

石墨的性质与金刚石的合成效果*

超高压实验室

(中国科学院贵阳地球化学研究所)

在合成金刚石的实验中,由于所采用的石墨材料种类的不同,往往明显地影响金刚石的合成效果。因此,石墨具有什么性质才有利于提高人造金刚石的质量和产量,就成为值得重视的理论和实际问题。我们对十四种成型石墨作了一些物理性质的测定,显微结构观察和X射线衍射实验。据此,把十四种石墨分为七类,这七类石墨合成金刚石的效果是有明显差别的。总的趋势是:碳素的石墨化程度较高的石墨,合成金刚石的效果较好。

实验采用的是国产成型石墨十四种,牌号如下: DS₄、GH₂、SM₂、GH₃、GH、GM、HSM、G_{201r}、SK₂、PD、DS₅₂、D₂₁₅、RN、G_{201g}。其中除第一种(DS₄)为天然石墨粉做原料之外,其他均以石油焦、沥青焦为原料成型的石墨,其化学成分是较纯净的。

一、石墨的物理性质

石墨和金刚石是碳的同素异形体。石墨晶体属于六方晶系,层内C-C距离为1.42 Å,层与层之间距离为3.35 Å。石墨的晶体结构决定着它的特殊物理性质。对于一个单晶体来讲,在密填集的平面中,石墨可以看作是一个二维的金属;在垂直于(001)面的方向上,石墨是个半导体。所以它的导电和热导性是各向异性的。石墨晶体的电阻率平行层面为 4.2×10^{-3} 欧姆·厘米,具有正温度系数。垂直层面方向约为它的1000倍。石墨的多晶块体的电阻率则较大。石墨层中碳原子的紧密排列,使它的热振动特别困难,故熔点极高(3850°±50°K)和热容量极低。

石墨沿轴向有完全的解理。

石墨晶体的比重,由晶格常数计算求得为2.266克/厘米³;天然石墨经3000°C加热处理后测得为2.26克/厘米³。但人造石墨比重均低于2.26。不同牌号石墨的比重差异较大(表1)。表中的真比重值是用200目石墨粉测得的,假比重是用石墨块体测得的。将HSM石墨在六万大气压下加压十分钟,比重值有明显的提高,由2.06提高到2.14。

石墨具有金属光泽,对可见光的透明度极低。石

表1 不同牌号的石墨比重值(克/厘米³)

| 牌 号 | 真比重 | 假比重 | 牌 号 | 真比重 | 假比重 |
|-------------------|------|------|-------------------|------|------|
| DS ₄ | 2.09 | 2.09 | PD | 2.08 | 1.94 |
| GH ₂ | 2.10 | 1.97 | DS ₅₂ | 2.02 | 1.95 |
| SM ₂ | 2.09 | 1.94 | SK ₂ | 2.01 | 1.86 |
| GH ₃ | 2.07 | 1.98 | D ₂₁₅ | 2.08 | 2.04 |
| GH | 2.08 | 1.95 | RN | 1.87 | 1.77 |
| GM | 2.07 | 1.92 | G _{201g} | 1.74 | 1.69 |
| HSM | 2.06 | 1.95 | 压过的 HSM | 2.14 | 2.01 |
| G _{201r} | 2.07 | 2.00 | | | |

墨在透过光中呈灰色,折光率为 2.00 ± 0.07 。一轴晶负光性,平行(001)面解理特别发育。反射偏振光下具有强非均质性(橙黄-黄红色,天然石墨可达到火红色),双反射和反射多色性清晰(灰色带棕色-深灰色),反射率最高为23%,最低为5%。我们对几种石墨在贝瑞克裂隙光度计上测得反射率值如下:

表2 几种石墨的反射率(%)

| 牌 号 | 红 光 | 绿 光 | 橙 光 | 平 均 |
|-------------------|------|------|------|------|
| DS ₄ | 21.0 | 20.0 | 19.5 | 20.1 |
| GH ₂ | 19.5 | 19.5 | 18.0 | 19.0 |
| HSM | 13.5 | 13.5 | 12.0 | 13.0 |
| G _{201r} | 10.0 | 12.0 | 8.0 | 10.0 |
| D ₂₁₅ | 8.0 | 11.0 | 5.0 | 8.0 |

二、石墨的显微结构特征

就天然石墨和人造石墨作为材料来说,有多种多样极为特殊的性质。这些性质往往不仅是决定于它的化学成分和杂质的存在,而且是由于分散结构,即组成石墨块体的晶粒大小、形状和相互间位置的不同引起的。金刚石的合成是由石墨原料的本身做发热体,因此,石墨结构构造的不同,导电和热导性也有明显的不同,这对合成金刚石的热力学条件有直接的影响,特别

* 1974年10月29日收到。

是对控制合成金刚石的温度更有明显的影响。因此，对石墨分类来讲，石墨的显微结构特征占有重要的位置。

通常在反光显微镜下能清楚看到石墨粒的结晶程度，以及半石墨或类石墨；还清晰的看到晶粒间的孔隙和它们互相间的关系。根据双反射强弱、解理和干涉色的高低可区分石墨颗粒的结晶好坏。例如有的石墨颗粒虽小，但双反射和干涉色均匀，各颗粒的消光位一致，解理面平直，结晶良好，反射率高；反之，有的颗粒虽大，但晶面弯曲或一个颗粒由许多结晶方位不一致的细小颗粒组成，其结晶不如前者。孔隙无论在单偏光或正交偏光下都是黑色的窟窿，它们或者不规则地分布，或者略呈方向性的排列，或者围绕在石墨的周围。剩下的便是在单偏光下带黄绿色的(半石墨、类石墨)颗粒，它们呈链状或分布于石墨颗粒之间，或残留在石墨粒之中和孔隙中。

石墨的显微结构特征如下：

DS₁：孔隙相对较少，石墨粒是连成一片，颗粒消光位一致。正交偏光下显有颗粒，其颗粒界限不清楚。

GH₁：晶粒较均匀，晶粒内部消光均匀，但各颗粒间的消光位不一致。

SM₁：晶粒细小，但晶粒内部消光均一，晶体结晶也很完好。孔隙与晶体有一定方向性，晶体的延伸方向大体和孔隙的延长方向一致(图1中的照片a)。

GH₂：和GH₁结晶情况大体相同。

GH：晶体颗粒较粗，粒度均匀，各晶粒间消光位不一致。

GM：和GH大体相同，但晶粒大小相差悬殊，有个别颗粒结晶非常好。

HSM：晶粒大小不均，有的晶面弯曲，有些晶片中夹有未石墨化的碳质。晶体内部消光不均一，能见到聚片双晶(图1中的照片b)。

G_{201r}：晶体颗粒本身消光不均匀，反射率比以下几种石墨高，孔隙多。

SK₁：颗粒本身消光不均匀，反射率较低，孔隙多。

DS₂：和SK₁大体相同，孔隙居中。

PD：和SK₁大体相同，孔隙少。

D_{21s}：结晶程度差，反射率特别低，颗粒度均匀。

RN：颗粒结晶较差，晶粒内部消光不均匀，但孔隙少。

G_{201g}：含石墨最少，颗粒大小相差悬殊，即使大颗粒晶粒其结晶也很不均匀(图1中的照片c)。

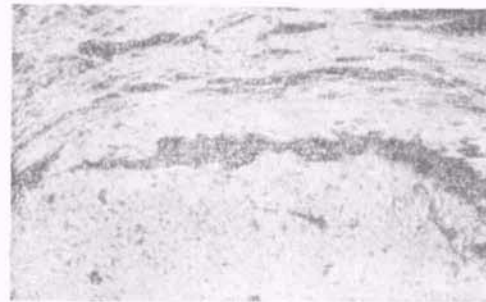
由以上显微观察和测得的比重值看出石墨的孔隙还是很多的。为此，还对三种不同类型的石墨磨成光片，在显微镜下做了孔隙度的统计，其结果是：

DS₁：石墨占84%，孔隙占16%，全部为点状孔隙。

GH₁：石墨占87%，孔隙占13%，点状孔隙占



(a)



(b)



(c)

图1 石墨的显微结构

(a)——SM₁; (b)——HSM; (c)——G_{201g}

81%，长条状孔隙占19%。

HSM：石墨占77%，孔隙占23%，其中点状孔隙占38%；长条状孔隙占9%；连通的孔隙占53%。

三、石墨的X射线衍射实验

为了进一步了解石墨化程度，我们作了X射线衍射实验(实验条件：用自动记录X射线衍射仪，铁靶，未滤光)，得出了一点初步结果。

石墨的002衍射峰最强，不同牌号的石墨对于002衍射峰的差别不显著。所以，我们只选取了衍射角 θ 从 26° — 36° 范围的五个强度较弱的衍射峰作了分析对比。这五个衍射峰的衍射角(θ)和衍射指数分别为 $27.02^\circ(100)$, $28.41^\circ(101)$, $31.55^\circ(004\beta)$, $32.55^\circ(102)$, $35.16^\circ(004)$ (见图2)。图中衍射峰的尖锐程

度和形状与石墨化程度有一定的关系。为了便于比较,我们对 004 衍射峰进行了讨论(仅以衍射峰的半高宽来度量),发现随着石墨化程度降低,004 峰的半

高宽有一逐渐变宽的趋势(见表 3,表 4)。对此尚需做深入的工作,方能得出准确的结论。

四、石墨的分类

根据以上的实验结果,对石墨进行了分类。这个分类首先依据十四种石墨(004)面衍射峰的半高宽,排列了石墨化程度的顺序,然后又根据比重、反射率及显微结构特征,分了七类(见表 4)。第 I 类是 DS₁,它的石墨化程度最高。第 II 类是 GH₁、SM₂、GH₃。这类石墨的(004)面的衍射峰半高宽相同,显微结构相近。第 III 类是 GH、GM、HSM,第 IV 类是 G_{201r}、PD、DS₂、SK₂。这两类石墨在衍射峰的半高宽和比重上是有些交叉的,特别是 GM、HSM、G_{201r}、PD 几种牌号的石墨,还是很相似的。我们主要是依据了显微结构,给分为两个不同的类别。GH、GM、HSM 的颗粒均较粗,而第 IV 类的石墨颗粒均较细。其它三种石墨各分一类,即第 V 类是 D₂₁₅,第 VI 类是 RN,第 VII 类是 G_{201g}。

表 3 各种石墨的 X 射线衍射峰半高宽值

| 牌号名称 | 004 衍射峰的半高宽 | 牌号名称 | 004 衍射峰的半高宽 |
|-----------------|-------------|-------------------|-------------|
| DS ₁ | 1.0 | G _{201r} | 1.6 |
| GH ₁ | 1.4 | PD | 1.6 |
| SM ₂ | 1.4 | DS ₂ | 1.7 |
| GH ₃ | 1.4 | SK ₂ | 1.9 |
| GH | 1.5 | D ₂₁₅ | 2.2 |
| GM | 1.6 | RN | 2.6 |
| HSM | 1.6 | | |

附 DS₁、GH₁ X 射线衍射峰图。

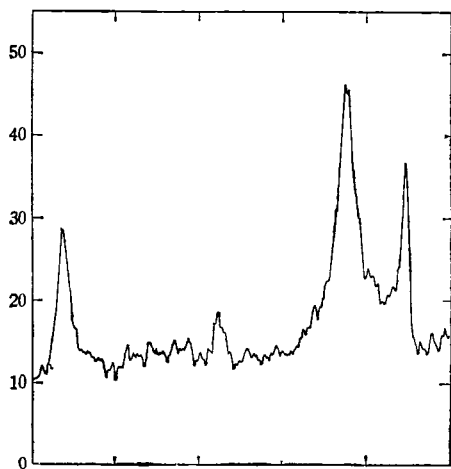
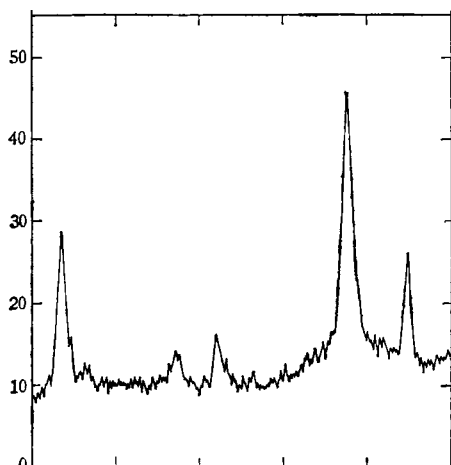


图 2 DS₁(上,平行成型方向切片)和 GH₁(下,垂直成型方向切片)的 X 射线衍射峰图

五、各类石墨合成金刚石的效果

用各类石墨作原料来合成金刚石时,均采用四层石墨片和三层触媒片相间的组装方式,合成压力、升温方式及合成时间均相同。各类石墨合成金刚石的结果列于表 5 中。

根据以上实验,总的看来,石墨结晶好的合成金刚石的效果也较好。同时,II、III 两类石墨作原料合成金刚石的效果较好。I 类石墨——DS₁,虽然石墨化程度高,但合成工艺难以掌握,合成金刚石的质量差。II 类石墨合成工艺容易掌握,金刚石的产量和抗压强度较稳定,也能做到产量和强度兼顾,有利于金刚石的生产。III 类石墨虽然合成工艺较难掌握,但有利于提高金刚石的质量,特别是对大颗粒金刚石的生长更为好些。其它几类石墨的合成金刚石效果较差。

六、讨 论

由以上测定的石墨物理性质、显微结构及其金刚石合成实验,得出以下几点意见:

1. 不同牌号的人造石墨,碳素的石墨化程度不同。并且伴随碳的石墨化程度不同其物理性质有明显的差异。如随石墨化程度的增加其电阻率降低,反射率增高,比重增加,石墨的结晶完好,衍射峰的半高宽变小等等。由光片做出的孔隙度统计结果来看,人造石墨的孔隙还是很多的。由石墨的理论比重值(2.266 克/厘米³)和孔隙度推算出的比重值(DS₁, 1.90; GH₁, 1.97; HSM, 1.74),比所测的真比重值要低。

表4 石墨分类表

| 类别 | 名称 | 004衍射峰的半高宽 | 结 构 构 造 | 真比重 | 假比重 |
|-----|---|------------|--|------|------|
| I | DS ₄ | 1.0 | 出现5个衍射峰,形状最锐,石墨反射力强,石墨化程度最高。颗粒内部消光均匀,结晶好。石墨颗粒消光位一致,使颗粒边界难以确定。 | 2.09 | 2.09 |
| II | GH ₂ SM ₂ GH ₃ | 1.4 | 出现4个衍射峰,(102)峰依稀可见。峰形锐。石墨反射力强,石墨化程度高。颗粒内部消光均匀,结晶好。消光位不一致。 | 2.10 | 1.97 |
| | | 1.4 | | 2.09 | 1.94 |
| | | 1.4 | | 2.07 | 1.98 |
| III | GH GM HSM | 1.5 | 出现4个衍射峰,形状较钝,尤以(101)峰特别宽,石墨反射力强,石墨化程度又次之。石墨粒粗大,但内部消光不均匀,结晶不如前两类。其中GM的颗粒大小相差悬殊,结晶好坏也相差悬殊。 | 2.08 | 1.95 |
| | | 1.6 | | 2.07 | 1.92 |
| | | 1.6 | | 2.06 | 1.95 |
| IV | G _{201r} PD DS ₂ SK ₂ | 1.6 | 出现4个衍射峰,形状钝,石墨反射力较低,石墨化程度较低,石墨颗粒内部消光不均匀,结晶差,其中G _{201r} 石墨反射力比本类中其他三种石墨稍强。 | 2.07 | 2.00 |
| | | 1.6 | | 2.08 | 1.94 |
| | | 1.7 | | 2.02 | 1.95 |
| | | 1.9 | | 2.01 | 1.86 |
| V | D ₂₁₅ | 2.2 | 出现4个衍射峰,形状更钝,石墨反射力特别低。石墨化程度低,颗粒消光不一致,结晶差。 | 2.08 | 2.04 |
| VI | RN | 2.6 | 只出现3个衍射峰,形状最钝,石墨化和结晶均差,颗粒大小不均匀。 | 1.87 | 1.77 |
| VII | G _{201g} | | 无衍射峰,石墨化程度最差,除30—40%为石墨外,大量的为沥青焦、石油焦(包括空隙)。石墨颗粒大小和结晶好坏也相差悬殊。 | 1.74 | 1.69 |

表5 各类碳素材料的金刚石合成效果

| 类别 | 名称 | 金 刚 石 的 合 成 效 果 | | | |
|-----|---|-----------------|-------------------------|---|---|
| | | 单产(克拉) | 强度(kg/cm ²) | 36# 金刚石颗粒的特征 | |
| I | DS ₄ | 2.4 | 15000 | 晶形完整的较少,以六八面体聚形为主,颜色绿黄色,少数为黄色。 | 虽然单产高,强度也不低,但金刚石晶形不好,合成工艺较难控制。 |
| II | SM ₂ GH ₂ GH ₃ | 1.0 | 12000—15000 | 晶形较完整之颗粒一般在10%左右,最高可达17%。六面体和八面体聚形为主,颜色以浅黄色、浅黄绿色为主。 | 合成工艺稳定,容易控制,单产和强度易兼顾。 |
| | | 2.2 | 14000—15000 | | |
| | | 2.1 | 13000—16000 | | |
| III | GH GM HSM | 1.4—1.6 | 12000—13000 | GH, HSM的晶形较完整之颗粒一般在10%以上,最高可达27%。GM在单产很高的情况下仍可有4.2%的较完整的颗粒。晶形以在6—8聚形上迭加明显的[110]和[113]为特征。颜色以浅黄绿色、黄绿色为主。 | 虽然合成工艺较难控制,但36#金刚石完整程度较高在单产较低时,强度值可达很高。 |
| | | 2.0—2.5 | 13000—14000 | | |
| | | 0.8 | 16000—20000 | | |
| IV | G _{201r} PD SK ₂ | 1.75 | 11000 | 晶形完整程度较差,一般在10%以下。为六面体和八面体聚形。颜色为浅黄绿色,浅绿色。 | 单产中等,强度较低。 |
| | | 1.0—1.6 | 11000—12000 | | |
| | | 1.0 | 14000 | | |
| V | D ₂₁₅ | 1.9 | 11000 | 晶形完整程度尚好,较完整晶形36#占10%有六、八面体聚形,颜色为浅黄绿色,夹有黑色颗粒。 | 虽单产不低,但强度低。 |
| VI | RN | 2.3 | 11000 | 晶形完整程度差,为4%。多为六、八面体聚形,以较深的黄绿色为主。 | 同上 |
| VII | G _{201g} | | | 无完整晶形,出现骨架状层状结构,颜色以深绿色、黑色为主。 | 金刚石质量很差。 |

(下转 172 页)