

合成人造金刚石的几个问题

李植华 张广云

(第一机械工业部磨料磨具磨削研究所)

金刚石系目前自然界已知物质中硬度最高的一种物质,它是一种重要工业材料,在国民经济中有着重大的意义。在工业中广泛地使用金刚石和金刚石制品,可以大大地提高劳动生产率和产品质量。天然金刚石的资源有限,开采困难,远不能满足工业日益增长的需要。人造金刚石的出现,为工业的发展创造了有利的条件。要求生产大量高质量、大颗粒、新品种的人造金刚石,是目前人造金刚石生产者和研究者面临的课题。

一、合成金刚石用的超高压、高温装置

目前,各国超高压高温工作者,正在大力提高超高压水平,由十几万巴、二十万巴水平提高到六十万巴左右(静压),并开始产生百万巴级的静压。

地球中心的压力是300万巴左右。较先进的高压科学技术研究部门已经提出要设法在几万吨级的设备上产生接近于地球中心的高压。

当人们能够在实验室内、在新型大吨位超高压装置里模拟出地球内部的高压高温条件时,包括人造金刚石在内的新材料的人工合成技术水平的提高将会达到新的阶段。

高压的产生,归结起来有气体的压缩、液体和固体的压缩、爆炸法(或叫冲击波法)、强磁场法、液体中火花放电法以及其它。

为了获得优质的金刚石和提高碳素材料转变成金刚石的转化率,对超高压高温装置提出了各种各样的要求,但最主要的有三:首先,对多面顶高压装置,要求各顶锤在工作过程中,必须十分精确的同步和对中,它们的行程,相互之间的绝对误差最大不得超过0.5mm,一般要求在0.1—0.2mm,对中程度,其偏移要求在0.1mm以下。第二,合成压力要相当稳定,要备有控压和补压装置,它的波动范围严格控制在 $P \pm 100$ 巴。第三,要有精确的控温装置,使之合成温度的偏差在 $T \pm 10^\circ\text{C}$ 。这样的温度范围,一般来讲,用PID调节器——可控硅调压控温仪,或DWT-702温度自动控制仪就可以完成。更先进的技术是,将合成金刚石用的压力、温度(电流、电压)、时间制出曲线卡片,用电子计算机来控制,可使金刚石稳定生长,达到优质高产。

二、催 溶 剂

根据高压物理实验和理论分析,石墨转化为金刚石在没有催溶剂的情况下,需要大约20万大气压和大约 867.24°C 的高温,使石墨向金刚石直接转化法的普遍应用受到很大限制。引进金属或合金催溶剂,可以大大降低人工合成金刚石的压力和温度,使合成压力降到10万到3万8千大气压范围,或更低。

催溶剂的重要作用之一在于它可以降低反应活化能,从而使活化分子的相对数目增大,增加石墨向金刚石转化的反应速度。催溶剂的重要作用之二是,在工作压力和温度下,催溶剂成为溶解碳素的溶剂,同时成为形成金刚石晶核并使晶核长大的育晶母液。

催溶剂是影响人工制造金刚石的重要因素之一,因而引起了人们密切的注视。

由催溶说表明,作为合成金刚石用的优良催溶剂,必须对非金刚石型碳具有较高的溶解度和活化能力,以便为金刚石生长提供丰富的碳源;同时,这种金属或合金必须具有熔点低、粘度小、流动性好、能强化氮的吸收过程、不易生成碳化物(或即使生成碳化物,但这种碳化物易于在一定温度下分解)等特性。

不同成份的催溶剂在促进非金刚石型碳(加石墨)向金刚石转变的效能是不一样的。表1列举了几种催溶剂的试验结果。

表1 不同催溶剂合成金刚石的试验

催溶剂名称	单次产量 (相互比较值%)	80 ^μ 抗压强度 (相互比较值%)
Fe-Co	48	662
Fe-Co	121	262
Ni-Co	56	265
Ni-Mn	140	286
Ni-Co-Mn-Fe	107	250
Ni-Fe	12	424
Fe-Co	37	100
Ni-Fe-Co	20	158
Ni-Mn-Co	100	384
Ni-Mn-Fe	63	398

组元相同的合金催溶剂,其组份发生改变时,对金刚石合成效果同样发生影响。表2列举了不同组份的镍锰(Ni-Mn)和镍锰钴(Ni-Mn-Co)催溶剂试验的数据。

表2 不同组份的催溶剂合成金刚石的效果

催溶剂名称	单次产量 (相互比较值%)	80#抗压强度 (相互比较值%)
1#Ni-Mn	94	82
2#Ni-Mn	83	96
3#Ni-Mn	52	100
4#Ni-Mn	82	95
5#Ni-Mn	73	107
1#Ni-Mn-Co	48	181
2#Ni-Mn-Co	74	100
3#Ni-Mn-Co	70	135
4#Ni-Mn-Co	57	124
5#Ni-Mn-Co	100	100

催溶剂种类不同,不但影响金刚石的生长量和质量,另一方面,则反映出金刚石的晶形有差异。当然,这种差异也受热动力学条件的影响。

从金属或合金催溶剂的金相显微组织角度来研究,对合成金刚石用的催溶剂,要求它不具有轧制组织,但晶界明晰、晶粒较细和均一。例如镍铁锰(Ni-Fe-Mn)催溶剂(图1)。这种组织有利于非金刚石型碳的

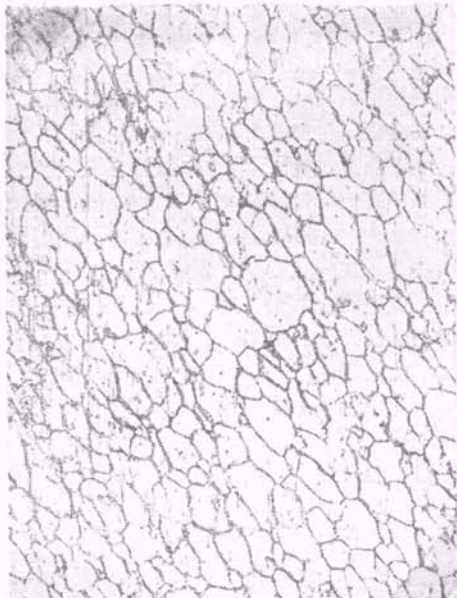


图1 Ni-Fe-Mn 催溶剂显微组织

溶解与活化,从而保证了金刚石的成核与长大所需的充裕的碳源,可以获得较好的金刚石,对于晶粒较大而呈有序排列的显微组织,例如镍钴(Ni-Co)合金(图2),实践表明成核较少,但只要严格控温控压,同样可以获得质量较好的金刚石。适当延长保温保压时间,可以



图2 Ni-Co 催溶剂显微组织

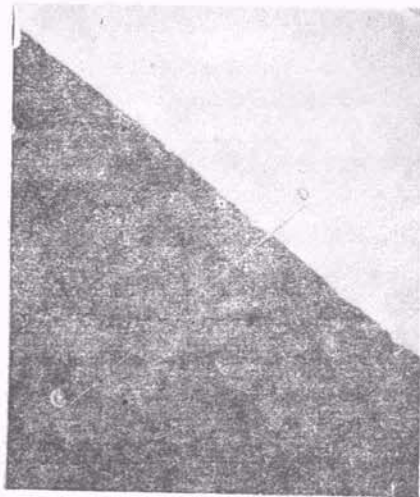
生长优质大颗粒金刚石,而具有强烈轧制组织的催溶剂,例如 Ni-Al 合金(图3),不利于金刚石的生长,它只能获得长条状、颜色灰白的质量不好的金刚石。



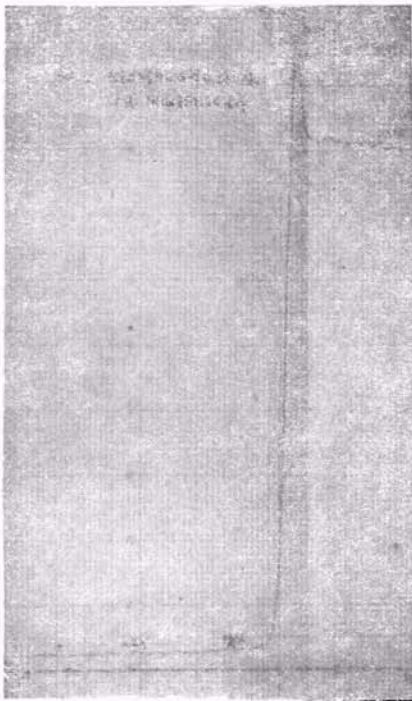
图3 Ni-Al 催溶剂显微组织

合金催溶剂组元,在合成金刚石的过程中,它不断地向碳素材料的深部扩散,这种扩散的速度和扩散量,不同组元有着不同的能力。图4是镍锰钴催溶剂在高温高压下,不同组元向SK-2碳素材料扩散的电子探针分析图谱。从图可以看出,与镍、钴相比,Mn元素很活泼,它的扩散速率最大。因此,严重引起石墨结构的破坏和碳原子的电子轨道的重排。

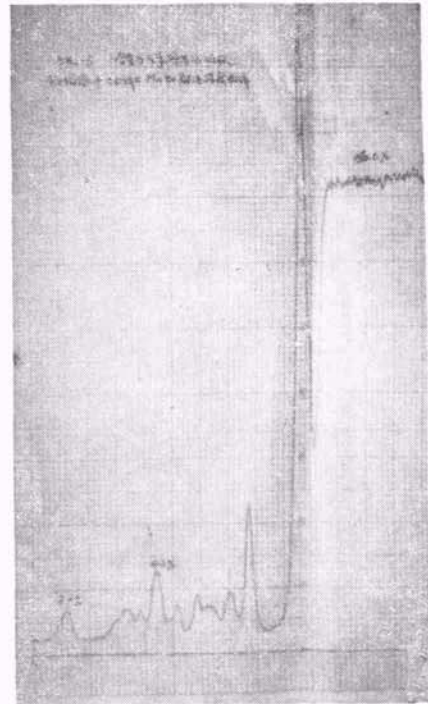
氮元素在人造金刚石中的密度,可由原始石墨上吸附的空气量推算出来。每毫升含有大约 10^{19} 个氮原子的原始混料,可以得到每毫升含有 10^{20} 个氮原子的金刚石。在有催溶剂参与下合成金刚石时,根据对几种催溶剂的分析,镍锰钴催溶剂对氮元素的传递,似乎有着强烈的协助作用。氮杂质以分立的顺磁性氮、氮的简单缔合体、以及小片层状的氮复杂缔合体存在于



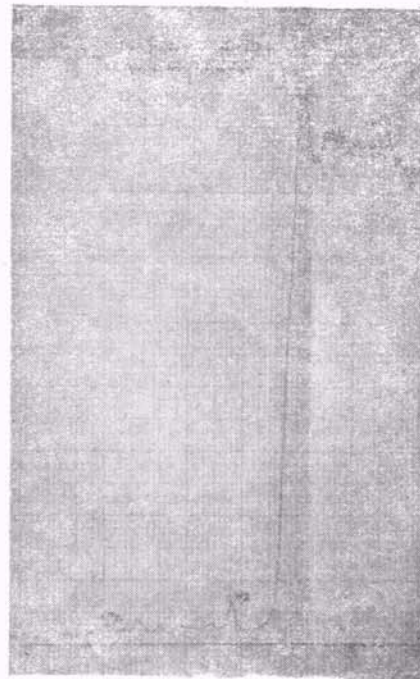
a. 催溶剂与石墨的接触界面图



b. 催溶剂与石墨接触面沿 DC 方向近距的 $Ni_{K\alpha}$ 射线强度曲线



c. 催溶剂与石墨接触面沿 DC 方向近距的 $Mn_{K\alpha}$ 射线强度曲线



d. 催溶剂与石墨接触面沿 DC 方向近距的 $Co_{K\alpha}$ 射线强度曲线

金刚石之中,图 5 是金刚石 E.S.R. 分析图谱。

不同催溶剂合成出来的金刚石,氮杂质含量和铁磁讯号强弱是不一样的。我们对比了镍铬铁 (Ni-Cr-Fe)、镍铁锰 (Ni-Fe-Mn)、镍锰钴催溶剂,发现用镍锰钴催溶剂合成出来的金刚石,其氮杂质含量最高,而镍铬铁最低;就铁磁讯号而言,镍锰钴合成出来的金刚石最弱,而镍铬铁最强。

根据大量的工作,可以证实:镍、锰、钴、铁、铬等元素,或者由它们组成的二元、三元和多元合金,是合

图 4 在高温高压下 Ni-Mn-Co 合金催溶剂中的诸元素向石墨扩散的电子探针分析图谱
成金刚石用的最基本的、最有成效的催溶剂。若在其

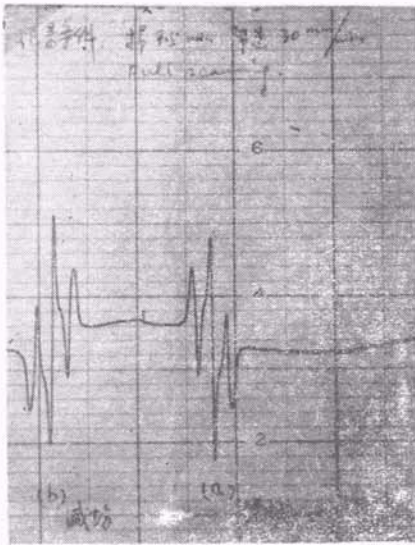


图5 人造金刚石 E.S.R 分析图谱

中添入微量或少量的铜 (Cu)、铌 (Nb)、镁 (Mg) 等元素, 可以改变金刚石成核与生长的条件, 若在其中添入微量或少量的硼 (B)、铝 (Al)、铍 (Be) 等元素, 则可获得新品种金刚石, 如半导体金刚石, 若在其中添入微量或少量的 V 等元素, 有利于长大颗粒金刚石, 若在其中添入 B、Ti 等元素可以获取黑色金刚石。

三、碳素材料

碳有金刚石、炭黑等几种同素异形体, 它和其它元素可形成几千种化合物。碳原子的基态电子层的结构是: $1S^2 2S^2 2P_x 2P_y$ 。碳原子在激发状态下, 1 个 $2S$ 电子跃迁到 $2P$ 层的空位里。当碳原子构成石墨时, 一个 $2S$ 电子轨道和二一个 $2P$ 电子轨道发生杂化而形成三个 SP^2 杂化轨道, 价电子沿杂化轨道相互作用而形成 σ 键 (共价键), 三个 σ 键在同一个平面上互成 120° , 形成平面六角网。碳原子除了 σ 键结合之外, 还有各以它们的一个 $2P_z$ 电子相互作用形成大 π 键。由于 σ 键和 π 键的共同作用造成石墨平面上的原子间距更小 (1.42 \AA)。在石墨中, π 电子的特征是不定位, 具有公共化的性质, 当 π 电子受到外电磁场作用时, 它们可以沿着整个分子的层间移动。石墨分子中, π 电子云的重迭程度比 σ 键来得少, 所以 π 键比 σ 键弱, 容易使它偏移或断裂。当碳原子构成金刚石时, 一个 $2S$ 电子轨道和三个 $2P$ 电子轨道杂化而形成四个 SP^3 杂化轨道。价电子沿杂化轨道相互作用而形成饱和的共价键。碳还可以存在于溶液或熔融物中, 而它在这方面的形式又是多种多样的。从理论上说, 各种形式的碳都可以作为人造金刚石的碳源, 例如石墨、无定形碳、木炭、炭黑、煤、糖类、沥青、煤焦油、木材、石蜡等。生产和研究表明,

不同的碳素材料对生长金刚石的数量、质量和颗粒大小有着相当大的影响。上述碳素材料中, 石墨是向金刚石转化过程中转变自由能较低的碳素材料之一, 再加上它的挥发性杂质较少, 且能制备成具有一定规格、形状和气孔率的材质, 所以在生产中广泛地运用工业石墨作为合成金刚石的原材料。

碳素材料是影响人造金刚石质量的重要因素之一。为了获取较多、较粗、较好的金刚石, 对碳素材料提出了以下几点要求: 首先要有适宜的气孔率。目的在于造成一定的条件、强化熔融金属与石墨的相互扩散溶解和活化, 为金刚石生长提供基础, 使之完整、丰满。其次是, 在合成金刚石用的碳素中, 应该添加一定量的镍、铁、锰、钴等金属元素, 在碳素向金刚石转变的过程, 它能在碳素内部促进碳素结构的破坏和碳原子或原子团的活化, 为金刚石成核和长大从另一个方面创造有利条件。第三是, 对于用来合成金刚石的碳素材料, 就其石墨化度来讲, 则要求高些。因为石墨转变成金刚石时所需克服的能垒要比无定形碳为低。石墨化程度愈高, 热动力学条件愈易达到。第四, 对石墨晶粒大小则无要求。石墨晶粒大小对生长金刚石的颗粒大小无关。金刚石颗粒大小主要取决于合成金刚石的热动力学条件。

四、传压介质

叶腊石、滑石、六方氮化硼、软金属、食盐等, 是近几十年来高压合成与高压科学试验中使用最广泛的固体传压介质。

叶腊石由于它具有良好的传压性、机械加工性、耐热保温性、绝缘性、以及密封性能, 目前在人造金刚石工业中得到广泛的应用。

叶腊石这种矿物, 我国北京、浙江、福建等地出产。由于产地不同, 它们的性能和化学成份也同样存在一定的差异。通过比较, 北京叶腊石较好, 它具有质软、致密、杂质少、矿物完整等特点。就同一产地叶腊石来讲, 因颜色不同, 同样具有不同的理化性能。

天然叶腊石的特点是传压稳定性差, 为了改善这种性能, 其有效办法是, 将天然叶腊石破碎、筛分, 然后按要求重制。叶腊石粉末成型块作为人造金刚石用的传压、密封、耐热保温、绝缘介质, 获得了良好的效果, 见表 3。

表3 叶腊石粉末成型块合成金刚石的结果

叶腊石粉末成型块种类	单次产量 (相互比较值%)	80° 抗压强度 (相互比较值%)
第一配方	76	100
第一配方	26	136
第一配方	20	108
第二配方	100	55

叶腊石粉末成型块与天然叶腊石相比,其传压系数相应提高,从而可以降低高压装置的使用吨位,在我们的超高压高温装置中,使用吨位可降低10%左右,大大提高了顶锤的使用寿命。

叶腊石、滑石等材料的优点是密封性能较好;缺点是传压能力较低,在金刚石生长腔内造成相当大的压力梯度。另外,叶腊石在金刚石稳定生长的压力、温度范围内发生相变,结果新生相的体积小于原来所占的体积,使高压生长腔承受的实际压力减少。有些盐类如氯化钠(NaCl)、氯化银(AgCl)、溴化银(AgBr)、铂(Pt)、氧化镁(MgO),它们的传压性能优于叶腊石、滑石等材料。特别值得注意的是,这些盐类在一定的高压高温范围内不发生相变,不出现更致密的新相。

今后选择传压介质的一个途径是,利用多种性能的多种原材料的组合试块。它可以发挥出各种材料的优点,同时最大限度地减少各自的缺点。例如,可用某些无机盐类材料、某些氧化物、以及某些元素和某些具有立方晶格的物质与叶腊石、滑石等陶瓷类的石料恰当地结合,组成复合试块,可以达到有利于金刚石晶体生长、有利于改善压力状况、提高控制程度的效能。研制某种特性的塑料,在超高压高温装置中用来作为传压、密封、绝缘和耐热保温介质,也是一个可以考虑的方案。

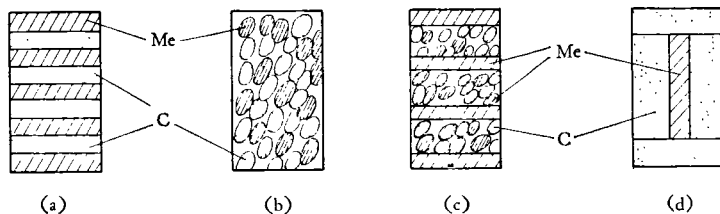
从长远的观点出发,人们不但应着手考虑能适应几十万巴至几百万巴压力、几千度高温的新硬质材料,也要同时考虑研究适应几十万至几百万巴高压、几千度高温的新软质传压材料和密封材料。现代科学技术已经为这种要求提供了十分有利的物质条件。

五、金刚石合成工艺中的几个问题

1. 金刚石生长室的装填方式

金刚石生长室的装填方式,由于研究对象和工作目的不同,方式很多。为了获得高转化率、优质、大颗粒金刚石,主要几种装填方式见图6。

根据多方面的实践,为了获得高产优质的金刚石,



- (a) 片状催化剂和片状碳素材料更叠分层装填方式
 (b) 粒状(或粉状)碳—催均匀混合装填方式
 (c) 片状催化剂加有粒状(或粉状)碳—催均匀混合体的装填方式
 (d) 碳素材料中插入片状(或棒状、或丝状)催化剂

图6 人造金刚石生长室的装填方式

采用图6中的(a)、(b)、(c)三种装填方式之一较好。为了获取优质大颗粒金刚石,可采用图6中的(d)装填方式。在生长优质高强度的金刚石方面,我们建议对生长室的装填方式进行改进,推荐一种如图7的新的装填方式。其效果如表4所示。

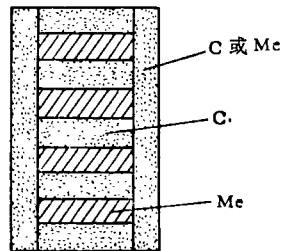


图7 改进后的金刚石生长室装填方式(Me表示金属或合金;C表示碳素材料)

表4 改进后的装填方式合成金刚石的效果

试验编号	完整单晶比例(%)
1#	70
4#	74

在金刚石生长室这个体系内,存在着温度梯度,为了适应这一客观规律,我们建议于同一生长室采用不同熔点的多种催溶剂,即对生长室的温度划为几个区域,如高、中、低区,在这些不同的温区,填入相应熔点的催溶剂,使之客观实际与金刚石生长条件相吻合(图8)。

2. 高温、高压的引进与解除程序

在合成金刚石时,压力和温度的引进与解除的程序,对所获取的金刚石的质量、大小和生长量均有很大的影响。现在用图解来说明(图9)。

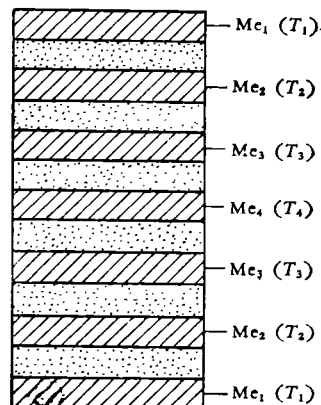


图8 不同温区(T_x)装入相应熔点的催溶剂(Me_x)(Me_x 表示金属或合金)

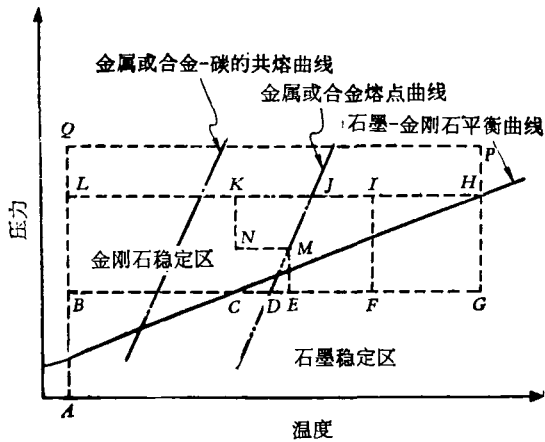


图9 合成金刚石时压力和温度引进与解除的程序图解

一般合成金刚石的方法，压力一开始就升到最终值，然后在极短的时间内把温度升到最高值。这就相当于从A到L，从L到I的过程。横跨区域JI进入相图中的金刚石生成区，催溶剂熔化，发生石墨的溶解与活化，形成大量的金刚石晶核（主要是非自发核）。在达到预定的合成条件I（即确定的压力、温度）时，随着保温保压时间的延长，晶粒进一步长大，但最终得到的金刚石颗粒较细，质量较差。这就是一般磨料级人造金刚石合成工艺的情况。

经过改善的程序是，采用ABFI顺序，这时，若长时间停在F处，即热力学石墨稳定区域内，金刚石成核的数目受到抑制或破坏，当跨过FI范围时，就造成了大量的处于 sp^3 态的碳原子或原子团，在适量的晶核上沉积长大。可以达到提高人造金刚石质量的目的。如若按ABGHP程序，则可以增加金刚石的生长量。这是合成高质量或大颗粒人造金刚石的有效程序之一。

采用ABEMNKI程序，是获得大颗粒人造金刚石的可靠途径之一。它的依据是，在这种程序的初始温度阶段，成核速度位于临界水平以上。接着压力被开至稍微高于热力学极限（平衡曲线）的一点（M），这样就避免了成核过多的现象。在M点的压力、温度下维持一段时间，然后缓慢降温到N，以便维持熔体在亚稳区，有充裕的 sp^3 态碳原子或原子团。接着又缓慢升压到K，也是为了同样的目的，维持低于不稳定的限度的浓度水平。然后快速送温至最终反应点I，控制稳定的热力学条件，以使初始阶段形成的为数不多的晶种在优越的环境下长大，这样得到的大颗粒人造金刚石具有晶面复杂、完整、透明等特点。

选取不同成份的催溶剂和不同牌号的碳素材料，在合成金刚石时，其压力、温度条件是不一致的。就是同一种催溶剂或碳素材料，也同样存在一个最佳的压力、温度条件，见表5和表6。

表5 工作压力对合成金刚石的影响

合成压力(大气压)	单次产量 (相互比较值%)	80°抗压强度 (相互比较值%)
54300	47	110
55000-	50	200
55000+	80	115
57000-	100	100
59000	156	50

表6 工作温度对合成金刚石的影响

合成温度(°C)	单次产量 (相互比较值%)	80°抗压强度 (相互比较值%)
1080	—	50
1140	60	90
1200	100	100
1260	208	93

3. 工作压力与温度的选定

影响人工合成金刚石的质量、生长量和晶体大小的因素很多。要尽可能克服不利的因素，使金刚石生长室位于理想的压力和温度范围内。即使选取压力、温度工作点位于金刚石稳定区域内也还不够，还必须进一步精确控制工作点靠近平衡曲线内侧的一个狭长的范围内，这个范围在压力-温度相图上的水平宽度大约 $50^{\circ}C$ ，对于能够合成金刚石的工作温度来讲，有一个相应的平衡压力（即 $T = T_x$ ，这条垂线与平衡曲线的交点所代表的压力 P_x ），当温度为一定的 T_x 时，压力应在 P_x 到 $P_x + 2000$ 巴之间的范围内变动（图10）。

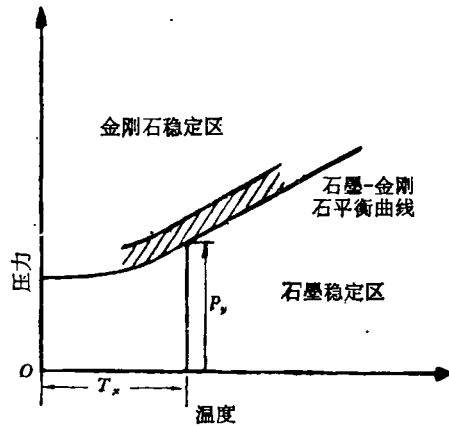


图10 金刚石生长的理想区域

使压力、温度工作点位于离平衡曲线很近的一个区域中时，金刚石晶体生长速度慢，可获得质量好、粒度较大的晶粒，这个区域称为金刚石的理想生长区域。工作点在这个区域的下方时，发生过热现象，这时，石墨不向金刚石转化，而且已经合成的金刚石也要退化为石墨。工作点在这个区域上方时，生成的晶体多而小，生长速度快、晶体质量差。（下转第242页）