



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116791186 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202310846405.6

(22) 申请日 2023.07.11

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 范大伟 许金贵 周文戈

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理有限公司 11562

专利代理师 张鸾

(51) Int. Cl.

C30B 1/12 (2006.01)

C30B 1/10 (2006.01)

C30B 29/32 (2006.01)

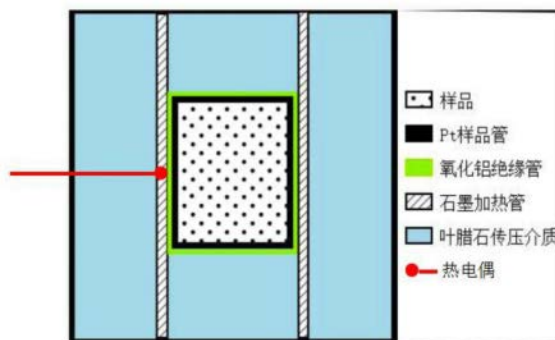
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,属于矿物单晶合成技术领域,以氧化镁粉末、三氧化二铁粉末、二氧化钛粉末和碳粉为原料,按化学计量摩尔比 $(1-x):(x/2):1:(x/4)$ ($0 \leq x \leq 1$) 研磨混合均匀,制成圆柱形产品,然后装入铂金管中,两端密封,组装在高温高压合成组装块中,放置在六面顶压机中进行高温高压反应,反应完成后,得到钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。本发明方法环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶为纯净物,化学稳定性好,解决了目前钛铁矿-镁钛矿固溶体大颗粒单晶样品生长困难的技术问题。



1. 一种在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 以氧化镁粉末、三氧化二铁粉末、二氧化钛粉末和碳粉为原料,按化学计量摩尔比 $(1-x):(x/2):1:(x/4)$ ($0 \leq x \leq 1$) 研磨混合均匀,得到混合物;

(2) 将所述混合物制成圆柱形产品,然后将所述圆柱形产品装入铂金管中,两端密封;

(3) 将所述铂金管组装在高温高压合成组装块中;

(4) 将组装有铂金管的高温高压合成组装块放置在六面顶压机中进行高温高压反应;

(5) 打开铂金管,将反应后的产物取出,在显微镜下挑选出钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

2. 根据权利要求1所述的在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述氧化镁粉末的纯度 $>99.99\%$,所述三氧化二铁粉末的纯度 $>99.99\%$,所述二氧化钛粉末的纯度 $>99.99\%$,所述碳粉的纯度 $>99.99\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,其特征在于,步骤(2)中,两端使用焊枪密封。

4. 根据权利要求1所述的在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,其特征在于,步骤(3)中,组装过程为:在车床上将叶蜡石块中心钻一个孔,然后先将圆形石墨加热管装入孔中,接着将氧化铝绝缘管装入圆形石墨加热管中,再接着将所述铂金管装入氧化铝绝缘管的内部,最后在圆形石墨加热管上下两端用叶蜡石堵头密封。

5. 根据权利要求1所述的在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述高温高压合成组装块内放置有热电偶。

6. 根据权利要求5所述的在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,其特征在于,所述热电偶为K型热电偶。

7. 根据权利要求1所述的在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述高温高压反应过程为:先以 $0.2\text{GPa}/10\text{min}$ 的升压速率,将压力升高到 1.0GPa ,在此压力条件下稳定 30min 后,再以 $0.2\text{GPa}/20\text{min}$ 的升压速率,将压力升高到预设最高压力 $2.0\text{-}3.5\text{GPa}$,然后阶梯加温,所述阶梯加温的步骤如下:以 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,将温度依次升至 300°C 、 600°C 和最高温度 900°C - 1100°C ,在 300°C 和 600°C 温度下各保温 30min ,在最高温度和压力条件下反应 $30\text{-}90\text{h}$ 。

8. 根据权利要求1所述的在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,其特征在于,步骤(5)中,在显微镜下挑选出单一物相、无杂质相的钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

9. 一种钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶,其特征在于,根据权利要求1-8任一项所述的方法合成,为三方晶系结构,空间群为R-3,晶胞参数 $a = 5.0592\text{-}5.0871 \text{ \AA}$, $c = 13.889\text{-}14.070 \text{ \AA}$, $V = 307.87\text{-}315.33 \text{ \AA}^3$,晶体呈现六方柱状、金属光泽,颗粒大小均匀,平均尺寸为 $100\mu\text{m}$,最大尺寸为 $200\mu\text{m}$ 。

一种在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法

技术领域

[0001] 本发明属于矿物单晶合成技术领域,尤其涉及一种在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法。

背景技术

[0002] 钛铁矿是铁和钛的氧化物矿物,是提炼钛的主要矿石。主要化学成分为 FeTiO_3 ,其主要元素为Ti和Fe,其晶体为三方晶系,常呈不规则粒状、鳞片状、板状或片状,颜色铁黑或呈钢灰色,条痕钢灰或黑色。

[0003] 钛铁矿的理论组成: FeO 47.36%, TiO_2 52.64%。 Fe^{2+} 与 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 间可为完全类质同像代替,形成 FeTiO_3 - MgTiO_3 或 FeTiO_3 - MnTiO_3 系列。以 FeO 为主时称为钛铁矿,以 MgO 为主时称为镁钛矿,以 MnO 为主时称为红钛锰矿。

[0004] 在 $>960^\circ\text{C}$ 的高温条件下, FeTiO_3 - Fe_2O_3 可形成完全固溶体。随温度下降,在约 600°C 时, FeTiO_3 - Fe_2O_3 固溶体出溶,在钛铁矿中析出赤铁矿的片晶,并按(0001)定向排列。

[0005] 钛铁矿(FeTiO_3)是钛工业重要的原料,在自旋电子学、光电子、高温集成电路、化学催化剂和光催化剂等方面具有潜在应用,也可用于制造锂电池。镁钛矿(MgTiO_3)因具有铁磁性、传感器、介质、光催化、光学和吸附等特性而具有不同的应用,特别是作为微波介电材料。钛铁矿与镁钛矿在月球地质作用中也具有非常重要的地位。在月球演化过程中,由早期岩浆洋的结晶末期形成钛铁矿堆积岩,主要成分为钛铁矿,镁离子取代铁离子形成镁钛矿,同时二者可以形成无限互溶的固溶体。

[0006] 钛铁矿,常作为副矿物,或在基性、超基性岩中分散于磁铁矿中成条片状,与顽辉石、斜长石等共生。伟晶型钛铁矿,产于花岗伟晶岩中,与微斜长石、白云母、石英、磁铁矿等共生。钛铁矿往往在碱性岩中富集。由于其化学性质稳定,故可形成冲积砂矿,与磁铁矿、金红石、锆石、独居石等共生。据晶形、条痕、弱磁性可与赤铁矿或磁铁矿区别。钛铁矿是最重要的钛矿石矿物。

[0007] 前人的研究表明,在月球岩浆洋结晶分异过程中, FeTiO_3 和 MgTiO_3 可以形成连续固溶体。此外,根据现有月球样品的详细矿物学成分分析结果可知,月球钛铁矿中总含有一定比例的镁钛矿。因此,研究钛铁矿-镁钛矿固溶体矿物的物理化学性质对于深入认识月球内部结构、物质相态、分异和热演化过程,以及深入探讨地球及太阳系的起源和演化具有至关重要的作用。

[0008] 人工合成钛铁矿和镁钛矿系列固溶体单晶实验至今仍未见有相关报道。考虑到高温高压实验模拟一般要求实验样品尺寸大于50微米,因此,探索人工合成高纯度、大颗粒钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法是进一步深入研究钛铁矿-镁钛矿固溶体的晶体结构特征及形成机制的重要前提和基础。

发明内容

[0009] 本发明提供了一种在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,以解决

目前钛铁矿-镁钛矿固溶体大颗粒单晶生长困难的技术问题,同时,该方法具有实验操作简单、实验条件易控制、合成单晶颗粒尺寸大等明显优点。

[0010] 为实现上述目的,本发明提供了一种在高温高压下合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的方法,包括以下步骤:

[0011] (1)以氧化镁(MgO)粉末、三氧化二铁(Fe_2O_3)粉末、二氧化钛(TiO_2)粉末和碳(C)粉为原料,按化学计量摩尔比 $(1-x):(x/2):1:(x/4)$ ($0 \leq x \leq 1$)h研磨混合均匀,得到混合物,所述MgO粉末、 Fe_2O_3 粉末、 TiO_2 粉末和C粉均为分析纯;

[0012] (2)将所述混合物制成圆柱形产品,然后将所述圆柱形产品装入铂金管中,两端密封;

[0013] (3)将所述铂金管组装在高温高压合成组装块中;

[0014] (4)将组装有铂金管的高温高压合成组装块放置在六面顶压机中进行高温高压反应;本发明合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶所需的实验压力条件达到了GPa级别,普通的水热高压釜并不能提供如此高的实验压力条件,因此需要在六面顶压机中进行,且六面顶压机采用滑块式加压方式为样品腔加压,可以为样品腔提供非常均一稳定且相对高的静水压的实验压力环境;

[0015] (5)打开铂金管,将反应后的产物取出,在显微镜下挑选出钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。将碳粉加入到混合原料中,为样品腔提供还原环境,使得样品腔在高温高压条件下,可以将三价铁还原成二价铁,提供合成钛铁矿(FeTiO_3)单晶必不可少的二价铁。将化合物原料按化学剂量摩尔比放在玛瑙研钵中研磨至少4h,作用是使混合物可以充分混合均匀,以便于最终可以获得成分均一且分布均匀的单晶。

[0016] 进一步地,步骤(1)中,所述MgO粉末的纯度 $>99.99\%$,所述 Fe_2O_3 粉末的纯度 $>99.99\%$,所述 TiO_2 粉末的纯度 $>99.99\%$,所述C粉的纯度 $>99.99\%$ 。

[0017] 进一步地,步骤(2)中,两端使用焊枪密封。铂金是一种惰性贵金属,其在高温高压及水热条件下不会与实验化合物样品发生反应,保证了样品腔内实验样品的纯度。铂金管两端密封,可以保证在高温高压实验合成过程中化合物样品不会发生挤出及其他杂质物质混入等情况,保证样品的纯度。

[0018] 进一步地,步骤(3)中,组装过程为:在车床上将叶蜡石块中心钻一个孔,然后先将圆形石墨加热管装入孔中,接着将氧化铝绝缘管装入圆形石墨加热管中,再接着将铂金管装入氧化铝绝缘管的内部,最后在圆形石墨加热管上下两端用叶蜡石堵头密封。组装块是采用叶蜡石加工制成的,将为样品腔提供均一的高压实验环境,保证合成均一的钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。石墨管的作用是为铂金样品管提供热源,使样品腔内处于高温环境;氧化铝管的作用是将铂金管与石墨管绝缘开,避免加热过程中发生短路等情况;叶蜡石堵头的作用是避免在高压实验过程中合成组装块发生挤压变形,避免破坏样品管,保证样品腔的压力均一性。

[0019] 进一步地,步骤(3)中,所述高温高压合成组装块内放置有热电偶。

[0020] 进一步地,所述热电偶为K型热电偶。K型热电偶作为一种温度传感器,K型热电偶通常和显示仪表、记录仪表和电子调节器配套使用。K型热电偶可以直接测量各种生产中从 0°C 到 1300°C 范围的液体蒸汽和气体介质以及固体的表面温度。正极(KP)的名义化学成分为: $\text{Ni}:\text{Cr}=90:10$,负极(KN)的名义化学成分为: $\text{Ni}:\text{Si}=97:3$,其使用温度为 $-200^\circ\text{C} \sim 1300$

℃。K型热电偶具有线性度好,热电动势较大,灵敏度高,稳定性和均匀性较好,抗氧化性能强,价格便宜等优点,被广泛使用。将每一组K型热电偶对称放置在样品腔外壁的中间,即实现样品腔内的温度标定。

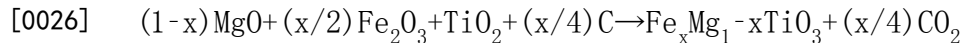
[0021] 进一步地,步骤(4)中,所述高温高压反应过程为:先以0.2GPa/10min的升压速率,将压力升高到1.0GPa,在此压力条件下稳定30min后,再以0.2GPa/20min的升压速率,将压力升高到预设最高压力2.0-3.5GPa,然后阶梯加温,所述阶梯加温的步骤如下:以50℃/min的升温速率,将温度依次升至300℃、600℃和最高温度900℃-1100℃,在300℃和600℃温度下各保温30min,在最高温度和压力条件下反应30-90h。在此条件下,为样品腔内部提供均一稳定的实验温度和压力环境,为样品腔内部的化合物在相应的温度和压力条件下发生相应的化合反应提供充足的反应时间。

[0022] 进一步地,步骤(5)中,使用金刚石切刀打开铂金管;在显微镜下挑选出单一物相、无杂质相的钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶,优选在体视显微镜下挑选。

[0023] 一种根据上述方法合成的钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶,为三方晶系结构,空间群为R-3,晶胞参数 $a = 5.0592-5.0871 \text{ \AA}$, $c = 13.889-14.070 \text{ \AA}$, $V = 307.87-315.33 \text{ \AA}^3$,晶体呈现六方柱状、金属光泽,颗粒大小均匀,平均尺寸为100 μm ,最大尺寸为200 μm 。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和技术效果:

[0025] 本发明结合地球与行星科学、晶体化学、地球化学、结晶学与矿物学、晶体光学、光性矿物学、晶体材料学等相关学科背景,即在地球和行星内部氧化还原条件下缓慢形成钛铁矿-镁钛矿固溶体矿物的原理,采用实验室大腔体压机实验设备,在高温高压条件下模拟钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的形成过程,本发明涉及的主要化学反应方程式为:



[0027] 其中,x为0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1.0。

[0028] 本发明在高温高压条件下,所选的初始原料固体的氧化镁[分子式:MgO]提供了合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶必不可少的镁元素。初始原料固体的三氧化二铁[分子式: Fe_2O_3]提供了合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶必不可少的铁元素。初始原料固体的二氧化钛[分子式: TiO_2]提供了合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶必不可少的钛元素。初始原料固体的碳[分子式:C]提供了合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶必不可少的还原环境。

[0029] 相比天然的钛铁矿-镁钛矿固溶体,因其含有其他杂质(如Ca、Mn、Al、Cr等其他元素),现有报道检测出天然的钛铁矿-镁钛矿固溶体矿物纯净度很难达到90%。本发明合成钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶的过程,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶为纯净物,化学稳定性好,解决了目前钛铁矿-镁钛矿固溶体大颗粒单晶样品生长困难的技术难题。另外,本发明的方法具有操作过程简单、实验条件容易控制等优势。

附图说明

[0030] 构成本发明的一部分的附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0031] 图1为本发明的高温高压样品合成组装示意图;

[0032] 图2为本发明实施例1-6合成的钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶样品显微照片;

[0033] 图3为本发明实施例1合成的钛铁矿-镁钛矿固溶体的典型同步辐射XRD图谱；

[0034] 图4为本发明对比例1合成样品在体视显微镜下显微照片。

具体实施方式

[0035] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式，该详细说明不应认为是对本发明的限制，而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0036] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式，并非用于限制本发明。另外，对于本发明中的数值范围，应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值，以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0037] 除非另有说明，否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料，但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入，用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时，以本说明书的内容为准。

[0038] 在不背离本发明的范围或精神的情况下，可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化，这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0039] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等，均为开放性的用语，即意指包含但不限于。

[0040] 本发明实施例中的原料均通过购买得到，MgO粉末、Fe₂O₃粉末、TiO₂粉末和C粉均为分析纯，其中MgO粉末的纯度>99.99%，Fe₂O₃粉末的纯度>99.99%，TiO₂粉末的纯度>99.99%，C粉的纯度>99.99%。

[0041] 本发明的高温高压样品合成组装示意图见图1，其中Pt样品管即铂金管，样品指的是钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶样品。

[0042] 实施例1

[0043] 以分析纯的MgO粉末、Fe₂O₃粉末、TiO₂粉末和C粉作为起始原料按化学计量摩尔比(1-x):(x/2):1:(x/4)，x=0.1配料，在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀，得到混合物，作为起始原料，将混合物制成圆柱体样品(Φ4.5mm×4.5mm)，将样品装入Φ4.5mm、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中，两端使用焊枪密封。将铂金管组装在高温高压合成组装块中，组装方式具体为：

[0044] ①在车床上将32.5mm×32.5mm×32.5mm的叶蜡石块中心钻一个直径为8mm的圆形通孔；

[0045] ②在叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为8mm，内径为6mm的石墨加热管；

[0046] ③在石墨加热管内放置一个外径为6mm，内径为4.5mm的氧化铝绝缘管；

[0047] ④氧化铝绝缘管内部放置铂金管，上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封。

[0048] 至此，高温高压合成组装块完成，其中高温高压组装块涉及到的尺寸可根据装在铂金管中的样品的尺寸来具体确定；在该高温高压合成组装块内放置有热电偶，该高温高

压合成组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,K型热电偶作控温装置。本发明高温高压合成组装块的优点是:①使用K型热电偶控温,加热系统通过K型热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的实时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶蜡石作为传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性;③石墨管作为加热炉,温度均匀性高。

[0049] 将高温高压合成组装块放入六面顶压机中进行高温高压反应,先以0.2GPa/10min的升压速率,将压力升高到1.0GPa,在此压力条件下稳定30min后,再以0.2GPa/20min的升压速率,将压力升高到预设最高压力2.0GPa,然后阶梯加温,阶梯加温的步骤如下:以50°C/min的升温速率,将温度依次升至300°C、600°C和最高温度900°C,在300°C和600°C温度下各保温30min,在最高温度和压力条件下反应80h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干后,在体视显微镜下挑选单一物相、无杂质相钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0050] 实施例2

[0051] 以分析纯的MgO粉末、Fe₂O₃粉末、TiO₂粉末和C粉作为起始原料按化学计量摩尔比(1-x):(x/2):1:(x/4),x=0.3配料,在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀,得到混合物,作为起始原料,将混合物制成圆柱体(Φ4.5mm×4.5mm),将样品装入Φ4.5mm、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中,两端使用焊枪密封。将铂金管组装在高温高压合成组装块中,组装方式具体为:

[0052] ①在车床上将32.5mm×32.5mm×32.5mm的叶蜡石块中心钻一个直径为8mm的圆形通孔;

[0053] ②在叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为8mm,内径为6mm的石墨加热管;

[0054] ③在石墨加热管内放置一个外径为6mm,内径为4.5mm的氧化铝绝缘管;

[0055] ④氧化铝绝缘管内部放置铂金管,上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封。

[0056] 至此,高温高压合成组装块完成,其中高温高压组装块涉及到的尺寸可根据装在铂金管中的样品的尺寸来具体确定;在该高温高压合成组装块内放置有热电偶,该高温高压合成组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,K型热电偶作控温装置。本发明高温高压合成组装块的优点是:①使用K型热电偶控温,加热系统通过K型热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的实时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶蜡石作为传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性;③石墨管作为加热炉,温度均匀性高。

[0057] 将组装块放入六面顶压机中进行高温高压反应,先以0.2GPa/10min的升压速率,将压力升高到1.0GPa,在此压力条件下稳定30min后,再以0.2GPa/20min的升压速率,将压力升高到预设最高压力2.5GPa,然后阶梯加温,所述阶梯加温的步骤如下:以50°C/min的升温速率,将温度依次升至300°C、600°C和最高温度950°C,在300°C和600°C温度下各保温30min,在最高温度和压力条件下反应60h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干后,在体视显微镜下挑选单一物相、无杂质相钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0058] 实施例3

[0059] 以分析纯的MgO、Fe₂O₃、TiO₂、C粉末作为起始原料按化学计量摩尔比(1-x):(x/2):1:(x/4),x=0.5配料,在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀,得到混合物,作为起始原料,将混

合物制成圆柱体($\Phi 4.5\text{mm} \times 4.5\text{mm}$),将样品装入 $\Phi 4.5\text{mm}$ 、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中,两端使用焊枪密封。将铂金管组装在高温高压合成组装块中,组装方式具体为:

[0060] ①在车床上将 $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心钻一个直径为8mm的圆形通孔;

[0061] ②在叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为8mm,内径为6mm的石墨加热管;

[0062] ③在石墨加热管内放置一个外径为6mm,内径为4.5mm的氧化铝绝缘管;

[0063] ④氧化铝绝缘管内部放置铂金管,上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封。

[0064] 至此,高温高压合成组装块完成,其中高温高压组装块涉及到的尺寸可根据装在铂金管中的样品的尺寸来具体确定;在该高温高压合成组装块内放置有热电偶,该高温高压合成组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,K型热电偶作控温装置。本发明高温高压合成组装块的优点是:①使用K型热电偶控温,加热系统通过K型热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶蜡石作为传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性;③石墨管作为加热炉,温度均匀性高。

[0065] 将组装块放入六面顶压机中进行高温高压反应,先以0.2GPa/10min的升压速率,将压力升高到1.0GPa,在此压力条件下稳定30min后,再以0.2GPa/20min的升压速率,将压力升高到预设最高压力3GPa,然后阶梯加温,所述阶梯加温的步骤如下:以 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,将温度依次升至 300°C 、 600°C 和最高温度 1000°C ,在 300°C 和 600°C 温度下各保温30min,在最高温度和压力条件下反应60h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干后,在体视显微镜下挑选单一物相、无杂质相钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0066] 实施例4

[0067] 以分析纯的 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、C粉末作为起始原料按化学计量摩尔比 $(1-x):(x/2):1:(x/4)$, $x=0.7$ 配料,在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀,得到混合物,作为起始原料,将混合物制成圆柱体($\Phi 4.5\text{mm} \times 4.5\text{mm}$),将样品装入 $\Phi 4.5\text{mm}$ 、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中,两端使用焊枪密封。将铂金管组装在高温高压合成组装块中,组装方式具体为:

[0068] ①在车床上将 $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心钻一个直径为8mm的圆形通孔;

[0069] ②在叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为8mm,内径为6mm的石墨加热管;

[0070] ③在石墨加热管内放置一个外径为6mm,内径为4.5mm的氧化铝绝缘管;

[0071] ④氧化铝绝缘管内部放置铂金管,上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封。

[0072] 至此,高温高压合成组装块完成,其中高温高压组装块涉及到的尺寸可根据装在铂金管中的样品的尺寸来具体确定;在该高温高压合成组装块内放置有热电偶,该高温高压合成组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,K型热电偶作控温装置。本发明高温高压合成组装块的优点是:①使用K型热电偶控温,加热系统通过K型热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶蜡石作为传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性;③石墨管作为加热炉,温度均匀性高。

[0073] 将组装块放入六面顶压机中进行高温高压反应,先以0.2GPa/10min的升压速率,

将压力升高到1.0GPa,在此压力条件下稳定30min后,再以0.2GPa/20min的升压速率,将压力升高到预设最高压力3.5GPa,然后阶梯加温,所述阶梯加温的步骤如下:以50°C/min的升温速率,将温度依次升至300°C、600°C和最高温度1050°C,在300°C和600°C温度下各保温30min,在最高温度和压力条件下反应60h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干后,在体视显微镜下挑选单一物相、无杂质相钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0074] 实施例5

[0075] 以分析纯的MgO、Fe₂O₃、TiO₂、C粉末作为起始原料按化学计量摩尔比(1-x):(x/2):1:(x/4),x=0.9配料,在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀,得到混合物,作为起始原料,将混合物制成圆柱体(Φ4.5mm×4.5mm),将样品装入Φ4.5mm、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中,两端使用焊枪密封。将铂金管组装在高温高压合成组装块中,组装方式具体为:

[0076] ①在车床上将32.5mm×32.5mm×32.5mm的叶蜡石块中心钻一个直径为8mm的圆形通孔;

[0077] ②在叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为8mm,内径为6mm的石墨加热管;

[0078] ③在石墨加热管内放置一个外径为6mm,内径为4.5mm的氧化铝绝缘管;

[0079] ④氧化铝绝缘管内部放置铂金管,上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封。

[0080] 至此,高温高压合成组装块完成,其中高温高压组装块涉及到的尺寸可根据装在铂金管中的样品的尺寸来具体确定;在该高温高压合成组装块内放置有热电偶,该高温高压合成组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,K型热电偶作控温装置。本发明高温高压合成组装块的优点是:①使用K型热电偶控温,加热系统通过K型热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的实时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶蜡石作为传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性;③石墨管作为加热炉,温度均匀性高。

[0081] 将组装块放入六面顶压机中进行高温高压反应,先以0.2GPa/10min的升压速率,将压力升高到1.0GPa,在此压力条件下稳定30min后,再以0.2GPa/20min的升压速率,将压力升高到预设最高压力3.5GPa,然后阶梯加温,所述阶梯加温的步骤如下:以50°C/min的升温速率,将温度依次升至300°C、600°C和最高温度1100°C,在300°C和600°C温度下各保温30min,在最高温度和压力条件下反应30h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干后,在体视显微镜下挑选单一物相、无杂质相钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0082] 实施例6

[0083] 以分析纯的MgO、Fe₂O₃、TiO₂、C粉末作为起始原料按化学计量摩尔比(1-x):(x/2):1:(x/4),x=0.9配料,在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀,得到混合物,作为起始原料,将混合物制成圆柱体(Φ4.5mm×4.5mm),将样品装入Φ4.5mm、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中,两端使用焊枪密封。将铂金管组装在高温高压合成组装块中,组装方式具体为:

[0084] ①在车床上将32.5mm×32.5mm×32.5mm的叶蜡石块中心钻一个直径为8mm的圆形通孔;

[0085] ②在叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为8mm,内径为6mm的石墨加热管;

[0086] ③在石墨加热管内放置一个外径为6mm,内径为4.5mm的氧化铝绝缘管;

[0087] ④氧化铝绝缘管内部放置铂金管,上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封。

[0088] 至此,高温高压合成组装块完成,其中高温高压组装块涉及到的尺寸可根据装在铂金管中的样品的尺寸来具体确定;在该高温高压合成组装块内放置有热电偶,该高温高压合成组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,K型热电偶作控温装置。本发明高温高压合成组装块的优点是:①使用K型热电偶控温,加热系统通过K型热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的实时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶蜡石作为传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性;③石墨管作为加热炉,温度均匀性高。

[0089] 将组装块放入六面顶压机中进行高温高压反应,先以0.2GPa/10min的升压速率,将压力升高到1.0GPa,在此压力条件下稳定30min后,再以0.2GPa/20min的升压速率,将压力升高到预设最高压力2.5GPa,然后阶梯加温,所述阶梯加温的步骤如下:以50°C/min的升温速率,将温度依次升至300°C、600°C和最高温度950°C,在300°C和600°C温度下各保温30min,在最高温度和压力条件下反应90h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干后,在体视显微镜下挑选单一物相、无杂质相钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0090] 本发明实施例1-6合成的钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶样品显微照片见图2。

[0091] 对比例1

[0092] 与实施例1相比,区别仅在于,高温高压反应的参数设置调整为:压力设置为以0.2GPa/20min的升压速率升至2.0GPa,温度设定为以10°C/min的速率升900°C,保温80h。

[0093] 对比例1合成样品在体视显微镜下显微照片见图4,可以观察到的是,在该条件下,不能合成得到钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0094] 对比例2

[0095] 与实施例2相比,区别仅在于,高温高压反应的保温时间为5h。

[0096] 可以观察到的是,在该条件下,不能合成得到钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0097] 对比例3

[0098] 与实施例3相比,区别仅在于,起始原料中未加入起到还原作用的C粉。

[0099] 可以观察到的是,在该条件下,不能合成得到钛铁矿-镁钛矿固溶体单晶。

[0100] 以上,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

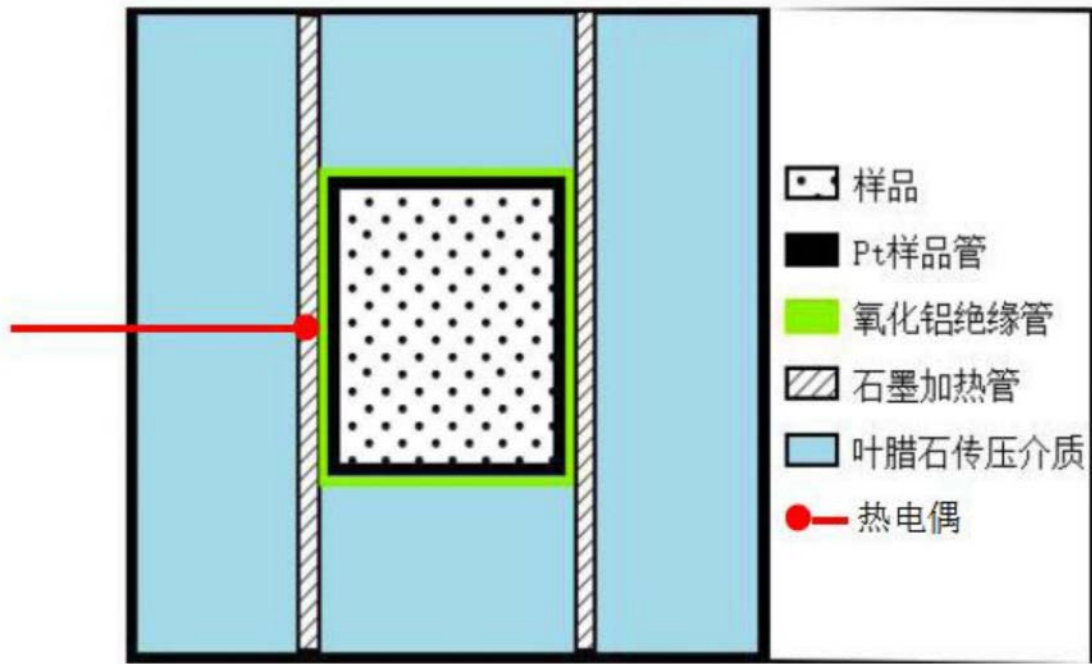


图1

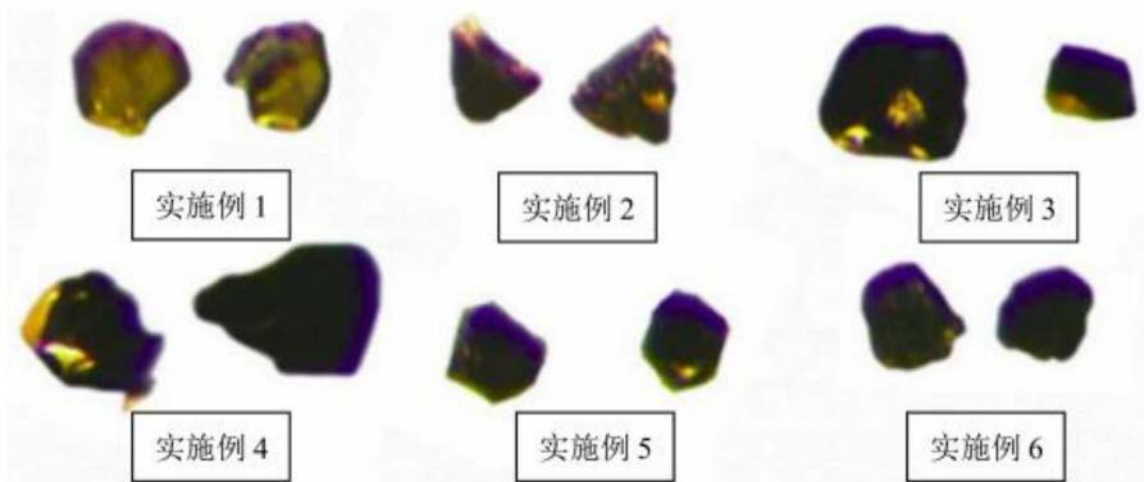


图2

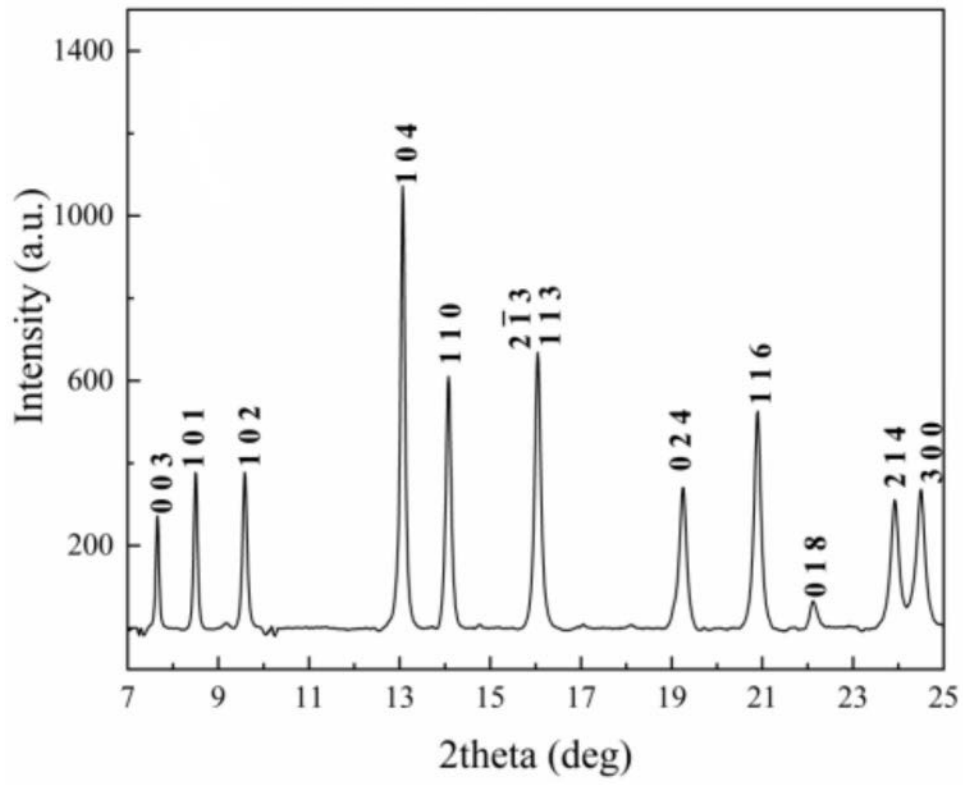


图3

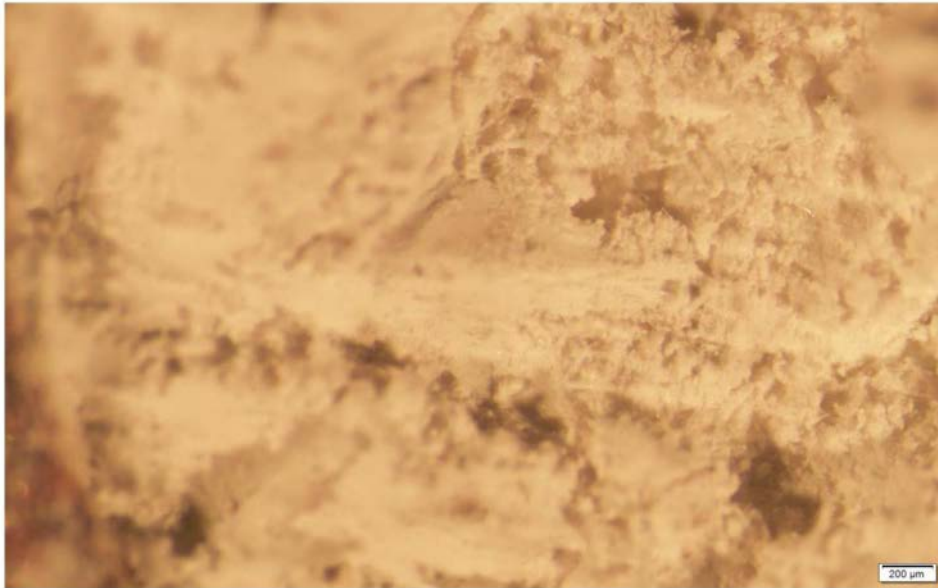


图4