



人造金刚石

吉林大学固体物理教研室
高压合成组 编

科学出版社

81.5662

205

人造金刚石

吉林大学固体物理
教研室高压合成组 编

6234 / 1 /

科学出版社

1014.975

内 容 简 介

本书介绍了人造金刚石的理论基础知识和科研生产实践经验。全书除绪论外,共有四章,即基础知识与理论基础、高温高压的产生与测量、人造金刚石的合成设备与合成工艺、人造金刚石及其原料的物理检验与测试。在章节的安排和叙述上,力求做到由浅入深;在内容的选择上,尽量反映我国人造金刚石的生产实践经验和科学研究的新成就。

本书的主要对象是从事人造金刚石生产和科研工作的工人、青年科技人员和有关专业大学生。

人 造 金 刚 石

吉林大学固体物理 编
教研室高压合成组

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1975年10月第 一 版 开本:787×1092 1/32
1975年10月第一次印刷 印张:9 1/2 插页:1
印数:0001—5,700 字数:214,000

统一书号:15031·111

本社书号:584·15—10

定价:0.80 元

内 部 发 行

前 言

在伟大领袖毛主席关于“**独立自主、自力更生**”的方针指引下，我国的一个新兴工业——人造金刚石及其制品工业正在朝气蓬勃地发展着。为了适应当前生产发展的需要，满足人造金刚石生产和科研战线上广大工人、青年科技人员和有关专业大学生学习人造金刚石的理论基础知识和生产实践经验，我们编写了这本书。全书除绪论外，共有四章，即基础知识与理论基础、高温高压的产生与测量、人造金刚石的合成设备与合成工艺、人造金刚石及其原料的物理检验与测试。在章节的安排上，力求做到由浅入深；在内容的选择上，尽量反映我国科学技术的新成就。

在编写过程中，我们曾先后到过长春第一汽车制造厂、北京 152 厂及郑州磨料磨具磨削研究所进行实习，并先后到过中国科学院物理研究所、北京东城区人造金刚石厂、中国科学院上海硅酸盐研究所、上海砂轮厂、贵阳第六砂轮厂等单位参观学习。在各厂、所实习和参观学习期间，我们得到了广大工人同志和科技人员的大力支持和帮助，有的为我们提供实习的方便条件，有的为我们提供大量的参考资料及实践经验的总结材料和图片，使我们能够主要以我国的实践经验和科研成就为基础来编写这本书。在修改书稿的过程中，北京

152厂一室和清华大学物理教研组的同志给予了很大的帮助，我们一并在表示由衷的感谢。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想很不够，实践经验又很少，因此书中的缺点错误一定不少，我们诚恳地希望读者提出批评指正。

吉林大学固体物理教研室高压合成组

一九七四年十二月十五日

目 录

绪 论

一、人造金刚石工业的发展概况	1
二、金刚石的工业用途	3
(一) 开采工业	3
(二) 机械加工工业	4
(三) 玻璃工业	5
(四) 电子工业	5
(五) 其他特殊用途	6
三、人造金刚石的科研概况	6
(一) 合成金刚石的方法	6
(二) 大颗粒人造金刚石的合成	10
(三) 新型超硬材料的合成	12
(四) 高压设备的发展	13
四、特殊类型的金刚石与应用	14
(一) 金刚石的类型	14
(二) 特殊类型金刚石的应用	15

第一章 基本知识与理论基础

一、元素周期系与原子的电子层结构	17
(一) 元素周期系	17
(二) 原子的电子层结构	18
二、原子的结合与晶体结构	26
(一) 原子的结合与四种典型的键	26

(二) 晶体结构	31
三、金刚石与石墨的结构	47
(一) 碳原子的外层电子结构与杂化轨道, 金刚石结构与石墨结构的形成	47
(二) 金刚石的两种晶体结构	51
(三) 石墨的两种晶体结构	52
四、石墨变金刚石的结构转化机理	54
(一) 石墨转变为金刚石的机理问题	54
(二) 石墨变金刚石的直接转化机理	55
五、加触媒促使石墨转变为金刚石的机理	59
(一) 触媒作用的机理	59
(二) 触媒与石墨的优选原则	64
(三) 触媒金属与合金	66
(四) 触媒的装填方式	68
六、碳的相图与金刚石的合成条件	68
(一) 碳的相图	68
(二) 金刚石的合成条件	70
七、金刚石晶粒的形成和长大与升温升压的关系	72
(一) 晶粒的临界半径	72
(二) 晶粒的形成率或生长速度	75
(三) 三种生长区的比较	76
(四) 晶粒形成和长大与升温升压过程的关系	78
八、大颗粒金刚石的生成途径	78
(一) 单晶大颗粒金刚石	78
(二) 聚晶大颗粒金刚石	80

第二章 高温高压的产生与测量

一、静态高压的产生	82
(一) 引言	82
(二) 材料在加荷时的力学性质	85

(三) 压缸	92
(四) 顶锤	97
(五) 密封垫	100
(六) 传压介质	102
二、年轮式两面顶装置	104
(一) 顶锤	104
(二) 压缸	106
(三) 密封碗	108
(四) 柱塞	110
三、多面顶高压装置	111
(一) 多面顶装置的一般结构	111
(二) 顶锤	116
(三) 密封垫	117
四、静态高压装置中产生高温的方法	118
(一) 高温的产生	118
(二) 电流的引入和绝缘	119
五、静态高压的测量	120
(一) 测压的一般原理	120
(二) 压力的单位	122
(三) 常温下高压的测量	123
(四) 高压下高温的测量	127
(五) 高温下高压的测量	130
六、动态高温高压产生的原理	132
(一) 什么是激波	134
(二) 激波的基本方程式	138
(三) 怎样计算爆炸法合成人造金刚石时的压强和介质密度	141
七、产生动态高压的装置	144
(一) 平面波发生器	144
(二) 我国用爆炸法生产人造金刚石的装置	147

八、动态高压的测量	149
(一) 确定介质质点速度的两种方法	149
(二) 激波速度和介质自由表面速度的测量方法	151
九、动态高压下介质温度的估算	158
十、高压下石墨的物态方程	161

第三章 人造金刚石的合成设备与合成工艺

一、人造金刚石的合成设备	164
(一) 环带式两面顶高压合成设备	165
(二) DS-023 型六面顶高压合成设备	186
(三) 单压源六面顶高压设备	196
(四) 6×3000 吨圆筒型超高压设备	198
(五) 杠杆式四面顶高压设备	199
(六) 高温设备	199
二、人造金刚石合成原料的选择	202
(一) 碳素原料的选择	203
(二) 触媒原料的选择	206
三、一般磨料级人造金刚石的合成工艺	213
(一) 合成件材料及其组装方式	213
(二) 合成工艺过程	216
四、粗颗粒、高强度人造金刚石的合成工艺	218
(一) 碳素和触媒材料的选择与处理	218
(二) 叶蜡石柱体的处理	222
(三) 合成件组装方式	223
(四) 合成工艺过程	224
(五) 高强度人造金刚石在钻探技术方面的应用	226
五、大颗粒单晶人造金刚石的合成工艺	226
(一) 大颗粒单晶人造金刚石合成时对温度、压力控制的要求	230
(二) 合成件的组装方式	231

(三) 加温加压程序	233
(四) 合成大颗粒单晶用的碳素、触媒材料	234
(五) 大颗粒单晶金刚石的抗压强度	234
六、大颗粒聚晶人造金刚石的合成工艺	235
(一) 合成多晶金刚石	236
(二) 静压法烧结大颗粒聚晶金刚石	238
七、人造金刚石的提纯和粒度分级	244
(一) 清除金属	244
(二) 清除石墨	248
(三) 清除叶蜡石	249
(四) 金刚石粒度分选	250
八、爆炸法合成金刚石工艺	250
(一) 合成工艺	251
(二) 爆炸法合成金刚石的提纯工艺	254
(三) 爆炸法二次烧结金刚石聚晶工艺	257

第四章 人造金刚石及其原料的物理检验与测试

一、单颗粒抗压强度的测定及计算方法	261
(一) 整形	263
(二) 筛分	263
(三) 抗压强度的测试与计算	264
二、磨料级人造金刚石的显微镜观测	265
(一) 体视显微镜鉴定法	265
(二) 偏光显微镜方法	269
三、磨料级人造金刚石的X射线分析	269
四、人造金刚石杂质元素的发射光谱分析	271
(一) 分析试样的制备	273
(二) 电极	273
(三) 摄谱条件	273
五、人造金刚石热稳定性的测定	276

六、石墨的几个主要物性的测试	277
(一) 石墨化程度的测量	278
(二) 石墨显微组织的观测	282
(三) 石墨电阻率的测定	283
七、触媒的组织结构观测	283
(一) 触媒的晶体结构测定	284
(二) 触媒的显微组织观察	290

绪 论

一、人造金刚石工业的发展概况

在伟大领袖毛主席关于“**独立自主、自力更生**”的方针指引下，我国的一个新兴工业部门——人造金刚石及其制品工业正在朝气蓬勃地发展着。

金刚石具有很多特殊的优异的物理性能。它的硬度高，是目前已知的最硬物质，其显微硬度达到 10,000—11,000 公斤/毫米²，而高硬度的硬质合金，显微硬度只有 1,000—2,000 公斤/毫米²，淬火钢只有 700—800 公斤/毫米²。金刚石的抗压强度也很高，耐磨性好。有的金刚石还具有良好的热敏、热传导和半导体性能。金刚石还是一种很好的透远红外光的材料。因此它是发展现代国防、现代工业和新科学技术所不可缺少的重要材料，常被人们称为是一种重要的战略物资，在冶金、机械、石油、煤炭、光学仪器、玻璃、陶瓷、电子、军工等工业部门及空间技术中有着广泛的用途。

金刚石的来源有两种：一种是天然的，另一种是人造的。由于天然金刚石很稀少，开采困难，因此世界上一些国家都很重视发展并广泛使用人造金刚石。人造金刚石一般是在高压高温条件下，在合金触媒的作用下，由石墨转化而成的。自从了解到金刚石与石墨是碳的同素异构体以后，人们就试图用人工方法制得金刚石，这已有九十多年的历史。但比较有实际意义的利用高温高压技术来研究人造金刚石，约开始于 1940 年左右，经过十几年的研究试验，才于 1953 年和 1954

年分别由瑞典通用电气公司和美国通用电气公司试制成功。他们分别于 1962 年及 1957 年投入工业生产。南非宣布 1959 年制成, 1961 年投产。苏联宣布 1960 年制成, 1962 年投产。日本宣布 1961 年制成, 1963 年投产。由此可见, 世界人造金刚石工业是在本世纪 50 年代末和 60 年代初建立起来的。人造金刚石工业在六十年代得到了迅速发展。1960 年, 人造金刚石的世界产量约为二百万克拉 (1 克拉为 0.2 克), 1969 年为四千万克拉, 十年中增加了二十倍, 每年的平均增长率为 40 %, 而天然金刚石在同一时期内由二千七百三十万克拉增加至四千四百万克拉, 每年平均增长率为 5 %。

我们党和国家各级领导对人造金刚石的发展十分重视, 给予了亲切的关怀。从 1961 年起, 我国工人阶级和革命科技人员, 在毛主席无产阶级革命路线的指引下, 大搞群众运动, 开展社会主义大协作, 自行设计和制造合成金刚石用的高压设备, 对人造金刚石合成工艺进行了试验研究, 仅用两年半的时间, 在 1963 年就研制成功人造金刚石。目前我国人造金刚石的生产点几乎遍及全国, 产量逐年上升, 质量不断提高, 并且正由单一品种向多品种生产发展。磨料级人造金刚石已经立足于国内并有一定储备; 大颗粒人造金刚石的制造技术关已突破, 目前已能生产出 0.5—3 毫米的大颗粒人造金刚石。我国人造金刚石的研制成功和飞跃发展, 打破了帝、修、反对我国的长期封锁。

近年来, 经过广大工人和革命科技人员的积极努力, 我国金刚石制品在品种与数量上都有了很大的发展, 产品质量也有了显著的提高。目前我国除能大量生产树脂、青铜、电镀结合剂多种规格的金金刚石砂轮、油石、磨头以及金刚石微粉、研磨膏、光学玻璃加工专用砂轮、掏料刀、切割锯片、手工工具等产品外, 还可以生产专用的异型砂轮、修正笔、修正滚轮等产

品。金刚石磨具的尺寸从 0.5 毫米的磨头到直径 720 毫米的切割片都可以制造。开采工业所急需的金刚石地质钻头也已研制成功,已在“开发矿业”,大打矿山之仗中发挥了作用。金刚石制品的大量生产和应用,要求我们进一步提高磨料级人造金刚石的产品质量,尽快地完成高强度大颗粒金刚石的研制任务,生产和发展更多更好的和各种品种的人造金刚石,使人造金刚石更广泛地在各工业部门中推广应用,为我国社会主义革命和社会主义建设发挥更大的作用。

二、金刚石的工业用途

在工业中采用金刚石工具,可以提高劳动生产率,延长工具寿命,降低产品的成本,提高产品的质量,等等。因此,金刚石制品在工业中得到了愈来愈广泛的应用。下面举一些例子来说明。

(一) 开采工业

在地质、冶金、煤炭的钻探和石油及天然气的开发时,采用金刚石钻头比硬质合金钻头效率高、耐用,因而总的成本反而较低。根据我国一些钻井队的体会,用金刚石钻头有下列一些优点:

1. 钻进效率高,进尺快,比钢粒钻进尺平均高一至二倍;
2. 取心质量好,孔斜小;
3. 能钻进最硬岩层,包括十二级的碧玉;
4. 钢材消耗降低,仅约为钢粒钻进时的 $1/40$, 尽管钻头成本高,但钻探总成本反而降低;
5. 便于实现小口径钻进,劳动强度大大减轻。

(二) 机械加工工业

一把好的高速钢车刀，在加工 8 公里的切屑长度后就变钝了，一把硬质合金车刀可以加工 34 公里，而一把金刚石车刀则可以加工 1,968 公里。

金刚石车刀一方面能够加工硬质合金和陶瓷等超硬材料（这类材料没有金刚石就无法加工），另一方面又可以在不锈钢或非铁金属和合金工件上车出镜面光洁度。用金刚石车刀精车铝、铜、铅、黄铜零件和切端面，得到的加工精度为 0.5 微米，粗糙度约为 0.025 微米；而普通车刀所保证的精度不高于 12.7 微米，粗糙度不低于 0.7 微米。

用细颗粒金刚石制成的砂轮是磨削硬质合金的特效工具。金刚石的磨削能力比碳化硅磨料高一万倍。采用金刚石砂轮加工硬质合金车刀，可以避免用碳化硅砂轮加工所容易产生的裂纹、锯口、光洁度和精度不高、刀具寿命缩短的缺点，从而使硬质合金刀具的寿命提高 50—100%。

用金刚石油石搪磨汽车发动机气缸时，一块金刚石油石相当于 300 块普通油石的使用寿命，加工的表面光洁度由一般加工时的 7—8 级提高到 9—10 级。气缸的椭圆度和锥度从 0.03 毫米减少到 0.015—0.02 毫米。装上用金刚石工具搪磨的气缸，由于质量提高，汽车两次检修间的平均行程从 53,100 公里提高到 62,400 公里，即提高了 17.5%。在同样条件下，加工汽车的铝合金活塞，用一个超硬车刀只能加工 15—20 个，而用一个金刚石工具能加工 800—1,100 个，亦即刀具寿命延长了 40—70 倍。

某些尺寸特大特长、形状复杂而精度要求很高的硬质合金工件，只有用金刚石磨具加工才能达到要求。

(三) 玻璃工业

在光学玻璃工业,过去采用碳化硅磨料加工时,操作工人要一把砂子一勺水地进行加工,并且还要搬动笨重的夹具,劳动条件很差,效率很低。现在金刚石磨具已在光学玻璃的加工中广泛使用,例如下料、切割、铣磨、套料、磨边等工序都使用了金刚石磨具后,综合生产效率提高了数倍至数十倍,使整个加工面貌发生了很大变化。

除光学玻璃外,金刚石磨具在加工宝石、玛瑙、高铝陶瓷、石材等材料时效果也很好。

(四) 电子工业

在电子工业中,用金刚石制成的拉丝模,比硬质合金拉丝模的使用寿命要长 250 倍,它能够连续拉制几个微米直径的硬金属丝,拉制的精度和表面光洁度高,公差可以达到 1—2 微米范围以内,是其他拉丝模远远不能比的。

对于贵重、脆硬的半导体材料,如锗、硅、砷化镓等,用金刚石锯片切割时,可使切缝窄到 0.2—0.15 毫米,切口精度高,从而大量减少了半导体材料的加工损耗。半导体材料用金刚石研磨膏抛光,不仅效率高,而且达到最高的 14 级光洁度。

近年来,在电子技术中,利用某些金刚石在室温附近的良好导热性,把它用作固体微波器件及固体莱塞的散热片,在提高这些器件的输出功率方面,取得了显著的效果。利用某些金刚石的半导体特性,还可以把它制成金刚石整流器、三极管及温度计,其耐高温性能大大优于锗硅等半导体材料制成的同类器件。现在,已能用人工方法制成 p 型及 n 型半导体金刚石。

（五）其他特殊用途

大型的金金刚石切断轮在石材和建筑工业中广泛用来切割花岗岩、大理石、混凝土等建筑材料。用金刚锯来切割玻璃钢就象锯木材那样容易和便宜，可避免玻璃钢在加工时脱落。

此外，金刚石还可用来作硬度计压头，表面光洁度测量仪的测头，高压腔的压头，留声机的唱针等。

三、人造金刚石的科研概况

（一）合成金刚石的方法

历史上，人们曾试图通过各种途径来人工制造金刚石，有些获得成功，有些失败了。合成金刚石获得成功的方法可以分为：

1. 静压法：(1)静压触媒法；(2)静压直接转变法；(3)用晶种的触媒法。

2. 动力法：(1)爆炸法；(2)液中放电法；(3)直接转变成六方金刚石。

3. 在亚稳定区域内生长金刚石的方法：(1)气相法；(2)液相外延生长法；(3)气液固相外延生长法；(4)常压高温合成法。

以上各种方法中已被工业上采用的主要是静压触媒法，其次是爆炸法。以下分别作一些简单的介绍，比较详细的介绍要分别在以后的各章中去叙述。

1. 静压触媒法

石墨转化成金刚石必须在高压高温下进行。这只有在创造了能保持 5—10 万大气压的压力和 1,000—2,000℃ 的高温装置，并在金属触媒的作用下，才能获得成功。静压触媒法就