文章编号:1000-5773(2011)06-0572-05

FeMn 粉末触媒对合成金刚石的影响*

刘万强[1],马洪安[2],贾晓鹏[2]

(1.长春理工大学材料科学与工程学院,吉林长春 130022;
2.吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130022)

摘要:利用 FeMn 粉末触媒在国产六面顶压机上进行了合成金刚石单晶的实验,研究了高温高压条件下(5.7 GPa、1550 ℃),石墨-FeMn 粉末触媒体系中金刚石单晶的生长特性。通过光学成像显微镜观测表明:合成出的金刚石单晶呈浅黄色,晶形完整,且都是八面体,晶体里含有白色物质,粒度集中在 0.3～0.5 mm;通过扫描电镜观测了晶体的表面形貌,表面有熔坑;通过穆斯堡尔谱,发现粉末触媒里主要是 FeMn 合金和独立状态的 Fe,金刚石内部主要是 Fe 和 Fe_3C;利用 X 射线荧光光谱,检测出样品里有 Fe 和 Mn 元素。

关键词:金刚石;高温高压;穆斯堡尔谱
中图分类号:O521.2;TQ164 **文献标识码**:A

1 引 言

自 1954 年 G.E.公司首次通过静高压高温(溶剂法)法利用金属触媒与石墨成功合成出金刚石以来[1],金刚石工业化生产已有近半个世纪的历史。人造金刚石的诞生是金刚石合成技术发展的一个重要里程碑,它是静态高温高压技术发展的重大成果。在采用静高压高温法合成金刚石的生产过程中,从起到催化作用的一系列过渡金属元素及其合金触媒的发现[2-3],到熔融的金属或合金的催化作用得到 Vereshehagi 等人[4]和 Sung 的证实[5],都显示出触媒在金刚石合成当中的重要作用,许多科学家证实,在静压法合成金刚石的过程中,触媒充当一个重要的角色[6-8]。在有限的高压腔体中,如何提高触媒与石墨的接触面积,增大石墨与触媒相互作用的有效体积,是提高金刚石形核率,获取高产,降低合成成本的重要课题[9]。作为合成金刚石的重要催化剂之一的触媒,其自身特性将直接影响金刚石的产量和品级。科研工作者们用 NiMnCo、纯铁以及铁基粉末触媒已经合成出优质金刚石。为了拓宽触媒的种类,扩展金刚石的应用领域,本研究采用 FeMn 粉末触媒进行合成金刚石的实验研究。着重考察了石墨-FeMn 触媒体系合成金刚石的生长特性,并对合成的金刚石形貌和杂质通过扫描电镜和穆斯堡尔谱进行了测试分析。

2 实 验

2.1 实验方法

实验是在国产 SPD 6×1200 型六面顶压机上进行的。采用的是 FeMn 粉末触媒,粒度为 200 目以细。石墨原料采用的是鳞片状石墨粉,粒度为 200 目以细。FeMn 粉末触媒和鳞片状石墨粉按 1∶1 质量比混合,均匀混合后预压成合成棒。预压后的合成棒放入高压合成的组装腔体中(组装图如图 1 所

* **收稿日期**:2011-01-19;**修回日期**:2011-06-30
基金项目:国家自然科学基金青年科研基金(51002015)
作者简介:刘万强(1979—),男,博士,讲师,主要从事超硬材料、金属材料、金刚石及其相关材料方面的研究.
E-mail:wqliu1981@126.com

示,绝缘材料使用的是氧化锆)。为了除去叶蜡石块中吸附的水分,在组装前将实验用叶蜡石合成块进行 300 ℃焙烧处理。

2.2　实验条件和样品表征

高温高压合成实验工艺采用传统的二次升压工艺,其工艺曲线见图 2。在合成工艺曲线中,台阶压力的设定是为了对石墨进行再结晶处理,再结晶石墨成核所需的压力条件较高,利用这种性质,只要选择合适的压力,就可以让部分石墨成核,再结晶石墨不参与成核,从而达到控制成核的目的,保证了合成金刚石的质量。第一次升压到 4.7 GPa,第二次升压到 5.7 GPa;温度为 1 550 ℃,合成时间为 600 s。实验结束后,等待 10 min,腔体内温度冷却到室温时,缓慢降压,取出样品。样品经过酸处理和提纯后,使用光学显微镜观察晶体颜色,利用扫描电镜观测晶体的表面形貌,采用穆斯堡尔谱(在 OXFORD MS-500 型穆斯堡尔谱仪(英国牛津公司)上进行,放射源为^{57}Co/Pd)和 X 射线荧光光谱(实验仪器型号为 PW1404/10;主要技术指标:X 射线管功率为 3 kW,最高工作管电压为 100 kV,最大工作管电流为 75 mA;元素测试范围为 Na-U,元素含量测试范围为 10^{-6}～10^{-2})检测晶体内部出现的包裹体。

本实验的合成压力根据铋(Bi)、铊(Tl)和钡(Ba)的高压相变点所建立的油压与腔体内部压力的定标曲线进行标定;合成温度根据 Pt60%Rh-Pt30%Rh 热电偶测定的输入功率与温度的关系曲线进行标定。

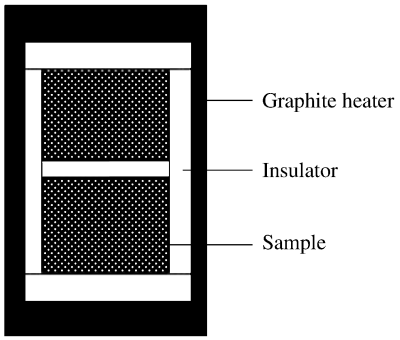


图 1　高压实验组装简图

Fig. 1　Schematic illustration of the sample assembly for high pressure experiments

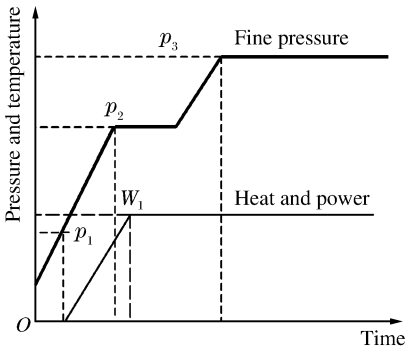


图 2　金刚石合成压力和加热功率的工艺曲线图

Fig. 2　Diamond's synthetic pressure and heat power's craft curve

3　结果与讨论

3.1　形貌分析

在压力为 5.7 GPa、温度为 1 550 ℃的条件下合成出大量金刚石晶体。图 3 为在 5.7 GPa、1 550 ℃条件下随机抽选样品的光学显微照片。根据光学显微镜观测表明,此条件下合成的样品晶型比较完整,大多为八面体金刚石,粒度集中在 0.3～0.5 mm,合成出的金刚石的粒度集中的主要原因应该是预压阶段形成的再结晶石墨有效控制了高压下的成核密度,抑制了晶体间生长竞争。在实验过程中发现,合成晶体的重复性较好。

本实验采用了粉末触媒工艺,有利于提高它与石墨粉的接触面积,从而增大了石墨向触媒中的溶解,导致形核率的提高。这不仅有利于金刚石在三

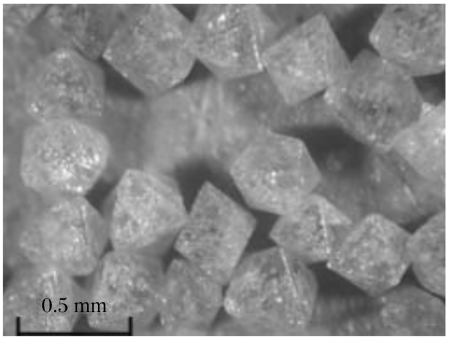


图 3　合成出的金刚石的光学照片

Fig. 3　Optical photo of synthesized diamond

维空间的生长，也有利于碳源在各个方向均匀充足的供应，因而在合适的温度和压力条件下，晶体生长饱满，晶形完整。由合成的压力和温度条件可以看出，采用 FeMn 触媒合成金刚石的温度相对较高。在 5.7 GPa 和 1 550 ℃条件下，合成的晶体大多为(111)晶面，形貌为完整的正八面体晶型。

3.2 生长特性研究

在利用 FeMn 粉末触媒合成金刚石的实验中，金刚石生长速度快，在 600 s 内即可生长到 0.5 mm，合成出的晶体通过光学显微镜发现，晶体内部有大量的类似于气泡的物质。这些都表明该触媒对于碳素的溶解能力较强。

我们对晶体中的包裹体和气泡的位置进行了观察，如图 4 所示。发现中心气泡很大，而在接近边缘处气泡较小，说明晶体的生长初期气泡易于产生。包裹体则远离中心，处于(100)面的正下方，呈片状或弥散状。包裹体的分布方式与气泡的不同预示着混入机制的不同，有待于进一步的研究。

从图 5 的扫描电镜照片可以看出，FeMn-C 体系合成的金刚石晶体的表面有大量的熔坑出现，我们推测：在晶体生长过程中，部分包裹体进入金刚石的内部，部分停留在表面，在金刚石后期处理时，表面的包裹体被溶解掉，形成了晶体表面的熔坑。

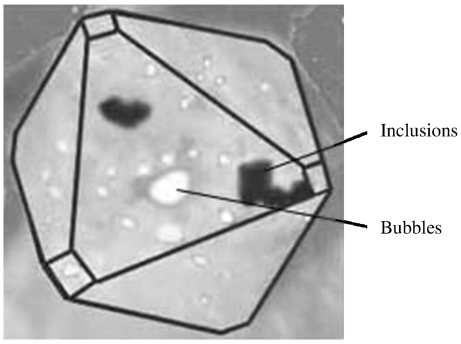


图 4 金刚石中包裹体和气泡的分布示意图

Fig. 4 Distribution of inclusions and bubbles in diamond

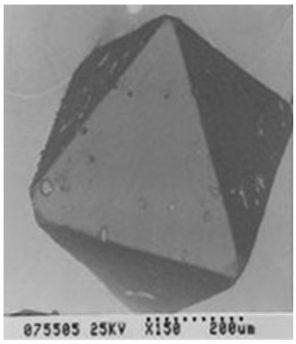


图 5 合成金刚石晶体的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photograph of synthetic diamond crystal

3.3 晶体内部的包裹体

通过光学显微镜可以观测到，在 5.7 GPa 和 1 550 ℃条件下合成的金刚石内部不仅含有大量的气泡，而且有的晶体里也含有包裹体。为了弄清包裹体的成分，分别对 FeMn 触媒和合成后的金刚石晶体进行了穆斯堡尔谱测试分析。图 6 为 FeMn 粉末触媒及其合成晶体的穆斯堡尔谱。其中，图 6(a)、图 6(b)分别为 FeMn 粉末触媒和 FeMn-C 体系合成晶体的穆斯堡尔谱。表 1 是晶体内部 Fe 元素的存在状态及其含量。由图 6(a)结合表 1 看出，FeMn 粉末触媒中，Fe 分别以铁锰合金的形式和单质铁原子的形式存在。两者几乎各占一半。由图 6(b)结合表 1 看出，金刚石晶体中的包裹体成分主要是 Fe_3C 和纯 Fe。其中 Fe_3C 占 79.6%，纯 Fe 占 20.4%。以上测试结果表明，用 FeMn-C 体系合成的金刚石内部容易形成 Fe_3C 和纯 Fe 的包裹体。

表 1 样品中铁元素的存在状态

Table 1 The existent state and content of Fe element in the sample

Sample	Mass fraction/(%)
(a) FeMn powder catalyst(Component)	FeMn:49.6 Fe:50.4
(b) Inclusions in the synthetic diamonds	Fe:20.4 Fe_3C:79.6

通过穆斯堡尔谱检测出晶体内部有 Fe 元素存在。采用 X 射线荧光光谱法对样品进行定性检测,通过检测,发现有 Fe、Mn 元素的存在(见图 7),说明 Fe 和 Mn 元素能进入到晶体内部。

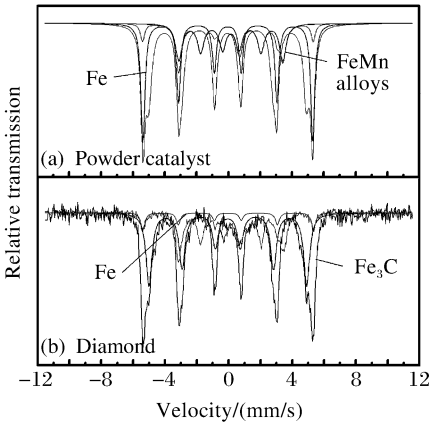


图 6　两种样品穆斯堡尔谱

Fig. 6　The transmission Mössbauer spectra of Fe-containing inclusions in powder catalyst and diamond synthesized from Fe-Mn-C system

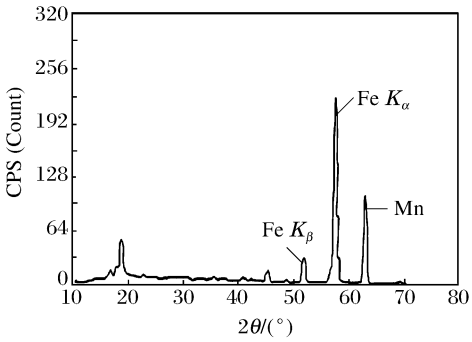


图 7　样品的 X 荧光光谱

Fig. 7　X-ray fluorescent spectrum of the sample

4　结　论

在高温高压条件下(5.7 GPa、1 550 ℃),利用 FeMn 粉末触媒合成出了晶型完整、粒度均匀的金刚石单晶颗粒,并对晶体的生长特性和金刚石内部包裹体的形成及成分进行了研究,结论如下:

(1) 用 FeMn 触媒可以合成晶面完整的金刚石晶体,但生长的金刚石晶体全是八面体;

(2) 晶体的粒度为 0.3～0.5 mm,晶体内部具有包裹体和气泡;

(3) 合成的金刚石晶体中含有包裹体的成分,主要为 Fe_3C 和单质 Fe,Fe_3C 的比例多一些;

(4) 利用 X 射线荧光光谱检测出金刚石晶体内部存在 Mn 元素。

References:

[1] Bundy F P, Hall H T, Strong H M. Man-Made Diamonds [J]. Nature, 1955, 176(4471): 51-55.

[2] Wakatsuki M. New Catalysts for Synthesis of Diamond [J]. J Appl Phys, 1966, 5(4): 337-338.

[3] Bnvenkork H P. Boady F P, Hall H T. Preparation of Diamond [J]. Nature, 1959, 184(4693): 1094-1098.

[4] Vereahchagin L F, Kalashnikov Y A. The Mechanism of Transformation of Carbon-Containing Suhstanres to Diamond under Static Conditions [J]. High Temperatures-High Pressures, 1975, 50(7): 41-44.

[5] Sung C. Mechanism of the Solvent-Assisted Graphite to Diamond Transition under High Pressure Imphcations for the Selection of Catalysts [J]. High Temperatures-High Pressures, 1995, 27(28): 523-525.

[6] Akaishi M, Kanda H, Yamaoka S. High-Pressure Synthesis of Diamond in the Systems of Grahpite-Sulfate and Graphite-Hydroxide [J]. J Appl Phys, 1990, 29(7): L1172-1174.

[7] Akaishi M, Kanda H, Yamaoka S. Phosphorus—An Elemental Catalyst for Diamond Synthesis and Growth [J]. Science, 1993, 259(5101): 1592-1593.

[8] Sumiya H, Satoh S. Synthesis of Polycrystalline Diamond with New Non-Metallic Catalyst under High Pressure and High Temperature [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1999, 17(5): 345-350.

[9] Kiflawi I, Mayer A E, Spear P M. Infrared-Absorption by the Single Nitrogen and a Defect Centers in Diamond [J]. Phil Mag B, 1994, 69(6): 1141-1147.

Influence of FeMn Powder Catalyst on the Synthesis of Diamond

LIU Wan-Qiang[1], MA Hong-An[2], JIA Xiao-Peng[2]

(1. *School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science Technology, Changchun* 130022, *China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130022, *China*)

Abstract: FeMn powder catalyst was employed to synthesize diamond in China-type cubic high-pressure apparatus. Fine single crystal diamond was successfully obtained in the graphite-FeMn system at 5.7 GPa and 1550 ℃. The optical imaging microscopy observations show that all the synthesized diamond is in light yellow octahedral crystals with grain size of 0.3-0.5 mm. Moreover, there is plenty of white substance in the crystals. The surface morphology of crystals is checked by SEM, and craters can be found in the crystal surface. Mössbauer spectrum is used to detect the impurity in the diamonds. FeMn alloy and independent state Fe are the two states in catalysts, and inclusions in diamond mainly contained Fe and Fe_3C. Fe and Mn were detected in the sample using X-ray fluorescent spectrum.

Key words: diamond; High Temperatures-High Pressures; Mössbauer spectrum