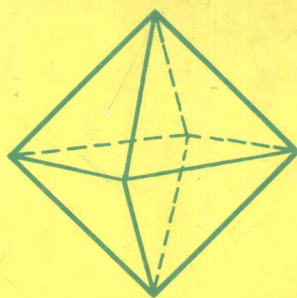


人造金刚石 生产工艺与理论

PRODUCTION TECHNOLOGY AND THEORY
OF SYNTHETIC DIAMOND

林铭西 著



广西师范大学出版社

内 容 提 要

本书以热力学理论为基础,围绕生产金刚石过程的工艺条件和形成机理两个中心内容,将人造金刚石生产的全过程中最佳工艺条件的确定及控制方法和理论问题两者紧密地结合起来,进行由浅入深的讨论;并对某些有实际意义的关键性问题,也作了初步的分析研究。鉴于近几年来,化学气相沉积金刚石方法的出现及其具有广泛的应用前景,作者在全面系统地综合总结国外技术的基础上,对该法作了适当的介绍与评述,供读者了解。

全书以作者长期生产实践经验为基础,提出成熟的经验方法、工艺规律,并以作者对问题的思考方法为重点进行阐述,既有多年丰富的实践经验,又有较深入的理论论述。本书内容全面,文字简洁,图文并茂,适合从事人造金刚石生产和管理人员以及科研人员阅读;也可供对人造金刚石事业感兴趣的其他人员参考。

人造金刚石生产工艺与理论

林铭西 著

责任编辑:于诗藻

封面设计:蒋林森 程钟寿

广西师范大学出版社出版发行 邮政编码:541001

(广西桂林市中华路 36 号)

中国有色金属工业总公司矿产地质研究院印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:11.875 字数:304 千字

1996 年 7 月第一版

1996 年 7 月第一次印刷

印数:0001—1500 册

ISBN 7-5633-2240-X/TF·001

定价: 20.50 元

序

人造金刚石投入工业性生产,并作为超硬材料应用于工业,作为一门高新科学技术,在我国已有30年的历史。金刚石的工业消耗量和生产水平,在某种程度上,反映了一个国家的工业化水平。在我国,经过了30多年对人造金刚石的理论、生产技术、设备、材料及应用的研究,获得了可喜的成绩,建立了我国超硬材料工业体系,缩短了与先进国家的距离,取得了较大进步。

《人造金刚石生产工艺与理论》一书,便是在上述基础上,对我国人造金刚石的生产技术、发展现状作了叙述,并着重地对作者多年来的理论研究与长期的生产实践经验作了较全面的、系统的总结。该书突出地将理论研究与生产实践经验紧密相结合,构成一套完整的成熟的人造金刚石生产工艺与理论。本书内容较丰富,有一定的参考价值与实用意义,对我国超硬材料的生产与发展,将起到一定的促进作用。

广西壮族自治区副主席 李振潜

1995年11月

前 言

金刚石是已知物质中最硬的物质。天然宝石级钻石十分稀少,多作饰物。天然工业级金刚石远不能满足工业的需要。在工业上,利用金刚石硬度之特性,作为金属切削加工、石材材料加工、地质石油钻探、宝石加工、光学仪器加工、耐磨涂层等超硬材料使用;还可利用它的其他特殊的物理性能作电子、激光、放射性仪器、晶体管等元件材料,这正在开发。因此可以说,一个国家的金刚石消耗量,在某种程度上标志着一个国家的工业化水平。为了满足工业需要,除了不断寻找非常稀缺的天然金刚石外,还要研究人工合成金刚石的生产技术,以弥补其不足。

在国外,能大规模地进行工业性生产人造金刚石的最早国家要算是瑞典(ASEA公司)和美国(GE公司),它们分别在1953年和1954年共同取得了发明专利权。从此人造金刚石便开始进入工业性生产的新纪元。自此之后,工业性生产人造金刚石便在世界各地蓬勃发展起来。

我国人造金刚石事业,在本世纪60年代前还是空白,它起步于60年代初,比国外晚了近10年。1960年10月国家科委作为国家重点研究项目给机械工业部等单位下达研究任务。经过两三年的努力,靠自力更生,于1963年12月用我国自制的61型两面顶压机、用 $\varnothing 3.1\text{mm}$ 合成腔体,成功地进行试验并合成出我国第一颗人造金刚石,结束了我国无人造金刚石的历史。从1965年开始,我国自行设计出具有我国特点的029型 $6\times 5.9\text{MN}(6\times 600\text{t})$ 绞链式六面顶超高压装置,并投入工业性生产试用。从此,我国人造金刚石便进入工业性生产试用阶段,并逐年获得发展。至今已形成了一个完整的成熟的超硬材料工业系统。20多年来,压机设备精度及吨位已不断提高。经历了单缸 $6\times 6\text{MN}(6\times 600\text{t})$; $6\times 8\text{MN}(6\times 800\text{t})$; $6\times 9\text{MN}(6\times 900\text{t})$; $6\times 10\text{MN}(6\times 1000\text{t})$ 和 $6\times 11\text{MN}(6\times 1100\text{t})$; $6\times 12\text{MN}(6\times 1200\text{t})$ 等发展阶段。合成腔体也经历了 $\varnothing 5$ 、 $\varnothing 8$ 、 $\varnothing 10$ 、 $\varnothing 12$ 、 $\varnothing 14$ 、 $\varnothing 15$ 、 $\varnothing 16$ 、 $\varnothing 18$ 、 $\varnothing 23$ 、 $\varnothing 25$ 等不断扩大的历程。经多年研究,合成工艺技术获得不断完善和提高,原材料不断定型化,并由代用品转入专业化产品生产。毫米级大颗粒单晶合成试验已获得成功,接近国外先进水平。近年来,达到国标 $\text{SMD}_{25}\sim\text{SMD}_{30}$ 级的粗粒高强度金刚石单晶,已能达到工业性生产水平。

为了提高我国人造金刚石的技术水平,在已取得成绩的基础上,有必要认真地总结多年实践经验,提高理论水平和生产水平。为此每年除了有不少合成金刚石论文发表外,还有一些系统专著出版,为提高我国人造金刚石技术水平作出了贡献,并起到积极的作用。

本书以热力学、动力学等经典理论原理为基础,围绕生产金刚石过程中的各个工艺条件的特点,提出如何正确控制合成条件,以及有关理论解释等两个中心问题上,进行全面系统的叙述及评论。本书既有实践经验总结又有理论解释,两者紧密结合,并防止教科书式的沉长叙述,篇幅紧凑,易于读者掌握。为了便于读者对工艺理论问题的理解,本书在前面第一~三章中,仍适当地介绍一些与之有关的晶体理论基础知识和一般金刚石知识。但全书以第四~十二章的原材料性质、合成工艺的实践与研究方法、分选提纯后处理等内容为重点。为便于不同层次读者的需要,在本书后两章提出若干理论问题的研究,以其与同仁探讨。金刚石合成过程是多因素综合作用之结果,某些理论问题仍在探索之中,读者可按自己条件灵活应用。但本书总结某些规律乃是行之有效的客观规律,它源于生产实践,可作为考虑问题时的基础。

鉴于近几年来低压气相化学沉积法生长金刚石技术的出现和应用前景,又由于该法具有

设备简单、成本低、工艺好控、产品应用广泛等多种优点,有其不可估量的前景,而且已引起各国专家的高度重视,是人造金刚石技术中的一朵鲜花,是一种高新技术,作者在掌握国外丰富技术资料情报基础上,加以全面的综合性总结。在本书的第十二章中,对此技术进行全面系统的叙述,供读者了解。

科学无止境,个人的工作,哪怕积几十年毕生之精力,在科学的浩瀚大海之中,也不过是沧海之一粟,本书在理论上如能起到抛砖引玉之效,在合成工艺方面能起到有效的引导作用,作者足矣!由于水平有限,而金刚石的合成,内容广泛,基础深厚,目前还属边缘学科,书中谬误之处,在所难免,望读者亲炙,深表感谢!

作者在多年的专题研究与生产实践中,得到广大同仁的支持和帮助,例如在合成工艺的研究试验工作中,得到我院黄二根技师及冶金部钢铁研究总院李英华工程师的长期协作;分选提纯鉴定的研究工作,得到北京金刚石厂赵海琦工程师的大力协助,作者深表谢意。在编著本书过程中,得到国内某些同仁朋友和专家的热情帮助,特别是冶金部钢铁研究总院孙江高级工程师提供最新的金相图片及资料,为本书出版起了很大的作用,作者深表谢意!

作者 1994年5月于桂林矿产地质研究院

目 录

第一章 晶体结构基础概论.....	(1)
§ 1-1 晶体.....	(1)
§ 1-2 晶面与晶面指数.....	(2)
§ 1-3 单晶与多晶.....	(3)
§ 1-4 晶体的共性.....	(3)
§ 1-5 晶体的外形和晶面角守恒.....	(4)
§ 1-6 金刚石晶体结构.....	(5)
§ 1-7 晶格类型.....	(5)
§ 1-8 石墨晶体结构.....	(6)
§ 1-9 合金触媒晶格结构.....	(7)
第二章 人造金刚石的基本特性及主要用途.....	(9)
§ 2-1 金刚石晶胞、晶体结构特征及点阵常数.....	(9)
§ 2-2 人造金刚石常见的晶体形态.....	(9)
§ 2-3 金刚石的基本特性.....	(10)
§ 2-4 人造金刚石的应用分类.....	(13)
第三章 人工合成金刚石原理与方法概述.....	(16)
§ 3-1 物质在高温高压作用下微观状态的变化.....	(16)
§ 3-2 石墨转化成金刚石的相变过程.....	(17)
§ 3-3 合成金刚石的温压条件的确定——石墨-金刚石相平衡图.....	(18)
§ 3-4 人工合成金刚石的方法简介.....	(19)
§ 3-5 静压触媒法合成金刚石的主要原材料.....	(20)
§ 3-6 静压法合成金刚石的组装块形式.....	(22)
§ 3-7 合成金刚石的高压设备.....	(22)
§ 3-8 静压法合成金刚石的升温升压工艺类型.....	(25)
第四章 合成金刚石的碳素材料基础知识.....	(27)
§ 4-1 碳的原子结构类型.....	(27)
§ 4-2 碳的三种价状态类型——同素异构体.....	(28)
§ 4-3 石墨及石墨化概述.....	(30)
§ 4-4 合成金刚石专用石墨的性能.....	(30)
第五章 静压触媒法合成金刚石晶体的生长规律及合成工艺的控制.....	(32)
§ 5-1 在合金触媒作用下石墨向金刚石转变过程的特征.....	(32)
§ 5-2 金刚石晶体生长过程中的特点.....	(33)
§ 5-3 金刚石晶体形成与阶段性条件的关系.....	(35)
§ 5-4 金刚石合成区内晶体生长点的热力学特征.....	(38)
§ 5-5 金刚石生长点的条件变化及晶形变化之规律.....	(40)
§ 5-6 V型生长区合成压力及温度的分布特征.....	(41)
§ 5-7 合成工艺控制概述.....	(43)
§ 5-8 合成压力在金刚石形成过程中的作用及控制规律.....	(44)
§ 5-9 合成温度对合成金刚石过程的作用及控制规律.....	(46)

§ 5-10	合成时间的控制规律问题	(47)
§ 5-11	静压法合成金刚石的晶核控制规律	(49)
§ 5-12	合成工艺因素匹配方式的分析	(51)
§ 5-13	合成片中几种压力、温度条件匹配现象的分析	(54)
§ 5-14	生产中合成工艺控制方法综述	(56)
第六章 静压法合成金刚石的影响因素综述		(57)
§ 6-1	压机设备的压力系统	(57)
§ 6-2	加热系统的稳定因素	(58)
§ 6-3	支撑与传压的模具配合因素	(59)
§ 6-4	合成块组装方式的影响	(62)
§ 6-5	合成工艺条件的控制与操作因素的影响	(63)
§ 6-6	碳素材料的影响	(66)
§ 6-7	金属触媒材料的作用因素	(68)
§ 6-8	传压介质的影响	(70)
§ 6-9	合成体系对合成金刚石的影响	(72)
第七章 人造金刚石的分选提纯工艺		(75)
§ 7-1	稀 HNO ₃ 溶解触媒法	(75)
§ 7-2	电解(或电腐蚀)法除金属触媒工艺	(77)
§ 7-3	电解—重力分选后的金刚石精料中的石墨处理工艺	(84)
§ 7-4	磁流体静力分选法分选金刚石中的石墨工艺	(92)
§ 7-5	金刚石精料中的叶蜡石处理工艺	(100)
第八章 人造金刚石晶体的质量检测与鉴定		(103)
§ 8-1	人造金刚石晶形的鉴定	(103)
§ 8-2	人造金刚石晶体的整形	(105)
§ 8-3	金刚石单晶的粒度分级	(105)
§ 8-4	人造金刚石晶体选形	(109)
§ 8-5	人造金刚石晶体单颗抗压强度的测定	(111)
§ 8-6	人造金刚石晶体的磁性	(114)
§ 8-7	人造金刚石其他性能的测定简介	(117)
第九章 金刚石生产实例及经济效益的分析		(120)
§ 9-1	峰值在 35/40~45/50 目的粗粒优质金刚石合成工艺	(120)
§ 9-2	峰值在 70/80~60/70 目的中粒优质金刚石合成实例	(122)
§ 9-3	优质细粒及微米级金刚石生产工艺及应用实例	(122)
§ 9-4	∅23 腔体合成粗粒优质金刚石的生产实例	(125)
§ 9-5	金刚石晶形、粒度、质量与腔体之关系(实践与观察规律)	(126)
§ 9-6	金刚石生产的经济效益的分析	(127)
第十章 有关人造金刚石合成的几个理论问题的讨论		(131)
§ 10-1	金刚石成核的热力学原理——初论晶核稳定尺寸及晶粒自动长大的条件	(131)
§ 10-2	触媒对金刚石形成的催化原理及控制	(133)
§ 10-3	NiMnCo 合金触媒性能及要求	(138)
§ 10-4	金属元素对合成金刚石的催化效应律问题	(140)

§ 10-5	合成粗粒高强金刚石的基本条件及实践	(144)
§ 10-6	掺氮合成金刚石的几个问题的初步研究	(147)
§ 10-7	降低合成金刚石合成能量的可能性问题的研究	(150)
第十一章	某些合成工艺条件实验方法的研究	(155)
§ 11-1	加热系统电路参数对合成效果的影响与监测	(155)
§ 11-2	合成棒中的压力、温度差(梯度)的形成与分布规律的研究	(156)
§ 11-3	确定合成工艺条件(p, T)的最低下限、最高上限与最佳值的实验方法	(158)
§ 11-4	金属触媒最低熔融压力与最高熔融压力的测定	(161)
§ 11-5	合成腔体大小与叶蜡石块、顶锤模具尺寸配合的研究	(162)
§ 11-6	顶锤的合理高度与热应力作用的关系	(164)
第十二章	气相沉积法合成金刚石概论	(167)
§ 12-1	概述	(167)
§ 12-2	气相沉积金刚石的方法及装置类型简述	(168)
§ 12-3	气相沉积金刚石的气体原料	(170)
§ 12-4	气相沉积法机理探讨	(171)
§ 12-5	气相沉积法生长金刚石影响因素概述	(175)
§ 12-6	气相沉积的工艺条件及效果	(176)
§ 12-7	化学气相沉积产物的应用展望	(177)
参考文献		(178)
附表 1. 绞链式六面顶油压机合成金刚石“放炮”裂锤事故的分析及控制方法		(179)
附表 2. 人造金刚石单颗抗压强度国家标准值 GB6407—86		(181)

§ 1-2 晶面与晶面指数

在构成晶体的无数个空间格子中,有许多质点,通过这些质点,可以想象地连成若干条直线,称之为行列。若干质点与想象直线能构成若干平面,称为面网或晶面。在一个晶体中有许多这样的晶面,晶面的特征,影响着晶体的性能。其中,最容易想象的那些点阵平面,便是构成晶体最基本轮廓的那些平面。除此,还有许多不易想象的其他平面。在所有的平行晶面之中,它们之间的距离相等。为了区分这些晶面,结晶学上采用某些整指数为符号来标出不同的晶面名称。这些整指数叫晶面指数或密勒指数。

因晶胞之棱边是在晶轴上,故每个晶面都与晶轴相交(有交点),自然就有一定的截距。如图 1-2,为一简单立方晶格某单元各晶面与晶轴(X, Y, Z)之截距示意图。 $ABCD$ 面与 Z 轴截距为 c , $DCGH$ 与 Y 轴截距为 b , $ADHE$ 面与 X 轴截距为 a , BEG 面与 X, Y, Z 三轴截距分别为 a, b, c 。我们分别用棱边长与各个截距之比的某一个整数比值的概念表示晶面,通常用“ hkl ”数字来表示此整数比,以 (hkl) 加小括号方式表示某晶面名称;括号中之整数比数字称为晶面指数或密勒指数。对金刚石来说,最重要的晶面有下列几种,如图 1-3 及图 1-4 所示。

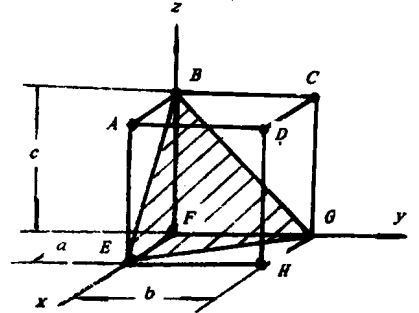


图 1-2 简单立方晶格某单元之晶面与晶轴之截距

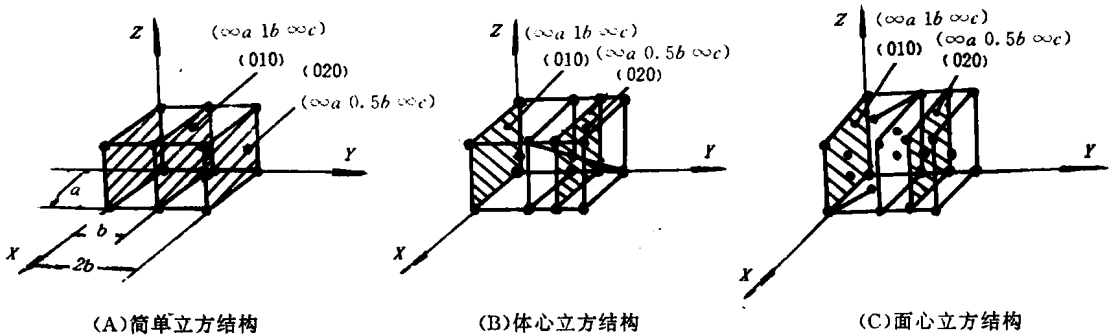


图 1-3 立方结构中的(010)面与(020)晶面(体心立方与面心立方中包含的(020)与(010)面等同的)。

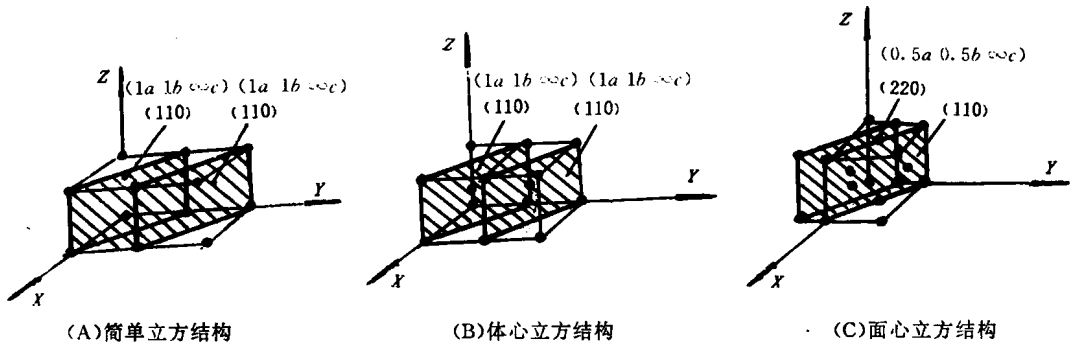


图 1-4 立方结构中(110)和(220)面(面心立方中的(020)面与(110)面等同)

如上面之(010)、(110)或(111)、(220)…… $(\bar{1}11)$ 等各晶面中小括号内的数字用“ hkl ”密勒指数来表示,它们应为整指数,且它们之间应无逗号。

如图 1-5,若晶面与 XYZ 轴的截距分别为 $1a$ $1b$ 和 $1c$,则密勒指数就是这些截距的倒数,为 $\frac{1}{1} \frac{1}{1} \frac{1}{1}$,故该晶面指数符号为 (111) 。如截距为 $1a, 1b, \frac{1}{2}c$,该晶面为 (112) 。如晶面与 X 轴平行,其截距为 ∞a ;与 Y 轴截距为 $1b$,与 Z 轴平行,其截距 ∞c ;其倒数为 $\frac{1}{\infty}, \frac{1}{1}, \frac{1}{\infty}$,该晶面为 (010) 。若截轴距为负,例如 $-1a, 1b, 1c$;则密勒指数为负,即其晶面为 $(\bar{1}11)$ 。应当指出,图 1-3(B)中,晶面截距为 $\infty a, \frac{1}{2}b, \infty b$,其晶面指数为 (020) ,与 (010) 等同面。图 1-4(C)中,晶面截距为 $\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, \infty c$,其晶面为 (220) ,与晶面 (110) 为等同面。在这样情况下,一般说,我们无需要区分它们之区别。故得密勒指数之定义为,它们是一平面在三个坐标轴上截距的倒数,乘以一个共同乘数,使之成为互质数(但此定义对面间距 d_{020} 不适用,因面间距不是平面,而是一对平面间之距)。

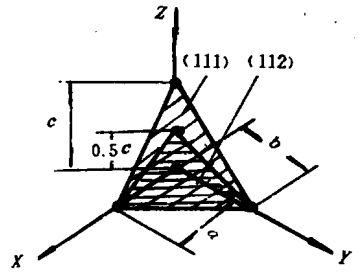


图 1-5 密勒指数与晶面之 (111) 面与 (112) 面

对于不同晶系,可有两个或两个以上的晶面。同属于一个族的晶面叫晶面族。如在立方晶系中,有下列六个晶面: (100) 、 (010) 、 (001) 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$ 可以构成一个晶面族,记为 $\{100\}$;同样 $\{111\}$ 晶面族共有 8 个晶面; $\{110\}$ 晶面族共有 12 个晶面。晶面族符号用 $\{hkl\}$ 大括号来表示,以与晶面有别。

§ 1-3 单晶与多晶

如果一块晶体,是由许多相同的小晶胞按一定的空间格子有规则地、周期性地平行紧密堆积而成,称为单晶体。例如许多宝石、光学晶体、金刚石等。在很多情况下,晶体由许多取向不同、大小不一的单晶体作无规则的拼凑结合而成,这就是多晶体,例如金属合金等。多晶体经过一定的特殊工艺处理,也可以转变为单晶体。单晶与多晶又都存在有理想晶体与非理想晶体的情况。理想晶体是指晶体内部构造是有规律地排列,外形完整;而非理想晶体则与此相反,即内部构造无规律,外貌不完整,或者内部有规律,外形有缺陷等均属之。

§ 1-4 晶体的共性

已知,凡晶体都有一共性,就是内部由一定的格子构造而成。这就决定了晶体有一定的共同规律性:

(1)自限性。晶体都有自发地形成一个封闭的多面体的外形特征的能力,即晶体外表有晶面、晶棱及晶顶等要素,而这些外观又是它内部格子构造的反映。因此,晶体的发生与生长过程,就是质点按一定空间格子进行有规则的排列和堆积的过程,这就是晶体共有的自限性。但是由于外界条件的影响,晶体也会表现出不规则的几何形态,而破坏了其自限性。

(2)均匀性。由于构成晶体的任何空间的晶格单元大小是相同的,因此在不同空间位置上,晶体的宏观表现出各种性质应当一样,即宏观性质与位置无关,这就决定了晶体有均匀性。

(3)各向异性。在一定外界条件下,晶体的某些性质取决于成分与构造两个主要因素。但在不同方向位置时,成分与结构排列方式不同;在不相平行的行列上,质点间的距离也不相等,

由于这些原因,使晶体在不同方向上,性质有差异,这就决定了晶体是各向异性。例如云母,方解石在一定方向产生解理面;石墨、石英晶体之导电率、折射率、导热率、硬度等性质随不同方向而不同;金刚石在不同晶面,强度也不同。

(4)对称性。虽然晶体是各向异性,但由于晶体是由一定晶格单元构成,而晶格单元中质点和排列方式又是一样的,在不相平行的各个行列上,晶格是有规则地在空间中重复地排列堆积的,即物体的相同部有规则地重复,这就使晶体表现出对称性的特点,晶体的对称性,对研究晶体的性质有较大意义。

晶体在外形上,最突出的特点是有相同的面、棱、角等要素,且有规则地重复,这是晶体对称性的最大特征,是内部构造的宏观反映。晶体不仅在外形上对称,其物理、化学性也有对称性,根据对晶体的对称性操作方法,可分为:对称中心, (它是晶体内部的一个假想的点,通过这点的直线距对称中心等距离的两端,有晶体上相同的对应点。一个晶体,最多只能有一个对称中心)。对称面(它是一个假想的平面,若作一垂直于此平面的任意直线,则在直线上距该平面等距离的两端有相同的对应点,此假想平面必定将图形分为互成镜像的两个相同部分)。对于晶体可能没有对称面,也可能有几个对称面。对称轴(它是在晶体中,假想有一直线,若绕此直线旋转一定角度 $\theta=2\pi/n$,可使图形自相重复,此直线称为 n 次旋转对称轴, n 称为轴次。表示晶体旋转一周,图形相同重复的次数。 n 必为整数, θ 为基转角)。根据晶体的特性,晶体只能有1,2,3,4,6次对称轴。这种现象称为晶体对称性定律。由此可以看出,晶体的宏观对称性则是晶体内部点阵构造规律的反映。因为点阵构造是有限的,故构成晶体对称类型的数目也是有限的。这可以从数学上严格证明。晶体只有32种对称类型或32种点群。这32种对称类型,大部分可以用对称操作的组合定理,很简单地获得(另有专论介绍,此不赘述)。

图1-6表示典型离子晶格组成的晶体,从图可知,它每个晶格总是由相同的阳离子与阴离子结合成的小单元I、I...n等以固定方式排列,这就决定了晶体的均匀性。但其中沿AB、AE方向是以阳→阴→阳→阴...离子连续排列,而AC方向又是以阳→阳→阳→...离子排列,沿AD方向是不规则的阴、阳离子排列,各向规则不同,又决定了晶体的各向异性的性质。可以看出,AB与AE方向是互相垂直的方向(还有其他垂直方向),这就决定了晶体在这些方向上的对称性原因。

(5)稳定性。晶体还有最稳定性的特点,因任何物体都有内能。它又是由组成物体中的质点的无规则运动能(动能)与质点间排列之相对位置及振动能(位能)两者总和构成。在相同的热力学条件下,与大家都有相同组分的物体比较,晶体结构的内能小于非晶体结构物体的内能,故晶体有最稳定的特性。例如结晶的石墨比非结晶的无定形碳稳定,这点对我们采用石墨合成金刚石有很大影响。静压法合成金刚石要采用高温、高压条件,这是结构上的原因所决定。

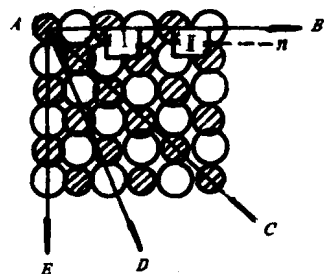


图1-6 离子晶体之均匀性,各向异性 and 对称性之示意图
○为阴离子 ●为阳离子

§ 1-5 晶体的外形和晶面角守恒

天然的或人工生长的理想单晶体都有完整的外形,且晶面都是有规则的配置,其对称晶形有相同面积。外形具备有晶面、晶棱(边)、晶顶、面夹角等基本要素。由于条件不同,它的形成可分为自形晶,半自形晶及它形晶。自形晶多为理想晶体,其他为发育不完全的非理想晶体,从

形状来说,理想晶体又分为单形晶(各晶面形状相同,如立方体,菱形八面体,菱形十二面体等)及聚形晶或称复形晶(有两个或两个以上不同形状晶面组成)两种。歪晶为不理想晶体之一。相反,同种晶体,由于生长条件不同,也可有多种外形。但在相同的生长条件下,成分和构造上都相同的同种晶体,不管其外形多么不同,由于晶体生长过程中晶面是平行地向外推移的,因此晶面在空间格子中必然是对应网面,因此都有一套特征性的夹角是恒定的,即两个对应晶面的法线之间的夹角恒定不变。这个规律就称为晶面角守恒定律。由于人们发现了晶面角守恒规律,便产生了对称性概念,这样就为我们能对于千变万化、五花八门的千千万万种不同晶体进行科学的合理的分类创造了条件。

§ 1-6 金刚石晶体结构

金刚石只有一种碳元素组成,故其结构质点只为碳原子。因每个碳原子与周围其他四个碳原子以共价键结合,从一个晶格单元(晶胞)来看,所有碳原子都排列在一个正四面体之顶角与中心处,故金刚石结构是典型的共价键晶体,也是典型的原子晶体。碳原子(质点)之间的键长(质点距)为 1.54 \AA ,键夹角为 $109^{\circ}28'$ 。这种结构的键方向性与结合力都很强,故它有最大的硬度。这些相邻碳原子是以四面体形状结合成的结晶格子。按结构规律,它存在有立方晶系与六方晶系两种可能。因此金刚石结构也存在两种不同晶系,分别称立方金刚石与六方金刚石。它们的晶胞是不同的,前者为立方体晶胞,后者为六面体晶胞,但均是共价键。

如图 1-7 为立方金刚石结构。各晶胞中质点联结解释如下:正立方体的 8 个顶角有 8 个碳原子(以黑点表示),正立方体 6 个面中心有 6 个碳原子(以小圆圈表示),在正方体 4 条空间对角线中的 $1/4$ 处分别有 4 个碳原子(以 1,2,3,4 号黑点表示)。因此在一个整体的面心立方格子构造中,共有 8 个碳原子分布在空间,各自分别以共价键联结(以棒条状表示共价键)。在图 1-7 中,如空间对角线上的 $1/4$ 处的碳原子“3”与顶角碳原子“B”和三个晶面中心的碳原子(小圆圈表示)之结合,便成为一个完整的正四面体结构(以虚线表示)。其中碳原子“3”是位于此正四面体的中心。另外 4 个碳原子(5 及 B')分别位于四面体之顶角上。应该注意,每个碳原子结合的价键取向都是不同的,对于立方金刚石结构,我们可以分割成许许多多相同的立方体晶胞。同样,对于六方金刚石结构也可以分割成许许多多象图 1-8 所示的相同的六方金刚石晶胞,虽然整个晶体结构呈六方晶系(虚线表示)。但它们的碳原子之间的键结合均具有正四面体结构特征。

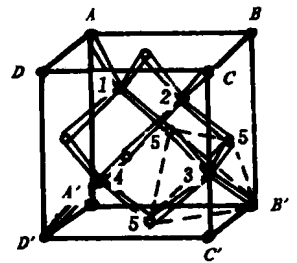


图 1-7 立方金刚石晶胞
(面心立方结构)

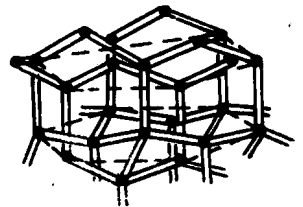


图 1-8 六方金刚石晶胞结构
(六方晶系虚线表示)

§ 1-7 晶格类型

晶体的几何形状,又是晶体内部结构特征的反映,而内部结构特征,又是由构成晶体之质点(原子、离子、和分子)的组成元素与它们之间的作用力性质所决定。这种内部作用力称为键。元素不同,结合力不同,键的性质不同。晶体内部的结合键类型基本分为:金属键,离子键、分子

键和原子键(即共价键)四类。这样,晶体的晶格类型也相应存在金属晶格,离子晶格,分子晶格和原子晶格四种,与之相应的晶体是金属晶体,离子晶体,分子晶体和原子晶体。

各种键的类型与形成键的质点元素之原子的电子层结构特性密切相关。例如,形成离子键时的质点元素,其原子一般都是由一个易于丢失其最外层价电子的金属元素原子与另一个易于吸收外来电子之非金属元素原子组成,从而由所形成的正负离子之间的静电作用力结合,形成离子键。有某些金属元素的原子(典型的有周期表第 I 类元素)其外层价电子易脱离原子轨道,从而形成正离子,而脱离出来的许多电子,在所有的正离子之间自由运动,金属内质点的结合,就是主要靠这些共有的自由运动的电子间的相互作用形成的键来联系,称为金属键。而形成共价键的质点,又大多是非金属元素之原子,因它们既不易于丢失外层电子,也不易于吸收外来电子,它们之间不能形成离子键,但可以依靠两原子之间的一对公用电子结合起来,便形成共价键。可以看出,形成共价键之原子,都要分别提供一个价电子,并位于两原子结合线之间,形成“电子桥”。这样,各原子可以提供的价电子数就是该原子形成的共价键数。例如氟原子只能提供 1 个价电子,故氟是 1 价的,而碳原子能提供 4 个价电子,碳的共价键是 4 价。因此,由许多碳原子提供的 4 个价电子而相互联结形成的共价键晶体,就是金刚石晶体。金刚石晶体是典型的共价键晶体,或称原子晶体。有些元素的原子之间的结合与上述三种情况相比并不相同,既不易失去电子,亦不易吸收电子;与孤立的离子和原子情况又很不相同,其原子的价电子状况又已发生根本的改变,它和一般分子相仿,这些质点间形成的键有一定强度,但又不像上述三种键那么强,在很低的温度下,它们仍可以通过一定的键力结合成晶体。这种较弱的结合力称为分子间力或称范德瓦耳力。这种力的实质是靠两个分子(或中性原子)的瞬时偶极矩的相互作用而产生,也即在某瞬间原子或分子中带正电的核电荷偏离一处,带负电的电子又偏离另一处,便形成瞬间的偶极子,产生瞬间偶极矩而相互吸引。这比较典型的是惰性原子或分子结合而成的晶体,称分子晶体。

§ 1-8 石墨晶体结构

组成石墨的元素与金刚石相同,都为元素碳,但两者结构不同,因此两者性质完全不同,故石墨与金刚石是同质异构体。众所周知,每个碳原子都有 4 个价电子。其每个碳原子中的 4 个价电子与其周围的碳原子都是以共价键联结,呈四面体格子结构。而石墨中的碳原子则不然。它每个碳原子只用 3 个价电子与其邻近的 3 个碳原子在同一平面上以共价键联结,形成正六方形网面结构,原子间距均为 1.42Å ,余下的第 4 个价电子,则与其上下 2 个正六方形网面上与之对应的碳原子在垂直方向上,以微弱的分子键(范特瓦耳力)联结,原子间距(即上下两层网面间距)为 3.354Å 。因网面层间距大,连结力弱,层与层之间可以滑动,使石墨具有润滑性。这个价电子又可以在各层之间自由流动,又有金属键特性,致使石墨又具有导电性。所以石墨晶体同时是由共价键(在正六方形网面中)、分子键(在各网面层之间)和金属键(电子在各网面层中流动形成)等三种键型组成,是一种混合键型晶体。

石墨上下邻近网面层之间的碳原子,在位置上也不是完全正着投影重复对应,而是错开正六方形网面位置,隔层才正着投影重复对应。如果每隔一层,才正着投影重复对应,便形成 A-B-A 型石墨晶体结构(如图 1-9);如果每隔两层才正着投影重复对应,便形成 A-B-C-A 型石墨晶体结构(如图 1-10)。在天然石墨中,绝大部分是呈 A-B-A 型石墨(约占 80%以上),其余少部分(10%~20%)呈 A-B-C-A 型石墨。

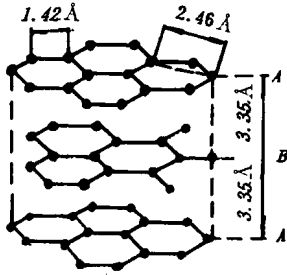


图 1-9 A-B-A 型石墨结构

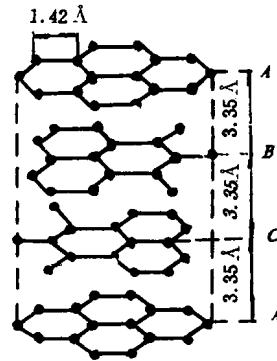


图 1-10 A-B-C-A 型石墨结构

通过合成金刚石实践效果分析认为,在一定的合成条件下,A-B-C-A 型石墨比较容易转变成金刚石结构。因此,用天然石墨作为原料合成金刚石,效果不够理想,必须把 A-B-A 型石墨经过一定的加工工艺处理,使之变形为 A-B-C-A 型石墨作原料来合成金刚石。故在人造金刚石中,使用的石墨原料多为人造石墨,很少用或不用天然石墨,此为原因之一。合成金刚石用的人造石墨,是以天然石墨和非晶体碳素(如焦炭、炭黑、煤等等)为原料,经过粉碎研磨混合成型,再经过高温石墨化工艺处理后而成。经过多年生产实践,我国目前已有固定的合成金刚石专用石墨材料产品,而且品种不少,可选用。

§ 1-9 合金触媒晶格结构

用金属或合金作合成金刚石的触媒,是合成金刚石不可缺少的重要原料之一,在合成过程中,它起到溶碳和催化的双重作用,这与触媒的组成与结构密切相关。在目前我国的技术条件下,实践证明,利用多元合金比用单元金属作触媒较好。由两种或两种以上金属(有时有非金属)经过高温熔炼形成的产物称为合金。根据组分和结构的特点,合金又分为金属固溶体和合金化合物两种。

由某种量少的组分原子(作溶质)溶入到某种量多的组分原子(作溶媒或溶剂)之中,所形成的合金称固溶体。例如少量 Mn 溶于多量的 Ni 中,形成 NiMn 合金,便是固溶体。固溶体的晶格结构,一般仍保持作为溶剂的那种金属的原来的晶格结构,只不过其晶格尺寸发生了不同程度的改变。其变化程度与溶质和溶媒两金属比例大小有关。

根据作为溶质之金属或非金属的量和溶入溶剂时的特性,将形成的固溶体分为间隙式固溶体和替代式固溶体。因在金属中原子之间有不少间隙,一般作为溶质之金属或非金属的原子半径很小时,它们溶入由过渡金属(如 Fe、Ni、Co……等)作溶媒,大多数会形成间隙式固溶体。例如碳(原子半径 0.914 Å)溶入面心立方的 r-Fe(半径 1.241 Å),便形成奥氏体钢的间隙式固溶体。在这种固溶体中,因溶剂金属中的空间间隙被碳填满,它们相互结合很牢,故它具有更牢固、熔点高、硬度大的特点。如作为溶剂之金属中的部分原子被一些溶质原子所代替,而溶剂金属的点阵结构又不改变,只有其晶格点阵常数发生某些变化(对稀固溶体其变化程度与溶质原子浓度成直线关系),所形成的固溶体称为替代式固溶体,它是合金中常见的固溶体。根据替代情况不同,它又分为无限固溶体和有限固溶体两种。形成无限固溶体的必须具备两个条件:一是组成合金的两种金属有相同的晶体结构;二是溶质原子与溶剂原子半径相差不大。

当两种或两种以上金属熔化后形成的产物,其晶格点阵结构又与各组分金属原来点阵结构完全不同,这种产物便是金属化合物。但它又与一般化合物不同,它具有金属键特性。一般认为,由负电性较大的元素(即吸电子能力强)和正电性较大的元素(即放电子能力强),两者形成的金属化合物程度越容易,产物也越稳定。如果这种化合物遵守原子价规则时,此化合物便属于正常价化合物。而大多数化合物是不遵守原子价规则的,但它却具有一定的电子浓度。因电子浓度等于原子的价电子数与原子数之比值,故一定的电子浓度值便代表一定的晶格点阵结构。具有这种特征的化合物称为电子化合物。

例如,由 Cu 与 Zn 组成的 Cu-Zn 合金,其价电子数为 3,原子数为 2,则此合金之电子浓度值为 $3/2$,其对应的点阵结构属体心立方结构。又如由 Ag 与 Al 组成的 Ag_3Al 合金,其价电子数为 6。原子数为 4,则合金之电子浓度为 $6/4=3/2$,其对应的点阵结构仍为体心立方结构。但当这两种金属形成的合金是 Ag_5Al_3 ,合金结构时,其价电子数变为 14,原子数变为 8 了,则此合金之电子浓度为 $14/8=7/4$,其对应的点阵结构属于密排六方结构,而非体心立方结构。这就说明,虽然形成合金组分元素不变,但化合后的原子数改变,使合金的电子浓度发生改变,形成的金属间化合物点阵结构将发生改变。这是这种化合物的最大特征。一般认为,由组分改变而形成的化合物,这种化合物的结构,也会不同于各组分原来是单金属时的结构了,例如 Cu 与 Al 元素单质时都是面心立方结构,但它们组成 Cu_2Al 合金时,便是体心立方结构,很多工程性合金属于这种化合物,其称为电子化合物。

目前,我国合成金刚石通用的合金触媒是由 Ni 及 Mn 与 Co 等三元素金属组成的合金为多,其中目前多以 Ni 含量为 70%、Mn 为 25%、Co 为 5%的合金作触媒,其特点是:以 Ni 为基。而 Ni 原子半径为 1.246 \AA ,面心立方结构,Mn 原子半径为 1.366 \AA 立方结构,Co 原子半径为 1.253 \AA 六方结构。Ni 与 Co 可以形成无限固溶体合金,且不限于某一固定形式。当 Mn 加入后,因为 Mn 原子半径和点阵结构与 Ni 和 Co 的相差较大,而且 Mn 的加入量也较大,故加入 Mn 后,所形成的 NiMnCo 三元合金的结构与性能特征有较大的变化,将成为有限固溶体合金。因 Mn 组分的加入,对该合金的影响甚为敏感,故生产这种合金触媒时,在冶炼过程中,Mn 的控制工艺甚为重要。这是影响合成金刚石效果的重要因素之一。因为若在冶炼时,控 Mn 工艺不稳定,每个合金锭子的晶格结构便不稳定(形成多种形式结构)。便影响合成金刚石工艺因数的不稳定(增加多变性)。致使合成效果的不稳定增大。因此,作为合成金刚石的合金触媒材料,在晶格结构上,要有一定的基本要求。除此之外,在触媒的机加工过程中,对产品的内部晶粒大小、表面结构、尺寸误差等等,也有严格的标准要求,此为优质触媒之关键所在。其详细情况将在第十章中专题论述。

第二章 人造金刚石的基本特性及主要用途

金刚石是一种由碳原子组成的结晶体,具有很多优异的性能,尤其以最高的硬度和有晶莹漂亮的光泽而著称。它既作饰物(称钻石),又是现代工业和新科学技术不可缺少的重要工业材料。金刚石的来源有二:一种是来自天然的,称天然金刚石。其有工业价值的,主要来自地球岩浆的金伯利岩体和砂积矿床;其次来自火山口喷出的岩体、陨石、撞击熔结岩等。另一种是来自人工合成的,称人造金刚石。来自天然的宝石级金刚石,可作为首饰之用称钻石;差的作工业金刚石之用。人造金刚石目前绝大部分用于工业和科学技术之原材料。

§ 2-1 金刚石晶胞、晶体结构特征及点阵常数

由碳原子之常态的 sp^1 或 sp^2 型电子结构物质,经激化后,变成 $1s^2 2s^1 p_x^1 p_y^1 p_z^1$ 杂化轨道 (sp^3 杂化) 结构,此型为 4 个能量均等的共价键 (σ 键) 结构物质,4 个键在空间互成 $109^\circ 28'$ 夹角,成为四面体结构,此为金刚石晶胞结构。按结构规律,它可存在有立方晶系和六方晶系两种可能。也就是说,它可形成立方金刚石和六方金刚石两种结构形式之物质(如图 1-7 和图 1-9 所示)。虽然这两种结构的金刚石晶胞是不同的(前者为立方体晶胞,后者为六方体晶胞),但均是共价键,并形成四面体单元点阵构造(图 2-1)。碳原子间距为 1.54 \AA ,它们之间为共价键(σ 键)连结。对每个碳原子而言,这已经饱和,具有共价键之饱和性。4 个键之碳原子沿不同方向的四面体顶角上分布,故又具有共价键之方向性。碳原子是通过能量均等的 4 个很强的共价键连结的,再由这样无限个四面体单元点阵联结成一个庞大的晶体,成为典型的原子晶体。因此,所构成的金刚石晶体便具有:共价键的饱和性、方向性和很强的结合力等特点。因此,从结构上就决定了金刚石具有硬度大、熔点高、各向异性,不导电等独特的性质。

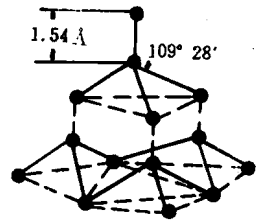


图 2-1 金刚石四面体单元点阵结构

§ 2-2 人造金刚石常见的晶体形态

在一定条件下,金刚石的晶体形态与生长条件密切相关,可以说不同的生长条件有不同的晶形。在理想的生长条件下,按照金刚石自身生长规律形成的晶形是理想的晶形,称为自形晶,典型的应为(111)面构成的八面体晶形(自形晶也有其它晶形,但条件有异)。但在晶体形成时的生长过程中,由于环境复杂,条件有变化,因此便会生长成多种形态的金刚石晶体。对于人造金刚石,虽然原材料、环境及设备条件固定不变,但由于合成时工艺因素颇多,且变化多(那怕微小变化也有影响),而且难于准确控制,因此,人造金刚石也会出现多种形态的晶体。按照目前我国人造金刚石生产的方法和具体条件,根据笔者多年实践观察与测定,认为我国人造金刚石形成的晶体形态,较多的为如图 2-2 所示的几种。还有少数的不正规晶形,属不正常晶体,也常有出现,不列入本书讨论之内。

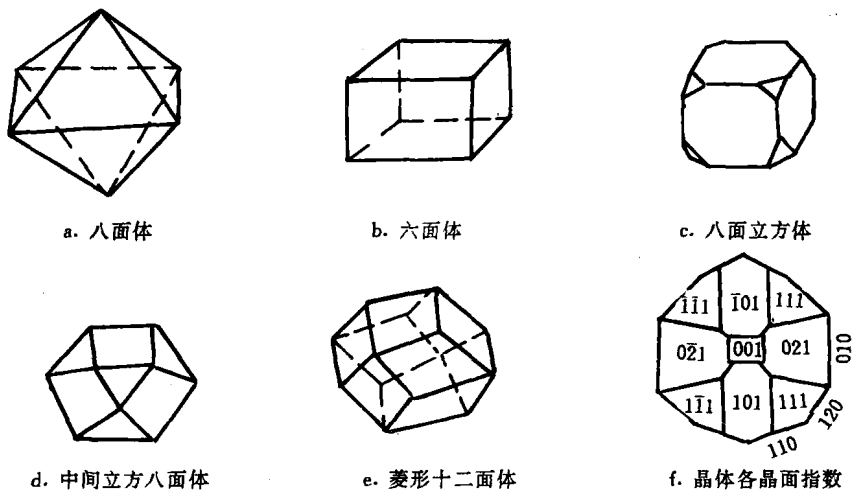


图 2-2 常见的人造金刚石晶体形态及晶面指数

在图 2-2 的晶形中,八面体、六面体和菱形十二面体属于单形晶。八面立方体、中间型立方八面体属于复形晶。八面体晶体之晶面全是(111)面生长。其晶面能量高,生长速度均等,故对生长条件要求较高。因此,在一般的合成工艺条件下较难能满足其要求,这是理想晶形,在复杂的人造金刚石生长条件中较少出现。在人造金刚石中,大多为菱形十二面体和立方八面体(还有六-八面体,八-六面体之中间形晶体)。这些晶形晶面多(两种或两种以上晶面组成),生长条件多变。若在生长空间较小(即合成腔体较小)的条件下,晶粒越大时,晶体内气泡越多,透明度降低,晶面不光滑,多出现环状结构,且还有连晶多,杂质也多等缺陷。

§ 2-3 金刚石的基本特性

金刚石除了以其独有的最高硬度和独特的金刚石光泽,晶莹漂亮而著称外,它还有其他许多特别性质;再由于其形成困难,产量稀少,从而决定了金刚石是最昂贵的晶体材料。金刚石具有下列多种理化性能。

(一) **硬度**:一般认为,物质的硬度就是表示该物质抵抗另一种物质机械作用能力之程度。材料硬度与强度概念不同,但两者有着密切的关系。物质硬度通常多用刻(压)痕硬度或 Vickers(韦氏)硬度测定值来表示它们的相对值。布氏硬度值(BHN)是用大的球形压头所形成的压痕面积计算硬度。洛氏硬度值(R)是用一个小的标准压头,通过压痕深度来测定。也有用如下的莫氏硬度顺序表来表示它们相对硬度的高低。

表 2-1 莫氏硬度顺序表(共分 10 级)

硬度	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
代表物	滑石	石墨	方解石	萤石	磷灰石	正长石	石英	黄晶(玉)	刚玉	金刚石

该表只能表示这些代表物质之间的相对硬度顺序,未能表示物质本身之硬度值。如某物体未被前面某种矿物所刻痕,即表示某物体硬度高于该种矿物;反之则表示低于该矿物。而且,上面这 10 种矿物相邻之间的硬度相差并不均匀,有的相差甚大。顺序的两者之间,还存在有甚多的硬度级值。例如金刚石的硬度是石英硬度的 1000 倍,是刚玉硬度的 150 倍。经测定,金刚石