeating cleavage of inner liner material made up of dolomite

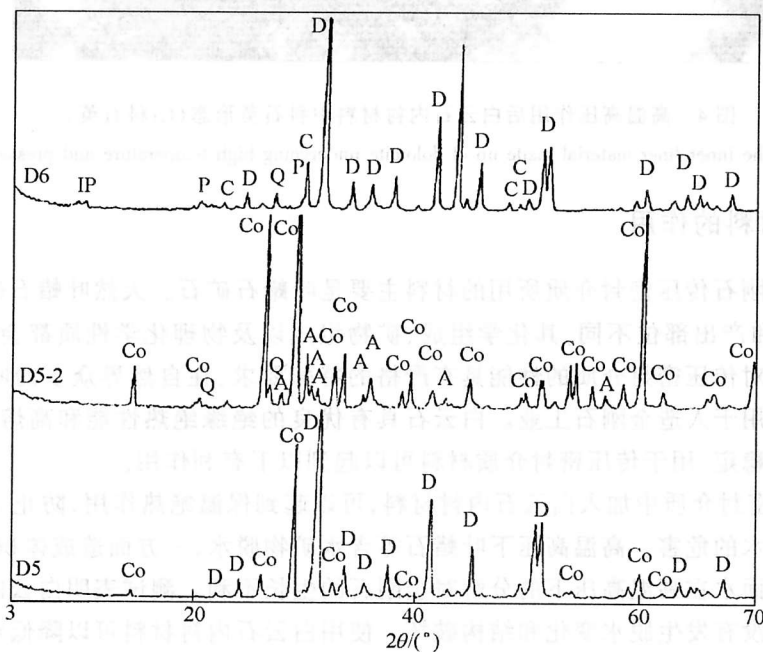


图 3 白云石内衬材料 X 射线粉末衍射图谱

(D6: 未经历高温高压; D5: 经历高温高压; D5-2: 样品 D5 经稀盐酸处理; Co: 科石英; A: 普通辉石; D: 白云石; Q: 石英; C: 方解石; I: 绢云母; P: 叶蜡石)

Fig.3 Diffractometer tracing for the inner liner material made up of dolomite

(D6: Not undergoing high temperature and pressure; D5: Undergoing high temperature and pressure; D5-2: Sample D5 treating with muriatic acid; Co: Coesite; A: Augite; D: Dolomite; Q: Quartz; C: Calcite; I: Sericite; P: Pyrophyllite)

样品用盐酸处理后,对不溶残渣进行 X 射线粉末衍射分析(见图 3),结果显示主物相为科石英,次要物相为普通辉石。显微镜下可以见到科石英在白云石内衬材料中以放射状集合体形式星散状分布在白云石颗粒间隙(图 4),系由粘合剂中的 SiO_2 在高温高压下相变形成。普通辉石也以细小颗粒分布在白云石颗粒边界上(比科石英颗粒更小),系由白云石颗粒、铁质化合物、胶结物 SiO_2 在高温高压化合形成。

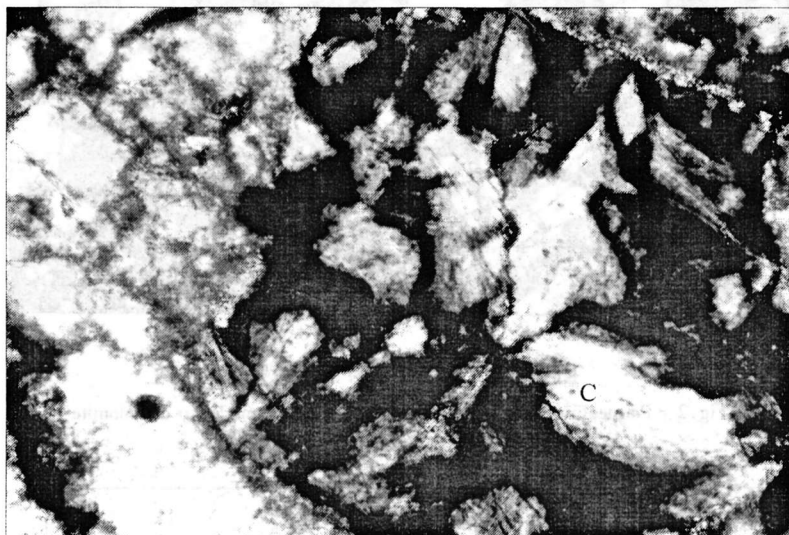


图 4 高温高压作用后白云石内衬材料中科石英形态(C:科石英)

Fig.4 Coesite in the inner liner material made up of dolomite undergoing high temperature and pressure(C: Coesite)

4 白云内衬材料的作用

目前合成金刚石传压密封介质所用的材料主要是叶蜡石矿石。天然叶蜡石矿石由于生成条件、地区分布和产出部位不同,其化学组成、矿物组成以及物理化学性质都会有很大差异。由于超高压技术对传压密封介质的性能具有严格的特殊要求,在自然界众多的叶蜡石矿床中仅有极少部分能用于人造金刚石工业。白云石具有优良的绝缘绝热性能和高熔点,在高温高压下白云石基本稳定,用于传压密封介质材料可以起到以下有利作用。

(1) 在传压密封介质中加入白云石内衬材料,可以起到保温绝热作用,防止了叶蜡石等粘土矿物的分解和水的危害。高温高压下叶蜡石等含水矿物脱水,一方面造成体积收缩,能量损失加大。另一方面水在高温高压下的分解对金刚石的生长不利。测试表明白云内衬外侧的叶蜡石粉压块完全没有发生脱水变化和结构破坏。使用白云石内衬材料可以降低对叶蜡石矿石质量的要求。更重要的是,由于白云石内衬材料可以阻止外层传压材料的脱水反应,或者把粘土矿物脱出的水隔绝在合成金刚石高压腔体之外,消除水对金刚石生长的危害,有可能使用不含叶蜡石的矿物原料制作新型传压密封材料的外层。如伊利石粘土、高岭石粘土以及混合粘土,因含结晶水和结构水较多,脱水造成较大的体积收缩以及水对金刚石生长的危害,过去认为不适合制造合成金刚石的传压密封材料。但是有了白云石内衬材料,这些粘土矿物制造合成金刚石的传压密封材料就变得可以实现(实验研究已经取得突破性进展,利用某地产出的混

合粘土用作传压密封材料的外层,内衬白云石材料,生产出高质量的金金刚石,对此问题另文阐述)。这样一来,大大扩大了传压密封材料选择的范围,可以彻底解决合成金刚石传压密封叶蜡石矿石的短缺,对金刚石行业的发展具有重大意义。

(2) 密封材料的可选择性增加了。过去在金刚石合成中制造传压和密封介质的材料是同一材料叶蜡石矿石。叶蜡石由于{001}解理发育,剪切强度较低,高压静力学流变特性优良,传压性能优良。但是因其内摩擦系数较低(叶蜡石为0.25)^[1],其密封性能较差。在传压密封材料制品中由于白云石及添加的铁质化合物具有较高的内摩擦系数(氧化铁为0.71)^[1,2],密封性能得到提高。复合材料的应用使合成金刚石传压密封材料(高压腔)的整体工艺性能得到提高(包括传压和密封性能)和优化,结果使金刚石合成生产过程变得稳定,更易于控制,减少了顶锤消耗,提高了生产效率。

(3) 白云石在合成中微量分解,对合成金刚石可能更为有利。前人对白云石及含白云石体系材料常压高温下白云石变化和材料性能变化的研究较多^[3,4]。而对白云石及含白云石体系材料高压高温下白云石行为和材料性能变化的研究尚未见详细报道。高温高压后白云石内衬材料显微镜观测和X射线粉末衍射分析均表明白云石在高温高压下仅有少量的分解。普通辉石新物相的出现,说明白云石颗粒与其间隙的杂质成分发生了部分化合反应,反应式可用下式表示



可以推测,由于反应是在高压下进行,释放的CO₂不能排出,反应不能进行完全,只有微量的白云石发生分解,形成很少量的普通辉石,从X射线粉末衍射分析结果可以说明这一点。尽管白云石的分解很少,但是,普通辉石的出现说明白云石的分解确实发生了。这样上述反应必定放出少量的CO₂。释放的CO₂封存在高压腔中,使高压腔充满CO₂气体。CO₂的存在一方面有可能使高压腔壁面受力均匀,避免剪切破坏——“放炮”现象的发生,可以降低顶锤损耗,有利于提高生产效率;另一方面,CO₂气体高温高压下可能具有较高的反应活性,有可能与触媒金属、石墨等发生作用,对合成过程的传质起一定的调控作用。CO₂在高温高压下必定参加合成金刚石体系碳质转化(实验已经初步证实有无定形碳存在,可能是CO₂气体高温高压下还原形成),对金刚石生长过程的传质可能产生有利的影响。但这仅仅是一种推测。白云石少量的分解在金刚石合成中对高压腔以及金刚石的生长到底起什么作用还有待进一步深入研究。

以上讨论表明白云石内衬材料在合成金刚石传压密封介质中的作用是多方面的,对合成金刚石优质、低耗、高产是非常有利的。带有白云石内衬的传压密封介质材料有可能成为今后这一领域发展的主导方向。

参考文献:

- [1] 方啸虎. 超硬材料科学与技术(上卷) [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1998.
- [2] 方啸虎. 合成金刚石的研究与应用 [M]. 北京: 地质出版社, 1996.
- [3] James P, Bennett. 添加不同鳞片石墨对白云石-碳耐火材料高温性能的影响 [J]. 王先田译. 国外非金属矿, 1988, (5): 36-42.
- [4] 江宏材. 白云石活性度的探讨 [J]. 非金属矿, 1989, 4: 4-5.

EFFECT OF INNER LINER MATERIAL (DOLOMITE) ON SYNTHETIC DIAMOND

CHEN Tian-hu¹, WANG Dao-xuan¹, FANG Xiao-hu², TANG Shu-pei¹

(1. *Department of Resources and Environment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;*
2. *Hongjing New Material Limited Company, Hexian 238200, China*)

Abstract: From the investigations on the inner liner material made up of mainly dolomite by slice, X-radial powder diffraction and chemical analysis before and after high temperature and pressure, it is found that dolomite is stable under the conditions of high temperature and pressure. However permeating cleavage texture were developed. Therefore dolomite under high temperature and pressure is deformed through cracking. Flow-transforming characteristics under static pressure are manifested with the permeating cleavage texture style. Impurities formed coesite and augite. Formless carbon appears, but there is no free CaO, MgO formed. According to the results it is suggested that dolomite inner liner takes much sort action and can improve the total performance of the material passing pressure and pressurizing on the process of synthesizing diamond. This result was important for the development of the material passing pressure and pressurizing for synthesizing diamond.

Key words: material passing pressure and pressurizing; synthetic diamond; dolomite

; 英文摘要