

金刚石合成过程中的“黄粉”化现象研究*

卢斌¹, 易丹青¹, 余志明¹, 周琳¹, 张建安²

(1. 中南大学 材料科学与工程系, 湖南 长沙, 410083; 2. 长沙矿冶研究院, 湖南 长沙 410012)

摘要: 在人造金刚石的合成过程中, 经常可在触媒合成片上观察到“黄粉”化现象, 该现象的出现严重地影响着金刚石的合成质量与产量。本文借助 XRD、SEM 以及 EDS 手段, 对“黄粉”的相组成进行了分析, 并初步地分析了该现象的形成原因。

关键词: 金刚石; 触媒合金; 叶腊石; 锰铝石榴石

3 实验结果与讨论

在扫描电镜下对发生“黄粉”现象触媒合成片的表面形貌进行了观察, 见图 1a、b、c、d 所示。

1 引言

触媒能明显降低人造金刚石合成条件(如温度、压力)。因此, 静压熔媒法一直是国内外工业化生产人造金刚石的主要方法。提高金刚石质量一直是超硬材料科学工作者和生产者永恒的课题, 人们已注意到触媒合金的化学成分^[1]、组织结构^[2-3]、第二相杂质含量^[4]、叶腊石中的结晶水^[5]以及合成工艺条件^[6]等方面对金刚石合成的影响。然而, 在工程应用中时常在合成棒中的触媒片上发现有“黄粉”现象。该现象的出现严重地影响着金刚石的合成质量与产量, 一直受到触媒与金刚石生产厂家的关注。文献[7]认为白色物主要是属于橄榄石类的 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 复合氧化物, 认为其是由叶腊石中的结晶水在高温高压下与触媒发生反应引起的。文献[8]进一步认为白色物是在高温高压条件下挤入合成棒中的叶腊石与触媒合金发生一系列复杂反应致使触媒渣化的结果。作者结合实际经验, 进一步探讨了“黄粉”现象的形成原因, 以期为指导生产实际提供理论依据。

2 实验及分析方法

样品为作者在金刚石合成实验中收集到的含有“黄粉”的合成棒样品。所用触媒片为长沙矿冶院生产的 (wt%) $\text{Ni}_{75}\text{Mn}_{25}\text{Co}_3$ 触媒, 所用碳片为东新电碳厂生产的 T64P 碳片, 传压介质为北京门头沟叶腊石。人造金刚石合成实验是在国产 DS-029B ($6 \times 10\text{MN}$) 型六面顶压机上进行。在 JSM-5600LV 及 KYKY-2800 扫描电镜及能谱仪上对样品进行形貌观察与能谱分析。将含有“黄粉”的合成棒样品研磨成-60 目的粉末, 然后在 SIEMENS D5000 X 衍射仪上进行物相分析, $2\theta: 15^\circ \sim 120^\circ$ 。

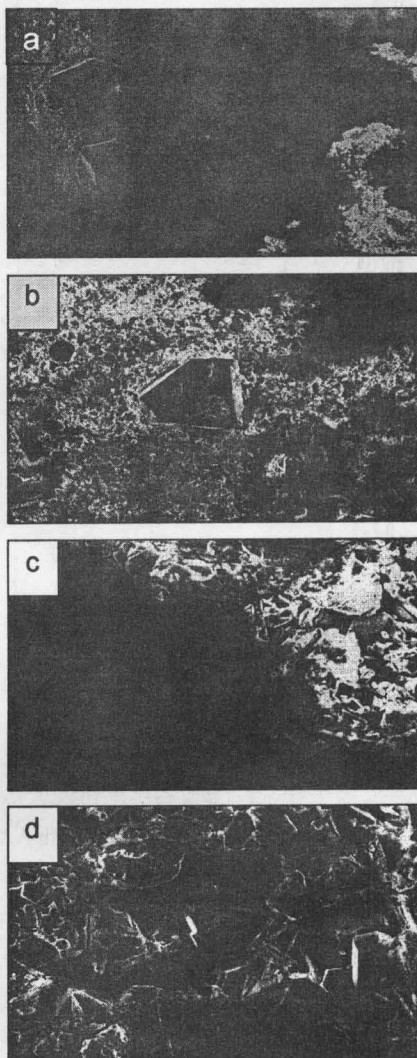


图 1 “黄粉”触媒合成片 SEM 照片
Fig 1 SEM figures of catalytic alloy with AAPP

*基金项目: 湖南省有色金属材料重点实验室资助

图 1a 中显示着未完全“黄粉化”的触媒合成片表面金刚石形成与生长情况,可以看出,发生“黄粉化”的触媒合成片表面还零星分布金刚石,但其大小、数量明显减小,且形状多边形化明显(见图 1b)。在未“黄粉化”的地方仍可见生长形态较好的金刚石(见图 1a)。对“黄粉”化的地方进一步观察,可见“黄粉”粉末多呈现出规则的外形,图 1c、d 所示。对该规则形态的粉末进行了能谱分析,EDS 结果见图 2。由此可知,该粉末化学组成主要为 Mn、Si、Al 以及 O 元素,此外,还有少量 Ca、Ti 元素。

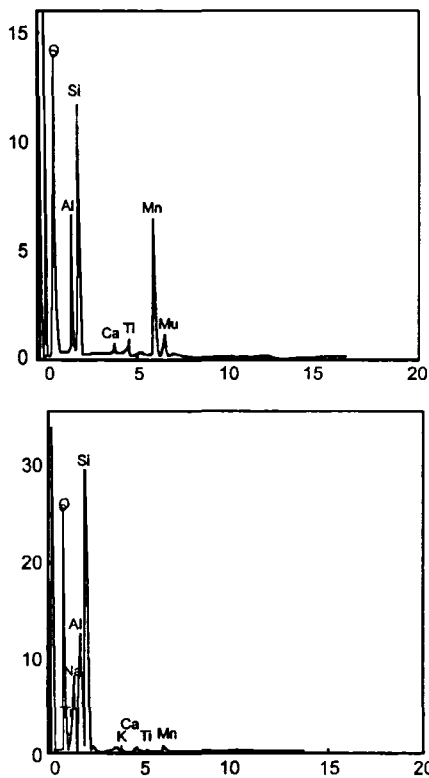


图 2 “黄粉”触媒合成片 EDS

Fig 2 EDS spectrum of catalytic alloy with AAPP

含有“黄粉”化粉末的 X 射线衍射谱见图 3 所示。物相分析结果可知,样品中除含有应该出现的立方晶系的金刚石相、六方晶系的石墨相外,还出现了斜方晶系的石英(SiO_2)、立方晶系的锰铝石榴石($\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ ($\text{Mn}_3^{2+}\text{Al}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$))相、斜方晶系的锰橄榄石相($\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$)以及单斜晶系的叶蜡石($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)相。前两个相属金刚石合成过程中的正常相,而石英 SiO_2 、锰铝石榴石 $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ 与锰橄榄石 ($\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$) 以及叶蜡石

($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) 则为不该出现的反常相。锰铝石榴石 $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ 属反常相。该相为岛状结构硅酸盐,晶体结构属于等轴晶系, $\text{O}_h^{10}-\text{Ia}3\text{d}$, $a_0=1.1621\text{nm}$, $Z=8$ 。其属于石榴石型晶体结构,孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体被三价阳离子的八面体 $[\text{AlO}_6]$ 所联结,其间形成一些较大的十二面体空隙,这些空隙实际上可组成为畸变的立方体。它的每个角顶都由 O^{2-} 离子所占据,中心位置为二价金属离子 Mn^{2+} 。而叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 则属层状结构硅酸盐,晶体结构属于单斜晶系, $\text{C}_2^6-\text{C}_{2/c}$, $a_0=0.515\text{nm}$, $b_0=0.892\text{nm}$, $c_0=1.859\text{nm}$, $\beta=99^\circ 55'$, $Z=4$ 。叶蜡石矿物的结构单元层属三层型(ToaT 型)即一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体/一个 $[\text{AlO}_6](\text{OH})_2$ 八面体/一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片连结组成单元层。结构单元层之间由微弱的范德华力连接在一起。由此可以初步推测当叶蜡石挤入触媒片与石墨片之间后,在高温、高压以及液态触媒的参与下,叶蜡石会发生分解脱水,相对于触媒中的其它金属原子,由于金属 Mn 原子的活性大,将优先被氧化变成二价金属离子 Mn^{2+} , 进入孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体与三价阳离子的八面体 $[\text{AlO}_6]$ 所联结形成的一些较大的十二面体空隙中,形成石榴石型晶体结构。其形成的锰石榴石矿物相的含量应与反应动力学条件有关。由于液态触媒中金属锰原子的含量的减少以及这些锰石榴石等矿物相的形成,明显影响着金刚石晶核以及生长所需要的 sp^2C 的供给,结果不生长或少生长金刚石。

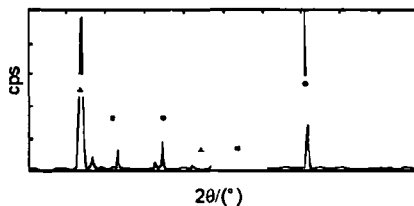


图 3 “黄粉”触媒合成片 XRD 谱图

Fig 3 XRD spectrum of catalytic alloy with AAPP

▲- SiO_2 ; ●-金刚石; ■- $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

4 结论

“黄粉片”现象的产生是由于叶蜡石挤入合成棒中后,在高温高压条件下首先与触媒合金中的金属锰发生反应,随动力学条件的不同会形成相应的硅

(下转第 1277 页)

Study on the Moisture Absorption Behavior of Three-Dimensionally Braided Carbon Fibre Reinforced Epoxy Composites

CHEN Gui-cai, WANG Yu-lin, WAN Yi-zao, WANG Yu-guo, ZHOU Fu-gang

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

Abstract: The moisture absorption behaviors of three-dimensionally braided carbon fiber reinforced Epoxy composites ($C_{3D}/Epoxy$) and effect of external stress were studied. The results showed that water sorption process of the stressed and unstressed $C_{3D}/Epoxy$ composites can be described by Fick's law of diffusion. The mechanical properties of both $C_{3D}/Epoxy$ composites gradually degraded with immersion time during water absorption process. The external stress increased the rate of water absorption, but reduced the equilibrium moisture content. The stressed composite showed a lower reduction in mechanical properties (shear, bending and impact strengths) in comparison to the unstressed counterpart.

Key words: three-dimensionally braided carbon fiber composite materials moisture absorption external stress

(上接第 1270 页)

酸盐矿物相, 结果毒化了触媒合金合成金刚石的催化效果。

参考文献:

- [1] 关长斌, 王艳辉. 东北重型机械学院学报, 1995, 19 (4): 339~343.
- [2] 杜香竹, 秦宇光, 朱贵增, 付 谦等. 东北大学学报, 1996, 17 (1): 60~64.
- [3] 王振强, 林清英, 吴伯群. 钢铁研究学报, 1997, 11: 32.
- [4] 王志法, 姜国圣. 中南矿冶学报, 1993, 24 (2): 233~236.
- [5] 方啸虎. 超硬材料科学与技术. 地质出版社, 1998, 10: 298.
- [6] 张建安, 刘树桢. 中国有色金属学报, 1996, 6 (1): 136.
- [7] 孙 江. 磨料磨具与磨削, 1988: 16.
- [8] 丁冬云, 何旭初, 邓瑞湘. 湖南冶金, 1999, (1): 6~9.

作者简介:

卢 斌 讲师, 主要从事快速凝固铝合金、功能复合材料的教学与科研等工作, 目前承担着国家“973”项目一子课题, 已发表论文 20 余篇。

Study on Catalytic Alloy's Pulverization in the Process of Diamond Synthesis

LU Bin¹, YI Dan-qing¹, YU Zhi-ming¹, ZHOU Lin¹, ZHANG Jian-an

(1. Department of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha, 410083, China;

2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha, 410012, China)

Abstract: The catalytic alloy's pulverization phenomenon(AAPP) in the process of diamond synthesis affects the property and productivity of diamond seriously. In this study, XRD, SEM and EDS were used to investigated the composition of the pulverizing powder and the reasons of its formation. Then, some reasons for the powder's formation were given.

Key words: synthetic diamond; catalytic alloy; pyrophyllite; spessartite