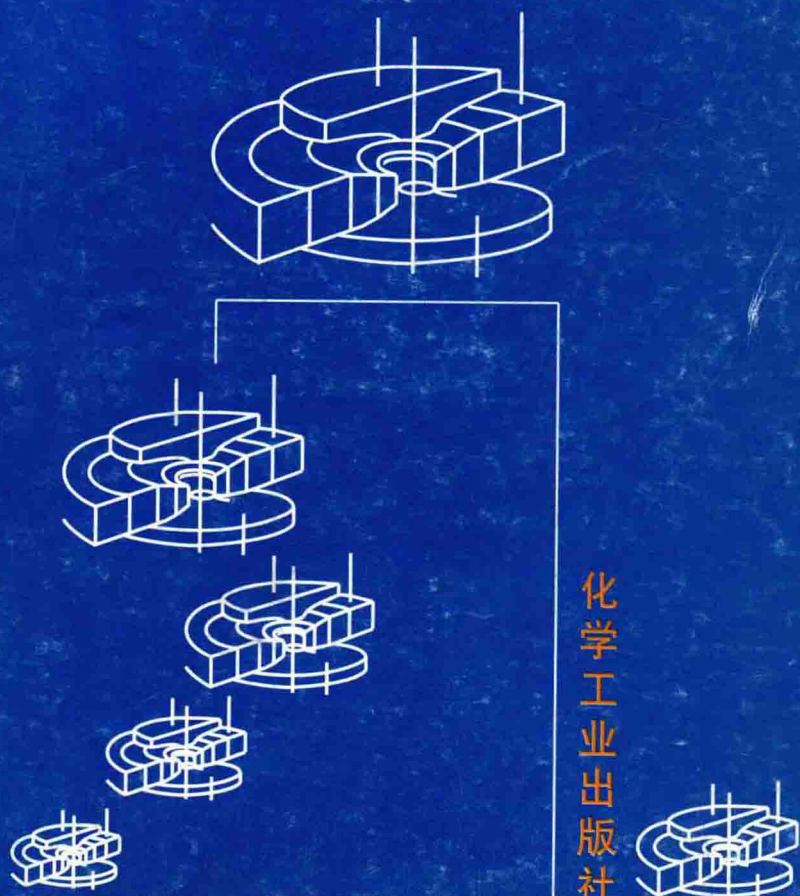


人造金刚石 和超高压高温技术

● 姚裕成等 编



化学工业出版社

人造金刚石和超高压高温技术

姚裕成等 编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

人造金刚石和超高压高温技术/姚裕成等编.-北京:化学工业出版社,1996.3

ISBN 7-5025-1664-6

I.人… II.姚… III.①金刚石-人工合成超高温-工艺②金刚石-人工合成,超高压-工艺 IV.TQ164.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 02290 号

出版发行 化学工业出版社
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮编 100029)
社长:俸培宗 总编辑:蔡剑秋

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京市北方印刷厂
装 订 北京市北方印刷厂
版 次 1996 年 3 月第 1 版
印 次 1996 年 3 月第 1 次印刷
开 本 787 × 10921/16
印 张 14.125
字 数 300 千字
印 数 1-1000
定 价 30.00 元

序

金刚石是一种极其稀有的矿物,大约在公元 3000 年前首先在印度被发现,但是,关于金刚石的结构、组成和性质,在很长的时间内都是一个谜。直到 18 世纪后期,人们才确定了金刚石是由碳元素构成的。此后,开始了人造金刚石的探索工作,提出了关于天然金刚石形成的各种假设,在实验室进行了合成金刚石的尝试。虽然许多尝试都失败了,可是这些研究工作却为 20 世纪 50 年代初顺利解决人造金刚石晶体生长的技术问题指明了方向。由石墨转变为金刚石的过程只有在超高压高温同时存在的条件下才能实现。

人工合成金刚石需要满足超高压高温这样一个特定的技术条件,那末产生超高压高温装置的设计与制造就成为解决这一问题的关键。美国杰出的物理学家 P. W. Bridgman 创建的大质量支撑的超高压高温装置为超高压高温技术奠定了技术基础。1953 年美国通用电气公司的 H. T. Hall 成功地设计出能维持 1 小时以上的可产生 2.1×10^5 MPa 压力和 2000℃ 以上高温的 Belt 装置,使超高压高温装置达到了很高水平。在这种装置上实现了用人工方法合成金刚石的愿望,从而拉开了深入研究金刚石的生长机制及其特异性能的序幕,开创了工业大规模应用金刚石的新纪元。可以说人造金刚石的研制成功是超高压高温技术发展的重大成果。

超高压高温技术的发展,促进了金刚石晶体生长水平的进步,而随着金刚石生长水平的提高,又对超高压高温技术提出了新的更高要求,从而推动这门技术向更高的水平发展。世界人造金刚石工业经过 40 多年的发展,不仅在产量上远远超过天然金刚石,而且在某些性能(如抗冲击韧性、耐热性、抗磨均匀性、透光性等)已达到或超过天然金刚石。当今,人造金刚石品种已形成一个完整的系列,完全可以满足各工业应用领域对金刚石的需求,从而使其全面取代天然工业金刚石成为可能。但就金刚石的应用而言,目前仅仅应用了它的高硬度特性,这只是应用金刚石特性的初级阶段。金刚石晶体除了高的硬度外,还具有其他许多优良性能,如最快的声速、最宽的透光波段、最高的热导率、最高的杨氏模量、高的绝缘性等,人们正在开发这些特性的应用。可见,金刚石晶体材料不仅是工业方面重要的结构材料,也是应用前景很大的功能材料。它既是凝聚态物理、高压物理的主要研究对象,又是推动高压物理技术与促进其他工业发展的动力。不言而喻,金刚石晶体仍将是 21 世纪众多材料研究领域中最活跃的材料之一,这是时代赋予从事人造金刚石晶体生长的科学工作者的艰巨研究课题。

1963 年我国生长出第一颗人造金刚石晶体,这对我国的超高压技术与晶体生长学科的发展起到了巨大的促进作用。经过 30 多年的发展,形成了以铰链式六面砧超高压高温装置为基础的系列工艺装备和工艺方法,这是我国人造金刚石行业不同于其他国家的主要特征。这种类型的设备为我国金刚石生产规模的形成、发展和壮大作出了巨大的历史性贡献。目前,我国人造金刚石无论在产量、品种上,还是在质量上都有了很大发展,产品已经进入国际市场,已成为人造金刚石生产大国。

国内外的生产实践证明,扩大腔体是提高人造金刚石质量和产量的最有效途径。因而人们常把生产人造金刚石所采用的超高压模具的大小及合成锯片级金刚石的单次产量作为衡量一个国家人造金刚石生产技术水平的重要标志,采用大腔体的两面砧超高压高温装置是解决

这一技术关键的最佳选择。

值得指出的是,在超高压模具大型化过程中,硬质合金顶砧和压缸的大型化问题仍然是重要的关键问题。因为它是制约超高压模具大型化的根本因素。以姚裕成先生为首的人工晶体研究所的高压科技工作者,为使两面砧超高压模具的大型化和国产化进行了锲而不舍、持之以恒的长时期实验研究,终于在60MN的单压源专用油压机上,采用 $\Phi 65$ mm大型缠绕式超高压模具合成出人造金刚石。这标志着我国超高压模具制造技术跨入世界先进行列,给提高金刚石产量,降低生产成本,参与激烈的国际市场竞争带来了曙光。

由国家建材局人工晶体研究所姚裕成先生主编的《人造金刚石和超高压高温技术》一书,是作者及其同事对其长期从事两面砧超高压高温模具设计、控制技术及金刚石合成工艺研究所取得的成果和卓有成效的实际经验的翔实总结,书中也荟萃了国内外有关金刚石合成工艺研究理论与超高压高温装置及控制技术的研究成果。该书在我国金刚石工业进入关键时期出版,无疑将对我国两面砧超高压高温技术的推广应用具有现实意义,对提高我国金刚石晶体生产技术水平产生深远影响。

《人造金刚石和超高压高温技术》一书详细介绍了金刚石的性质及其应用,合成金刚石的工艺理论,金刚石的质量管理等。同时以相当大的篇幅,以理论联系实际全面系统地论述了两面砧超高压模具设计,单压源压机的技术性能,控制系统的要求及主要元件,压力密封与压力传递介质的选择原则,以及静态高压高温测量等,这是本书最具有特色的篇幅。该书结构紧密,内容新颖,理论联系实际。因此,我深信,该书的问世对我国人造金刚石合成技术的发展将起到很大的促进作用;并对我国的超高压高温技术的发展具有巨大的推动作用。我殷切的希望该书及早问世,并衷心期望得到广大读者的厚爱。

王光祖

1995年7月 于郑州

前 言

金刚石是目前自然界已知硬度最高的物质,它具有优异的力学、光学、热学和电学性质,是发展现代工业、国防和现代科学技术的一种重要的超硬材料。人类探索合成人造金刚石经历了一个半世纪之久,直到1954年美国G.E公司采用静态高压高温法(静压法)首次成功地合成出人造金刚石晶体。从而,使金刚石在工业、国防和高科技领域得到广泛应用。

人造金刚石40年的发展大致经历了3个阶段:50~60年代,静压法合成人造金刚石达到了工业生产水平,以生产磨料级金刚石为主。70年代开始生产高级——锯片级人造金刚石,静压法合成的金刚石主要作为超硬材料而应用于工业领域。80年代起研究成功了采用低压气相法生长金刚石薄膜,使金刚石开始作为功能材料广泛应用于各个领域。

石材加工业耗用的人造金刚石占金刚石生产总最量的70%~80%,其中高级金刚石占耗用量的70%~80%。

迄今,美国G.E公司、英国De Beers公司、德国Winter公司掌握着生产高档金刚石的先进技术,垄断着世界市场,经济效益十分显著。我国人造金刚石发展迅速,目前已经步入生产大国之列,但大而不强,产品多数为中低挡磨料级金刚石,满足不了石材加工业的需要。

为了推动我国超硬材料行业现有技术装备的改造,尽快把高档金刚石产品搞上去,由姚裕成等人编写的《人造金刚石和超高压高温技术》一书系统介绍了目前国际上生产高档人造金刚石所用的两面顶装备技术,密封传压介质,锯片级人造金刚石的生产工艺,产品检测及高压、高温测量等技术。全书理论联系实际,有较强的实用性,书中还汇集了国外最新人造金刚石的某些研究成果。

全书共分为十一章,各章编写分工如下:第一章、第五章由戚立昌编写。第二章由张铁臣编写。第三章、第四章、第六章、第七章、第十一章由姚裕成编写。第八章由刘兴瑞、佟学礼编写。第九章由黄民生编写。第十章由韩勤编写。全书最后由陈天鹏、姚裕成统改审定。由于作者水平有限,书中漏错在所难免,敬请指正。

本书在编写和出版过程中,得到国家建材局人工晶体研究所等单位的热情支持和帮助,在此表示衷心感谢。

编者

1995年11月

目 录

序

前言

第一章 金刚石的物理性质及其应用	1
1.1 概述	1
1.2 金刚石晶体的分类	2
1.3 金刚石晶体结构与热力学参数	2
1.3.1 金刚石晶体结构	2
1.3.2 金刚石的结晶形态	3
1.3.3 金刚石的比表面自由能	4
1.4 金刚石的力学性质	4
1.4.1 金刚石晶体的硬度	4
1.4.2 金刚石的弹性、柔顺性和压缩性	6
1.4.3 金刚石的强度	8
1.4.4 金刚石的脆性	9
1.5 金刚石的热学性质	10
1.5.1 金刚石的热导率	10
1.5.2 金刚石的导温系数与比热容	11
1.5.3 金刚石的热膨胀系数与热稳定性	12
1.5.4 金刚石的抗热冲击性	13
1.6 金刚石的光学性质	14
1.6.1 金刚石的折射率、色散和双折射	14
1.6.2 金刚石的光吸收	15
1.6.3 金刚石的光导电性	17
1.6.4 金刚石晶体中的色心	17
1.7 金刚石强度的实际测定	18
1.7.1 压痕法	18
1.7.2 单粒压碎法	18
1.7.3 球磨法	20
1.7.4 冲击韧性测定仪	22
1.7.5 前苏联的金刚石磨粉动态强度的测定方法	23
1.7.6 Stupkina 法	25
1.7.7 落锤法	26
第二章 碳与金刚石的合成	28
2.1 碳原子的结构和杂化轨道	28
2.1.1 碳原子的电子层结构	28
2.1.2 碳原子杂化轨道的量子力学解释	29

2.2 石墨——碳的一种同素异形体	31
2.2.1 石墨晶体	31
2.2.2 石墨夹层化合物	36
2.2.3 石墨的 C—C 键长与压力和温度的关系	38
2.3 Fuller 碳——碳的一种新的同素异形体	40
2.4 碳的相图	41
2.4.1 理论预言	41
2.4.2 实验曲线	42
2.4.3 碳的相图与金刚石的合成	44
2.5 碳与金刚石合成的关系	45
第三章 合成金刚石的工艺理论	47
3.1 石墨-金刚石热力学平衡线	47
3.2 金刚石晶体成核的控制与生长	48
3.2.1 不同品级金刚石在相图中的区域	48
3.2.2 立方体形金刚石生长区	49
3.2.3 立方-八面体形金刚石生长区	50
3.2.4 金刚石生长与压力和温度的关系	51
3.3 晶体中杂质含量的控制与优化晶体生长	53
3.4 人造金刚石的表面微形貌与生长参数的关系	55
3.5 不同加热电源的特点和对金刚石生长的影响	57
3.5.1 工频交流加热	57
3.5.2 直流加热	57
3.5.3 低频加热	57
3.6 石墨原料的选择	58
3.7 触媒金属的选择	59
3.7.1 触媒金属在合成金刚石中的作用	59
3.7.2 选择触媒金属的原则	59
3.7.3 触媒金属类型	59
3.7.4 溶剂-触媒特性	59
3.8 金属-碳体系的相图	61
3.8.1 Fe - C 体系相图	61
3.8.2 金属熔点对石墨的润湿性与对金刚石的合成效果	62
3.9 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 、Mn - Ni - C 系合金的特性及对金刚石晶体生长的影响	63
3.9.1 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 合金的特性及其合成片的相分析	63
3.9.2 Mn - Ni - C 系合金与金刚石晶体生长的关系	65
3.9.3 触媒材料的熔炼和加工	69
第四章 人造金刚石的合成工艺	70
4.1 细颗粒金刚石的合成工艺	70
4.1.1 原材料的特性	70

4.1.2	石墨和触媒粒度与所获金刚石单产和质量的关系	71
4.1.3	石墨和触媒配比与细颗粒金刚石单产和质量的关系	71
4.1.4	热力学条件对细颗粒金刚石晶体生长的影响	72
4.2	磨料级金刚石的合成工艺	72
4.3	锯片级金刚石的合成工艺	73
4.3.1	高压反应腔的结构	73
4.3.2	合成原材料选择	74
4.3.3	锯片级金刚石质量及稳定性控制	75
4.3.4	合成工艺曲线的设定	75
4.3.5	合成过程现象分析	75
4.3.6	合成后的组装状态分析	76
4.3.7	合成工艺条件分析	77
4.3.8	人造金刚石晶体的显微观察	77
4.3.9	合成金刚石过程中爆炸现象分析	77
4.4	大颗粒人造金刚石单晶的合成工艺	78
4.4.1	大颗粒金刚石单晶的生长方法	78
4.4.2	晶种植入与保护	79
4.4.3	晶体生长热力学原理——生长速率与碳源输送	80
4.5	溶剂、杂质和合成条件与晶体形貌的关系	81
4.5.1	溶剂和合成条件对人造金刚石晶体形态的影响	81
4.5.2	金刚石晶体分类与杂质的关系	82
第五章 人造金刚石的质量管理		84
5.1	人造金刚石的标准	84
5.1.1	国际标准	84
5.1.2	国家标准	84
5.1.3	行业标准	85
5.1.4	企业(公司)的标准	85
5.2	国内外人造金刚石品种(牌号)简介	86
5.3	人造金刚石的粒度及其组成	90
5.3.1	人造金刚石粒度	90
5.3.2	人造金刚石粒度组成	90
5.4	金刚石的取样方法	96
5.5	粒度组成的检验方法	97
5.5.1	mesh级金刚石粒度组成检验方法	97
5.5.2	micro级金刚石粒度组成检验方法	99
5.6	人造金刚石产品中杂质含量及其检测方法	100
5.6.1	mesh级产品中杂质含量及其检测方法	100
5.6.2	micro级产品中杂质含量及其检测方法	102
5.7	金刚石粉末中水分含量的测定方法	103
5.8	人造金刚石堆积密度检验方法	103
5.9	人造金刚石形状、形态和表面粗糙度的检验方法	105

5.9.1* 人造金刚石形状的检验方法	105
5.9.2 人造金刚石形态的检验方法	106
5.9.3 人造金刚石表面粗糙度的检测方法	107
5.10 人造金刚石强度的检测方法	107
5.10.1 静态法	106
5.10.2 动态法	111
5.11 人造金刚石比表面积的检验方法	111
5.11.1 金刚石比表面积检验方法的原理	111
5.11.2 测量仪器与测量步骤	111
5.12 金刚石微粉研磨能力的测定方法	112
5.13 金刚石微粉加工的表面粗糙度的检验方法	114
第六章 超高压模具	116
6.1 超高压发生原理与设备分类	116
6.1.1 超高压设备结构类型	116
6.1.2 高压腔的形状与体积的关系	117
6.2 顶锤应力特征分析	117
6.2.1 侧向支承	117
6.2.2 底部支承	118
6.2.3 大质量支承	118
6.2.4 大质量支承顶锤的侧面支承	119
6.3 顶锤的条件增强和高压密封的特征与功能	119
6.4 高压密封垫的特性与功能	122
6.5 硬质合金顶锤、压缸破坏特征	125
6.5.1 超高压设备中硬质合金部件破坏的原因	125
6.5.2 等静压工艺制作顶锤、压缸的特点	126
6.6 Belt 模具的几种改良型	127
6.6.1 GE 型模具	127
6.6.2 石冢博型模具	128
6.6.3 欧洲型模具	128
6.6.4 中国型模具	128
6.7 顶锤、压缸的锥角选择及其有限元应力分析	129
6.7.1 顶锤、压缸的锥角选择	129
6.7.2 压缸、顶锤和模具的有限元应力分析	130
6.8 多层厚壁圆筒与多层环的优化设计	133
6.8.1 多层厚壁圆筒的应力分析	133
6.8.2 多层环优化设计	134
第七章 Belt 模具设计实例	138
7.1 $\Phi 20$ 年轮模具设计	138
7.1.1 $\Phi 20$ 年轮模具设计的已知条件和设计要求	138

7.1.2	各层环的最佳 K 值与尺寸的确定	138
7.1.3	环界面间径向应力	139
7.1.4	环界面间过盈量计算	139
7.2	$\Phi 40$ 欧洲型模具的设计	140
7.2.1	模具的各层环应力计算	140
7.2.2	装配次序和保护环安全度校核	143
7.3	$\Phi 32$ 钢丝缠绕模具的设计	146
7.3.1	等张力钢丝缠绕原理	147
7.3.2	钢丝缠绕模具的结构及计算	148
7.3.3	缠绕工艺与实测结果	151
7.4	模具大型化	152
第八章 单压源金刚石合成专用压机		158
8.1	金刚石合成专用压机的类型	158
8.1.1	金刚石合成专用压机的主要组成系统	158
8.1.2	金刚石合成专用压机的技术性能要求	158
8.1.3	压机类型	158
8.2	两面顶压机机架介绍	159
8.2.1	预应力钢丝缠绕式机架	159
8.2.2	预应力拉紧杆式机架	159
8.2.3	板块式机架	160
8.2.4	叠板式机架	161
8.2.5	机架计算	161
8.3	主油缸的密封结构	162
8.3.1	间隙密封自动补偿装置的结构	163
8.3.2	间隙密封自动补偿结构的工作原理	164
8.3.3	间隙密封自动补偿结构的特点	165
8.4	金刚石压机的液压系统	165
8.4.1	金刚石压机液压系统的特点	165
8.4.2	金刚石压机液压系统分析	165
8.4.3	金刚石压机的系统压力控制	166
8.5	金刚石压机的副机结构	167
8.5.1	一台主机配置二台副机	167
8.5.2	二台主机共用一台副机	168
8.5.3	副机配置在主机的立柱上	168
8.5.4	一台主机配置一台副机	168
第九章 金刚石合成的控制系统		171
9.1	金刚石合成工艺对控制系统的要求	171
9.1.1	压力与加热系统的程序控制	171
9.1.2	控制精度	171
9.1.3	保护与报警	171

9.2 控制系统的主要单元	172
9.2.1 PI(比例-积分)调节器	172
9.2.2 数字PID调节器	173
9.2.3 程序器	174
9.2.4 压力传感器及放大显示器	175
9.2.5 低频加热电源及检测单元	176
9.2.6 可控硅调速装置	176
9.2.7 等效电阻检验及报警单元	177
9.2.8 可编程控制器(PLC或PC)	177
9.2.9 光栅数显装置	178
9.2.10 高压油泵与泄流阀	178
9.3 压力程序控制系统	178
9.3.1 压力程序控制系统工作原理	178
9.3.2 本系统的优缺点	179
9.3.3 压力系统的报警	179
9.4 加热程序控制系统	180
9.5 手动控制与微调系统	180
9.6 控制精度的讨论及调试要点	181
9.6.1 压力的控制精度	181
9.6.2 功率的控制精度	181
9.6.3 关于PID参数	181
9.6.4 压力系统和加热系统的调试	182
9.6.5 集中监控的可能性	182
第十章 压力密封与压力传递介质	183
10.1 压力密封与压力传递介质的选择原则	183
10.1.1 传压介质	183
10.1.2 密封介质	183
10.2 密封材料和传压材料的种类与性质	184
10.2.1 叶蜡石的性质	184
10.2.2 滑石的性质	186
10.2.3 白云石的性质	187
10.3 传压介质的制备工艺	188
10.3.1 六面顶压机所用粉压块的生产	188
10.3.2 两面顶压机所用传压介质的生产	190
10.3.3 两面顶压机用密封介质的生产	190
10.4 产品的检验与贮存	190
10.4.1 叶蜡石粉压块的检验与贮存	190
10.4.2 柱体的检验与贮存	191
10.4.3 密封碗的检验与贮存	191
第十一章 静态高压高温测量	193
11.1 概况	193

11.2	一级与二级压力测量	193
11.2.1	一级压力测量	193
11.2.2	二级压力测量	193
11.2.3	等热状态方程	194
11.2.4	电阻压力计	194
11.2.5	依据光学材料特性的压力计	195
11.2.6	利用材料介电常数变化的压力计	195
11.2.7	相变定点测量法	195
11.2.8	水银和其他单一物质的熔融线	196
11.2.9	八元素相变压力定点	196
11.3	低于 10GPa 相变定点测量工艺	200
11.3.1	测压丝的制备	200
11.3.2	元件制备及组装	201
11.3.3	测量仪器安装	201
11.3.4	四元素电阻突变图形	202
11.4	高压下的温度测量	203
11.4.1	中等流体静力对热电偶 emf 的影响	203
11.4.2	高压、温度区间存在的问题	205
11.5	高压下热电偶 emf 的相对差值测量法	206
11.6	高压下热电偶 emf 的近似绝对差值测量法	207
11.6.1	金刚石生长边界理论和实测温度比较法	207
11.6.2	单组成物质相变压力效应和实测比较法	208
11.6.3	改进后的 Bridgman 法	209
11.6.4	直流热噪音测量法	211
11.6.5	间接互校测量法	212
11.6.6	热电偶 emf 压力效应绝对修正的结论	212
11.7	原位实时测量压力和温度	212
11.8	活塞计测量金刚石合成压力	213

第一章 金刚石的物理性质及其应用

1.1 概 述

早在 19 世纪,人们就了解到金刚石是极其坚硬的,因此将它制成工具使用。通过近百年的研究,人们认识到,金刚石具有一系列极其优异的物理性质,其中一些则是已知材料中之最,如:

硬度最高。金刚石的硬度约为 90GPa。

杨氏模量最大。金刚石的杨氏模量约为 1100GPa, Al_2O_3 约为 500GPa。

热导率最高。IIa 型天然金刚石的热导率为 $20\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$ (在 298K 时);人造宝石级金刚石的热导率可达到甚至超过 IIa 型天然金刚石的热导率值;同位素纯(^{12}C 为 99.9%)的人造大颗粒单晶金刚石的热导率可达 $33\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$ (在 300K 时)。

摩尔密度(或称数量密度)最大。金刚石的摩尔密度为 0.293 克原子/ cm^3 。

声速最快。金刚石的声速约为 $18.2\text{km}/\text{s}$, Al_2O_3 约为 $11.6\text{km}/\text{s}$ 。

透波波段最宽。天然 IIa 型金刚石的透波波段从 200nm 的紫外光、可见光、红外光(2.5 ~ 7.8 μm 除外)、远红外光直至微波;此外,对软 X 射线光也透明。宝石级人造金刚石与天然 IIa 型金刚石类似。

最耐磨。比陶瓷材料耐磨数十倍。

折射率大。金刚石的折射率为 2.41726(在 589.29nm 处)。

电阻率大。金刚石的电阻率 $> 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$; Si 为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ 。

对紫外光的反射率高。金刚石对 200nm 紫外光的反射率为 100%,比 SiC 好得多。

光电导率大。

禁带宽度大。金刚石的禁带宽度为 5.5eV; GaAs 为 1.42eV; Si 为 1.12eV。

击穿电压高。金刚石的击穿电压为 $100 \times 10^3\text{V}/\text{cm}$; GaAs 为 $60 \times 10^3\text{V}/\text{cm}$; Si 为 $3 \times 10^3\text{V}/\text{cm}$ 。

载流子迁移率大。空穴迁移率:金刚石为 $1600\text{cm}^2/\text{V}$; GaAs 为 $400\text{cm}^2/\text{V}$; Si 为 $600\text{cm}^2/\text{V}$ 。
电子迁移率:金刚石为 $2200\text{cm}^2/\text{V}$; GaAs 为 $8500\text{cm}^2/\text{V}$; Si 为 $1500\text{cm}^2/\text{V}$ 。

热膨胀系数小。金刚石为 $10^{-6}/\text{K}(23^\circ\text{C})$; 蓝宝石为 $7.0 \times 10^{-6}/\text{K}(23^\circ\text{C})$, Si 为 $2 \times 10^{-6}/\text{K}(23^\circ\text{C})$ 。

比热小。金刚石为 $6.195\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}(300\text{K})$ 。

介电常数小。金刚石为 5.7(300K); Si 为 11.0。

摩擦系数小。抗辐射好。化学稳定性好。无毒。

金刚石是一种超硬材料、导热材料、声学材料、光学材料、敏感材料和半导体材料等。不仅

在机械、石油、地质和建材等工业中已广泛应用,而且将在电子、光电子工业中得到广泛应用。

1.2 金刚石晶体的分类

可从不同角度对金刚石进行分类。如按用途、形态、结构和物理性质不同对金刚石进行分类。按物理性质,可将金刚石分为 Ia、Ib、IIa、IIb 型和混合型(见表 1—1)。

Ia 型金刚石与其他类型金刚石相比,它的机械性能好、电绝缘性高、导热性差和透光波段窄。造成这些特点的主要原因是 Ia 型金刚石中的氮(N)含量高(千分之几的数量级),并且 N 在其中以非顺磁的聚集体方式存在,例如以小片状方式存在。大多数天然金刚石都属于这种类型。

Ib 型金刚石的主要特点是 N 浓度亦较高,并且以顺磁方式存在。反映在物理性质上,Ib 型金刚石也是电绝缘体。但是导热性比 Ia 型好得多。自然界中这类金刚石很少,人造金刚石几乎全属于此类。

表 1—1 金刚石按物理性质的分类

		I 型			II 型	
		Ia 型	Ib 型		IIa 型	IIb 型
天然金刚石		98%	0.1%		1% ~ 2%	
人造金刚石			磨料	大单晶		
主要杂质 (1×10^{-6})	N	2×10^3 非顺磁	$10^2 \sim 10^3$ 顺磁	$1 \sim 10^2$ 顺磁	~ 1	
	其他		触媒金属 $10^3 \sim 10^5$			B, 100
颜色		无色 ~ 黄色	黄绿色	黄色	无色	蓝色
电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$		$10^4 \sim 10^{16}$	$10^4 \sim 10^{16}$	10^{16}	10^{16}	$10 \sim 10^4$
热导率, $\text{W}/\text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$		9	9	20	20	

IIa 型金刚石中的 N 含量极低。它具有最高的热导率,透光波段亦最宽。自然界中这类金刚石很少。现在用人工方法已制得这种低 N 含量、高导热的金刚石。

IIb 型金刚石中 N 含量远低于 Ia 型。但是,其中含有硼。IIb 型金刚石中的受主硼未能完全被补偿,因此它具有 P 型半导体的特征。自然界中这类金刚石也很少。可用掺杂的方法,人工制得半导体金刚石。

混合型由多于一种类型的金刚石组成。根据光学性质,还可将上述金刚石进一步细分。

1.3 金刚石晶体结构和热力学参数

1.3.1 金刚石晶体结构

单晶金刚石有两种晶体结构,一种称为立方结构(又称闪锌矿型);另一种称为六方结构(又称纤锌矿型)。绝大多数天然金刚石和静压法制得的人造金刚石具有立方结构。天然六方

结构金刚石又称为 Lonsdalite,这是为纪念著名结晶学家 K.Lonsdale 而命名的。

六方金刚石首先在陨石中发现。后来,人们在冲击波合成的金刚石中发现有较多的六方金刚石。在很高的静态压力和温度下,亦能合成出六方金刚石。立方金刚石和六方金刚石的比较如表 1—2 所示。

表 1—2 立方金刚石和六方金刚石的比较

	立方金刚石	六方金刚石
原子点群	Td	Td
空间群	$O_h^7; Fd3m$	$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$
单位晶胞常数	$a = 0.357nm$	$a = 0.252nm; c = 0.412nm$
单位晶胞原子数	8	4
配位数	4	
单位体积原子数	176 个/ nm^3	176 个/ nm^3
C-C 最邻近的距离	0.154nm	0.154nm
键	sp^3	sp^3
一般结构描述	四面体立方密堆列阵	四面体六方密堆列阵
一般晶体描述	闪锌矿型	2H-纤锌矿型
矿物学描述	闪锌矿	朗斯代尔石
密度	$3.52 \times 10^3 kg/m^3$	$3.52 \times 10^3 kg/m^3$
折射率	2.417	2.41 - 2.42; 双折射

1.3.2 金刚石的结晶形态

天然金刚石有较多的结晶形态(见表 1—3)。人造金刚石的结晶形态要简单得多,主要有立方体,具有八面体钝化面的立方体、立方八面体,具有立方体钝化面的八面体、八面体,具有十二面体钝化面的八面体,具有八面体钝化面的十二面体、十二面体。合成温度对人造金刚石的形态有较大影响。在一定压力下,随温度的增加,金刚石的形态按下列顺序变化:立方体、八面体钝化面发育不大的立方体、八面体钝化面发育大的立方体、立方八面体、立方体钝化面发育大的八面体、立方体钝化面发育不大的八面体、八面体。

表 1—3 天然金刚石的主要结晶形态

南非的矿床	前苏联的矿床
(111), (100), (110)	(111), (100), (110)
(332), (221), (331)	三八面体 (10.10.9), (998), (887), (776), (554), (443), (775), (332), (885), (774), (553), (995), (221), (994), (773), (552), (331), (441), (551), (991)
(223), (112)	偏菱形二十四面体 (889), (778), (667), (556), (445), (779), (334), (557), (223), (558), (335), (447), (559), (112), (449), (225), (338), (113), (227), (114), (116), (117), (118)
	六八面体 (453), (786), (783), (782), (573), (591)

在晶体内部,原子在三维空间按周期性规律重复排列,每个重复单位的化学组成相同、空

间结构相同、排列取向相同、周围环境相同。这种组成晶体的重复排列的基本单元叫做结构基元(structural motif)。

在金刚石结构中,虽然每个碳原子都是按正四面体的形式与周围的原子成键,但仔细观察相邻两个碳原子,它们周围的4个键在空间取向不同,周围环境不同,因而不能以每个碳原子作为一个结构基元,而是以相邻两个碳原子组成一个结构基元。

四面体键仅允许有4个最邻近的原子,而一个密集结构则要求12个最邻近的原子。相对来说,金刚石点阵是比较空虚的;可被硬球填充的有效体积的最大比率仅为0.34,即约为一个密集结构的填充比率的46%。定量对比如下:

简立方为 $\pi/6 (=0.52)$

体心立方为 $\pi 3^{1/2}/8 (=0.68)$

面心立方为 $\pi 2^{1/2}/6 (=0.74)$

六方密集为 $\pi 2^{1/2}/6 (=0.74)$

金刚石为 $\pi 3^{1/2}/16 (=0.34)$

1.3.3 金刚石的比表面自由能

金刚石晶格中不同晶面的比表面自由能(σ)见表1—4。

表1—4 金刚石晶格中不同晶面的比表面自由能 σ

晶面	与(111)间的夹角	$(3.56 \times 10^{-8} \text{cm})^2$ 上被切断的键数	$h/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$	$\sigma, \text{J/m}^2$
(111)	0°	4/3	1/3	10.6
(332)	10°	12/22	3/22	11.7
(221)	15°48'	8/3	2/3	12.2
(331)	22°	12/19	3/19	12.2
(110)	35°16'	4/2	1/2	13.0
(332)	11°24'	12/17	3/17	13.4
(321)	22°12'	12/14	3/14	14.3
(211)	19°28'	8/6	2/6	15.0
(320)	36°48'	12/13	3/13	15.3
(210)	39°14'	8/5	2/5	16.4
(311)	29°30'	12/11	3/11	16.6
(100)	54°44'	4	1	18.4

1.4 金刚石的力学性质

1.4.1 金刚石晶体的硬度

硬度是对于不同人有不同意思的一个术语。对冶金学家而言,它是指某种材料耐锥入的能力;对于润滑工程师而言,它是耐磨损的能力;对于一个设计工程师而言,它是屈服应力的度量;对于一个矿物学家而言,它是耐划痕的能力;对于一个机械工程师而言,它是耐切削的应力;对化学家而言,它是指切断单位体积内原子间结合所需的能量。

即使是指耐锥入的能力,也因测量方法不同而结果有很大的区别。对于金刚石来说,还有被测试样各异的问题,因此测量结果往往有很大出入。本节只论述金刚石的耐锥入能力(诺