

铁基触媒的组织结构对合成金刚石的影响

Effects of Iron-based Catalyst Structure on Diamond Synthesizing

李和胜^{1,2}, 崔建军^{1,2}, 李木森^{1,2}

(1 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061;

2 山东省超硬材料工程技术研究中心, 山东 邹城 273500)

LI He-sheng^{1,2}, CUI Jian-jun^{1,2}, LI Mu-sen^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Shandong

University, Jinan 250061, China; 2 Shandong Engineering Research

Centre for Super-hard Materials, Zoucheng 273500, Shandong, China)

摘要: 采用粉末冶金铁基触媒在六面顶压机上高温高压合成金刚石。使用高性能金相显微镜, 扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对合成之后触媒的组织结构进行系统的表征。试验发现, 触媒组织主要由粗大的板条状初生渗碳体和细密的共晶莱氏体构成; 金刚石生长效果不好时, 触媒组织中夹杂有团絮状石墨。分析认为, 初生渗碳体极有可能就是金刚石生长的直接碳源, 即高温高压下溶解于触媒熔体的石墨首先与触媒合金形成碳化物, 在触媒的催化作用下, 碳原子自渗碳体脱溶, 沉积到金刚石表面, 完成金刚石的生长。

关键词: 铁基触媒; 组织结构; 人造金刚石; 高温高压

中图分类号: TQ164 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0057-03

Abstract: The synthesizing diamond experiment was carried out at six-anvil high pressure apparatus with iron-based catalyst made by powder metallurgy. The microstructure of synthesized catalyst was investigated by means of optics microscope, scanning electron microscope and X-ray diffraction. The results indicate that the metallographic microstructure of catalyst is composed of coarse lathy original cementite and compact eutectic ledeburite. Much block graphite can be found in catalyst structure corresponding to poor quality and few yield of diamond. In general, it is very possible that the original cementite in catalyst is the direct carbon source of diamond. The process can be described as below: the graphite will firstly dissolve into the molten catalyst and form carbide with catalyst alloy at high temperature and high pressure. The carbon atom groups separate from cementite, then deposit on the growing diamond crystals to make them grow up.

Key words: iron-based catalyst; structure; synthetic diamond; high temperature and high pressure

自从 1955 年人类首次成功合成金刚石以来, 人造金刚石合成技术已经取得了三次飞跃。在工业领域, 有触媒参与的高温高压间接静压法一直是人工合成金刚石的主要方法^[1,2]。作为人工合成金刚石的重要原材料, 有关触媒优选原则、成分设计、制备方法以及催化机理等方面的研究一直是研究的重点^[3-7]。

触媒的组织结构对合成金刚石有着重要的影响, 直接影响金刚石的生长质量。因此, 研究触媒的组织, 探讨何种触媒组织适宜生长高品位的金刚石, 对于优化金刚石的合成工艺和提高金刚石的品位与质量有着重要的理论指导意义。

1 实验方法

以单质金属铁粉和镍粉为主要原料, 采用粉末冶金方法制备片状触媒。借鉴粉末工艺组装合成压块, 在国产六面顶金刚石压机上采用压力功率动态匹配工艺高温高压合成金刚石。合成压力约为 5.4~5.6 GPa, 温度约为 1600~1650K, 合成时间为 780s^[8]。

合成结束之后, 断电卸压, 使合成压块淬火。沿触媒与石墨的界面打开合成压块, 自断面上挑取金刚石晶体之间的触媒。一部分进行镶嵌、研磨制成金相试样, 在 Nikon 高性能金相显微镜和 JSM-6380LA 型扫

描电子显微镜 (SEM) 下观察其组织; 另一部分研磨成粉末, 置于 D/max- γ c 型阳极转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 下标定物相。

2 实验结果的分析与讨论

2.1 铁基触媒的金相组织

由于合成腔体存在一定的压力和温度梯度, 通过压机施加的, 符合金刚石优晶区要求的压力和温度条

件并不能保证腔体每一部分都能达到最优的金刚石生长效果^[9]。图 1 是使用 SEM 观察得到的同一合成压块不同横断面的形貌, 清楚地反映了金刚石不同的生长效果。

图 1a 反映的断面上金刚石的形核量较多, 且在合成压块断面上均匀分布, 具有较为完整的结晶形状。图 1b 反映的断面则没有金刚石形核, 只存在几个触媒与碳源发生局部熔融的痕迹。对应这两个断面的触媒的金相组织如图 2 所示。

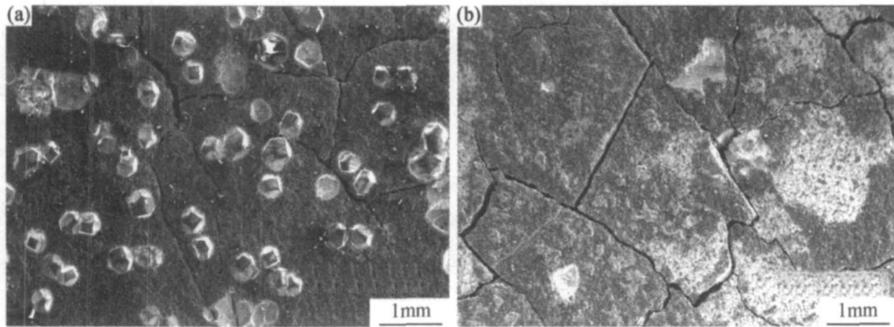


图 1 合成压块断面的 SEM 形貌 (a)合成效果较好;(b)合成效果较差

Fig. 1 Section morphology of synthetic bulk under SEM (a) better effect; (b) worse effect

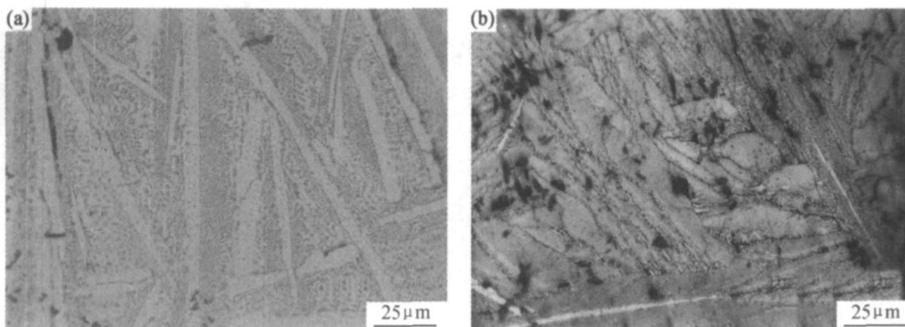


图 2 对应不同金刚石生长效果的铁基触媒的金相组织 (a)合成效果较好;(b)合成效果较差

Fig. 2 Metallographic structure of iron-based catalyst corresponding to different growth effect of diamond (a) better effect; (b) worse effect

由图 2a 可以看出, 触媒组织基本由两相构成, 一是粗大的板条状相, 另一是形态不同但是很细密的共晶组织。板条状相较为粗大, 且基本贯穿试样的整个表面, 可以认定这种相是在触媒的熔液中形成的, 是一种初生相。使用维氏硬度计对不同相检测发现, 粗大板条状相的显微硬度为 HV992, 细密共晶组织的显微硬度为 HV648。鉴于铁基触媒的成分构成, 结合冶金学知识可初步确定板条状相为初生渗碳体, 细密的共晶组织为共晶莱氏体^[10], 即合成之后的铁基触媒的组织由初生渗碳体和共晶莱氏体组成。

由图 2b 可以看出, 金刚石生长效果不好时的触媒组织依然主要是由粗大的板条状初生渗碳体和细密的

莱氏体共晶组织构成, 但是初生渗碳体的走向很不规则, 且在共晶组织上还散布有较多的块状石墨。

在温度压力达到金刚石生长区间时, 金属触媒开始熔化, 形成熔融液, 并开始熔解石墨。石墨融进触媒熔液之后, 很快就达到过饱和, 在与触媒合金化合之后, 从溶液中析出, 即初生渗碳体。莱氏体共晶组织则是在合成结束后的降温冷却过程中形成的。在触媒组织中夹杂的石墨呈块状, 边缘较为明晰, 明显是初始熔解时被触媒熔体侵蚀后没被溶解的残存^[11]。由此可见, 高温高压下触媒熔体对石墨的溶解能力是金刚石能否生长的关键, 而触媒组织中初生渗碳体的充分形成则是金刚石生长的前提。

2.2 铁基触媒的 X 射线衍射

X 射线衍射发现, 合成之后的铁基触媒内存在的相结构分别是: 石墨(Gr), $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$, $(\text{Fe}, \text{Ni})_{23}\text{C}_6$ 和 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 。X 射线衍射图如图 3 所示。

由于粉末冶金铁基触媒的主要成分是可以无限互溶的单质铁、镍, 所以触媒组织中存在的渗碳体并非单纯的 Fe_3C , 而是镍溶入之后形成的 $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ 。当然, 室温下检测出的 $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ 的来源有两种, 一部分是高温高压下就已经存在的近程有序结构, 另一部分是在冷却过程中自触媒熔体中析出的。同时, 镍元素的溶入还提高了面心立方的 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 的稳定性, 抑制其在冷却过程中发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 或 $\gamma \rightarrow \text{M}$ (马氏体) 的转变的可能性, 使其得以保留至室温。还需要说明的是在触媒中检测出的石墨并不一定是触媒本身的物相。触媒样品采自合成之后的压块断面, 在挑取触媒时难免会带下一定的石墨。

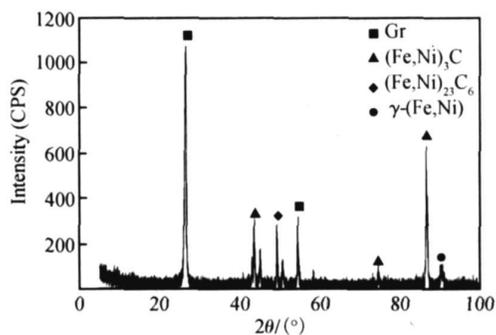


图 3 铁基触媒的 X 射线衍射图谱

Fig 3 XRD pattern of iron-based catalyst

前期研究已经证明, 随着金刚石晶体的长大, 触媒组织中初生渗碳体的量会不断减少^[12]。研究结果证明: 夹杂在触媒组织的石墨并不能保证金刚石形核, 只有触媒熔体充分溶解石墨, 初生渗碳体足量析出才能保证金刚石的均匀形核和连续长大。这也从另一角度验证了前期的结论, 即金刚石生长的直接碳源并非是石墨, 而是触媒组织中的初生渗碳体。

文献[13, 14]发现金属包覆膜内没有金刚石或类金刚石结构, 在靠近金刚石晶体的包覆膜内层没有石墨和无定形碳, 只存在高碳的 $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ 和 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 。分析认为, 金刚石生长所需的碳来自于在 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 吸引作用下, 自 $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ 中脱溶出的高能碳原子集团。研究结果表明, 首先应是高温高压下的触媒熔体具备了向金刚石转变的条件之后才有金刚石的形核, 此时所谓的金属包覆膜还是触媒熔体的一部分, 是隔在金刚石晶核与石墨基体之间的一道窄窄的“海峡”。金刚石在触媒熔体中形核, 依靠上述机制完

成长。

3 结论

(1) 合成之后的粉末冶金铁基触媒的组织由粗大的板条状初生渗碳体和细密的共晶莱氏体组成; 金刚石生长效果不好时, 触媒组织中夹杂有块状石墨。

(2) 触媒中初生渗碳体应该是金刚石生长的直接碳源。要想获得较好合成效果, 必须保证触媒熔体对石墨的充分溶解, 对碳的过饱和溶液的形成以及初生渗碳体的充分析出。

参考文献

- [1] 王光祖. 人造金刚石合成技术开拓创新的 50 年[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2004, (6): 73-77.
- [2] 罗锡裕, 刘一波, 唐明强, 等. 中国金刚石的发展及其性能研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(2): 71-77.
- [3] STRONG H M, HANNEMAN R E. Crystallization of diamond and graphite[J]. Journal of Chemical Physics, 1967, 46(9): 3668-3676.
- [4] 苟清泉. 高温高压下石墨变金刚石的 结构转化机理[J]. 吉林大学学报(自然科学版), 1974, 4(2): 52-63.
- [5] AKAISHI M, KANDA H, YAMAOKA S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure[J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 104(2): 578-581.
- [6] 王秦生. 金刚石触媒的电子结构和晶体结构与催化活性的关系[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1999, (3): 2-6.
- [7] SUNG J. Graphite-diamond transition under high pressure: A kinetics approach[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 6041-6054.
- [8] 李和胜, 宫建红, 王美, 等. 采用片状铁基触媒借鉴粉末工艺合成金刚石[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(6): 573-577.
- [9] 郝兆印, 陈宇飞, 邹广田. 人工合成金刚石[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1996. 185-189.
- [10] 崔建军, 许斌, 李木森, 等. 铁基触媒中的初生渗碳体与金刚石单晶的合成[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005, (2): 1-4.
- [11] 郝兆印, 贺义兴, 陈宇飞, 等. 高温高压条件下石墨的再结晶与金刚石单晶的生长[J]. 高压物理学报, 1992, 6(2): 81-91.
- [12] 崔建军, 许斌, 宫建红, 等. 铁基触媒中金刚石单晶的生长对初生渗碳体的消耗[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(2): 363-366.
- [13] 许斌, 李木森, 尹龙卫, 等. 金属包膜的结构与铁基触媒合成金刚石的生长[J]. 科学通报, 2002, 47(9): 669-673.
- [14] 许斌, 李木森, 尹龙卫, 等. 铁基触媒合成金刚石形成的金属包膜的组织结构[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(5): 470-475.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50772060)

收稿日期: 2007-08-02; 修订日期: 2007-12-03

作者简介: 李和胜(1981—), 男, 博士研究生, 现从事金刚石高温高压合成及性能检测方面的研究, 联系地址: 济南市经十路 73 号, 山东大学材料学院 李木森 转(250061)。E-mail: heshengli329@mail.sdu.edu.cn