

开孔隙对粉末触媒合成金刚石的影响^①

易建宏

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要 通过实验设计, 对比研究了有、无表面开孔隙的 NiMn 粉末触媒在六面顶压机上合成金刚石效果的差异。结果表明: NiMn 粉末触媒表面存在开孔隙, 能提高合成腔体内触媒和石墨的接触面积和单位体积中金刚石的形核率, 从而有利于高单产金刚石的合成; 而粉末触媒表面的开孔隙存在与否, 对合成金刚石的晶形无明显影响。

关键词 金刚石 粉末触媒 开孔隙

在人造金刚石合成用触媒材料体系中, 目前具有商业价值的是片状触媒和粉末触媒, 其中粉末触媒具有丰富的比表面, 从而可以大大增加高温高压合成腔体内触媒与石墨的有效接触和作用面积, 提高有限合成腔体的利用率^[1, 2]。与此同时, 粉末触媒还具有加工工序短、成材率高等优点, 因而, 被认为是触媒材料研究、开发的热点和方向^[3-7]。

孔隙是粉末触媒的基本特征之一, 文献[8, 9]将粉末触媒中的孔隙, 特别是表面开孔隙作为衡量粉末触媒反应能力的指标之一, 而对开孔隙的作用效果和机理未作进一步的研究或讨论。本文通过对有、无表面开孔隙的同种 NiMn 粉末触媒合成金刚石的效果的比较, 探讨了开孔隙的存在在金刚石合成过程中的作用模型。

单片粉末触媒的正面(上表面)凹凸不平, 富有大量开孔隙(图 2(a)); 而背面(下表面)相对平整, 除少量裂纹外, 无孔隙存在(图 2(b))。



图1 NiMn 粉末触媒形貌

1 实验原料与方法

1.1 原材料

实验所选用的 NiMn 粉末触媒材料各化学成份的质量分数如下所示:

Ni	Mn	Fe	其它
70%	20%	5%	5%

该粉末外观形貌为鳞片状粉末(图 1), 其

1.2 实验设计

为了减弱、消除其它因素的影响, 利用该 NiMn 粉末触媒的表面形貌特点, 小心将该粉末触媒平置在 $d 23 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ 的圆钼片(其熔点远高于合成金刚石温度且本身不起触媒作用)上, 注意在一圆钼片的右半部, 将该粉末触媒富有开孔隙的正面同时向上; 而在同一圆

① 收稿日期: 1997-03-22; 修回日期: 1997-05-08

易建宏, 男, 32 岁, 博士

钼片的左半部上的粉末触媒平整的背面同时向上，如图 3 所示。

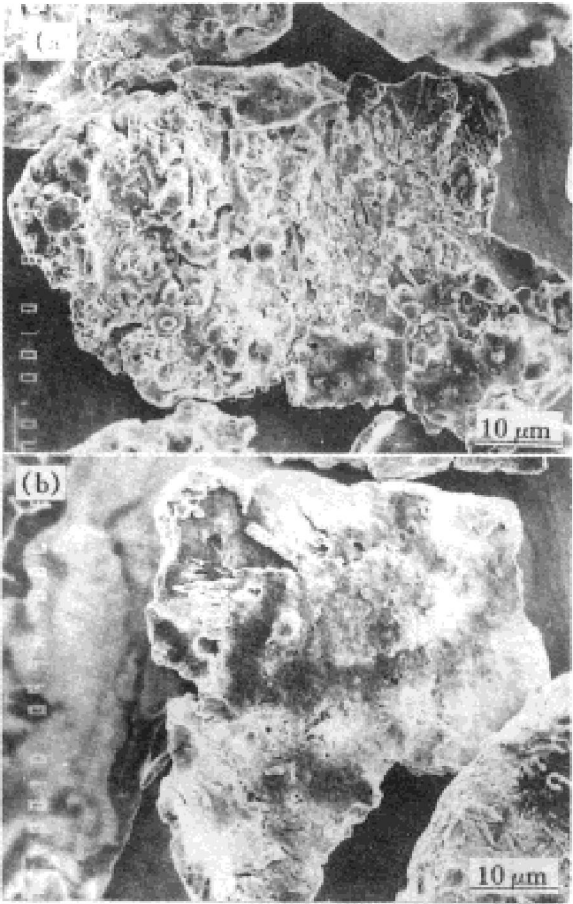


图 2 单片 NiMn 粉末触媒表面形貌
(a) —上表面; (b) —下表面

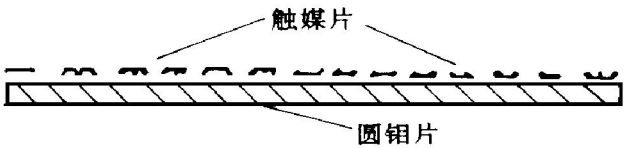


图 3 NiMn 粉末触媒在圆钼片上排列示意图

1.3 高温高压合成及酸、碱后处理

将上述方法排好的圆钼片，取代一块 NiMnCo 触媒片，进行叠片组装(图 4)；合成金刚石实验在国产 DS6×800A 型铰链式六面顶压机上进行，合成采用一步升压法工艺。

经高温高压合成后，小心将表面生长金刚石的圆钼片取出，并按左、右两边分开，进行酸、碱提纯后处理，后处理工艺按常规工艺进行。

2 实验结果与分析

2.1 开孔隙对合成金刚石形核的影响

图 5 为经高温高压合成后，圆钼片表面金刚石生长情况。由图可见：富有开孔隙的 NiMn 粉末触媒所处的上半部的金刚石形核密度，较无开孔隙的下半部高。这一结果与小批次合成实验中，同块钼片的上半部上金刚石产量比下半部上高约 9.86% 的结果相一致(表 1)。

2.2 开孔隙对合成金刚石形貌的影响

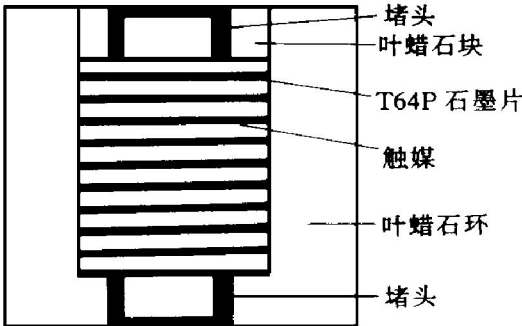


图 4 合成块组装图

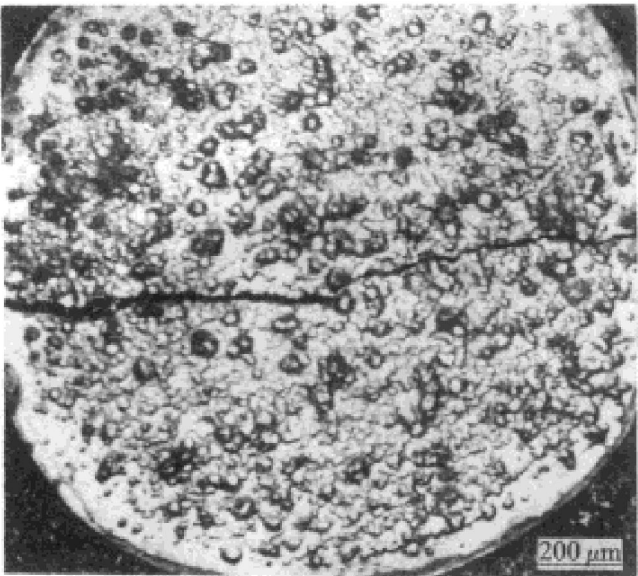


图 5 单一圆钼片表面左、右半部金刚石形核情况

表1 同块钼片左、右半部合成金刚石产量(g)

位置	1	2	3	4	5	6	平均
下半部	0.428	0.442	0.402	0.460	0.422	436	0.432
上半部	0.464	0.482	0.462	0.490	0.468	0.510	0.480

每次合成均以10片为单位,故表中金刚石产量为10个单片的总产量

图6(a)、(b)分别对应于同一钼片上左、右半部上合成金刚石的形貌,从图中可以看出:

NiMn粉末触媒表面开孔隙的存在对合成金刚石的形貌无明显影响。有、无开孔隙存在的NiMn粉末触媒,在本实验条件下,合成出的金刚石都是以等轴晶为主的晶形。

2.3 开孔隙对合成金刚石影响的分析

孔隙(本文仅限于讨论开孔隙)对合成金刚石的影响过程,可用图7的模型来说明:首先

在外加压力作用下,有部分细小石墨粉(块)掉入、填充触媒粉表面的开孔隙,见图7(a);由于金刚石合成工艺均是先加压、后升温的方式,因此在外加压力作用下,这种细小石墨粉(块)在开孔隙的填充程度还可能在开始加压过程中加剧。当升温加热时,触媒粉在表面张力的作用下,发生收缩而使部分掉入开孔隙中的填充石墨粉被包裹起来,形成触媒粉内部“包裹石墨”,见图7(b);当外加温度、压力达到石墨碳溶解条件时,碳源不仅可以从触媒粉的外表面向各触媒内部扩散,而且由于包裹石墨的存在,还可以从触媒粉末“内部”向四周溶剂触媒扩散,见图7(c);当溶剂触媒中碳浓度达到“过饱和”时,过饱和碳不仅可以在“触媒粉末”表层以金刚石结构析出,而且还可以从“触媒粉末内部”

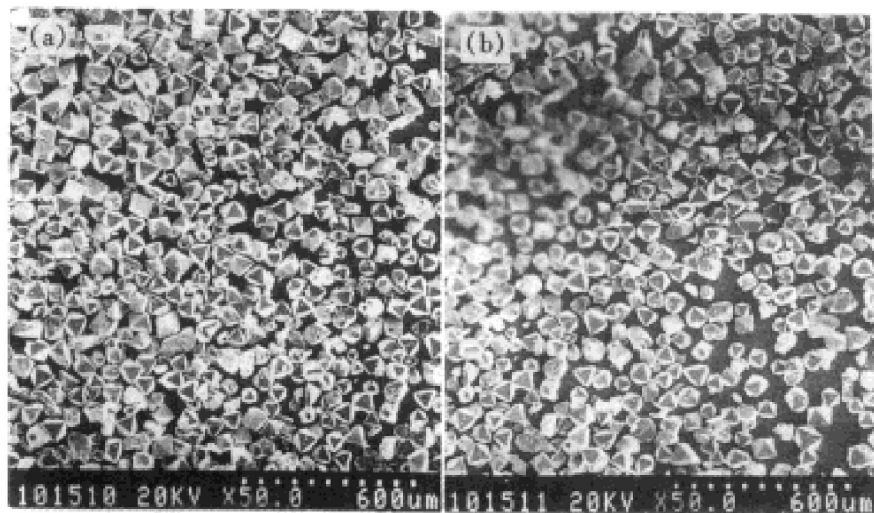


图6 同一圆钼片上左、右半部上生长金刚石形貌

(a) —左半部; (b) —右半部

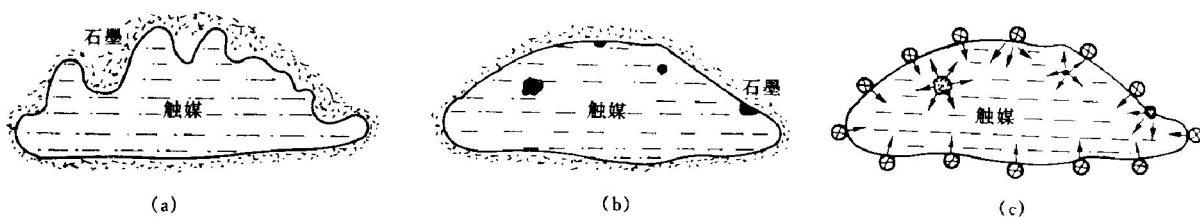


图7 粉末触媒表面开孔隙作用模型

(a) —未加温时; (b) —加温中溶解; (c) —石墨在触媒中扩散

结晶析出金刚石,从而使金刚石的形核率大大增加。上面分析可知:孔隙的存在实质就是扩大了触媒、石墨的有效接触面积,从而提高了合成金刚石的单产。

3 结论

(1) Ni-Mn 粉末触媒表面开孔隙的存在, 加大了高温高压合成腔体内触媒与石墨的有效作用面积, 从而提高了金刚石的形核率, 有利于提高合成金刚石单产。

(2) 在本实验条件下, 开孔隙的存在对 NiMn 粉末触媒合成金刚石的晶形无明显影响。

参考文献

- 1 孙江. 高压物理学报, 1993, 7(2): 148.
- 2 张建安. 矿冶工程, 1993, 13(2): 61- 64.
- 3 杨国区, 付祖明, 柴秉宝. CN86100771A, 1986.
- 4 徐飞龙, 高平生. CN86203672A, 1987.
- 5 Collins A T, Standey M, Woods G S. Appl Phys, 1987, 20: 969- 974.
- 6 Bakul V N, Prikhna A I. J Crystal Growth, 1995, 26: 127 - 128.
- 7 Chrenko R M, Thft R E, Strong H M. Nature, 1977, 270 (10): 141- 143.
- 8 Везиуко ле ТИ Иа kgailee. АНСССР, 1991, 200(5): 1088 - 1091.
- 9 Соъомев В В, Сиосоцнги В Я, Туъемко С И. Сверхтверпв ле Матриюые. 1992, (4): 18- 20.

EFFECTS OF OPEN PORE ON DIAMOND SYNTHESIS BY POWDER CATALYST

Yi Jianhong

*Powder Metallurgical State Key Laboratory,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The effect of open pore of Ni-Mn powder catalyst on diamond synthesis was studied. The results showed that open pore can rise the contact area of powder catalyst and graphite powder and increase the diamond nucleation as well, so open pore is useful for the high output of diamond; however open pore in Ni-Mn powder catalyst hasn't influence on the synthetic diamond shape.

Key words diamond powder catalyst open pore

(编辑 黄劲松)