

赵家台叶蜡石的品种类型、矿物相变 及其对合成金刚石的影响*

陶知耻 蒲正行

摘 要

叶蜡石是合成金刚石广泛采用的固体传压和密封的介质。本文对赵家台叶蜡石进行了初步的传压性能测试和矿物学研究,讨论了它们的品种类型、在高温超高压下的矿物相变及其对合成金刚石生长过程的影响。并对合理使用天然块状叶蜡石和改进传压密封材料提出了初步意见。

叶蜡石由于具有理想的内摩擦性能和固体传压性能,同时它又是优良的耐热保温和绝缘材料,在近代超高压技术中得到广泛采用。但是由于天然块状叶蜡石在其形成过程中变质程度不同,杂质分布不均匀和矿物理化性质的方向性,造成叶蜡石材料传压性能的不稳定和多变性。同时叶蜡石在高温超高压下的一系列矿物相变又进一步影响叶蜡石腔内石墨变金刚石的转化过程。所以,研究叶蜡石的传压性能,尤其是研究叶蜡石在高温超高压下的矿物相变,对更好地掌握和控制优质金刚石的生长条件是很重要的。

近几年来,我们结合合成金刚石研究中出现的问题,通过对赵家台叶蜡石的分析测试工作,研究了它的品种类型、在高温超高压下的矿物相变及其对金刚石生长过程的影响。

一、赵家台叶蜡石的品种类型

赵家台叶蜡石矿供合成金刚石用的块状叶蜡石产于矿层中部,质地致密,杂质矿物少,可塑性及可加工性良好。它在化学成分上与标准叶蜡石(Al_2O_3 30%, SiO_2 65%, H_2O 5%)比较,含 Al_2O_3 高(37.0—41.0%)、 H_2O^+ 高(6.2—7.3%)以及 SiO_2 低(47.0—51.0%)。赵家台叶蜡石的另一个特点是含 Fe 高,而且总铁含量和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 比值的变化较大。 Fe_2O_3 含量的高低不仅决定了叶蜡石颜色的不同,而且直接影响着材料的内摩擦性能,这对叶蜡石传压性质的影响是很大的。目前供合成金刚石使用的叶蜡石条块,按颜色和矿物结构的差异,可大体分为四种类型:

1. 红色叶蜡石(P-1): 褐红色常带有不均匀的深红色斑点,断口色较深,晶粒较粗,结构较疏松。
2. 白色叶蜡石(P-2): 浅黄白色,微带棕色,断口土黄色,晶粒细,结构较致密。
3. 斑点色叶蜡石(P-3): 奶白色微带红色,含有棕红色或兰灰色星散状斑点,晶粒较 P-2

本文 1975 年 3 月 1 日收到。

* 本文中矿物化学分析、X-光分析和差热分析工作由地质科学院地质矿产研究所协助完成。

粗,结构较致密。

4. 灰色叶蜡石(P-4): 灰白色微带绿色,断口灰黄绿色,晶粒细,结构致密。
这四种叶蜡石部分理化性能的测定结果见表1。

表1 赵家台叶蜡石部分理化性能测定结果

品 种 类 型	部 分 化 学 成 分 (重 量 %)				比 重*	极限抗压强度** 公斤/厘米 ²	极限压缩率*** (%)
	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ /FeO	H ₂ O ⁺			
1. 红 色 型	0.75	0.33	2.27	6.10	2.84	613	1.33
2. 白 色 型	0.48	0.43	1.12	6.30	2.94	730	1.28
3. 斑 点 色 型	0.28	1.10	0.25	6.32	2.88	742	1.27
4. 灰 色 型	0.66	2.96	0.22	7.04	2.96	1009	1.23

* 采用显微比重法测定,测量精度±0.02。

** 试验在国产CH-5型材料试验机上进行,示值精度1%。

*** 极限压缩率指试块受压破坏前的最大线压缩量与试块高度的比值。

从测定结果来看,赵家台叶蜡石四种类型的机械抗压性能以灰色的最好,抗压强度高,极限压缩率小,对固体传压是有利的。其特点是结构水(H₂O⁺)含量大,Fe₂O₃/FeO低。白色和斑点色叶蜡石的抗压性能差不多,居于中等。红色叶蜡石的抗压性能较差,其特点是含H₂O⁺较少,氧化程度较高,质地较疏松,这从比重测定数据上也可以反映出来。

表1所列的Fe₂O₃/FeO比值反映了叶蜡石的氧化程度。随着氧化程度的增加,矿物中含水量降低,比重减小,抗压强度下降,极限压缩率增大。分析其原因,一方面系Fe²⁺→Fe³⁺时离子半径收缩(由0.83Å→0.67Å),导致矿物结构疏松;另一方面也由于Fe₂O₃是内摩擦系数相当大的材料(在25千巴下为0.71,是叶蜡石粉的2.8倍),它在叶蜡石中含量增高将直接影响材料的传压性能。所以,进一步弄清不同品种叶蜡石的传压性能对合理使用天然块状叶蜡石和制定相应的合成工艺是十分必要的。

二、赵家台叶蜡石在不同焙烧温度下的传压性能

为了解赵家台叶蜡石在加热过程的变化,我们对四种类型的叶蜡石分别作了差热分析和失重分析。从分析结果看,这四种叶蜡石在加热过程的变化情况差不多,仅在峰值的陡度上稍有变化(与含水量差异有关)。这说明赵家台叶蜡石虽有颜色上的差异,但矿物的基本性质还是一致的。同时,从曲线的平滑性可以看出赵家台叶蜡石的矿物成分是比较纯的。图1和表6的分析结果表明,叶蜡石在500℃以前基本没有变化,叶蜡石经400℃焙烧后的X-光资料也证明这一点,矿物中所含结构水从500℃开始大量脱出,失重量急剧增大,到560℃处脱水反应达到高峰。560℃以后,脱水反应又渐趋缓和。经800℃焙烧后的X-光分析结果表明,叶蜡石脱水后,它原来的晶体结构仍基本未变,但晶胞参数在b, c方向略有膨胀,估计系Si—O网松弛的结果。随着温度继续升高,图1中1100℃处平缓的吸热峰,表示叶蜡石在高温下开始分解,经1200℃焙烧的X光分析结果证明,叶蜡石已分解成方英石+α-Al₂O₃+多铝红柱石。温度继续升至1350℃时,相变情况类似。仅多铝红柱石含量略有增加。

由于叶蜡石品种类型的不同和它们在加热过程中的一系列变化(结构水脱出、铁的氧化、矿物分解相变等),必然导致传压性能的改变,影响金刚石的合成效果。为此,我们对在不同温

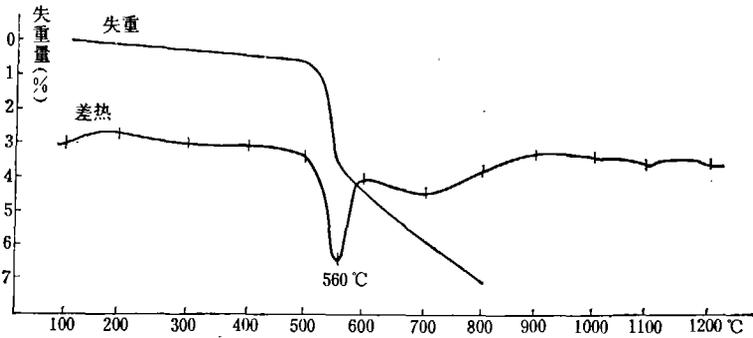


图 1 赵家台叶蜡石(灰色型)差热分析和失重分析曲线

度下焙烧的四种类型的叶蜡石分别进行了测压工作。选用的焙烧温度点为 120°C, 400°C, 550°C, 800°C, 保温时间 1.5 小时。试验在国产 DS-029 A 型超高压高温装置上进行。测压元件采用金属钨和金属钼, 压力标定值取 T_{II-III} 36.7 千巴, B_{II-III} 55.0 千巴, 试料腔中选用氯化银作为填充传压材料。测压记录由国产 XWC-200 A 型自动记录仪完成, 示值精度为 0.5 毫伏/厘米。每个测点一般重复 3—5 次, 取平均值。测定结果见表 2—5。

表 2 红色叶蜡石 (P-1) 测压结果

编 号	焙 烧 温 度 (°C)	测 压 元 素	相变油压 (公斤/厘米 ²) ⁽¹⁾			压力产生率 ⁽²⁾ (%)
			指 示 值	平 均 值	变 化 范 围	
1-4 1-5 1-6	120	Tl	730 700 670	700	60	32
1-7 1-9	120	Ba	1220 1260	1240	40	34
1-10 1-11	400	Ba	1025 1045	1035	20	40
1-12 1-13 1-14	550	Ba	1020 1030 1020	1023	10	41
1-15 1-16 1-17 1-18	800	Ba	950 930 930 940	937	20	45

说明: (1) 指压机工作缸油压指示。

(2) 压力产生率指压腔中心实际压力和施加于顶锤顶面总压力比值的百分数, 顶锤总压力 = 表压 × 活塞面积 / 顶锤面积。

测定结果表明, 赵家台叶蜡石由于品种类型和焙烧温度的不同, 它们的传压性能也是各不相同的 (图 2—4)。同时, 这些叶蜡石在不同焙烧温度下的传压稳定性也很不一样 (图 5)。图 3 的曲线表明, 不同品种类型叶蜡石传压性能的差异随压力升高而增大, 它们在 55 千巴压力下的差别从表压指示上可达 240 公斤/厘米² (相当于 11.8 千巴)。这就是说, 目前人造金刚石

表 3 白色叶蜡石 (P-2) 测压结果

编 号	焙 烧 温 度 (°C)	测 压 元 素	相变油压 (公斤/厘米 ²)			压 力 产 生 率 (%)
			指 示 值	平 均 值	变 化 范 围	
2-2 2-4 2-5	120	Tl	690 675 660	675	30	41
2-7 2-30 2-31	120	Ba	1140 1040 1050	1076	100	39
2-14 2-15 2-16	400	Tl	630 590 590	600	40	47
2-11 2-12 2-13	400	Ba	1010 1015 950	992	65	42
2-8 2-9 2-10 2-22	550	Tl	570 560 580 570	570	20	49
2-17 2-18 2-19 2-20 2-21	550	Ba	1020 970 1040 940 1010	996	100	42
2-23 2-26 2-29	800	Tl	570 590 580	580	20	48
2-23 2-24 2-27	800	Ba	905 915 920	913	15	46

生产中使用的叶蜡石方块,在合成条件下(如 55 千巴),由于叶蜡石品种类型不同所引起的传压变化范围可达 10000 大气压以上。由此可以看出,如不加选择地盲目使用叶蜡石或不采取相应的工艺措施,对合成金刚石的影响是十分严重的。

从对四种类型叶蜡石的测定结果来看(图 2),在未经热处理或低温烘干(120°C)条件下,传压性能以灰色的最好,白色的次之,斑点的居第三,红色的最差。这与表 1 所列的结果是一致的。叶蜡石经焙烧后,传压性能均可得到不同程度的改善。叶蜡石在 400°C 和 550°C 热处理的传压性能变化不大,仅红色叶蜡石在 550°C 时又有明显改善。当增温到 800°C 时,这几种叶蜡石的传压性能渐趋一致,压力变化差值(表压)由原 240 公斤/厘米²减少到 40 公斤/厘米²。这对提高叶蜡石在传压时的稳定性是有利的。但叶蜡石经高温焙烧后,由于结构水脱出,可塑性受破坏,卸压时容易出现爆炸现象(密封边喷出),这对正常试验和顶锤使用寿命又是不利的。

图 4 是白色叶蜡石经不同温度焙烧后在 36.7 千巴和 55.0 千巴所测得的压力标定曲线。测

表 4 斑点色叶蜡石 (P-3) 测压结果

编 号	焙 烧 温 度 (°C)	测 压 元 素	相变油压 (公斤/厘米 ²)			压力产生率 (%)
			指 示 值	平 均 值	变 化 范 围	
3-2	120	T1	630	621	30	45
3-3			625			
3-4			600			
3-1			630			
3-5	120	Ba	1120	1167	11	36
3-6			1230			
3-20			1150			
3-9	400	Ba	960	980	40	43
3-10			990			
3-22			1000			
3-12	550	Ba	960	966	10	43
3-13			970			
3-14			970			
3-7	800	Ba	890	944	100	44
3-8			960			
3-15			970			
3-16			910			
3-18			990			

表 5 灰色叶蜡石 (P-4) 测压结果

编 号	焙 烧 温 度 (°C)	测 压 元 素	相变油压 (公斤/厘米 ²)			压力产生率 (%)
			指 示 值	平 均 值	变 化 范 围	
1	120	T1	630	620	20	45
3			610			
4			620			
5	120	Ba	1020	1000	40	42
6			980			
9	400	Ba	880	917	80	46
16			910			
18			960			
11	550	Ba	950	920	60	46
17			890			
13	800	Ba	875	904	75	46
14			950			
15			905			
19			885			

定结果表明,白色叶蜡石经 400°C 以上的温度焙烧处理后,传压性能变化不大,尤其是 400°C 与 550°C 焙烧条件下的传压性能基本上是一致的,加之白色叶蜡石采用 400°C 处理后传压的重复性较好(图 5),所以对白色叶蜡石选用 400°C 焙烧工艺是比较合适的。

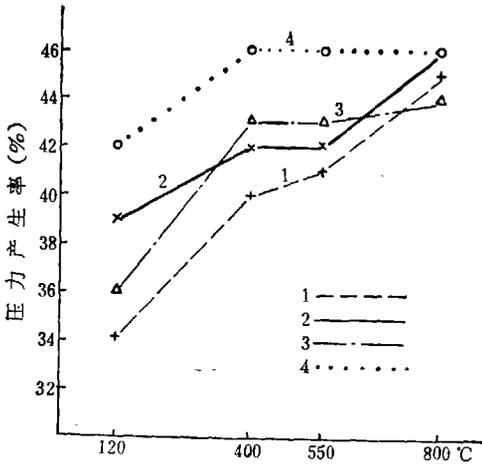


图2 在不同焙烧温度下的传压性能 (试验压力: 55 千巴)

(1—P-1, 2—P-2, 3—P-3, 4—P-4)

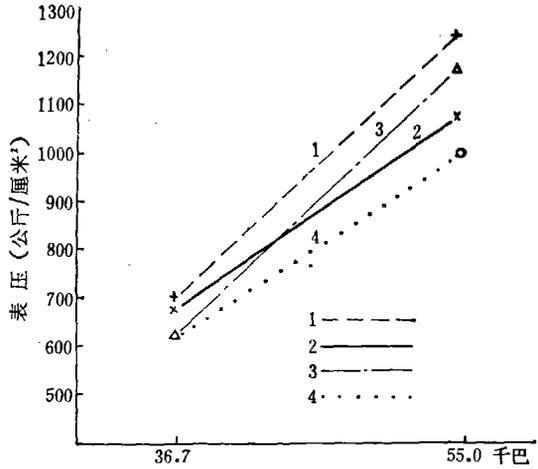


图3 在不同压强下所需的压力负荷 (试验焙烧温度: 120°C)

(说明同图2)

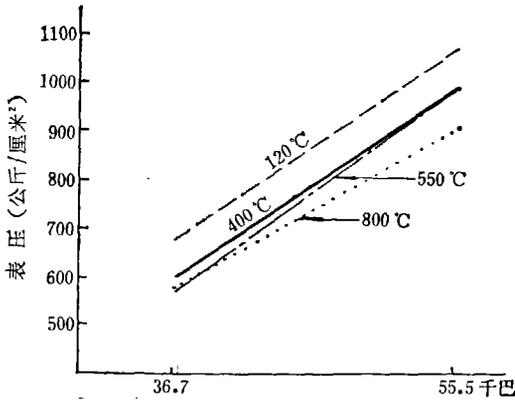


图4 白色类叶蜡石经焙烧后在不同压强下所需的压力负荷

(说明同图2)

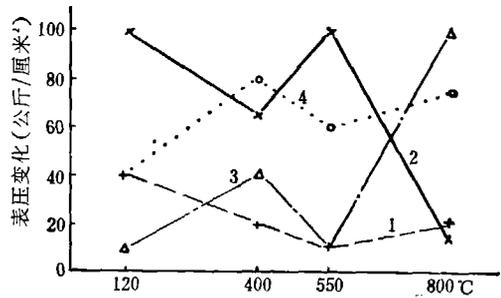


图5 经焙烧后的传压稳定性能 (试验压力: 55 千巴)

(说明同图2)

图5是四种叶蜡石在不同焙烧温度下进行重复性测量时所得出的试验结果。测试结果表明,白色及斑点色叶蜡石重复性较差,而红色叶蜡石重复性较好,尤以550°C焙烧温度下最佳,这就为合理选用天然块状叶蜡石和建立相应的热处理工艺提供了依据。

三、赵家台叶蜡石在高温超高压下的矿物相变及其对合成金刚石的影响

叶蜡石在矿物学中一般归入层状硅酸盐类。结构式:

$Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$, 按化学成分也可写作 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 。经 X-光测定,赵家台叶蜡石属单斜晶系。

叶蜡石作为一种固体传压介质, 在高温超高压下, 随着矿物内部结构水的脱出和矿物分解, 可以引起一系列矿物相变。为更好地了解赵家台叶蜡石在合成过程中对金刚石生长的影响, 我们对叶蜡石在高温超高压下的矿物相变, 进行了初步的探索。

试验工作随金刚石合成试验同时进行, 分析样品取自经合成试验后叶蜡石试块的不同部位(图 6)。合成压力 55,000—60,000 大气压, 加热温度 1,450°C(估计值)。X-光分析结果见表 6。

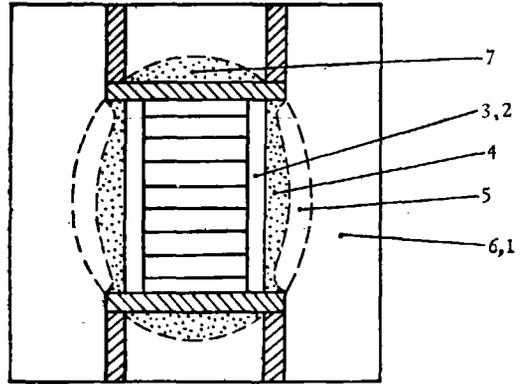


图 6 叶蜡石相变研究取样部位

如图 6 所示, 赵家台叶蜡石高温高压下相变区域的分布大体上刚好是包围试料(发热体、温度最高)的一层椭球形的“壳”, “壳”的分层界面恰好反映出超高压下合成腔内部温度分布的特点, 椭球面可以近似地视为等

温面。愈靠近内层(表中取样 4 和 7), 温度愈高, 形成兰晶石 + 柯石英的矿物相, 这二个矿物刚好是叶蜡石在 1050°C 以上分解成多铝红柱石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) + 方石英的高压相。这个相的外层(表中 5), 温度降低, 兰晶石 ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) 相已不能形成, 但由于柯石英的形成温度较低(35 千巴, 500—800°C), 所以仍能继续存在。再往外层, 随着温度继续递减(低于 500°C), 柯石英相亦已不能存在, 叶蜡石基本上仍保持原来结构(表中 6)。同时通过对叶蜡石块内腔加衬管(瓷管或高温处理叶蜡石管)与不加衬管的高温高压相变进行比较, 表明叶蜡石相变情况完全一致, 仅在“壳”层的厚薄上稍有差异。以上现象均表明, 叶蜡石在高温超高压下的矿物相变, 主要与压腔内部的温度高低有关。

表 6 赵家台叶蜡石在高温超高压下的矿物相变分析结果

取 样 号	样 品 名 称	X 光 分 析 结 果	实测比重*
1	叶蜡石原样(浅灰黄色, 经 400°C 焙烧处理)	叶蜡石	2.88
2	陶瓷质衬管原样(白色)	多铝红柱石 + α 石英	2.30
3	合成后的瓷管(白色)	柯石英 + 未知相	3.06
4	叶蜡石块内层变质相(浅兰灰色)	柯石英 + 兰晶石	3.32
5	叶蜡石块外层变质相(属“硬壳”外层, 颜色未变)	柯石英 + 叶蜡石 + 未知相	2.98
6	叶蜡石块未变质相(颜色未变)	叶蜡石	2.90
7	叶蜡石保温芯变质相(靠近试料处的凸透镜状剥离体, 兰灰色)	柯石英 + 兰晶石	3.27

* 采用显微比重法测定, 测量误差 ± 0.02 。

1. 叶蜡石中结构水在高温超高压下对合成金刚石的影响

赵家台叶蜡石所含的结构水达 6—7%, 这些水于 500—600°C 时脱出, 在金刚石合成条件下, 紧靠试料的叶蜡石内壁温度可达 1000°C 以上, 叶蜡石中所含的结构水在高温超高压下必然会脱出。随着结构水的脱出, 一方面加速叶蜡石晶体结构破坏, 导致矿物相变, 另一方面, 其中一部分水将进入试料腔, 参与合成反应, 影响金刚石晶体的生长。试验结果如表 7。

从表 7 可以看出, 叶蜡石脱水后对金刚石生长的影响是很大的。显微镜下对比观察表明,

采用未脱水叶蜡石合成的金刚石晶形多不完整,晶面生长阶梯、蚀痕发育,晶体中杂质包裹体夹层很多。而采用经高温脱水处理的叶蜡石,生长晶体的完整性明显提高,晶面特征比较光滑,晶体内部夹杂物减少。

表7 叶蜡石脱水处理对人造金刚石的合成效果

合 成 腔 材 料	焙 烧 温 度 (°C)	合 成 产 品 抗 压 强 度 比 值 (%)
低温处理叶蜡石	120	100
中温处理叶蜡石	400	133
高温处理叶蜡石	800	170
在合成内腔加一个脱水叶蜡石衬管	800	168

对于叶蜡石含水影响金刚石生长的机理问题,仍需要进一步探讨,但一般可以认为,结构水在高温超高压下能分解成氢和氧[或(OH)],氢在高温高压下具有很大的化学活性,它很容易与碳成键,生成碳氢化合物,破坏金刚石的 SP_3 杂化轨道,形成石墨夹层。与此同时,氢还能将叶蜡石或触媒中的一部分杂质带进金刚石晶体内部。因此,为避免 H_2O 进入合成腔,选用脱水叶蜡石或在试料与叶蜡石之间加一个陶瓷质衬管(Al_2O_3 或脱水叶蜡石管)是必要的。

2. 叶蜡石矿物相变对压力稳定性的影响

随着叶蜡石在高温超高压下的矿物相变,其密度(比重)、热导性和绝缘性均有很大变化,这里仅从叶蜡石相变时体积的变化来讨论对合成过程的影响。

叶蜡石在高温超高压下相变为柯石英和兰晶石,矿物比重由原来的2.90提高到3.32(表6),增大14.5%。随着矿物密度的增大,必然导致体积收缩,因而引起高压密封反应腔内部压力的下降。叶蜡石相变部分的分布范围与合成工艺的选择有关,相变范围一般随合成温度的增高和保温时间的延长而扩大。

叶蜡石矿物相变对金刚石合成压力的影响,不仅表现在相变后体积收缩造成合成腔压力下降,而且,叶蜡石相变后内摩擦随之增大,它们在试料周围造成一层硬壳,影响传压和高压下压力的补给。例如,合成时采用提前加温二次升压工艺所需合成吨位,要比一次升压工艺高,估计与压腔内叶蜡石相变后造成补压损耗增大有关。

四、结 语

通过对赵家台叶蜡石的初步分析测试工作,结合它在合成金刚石中的使用效果,表明赵家台叶蜡石在合成金刚石时作为传压密封材料是较理想的,但由于天然块状叶蜡石材料本身存在的问题,对获取优质金刚石影响较大。为进一步提高合成效果,根据以上测试结果,对合理使用赵家台叶蜡石需要注意以下几点。

1. 按照赵家台叶蜡石不同的品种类型,应该分别制定相应的合成工艺和热处理工艺。根据四种叶蜡石在不同焙烧温度下传压稳定性的初步测量,建议将红色、斑点色及灰色叶蜡石的焙烧温度选为 $550^{\circ}C$,白色叶蜡石焙烧温度选为 $400^{\circ}C$ 。因灰色叶蜡石加热时很容易碎裂,对它选用 $120^{\circ}C$ 烘干也可以。根据所选合成工艺的不同,合成压力下限若定为55千巴,采用同类型设备依照上述热处理工艺所需的合成表压为:红色叶蜡石1023公斤/厘米²;白色叶蜡石992公斤/厘米²;斑点色叶蜡石966公斤/厘米²;灰色叶蜡石920公斤/厘米²(若采取 $120^{\circ}C$ 烘干时

则取 1000 公斤/厘米²)。

2. 建议在叶蜡石方块与合成料之间增加一个衬管, 以防止叶蜡石中结构水或其它杂质在合成时进入试料, 影响晶体生长。衬管的作用就是隔水防杂质, 材料可以是经 900℃ 高温脱水的叶蜡石管、氧化铝陶瓷管、石墨管或熔点较高的金属管。前二种材料均有一定“隔水”效果, 且保温性能好, 但在高温高压下都要产生矿物相变, 密度和内摩擦增大, 造成压力下降和增大压力损耗; 石墨管本身就是试料发热体, 对触媒边部炭源的供给和改善试料横截面温度分布梯度均有一定效果。但隔水性不如前者。金属管(镍管、钼管等)比前三种都要有利些, 但加工困难, 成本较高。因此可根据自己的条件和特点, 因地制宜的选用。

3. 尽量选用低熔点触媒。合成温度的高低决定了叶蜡石相变层的厚薄, 因此降低合成温度, 就可以减少合成时叶蜡石相变的范围, 防止合成时压腔内部由于叶蜡石相变引起的压力下降, 提高合成压力的稳定性。同时由于叶蜡石相变范围缩小, 高温下脱出结构水的量也减少, 这对防止叶蜡石中的水进入试料, 提高晶体的完整性也是有利的。

4. 推广试用叶蜡石粉压成型块。鉴于天然叶蜡石材料的多变性和方向性, 为弥补天然块状叶蜡石在传压性能上的缺陷, 改善合成条件, 建议逐步推广叶蜡石试块粉压成型工艺, 其优点是:

1) 采用粉压成型块可望获取符合试验需要的理想传压材料。它可能从根本上改善天然块状叶蜡石存在的种种缺陷, 提高传压的稳定性, 并为今后进一步研制新型传压材料和设计新型反应腔开辟新途径。

2) 采用粉压成型块便于控制和改善叶蜡石块的组分配比和结构性能。例如, 对于影响金刚石生长的有害成分(如叶蜡石含水)可以在原料中预先除去。而对金刚石生长的有利元素(如镁、硼、氮等)也可以在原料中预先加入, 而且还可能根据叶蜡石试块不同部位对纯度、传压、密封等要求的不同, 设计不同形状的由几种成分组成的组合试验块。

3) 采用粉压成型块可以充分利用现有资源, 做到化害为利, 物尽其用。据了解目前天然矿开采的成品率还不到 10%, 金刚石生产中加工时又有大量碎块和粉尘被废弃, 甚至污染环境。所以, 采用叶蜡石粉压成型工艺无论从提高金刚石质量还是经济意义上都是可取的, 应该大力推广。