文章编号：1000-5773(2013)01-0034-06

∅42 mm 腔体高岭石-白云石质传压密封介质金刚石合成扩大试验*

杨炳飞[1,2]，刘　杰[3]

（1.北京科技大学，北京　100083；
2.石家庄经济学院，河北石家庄　050031；
3.河南华晶超硬材料股份有限公司，河南郑州　450051）

摘要：高岭石具有良好的流动密封、固体传压及机械加工等物理性能，是传统传压密封介质原料叶蜡石的替代品。采用比纯高岭石更适合作为传压密封介质原料的某地高岭石矿物，经过配料、混料、装模、压制成型以及焙烧等工序，制成了高岭石-白云石质传压密封介质，并对其进行金刚石合成扩大试验。试验结果表明：高岭石-白云石质传压密封介质能够达到与叶蜡石质传压密封介质相当的效果；合成金刚石的单产为 19 g，抗压强度不小于 160 N 的晶粒占 32%，晶粒尺寸大于或等于 0.30 mm 的占 82%，合成 1 g 金刚石的顶锤消耗小于 0.5 g，合成过程稳定。

关键词：高岭石；白云石；传压介质；密封介质；金刚石合成
中图分类号：O521.2；TQ164　　**文献标识码**：A

1　引　言

随着人们对金刚石产品质量要求的逐渐提高，六面顶金刚石合成压机工作缸径及合成腔体不断增大，对传压密封介质原辅材料的要求也越来越高。然而，目前适合作为传压密封介质的叶蜡石资源严重短缺，不能满足人造金刚石工业快速发展的需求。寻找新的传压密封介质原辅材料成为金刚石合成工业一项非常紧迫的任务。近年来，人们在原辅材料的选择及传压密封介质的研制方面做了大量的研究工作[1-13]，取得了一定进展，但是进展缓慢。

本工作根据传压密封介质的特性要求，通过不断遴选传压密封介质原材料，研制一种以高岭石-白云石为主要原料的复合传压密封介质，以期成为传统传压密封介质叶蜡石的替代资源。

2　以高岭石、白云石为原料的传压密封介质的适用性

2.1　传压密封介质原辅材料的性能要求

传压密封介质是静压法合成金刚石的压力传递介质。传压密封介质性能的优劣，在一定程度上决定着金刚石产品的质量和数量，同时还直接影响着生产成本。性能优良的传压密封介质原辅材料应满足：(1) 具有可传递压力的流体静力学特性，能将压力等值传递到高压合成腔的各个位置；(2) 热稳定性好，高温高压下不发生分解及相变；(3) 绝缘性能好，具有较高的电阻率；(4) 可压缩性低，传压密封介质

* **收稿日期**：2012-04-10；**修回日期**：2012-05-16
基金项目：河北省科技支撑计划项目(12273604)
作者简介：杨炳飞(1979－)，男，博士研究生，讲师，主要从事密封传压介质原料及制备工艺研究.
E-mail：13230111893@126.com

本身消耗的压力少；(5) 热传导率低，合成腔内的温度场保持一致；(6) 化学惰性高，不与合成材料发生化学反应；(7) 内摩擦系数高，回弹性好；(8) 容易加工成型。实际上，能够满足以上所有条件的材料并不存在。目前，传压密封介质原料主要选自天然矿物。

2.2　高岭石与白云石的矿物学特性

高岭石为层状硅酸盐矿物，其理论化学组成为：Al_2O_3(41.2%)、SiO_2(48.0%)、H_2O(10.8%)，晶体结构单元由硅氧四面体片和“氢氧镁石”八面体片组成。高岭石以隐晶质致密块状或土状集合体最为常见，电镜下呈半自形或它形片状晶体。致密块状呈土状光泽或蜡状光泽，莫氏硬度为 2.0～3.5，相对密度为 2.60～2.63 g/cm^3；土状块体具粗糙感，具有一定的吸水性和可塑性。高岭石具有较高的耐火度(一般可达 1 750 ℃以上)、良好的电绝缘性、较强的化学稳定性、良好的流动密封和固体传压性、优良的机械加工性能。因此，理论上高岭石可以作为金刚石合成传压密封介质的原辅材料。

白云石为碳酸盐矿物，其理论化学组成为：CaO(30.41%)、MgO(21.86%)、CO_2(47.33%)，常以粒状或致密块状集合体形式存在，莫氏硬度为 3.5～4.0，密度为 2.85 g/cm^3。白云石不含结晶水，与高岭石或叶蜡石相比，高温高压下能够保持物相的稳定。白云石的热膨胀率稍高，在高压腔内能够弥补高岭石相变产生的体积收缩，从而减小腔内的压降。但是，白云石的内摩擦系数小，不宜做密封材料，因此实际生产中仅作为传压材料套在密封材料内部。

2.3　高岭石的矿物学特性对传压密封介质性能的影响

对于以高岭石为主要原料的传压密封介质，影响其传压密封性能的矿物学因素主要包括以下 3 方面。(1) 矿物的相变。高岭石矿物在 500 ℃以上会逐渐脱去结晶水和结构水，在 1 000 ℃左右会发生明显相变，使传压材料的流变性降低，腔内压力改变，影响合成过程的平稳性。(2) 矿物的含水量。纯高岭石的含水量为 10.8%，比叶蜡石(5.0%)高。高岭石中的水分子在高温下会以气体形式放出，使高压腔内的压力产生较大梯度，密封和传压性能下降，导致金刚石合成过程的稳定性降低，“放炮”现象频繁。另外，水分子在高温下会发生分解，生成的氢、氧杂质可能进入晶体内部，影响金刚石的成核和生长。这也是多年来高岭石未能大量用作传压密封介质原辅材料的主要原因之一。(3) 化学成分的变化。天然高岭石矿物往往不是标准或纯矿物，SiO_2 和 Al_2O_3 的比例差异性较大，并且普遍含有少量的 Fe_2O_3，因此不同产地甚至同一产地产出的高岭石存在密封及传压性质不同的情况，由此决定了用天然高岭石制成的传压密封介质的性能具有不确定性。

对于辅料相变的问题，目前的解决方法是采用白云石内衬做套管[14]；而对于辅料含水量较高和化学成分变化的问题，可以通过选材和热处理等方式解决。

3　高岭石和白云石的遴选

3.1　选择依据

根据产出特征，高岭石可分为原生矿和次生矿两种，其中原生高岭石矿中常有石英和褐铁矿，而次生高岭石矿则是经过冲洗、搬运及沉积成矿，几乎只含高岭石。另外，不同产地的高岭石矿由于实际矿物组成不同，其成分差别较大。为了使高岭石原料尽量满足传压密封介质的性能要求，选择原料时，应主要考虑 SiO_2、Al_2O_3 及 H_2O 的含量，使 SiO_2 的质量分数 $w_{SiO_2} \leqslant 50\%$，Al_2O_3 的质量分数 $w_{Al_2O_3} \geqslant 40\%$，$H_2O$ 的质量分数 w_{H_2O} 尽量低。为了减少试验的盲目性、避免损失，选择高岭石时参考传统传压密封介质原料叶蜡石的成分特征。

白云石的性质较为稳定，原料来源广泛，常年稳定供应。

3.2　遴选结果

经过大量试验，选择国内某地产出的高岭石矿。该地高岭石原料产量大，供应充足，并且矿物性质稳定，能够满足长期生产需求。选出的高岭石矿的外观呈土状或粉末状集合体，颜色为浅黄白色，具粗糙感，容易用手捏碎成粉末，吸水后具有明显的可塑性。经测定，该高岭石不是标准纯矿物，实际成分与

36
高　压　物　理　学　报
第 27 卷

纯高岭石有一定差别，除了高岭石外，还含有一定量的叶蜡石、伊利石、石英以及铁矿物。主要化学成分及矿物学性质见表 1、表 2，其中 ρ 为密度，κ_{max} 为极限压缩率，σ_{max} 为极限抗压强度。采用差热-热重分析仪（样品质量 15.9 mg，对比物质 Al_2O_3，Pt 样品盘，空气气氛，升温速率 10.0 ℃/min），测量了高岭石矿的差热-热重（Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis，TG-DTA）曲线，如图 1 所示。

选择的白云石同样也不是纯矿物，其化学成分及矿物学性质见表 3、表 4，其中 μ 为内摩擦系数，α 为热膨胀系数，λ 为热导率。为了增强白云石的使用性能，实际使用时外加少量耐火材料。

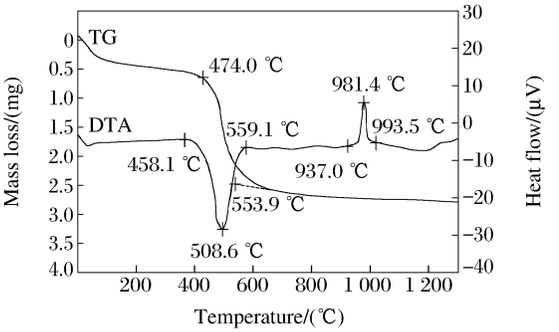


图 1　某地高岭石差热-热重曲线

Fig. 1　TG-DTA curves of kaolinite

表 1　高岭石的主要成分

Table 1　Main composition of kaolinite (%)

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO
37～41	41～51	0.66～0.75	1.2～3.0

表 2　高岭石的矿物学性质

Table 2　Mineralogy properties of kaolinite

Colour	ρ/(g/cm^3)	κ_{max}/(%)	σ_{max}/(MPa)
Yellow white	2.6～2.8	1.2～1.4	99～110

表 3　白云石的主要成分

Table 3　Main composition of dolomite (%)

SiO_2	MgO	CaO	$MgCO_3$
3.5～4.5	20～25	25～30	10～15

表 4　白云石的矿物学性质

Table 4　Mineralogy properties of dolomite

Colour	ρ/(g/cm^3)	μ	α/(10^{-5}K^{-1})	λ/[W/(m·K)]
Gray white	2.6～2.7	0.30～0.47	2.2～3.0	6.5～8.7

4　高岭石-白云石质传压密封介质研制

4.1　传压密封介质结构设计

根据前期的研究结果[14-15]，高岭石-白云石质传压密封介质采用复合结构，如图 2 所示。密封层在外围，尺寸为 58 mm×58 mm×60 mm；传压层为圆环状内衬，套在密封层内侧，整体外观呈空心立方柱结构，传压层内衬厚度为 3 mm，高 30 mm；密封层内腔直径为 42 mm。

4.2　传压密封介质制作

分别将高岭石和白云石原材料进行混料，放置陈化，随后填料装模，压制成型，最后对压制成型的样品进行热处理。热处理工艺采用 3 段升温，最高温度为 320 ℃。通过控制粒度配比、成型剂、陈化时间、压制密度及热处理工艺，调节高岭石-白云石质传压密封介质性能，制作条件如表 5 所示。制作完成的密封传压介质如图 3 所示。

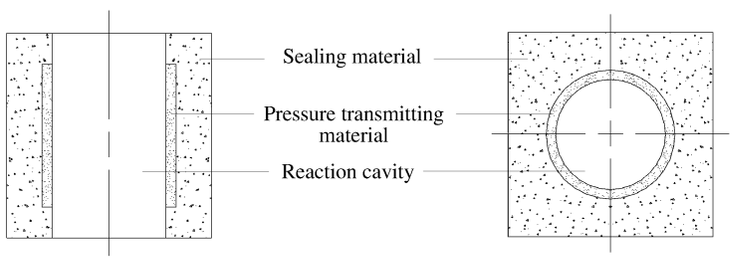


图 2　传压密封介质结构示意图

Fig. 2　Structure of pressure transmitting and sealing medium



图 3　传压密封介质试块

Fig. 3　Test specimen of pressure transmitting and sealing medium

表 5　传压密封介质的制作条件

Table 5　Production conditions of the pressure transmitting and sealing medium

Mineral	Grain size composition		Binder		Aging time /(h)	Pressing density /(g/cm³)
	Size range/(mm)	Content/(%)	Material	Additive amounts/(%)		
Kaolinite	(0.85,1.40)	30	Na_2SiO_3	6	≥24	2.55～2.60
	[0.42,0.85]	50				
	(0,0.42)	20				
Dolomite	[0.15,0.18]	80	Na_2SiO_3	8	≥24	2.55～2.60
	(0,0.15)	20				

5　金刚石合成扩大试验

5.1　试验条件

金刚石合成扩大试验采用 HJ-650 型液压机，粉状合成柱尺寸为∅42 mm×30 mm，复合导电装置尺寸为∅42 mm×10 mm。合成工艺参数为：合成次数 1 000 次，合成压力 54 MPa，第一次停压压力 40 MPa，合成电流 4.2 kA，合成功率 10 kW，合成时间 25 min。合成温度(T)及合成压力(p)变化曲线示意图如图 4 所示。

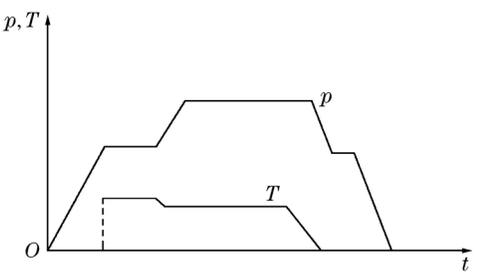


图 4　合成压力及温度曲线

Fig. 4　Synthesis pressure and temperature curves

5.2　试验结果与分析

根据以上合成条件，采用新研制的高岭石-白云石质传压密封介质，在小批次试验成功的基础上进行生产性扩大试验，试验次数超过 1 000 次。在相同试验条件下，采用传统叶蜡石-白云石质传压密封介质，进行对比试验，试验次数也超过 1 000 次。试验结果如表 6 所示，其中 m_{ave} 为平均单产，$x_{\geqslant 160\ N}$ 为抗压强度不小于 160 N 的晶粒比例，$x_{\geqslant 0.30\ mm}$ 为晶粒尺寸大于或等于 0.30 mm 的晶粒比例，Δm_{anvil} 为合成 1 g 金刚石消耗顶锤的质量。

表 6　金刚石合成试验结果

Table 6　Tests results of diamond synthesis

Pressure transmitting and sealing medium	m_{ave}/(g)	$x_{\geqslant 160\ N}$/(%)	$x_{\geqslant 0.30\ mm}$/(%)	Δm_{anvil}/(g)	Process stability
Kaolinite-dolomite	19	32	82	<0.50	Good
Pyrophyllite-dolomite	19	30	85	<0.25	Good

由表 6 可知：采用高岭石-白云石质传压密封介质合成出的金刚石产品平均单产高(19 g)，金刚石质量与以传统叶蜡石-白云石质密封介质合成出的金刚石相当，尽管合成金刚石粒度不小于 0.30 mm 的含量稍低(较传统叶蜡石-白云石质密封介质低 3.5%)，但是抗压强度大于或等于 160 N 的晶粒含量有一定程度增加(较传统叶蜡石-白云石质密封介质高 6.7%)，说明在常规合成条件下，高岭石-白云石原料具有良好的传压密封性能。从表 6 还可以看出，高岭石-白云石质传压密封介质的顶锤消耗略有增加，但是对单位产品成本的影响不大，在可接受范围内。在整个合成过程中，操作简便，合成稳定，合成腔体没有明显相变层，腔体内压力分布均匀。若适当增大热处理温度，延长保温时间，可在一定程度上增加合成稳定性，减低“放炮”几率。

6　结　论

高岭石属层状硅酸盐矿物，具有良好的密封和传压性能，是叶蜡石原辅材料的替代产品。但是，由

于高岭石含水量较高，纯高岭石矿物不适于做传压密封介质原料，并且高岭石原料成分与纯矿物相比有一定差别，增大了密封介质性能的不确定性。通过控制粒度配比、成型剂、陈化时间、压制密度及热处理工艺，选择合适的传压密封介质结构，研制出新型高岭石-白云石质传压密封介质。基于高岭石-白云石质传压密封介质，进行了金刚石合成试验，结果表明：在合成压力为 54 MPa、合成电流为 4.2 kA、合成功率为 10 kW、合成时间为 25 min 的条件下，金刚石平均单产为 19 g，抗压强度不小于 160 N 的晶粒占 32%，晶粒尺寸大于或等于 0.30 mm 的占 82%，合成 1 g 金刚石的顶锤消耗小于 0.5 g，合成过程稳定。

References:

[1] Zhang Z Y, Wang L. X-ray powder diffraction analysis on characteristics of heating phase transformation of pyrophyllite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(5): 618-623. (in Chinese)
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，1998，26(5)：618-623.

[2] Zhou Z J, Chen D Z, Chen B F, et al. A new type pressure transmission medium material—llite [J]. Non-Metallic Mines, 1999, 22(5): 36-37. (in Chinese)
周张健，陈代璋，陈本富，等. 一种新型传压介质材料——伊利石的研究 [J]. 非金属矿，1999，22(5)：36-37.

[3] Ma J L, Qiu L B, Cheng Z, et al. Study and exploitation for badly-need mineral species-synthesizing diamond solid sealed pressure-medium-pyrophyllite [J]. Advance in Earth Sciences, 2000, 15(4): 477-478. (in Chinese)
马金龙，邱亮斌，程 真，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)：477-478.

[4] Chen T H, Wang D X, Fang X H, et al. Mineralogical research on pyrophillite—A pressure-transfer and sealing material in production of synthetic diamond [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, 21(3): 547-550. (in Chinese)
陈天虎，王道轩，方啸虎，等. 合成金刚石生产中叶蜡石传压密封材料矿物学研究 [J]. 矿物学报，2001，21(3)：547-550.

[5] Hao Z Y, Jia P, Lu C H, et al. Phase transformation of pyrophillite under high pressure and high temperature [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2003(3): 59-63. (in Chinese)
郝兆印，贾 攀，卢灿华，等. 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.

[6] Wang S S. Influence of pyrophyllite characters on diamond synthesis technology [J]. Jewellery Science and Technology, 2003, 15(3): 19-22. (in Chinese)
王松顺. 叶蜡石性质对金刚石合成技术的影响 [J]. 珠宝科技，2003，15(3)：19-22.

[7] Li H, Li Y, Xu W X, et al. Study on stress conducting medium materials of pyrophyllite from some places of origin [J]. Non-Metallic Mines, 2004, 27(5): 19-27. (in Chinese)
李 蘅，李 毅，徐文炘，等. 某些产地叶蜡石传压介质材料研究 [J]. 非金属矿，2004，27(5)：19-27.

[8] Xu G P, Zheng R S, Liang H Y. Influence of mineral formation of pyrophyllite on diamond synthesis [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2005(2): 64-66. (in Chinese)
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.

[9] Song C, Hua L. Research on the characteristics of pressure mediator in synthesizing diamond [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2005(4): 55-58. (in Chinese)
宋 城，华 丽. 传压介质在人造金刚石合成中的性能研究 [J]. 金刚石与磨料磨具工程，2005(4)：55-58.

[10] Zhang S X, Yang B W, Lu W Y, et al. Actuality and development of complex pressure medium [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2005(6): 77-80. (in Chinese)
张书霞，杨缤维，鲁伟员，等. 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.

[11] Fang X H, Zheng R S, Wen J J. Influence of calcination of pressure transmission medium on its performance [J]. Superhard Material Engineering, 2008, 20(2): 42-48. (in Chinese)
方啸虎，郑日升，温简杰. 高温锻烧传压介质对其本身性能影响的研究 [J]. 超硬材料工程，2008，20(2)：42-48.

[12] Wang Q S, Zuo H S. Expanding of hydraulic press and synthesis cavity is the trend of development of diamond manufacturing industry [J]. Advanced Materials Industry, 2010(1): 34-36. (in Chinese)

王秦生，左宏森. 合成压机和腔体大型化是金刚石制造业发展的必然趋势 [J]. 新材料产业，2010(1)：34-36.

[13] Wang G Z. Superhard Material [M]. Zhengzhou：Henan Science and Technology Press，1997. (in Chinese)
王光祖. 超硬材料 [M]. 郑州：河南科学技术出版社，1997.

[14] Yang B F，Liu J，Feng A S，et al. Preparation of a new type of composite sealing and pressure transmission medium [J]. Diamond & Abrasives Engineering，2005(3)：65-69. (in Chinese)
杨炳飞，刘　杰，冯安生，等. 一种新型复合传压密封介质的研制 [J]. 金刚石与磨料磨具工程，2005(3)：65-69.

[15] Yang B F，Feng A S，Yue T B，et al. The use of pyrophyllite as hermetical and pressure medium in high pressure synthesis [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2006(1)：35-38. (in Chinese)
杨炳飞，冯安生，岳铁兵，等. 叶蜡石在高压合成中作为密封传压介质的应用研究 [J]. 矿产综合利用，2006(1)：35-38.

Enlarged Scale Tests on Diamond Synthesis by Pressure Transmitting and Sealing Medium with Inside Diameter of 42 mm and Composed of Kaolinite and Dolomite

YANG Bing-Fei[1,2]，LIU Jie[3]

(1. *University of Science and Technology Beijing*，*Beijing* 100083，*China*；
2. *Shijiazhuang University of Economics*，*Shijiazhuang* 050031，*China*；
3. *Henan Sino-Crystal Superhard Material Joint-Stock Co.*，*Ltd.*，*Zhengzhou* 450051，*China*)

Abstract：Kaolinite can take the place of pyrophyllite in the use of pressure transmitting and sealing medium due to its good sealing performance，pressure transmitting property and machining capability. The selected kaolinite sample in this paper is not pure mineral，but it is more suitable for the pressure transmitting and sealing. A new pressure transmitting and sealing medium composed of kaolinite and dolomite is obtained through batching，mixing，shaping，and roasting. With this pressure transmitting and sealing medium，a large number of diamond synthesis tests are conducted. The test results show that the per unit yield of diamond is 19 g，the proportions of crystals whose compression strength and grain size are more than 160 N and 0.30 mm are 32% and 82%，respectively，and the cemented carbide anvil consumption is less than 0.5 g per 1 g of the produced diamond. In addition，the synthesis process observed is stable. Compared with pyrophyllite，the selected kaolinite-dolomite can also achieve considerable effect.

Key words：kaolinite；dolomite；pressure transmitting medium；sealing medium；diamond synthesis