

叶腊石性质对金刚石合成技术的影响

王松顺

(磨料磨具磨削研究所)

叶腊石是在自然条件下形成的一种硅酸盐矿物,它在超高温高压技术的研究中常用作高压腔的介质,能较好地解决压力传递,固体高压密封,试样支承,隔热,电绝缘等问题,因而在金刚石高压合成中被广泛采用。

在天然块叶腊石的形成过程中,由于其变质程度、杂质成分和矿物理化性质不同,以及它在高压高温下发生的一系列矿物相变,导致其传压性能的不稳定和多变性。所以,研究叶腊石的性质与金刚石合成技术之间的关系,对于合成优质金刚石,具有重要意义。本文介绍有关试验研究情况。

实 验

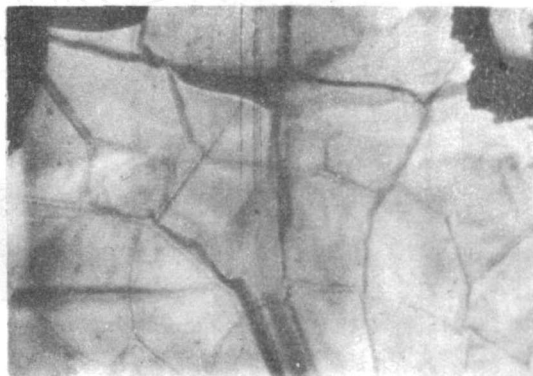
实验是在DS-023A 铰链式六面体型超高压高温装置上进行。试验腔为横片结构。将石墨与触媒合金沿轴向分层装入叶腊石高温容器内,在适当的温度下烘干后进行实验。合成时的油压为950~1050公斤/厘米²,温度应高于触媒合金的熔点,直接加热的时间相同,采用通常的金刚石合成工艺。

实验所用叶腊石的性质及合成的金刚石结果列于下表。

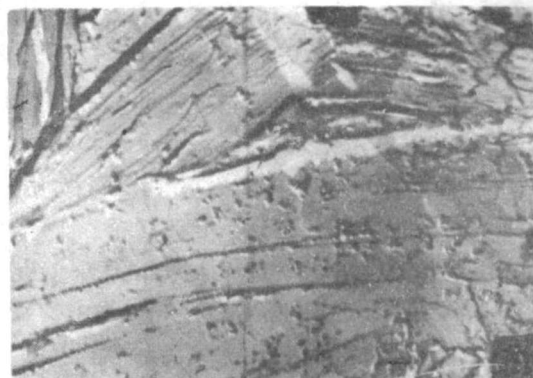
对样品进行了下列观察与分析:

1. 试验表明,由于叶腊石的粉压块与天然块、以及同一矿区(赵家台矿)天然块矿物种类、变质程度与焙烧温度的差异,其传压的稳定性也有明显差别(油压相差较大)。天然块2*样品的传压性能较好,1*样差、3*样较差、4*样最差;粉压块均优于天然块。

2. 在透射电子显微镜下观察,发现热液作用下形成的赵家台叶腊石为尖削角状、不规则的片状晶体,晶体厚薄不一(见照片)。无论是疏松的还是致密的块状样品,都呈轮廓清晰的薄片状,大单晶很少。



照片1 2*样品(断口)



照片2 11*样品(断口)

叶腊石的透射电子显微镜照片, ×12500

3. X衍射分析结果表明,室温下,赵家台与南非样品的主要物相是叶腊石。前者含有少量钠云母 $[\text{NaAl}_2(\text{OH})_2 \cdot \{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}]$; 后者含有较多的单斜交岭石 $[\text{Al}_{1-2}(\text{OH})_4 \cdot \{\text{Si}_2\text{O}_5\}]$ 与钽永石 $\text{Al}_4(\text{OH})_8 \cdot \{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在合成时,由于高温高压的作用生成的鼓形硬壳部分,为蓝晶石 $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$ 与柯石英 (SiO_2) , 其比重由2.81~2.92增至3.1~3.3, 体积缩小量为整个方块有效体积的4.1%左右, 摩氏硬度由1~2增高到3.7~5.4。可见, 在超高压高温条件下, 叶腊石的物理性质有较大的变化。

样品编号	外观特征	立方块焙烧温度(℃)	叶腊石的性			
			化 学 成 份			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1* (赵家台)	褐色带有不均匀的红斑点, 结构松	400	55.08	34.2	1.22	1.66
2* (赵家台)	灰白色, 断面土黄色, 结构致密	400	48.16	41.17	0.33	1.62
3* (赵家台)	白色中带有许多红斑点, 结构质软	400	49.82	39.39	0.76	0.98
4* (赵家台)	灰色中带有许多黑斑点, 结构较软	400	53.67	31.27	5.56	2.11
5* (青田)	青绿色, 硬质致密, 硬脆难加工	400	60.54	32.00	0.33	0.10
6*	暗灰白色, 结构致密性差于1—5*, 较软, 硬度低	400	51.83	37.52	0.64	1.84
7*	呈红色, 外部料经650℃焙烧, 内部为未焙烧料	400	51.10	38.26	0.57	2.05
8*	呈红色, 成型料经650℃焙烧	400	51.62	37.96	0.59	2.03
9*	呈红色, 成型料经650℃焙烧	—	51.68	37.96	0.59	2.03
10*	呈红色, 成型料经950℃焙烧	400	54.34	40.31	1.33	2.51
11* (南非)	暗灰黑色, 成型料未经焙烧	400	58.68	32.72	0.84	3.13
12* (南非)	暗灰黑色, 成型料经650℃焙烧	875	61.43	33.94	0.99	2.47

4. 在焙烧试验中, 在400~550℃温度下焙烧2*与6~10*样品, 在500~550℃温度下焙烧1*样品, 在875℃的温度下焙烧12*样品, 发现400~550℃温度对样品的传压性能影响不大, 但升至875℃时, 其传压性能趋于一致。可见, 高温焙烧有利于改善样品的传压性能。

5. 差热分析结果表明, 不同样品所含的结晶水、脱水温度与失重是不同的。例如, 3*样品在490~720℃时吸热, 490~630℃有一强的吸热峰, 失重7.8%; 5*样品在590~820℃时吸热, 590~690℃有一缓慢的吸热峰, 失重5.9%; 12*与10*样品在1000℃以下, 热量与失重无明显变化。

6. 在通常条件下, 叶腊石的电阻率为 $10^6 \sim 10^7$ 欧姆·厘米, 焙烧后有所提高。

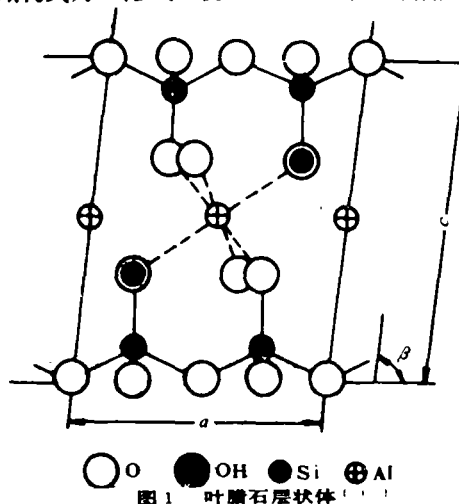
7. 天然块的比重为2.8~2.92, 粉压块的比重为2.5~2.6。

8. 不同叶腊石的机械可加工性也不同, 青田石难加工, 这与其理化性质有关。

9. 人造金刚石的提纯处理表明, 叶腊石与一般的酸几乎不起反应, 但在高温下可被硫酸分解。

讨 论

1. 叶腊石的晶体结构对传压性能有明显的影。其结构式为 $Al_4[Si_4O_{10}] \cdot (OH)_4$, 单斜晶系, 晶体



结构如图1所示。在结晶格架中含有四个分子的 $Al_4Si_4O_{10}(OH)_4$, 属 C_{2h} 类。沿 c 轴的投影图(图2)可以看出, 叶腊石晶格结构属于连续层状硅氧四面体, 组成 $[Si_4O_{10}]^{4-}$ 六方环状网格。 $[OH]^-$ 位于六方网格的中心。四面体顶端氧原子与氢氧基堆积而成铝的配位。结构层的结合十分牢固, 而上层与下层之间(约 2.8Å), 由于层面上四面体中的氧离子与二个硅结合, 而没有多余的价键形成坚固的层连

合成金刚石的效果

质										金 刚 石 合 成 的 效 果		
(%)					比重 (克/厘米 ³)		硬 度	机 械	单 位	>46目金刚石晶	80目晶粒抗	
CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼烧	天然块	粉压块	(洛氏)	加工性	(克拉)	粒比 (%)	压强度 (公斤)	
0.20	0.16	0.44	0.41	6.51	2.91		80.1	易	1.25	19.1	3.3	
0.22	0.07	0.35	0.40	7.58	2.92		80.0	易	1.42	22.4	3.4	
0.22	0.18	1.00	0.67	7.28	2.90		压成凹坑	易	1.10	30.0	3.3	
0.16	0.20	1.66	0.74	4.96	2.89		碎	易	0.90	18.5	3.1	
0.20	0.06	0.10	—	6.63	2.88		91.0	难	1.63	27.8	3.8	
痕迹	0.13	0.55	1.58	8.2		2.5~2.6	碎		1.91	53.3	5.4	
"	0.05	0.55	0.62	6.67		2.5~2.6	碎		1.81	58.1	4.9	
"	0.19	0.55	0.60	6.07		2.5~2.6	碎		1.52	68.3	7.9	
"	0.19	0.55	0.60	6.07		2.5~2.6	碎		1.12	67.4	8.7	
0.36	0.10	0.31	0.53	0.14		2.5~2.6	碎		0.91	61.5	6.2	
0.20	0.16	0.6	0.36	3.97	2.77	2.5	碎	易	0.82	43.9	4.5	
0.22	0.18	0.55	0.38	0.14	2.77	2.5	碎	易	1.21	59.3	5.7	

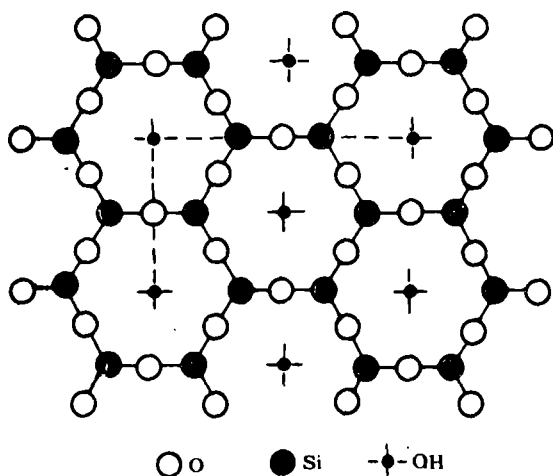


图2 叶腊石的层状结构 (沿c轴的投影)

结,只有松散的范德华力维持。故在承压时能良好地沿层滑移,表现出传压密封特性。但实验表明,不同颜色、品种与质量的天然叶腊石,其传压导热性也不同,在相同压机负荷下,其油压差的变化范围达50~150公斤/厘米² (在压腔内的实际压强相差1万大气压左右),与文献[2]的结果接近。从而在产量、质量、粗粒度比等方面影响着金刚石的合成。

粉压块在结构上无各向异性,且密度均匀,其传压性能与传压稳定性均比天然块状叶腊石好,能降低压力吨位约10%^[3],提高压砧使用寿命,稳定合

成条件,有利于延长加热时间和改进合成技术。

2.叶腊石的性质与其化学组成有关。叶腊石的分子式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,理论成分为 SiO_2 —66.7%, Al_2O_3 —28.3%, H_2O —5%。从上表所列的化学成分可以看出,叶腊石的实际成分与理论成分稍有差异。其中,氧化铁和金红石 (TiO_2) 都很硬,塑性小,其含量对叶腊石的力学性质和传压性能有重要影响。因此,合理选择叶腊石材料是必要的。

3.焙烧对叶腊石的性质有一定影响,可改善叶腊石的传压性能与稳定性。400~450℃时,焙烧块在油压970公斤/厘米²下生长金刚石;600℃时,焙烧块在油压1000公斤/厘米²下生长金刚石;875℃时,焙烧块在油压1050公斤/厘米²下生长金刚石。这是由于样品在脱水时伴随有体积膨胀和层间距加大所致。研究资料^[4]表明,叶腊石中的水会使其发生高温相变。在装有试管的叶腊石容器内壁涂上一层水玻璃或自来水,会使相变层增厚,扩大鼓形硬壳范围,这对高压降的补偿和维持晶体生长所需的稳定压力是不利的,同时影响着更多的完整金刚石的生长。笔者认为,在叶腊石容器内装入厚度适当的食盐管或六方氯化钡管等,不仅可避免叶腊石的高温相变,而且还可提高传压性能与传压的稳定性能,使腔内压力均匀,避免叶

腊石等杂质进入,从而收到较好的效果。

焙烧还可提高叶腊石的内摩擦系数,增加其密封隔热性能。如南非样品经875℃焙烧,密封性比400~450℃焙烧时有明显改善,合成效果也好,但仍比粉压块差。

值得注意的是,在样品焙烧时,由于电炉结构上的因素,往往导致炉温分布不均,从而引起被烧样品密封传压性能上的差异,影响使用效果。靠近热源的样品,在合成时所需的压力增高,合成功率增大3~4格,不利于稳定合成工艺,因此,必须选用合适的电炉结构并分类使用。

4. 叶腊石的热导率很低(0.002卡/厘米·℃),且受温度和压力变化的影响很小。其耐火度平均在1700℃以上,而在压力500~600公斤/厘米²时,则超过2000℃^[5]。这些性能是叶腊石用作高压高温密封隔热材料的重要条件。实验表明,不同的叶腊石,其密封隔热性能也不同。例如,4*样品在合成过程中密封边溢出较长,热导率高,合成功率也高,且容易产生高压爆炸,致使工艺难以进行。

焙烧能提高叶腊石的内摩擦系数,增加其密封隔热性能,这对改善使用技术有益。例如,南非样品经875℃焙烧后,其密封隔热性能比400~450℃下焙烧过的样品有明显提高,金刚石合成的效果也比较好,但差于粉压块样品。

5. 粉压块的粒度粗有利于传压,采用有机结合剂有助于提高焙烧温度。

样品的分析测试工作,由本所理化室的同志完成;南非样品系柳文明同志提供,在此一并致谢。

参考文献

- [1] H. G. F. 温克勒著:《晶体构造和晶体性质》(中译本)
- [2] 陶知耻等:中国科学,1977,第2期,176页
- [3] 李植华等:物理,1977,6~4,第256页
- [4] 李达明等:科学通报,1978,第8期,第481~485页
- [5] 吉林大学固体物理教研室高压合成组:《人造金刚石》,科学出版社,1975年,第104页

细目惰性材料堵漏效果好

陈 资 源

小口径金刚石取心钻进多孔段裂隙渗漏的复杂地层,是当前的一个技术难题。河北省地矿局地质六队木吉村矿区7402号孔,采用 $\varnothing 56$ 毫米口径金刚石绳索取心、优质泥浆钻进,自孔深172米以下出现裂隙性渗漏和滴水,孔深200米后,渗漏严重,拟通过提高泥浆粘度处理孔内塌、掉及涌漏,但由于绳索取心钻具与孔壁环状间隙小,冲洗液回返速度快,以及钻具回转离心力的作用,致使泵压升高,管内结垢,影响了继续钻进和内管打捞。在孔深158~196,280,310米等处,曾采取灌注水泥、水玻璃速凝堵漏液等措施堵漏,效果也不明显。同时,由于岩层破碎,裂隙性漏失经常发生,用上述方法堵漏,常要停钻而影响生产。因此,一直在使用优质低固相泥浆顶漏钻进(漏失量为1.3~1.5米³/时),不仅待浆时间长,而且泥浆费用高。

自孔深430米、532米两次试用怀柔钻井材料厂研制的新型加细目惰性材料(云母粉、核桃壳粉、杏仁壳粉、玉米骨粉)堵漏,其配方是:泥浆:云母粉:核桃壳粉(或泥浆:核桃壳粉:杏仁壳粉)=100:2:2。泥浆按配方搅拌好后,再按堵漏材料配比加入浆液继续搅拌15~20分钟,放入泥浆箱中,随钻进冲洗液送入孔内1~2小时后,漏失量降至0.5~0.3米³/时;1~2个台班后,完全不漏,直至583米终孔,效果良好。

这种加细目惰性堵漏材料,价格约低370~450克/吨,而且资源广,无污染,使用方便,可与泥浆均匀混合,无团块,能正常泵送和循环。同时,可采用随钻堵漏的方法,从而节省了人力和封堵时间,而且即使在泥浆粘度较高的情况下,也未发现管内结垢增加。