

金刚石合成片白色物的分析

孙 江

(冶金工业部钢铁研究总院)

在高压、高温合成金刚石后,有时会发现合成片的局部或大部分演变成白色和灰色等物质,甚至在合成多晶金刚石过程中也发现类似的白色物。一旦出现这一现象往往会引起合成电流和功率波动,电压下降,操作工艺难以控制,影响金刚石的质量和产量。因此,对合成片白色物的分析研究是很有意义的。

在制造金刚石过程中,几乎都发现有不同程度的白色物质。目前对于它的产生原因有几种不同的看法:有人认为是触媒合金杂质太多,是属于触媒质量问题;有的认为是渗入合成棒的叶蜡石物质在金刚石合成过程中转变形成的;还有的则认为是金刚石合成工艺的问题等。为此,本文借助于扫描电镜(SEM),X射线衍

射和电子探针(EPMA)等手段,观察和分析白色物的形态结构和产生原因。

一、分析技术及结果

1.原料与试样的成分分析

与形成白色物有关的三种原材料的化学成分分析结果见表1、表2和表3。

白色物的分析样品来自人造金刚石的一些生产厂家。

2.低倍观察

用SEM进行低倍拍摄的局部合成片的白色物宏观形态如图1所示。这些白色物的形成规律一般是从合成片的周围向中心扩展,但分

表1 叶蜡石的化学成分(wt%)*

元素	Si	Al	Mg	Ca	Ti	Fe	K	Na
叶蜡石 1#	59.083	36.028	1.762	0.467	2.248	0.398	—	—
叶蜡石 2#	53.491	35.521	3.213	0.191	2.787	0.239	1.401	3.151

* 用 SEM 进行能谱分析, O₂ 未作分析。

表2 石墨杂质的微量成分(wt%)*

元素	Cu	Ca	Mo	Al	Ni	Fe	Mn	Mg	Si	Co	Pb
石墨 1#	<0.001	<0.005	<0.005	<0.001	<0.001	<0.001	≈0.001	≈0.001	≈0.001	—	—
石墨 2#	<0.001	<0.005	<0.005	<0.001	≈0.004	≈0.004	<0.001	≈0.001	≈0.001	—	—
石墨 3#	0.0013	0.001	0.007	0.001	0.003	0.0008	0.003	0.0003	0.001	0.05	<0.01
石墨 4#	0.0013	0.004	0.005	0.001	0.01	0.001	0.0003	0.0006	0.001	0.08	≈0.01

* 进行化学分析。

表3 触媒合金夹层夹杂物的化学成分(wt%)*

元素	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Co	Ni
触媒 1#	—	0.57	1.91	0.51	1.01	0.17	0.20	0.07	26.14	4.94	64.46
触媒 2#	8.39	0.75	5.86	1.64	0.30	—	2.11	—	46.96	3.14	32.31
触媒 3#	—	—	8.54	—	—	—	0.65	—	58.06	8.16	35.20

* 用 SEM 进行能谱分析, O₂ 未作分析。

布很不均匀。通过观察发现,当出现大面积的白色物时,合成片上基本上不生长金刚石,即使有些金刚石,但性质也不好。



图1 合成片的白色物 (SEM ×80)

3. X 射线衍射

根据 ASTM 卡片鉴定,白色物的分子式可以写成 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, 其中 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 为主相。这种 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 复合氧化物属于橄榄石一类,为斜方晶系, {010} 解理。它根据氧化物中一些主要元素的种类和含量不同,可呈不同颜色,如含 Mn, Si 成分较高时呈白色。

4. EPMA 法

利用能量较高且有较大激发区的背散射电子,对触媒和白色演变区元素的表面浓度进行扫描,所得图象证实 Co, Ni, Mn, Si, Al 和 O 等的浓度分布有很大变化。从触媒区至白色区, Ni 和 Co 的浓度急剧减少,而 Mn 突然增多,且分布不均。Si, Al 和 O 主要出现在白色区呈大块状集结。



图2 合成片解理断口形貌 (SEM ×160)



图3 白色氧化物断口形貌 (SEM ×640)

5. SEM 法

观察了几个典型试样的形貌。图2为合成片解理断口形貌。该断口出现大块氧化物(见图中的白色标记)和晶面或晶面族之间开始氧化的情景。该氧化物主要是由 Mn, Si, Al, Na 和 Fe 等容易氧化的元素组成。图3为白色氧化物断口形貌。它主要是 Mn, Na 和 Si 等氧化物,呈条状放射结晶。此外,还有其他一些氧化物的断口形态。

表4 氧化物试样的化学成分 (wt%)

元素 编号	Mn	Si	Al	Fe	Na	Ti	K	Ni	Ca	Mg	S	Co
1	12.702	67.877	8.636	1.033	5.817	1.592	2.329	—	—	—	—	—
2	67.564	31.204	—	—	—	1.105	—	—	0.126	—	—	—
3	59.804	25.248	5.206	0.304	—	—	—	8.770	—	—	—	—
4	49.300	33.111	10.943	3.433	9.451	0.304	0.778	—	—	—	—	—
5	13.446	—	—	0.060	55.025	—	0.443	28.811	—	—	0.61	2.211
6	22.90	52.86	11.50	—	9.46	1.56	—	1.42	—	—	—	—
7*	—	65.159	27.115	2.220	—	3.25	—	—	0.084	2.169	—	—

* 本表编号7一栏中所列数据取自合成聚晶时白色氧化物样品分析结果。

(下转第256页)