

高温高压下叶蜡石和白云石的结构研究

程学瑞^{1,2,3}, 汪俊博³, 张子龙³, 刘雪坤³, 武玺旺², 王 征^{3*}

¹河南大学物理与电子学院, 河南 开封

²河南黄河旋风股份有限公司, 河南 长葛

³郑州轻工业大学电子信息学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年4月3日; 录用日期: 2024年5月17日; 发布日期: 2024年5月29日

摘 要

叶蜡石和白云石是金刚石高温高压合成工艺中重要的辅助原材料, 直接影响着高压合成过程中的设备安全及产品质量。同时, 高温高压环境必然会对叶蜡石和白云石的结构性能产生重要影响。采用X射线衍射和热重分析研究了叶蜡石模具和白云石套管在高温高压使用前后的成分和结构变化。结果表明: 经高温高压使用后, 叶蜡石模具, 包括其边角处、外侧、中部和内侧均未产生相变, 与使用前具有相似的结构和热稳定性。而白云石则发生明显改变, 高温高压下套管外侧的白云石会部分分解, 生成CaCO₃和MgCO₃, 而套管内侧白云石则相对稳定。但是由于高温扩散作用, 石墨会扩散并在白云石套管内侧形成聚集。因此, 该结果表明, 高温高压使用后的叶蜡石存在再次循环使用的可能性。

关键词

叶蜡石, 白云石, 传压介质, 热重分析, 金刚石

Study on the Structure of Pyrophyllite and Dolomite under High Temperature and Pressure

Xuerui Cheng^{1,2,3}, Junbo Wang³, Zilong Zhang³, Xuekun Liu³, Xiwang Wu², Zheng Wang^{3*}

¹School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng Henan

²Henan Huanghe Whirlwind Co., Ltd., Changge Henan

³School of Electronic Information, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou Henan

Received: Apr. 3rd, 2024; accepted: May 17th, 2024; published: May 29th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 程学瑞, 汪俊博, 张子龙, 刘雪坤, 武玺旺, 王征. 高温高压下叶蜡石和白云石的结构研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 158-164. DOI: 10.12677/japc.2024.132019

Abstract

Pyrophyllite and dolomite are two important auxiliary materials in the high-temperature and high-pressure synthesis process for diamond. Both pyrophyllite and dolomite directly affect the equipment safety and product quality during the diamond production process. Simultaneously, the high-temperature and high-pressure environment will inevitably affect the structural properties of pyrophyllite and dolomite. The composition and structure changes of pyrophyllite and dolomite after the high-temperature and high-pressure process were studied by X-ray diffraction and thermo gravimetric analysis. The results show that there is no phase change in the corner, outside, middle and inside of the pyrophyllite mold after the process of high-temperature and high-pressure. Its structure and thermal stability are similar to the initial pyrophyllite before use. Different from pyrophyllite, under high temperature and high pressure, the dolomite outside the casing will be partially decomposed into CaCO_3 and MgCO_3 , while the dolomite inside the casing is relatively stable. However, due to the high temperature diffusion, the graphite will diffuse and form aggregation in the casing. Therefore, the results show that pyrophyllite after high temperature and high pressure use has the possibility of recycling in theory.

Keywords

Pyrophyllite, Dolomite, Pressure Transfer Medium, TG, Diamond

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

人造金刚石具备超高硬度、超高热导率等优异性能，广泛应用于切磨削加工、钻探、导热封装等领域。金刚石、氮化硼等超硬材料主要采用高温高压合成，而高温高压环境离不开密封传压介质。因此，密封传压介质材料在金刚石高温高压合成工艺中具有举足轻重的作用，传压介质性能的好坏直接影响着高压合成过程中的设备安全及产品质量[1] [2] [3]。叶蜡石是层状硅酸盐矿物，质地柔软，具有优异的密封传压特性，是当前主要的传压密封介质材料[4] [5] [6]。但是，叶蜡石的热传导率较高[7] [8] [9]，容易导致反应腔体的热传导损失。白云石的热导率远低于叶蜡石，为抑制叶蜡石带来的热损失，通常在叶蜡石内壁放置一个较薄的白云石套管，起到保温和绝缘的作用[10] [11] [12]。当前普遍采用这种叶蜡石主体与白云石套管相结合的复合结构作为密封传压介质，保证了金刚石合成腔体的压力和温度的均匀性，进而减少了裂锤的风险，同时减少了能耗并降低了成本。

温度和压力是影响材料结构和性能的两个重要物理学参量。金刚石合成通常需要 5~6 GPa 的压力和 1000~2000℃ 的高温环境[13] [14]，如此高的压力和温度必然会对叶蜡石和白云石的结构性能产生重要影响，进而影响其密封性、传压和绝缘性能。叶蜡石的热稳定性研究表明，高温条件下叶蜡石会脱水和脱羟基，生产脱羟叶蜡石，更高温度则会分解为 SiO_2 和 Al_2O_3 [15] [16] [17]。高温条件下白云石同样不稳定，750℃ 分解为 MgO 和 CaCO_3 ，900℃ 以上 CaCO_3 继续分解为 CaO [18]。金刚石合成过程中，叶蜡石处在硬质合金顶锤密封的高温高压环境中，很难对其直接原位检测分析，只能对使用过后的产物进行离线测试。有报道称高温高压使用后，叶蜡石会相变为硬水铝石、柯石英和蓝晶石[10]。有研究

则认为高温高压作用后叶蜡石主要相变为柯石英和方英石,但是没有发现蓝晶石[19]。因此,由于高压设备和工艺的不同,合成金刚石需要的高温高压条件存在差异,导致研究结果的不同。近年来,随着金刚石合成技术的发展和设备的更新,其合成工艺进一步发生变化,温度和压力的变化必然对叶蜡石和白云石的相变过程和相变结构产生变化,因此有必要对当前合成条件下二者的结构和成分进行进一步研究。

基于此,本文选择目前普遍使用的北京门头沟叶蜡石传压介质和白云石套管进行研究,揭示二者在加压成型和高温高压使用后的结构和成分变化,为传压介质的循环利用和新型传压介质材料研究提供理论依据。

2. 实验

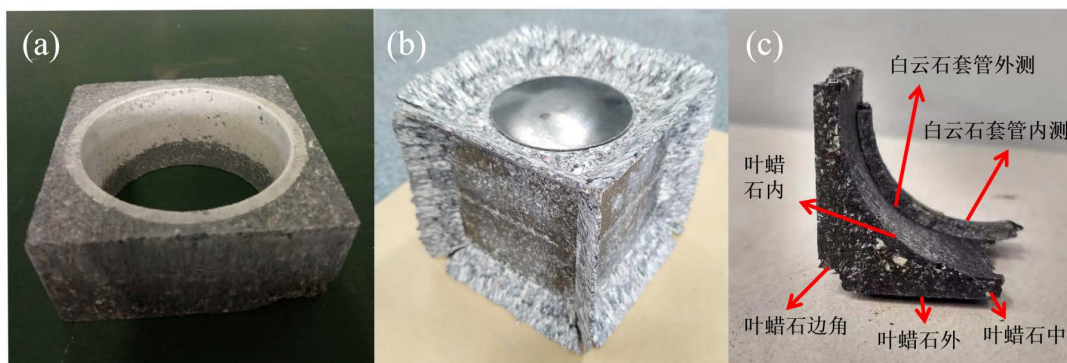


Figure 1. Optical photographs of pyrophyllite
图 1. 叶蜡石光学照片

选择黄河旋风股份有限公司选用的北京门头沟叶蜡石和白云石作为研究对象,首先将二者分别进行研磨,借助模具加压成型后得到图 1 所示的叶蜡石模块(外侧为叶蜡石,内测白色部分为白云石套管)。加压成型后,加入导热石墨条和金刚石合成原料并进行密封,得到图 1(b)所示的加压模块。将加压模块放入压机,进行高温高压合成金刚石。经高温高压后,模块的边角会溢出,卸压后得到图 1(b)所示的结构。在高温高压合成金刚石的过程中,由于存在压力梯度和温度梯度,叶蜡石模具和白云石套管的各个部位存在较大的压力和温度差异。为了研究经过高温高压使用后不同部位叶蜡石成分和结构的差异性,在叶蜡石的内壁、中部、外壁和溢出边角位置分别取样,研磨后对其进行相应的测试。同样,对白云石套管内壁和外壁分别取样,研磨后对其进行测试。为了取样的均匀性和验证结果的重复性,对使用后模具的上述 6 处位置分别进行取样三次,分别测量。

TG 测试是在德国耐驰同步热分析仪 STA 449C 上进行的(测试条件:氛围为氮气,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为室温到 1000°C)。X 射线衍射分析使用日本的 smartlab 型的 X 射线衍射仪完成(测试条件: $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$, X 光波长 1.54 埃,扫速 $10^{\circ}/\text{min}$)。SEM 表征 EDS 分析是在德国的蔡司显微镜 EVO 18 上进行的(测试条件:加速电压 20 kV)。

3. 结果与分析

叶蜡石化学式为 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$,是层状硅酸盐矿物。如图 2 所示,经过与硬水铝石 $\text{AlO}(\text{OH})$ 和叶蜡石($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)的标准 XRD 卡片比较可知,北京门头沟叶蜡石原矿主要由叶蜡石和硬水铝石组成,这与许晨阳等人所报道结果相一致[20]。经过加压成型制作模具后,其 XRD 无明显变化,其主要成分依旧是叶蜡石和硬水铝石。这一结果说明叶蜡石在加压成型过程中的压力、温度环境并未使叶蜡石没有产

生分解或相变。比较高温高压使用前后的叶蜡石模具的边角、外侧、中部和内测等不同部位的 XRD 可知，模具不同部位的 XRD 基本一致，并且与高温高压使用前的叶蜡石磨具的 XRD 图谱相同，仍由硬水铝石和叶蜡石组成。这一结果说明在高温高压使用过程中的模具各部位叶蜡石均发生分解。

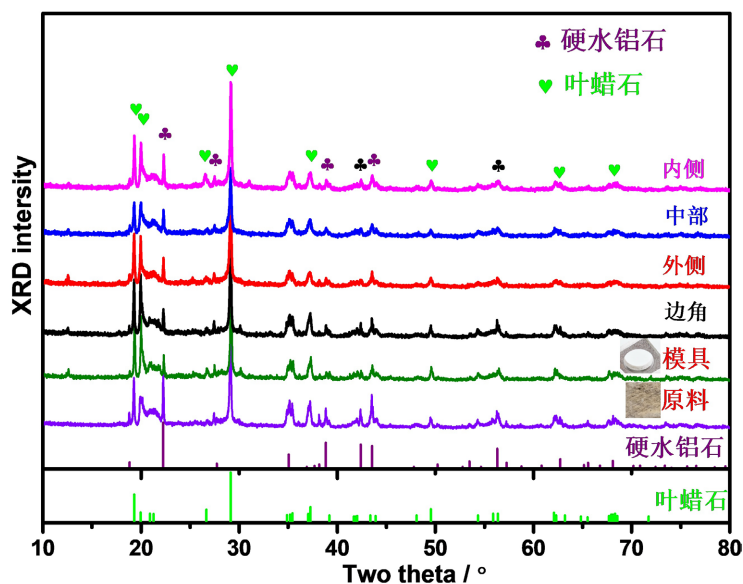


Figure 2. XRD of different parts of foliate molds before and after use
图 2. 叶蜡石模具使用前后不同部位的 XRD

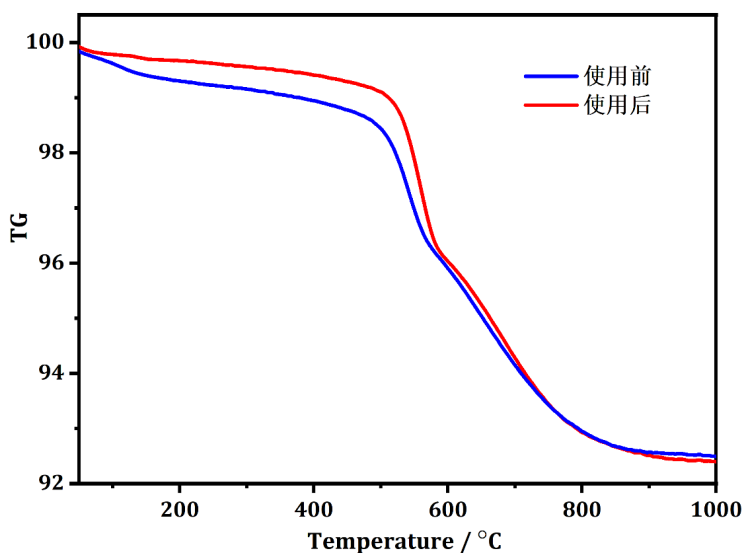


Figure 3. Thermo gravimetric analysis of different parts of foliate molds before and after use
图 3. 叶蜡石模具使用前后不同部位的热重分析

为了进一步验证高温高压使用前后叶蜡石的结构是否变化，对其进行热重检测分析，如图 3 所示。叶蜡石的热重曲线中主要分为三个阶段。第一阶段是室温到 520°C 左右，这一阶段主要是因为叶蜡石原矿中存在吸附的水分子在升温过程中的挥发而引起失重，这一阶段失重率比较小，约 0.621%。第二阶段是 520~582°C 左右，硬水铝石在 550°C 会分解成了三氧化二铝，即 $2\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。同时部分叶

蜡石分解为脱羟基叶蜡石, 即 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) + \text{OH}$ 。因此, 这一阶段失重主要是由于硬水铝石的分解和少量叶蜡石脱羟基, 并且这一阶段失重比较明显, 失重率约为 3.095%, 失重速度这也是整个失重过程中失重最快的一个阶段。第三阶段大概是 582~800℃左右, 剩余的叶蜡石全部脱去羟基引起的。该阶段只有叶蜡石脱羟基, 因此比第二阶段的脱羟基速率慢, 但是该阶段失重率最大, 为 3.351%。高温高压使用后, 叶蜡石的失重曲线并未明显改变, 仍然包含上述三个失重阶段, 而且失重率和失重速率也基本保持一致。热重结果再次证明, 叶蜡石经高温高压使用后, 其结构和性能并无明显变化。叶蜡石热稳定研究结果表明, 600℃以上叶蜡石和硬水铝将不稳定, 叶蜡石会失去羟基为脱羟基叶蜡石, 硬水铝石则会分解为 Al_2O_3 。上述 XRD 结果没有观察到脱羟基叶蜡石和 Al_2O_3 的衍射峰, 说明白云石套管具有非常好的保温隔热作用, 使得外围的叶蜡石模具温度并没有超过 600℃, 或者使用过程中由于顶锤的隔绝, 叶蜡石模具处于一个相对封闭的高压环境, 抑制了叶蜡石和硬水铝的分解。

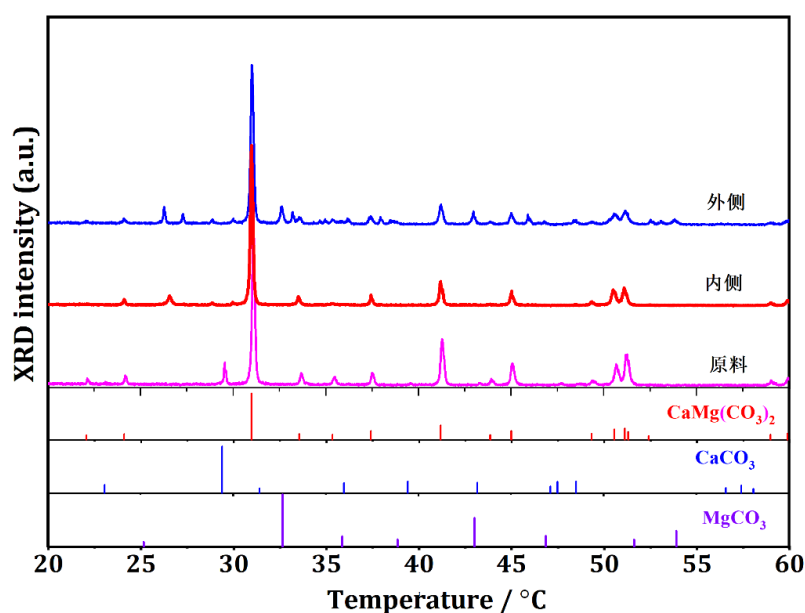


Figure 4. XRD patterns of different parts of dolomite casing before and after use
图 4. 白云石套管使用前后不同部位的 XRD 图谱

将白云石套管使用前后进行研磨测量, 研究高温高压使用前后白云石的结构变化。白云石的化学式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 常温常压下为六方晶系(Hexagonal)。如图 4 所示, 白云石原料的 XRD 与 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的标准衍射卡片非常吻合, 说明其原料为六方结构 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 原料较为纯净。白色的白云石套管经过高温高压使用后变成灰黑色, 主要原因是白云石套管紧靠内部石墨条加热条, 在高温作用下石墨由于扩散运动渗透至白云石材料中, 从而使白云石变成灰黑色。首先对紧挨石墨的白云石套管内壁进行 XRD 测量。如图所示, 其主要衍射峰与白云石一致。只是在 26.6° 出现石墨的衍射峰, 进一步证实了石墨扩散至白云石中。与此不同, 白云石套管外壁的 XRD 结果中并未看到石墨的衍射峰, 说明加压成型的白云石套管密度较大, 石墨高温扩散过程中受到较大阻碍, 使得在内壁沉积较多而外壁较少。除此之外, 高温高压使用后白云石套管外壁 XRD 结果与使用前相比存在显著变化, 观察到霏石结构 CaCO_3 和菱镁矿结构 MgCO_3 的衍射峰, 说明白云石外壁存在白云石高温分解, 生成了 CaCO_3 和 MgCO_3 。奇怪的是, 白云石套管内壁温度更高且压力更大, 但是却没观察到分解产物, 而温度相对较低的外壁却出现高温分解。其原因可能是白云石内壁的压力更高, 从而阻碍了白云石的分解。

Table 1. Physical composition of pyrophyllite and dolomite before and after high-temperature and high-pressure usage
表 1. 叶蜡石和白云石高温高压使用前后的物相组成

样品	条件	使用前	使用后
叶蜡石模具		叶蜡石、硬水铝石	叶蜡石、硬水铝石
白云石套管外侧		白云石	白云石、CaCO ₃ 、MgCO ₃
白云石套管内侧		白云石	白云石、石墨

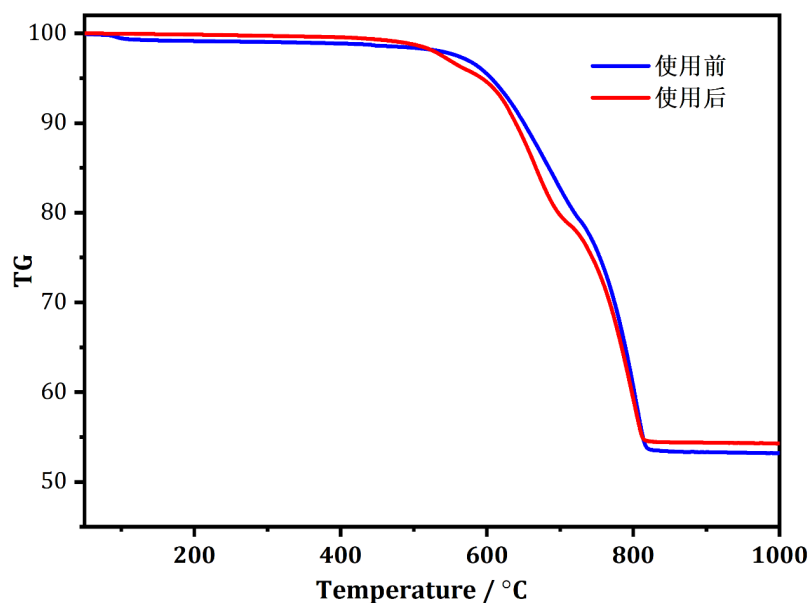


Figure 5. Thermogravimetric analysis of different parts of dolomite casing before and after use
图 5. 白云石套管使用前后不同部位的热重分析

对使用前后白云石套管样品进行热重测试分析,进一步判断其结构变化。如图 5 所示,白云石原料同样存在三个失重阶段。第一阶段是室温到 588°C 左右,该阶段的失重是因为样品中吸附的水分子挥发引起的,该阶段失重率为 1.471%。第二阶段是 588~720°C,白云石分解为 MgO 和 CaCO₃,这一阶段失重率较高,为 19.514%。第三阶段是 720~800°C,对应 CaCO₃的分解,白云石最终生成 MgO 和 CaO。高温高压使用后,白云石的热重曲线并未发生大的改变,上述三个失重阶段仍然存在。除此之外,在 550°C 左右出现一个新的失重过程,该过程应该是源于石墨的氧化。由于高温高压使用过程中石墨扩散至白云石,导致白云石中含有部分石墨残留.因而在 550°C 左右出现一个新的失重过程。

综上所述,根据 XRD 和 TG 曲线分析,高温高压使用前后,叶蜡石模具和白云石套管的成分变化在表 1 中给出。叶蜡石模具的物相和结构并没有发生明显变化,热稳定性也无显著改变。当前,我国超硬材料行业面临着叶蜡石资源枯竭和成本增加的双重压力。该实验结果表明,理论上叶蜡石存在循环使用的可能性,但是其实际效果还有待进一步实验检验。与叶蜡石不同,白云石使用过程中存在高温分解和石墨扩散,会影响其绝缘和保温效果,因此使用后的白云石不可以再循环使用。

4. 结论

采用 XRD 和 TG 分别研究了高温高压使用前后叶蜡石模具和白云石套管的成分和结构变化。XRD 结果显示经高温高压使用后叶蜡石模具,包括其边角处、外侧、中部和内侧等部位均未产生相变,主要由叶

蜡石和硬水铝石构成。TG 结果证明叶蜡石模具在使用前后具有相似的热稳定性, 均包含吸附水挥发、硬水铝石脱去羟基和叶蜡石脱羟基三个失重过程。高温高压过程中, 白云石套管外侧部分会发生分解, 生成 CaCO_3 和 MgCO_3 。而套管内侧的白云石则相对稳定, 但是由于高温扩散, 套管内侧会形成碳聚集。该结果表明, 高温高压使用后的叶蜡石存在再次循环使用的可能性, 有望解决目前叶蜡石资源枯竭的行业困境。

基金项目

本工作得到中国博士后基金面上项目(2022M721301)、河南省博士后科研项目(202103102)、河南省科技攻关项目(232102231057)的资助。

参考文献

- [1] 罗斌. 一种新型传压介质制作工艺及其金刚石合成实验[J]. 超硬材料工程, 2006, 18(4): 19-20.
- [2] 徐国平, 郑日升, 梁红原. 叶蜡石的矿物成分对合成金刚石的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005(2): 64-66.
- [3] Tian, Y., Du, M.H., Zhang, J.W. and He, D.W. (2024) Research on Pressure Transmission and Sealing Performance of Pyrophyllite in a Cubic Large Chamber Static High-Pressure Device. *Acta Physica Sinica*, **73**, Article ID: 019101. <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231087>
- [4] Fontanari, V., Bellin, F., Visintainer, M. and Ischia, G. (2006) Study of Pressure Sensitive Plastic Flow Behaviour of Gasket Materials. *Experimental Mechanics*, **46**, 313-323. <https://doi.org/10.1007/s11340-006-7105-1>
- [5] Mukhopadhyay, T.K., Ghatak, S. and Maiti, H.S. (2010) Pyrophyllite as Raw Material for Ceramic Applications in the Perspective of Its Pyro-Chemical Properties. *Ceramics International*, **36**, 909-916. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.10.026>
- [6] Liu, Y.J., He, D.W., Wang, P., Tang, M.J., Xu, C., Wang, W.D., Liu, J., Liu, G.D. and Kou, Z.L. (2017) Syntheses and Studies of Superhard Composites under High Pressure. *Acta Physica Sinica*, **66**, Article ID: 038103. <https://doi.org/10.7498/aps.66.038103>
- [7] 李勇, 杨勇, 周琴, 王玲. 叶蜡石成分分析方法的选择与验证[J]. 玻璃纤维, 2014(3): 1-5.
- [8] 张莉丽, 林峰, 吕智, 肖乐银, 何绪林, 王文龙, 李立惟. 我国叶蜡石的开发研究及其应用现状(下) [J]. 超硬材料工程, 2014, 26(4): 43-46.
- [9] 车朝红, 赵义文. 传压介质的性能与金刚石的合成[J]. 地质装备, 2000(2): 30-33.
- [10] 徐跃, 陈晓东, 郝兆印. 高温高压后叶蜡石相变的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2007(6): 76-79.
- [11] 贾攀, 张凤莲, 胡来运, 武周军, 赵鹏, 栗波, 孙立伟, 王飞飞. 一种特殊的金刚石合成结构装置[J]. 超硬材料工程, 2016, 28(1): 28-30.
- [12] 陶艳春, 郝兆印, 贾攀, 卢灿华. 高温高压下叶蜡石和白云石的 Raman 光谱分析[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2003, 7(6): 61-64.
- [13] Niu, F., Wang, K., Sun, T., Zhou, P., Hu, W. and Zhu, Y.W. (2021) Lapping Performance of Mixed-Size Agglomerated Diamond Abrasives in Fixed Abrasives Pads. *Diamond and Related Materials*, **118**, Article ID: 108499. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108499>
- [14] Pérez-Rodríguez, J.L., Wiewiora, A., Ramirez-Valle, V., Durán, A. and Pérez-Maqueda, L.A. (2007) Preparation of nano-Pyrophyllite: Comparative Study of Sonication and Grinding. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 1225-1229. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.01.007>
- [15] 张振禹, 汪灵. 叶蜡石加热相变特征的 X 射线粉晶衍射分析[J]. 硅酸盐学报, 1998(5): 618-623, 629.
- [16] 汪灵, 张振禹. 叶蜡石高温物相及其演化特征[J]. 科学通报, 1996, 41(13): 1201-1204.
- [17] 邓雯丽, 邓福铭, 马向东, 许晨阳, 赵君. 叶蜡石高压同步辐射 X 射线衍射分析[J]. 矿业科学学报, 2019, 4(3): 254-260.
- [18] 张书霞, 杨缤维, 鲁伟员, 姚勇, 姜伟, 寇自力. 复合型传压介质的现状及发展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005(6): 77-80.
- [19] 郝兆印, 贾攀, 卢灿华, 李颖. 高温高压条件下叶蜡石的相变[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2003(3): 59-63.
- [20] 许晨阳, 邓雯丽, 朱江坡, 黄佳阳, 荣宇佳, 孙源培. 叶蜡石的水含量对传压密封性能的影响[J]. 山东工业技术, 2018(2): 59-60.