

合成金刚石新型复合传压密封介质的研制*

杨炳飞¹, 刘杰², 岳铁兵¹, 冯安生¹

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006; 2. 河南远发金刚石有限公司, 郑州, 450051)

摘要:介绍了我国目前金刚石合成用传压密封介质叶蜡石资源的状况, 指出当前广泛使用的传压密封介质的特点, 并且提出了一种新型复合传压密封介质的研制方法。

关键词:叶蜡石; 资源; 传压密封介质; 合成金刚石

中图分类号: TQ163 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2005)03-0016-04

A New Type of Composite Pressure and Hermetical - Medium on Synthesis of Diamond

YANG Bing-fei, LIU Jie, YUE Tie-bing, et. al

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: This article introduces the pyrophyllite resources that used on pressure and hermetical - medium of diamond in China, and gives the characteristics of pressure and hermetical - medium that are widely used now in our country. As well as a new way of manufacture one is put forward.

Key words: pyrophyllite; resources; pressure and hermetical - medium; synthesis of diamond

1 概述

随着现代工业和新技术的发展,我国对人造金刚石的需求量与日俱增。我国从1961年开始人工合成金刚石,到现在无论是在金刚石的产量、质量和应用规模上均在迅速发展。有数据显示^[1],我国人造金刚石产量由20世纪80年代的3000多克拉发展到如今的不少于15亿克拉,已跃居世界第一生产大国。产品质量也在稳步提高,一些透明度较高、晶粒完整的金刚石颗粒的合成工艺逐渐成熟。由于金刚石产品应用范围和规模不断扩大,金刚石工具需求量不断增大,我国金刚石工业发展前景十分广阔。鉴于这种状况,人造金刚石工业就越来越多地引起人们尤其是专业领域人士的重视,发展金刚石合成

工艺以满足我们对人造金刚石日益增长的需求。我们面临的是,尽管我国可称为人造金刚石生产大国,但相关技术却与先进国家相差甚远。由于我们技术上的不足,致使我们生产出的金刚石产品质量远不令人满意。在金刚石合成中,高压高温技术、设备、工艺、原材料等均对我们提出严峻的考验。而在金刚石合成工艺中,传压密封介质的研究是摆在广大科研人员和生产单位面前一项紧迫的任务。由于目前尚无评价金刚石合成传压密封介质的测试方法和技术指标,在评价合成金刚石所用的传压密封材料性能时,主要是结合合成设备,在压机上通过合成试验确定,而由此带来的是对压机顶锤的大量消耗,给生产单位带来巨大损失。并且由于传压密封介质材料在金刚石合成工业中所占的资金比例相对较小,

* 收稿日期:2005-01-29

基金项目:地质大调查项目——非金属矿综合利用技术研究(编号:121010531002)

作者简介:杨炳飞(1979-),男,河北石家庄人,中国地质科学院在读硕士研究生,从事矿物材料制备与利用、金刚石合成及原辅材料研究。

导致人们对它重视不足,只把传压密封介质材料当成一种金刚石辅料来看待,所有这些都严重影响传压密封介质技术的提高,进而影响我国金刚石合成工业的健康发展。由于传压密封介质对金刚石合成质量、工艺稳定性、能耗和产品成本等都有着重要的作用,不解决此问题,我国人造金刚石工业水平的提高就会受到严重阻碍。

2 我国叶蜡石资源和传压密封介质应用发展现状

2.1 叶蜡石矿物性质和我国金刚石工业用叶蜡石资源分布及应用状况

叶蜡石作为一种重要的非金属矿产,用途极为广泛。它是一种三层结构的含水铝硅酸盐粘土矿物,分子式为 $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ 或 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ (见图1)。叶蜡石硬度 1~1.5;不透明到透明、玻璃光泽;密度 2.65~2.90 g/cm³;热膨胀系数 $7.9 \times 10^{-6} K^{-1}$;熔点 1700℃;内摩擦系数 0.47(天然)、0.25(粉压);有白、浅绿、浅黄、浅灰色;热导率 0.0084 J/(cm·s·℃)(常温常压);叶片状、鳞片状或隐晶质致密块状、放射叶片状集合体结构;电阻率 $10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot cm$ (通常条件下),高温高压下降至 $100 \Omega \cdot cm$;柔软、无弹性、有滑腻感、具有一定的化学惰性。由于其具有传压性、机械加工性和密封性等特点,目前主要用于金刚石合成传压密封介质材料。

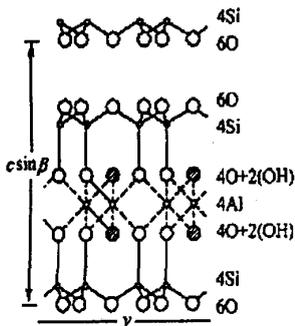


图1 叶蜡石晶体结构示意图

我国叶蜡石资源较为丰富^[2],广泛分布于福建、浙江、内蒙古、北京、广东和四川等地,但是可用于金刚石合成的叶蜡石矿目前却不多见。从全国范围来看,北京西郊门头沟、浙江青田、福建寿山等地

是我国传统的金刚石工业用叶蜡石资源产地。但资源利用程度较低,浪费严重,许多矿山缺乏统一规划,滥采乱挖,资源受到严重损坏。目前我国主要开采北京门头沟矿区的叶蜡石矿来生产传压密封介质。但随着开采年限的日趋延长,出现资源枯竭之势。有资料显示^[3],门头沟矿区可用于合成金刚石传压密封介质的叶蜡石矿不足50万吨,远远不能满足我国金刚石工业方兴未艾的发展趋势。尽管近年来在河北某地发现可用于金刚石工业用叶蜡石矿,但面临着质量参差不齐性能不稳定等缺点,不能大量开采和利用^[4]。所以,寻找合成金刚石用传压密封介质叶蜡石替代资源便成为一项迫切的任务。可喜的是,有许多专业人士对做了大量的工作,如采用叶蜡石和其它矿物材料组合使用的方法来达到节省叶蜡石资源和提高产品质量的目的^[5]。可是,该工艺目前并未在生产实践中得以大量应用。

2.2 我国目前传压密封介质研制状况

近年来,我国在增大合成腔体、改进配料等方面进行了广泛的研究,许多工作还颇有成效。

2.2.1 增大合成腔体,改进合成工艺^[6]

增大合成腔体的研究工作,早在上个世纪七十年代就有人进行过试验。从开始的Φ12 mm,到之后的Φ15 mm、Φ18 mm,进而到Φ23 mm、Φ26 mm、Φ30 mm,并向Φ50 mm发展。推广试验表明,扩大合成腔体具有很强的生命力。腔体扩大后,对单晶(高强度、磨料级)、大颗粒(粗粒度)、多粒烧结体、立方氮化硼都是有益的。但扩大合成腔体受制于合成工艺、设备以及检测手段等方面的制约,因此,在实际进行中,要综合加以考虑,不可盲目以致造成损失。

2.2.2 非立方体形状的叶蜡石粉压块^[7]

有关科研机构经过合成对比试验,初步得出结论,长方体叶蜡石粉压块在金刚石合成中可有效地降低顶锤消耗,改善合成中的多种工艺参数,并可提高金刚石的质量和产量。这改变了人们普遍认为的叶蜡石粉压块立方体标准越规则合成效果越好的看法。只要有相对平衡理论作指导,进行非立方体形状叶蜡石粉压块的研发和推广,是完全有可能的。

2.2.3 密封介质棱边附近埋置加强筋^[8]

此项产品在上世纪九十年代就有研究机构研发,此后经过推广使用,结果表明使用该叶蜡石块合

成出的金刚石比用一般的叶蜡石块合成出的金刚石的质量要好。这也是以相对平衡理论作指导进行合理研制的,其目的在于减少试块爆炸(行业内称为“放炮”)和降低锤耗。

2.2.4 混合型组装块

这是目前我国传压密封介质研制正在进行的方向之一,其目的在于减少我国合成金刚石用叶蜡石资源的消耗,提高金刚石合成质量以及稳定合成工艺。不仅如此,试验还证实,合成中能降低合成压力和能耗等。现在该混合型组装块加工工艺成熟,并且已广泛投入使用,效果普遍良好。

这种叶蜡石粉压块外层是叶蜡石质材料,内套一白云石套环(根据不同需要,白云石材料中可能还含有某些金属导体粉末,其目的在于导电发热)。外层叶蜡石材料主要起着密封作用,而白云石内套称为传压层,不仅起着压力传递的作用,并且白云石光滑的内壁还能防止叶蜡石粉末对内腔其它合成材料的污染作用,对合成优质金刚石非常有利,对粉末触媒合成工艺的推广也颇有意义。实践证明,该类型叶蜡石组装粉压块给大腔体合成工艺带来颇具生命力的发展前景。本研究中的这种传压密封介质的研制就是基于该方法。

3 新型复合传压密封介质的研制

3.1 压力传递和压力密封介质

在人工合成金刚石工艺中,人们为了使固体样品在各个方向上受力均匀,在用高压高温间接静压法合成工艺时(这是我国目前广泛采用的金刚石合成技术),需要借助传压密封介质来对碳源进行压力传递,而不采用用顶锤直接对碳源加压。由于层状硅酸盐矿物叶蜡石具有良好的传压特性,故传统的压力传递介质一直采用叶蜡石材料。

在传压中,传压成功的关键(压力传递均匀等)离不开高压腔的密封。密封材料应具有以下特点:具有高的内摩擦系数、热稳定性能好、易流变、剪切强度大以及电热绝缘性好。由于六面顶压机具有压力大、负荷适中、加热部稳定以及投资少等优点,因此目前六面顶压机就成为我国在金刚石合成工艺中普遍使用的合成设备。在使用六面顶压机的生产上,传压密封介质和密封介质是同一种材料,因此,在材料的选择上就会受到多方面的限制。由于同时

能满足各项要求的材料在现实中是没有的,在实践中,我们在选择材料时就会有所折衷。

3.2 叶蜡石质白云石内衬复合传压密封介质的特点

由于叶蜡石在目前上千度的高温下会发生相变,经分析表明,叶蜡石在 1200℃ 焙烧后,已转变为方石英、 $\alpha - Al_2O_3$ 和多铝红柱石,因此体积收缩,传压密封介质内腔压力变小,致使传压密封性能变坏,失去良好的传压密封特性,进而影响合成工艺(图 2^[9])。由于方解石族矿物(如白云石)具有良好的耐高温、无结晶水等特点,目前在生产中普遍采用这类矿物原料制成内衬,加上外围叶蜡石材料组成复合传压密封介质(图 3,表 1)。

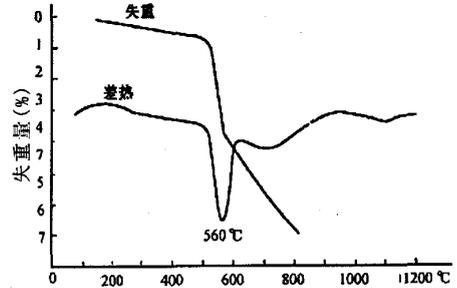


图2 叶蜡石差热分析和失重分析曲线示意图

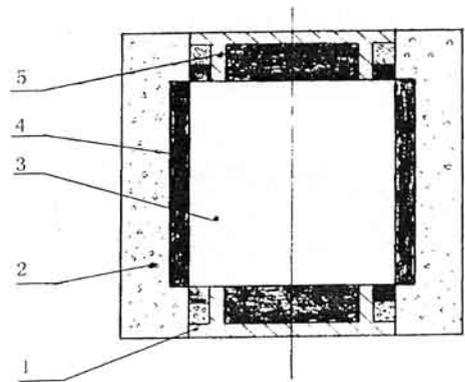


图3 一种复合传压密封介质模型

1,5—复合导电装置;2—密封层;3—合成腔;4—传压层。

根据金刚石合成的特点和环境,从而设计由两种或几种矿物材料组成、采用特殊工艺生产出来的一种复合介质,适合国内合成金刚石液压机大型化的特点。大合成腔体的出现,合成金刚石工艺时间的延长,合成腔内热容量的增大,将会明显改变由单

一叶蜡石在生产中出现的不稳定缺陷。

表1 传压层材料化学成分(%)

项目	传压层	SiO ₂	MgO	CaO
指标	黄白色	3.5~4.5	20~25	28~30

3.3 新型复合传压密封介质合成金刚石应用试验

3.3.1 合成条件

合成试验在实验室小批量进行,具体合成条件为:(1)超高压高温装置为六面顶(6×1000T)液压机;(2)复合介质规格 48.5³×Φ33 mm;(3)触媒合金片: Ni₇₀Mn₂₅Co₅、Φ33×0.4 mm;(4)石墨片 G₄D、Φ33×1.0 mm;(5)复合导电装置尺寸 Φ33×9 mm;(6)组装方式有普通平装、触媒×石墨片=22×25 mm;(7)合成条件与叶蜡石块相比较,见表2。

表2 试验合成条件

试样编号	合成压力(MPa)	合成电流(kA)	合成功率(kW)	合成时间(min)	合成情况
1#(复合介质)	88	2.58	3.2	15	稳定
2#(普通叶蜡石块)	93	2.71	3.9	16	有变化

3.3.2 试验结果与样品分析

试验中得到的金刚石产品对比于表3。

表3 试验对比结果

试样	单产(carat)	单产≥16kgf(carat)	50/60目以粗(重%)	合成内腔壁相变情况
1#	45	7.2	82	基本无变色层
2#	31	5.1	73	有2~3 mm变色层

3.3.3 样品观察与分析

(1)X光衍射分析结果表明,经过高压高温合成后,复合介质传压层只有微量发生高温相变,由此说明传压层具有高温下传压性能稳定的物理特性。而采用普通叶蜡石块,合成腔体周围有很严重的相变层约2~3 mm。

(2)在光学显微镜下,从试样中金刚石晶体生长的情况可以明显看出,在合成棒的端部与中间部位,金刚石晶体的分布状态基本相似,晶体生长比较均匀,完整晶形率很高,无成簇晶体生长的现象,使

晶体生长规律及两端与中间部位明显得到改善。而使用普通叶蜡石块的合成柱两端的端片生长的金刚石颜色与中间片相差很大,黑颗粒单晶及异色晶体较多。

(3)晶体的抗压强度测定表明,同粒度的晶体,采用复合介质合成金刚石的强度要高于叶蜡石合成的金刚石强度1~2 kgf。

4 结语

人造金刚石工业在我国正处于方兴未艾的时期。设备大型化、合成腔体增大等都是未来人工合成金刚石工艺的发展方向,所有这些都对我们研制新型的复合传压密封介质提出了更高的要求。但在这些方面,我们目前所做的工作还远远不够。尤其是叶蜡石资源日益枯竭,而新的替代材料尚未应用于实际生产中,以及合成工艺落后、缺乏创新意识、合成产品质量不稳定等,都严重制约着我国合成金刚石工业的发展。只要我们加强研究,在高压高温技术、设备工艺和腔体材料等方面狠下功夫,相信在不久的将来,我国合成金刚石工业会再创辉煌。

参考文献:

- [1] 刘广志. 2003年国外人造金刚石获新进展,我们怎么办? [J]. 探矿工程. 2003, (5): 67.
- [2] 郑爱云, 赵军伟, 王虎. 我国叶蜡石开发技术研究现状及应用前景[J]. 矿产保护与利用, 2004, (4): 52-54.
- [3] 徐文忻, 等. 叶蜡石传压介质资源初步研究[J]. 矿产与地质. 2003, 17(3): 242.
- [4] 马金龙, 等. 急缺矿种金刚石合成固体密封传压介质叶蜡石资源开发研究及其对策[J]. 地球科学进展. 2000, 15(4): 477.
- [5] 汪灵, 等. 一种绿泥石质固体密封传压介质的研制[P]. CN1218712A. 1999-6-9.
- [6] 方啸虎. 合成金刚石的研究与应用[M]. 北京: 地质出版社. 1996.
- [7] 覃秉振, 等. 长方体叶蜡石在大腔体合成工艺中的应用初探[J]. 超硬材料与宝石(特辑). 2003, (6): 19.
- [8] 金志升, 等. 一种高温高压下防止试块爆炸的新技术[J]. 矿物学报. 1997, 17(3): 297.
- [9] 庞贵彬, 等. 新型传压介质的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程. 2001, (4): 124.