

水促进的叶蜡石在超高压高温下的相转变及其对技术应用的影响

李达明 刘光照 周军学

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

叶蜡石是一种在自然界形成的矿物。它在超高压高温技术中,用作高压腔的介质,较好地解决了压力传递、固体高压密封垫、试样支承块、隔热、电绝缘等问题。因而在超高压高温技术及合成中被广泛采用。因此,对叶蜡石在超高压高温下各种变化的研究颇为重要。

目前,超高压高温合成金刚石和立方氮化硼已经形成一个新兴的工业部门,它们均大量使用叶蜡石材料。实践表明,在合成金刚石的压力与温度条件下,在发热体的周围,叶蜡石发生了相转变,形成了一个“硬壳层”包围着中心部份的反应腔,在某种程度上破坏了上述叶蜡石原有的优越性能。如何避免这一相变,从而在实验过程中尽可能始终保持叶蜡石的有用特性,这个问题长期以来没有很好解决。本文将介绍,通过我们的实验研究,发现了在合成金刚石的压力和温度条件下,是水促进了叶蜡石向蓝晶石和柯石英的相转变。将叶蜡石完全脱水,可以避免这一相变的发生,并且还指出,只有将叶蜡石粉碎后再压制成型,这样的粉压试块才有可能采用完全脱水的方法。

一、叶蜡石的一般性质

叶蜡石在超高压下的优越性质是由它的化学组成通过其结晶构造而决定的。

叶蜡石是具有四面体 SiO_4 连续层状构造的含水铝硅酸盐,分子式为 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。我国主要产地的叶蜡石的化学成分列于表 1。不同产地或同一产地不同部位所产的叶蜡石的化学组成有较大的差别。

叶蜡石呈层状构造,目前对其构造的认识尚在深化之中。Gruner^[1] 首先用 X 射线粉末衍射方法定出它的单斜晶系单位晶胞;它含有两个构造层,可能的空间群为 $\text{C}2/c$ 。随后的工作肯定了这一构造。后来 Zvyagin 等人^[2] 除再次证实了上述构造外,还在合成叶蜡石中记录下一种单层三斜相。

Brindley 等^[3] 详细分析了来自二十个产地的叶蜡石的 X 射线粉末衍射图,表明叶蜡石中存在着单层三斜相和双层单斜相。后来将它们分别定名为“叶蜡石, 1TC”和“叶蜡石, 2M”^[4];而很多样品则是两相混合物。特别有意义的是,他们研究了高温脱水后叶蜡石的构造,发现它们仍分别保留原来的三斜相和单斜相构造,只是晶胞参数发生了变化,认为晶胞参数 b 有较大的伸长。而另一些作者(如 Heller)^[5] 则认为是 a 伸长,陶知耻等^[6] 对我国赵家台叶蜡石的测定,认为在 b, c 方向略有膨胀。

表1 我国主要产地的叶蜡石化学成分(%)

项 目	含 量	产 地	浙 江 省 青 田 县	北 京 阳 坡 元	北 京 赵 家 台
SiO ₂	67.46			46.50	47.89
Al ₂ O ₃	27.40			41.83	39.99
Fe ₂ O ₃	0.20			总 0.43	总 1.57
FeO	—				
Ti ₂ O ₃ + FeO				0.49	1.33
TiO ₂				1.07	2.16
CaO	0.03				
MgO	0.08				
K ₂ O	0.12				
Na ₂ O	—				
烧失量	5.03			7.84	7.29
合 计	100.32			98.16	100.23

根据我们对我国主要产地的叶蜡石多晶块脱水过程的线膨胀率的测定,这种宏观的伸长,不同产地的叶蜡石有明显的差别(图1)。

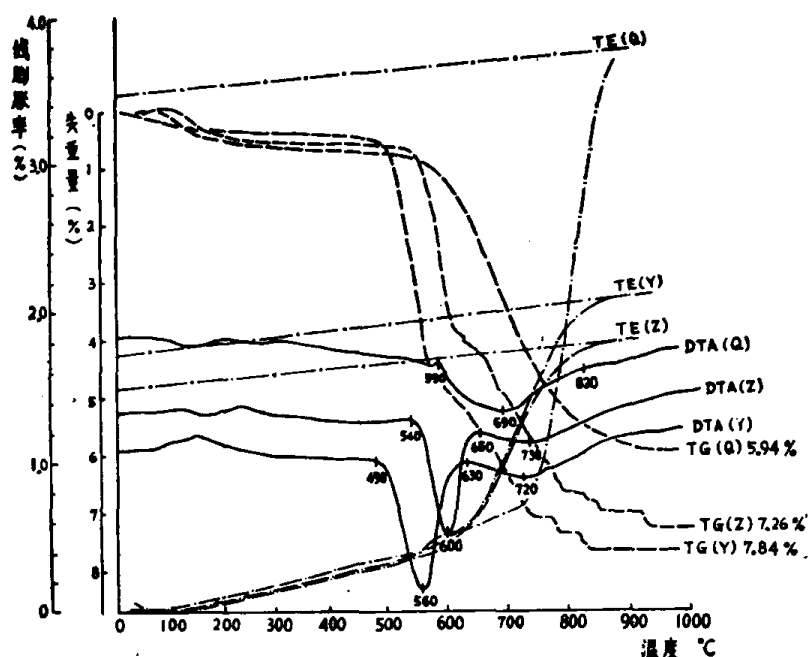


图1 叶蜡石的差热、失重和热膨胀曲线图

曲线符号	产地代号
DTA 差热	Q 浙江省青田县
TG 失重	Y 北京市门头沟阳坡元
TE 热膨胀	Z 北京市门头沟赵家台

水的存在形式,是与铝联结成“水铝氧”层—— $\text{Al}[\text{OH}]_3$,而分布于两硅氧四面体层之间,而层与层之间是一种很弱的范德华力结合,致使层间容易滑动。这是叶蜡石的硬度很低,以及极易裂成挠性薄片和具有滑腻感的内在原因。在超高压下它具有较小的内摩擦系数,有利于作为传压介质。显然,不同的脱水程度将在不同的程度上改变硅氧四面体层间的结合力,这就在宏观上改变叶蜡石的内摩擦系数。在技术上,经常采用不同的热处理温度控制所需的脱水量以调节叶蜡石的传压和密封性能。

应该指出,不同产地叶蜡石的脱水温度及脱水量是有明显差异的(图1)。这就说明不同产地叶蜡石的传压和密封性能不大相同的一个原因。图1的曲线表明,我们常用的叶蜡石大约在900—950℃才达到完全脱水。但从实践得知,用于超高压介质的叶蜡石热处理温度一般不宜超过750℃左右,因为温度太高,则试块过硬,不宜使用,故大多数情况采用400到550℃,所以利用天然叶蜡石块作为试块几乎都是在含水的状态下使用的。

何寿安等^[7]对我国同一矿区不同部位开采的叶蜡石进行高压下抗切强度的测定,也表明它们的抗切强度随压力而增大的速率是各不相同的。

陶知耻等^[6]对同一矿区不同类型叶蜡石的测试表明,在相同的压机负荷下,传压性能的变化可达10kb以上。

在高压技术中,叶蜡石多在超高压和高温下使用,Wentorf, Jr.^[8]发现在压力超过25kb及高温条件下,叶蜡石转变为蓝晶石 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ 和柯石英 SiO_2 ,该相引起体积收缩,造成高压腔内压力下降,这对实验过程的压力稳定性是不利的;但又认为新相具有比叶蜡石高得多的熔点,这可能是有利的一面。然而,实际上多数情况下使用叶蜡石时没有要求太高的温度,因此这个所谓有利之点,其意义不大。

最近我们发现,水在叶蜡石的高压相变中起着重要的促进作用。

二、实验方法

如上所述,不同产地或同一产地不同部位所产的叶蜡石,其性能差异很大,致使叶蜡石作为试块时反应腔内压力相差很大。为了克服这一缺点,我们所在的小组采用粉压成型块——将天然叶蜡石块粉碎并拌匀后,重新压制成型,提高了压力的重复性。^[9]

由于在超高压下叶蜡石的内摩擦系数,粉末比天然石块小得多,例如在25kb压力下叶蜡石的内摩擦系数,粉末为0.25,天然石块为0.47(据G. R. Hyde)^[10]。因此,为了达到相同的内摩擦系数,粉压块的热处理温度必然高于天然石块所需的温度,这样就有可能使试块加热到完全脱水的温度。我们采用950℃进行热处理,得到了完全脱水的叶蜡石试块。

水促进叶蜡石在超高压高温下相变的实验是在我们小组设计的1,000吨级单压源四斜面滑块式超高压高温装置内进行的(图2)。实验与金刚石大单晶生长同时进行,压力与温度大约在55—60kb和1350—1450℃范围内。

采用天然叶蜡石块时,难以完全脱水,致使中心反应腔周围形成一个类似中空椭球体的圆筒形“硬壳层”——叶蜡石→蓝晶石+柯石英的相变层成为不可避免。图3是采用天然叶蜡石块的实验,热处理温度720℃,实验时间1小时30分,形成了清晰的相变层。

但是,我们发现,经950℃热处理完全脱水的粉压试块,实验后不再出现上述的叶蜡石相变层,甚至实验时间长达4小时30分钟,这种相变层也没有形成(图4)。经X射线粉末衍射鉴定,仍然是叶蜡石,没有发现蓝晶石和柯石英的衍射。

我们认为这是由于采用了完全脱水的叶蜡石所造成的。为了证实脱水程度对相变的影响,从图1的热分析曲线上选择了两种热处理温度,即脱水速度最快时的550℃(差热曲线的吸热谷)和迅速脱水后期的660℃(差热曲线开始平缓处),结果都出现了相变层,图5是叶蜡石粉压试块经660℃热处理后在超高压高温下实验1小时20分钟的结果,产生了厚厚的相变层。

以上均是由于叶蜡石晶格层间“构造水”对叶蜡石相转变所起的促进作用。

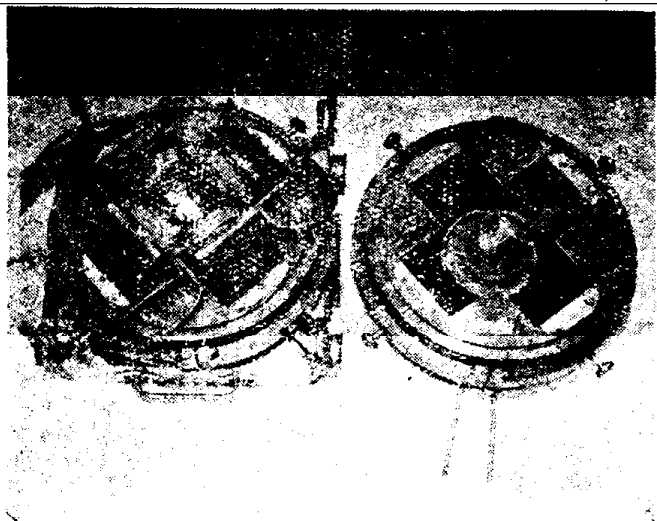


图2 1000吨级单压源四斜面滑块式六面体超高压高温装置

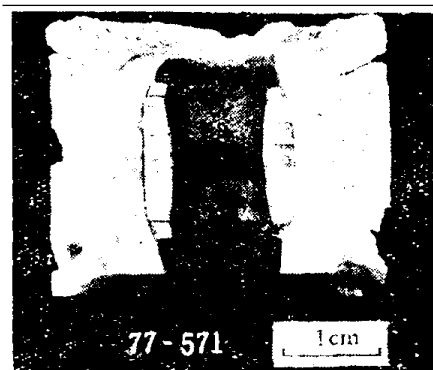


图3 天然叶蜡石方块经720℃部分脱水后在超高压高温下形成的相变层(实验时间1小时30分)

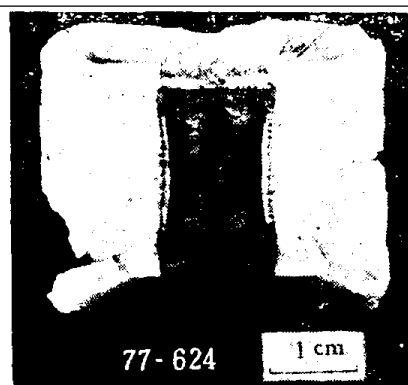


图4 叶蜡石的粉压方块经950℃完全脱水后在超高压高温下,虽经4小时30分也没有产生相变层

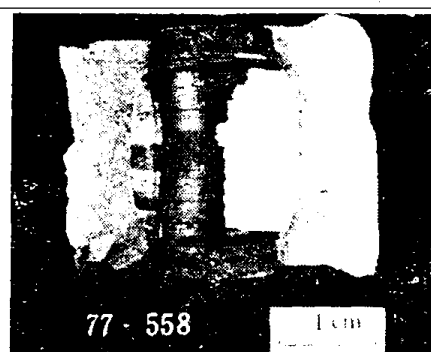


图5 叶蜡石粉压方块经660℃部分脱水后在超高压高温下形成了相变层。(实验时时间1小时30分)

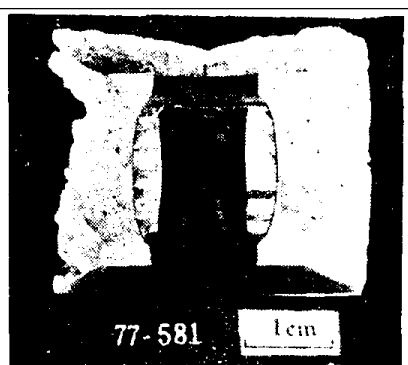


图6 叶蜡石粉压方块经950℃完全脱水后,再向方块内孔壁周围涂水,结果在超高压高温下产生了相变层(实验时间1小时30分)

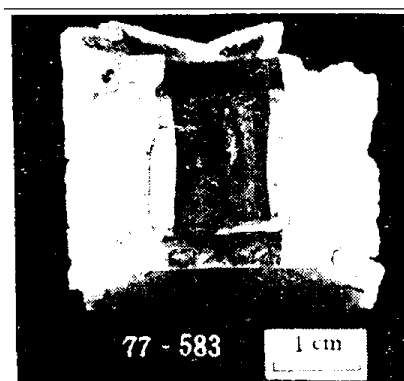


图7 叶蜡石粉压方块经950℃完全脱水后,再在方块内孔壁上沿轴向涂一线水,在超高压高温下涂水处形成了厚的相变层,另一侧相变层极薄(实验时间1小时30分)

为了进一步证实确是水所起的作用,我们人为地向经过 950℃ 热处理而完全脱水的叶蜡石粉压块加水。用毛笔沾水涂于叶蜡石试块内孔壁的周围,结果同样产生相变层(图 6),相变层的厚度与渗水量成正比。在试块内孔半周上涂水,则涂水一侧相变层较厚,另一侧较薄。由于粉压块孔隙度大,水容易扩散到另一侧之故。在内孔壁上沿轴向涂一线水则涂水处产生相变层,未涂水一侧相变层极薄;图 7 是这种情况,实验时间为 1 小时 31 分(注:所有照片上内孔最内层的较深色的薄层是 Al_2O_3 瓷管,管外椭球状者为相变层)。

相变层经 X 射线粉末衍射鉴定,以蓝晶石为主,柯石英次之,尚有少量假蓝宝石($\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$),叶蜡石的衍射不再出现。

关于水的影响,我们在实验中还看到水在超高压高温下金刚石生长过程中引起的另一个有害作用。在规模很大的地壳内部,水是很活跃的矿化剂,影响着元素的迁移和结晶过程。而在我们小小的高压反应腔内,也同样施加它的影响。叶蜡石内所含的水一旦侵入中心的反应腔内,会使金刚石难以成核,或结晶出晶面不平整的晶体,并常常使溶媒金属断裂、氧化,甚至在合金内部形成氧化物或氢氧化物。溶媒采用 Ni 时,产生的化合物为绿色,采用 NiFeMn 合金时,化合物为红棕色(图 8),造成严重的污染。在这种情况下降低了晶体质量,以致不生长金刚石。据陶知耻等的测定,金刚石的抗压强度随所用叶蜡石含水量的增加而降低^[6]。可见水是极有害的因素,含水量多时,甚至 Al_2O_3 陶瓷管也阻隔不住。而采用完全脱水的叶蜡石便避免了这种污染。



图 8 在经 950℃ 完全脱水的粉压方块内孔渗入大量的水,在超高压高温过程中水穿过 Al_2O_3 瓷管进入反应腔,并在溶媒合金内部形成氧化物或氢氧化物粉末,棕红色,其集合体呈透镜状

三、讨 论

(1) 上述实验结果肯定地表明,在压力 55—60kb 和温度 1,350—1,450℃ 条件下是水促进了叶蜡石 → 蓝晶石 + 柯石英的相转变。经过 950℃ 热处理完全脱水的叶蜡石,既保留了原来的层状晶体构造——也就是保持着叶蜡石原来较好的传压性能,同时又可以避免在超高压高温条件下使用时产生的相变硬壳层所带来的有害因素。

(2) 相变层的形成,对需要长时间生长的大单晶金刚石的实验特别不利。而且对稳定压力具有双重的有害因素。由于相变是向密度增加和体积缩小的方向转变,结果造成了压力降;在此同时,介质由传压性能较好的叶蜡石向内摩擦系数大的蓝晶石、柯石英转变,给后来补压和稳压造成困难。

以 1 小时 30 分钟的实验为例。测得相变层的体积大约占叶蜡石方块在超高压下有效体积的 38%。在此相变层内,由于相转变,矿物的比重由原来的 2.90 提高到 3.32,增大 14.5%^[6];体积相应缩小 12.7%,相当于整个方块有效体积缩小了约 4.9%。很明显,由于相变引起的压力降是不容忽视的。

从传压性能来看,叶蜡石具有低的内摩擦系数,莫斯硬度仅为 1—2.5,而相变后的蓝晶石为 4.5—7,柯石英是 SiO_2 的高压相,硬度必定更高,在反应腔的周围形成一个高硬度的管子,必然造成补压的困难。

[下转 495 页]