

人造金刚石用触媒形状的新构想

孙江 李基发 冯庆田

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要 六面顶和两面顶高压装置都采用圆片状触媒。在同腔体的情况下, 后者的单次产量比前者约高50%。介绍了触媒的表面性质和合成件加载过程的外力与变形的关系, 并对触媒形状的变化关系与比表面问题作了评述。指出, 增加石墨和触媒接触的比表面或反应面积, 对于提高细颗粒单晶金刚石的转化率是一条重要途径。为此, 提出一种新形状触媒——泡沫触媒的构想。

关键词 比表面 合成金刚石 泡沫触媒 非晶镀

1 问题的提出

目前, 国内外用静压法生产人造金刚石所采用的触媒形状, 基本上是一定厚度的圆片。根据国内六面顶压机生产人造金刚石结果的统计, 这种片状触媒组装方式, 金刚石转化率约为石墨装置的30%。值得重视的是六面顶和两面顶高压装置都采用圆片状触媒的情况下, 后者的单次产量比前者高50%, 而且片状触媒使用方便, 但存在的问题是合成腔的温度场和压力场不够均匀。粉状触媒是按一定比例的粒度尺寸与石墨混合经压实使用, 金刚石产量高, 但颗粒细。由于粉状触媒与石墨的比重相差较大, 故混料时不易均匀。丝状触媒的合成对均匀腔体温度有补偿作用; 管状触媒有粗化金刚石晶粒倾向。实验表明, 不同形状的触媒和合成工艺, 对晶体生长及合成效果有明显影响。因此, 作者认为圆片状触媒不一定是最佳的。

静压法合成金刚石时, 超高压高温条件下的溶媒行为呈近程有序状态, 根据这一原则, 触媒制备或成型可以通过非晶镀技术来实现。

总之, 通过人造金刚石生产、实验, 对触媒合成现象观察及其表面特性分析, 进行综合研究和联想, 从而提出泡沫触媒的构想。

2 构想依据

2.1 触媒与石墨的比表面

在同等条件下合成金刚石时, 例如对于直径为 $\phi 18\text{mm}$ 的腔体, 触媒为片状组装方式时, 一般金刚石单次产量为0.8~1.2g; 触媒为粉压块方式时, 金刚石单次产量为1.6~2g。可见, 粉状触媒的合成效果比片状触媒合成金刚石产量高。其根本原因是粉状触媒的比表面远远大于片状触媒的比表面。

为了说明粉状和片状触媒与石墨接触时比表面的大小,作者利用经验公式($S=b/\rho d$,单位: m^2/g 。式中 ρ 为比重, (g/cm^3) ; d 为粉末颗粒直径, (μm) ; b 为常数)进行了计算比较(计算从略)。结果是:1g 60目粉末触媒的比表面 $S_{\text{粉}}=2.436 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{g}$ 。1g 片状触媒($\phi 18\text{mm} \times 0.5\text{mm}$)的比表面 $S_{\text{片}}=17.8 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{g}$ 。故 1g 60目粉末触媒的比表面为 1g 片状触媒比表面的 136.8 倍。

事实上粉末触媒比表面的计算是粗略的,为计算方便,假定粉末为球形 60 目,若考虑雾化法制粉的多种形状,实际计算的粉末触媒比表面更大。

两面顶比六面顶生产金刚石的产量高,同样是由于两面顶的比表面大所决定的。

2.2 合成件受力分析

六面顶装置

在合成过程中,由于六个顶锤组成的压力腔是正六面体,随着外力的逐渐增加,合成件愈压愈紧,示于图 1。认为作用在合成件上的外力 p_1 、 p_2 和 p_3 是相等的。即 $p_1=p_2=p_3$ 。当施加外力之后,合成件发生变形,此时施加外力的方向与变形方向一致。由于合成件处于三维压力状态,使体积由大(图 1 实线)变小(图 1 虚线)。

两面顶装置

两面顶合成件为圆柱体,在合成金刚石时,外力 p_1 和 p_2 作用于合成件,且 $p_1=p_2$ 。此时合成件轴向受压缩,而变形向径向延伸。由于合成件内部压力与变形方向不一致,从而使体积变形向径向膨胀,如图 2 实线变为虚线位置。由于体积不均匀变形的结果,导致腔体内碳片碎裂,这无数的裂缝为溶媒与石墨相互渗透和溶解创造了有利条件,从而使触媒与石墨的比表面大大增加。

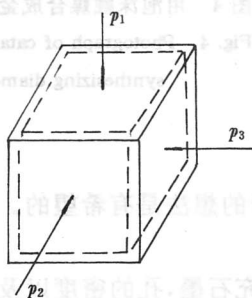


图 1 六面顶合成件外力示意图

Fig. 1 The applied forces on the synthetic

assembly in a six-anvils press

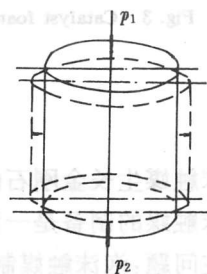


图 2 两面顶合成件外力示意图

Fig. 2 The applied forces on the synthetic

assembly in a two-anvils press

通过对六面顶和两面顶合成件受力的简单分析说明,六面顶合成件加载过程主要承受三维压力,从而限制了触媒与石墨接触面增大。相反,两面顶加载过程导致触媒与石墨接触时比表面增加。因此,根据人造金刚石科研、生产实践,为了达到强化溶媒与石墨相互扩散、溶解造成充裕的碳源,为金刚石大量生长提供条件,因此增加触媒与碳素的比表面或反应面积是提高金刚石产量的重要途径。

3 触媒模型

用非晶镀模拟的泡沫触媒模型照片示于图 3。假定泡沫触媒为多孔道的骨架结构,其体积上孔是不规则的,有圆形或椭圆形。也可把它视为筒形或洞。而且洞与洞之间纵横联结和贯穿孔壁厚度,根据要求可薄可厚。从照片清楚地看出,有些孔内出现多次孔。这种结构形态的触媒有比较理想的比表面。

关于泡沫的制备工艺问题可通过特殊铸模材料来完成。泡沫触媒制成后,用人工方法将石墨充入孔内,为使触媒与石墨保持一定比例,合成金刚石前,对充入石墨的触媒进行适当压缩,组装时每隔五片触媒放 1 片碳片。在 DS-029A 型高压装置进行生长金刚石的实验。见图 4 示出的照片。

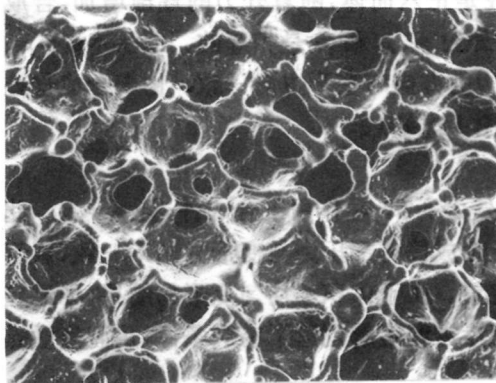


图 3 泡沫触媒

Fig. 3 Catalyst foams

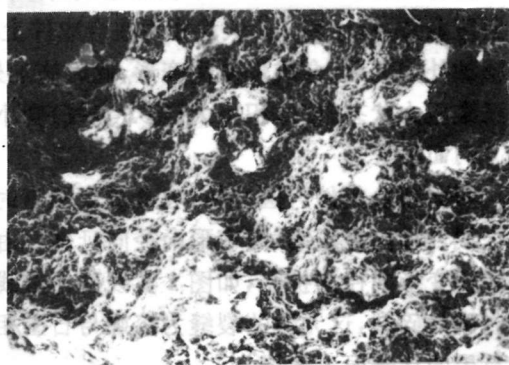


图 4 用泡沫触媒合成金刚石的照片

Fig. 4 Photograph of catalyst foams in synthesizing diamond

4 说 明

(1) 泡沫触媒生长金刚石的探索实验表明,作者的想法是有希望的。

(2) 泡沫触媒的制备是一种非晶镀技术。

(3) 存在问题:泡沫触媒制备后,如何向孔内填充石墨,孔的密度以及压实程度等有待于在实验中进一步研究。

参加本实验工作的有刘治山师傅。卢照田高级工程师对本文提出了宝贵意见,作者对此表示感谢。

参 考 文 献

1 DD-0268885, 1989

2 东北工学院钢铁压力加工教研组编, 金属压力加工原理, 沈阳: 东北工学院, 1961. 16~63

A NEW CONCEPT ON THE STRUCTURE OF THE CATALYST IN DIAMOND SYNTHESIS

Sun Jiang, Li Jifa, Feng Qingtian

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

ABSTRACT The circular sheet catalyst has been found useful for both six anvil and two anvil high pressure devices. But the single-output of the latter is about 50% higher than the former for the same chamber dimensions. In this paper, we analysed the catalyst's surface characteristic and the relationship between the applied load and the strain of the catalyst assembly evaluated the function in the variation of the specific surface area as well as the shape of the catalyst. We conclude that the increase in contact area, or reaction area, between the catalyst and graphite is important for the enhancement of conversion ratio of single-crystal fine diamond. To this end, the new concept of foam catalyst has been presented.

KEY WORDS specific surface area, synthetic diamond, catalyst foam, electroless plating.