

触媒合金对合成金刚石的影响

王松顺

静压法合成金刚石，石墨向金刚石转变是借助触媒金属或合金的作用来实现的。实验表明，在金刚石的合成中，不同的合金不仅所需要的压力和温度不同，而且合成的效果也有明显的差异。因此，研究合金的性能对金刚石合成的影响及如何选择使用合金是十分重要的。本文报道有关研究简况。

实验技术与方法

碳源为T 621 石墨，触媒为不同类型的合金，合成腔为横片结构，原料石墨与触媒合金沿轴向分层装入叶蜡石高压腔内，试样块经120~150℃的温度烘干后进行实验。

合成时的压力为55~57千巴，温度约1250~1500℃，进行直接加热的合成时间为统一值。采用提前通电加热和对压力降进行补偿以维持压力稳定的合成工艺，根据腔内温度标定值与功率关系，用功率来控制合成温度。

实验结果与样品分析

实验中得到的金刚石的结果列于下表。

对样品进行如下观察与分析：

在光学显微镜下观察，金刚石的晶形主要是立方体—八面体聚形（其中用NiMnCu合金合成的金刚石更明显），立方体常见，八面体少。还有连晶、双晶体（含硼合金合成的金刚石）及扁平状双晶（用含氮合金合成的金刚石）等。

光谱定量分析表明，金刚石晶体中含有硼（0.001~0.12%）、硅（0.01~0.13%）、锰（0.001%）、铈（0.001~0.01%）、氮（0.001~0.03%）、镍（0.001%）、钴（0.001%）、铜（0.001~0.01%）和铁（0.09%）等杂质元素。

在光学显微镜下，不同的合金生成的金刚石晶体显现出不同的颜色。如含铜的晶体是深绿黄

不同触媒合金合成金刚石的结果表

触媒合金的种类	合成金刚石的效果		
	单产 (克拉)	>46目粒度比 (%)	抗压强度 (公斤)*
镍锰	1.55	48.3	4.9
镍锰、钴	1.56	48.4	4.5
镍、锰铜	1.44	58.3	4.7
镍锰硅	1.15	60.3	6.3
镍(β)	1.20	45.3	3.5
镍铬铁	1.42	45.4	2.8
镍锰铁	1.12	47.2	3.7
钴锰铁	1.71	42.3	3.4
镍钴铬铁	1.81	43.2	3.5
镍钴铁	1.42	42.1	4.1
渗氮合金	0.89	14.5	4.9
含氮合金	1.81	48.7	6.7
镍锰铁硼(1)	2.01	49.2	6.3
镍锰铁硼(2)	1.92	49.7	6.8
镍锰铁硼(粒状)	1.34	31.1	4.9
镍锰硼	2.11	51.3	5.4
镍锰钴(渗硼)	1.93	47.4	5.7

*以80目计算值。

色；含铬的晶体是深绿色；含硅的晶体呈暗深黄色；铈使晶体呈黑色；氮使晶体呈黄色至深黄绿色；硼使晶体变黑，不透明，当硼含量低时晶体呈现棕红色、深黄绿色与蓝色；含钴的晶体呈黄色；无色晶体没有见到。人造金刚石的颜色是由其生长环境中的成份进入晶体内造成的。可见，人造金刚石晶体的颜色与合成的元素组成是紧密相关的。

抗压强度测试表明，相同晶形的晶体，含硼、氮与硅金刚石晶体的平均抗压强度高，80目晶粒比其他的金刚石高1~3公斤。不同晶形与不同颜色的晶体的单颗粒抗压强度也不同。如棕红色的立方体—八面体聚形晶体（0.2毫米）的强度超过50公斤以上；含硼黑色等积形晶体（0.4毫米）的强度超过50公斤；深黄色的条状晶体的（0.17毫米）强度为2.5~3.5公斤；弱磁性晶体的抗压强度比强磁性晶体的强度高40.5~56.3%。

在光学显微镜下观察, 金刚石晶体有很复杂的表面结构。在八面体晶面上呈三角形凹坑, 有网络状的花纹; 立方体晶面上有明显的阶梯状生长条纹(用钴基合金生长的晶体更为明显)与位错上的双晶螺线, 并有漏斗形的小穴。杂质在晶体中呈有规律的线状分布和无规律的分布于整个晶体中。

普通金刚石的比重为3.5~3.52, 含硼金刚石的比重为3.52~3.53。

在热天秤上测定结果表明, 含硼金刚石晶体的耐热性好, 其表面氧化温度比普通金刚石晶体的表面氧化温度高200℃以上^[1]。含氮金刚石晶体的表面氧化温度比普通金刚石晶体的表面氧化温度高100~120℃。含硅金刚石晶体的表面氧化温度比普通金刚石晶体的表面氧化温度高80~150℃左右。可见, 杂质元素对金刚石的耐热性能有显著的影响, 适量的增加其含量有益于晶体耐热性的提高。含硼金刚石样品经1000℃高温后, 晶体强度仍比普通金刚石高, 且重量损失不大。这对制造金刚石制品有着重要的技术价值。

含硼金刚石的耐磨性与研磨能力好^[2]。在珩磨45* 渗硼钢(HRC70~75)时的效率比普通金刚石磨具高1~2倍; 研磨18CrNi WA 钢针阀体(HRC58)的效率比普通金刚石磨具高5倍以上, 比立方氮化硼磨具的研磨效率高3倍以上; 研磨GCr15钢(HRC60~66)针阀体的效率比普通金刚石磨具高2倍以上。它特别适用于研磨硬而韧的材料, 远超过SiC、刚玉、硬质合金等已知磨料的研磨能力与耐磨性。

含硼金刚石磨具在研磨45* 渗硼钢与GCr15钢等铁基材料中与铁的粘联现象比普通金刚石磨具小, 工件无烧伤, 磨削时无噪音, 发出刚性的喇喇声, 磨削过程正常。这说明, 含硼金刚石的化学惰性好。

测试表明, 含硼金刚石的电导率为 $(38.1 \sim 178.3) \times 10^{-6}$ 欧姆⁻¹·厘米⁻¹, 普通金刚石晶体的电导率为 0.86×10^{-6} 欧姆⁻¹·厘米⁻¹。可见, 金刚石晶体由绝缘体变为半导体(空穴导电)^[1], 显然是硼原子杂质所起的作用。

在坚硬岩层的深井段钻探中, 加快起下钻具, 提高机械转速与进尺时效时, 则含硼磨具如扩孔器与钻头中的多晶体很少断齿和碎裂。而天然金刚石单晶和普通金刚石多晶体在钻探中易断碎。含硼金刚石多晶刀具在断续切削共晶硅铝合金时很少崩刃, 可见含硼金刚石工具的抗冲击韧性好。

讨 论

触媒合金的成份对合成金刚石效果的影响是显著的: 从表可以看出, 含有硼、氮、硅、锰和钴元素的镍基合金合成金刚石的效果好; 含硼、氮合金合成金刚石的效果比渗硼、氮合金合成的效果好。因为渗氮合金的表面形成一稳定的氮化物层, 它在金刚石合成中, 降低了合金的表面活性, 使触媒的作用变差, 从而影响了金刚石的成核与生长, 导致产量低, 晶粒细。采用含氮合金, 其合成效果较好; 多组元合金的合成效果比纯镍和钴元素的效果好; 含硼、氮合金的合成效果比不含硼氮合金的效果好。可见, 在金刚石合成中, 采用不同成份的合金, 其合成效果也不同。

实验表明, 掺杂物在金刚石合成中有显著的作用。氮在合成中可明显地提高金刚石的产量和金刚石的力学性质, 这与文献^[3]一致; 硼能提高金刚石晶体的耐热性、抗氧化性、耐磨性、研磨能力、热导率、抗冲击韧性和化学惰性。同时使晶粒增大, 产量和质量提高, 并具有半导性^[4]; 硅对提高金刚石晶体的力学性质, 作用也是明显的; 含有铜的合金的金刚石成核率低, 连晶少, 等积形单晶多; 用含有铈的合金合成的金刚石, 成核率高, 晶粒细, 产量高; 锰能降低合金的熔点, 增加活性, 促进石墨向金刚石的转变, 利于提高合成效果。由此可见, 掺杂的合金, 可以改善与提高人造金刚石的物理化学性质, 促进品种的发展, 扩大其应用范围, 从而能提高使用的技术经济效果。由于含硼金刚石晶体表面无悬挂链, 增强了金刚石制品的化学惰性和耐热性, 使工具在切削中不产生粘联作用。在制造工具的加热中能保持其晶体性能基本不降低, 在实际中有很重要的技术价值^[5]。由于含硼金刚石及其制品具

有良好的导热性,可减少塑性变形与磨损量的扩大,这利于提高工具的使用寿命、机械速度和生产效率等。

合金的成份与含量的不同使合金(或金属)具有不同的熔点,在合成中所需的温度也不同。合成温度过高会使合金过分熔融,产生无定形状态,不能保持原有有序结构,金刚石不易形成;温度过低时合金未熔,起不到触媒的作用,石墨也不易转变为金刚石;温度适合时,熔融合金的溶液仍保持一定的近程有序结构,方能有效的生成金刚石;调整合金的组元,改变其性能,可降低金刚石的成核率,利于提高质量;多组元合金在金刚石合成中所需的压力和温度条件比纯金属(Ni,Co)的低;不同掺杂的合金在合成中所需的合成条件及合成金刚石晶体的质量也不同。

合成中,有的合金渗碳能力强,易形成稳定的碳化物,从而影响正在生长着金刚石晶体所需碳源的输送,使晶体的发育受到影响,导致晶体质量差。因此,在使用合金时,应选用溶解碳的能力强,但又不易形成稳定的碳化物,并能降低金刚石转变时的活化能的元素,从而降低合成的压力与温度。

测试表明,用触媒合金合成的金刚石,非磁

性晶体少,磁性晶体多,其磁性是随着晶粒的增大而增强。弱磁性晶体的抗压强度比磁性晶体高40~56%,弱磁性晶体的耐热性比强磁性晶体高50~100℃左右,非磁性晶体的研磨能力比未分级晶体高21%,比磁性晶体高28%〔6〕。由此可见,磁性的强弱对人造金刚石的物理性质有较大的影响,在一定程度上可反映金刚石晶体的力学性质、热学性能及其质量。人造金刚石之所以有磁性,这与触媒合金的成份有关。不同的合金合成金刚石晶体的磁性也不同,这是触媒合金的相态不同所致。

参考文献

- 〔1〕王松顺:探矿工程,北京,地质出版社,1981,第2期,第27~32页
- 〔2〕刘明领等:机械科技,北京,机械工业出版社,1983,第9期,第40页
- 〔3〕张克从等编:晶体生长,北京,科学出版社,1981,第586~592页
- 〔4〕Wang Songshun(王松顺):科学通报(英文版),北京,科学出版社,Vol.28 No7, July,1983, p.985~988
- 〔5〕王松顺:科学通报,北京,科学出版社,1984,29卷,第2期,第83~85页
- 〔6〕〔苏〕布加耶夫等著(李孔兴等译):人造金刚石在地质勘探钻进中的应用,北京,地质出版社,1981,第53页

(上接第10页)

了许多大型的近水平的析离构造。由于这类滑脱构造不切入基底,又称为薄皮构造。与板块构造相比,它不是海洋地壳对大陆地壳的“B”型俯冲,而是陆壳对陆壳的“A”型俯冲^④。笔者认为,宁镇地区推覆构造的就位机制,正是在某种驱动力作用下的“A”型俯冲,长江深断裂有可能是长江南、北两陆壳间的碰撞带。在大型滑脱面之上,地层被大规模缩短,因此出现了紧闭、倒转褶皱及褶皱推覆体。

本区推覆构造既然是与褶皱伴生,是由塑变而发展的脆裂,那么它的形成时代及活动方式与宁镇主褶皱幕应是大体一致的,即形成于印支期和早燕山期。印支运动表现出强烈的水平运动;

燕山运动除了发生断块运动、岩浆活动外,局部地区也有明显的水平运动。

结 语

本文简述了宁镇地区汤仑推覆体、宝巢推覆体、栖霞山逆掩断层、兴卫村一岔路口一阳山推覆体的形态特征和控矿作用。在下扬子地区,前人已发现,研究了茅山、苏州、宣城等地各具特色的推覆构造。可以认为,大陆地壳内的A型俯冲作用在下扬子台褶带是相当活跃的。进一步加强这一崭新的构造的认识和研究,无论对丰富大地构造理论,还是对指导找矿勘探,都将会产生巨大的影响。由于笔者水平有限,错误认识难免,敬请指正。

④周玉泉:板块构造的一种新型俯冲作用——A型俯冲作用,1984年。