

62-65

金刚石热稳定性研究

TQ 164.8

熊湘君

陈启武

(中南工业大学·长沙·430083) (长沙矿冶研究院·长沙·430083)

彭振斌

郑日升

(中南工业大学·长沙·430083) (长沙矿冶研究院·长沙·430083)

通过热处理、酸处理实验,利用 X-ray 衍射、发射光谱分析、XTL-Ⅱ 显微观察对合成金刚石进行了较系统的研究。结果表明:粉末触媒合成金刚石杂质含量少,强度高,热稳定性要好,并指出缺陷、杂质组成、含量及存在形式是影响金刚石热稳定性、强度的重要因素。杂质的大量存在导致金刚石的热稳定性急剧下降,温度为 1100℃ 时,尤为明显。

关键词 金刚石 粉末触媒 热稳定性

合成金刚石

1 实验及结果分析

本次实验为了较准确、清楚地说明不同工艺合成金刚石的性质,采用了相同的合成设备,试验设备以及两种粒度(45/50、50/60)、不同强度的金刚石(表1)。试验首先是将 50/60 样品分别进行热处理和酸处理,然后再对原样及处理后样品逐一进行 X-ray 衍射、发射光谱分析及 XTL-Ⅱ 体视显微观察分析。下面逐一分析说明。

表1 不同工艺金刚石特征参数

编号	A1	A2	A3	B1	B2	B3
粒度	45/50	45/50	50/60	45/50	45/50	50/60
强度负荷(kg)	21.5	16.1	19.5	21.5	16.5	19.4

注:A—粉末触媒合成金刚石;B—片状触媒合成金刚石。

1.1 热稳定性实验及酸处理

金刚石有许多优良性质,热稳定性便是其中之一。在国外,热稳定性被作为确定金刚石应用领域最重要依据。本次试验通过马弗炉设备对合成金刚石样品(50/60)进行了加温处理。据国际惯例,实验取两个温度点 900℃、1100℃,分别保温 30 min,考察升温加热前后样品的重量、强度的变化,具体实验结果见表2。

从表中看出:①在 900℃ 时,不同工艺合成金刚石性能变化相差不大。A3 样品处理后强度降低 14.87%,失重 1.27%,而 B3 样品处理后强度降低 15.46%,失重 0.93%;②1100℃ 时,不同工艺合成金刚石的强度大幅下降,失重也增加,其中 A3 样品强度降低 27.18%,失重 3.1%,而 B3 样品降低 31.44%,失重 3.07%;③随着实验温度的升高,不同工艺金刚石强度明显下降,失重也随之增加,且 A3 粉末触媒合成金刚石强度变化要略低于 B3 片状触媒合成

金刚石,这与试样中存在的缺陷和所含杂质的种类、数量及分布形态有关;④热处理过程中 1100℃ 时,试样的石墨化现象明显。除此之外,还有弱破碎。这可通过肉眼和以后的 XTL-Ⅱ 型显微镜观察到。

表2 不同工艺金刚石(50/60)热稳定性实验数据

温度	项目	编号	
		A3	B3
900℃	强度负荷(kg)	处理前	19.5
		处理后	16.6
		降低(%)	14.87
	重量(mg)	处理前	300
		处理后	296.2
		降低(%)	1.27
1100℃	强度负荷(kg)	处理前	19.5
		处理后	14.2
		降低(%)	27.18
	重量(mg)	处理前	300
		处理后	290.7
		降低(%)	3.10

此外对在 1100℃ 进行热处理后的样品作了酸处理。采用 $H_2SO_4 + HNO_3$ (1:2~3),保持溶液沸腾 1 h,最高温度达 242℃。然后将酸去掉、洗净、烘干,肉眼和 XTL-Ⅱ 型镜下观察结果:①处理后试样颜色较未处理时要明亮、清晰;②B3 样品有明显的破碎现象,而 A3 则未观察到。

1.2 X-ray 衍射

图1、图2是两种工艺合成金刚石的 X-ray 衍射结果。可以看出:粉末触媒合成金刚石明显含有石墨及 Fe、Ni 金属夹杂物而片状触媒合成金刚石中明显含有石墨及 Ni、Mn、Co 金属夹杂物。石墨硬度低,而金属 Fe、Ni、Mn 等则有较高的线胀系数及较低熔点,它们的存在直接影响了金刚石的强度和热稳定性。

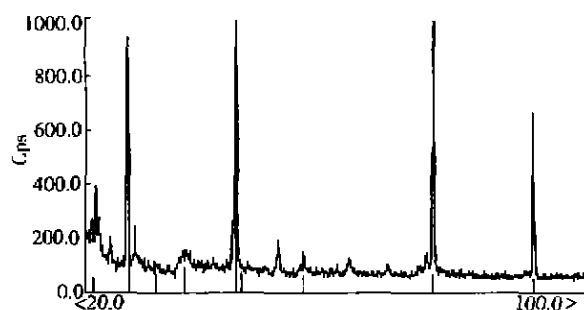


图1 粉末触媒合成金刚石 X-ray 衍射图

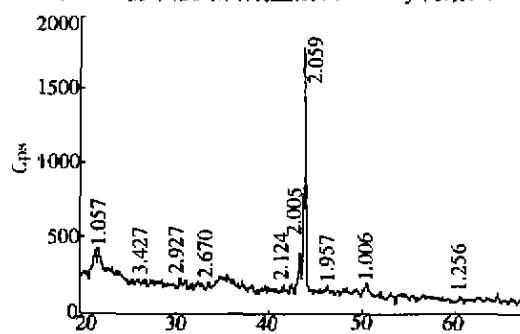


图2 片状触媒合成金刚石 X-ray 衍射图

1.3 光谱分析

在上述 X-ray 实验中,已经明确知道了金刚石中含有石墨及触媒金属夹杂物,其他杂质元素因含量低,而未能在 X-ray 衍射图上得到反映。为了更准确、清楚地了解金刚石中杂质及含量对金刚石性质的影响,本次实验除了 X-ray 衍射外,还用光栅光谱仪对原样及热处理、酸处理后的样品进行了发射光谱分析,结果如表 3、表 4。

从表 3 中可知:①片状触媒合成金刚石含 Ni、Mn、Co 较粉末触媒合成金刚石高,其它杂质元素如 Cr、Mg、Ca、Cu、Si 等则相差不大;②杂质总量方面,片状触媒合成金刚石明显比粉末触媒合成金刚石高,最高达 2.092(%),而粉末触媒合成金刚石最高仅为 0.4835(%),两者成数量级差别;③各工艺合成金刚石,其强度随着杂质含量增加有下降趋势。而表 4 说明,酸处理后样品杂质含量有明显减少。

表3 不同工艺金刚石光谱分析数据 (%)

项目	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Fe	0.1	0.2	0.01	0.01	0.015	0.002
Ni	0.1	0.2	0.08	1	1	0.25
Si	0.003	0.003	0.005	0.0035	0.0035	0.006
Al	0.03	0.05	0.008	0.005	0.005	0.002
Mn	0.01	0.01	0.001	1	1	1.2
Cr	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ti	0.003	0.003	<0.001	0.001	0.001	<0.001
Cu	0.0003	0.0005	0.0001	0.0005	0.0005	0.0005
Mg	0.003	0.005	0.002	0.003	0.003	0.003
Ca	<0.01	<0.01	<0.001	0.01	0.003	0.005
Co	<0.001	<0.001	<0.001	0.05	0.06	0.1
Σ	0.2613	0.4835	0.114	2.084	2.092	1.5735
E(kg)	21.5	16	19.5	21.0	16.0	19.4

表4 处理后不同工艺金刚石光谱分析数据 (%)

项目	A31	A32	B31	B32
Fe	0.03	0.01	0.0035	0.001
Ni	0.15	0.025	0.2	0.018
Si	0.01	0.01	0.007	0.005
Al	0.02	0.01	0.0025	0.001
Mn	0.002	0.02	1.1	0.05
Cr	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ti	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cu	0.0005	0.0002	0.0005	0.0001
Mg	0.005	0.001	0.005	0.001
Ca	0.005	0.003	0.005	0.005
Co	<0.001	0.001	0.1	0.001
Σ	0.2275	0.0822	1.4255	0.0841
备注	1100 °C	酸煮	1100 °C	酸煮

1.4 XTL-II 显微观察

为了较清楚了解金刚石在处理过程中发生的变化及杂质对金刚石性质的影响,本次实验利用 XTL-II 型体视显微镜对原样、处理样进行了观察、照相(图 3、图 4)。

图 3 是粉末触媒合成金刚石 A3 在处理过程中所经历的变化。图 3(左上)所示原样形状较规则,颜色略深,金刚石体内有微裂纹,且有小的孔洞少量存在,镜下观察其杂质并不多。图 3(右上)和图 3(左下)分别是原样 A3 经 900 °C、1100 °C 处理后的样品 A30、A31 的图像。在这一过程中,比较明显的变化是金刚石体内杂质由于受热影响,发生溶解,体积膨胀而导致微裂纹有所扩张,并且发生石墨化现象,产生极弱破碎。图 3(右下)是 A32,即 A31 酸煮后的样品形貌。最显著的变化是其颜色较酸处理前要明亮些,且微裂纹扩展要强,产生弱破碎。

图 4 是片状触媒合成金刚石 B3 在处理过程中所经历的变化情况。图 4(左上)所示原样形状不及 A3 规则,颜色略深,金刚石体内微裂纹较多,有一定的小孔洞存在,镜下观察杂质并要多于 A3,这与光谱分析结果一致。图 4(右上)和图 4(左下)是 B3 经 900 °C、1100 °C 处理后 B30、B31 的形貌。在这一过程中,石墨化现象极为明显,尤其是在 1100 °C 时为甚,且伴随有弱破碎,晶体颜色变暗。图 4(右下)是 B31 酸煮后的样品(B32)形貌,最显著的变化除了晶体颜色较酸处理前明亮外,由于杂质的影响,缺陷、微裂纹的扩展导致明显的破碎。

1.5 讨论及建议

上述实验、检测结果表明:粉末触媒合成金刚石热稳定性要好,片状触媒合成金刚石热稳定性相对要低。造成这种结果的原因主要与金刚石内部存在的缺陷及所含杂质、组成、含量和分布形态有关,本文实验证实了这一点。同种粒度的人造金刚石,前者所含杂质成数量级差别低于后者(表 3),且其缺

陷(裂纹、孔洞)发育都不及后者(图 3(a)、图 4(a)),因而前者结构就相对牢固,强度也相对要高。在相同的热处理、酸处理条件下,由于杂质如 Fe、Ni、Mn

等的膨胀系数差别,引起裂纹的扩张,严重者导致金刚石沿包裹体所在平面裂开(图 4(d)),或者在酸处理时酸浸入裂缝溶掉其中夹杂物,最后导致强度

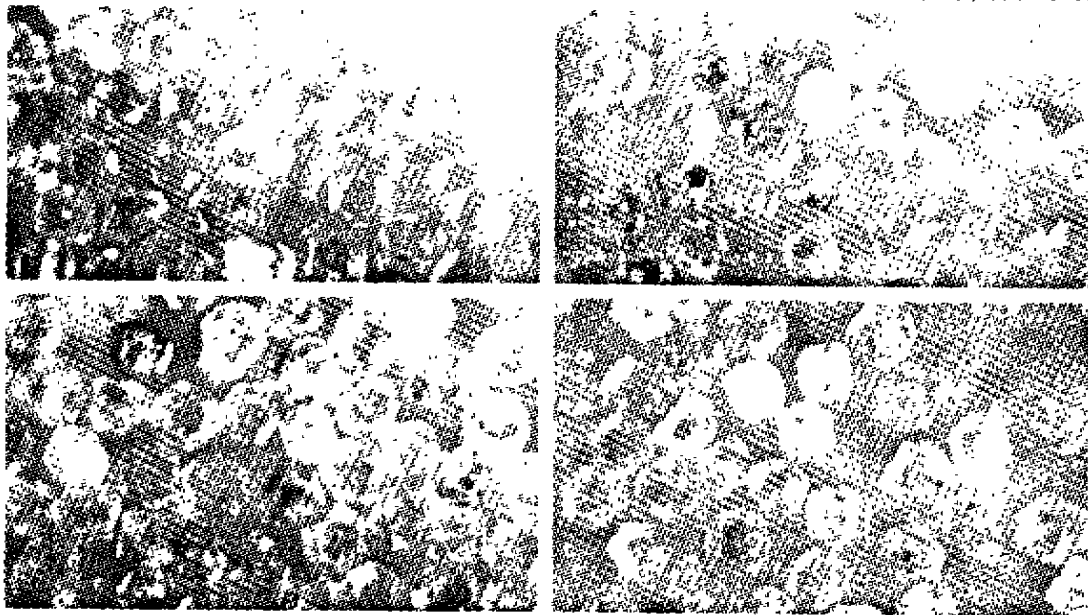


图 3 A3 原样形貌及处理后形貌

左上一A3 原样;右上一A3 经 900 °C 处理后(A30);左下一A3 经 1100 °C 处理后(A31);右下一A31 经酸处理后(A32)

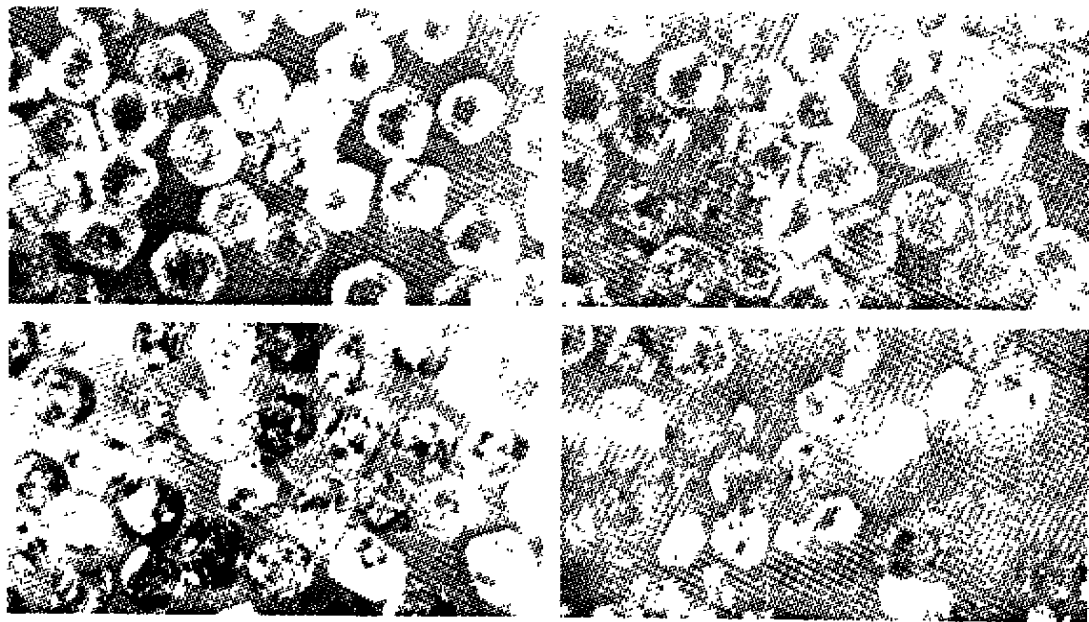


图 4 B3 原样形貌及处理后形貌

左上一B3 原样;右上一B3 经 900 °C 处理后(B30);左下一B3 经 1100 °C 处理后(B31);右下一B31 经酸处理后(B23)

大幅下降,热稳定性降低。

基于此,要获得优质金刚石必须充分考虑到杂质因素,采取一定的措施,避免、减少杂质进入金刚石。因此,可从如下途径考虑:①采用保护套(如铁皮管、合金皮管);②选择恰当工艺参数。另外,如图 3(8)所示,若要考察这种情况下金刚石的抗压强度,

常用的强度测试手段不能完全真实地反映,而用 TI、TTI 值分析则较理想,因此,建议金刚石热稳定性考察应作 TI、TTI 值分析。

2 结论

1、不同工艺合成金刚石均含有明显杂质。片状

工艺合成金刚石以 Ni、Mn、Co 和石墨为主,粉末工艺合成金刚石所含杂质则以 Fe、Ni 及石墨为主。

2、光谱分析表明:粉末触媒合成金刚石杂质含量成数量级差别低于片状触媒合成金刚石。

3、热稳定性实验表明:不同工艺金刚石热稳定性在 900℃ 以下时要好,随着温度升高,粉末触媒工艺合成金刚石表现出更好的热稳定性,1100℃ 时,片状工艺金刚石石墨化明显。

4、缺陷及杂质成分、含量、存在形式是影响金刚

石强度、热稳定性的重要原因。

参考文献

- 1 B. Henderson, 著,范印哲,译.晶体缺陷.北京:高教出版社,1983
- 2 李树棠.晶体 X 射线衍射学基础.北京:冶金工业出版社,1990,1
- 3 有色总公司,中南工大.近代理化仪器及测试技术.中南工业大学出版社,1991
- 4 谢有赞.金刚石理论与合成技术.长沙:湖南科技出版社,1993
- 5 张书达.人造金刚石中的杂质和包体.硅酸盐学报.1985(13),1
- 6 丁实业,等.金属包裹体的变化及对人造金刚石强度的影响.高压物理学报. Vol. 4 No. 2 1990. 6
- 7 孙士垣.金属材料.北京:中国铁道出版社,1988

STUDY ON THERMAL STABILITY OF SYNTHETIC DIAMOND

Xiong Xiangjun, Chen Qiwu, Pen Zhenbin, Zhen Rishen

Synthetic diamond has been studied systematically by techniques such as heat treatment, acid treatment, X-ray diffraction, emission spectrum analysis and XTL-II microscope in this paper. The experimental result shows: diamond synthesized by powder catalyst and graphite is of little impurity, high strength and good thermal stability. And it is proposed that the important factors controlling its properties are defects, impurity and its quality and preserving forms. The thermal stability descends rapidly with temperature due to much impurity, especially as temperature is at 1100℃.

Key words diamond, powder catalyst, thermal stability

第一作者简介:

熊湘君 男,1966 年生。现在中南工业大学资源环境与建筑工程学院攻读博士研究生。

通讯地址:湖南省长沙市 中南工业大学 邮政编码:430083



(上接第 56 页)

第一作者简介:

张绍和 男,1967 年生。中南工业大学资源环境与建筑工程学院讲师,博士研究生。

通讯地址:湖南省长沙市 中南工业大学资源环境与建筑工程学院 邮政编码:410083



(上接第 59 页)

puter algorithm in detail based on the distribution features of active and passive earth pressures in multilayered soils. Using a software developed by the authors, a failed support system of a deep excavation is checked, and all necessary figures like formation columns, earth pressures, shear forces and bending moment are plotted. The study indicates that the failure resulted from wrong computation.

Key words deep excavation, support system, computer algorithm

第一作者简介:

姚爱国 男,1953 年生。1982 年毕业于中国地质大学钻探专业,后获硕士学位。1996 年作为访问学者在英国进修土木工程一年。现任中国地质大学勘探学院副教授,主要从事钻探与土木工程学科的教学与科研工作。

通讯地址:湖北省武汉市 中国地质大学工程学院 邮政编码:430074

