

从碳化铬和镍锰钴合金体系合成金刚石

李良彬 江锦春 洪时明 钟毓茂^④ 张欣苑^④

(四川联合大学应用物理研究所, 成都 610065; ④四川联合大学分析测试中心, 成都 610065)

摘要 为了弄清不同碳化物在高温高压下与金属触媒相互作用的规律以及形成金刚石的机理, 探索合成特殊性能金刚石的新方法, 有必要对各种碳化物加金属触媒在高压下的行为进行调查. 报道了重量比为 1: 6 的 Cr_3C_2 粉末和 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 合金组成的体系, 经 6.0 GPa 的高压力和 1 500 °C 的高温处理 20, 30 或 60 min 后, X 射线衍射分析表明: 样品中的 Cr_3C_2 发生了部分分解, 生成了 Cr_7C_3 , Cr 和金刚石, 样品中没有检测到石墨的痕迹, 实验结果显示出游离的碳原子有可能直接形成金刚石而不经从石墨向金刚石转变的过程. SEI, WDX 和 EDX 分析也表明生成了金刚石, 该体系生成的金刚石晶形完好, 平均粒度约为 40 μm , 对这种晶体的特性正在调查之中.

关键词 碳化铬 高压合成 金刚石

近年来, 洪时明等人^[1, 2]发现从碳化硅(SiC)加某种金属的体系出发在高温高压下可以合成出金刚石. 后来又报道了在这种反应中碳转变成金刚石的比率足够高, 且所得金刚石具有完好晶形^[3]. 进而, 对晶体的阴极荧光检测还表明可以用这种方法在金刚石中掺进硅杂质^[4]. 这些结果显示出一种可能性, 即通过这种非传统的方法可能合成出具有某种特殊性能的新型金刚石. 根据这一考虑, 也有必要对其他碳化物与金属溶媒组成的相似体系在高温高压下的行为以及它们的生成物的特性进行调查.

李伟等做了过渡金属碳化物 TiC, VC, Cr_3C_2 , NbC, TaC, Mo_2C 和 WC 的分解试验, 结果表明在 5.5 GPa 和 1 300 °C 条件下这些碳化物仅能提供很少的游离碳^[5]. 罗湘捷等则给出 B_4C 可以分解并生成金刚石^[6]. 这些工作促使这方面考虑进一步深入.

另外, 在文献[3]中曾报道从 SiC 生成金刚石的过程有一种特征, 即在相同条件不同时间处理过的样品中, 金刚石和石墨的 X 射线衍射峰的相对强度几乎不变. 于是曾推断在这一反应中没有从石墨向金刚石转变的过程或相反的过程发生; 换句话说, 金刚石和石墨是分别直接从 SiC 分解出的碳原子形成的. 这种假想对弄清碳化物与金属的高压反应机理很重要, 但还需要寻找更确定更直接的依据来证明这一推断.

于是, 我们考虑以碳化铬作为研究对象. 因为这种物质可能分解成碳和铬, 而后者是高温高压下合成金刚石的一种触媒, 在这样的体系中金刚石的形成过程也许能被显示得更清楚. 为了促进碳化物的分解, 我们考虑用 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 合金作触媒, 因这种合金在用 SiC 合成金刚石的实验中曾是一种很有效的触媒^[3].

1 实验方法

在本实验中, 用平均粒度为 100 μm 的碳化铬(Cr_3C_2)粉末作出发原料, 以 1: 6 的重量比与 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 合金片迭层组装, 放在一个用 NaCl+ ZrO_2 (重量比 4: 1) 传压介质做成的反应容器里, 样品的构成同文献[3].

高压实验在国产 DS6 × 800A 型六面顶压机上进行, 每个压砧顶端边长为 23.5 mm, 压力是用铅熔点法来标定的^[7]; 而温度则是通过将加热功率与 NiCr_NiSi 热电偶电动势之间的关系作外延来估计的, 忽略了压力对热电偶电动势的影响.

样品先被加压到 6.0 GPa, 加热到 1 500 °C, 保持 20, 30 或 60 min, 然后降到室温, 再徐徐减压. 得到的样品经过热王水充分处理以除掉金属, 回收到的反应生成物通过光学显微镜、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜的二次电子象(SEI)、特征 X 射线波谱仪(WDX)和能谱仪(EDX)进行了检测.

2 结果与讨论

在酸处理后样品的 X 射线衍射图中, 所有主要的衍射峰分别对应于 Cr_3C_2 , Cr_7C_3 和金刚石, 一些较弱的峰则对应于立方晶的 Cr, 而在 X 衍射中没有找到石墨. 图 1 给出了一个 X 射线衍射图的实例. X 衍射结果表明, 在实验条件下 Cr_3C_2 部分分解, 生成了一种从 Cr_3C_2 到碳的中间化合物 Cr_7C_3 ; 而游离出的 Cr 难以与 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 形成合金, 单质的 Cr 在酸处理中钝化而留在样品中. 实验结果还显示出从碳化物分解出的碳形成了金刚石而没有形成石墨; 换句话说, 游离的碳原子有可能直接形成金刚石而不经从石墨向金刚石转变的过程.

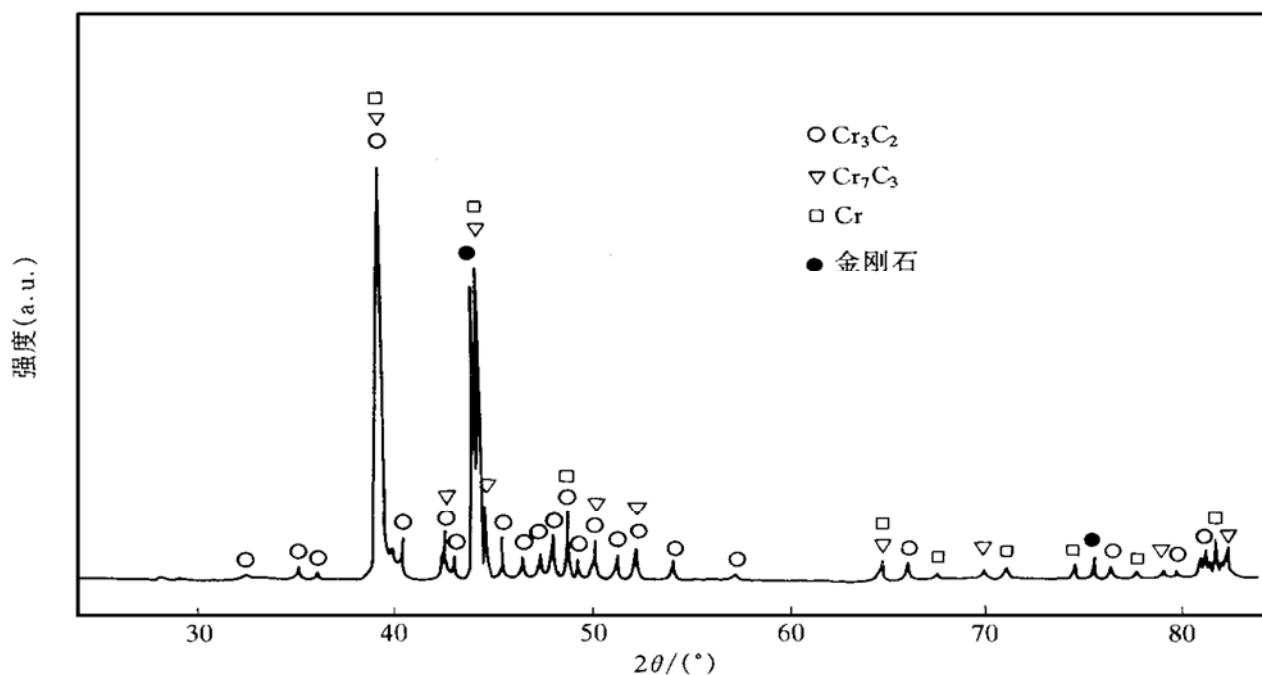


图1 经 6.0 GPa, 1 500 °C 处理 20 min, 再经酸处理后样品的 X 射线衍射图

虽然在处理 60 min 的样品中 Cr_3C_2 的 X 射线衍射峰比起处理 20 或 30 min 的样品来相对稍弱, 但这样的时间差对反应结果的影响并不明显. 因此可以认为, 当溶液中 Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr 和碳的相对浓度达到某种平衡后, 反应的速度可能变得很慢. 而达到这种平衡的时间可能少于 20 min. 另外也可以认为有一部分 Cr_3C_2 和 Cr_7C_3 是在冷却过程中从碳的饱和溶液里生成的.

图 2 给出了从 Cr_3C_2 加 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 合金体系合成出的金刚石晶体的二次电子象. 用 WDX 和 EDX 检测表明这些晶体仅由碳元素组成. 像典型的人工合成金刚石晶体那样, 这些晶体具有完好的 {111} 和 {100} 晶面, 平均粒度约 40 μm . 目前, 对这种晶体的特性正在调查之中.

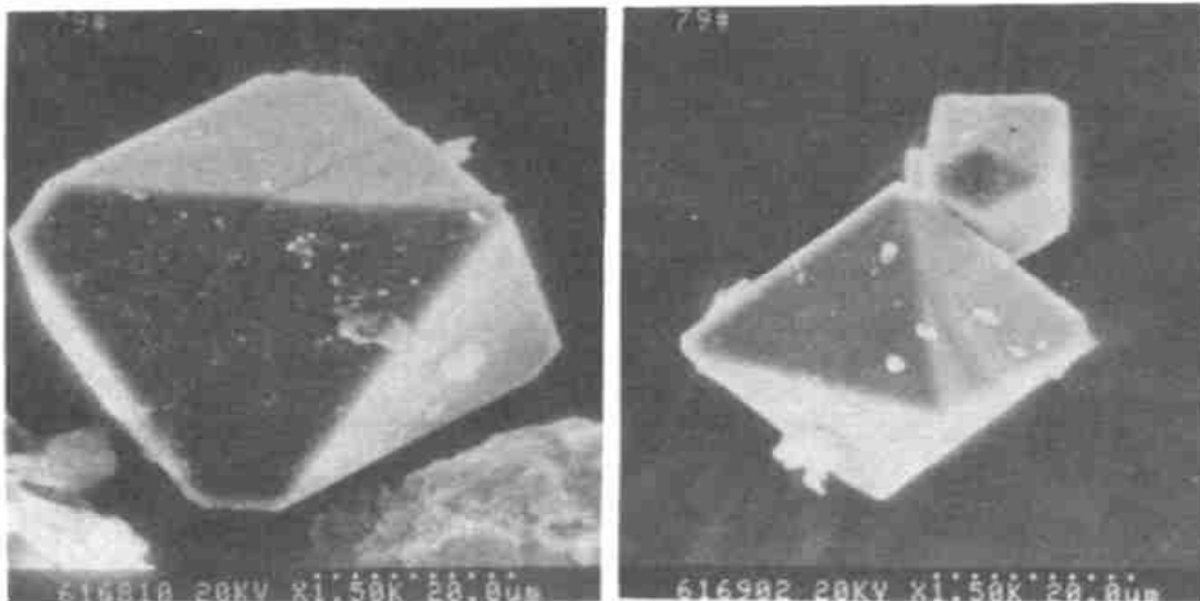


图2 经6.0 GPa, 1 500℃处理20 min,再经酸处理后样品中金刚石晶体的二次电子象

在高温高压处理前后均用光学显微镜观察了传压介质容器.在与样品接触的表面没发现任何变化,这说明传压介质对上述反应没有化学作用.

3 结论

金刚石可以从 Cr_3C_2 与 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 合金组成的体系在高温高压下合成. X射线衍射结果表明在从 Cr_3C_2 分解到金刚石形成的过程中没有生成石墨.

致谢 作者感谢日本筑波大学物质工学系 Masao Wakatsuki 教授提供了 Cr_3C_2 粉末并进行了有益的讨论. 本工作为国家自然科学基金(批准号:59572003)和日本文部省国际学术研究课题(07044119)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Hong S M, Wakatsuki M. Diamond formation from the SiC-Co system under high pressure and high temperature. J Mater Sci Lett, 1993, 12: 283~ 285
- 2 Hong S M, Li W, Jia X P, et al. Diamond formation from a system of SiC and a metal. Diamond and Related Materials, 1993, 2: 508~ 511
- 3 Guo L, Hong S M, Guo Q Q. Investigation of the process of diamond formation from SiC under high pressure and high temperature. J Mater Sci, 1995, 30: 5 687~ 5 690
- 4 Hong S M, Kanda H, Guo L. Cathodoluminescence of diamond synthesized from silicon_carbide. Chin Sci Bull, 1996, 41: 208~ 212
- 5 Li W, Kodama T, Wakatsuki M. Formation of diamond by decomposition of SiC. In: Trzeciakowski W A ed. High Pressure Science and Technology, 1995. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1996. 222~ 224
- 6 Luo X J, Liu Q, Ding L Y. Diamond formation from the B_4C -FeNiCo system at high_temperature and high_pressure. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1 005~ 1 007
- 7 洪时明, 罗湘捷, 陈叔鑫, 等. 600~ 760℃范围内超高压力的测定——铅熔点法. 高压物理学报, 1989, 3(2): 159~ 164

(1997-08-29 收稿, 1998-05-04 收修改稿)