

文章编号:1672-3961(2008)05-0117-04

# 氧含量测定方法及在人造金刚石用触媒 质量控制中的应用

田彬<sup>1</sup>, 许斌<sup>2</sup>, 李和胜<sup>1</sup>

(1. 山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061;  
2. 山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250101)

**摘要:**目前人工合成金刚石主要采用有触媒合金参与的高温高压静压法,触媒合金中的氧对金刚石的形核长大以及晶体质量影响很大,尤其是采用易氧化的铁基合金作触媒更为明显.阐明合金中氧对金刚石形核生长以及质量影响机理研究,已经成为国内外金刚石工作者关注的重点.本文综述了几种常用的测定氧含量的方法,在阐述机理的基础上对其进行了分类比较,同时对铁基触媒中氧含量的红外定量检测以及氧含量在触媒制备过程中的变化规律进行了探讨.

**关键词:**人造金刚石; 氧含量; 测定; 触媒

**中图分类号:**TQ164      **文献标志码:**A

## Detection methods of oxygen content and an application of the catalysts for synthesizing diamonds in quality control

TIAN Bin<sup>1</sup>, XU Bin<sup>2</sup>, LI He-sheng<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**Abstract:** As an important method of diamond synthesis at HPHT, catalyst alternately stacked with graphite was widely used in practical production. The existence of oxygen in catalysts had very important effects on the nucleation and quality of the diamond, especially for iron-based alloy catalyst. The precise detection of the oxygen content was basic for illustrating the oxygen effect mechanism on the nucleation and quality of the diamond. Some common detection methods of the oxygen content were dealt with and compared. At the same time, the quantitative detection of the oxygen content in the catalyst used in IRO-II and change of oxygen content during catalyst preparation were also discussed.

**Key words:** synthetic diamond; oxygen content; detection; catalyst

## 0 引言

目前,由触媒参与的高温高压间接静压法是人工合成金刚石的主要方法,使用最多的触媒材料是以Ⅷ族过渡金属为主的合金材料.近年来,随着金刚石合成技术的不断进步,以铁为基的合金材料逐渐

取代镍基材料成为金刚石用触媒的主要材料.但随之出现的问题是铁易于氧化,而氧又对金刚石高温高压下的形核、长大乃至晶体质量有明显的影响.高效、精确的测定触媒材料中的氧含量,对于阐明氧在金刚石形核、长大过程中作用机理十分重要.

作者通过查阅国内外有关氧含量检测的文章,从氧含量检测方法的分类、原理、优缺点等方面,分

收稿日期:2008-03-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50371048,50372035)

作者简介:田彬(1982-),男,山东泰安人,博士研究生,主要从事高温高压金刚石合成机理方面的研究.

E-mail: tianbin8298@sina.com

别作了介绍.同时采用脉冲熔融红外分析仪对合成金刚石用粉末冶金铁基触媒中的氧含量进行了检测,初步探讨了氧含量在触媒片生产过程中的变化规律,以及触媒生产工艺对氧含量的影响.

## 1 氧含量测定的分类

目前,元素和气体分析的分析对象主要包括常量分析和微量分析.其中微量分析中细化出一个分支——痕量分析(trace analysis).具体到氧含量分析而言,主要包括常量分析和微量分析,还有一部分痕量氧的分析.其中常量分析是指物质中元素(或者化合物)含量在 0.01% 及以上;微量分析则是指物质中元素(或者化合物)含量在 0.0001% (即 ppm 级)左右;而痕量分析是指物质中含量在百万分之一以下的分析方法.

## 2 氧含量测定的方法

### 2.1 常量氧分析

#### 2.1.1 热磁式分析法

热磁式分析法是基于氧气的磁性特征进行工作的.氧气属于顺磁性气体,体积磁化率大,其磁化率随温度升高而急剧降低<sup>[1]</sup>.热磁式分析工作原理是将检测器置于高于环境温度的恒温腔体内,检测器处设有一恒定磁场,当要检测的样品气体从检测器的检测室外流过时,磁场将高磁化率的氧气吸入检测室内,进行检测.检测室内的检测元件一般为铂丝,铂丝上通有一恒定的加热电流,氧气进入检测室到铂丝上被加热,磁化率迅速变小,随后被新进入的氧气推出检测室.样品气体中氧含量不同,进入/排出检测室铂丝处的氧气量不同,从铂丝上带走的热量也不同,最终导致铂丝上的电阻值变化.检测铂丝电阻值即可间接测量气体中的氧含量<sup>[2]</sup>.

#### 2.1.2 氧化锆测氧仪

氧化锆测氧仪是利用氧浓度差电池的原理工作的.在氧化锆电解质的两面各烧结一个多孔的铂电极便形成了氧浓度差电池.当氧化锆两面的混合气体的氧分压不同时,在两个电极之间便产生电势.

氧化锆测氧仪具有结构简单、响应时间短(0.1~0.2 s)、测量范围宽(从 ppm 到百分含量)、使用温度高(600~1 200 ℃)、运行稳定可靠、维修量小等优点.缺点是工艺样气温度猝然变冷,或含有水蒸气时锆管容易炸裂.此外,在高温下若被测气体中含有 H<sub>2</sub>、CO 等还原性气体时,会发生还原反应而消耗

O<sub>2</sub>,导致仪表测量值较实际偏低.

合成人造金刚石用触媒中的氧,一部分以与金属粉反应生成的氧化物形式存在,另外大部分以吸附氧的形式存在于金属粉和石墨粉中.由于氧对金属粉和石墨粉的高吸附特性,通过某些分离方法将氧以氧气的形式分离出来是行不通的.这些特点对以氧气为对象进行检测的常量分析法来说,是不适合的.另外,触媒制备过程中氧含量在不断变化,有减小到 ppm 级的可能,这就超出了常量氧分析的范围.

### 2.2 微量氧分析

#### 2.2.1 电化学式微量氧分析仪

电化学式微量氧分析仪是基于氧气和传感器阴极之间的电化学反应来进行测量的.其原理是在电解溶液中加入两个电极(阳极和阴极),当含有氧的样品通过电解液时,在两电极上产生电化学反应:氧气和电解液中的电子在其中一个电极上被吸收;而在另一个电极上则释放出电子.从而在两电极间生成一定的电流,通过测量两电极间电流的大小就可以来测量出样气中的氧含量的大小.该方法的缺点是传感器工作场所温度范围窄、压力低,传感器寿命短等.此外,还需要定期添加电解溶液,清洗电极等<sup>[3]</sup>.目前已经研制出使用一种独特的微燃料电池测量微量氧浓度的方法.这种电池是一个密封的电化学转换器,不用更换电解液,也不用清洗电极,当电池到达使用寿命时只需更换电池<sup>[4]</sup>.

电化学式微量氧分析仪是以液相或者气相为被测介质的.具体应用到人造金刚石中氧含量的检测时,若以气相介质为测量对象,由上述对常量氧检测方法的分析可知是行不通的;若以液相介质为测量对象,当把金刚石中的氧转变为液相存在时,氧含量会发生变化,不能做到实时测量.

#### 2.2.2 离子质谱法

离子质谱法是用电场和磁场将运动的离子(带电荷的原子、分子)按它们的质荷比分离后进行检测的方法.这是一种灵敏、准确的单元素或多元素的痕量分析方法,涵盖了常量、微量、痕量和超痕量水平的浓度和同位素丰度的测定.

不同质谱法之间的区别主要在于离子源和质量分析器的不同,即样品蒸发、电离方式和离子分离技术的选择.通常各种质谱的称谓是以样品蒸发电离的方式为依据.离子质谱主要包括:火花源质谱<sup>[5]</sup>、激光电离质谱<sup>[6]</sup>、共振电离质谱<sup>[7]</sup>、电感耦合等离子体质谱<sup>[8]</sup>、辉光放电质谱<sup>[9]</sup>、二次离子质谱<sup>[10]</sup>、热电离质谱及其与同位素稀释技术的结

合<sup>[11]</sup>、加速器质谱<sup>[12]</sup>等。

虽然它们的电离方式、分离方法和探测技术各不相同,测量对象和进样方法也存在较大差异,但是它们从不同侧面提供的信息都能为待测基体里某成分准确的定量分析提供帮助,它们的相互配合几乎能解决无机分析的所有测量问题<sup>[13]</sup>。具体到人造金刚石中氧含量的检测来说,一直是一个难以解决的问题。离子质谱法为这个问题的解决提供了一种可能。但是,由于离子质谱分析本身的局限性,对定量分析的精度还需要作更进一步的探讨。

### 2.2.3 红外吸收法

红外吸收法是利用 CO 气体对红外辐射选择性吸收的原理工作的。但是由于氧气几乎不吸收红外线,所以必须通过一定方法将被测对象中的氧转变成 CO,进而再进行测量。

IRO-II 型红外定氧分析仪采用脉冲炉作为热源,采用惰性保护气体(Ar),将被测对象利用低熔点并有助熔作用的金属镍箔包裹,置于石墨坩埚中加热熔融。被测对象中的氧被碳(石墨)还原成 CO,由载气(Ar)送至红外分析器。红外定氧仪的核心检测部件是红外分析器。红外分析器由红外光源发出稳定的光信号,经过切光器,调制为光脉冲(交流光信号)交替通过气室的测量池和参比池,最后被检测器吸收。当测量池和参比池辐射能量相等时,仪器的输出信号为零。当测量池中通入被测气时,测量池中的辐射能量被相应吸收,经放大器后便产生一个与被测气浓度成比例的信号。该微量信号经放大处理,变成与被测气的浓度成比例的直流信号输出。该信号被计算机的数据采集板采集,进行积分、处理,最终得到被测气的浓度含量。

## 3 氧含量分析在测定粉末冶金铁基触媒氧含量中的应用

触媒材料作为合成金刚石的主要原辅材料之一,可以降低合成金刚石所需的温度和压力<sup>[14-16]</sup>。目前,高温高压下人工合成金刚石的触媒基本上采用的是 Fe、Ni、Co、Mn 及其合金。这是因为许多学者认为,石墨向金刚石转化过程应与触媒中的过渡族金属元素原子的 3d 电子态变化和晶格常数有关<sup>[17-18]</sup>。目前国内金刚石企业大多选择镍基合金为触媒,其主要原因是镍基触媒合金的延展性好、易轧制。但是从原材料成本的角度来看,镍基触媒难以推广应用。采用粉末冶金法制备铁基触媒片进行高温高压人造金刚石的合成。这种方法既克服了铁基

触媒延展性差的弱点,同时与传统的镍基触媒相比又具有以下优点<sup>[19]</sup>:

- 1). 铁不易进入金刚石晶格,因而用铁基触媒生长的金刚石纯度高,产品容易进入国际市场;
- 2). 铁基触媒的原材料成本较镍基合金大幅度降低;
- 3). 可获得高的单次产量,而且可生产粒度在 30/35 以上,抗压强度大于 245N 的 SMD25 级优质金刚石单晶。

但是,由于粉末冶金法制备触媒片本身工艺的局限性和粉末原材料自身的高吸附氧的特性,导致采用粉末冶金法制备的铁基触媒片中氧含量较高,进而影响到合成金刚石的品质。氧对金刚石合成品质的影响规律目前尚没有统一的认识,所以选择一种准确定量的测试方法尤为重要。本文首先测定了红外定氧法测定触媒中氧含量的准确性、适用性,在此基础上针对某一确定成分的粉末试样,进行了氧含量在粉末冶金法制备触媒片工艺中变化规律的检测。另外,对红外定氧法测定对触媒片质量控制的指导进行了相关探索。

### 3.1 红外定氧法测量的准确性

采用 IRO-II 型红外定氧分析仪分别检测已知氧含量的钽粉(Ta)、铌粉(Nb)标样的重量百分比氧含量  $w_B$ /(ppm),与其准确值进行比较,见表 1。

表 1 红外定氧法准确性检测

测量对象	每次测量值 $w_B/10^{-6}$			平均值 $w_B/10^{-6}$	准确值 $w_B/10^{-6}$	误差
	1	2	3			
Ta	1 105	1 094	1 103	1 101	1 100	0.09%
Nb	2 576	2 617	2 604	2 599	2 600	0.04%

通过表 1 可以看出,采用 IRO-II 型红外定氧分析仪测定氧含量的准确度相当高,满足正常试验的检测要求。

### 3.2 红外定氧法对触媒氧含量测定的适用性

根据 IRO-II 型红外定氧分析仪设备参数,可知其分析范围为 5-8000ppm,改变称重量可提高其测量范围。本文分别对课题组经常用到的粉末试样的氧含量进行了检测,检测结果见表 2。

表 2 不同粉末材料的氧含量

测量对象	每次测量值 $w_B/10^{-6}$			平均值 $w_B/10^{-6}$
	1	2	3	
FeNi 混合粉	6 476	6 159	5 968	6 201
BC 粉	1 368	1 139	1 420	1 309

通过表 2 可以发现,目前试验中所采用的粉末材料的氧含量满足 IRO-II 型红外定氧分析仪的分析

范围.

### 3.3 氧含量在粉末冶金法制备触媒片工艺中的变化规律

采用粉末冶金法制备铁基触媒片时,主要的制备工艺为:合金粉末混合——触媒片压制成型——触媒片烧结——烧结片球磨净化.在制备过程中,由于制备工艺的原因,触媒内的氧含量变化具有一定规律,见表3所示.

表3 触媒片制备过程中的氧含量

Table 3 The oxygen contents of catalyst during preparation

测量对象	每次测量值 $w_B/10^{-6}$			平均值 $w_B/10^{-6}$
	1	2	3	
FeNi 混合粉	6 476	6 159	5 968	6 201
FeNi 压片未烧结	7 236	7 149	7 031	7 139
FeNi 烧结未净化	2 117	2 004	1 925	2 015
FeNi 烧结已净化	1 749	1 795	1 579	1 708

通过表3可以发现,随着制备过程的继续,氧含量基本呈逐渐降低的趋势,但是在触媒片的成型过程中,氧含量竟然有升高的趋势.为了验证成型工艺对触媒片氧含量的影响规律,同时对两种不同成分的FeNi混合粉进行成型试验,试验结果见表4.

表4 成型工艺前后的氧含量

Table 4 The oxygen contents of forming progress

测量对象	每次测量值 $w_B/10^{-6}$			平均值 $w_B/10^{-6}$
	1	2	3	
FeNi 混合粉	6 476	6 159	5 968	6 201
FeNi 压片未烧结	7 236	7 149	7 031	7 139
含硼 FeNi 混合粉	5 463	5 796	5 819	5 752
含硼 FeNi 压片未烧结	6 925	6 580	6 426	6 644

通过表4可以看到,虽然混合粉末的成分不同,但是成型压制对氧含量的变化规律是相同的,即成型工艺后氧含量竟然增加.

### 3.4 红外定氧法测氧的局限及解决方法

通过前期的试验探索,发现采用脉冲熔融红外分析法进行触媒片制备过程中氧含量的测定时应注意以下几点:

#### (1) 镍箔助溶剂的处理

为了集中、无损耗的将试样准确投入到石墨坩锅中,进行熔融提取,必须采用镍箔包裹.同时镍箔助溶剂还可以起到熔点,减少蒸发及吸附,改善渗碳作用,增强脱气能力等作用<sup>[20]</sup>.

鉴于镍箔材料在制备、储存、使用过程中容易受到杂质污染,在使用前必须采用四氯化碳(分析纯)进行清洗浸泡,然后用冷风吹干备用.

#### (2) 试样称取量的选择

不同氧含量的检测对象,其密度、试样存放形式

(粉末或片状)不同,单位质量的氧含量也存在极大差异.所以试样的称取量在每次检测时要进行估值操作,防止氧未能完全提取的操作失误.

## 4 结论

(1) 依据氧含量的高低,氧含量检测包括常量、微量及痕量检测三类.对人造金刚石粉末冶金铁基触媒片中氧含量的检测属于微量氧检测的范畴.

(2) 常量氧检测在连续生产中已得到广泛应用,可以满足工业化生产的测量要求;微量氧尤其是痕量氧的检测,目前大多还仅应用于实验室中,其操作较为复杂,测量精度高,对测量和使用环境的要求也较高.

(3) 采用粉末冶金工艺制备触媒片的过程中,由于制备工艺和处理手段的原因,氧含量存在一定的变化规律.同时,由于触媒的氧含量较高以及红外定氧法原理的限制,采用红外定氧法测定氧含量时,尤其要注意样品称重量的选择.

### 参考文献:

- [1] 郭振宇.自动成分分析仪表[M].北京:化学工业出版社,1999:23-24.  
GUO Zhen-yu. Automatic component analysis meters[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 23-24.
- [2] 王仁旺.在线氧含量分析仪的选型与使用[J].化工自动化及仪表,2004,31(2):73-76.  
WANG Ren-wang. Selection and application of on-line oxygen analyzer[J]. Control and Instruments In Chemical Industry, 2004, 31(2):73-76.
- [3] 董惠来,沙元昌.318R微量氧分析仪的应用[J].中国仪器仪表,2001(1):45-46.  
DONG Hui-lai, SHA Yuan-chang. Application of model 318R trace oxygen analyzer[J]. China Instrumentation, 2001(1): 45-46.
- [4] 蒋晓梅.简述微燃料电池氧分析仪[J].化工自动化及仪表,1999,25(2):56-63.  
JIANG Xiao-mei. Brief introduction of micro fuel cell oxygen analyzer[J]. Control and Instrument in Chemical Industry, 1999, 25(2): 56-63.
- [5] GJBELS R. Elemental analysis of high-purity solids by mass spectrometry[J]. Talanta (Oxford), 1990, 37(4):363-376.
- [6] DIETZE H J, BECKER J S. Laser ionization mass analysis [J]. Chemical Analysis Series, 2003, 124(5):453-503.
- [7] KLUGE H J, BUSHAWB A, PASSLER G. Fresenius [J]. Anal Chem, 1994, 35(4):323-329.

(上接第120页)

- [8] GRAYA L, DATE A R. Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction[J]. *Mass Spectrom Ion Phys*, 1983, 46(1):7-10.
- [9] GJBELS R, STRAATEN M V, BOGAERTS A. Experimental determination of the energy distribution of ions bombarding the cathode surface in a glow discharge [J]. *Advances in Mass Spectrometry*, 1995, 13(3):241-256.
- [10] ORTNER H M, WILHARTITZ P, GRASSERBAUER. Multi-element ultratrace analysis of molybdenum with high performance secondary ion mass spectrometry[J]. *Key Engineering Materials*, 1989(29-31):21-46.
- [11] WAIDMANN E, HILPERT K, STOEPLER M. Thallium determination in reference materials by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) using thermal ionization[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 1990, 337(2): 134-135.
- [12] BACON J R, GREENWOOD J C, VAECK L V, et al. Atomic spectrometry update: atomic mass spectrometry [J]. *Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 11(4): 335-393.
- [13] 周涛,李金英.质谱的无机痕量分析进展[J].*分析测试学报*,2004,23(2):110-115.  
ZHOU Tao, LI Jin-ying. Recent progress of inorganic trace analysis by mass spectrometry [J]. *Instrumental Analysis*, 2004, 23(2):110-115.
- [14] BUNDY F P, HALL H T, STRONG H M, et al. Man-made diamonds[J]. *Nature*, 1955, 176:51-55.
- [15] STRONG H M, HANNEMAN R E. Crystallization of diamond and graphite [J]. *Chemical Physics*, 1967, 46(3): 3668-3676.
- [16] BUNDY F P. Pressure-temperature phase diagram of iron to 200 kbar[J]. *Chem Phys*, 1975, 38:631.
- [17] 郝兆印.石墨、催化剂合金的选择[J].*工业金刚石*,1996(1):6-9.  
HAO Zhao-yin. Selection of graphite and metal catalyst[J]. *Industrial Diamond*, 1996(1):6-9.
- [18] 郝兆印,陈宇飞.人工合成金刚石[M].长春:吉林大学出版社,1996:74.  
HAO Zhao-yin, CHEN Yu-fei. *Synthetic diamond* [M]. Changchun: Jilin University Press, 1996:74.
- [19] 方啸虎.超硬材料科学与技术[M].北京:中国建材工业出版社,1998:9-10.  
FANG Xiao-hu. *Science and technology of superhard material* [M]. Beijing: China Building Material Industry Publishing House, 1998:9-10.
- [20] 宋忠训.镍浴在金属中气体分析中的应用[J].*有色金属分析通讯*,1992:22-23.  
SONG Zhong-xun. Application of nickel bath in gas analysis from metal[J]. *The Nonferrous Metals Communication*, 1992: 22-23.

(编辑:孙广增)