

第 1 章 概 述

1.1 引 言

金刚石作为一种天然矿物,不仅硬度远超过所有其他物质,而且具有优良的抗压强度、散热速率、传声速率、电流阻抗、防腐能力等。除此之外,金刚石的透光性、低热膨胀率、生物相容性等也十分突出,是一种具有独特物理化学性能的非金属材料。随着现代工业和科学技术的不断发展,金刚石的应用领域正逐渐扩大,但天然金刚石的资源还相对有限,而且价格昂贵,而人造金刚石与天然金刚石相比具有几乎相同的性能和远低得多的成本^[1-3]。目前,人造金刚石及其制品已广泛应用于冶金、机械、煤炭、石油、建材、电子、陶瓷与玻璃加工、地质与石油钻探、航天等工业技术领域^[4-6],甚至已拓展到高性能耐热件、耐蚀件、导热元件、半导体元件和芯片等极端条件下的重要领域^[7-10]。

20 世纪 80 年代以后,金刚石及其制品的需求量以每年 13% 的速度增长,目前世界工业金刚石的年消耗量已达 15 亿克拉。在工业金刚石的年耗用量中,人造金刚石所占比例也增长迅速。1971 年世界工业金刚石耗用量为 5000 万克拉,其中,50% 为人造金刚石。90 年代,90% 的工业用金刚石是人工合成的^[11, 12]。金刚石被视为一种重要的国家战略物资,世界各国都在积极开展其合成、开发、应用等方面的研究工作。因此,探讨金刚石人工合成机理,进而获得优质大颗粒金刚石单晶,对于凝聚态物理、高压物理、化学、材料科学与工程等学科的发展具有重要的学术意义和工程价值,同时也可国防、工业和科学技术的现代化提供有力的技术支撑。

1.2 人造金刚石单晶合成技术的发展

1.2.1 高温高压法

金刚石的人工合成研究,实际上是从探索天然金刚石的成分开始的。1797 年,有学者证明金刚石是碳的一种结晶形态^[13]。从此,人类开始了对人工合成金刚石的探索。20 世纪 40 年代,Bridgman 设计了许多优秀的高压设备(有的压力超过了 5GPa),并指出可以用电加热结合高压来合成高质量金刚石^[13]。虽然因为没有使用触媒导致未能合成金刚石,但是其热力学计算为高温高压合成金刚石提供了理论依据。1954 年,Bundy 以镍作触媒,使用液压两面顶压机,经过三年多的

研究,成功地合成出了人造金刚石单晶^[14],从此开创了人工合成金刚石的新纪元,人造金刚石的研究和应用也逐渐成为物理、化学和材料科学领域所关注的课题。1958年,人工合成金刚石投入商业生产,人工合成金刚石的产量逐渐超过了天然金刚石的产量。1961年,有研究者使用爆炸法使石墨直接转换成金刚石,GE公司在两年后也首次在静态高压12GPa下不使用任何触媒把石墨直接合成了金刚石。1970年,GE公司利用温差法成功生长出重达1克拉的高纯优质金刚石单晶。到2000年,Sumiya等^[15-17]宣告合成出7~8克拉(N、B、Ni杂质含量均小于0.1mg/g)的优质高纯Ⅱa型金刚石单晶,晶体的生长速度和以前相比也有了很大的提高。

1963年,我国人造金刚石研究小组在300T61型两面顶压机上,利用高纯石墨片和Ni-Cr合金,在7.8GPa和1628~1783K条件下合成出我国第一颗人造金刚石单晶,成为早期能够合成出金刚石的少数国家之一。1966年,我国进入工业金刚石生产阶段。尽管几十年来我国金刚石行业有起有落,但始终是在高速发展的^[18,19]。目前,我国人造金刚石产量已跃居世界前列,其中,细料的高品级金刚石只有我国可供应,已占领美国市场的90%以上^[20]。高品级金刚石抗压强度、颜色、透明度、TTI、TI等值都有大幅度提高,已接近国际高品级水平。但尽管如此,产品品级仍然多集中于中、低档,品种单一,售价较低^[20-22]。

1.2.2 低压法

20世纪50年代末,用简单热分解化学气相沉积(CVD)法合成金刚石分别在苏联科学院物理化学研究所和美国联合碳化物公司获得成功^[23]。80年代初,日本国立无机材料研究所完善了前人的研究方法,发展了热丝化学气相沉积、微波等离子体化学气相沉积等多种低压化学气相沉积法,在硅、玻璃和各种金属等非金刚石基底表面上生长出品质优良的多晶金刚石薄膜^[24],从而使低压气相生长金刚石薄膜技术取得了突破性的进展,在全世界掀起了CVD方法合成金刚石薄膜的研究热潮,并推动了金刚石在电子学领域的应用^[25-27]。到目前为止,人们已经可以用多种不同CVD方法合成低压金刚石,如热丝法、直流电弧等离子体法、射频等离子体法、微波等离子体法、燃烧火焰法、化学输运反应法、激光激发法等^[23]。

1.2.3 其他合成方法

1996年,Zhao、Rustum等用玻璃碳作为原料,以Ni作为催化剂,在金刚石晶种存在的条件下,通过水热法合成出平均粒径为0.25 μm 的金刚石^[23]。1998年,钱逸泰等用催化热解法,选用 CCl_4 作为碳源,金属Na作为还原剂和助熔剂,在700℃以下成功地合成了金刚石粉末^[28]。2001年,Gogotsi等用SiC作为碳源,在

1000℃也合成了金刚石。2002年,陈乾旺等用自行研制的高压反应釜进行实验,以 CO_2 做原料,金属Na作为还原剂,成功地将 CO_2 还原成金刚石^[29]。其后又用Li、K代替Na,也成功地合成了金刚石^[30]。除了上述方法,目前一些工业先进国家的科学家还致力于新金刚石合成方法的研究,如 C_{60} 转化为金刚石的方法等,期望能生产出比金刚石更硬的新材料——超硬金刚石^[31]。超大尺寸、超微细和超硬度金刚石的研究虽然仍处于探索阶段,但随着现代科学技术水平的提高,科学实验转化为应用技术的周期会越来越短。

综观当前的各种人造金刚石合成方法,最具有工业生产规模与广泛应用价值的金刚石单晶合成方法仍然是高温高压法,而且要获得粗颗粒、高品位、高强度的金刚石以及大颗粒的宝石级金刚石,也只有高温高压的方法才能实现。

1.3 高温高压触媒法金刚石单晶的合成

高温高压金刚石单晶的合成一般有两种方法:一是用碳素材料在高温高压下直接转变为金刚石^[32];二是用碳素材料和催化剂做原料在高温高压下合成金刚石,即通常所说的高温高压触媒(catalytic HPHT synthesis)法。这两种方法合成金刚石的实质是一样的,就是将非金刚石结构的碳转变成常压下存在的金刚石结构的碳。工业金刚石的合成均采用第二种方法。

1.3.1 触媒法金刚石单晶合成机理的研究

在实际的工业生产中一般采用高温高压触媒法合成金刚石,这种方法是以碳素材料为碳源,利用金属触媒的催化作用在高温高压下合成金刚石^[33]。其实质就是将非金刚石结构的碳转变成常压下存在的金刚石结构的碳。研究金刚石合成机理的首要问题是解决高温高压下的相变问题。

1. 基本原理

由碳的 P - T 相图(图1.1)可知,在不同压力、温度范围内碳的存在形式有所不同:有固相区和熔(液)相区,在固相区有石墨和金刚石区域。在石墨-金刚石平衡线以上的温度-压强范围内金刚石是稳定相,石墨是亚稳相;在此平衡线以下的温度-压强范围内金刚石是亚稳相,而石墨是稳定相^[34]。实验表明,在金刚石稳定区和亚稳区采用不同方法均可合成金刚石^[35],处于稳定区域的金刚石的合成效果也是最好的。图1.1中爆炸冲击波法(动压法)为人造金刚石实验区;高温高压法为高温高压人造金刚石实验区;高温高压触媒法为高温高压触媒法人造金刚石实验区,均是在金刚石稳定区中进行实验的。

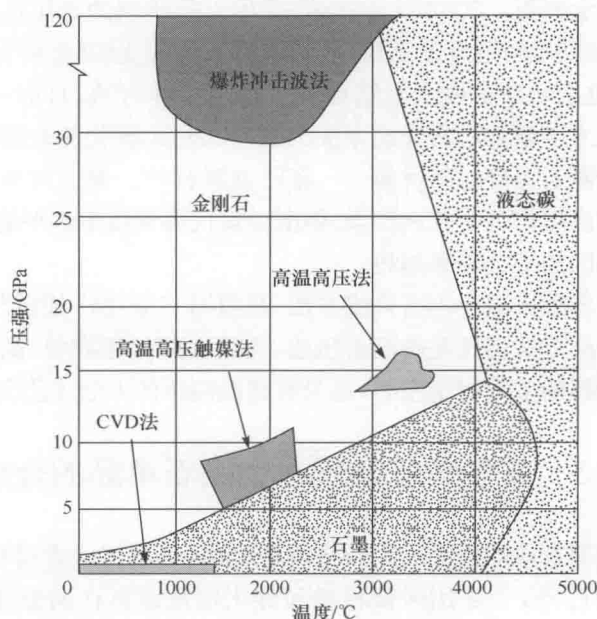
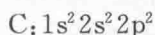
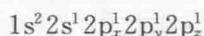


图 1.1 碳的相图

由原子结构理论可知,碳原子的基态电子层结构是



当碳原子对外发生作用时,往往要发生一个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 态的情形。这时碳原子的电子层结构可变为杂化状态,即



这时有四个未成对的电子可以对外成键。根据杂化轨道理论,这些电子对外成键时,不一定按照原有轨道对外成键,而往往把它们的轨道混合起来,重新组合成新的“杂化”轨道后对外成键。

当碳原子构成石墨时, $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 3 个轨道将组合成 3 个 sp^2 杂化轨道。这 3 个杂化轨道的对称轴在同一平面上,并指向等边三角形的 3 个顶角,相互间成 120° 的夹角。另一未参加杂化的 $2p_z$ 轨道,则与此平面垂直。每个碳原子有 3 个价电子沿三个 sp^2 杂化轨道与相邻 3 个碳原子构成 3 个共价键,称为 σ 键,其方向在同一平面上,结果使各碳原子形成正六边形的网状结构,故石墨晶体呈层状结构。此外,每个碳原子还多余一个 $2p_z$ 电子,它们的轨道与层平面垂直,因此互相平行,从侧面上彼此联系形成 π 键,具有金属键性质(因 $2p_z$ 电子在层内可以较自由地活动)。石墨层间的垂直距离为 $3.35 \text{ \AA}$,层与层间靠 π 键结合,很容易滑移,层与层之间的原子不一定正对着,可以依次错开六方格子对角线长的一半,这属于 ABC 型

石墨,如图 1.2(a)所示。

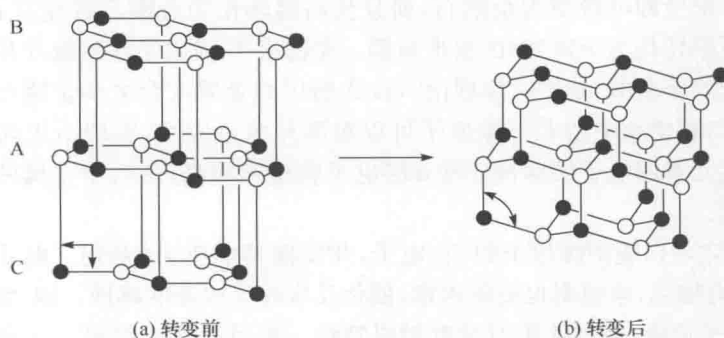


图 1.2 石墨在高温高压下转变为金刚石

金刚石碳原子的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 4 个轨道将形成 4 个 sp^3 杂化轨道,它们的对称轴指向四面体的 4 个角。每个碳原子用这种杂化轨道与相邻的 4 个碳原子形成的共价键是饱和键,键长 $1.54\text{\AA}$,分别指向以碳原子为中心的正四面体的 4 个顶点,键角为 $109^\circ 28'$ 。由于这种结构中键的方向性和结合力都很强,金刚石具有很高的硬度。可以看出,碳原子既能以 sp^2 杂化状态相互作用形成石墨结构,又能以 sp^3 杂化状态相互作用形成金刚石结构。由于它们内部碳原子的杂化状态和相互作用的规律不同,造成石墨与金刚石的结构和性能截然不同。

在一定条件下,石墨结构中碳原子的 sp^2 杂化态可以转化为 sp^3 杂化态,从而使石墨变成金刚石。在高压下石墨的层间距被压缩,同时高温下碳原子的振动加剧,层与层间相对应的碳原子有规律地上下靠近并扭曲成六边形格子;同时比较自由的 $2p_z$ 电子向每个原子对的连线集中,从而使碳原子间以共价键连接,进而形成碳原子的四面体结构(图 1.2)。这是从结构上石墨转化为金刚石的理论基础。苟清泉将上述理论归为无触媒作用下的石墨向金刚石的转化机理^[36]。只有 ABC 型石墨才能在这种对应关系中转变成为金刚石,而 AB 型石墨不能直接进行这种转变。

2. 高温高压金刚石合成机理

高温高压金刚石合成机理对于指导工业生产金刚石无疑具有重要意义,几十年来,许多科学工作者对金刚石的合成机理问题进行过系统深入的研究^[36-45],但是由于高温高压下在线检测的困难性,学术观点尚未统一,众说纷纭。对于高温高压触媒法合成金刚石的机理,近些年来不断有新的理论提出,但归根结底,还是以下面的三种理论为基础的。

固相转变理论认为在石墨到金刚石的转变中,石墨中的 C 原子不需要断键解

体。Lansdale 和 Pate 等^[46, 47]认为,石墨晶体不需要断键解体,只要通过在触媒作用下的简单形变即可转变为金刚石,而且从石墨转化为金刚石首先有必要将 AB 型的六方石墨转化为 ABC 型的菱形石墨。苟清泉^[36]提出了在触媒作用下石墨向金刚石转变的著名的“结构对应理论”,认为所用纯金属或合金同金刚石的结构是对应的,它与石墨相中的若干碳原子可以对准并垂直成键,实现石墨转变为金刚石。过渡族元素的电子结构特征是 d 层电子轨道未填满,这对于金属的催化活性有很大作用。

d 层空穴可以吸附碳原子的 $2p_z$ 电子,并促使其形成 sp^3 杂化。但 d 层空穴越多,吸附能力越强,解吸附也就越困难,催化反应时反应速度越慢。铜、银等金属的 d 带已被电子填满,单独使用时没有触媒特性。镍可以作为触媒。一是镍原子缺少 3d 电子,能吸引石墨层中对应碳原子的 $2p_z$ 电子运动到垂直方向成键;二是镍的(111)面上的三个相邻原子连成边长为 $2.49\text{\AA}$ 的正三角形,与石墨六角网络内接三角形的边长 $2.46\text{\AA}$ 十分相近(图 1.3)。苟清泉根据上述理论,提出了优化触媒和石墨的原则。铁、锰、钴元素均具有上述特性,即 d 层空穴不是太多,而且密排面上的原子间距与石墨六角网络内接三角形的边长十分相近。Sung 等^[48-50]对固相转变理论也极为支持,近些年对此进行了一定研究。

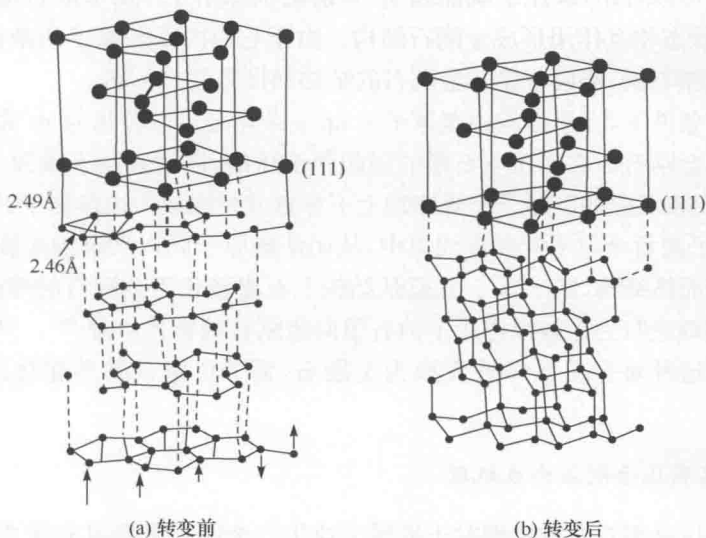


图 1.3 有触媒作用时石墨转变为金刚石的结构机理

固相转变理论考虑到石墨和金刚石在结构上的相关性,也考虑到所用金属在结构和几何尺寸上有助于使石墨以固相方式转变为金刚石,给出了清晰的微观结构模型,可以很好地解释许多实验现象,如结构完整的石墨易于形成金刚石,密排

面原子间距接近 0.251nm 的金属或合金具有良好的触媒作用。然而,该理论难以对一些现象做出圆满的解释,例如,触媒金属的催化作用只有在高温下才明显表现;一般生产中金刚石晶体尺寸随时间延长而增大;螺旋生长现象、晶内夹杂物及其分布。有研究者认为,结构直接转变只是快速成核的主要形式,而不是整个相变过程,甚至在爆炸法中也不例外^[51]。

溶剂理论认为金刚石生长与一般的溶液晶体生长过程相似,所用触媒金属起着碳的溶剂作用。金刚石生成过程就是由碳在熔融金属中溶解形成过饱和溶液析出金刚石的过程^[52-54]。在高温高压下石墨以 C 原子方式溶入熔融金属中形成熔体,这种熔体在金刚石热力学稳定区对石墨是不饱和的,而对金刚石是过饱和的。因而使得石墨不断溶解、金刚石不断结晶析出,石墨的溶解和金刚石的析出取决于两者在溶剂中的溶解度之差^[55, 56]。还有学者提出,所用触媒金属可使石墨晶体解体成原子,溶入熔融触媒金属成为过饱和溶液。当温度达到活化 C 原子形成 sp^3 杂化态甚至不超过溶解度上限温度时,金刚石就从溶液中自发生成核和长大^[54]。

Giardini 等^[55]根据触媒溶剂与碳的反应规律,将溶剂分为以下三类:

(1) 不倾向形成碳化物的金属,如镍、钴、铂(Pt)等。金刚石是在触媒溶剂中自发生长的,生成的金刚石含有较多杂质。

(2) 倾向形成碳化物的金属,如铁、锰、铬等。随温度增加,碳原子与金属先形成碳化物,碳达到一定量时将会形成“有限稳定碳化物”。若再增加含碳量,“有限稳定碳化物”将分解放出自由碳原子形成金刚石。这类溶剂合成的金刚石无色,化学纯度较高。高压(5.6GPa)下的 Fe-C 相图具有与 Ni-C 系相似的一些特征^[57, 58](图 1.4)。因为该系统有稳定碳化物形成,应用这种金属熔体生长晶体的最低温度为该碳化物的熔点。由图 1.4 可知,在 5.6GPa 下,金刚石的稳定生长温度为 1668~1833K。若加入镍和钴,其稳定生长温度区间将增大。但是,这种“稳定碳化物析出观点”并没有解释碳化物析出的有关细节,以及金刚石稳定生长时熔体的结构特征等。

(3) 非金属盐类,如 NH_4Cl 、 NH_4I 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 等。这类化合物也可以溶解碳,并能自发析出金刚石。但合成需要 2200K 以上的温度,并需严格控制压力才能达到碳的过饱和,重新结晶形成的金刚石结晶度较好。

溶剂理论采用热力学方法,使得合成过程简化,可建立模型,阐明析晶过程,导出石墨和金刚石在溶剂中的溶解度差、体系中温度梯度和化学位差之间的关系,以说明金刚石从溶剂中析出晶体的原理,并且较好地解释了直接转变学说难以解释的一些问题^[59-61]。晶种法培育宝石级大单晶过程中出现的螺旋生长现象,是符合溶剂说的典型例子。然而,这种观点回避了高温高压下所用金属的状态与熔体的结构特征,以及体系中各种原子及其集团的相互作用等问题。而且对一些实验现象也无法解释,如 Cu、Pb、AgCl、 Cu_2O 、CuCl 都能溶解碳却不能合成金刚石等。

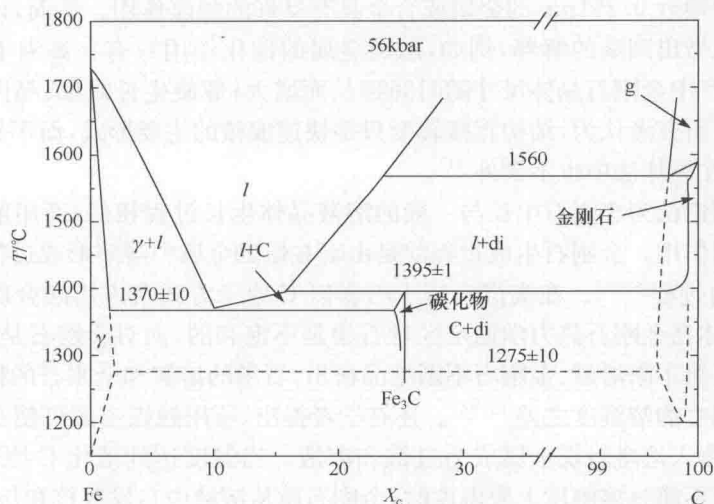


图 1.4 在 5.6GPa 条件下的 Fe-C 相图

g—石墨; di—金刚石

这说明,并非所有能溶解碳的物质都能促使生成金刚石。这就不能仅从溶解角度简单理解,而需要用其他理论,从微观和能量方面进行更深入的分析。

溶剂-催化理论认为石墨和催化剂在高温高压下互相溶解,金刚石一旦成核则在金刚石表面形成一定厚度的金属包膜。由于扩散作用,碳原子穿过金属包膜,最终碳原子以金刚石形式从金属包膜熔体中析出。在此过程中,金属包膜一直起着催化作用。也有人认为,触媒或金属包膜的催化作用可能降低了石墨和金刚石的界面能,金刚石合成可以在较低压力和温度下进行。还有人认为,石墨只有经过金属包膜的催化才能转变成金刚石结构^[38, 50]。

一些学者提出,溶剂的催化作用表现为先形成的中间络合物在随后的分解中生成金刚石^[43, 62-65]。他们认为,高温高压下金属溶剂中存在的石墨溶质与金属通过交换电子形成中间络合物,从而降低了石墨向金刚石转变的活化能。还有的学者认为,金属对碳原子有吸引力,金属原子扩散进入石墨结构中吸收碳原子,并且促使石墨层的形变,接着转变为波纹状层间结构,这种结构则成为金刚石外延生长的基底。另外,也有学者指出,催化作用表现为金属能使碳成为正离子,这种正离子的碳才是生成金刚石的碳源^[39, 66]。

溶剂-催化理论比其他理论能更多地阐明有关实验现象和规律,比简单地认为石墨无须解体,只要结构对应吸引一下发生形变或解体成 C 原子形成过饱和溶液的观点,在阐明机理方面更具有说服力。然而,与溶剂学说一样,该学说没有突出在金刚石形成过程中高压高温下所用触媒状态、结构特征以及体系中各种原子集

团、原子间的相互作用,也没有从微观结构和相互作用上进一步完善该观点的本质内容,所以仍然存在理论上的一些模糊性。

总之,各种学说都尚未定论,可以分别解释部分现象,都还不能十分清晰和圆满地解释所有的现象,各自具有一定的合理性,也暴露出一定的局限性。尤其对于金刚石生长的碳源究竟是否直接来源于石墨这一关键问题,仍然存在较大争议。因此,对高温高压人造金刚石合成机理的研究依然是该领域内一个重大的探索性课题。

1.3.2 金刚石单晶合成用触媒的研究

在高温高压条件下,在石墨向金刚石进行相变的过程中,加入一些材料,使得金刚石的相变活化能和合成温度、压力显著降低,以达到工业化生产的技术要求,这样的材料称为人造金刚石触媒材料,简称触媒。触媒的选用不仅能降低金刚石的合成温度和压力,而且对合成金刚石的抗压强度、结晶形态、色泽等质量都有较大的影响^[67-71]。在高温高压下合成金刚石单晶,使用触媒与不用触媒相比,前者需要的压力仅为后者的 $1/4 \sim 1/3$ 。因此,对触媒及其作用机理的研究对金刚石合成起着至关重要的作用。

1. 金属和合金触媒

目前,高温高压下人工合成金刚石的触媒基本上采用的是过渡族金属(Fe、Ni、Mn、Co 等)及其合金^[67, 68, 70, 72, 73]。这是因为许多研究者认为,石墨向金刚石的转化与触媒中的过渡族金属元素原子的 3d 电子组态变化和晶格常数有关^[74, 75]。表 1.1 列出了 Ni、Mn、Fe、Co 四种金属单质元素的电子组态。可以看出,常用触媒元素,其电子壳层除 3d 层外,均为满壳层。因此,当触媒合金在高温高压下与 C 作用时,只有 3d 壳层电子组态能够容纳外来电子。促使 C 原子的电子组态发生转化。

表 1.1 常用过渡族金属触媒的电子组态及晶体结构

元素	电子组态						晶体结构
	1s	2s	3s	3p	3d	4s	
Mn	2	8	2	6	5	2	bcc, fcc
Fe	2	8	2	6	6	2	bcc, fcc
Co	2	8	2	6	7	2	hcp
Ni	2	8	2	6	8	2	fcc

金属触媒的结构包含电子结构和晶格结构两个方面,这两种因素对于催化活性具有同等重要的意义。良好的触媒应当具有的理想结构同时符合电子结构适应

和晶格几何结构适应两条原理^[51]。

结合苟清泉根据有触媒作用的石墨向金刚石固相转变学说提出的触媒优选原则以及大量的实验研究结果,发现触媒优选应遵循以下原则^[36]:

- (1) 结构对应。触媒的原子密排面要与金刚石晶面存在结构对应性。
- (2) 定向成键。触媒面上的原子应具备与其对应的石墨六角环上原子定向成键的能力。
- (3) 应具有较高的溶碳能力。
- (4) 应具有较低的 Me-C 共熔温度(合成温度)。
- (5) 应具有催化活性的清洁表面(界面催化)。
- (6) 合金片厚度较薄。

实践证明^[76],在已研究过的各种合金体系中,采用 Ni-Fe 时,合成的金刚石晶形欠佳;采用 Ni-Mn 时,合成金刚石仅单产较高;用 Ni-Mn-Fe 合成的金刚石品级较低;而用 Ni-Mn-Co 时,合成的金刚石质量相对较高。这是国内至今仍广泛应用 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 合金作为触媒的主要原因之一,另一重要原因是 Ni 基合金的延展性极佳,触媒片的生产工艺成熟稳定。但该生产工艺的成品率仅为 30%。因此,从原材料和生产成本两方面看,传统的 Ni-Mn-Co 合金触媒成本极高,且不能满足生长优质金刚石单晶的技术条件要求。

合成金刚石所需要的温度与常压下单质金属的熔点无关,而与常压下单质金属(Me)和石墨(C)的共熔温度有关^[75]。常压下 Fe 的熔点比 Ni 高 83K,但 Fe-C 共熔温度比 Ni-C 低 110K。实验表明,在同样组装条件下,用铁基合金合成金刚石所需功率可以较镍基合金降低 8%。

研究证实,与传统的镍基触媒相比,使用铁基触媒具有以下优点^[77]:

- (1) Fe 不易进入金刚石晶格,因而用铁基触媒生长的金刚石纯度高,产品容易进入国际市场;
- (2) 铁基触媒原材料的成本较镍基合金大幅度降低;
- (3) 可获得高的单次产量,而且可生产粒度在 30/35 以上,抗压强度大于 245N 的 SMD25 级优质金刚石单晶。

总之,从金刚石转变的基本原理看,与镍基触媒一样,铁基触媒符合金刚石触媒成分设计的四大优化原则:

- (1) 结构对应。高温下呈面心立方,其点阵常数非常接近于金刚石。
- (2) 定向成键。外层电子结构中 3d 轨道未完全填满。
- (3) 低共熔点。Fe-C 的共熔温度比 Ni-C 更低。
- (4) 易溶碳。与碳的润湿性好,1425℃时,湿润角 $\theta=60^\circ$ 。

因此,开展铁基触媒的应用研究是一个重要的发展方向,选择铁基触媒合成金刚石有较好的应用前景和较高的学术研究价值。

为了克服铁基触媒自身延展性差的缺点,课题组以还原铁粉为主要原料,采用粉末冶金的方法研制了 Fe-Ni-C 系高品位金刚石合成触媒,并在普通压机上成功合成出粗颗粒、高强度的锯片级金刚石单晶。近些年来,粉末触媒合成高品级金刚石的工艺方法得到了极大的提高,与传统的片状触媒合成金刚石的工艺方法相比,具有三高的功效,即可提高单位体积中金刚石的量,晶体完整、缺陷少、经济效益显著。

2. 非金属触媒

近年来,采用非金属材料作触媒也获得了成功^[78, 79]。现已确认下列非金属材料对石墨转化为金刚石具有较强的触媒作用:碳酸盐(CaCO_3 、 Li_2CO_3 、 MgCO_3)、氢氧化物($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、氢化物(LiH_2 、 CaH_2)、硼氢化物(Mg_3BN_3 、 LiBN_2 、 CaB_7N_4)、硫酸盐($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)、硼酸($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、单质(S、P)^[80]等。

由上述触媒与石墨作用合成的无色透明金刚石单晶可与天然金刚石相媲美,但同时必须采用比金属触媒合成金刚石高的压力和温度(7.7GPa, 1800℃左右),才能充分发挥其催化作用。由使用无机盐与石墨共存的合成实验证实,许多元素和化合物可以具备合成金刚石触媒的功能。可以预见,非金属触媒材料研究的成功,将使触媒材料的应用发生重大变化。

3. 触媒制备工艺

目前,国内大多厂家制备金属触媒的方法仍然是传统工艺,即从配料到成材需要经过真空熔炼、钢锭锻造或钢坯表面扒皮、热轧开坯、酸洗和冷轧冲片等工序,所需设备多、工序多、生产周期长。选择特殊的“铸模”,可成型不同结构形状的触媒,所用设备也十分简单,使触媒生产成本大大下降,金属利用率大大提高,节约了能源,是一项有前途的触媒制备工艺^[73]。触媒的形状主要有圆片状、粉末状,还有鳞片状、泡沫、丝状、管状等各种特殊形状^[68]。粉末触媒具有较大的比表面、高的成材率和低的加工成本^[81],具有重要的商业价值。目前在国内已大都使用粉末触媒合成金刚石。

目前有两种触媒制备工艺新进展应予以高度重视:①触媒片和石墨片由厚向薄发展,因为减薄触媒片和石墨片,可使金刚石单晶平均产量增加,生产成本降低。②用粉状触媒和粉末石墨先预制成粉压块,然后在高温高压下合成金刚石。粉状触媒可以提高触媒与石墨的接触面积,增大相互作用的体积,提高产量和质量。世界三大超硬材料集团公司德国的 Winter 公司、英国的德尔比斯公司(De Beers)和美国的 GE 公司,均采用粉末触媒+粉末石墨工艺,进行大颗粒、高强度金刚石的生产。但是,三大公司对其核心技术均高度保密。

1.3.3 金刚石单晶合成工艺的研究

当前具有工业生产规模与广泛应用价值的人造金刚石单晶合成方法,仍然是高温高压静态法。从合成设备上,可分为两面顶压机和六面顶压机。我国和世界上的第一颗人造金刚石都是在两面顶压机上合成出来的。由于两面顶高温高压技术的复杂性,其研制和引进需要投入大量的资金,致使我国的两面顶装备和工艺水平与国外相距甚远^[82, 83]。目前,六面顶设备投资小、工艺简单,因而占领了我国市场。但用其生产的金刚石产品质量主要为中低档水准。上述两种压机的合成原理如图 1.5 和图 1.6 所示。

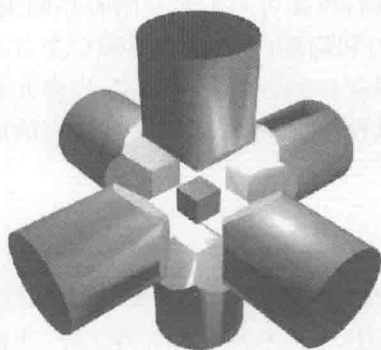


图 1.5 六面顶压机合成金刚石原理图

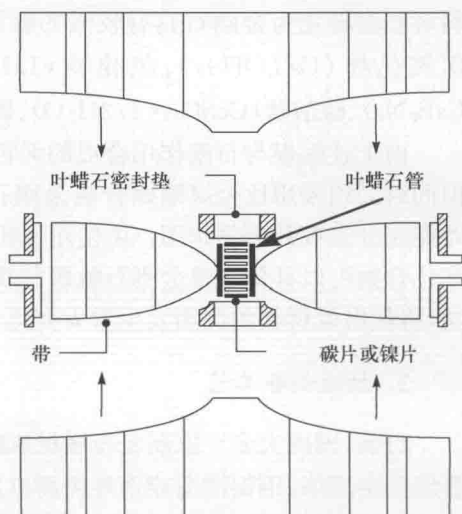


图 1.6 两面顶压机合成金刚石原理图

1. 合成工艺参数的选择

静态高压条件下石墨转化为金刚石是一个很复杂的过程,与诸多工艺参数有关^[74, 81, 84-89]。其主要工艺参数有合成温度、合成压力、保温和保压时间。只有在合成过程中,将合成工艺参数优选,达到最佳匹配状态,才能获得优质金刚石单晶^[90-92]。

高压高温条件下的 Ni-C 相图(图 1.7)和 Fe-C 相图(图 1.4)对金刚石生长的研究具有指导意义。从 Ni-C 相图可以看到:金刚石的稳定生长温度范围为 1667~1728K,其温度区间 $\Delta T=61\text{K}$,仅是最低合成温度的 3.7%。也就是说,在 5.4GPa 压力下,用镍作触媒,金刚石的生长温度必须高于 1667K,同时还要低于 1728K。

由 Fe-C 相图可知,在 5.6GPa 压力下,用铁作为触媒,金刚石的生长温度必须

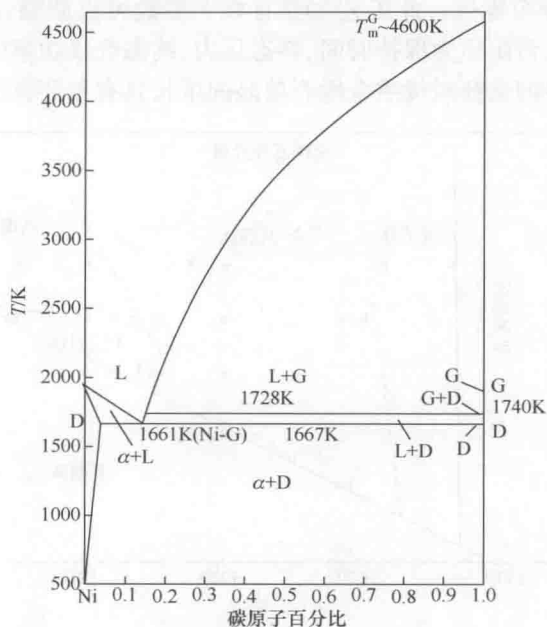


图 1.7 在 5.4GPa 条件下的 Ni-C 相图

高于 1668K, 同时还要低于 1833K, 其温差 ($\Delta T = 165\text{K}$) 仅是最低合成温度的 9.9%。这均表明, 金刚石在高压下的生长温度区间是很窄的, 金刚石稳定生长的温度条件是苛刻的。金刚石生长实验表明, 这个结论对于多元触媒也适用。值得强调的是, 在一定压力条件下, 不是温度越高越好, 而是需要有一个适当的温度区间。

在不同合成温度和压力下, 由于金刚石在其 (111) 晶面及 (100) 晶面的生长速度不同, 得到的完整晶体的晶形也不同。有代表性的完整晶体形状主要有六面体、八面体和介于两者之间的六-八面体。不同晶形的晶体具有不同的性能特征。八面体具有较好的耐磨性能, 适用于制造磨削工具; 而六-八面体有较好的耐冲击性能, 适于制造重负荷条件下的切削工具。分析“V”形区内金刚石单晶晶形随温度、压力变化规律表明, 温度较低压力较高为六面体; 压力低、温度高为八面体; 十二面体生长在石墨-金刚石平衡线附近 (图 1.8)。

国内一般采用图 1.9 所示的金刚石单晶生长工艺参数^[74]。首先升压, 当压力达到 p_1 (升温压力) 时, 开始加热, 并一次性将加热功率 W 达到最大值, 此后加热功率不再变动; 当压力升到 p_2 时, 有一个暂停, 这个压力称为台阶压力; 之后再升压至合成压力或称终态压力 p_3 。从加热功率给定开始到压力升至最终压力这段时间称为起始加热时间。一般整个生产工艺时间为 13~15min, 然后切断加热电

源,35s 后将压力降至零位。此工艺主要有如下参数可供调整:起始加热时间、升温压力、台阶压力、台阶压力保持时间、终态压力、终态合成功率(转化为合成温度)等。这些合成参数的选择对优质金刚石单晶的生长具有重要意义。

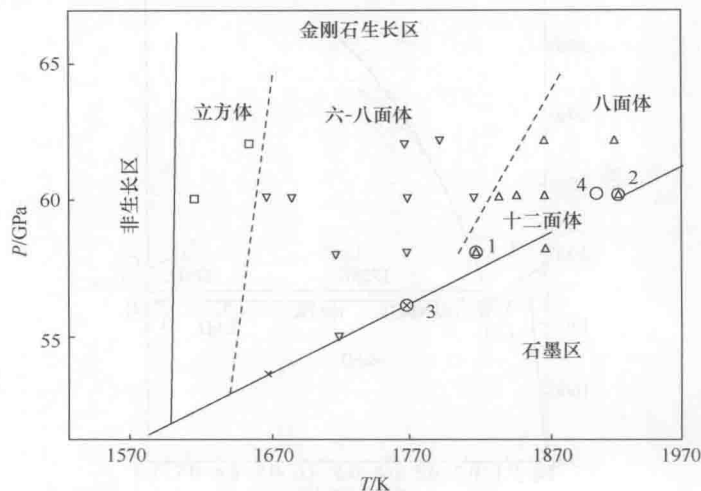


图 1.8 “V”形区内不同位置的金刚石晶形变化

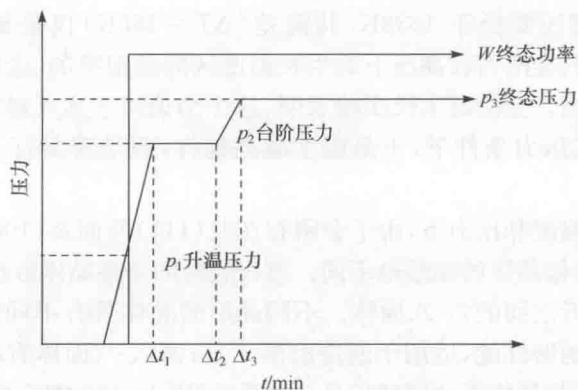


图 1.9 金刚石生长工艺参数

使用镍基触媒,对上述工艺参数的概述如下:

(1) 起始加热时间。主要影响金刚石单晶的成核。六面顶压机对起始加热时间的基本要求是不超过 1.5min。

(2) 升温压力。其选择与起始加热时间是密切相关的。升温压力过低易产生高温低压的金刚石生长效果,或者合成片上没有生长金刚石,呈“过烧”状态,或者生长出的金刚石单晶呈黑色;升温压力过高金刚石晶体易细化。一般为 4.0GPa

左右。

(3) 台阶压力。台阶压力过低,石墨在再结晶阶段形成粗大的枝状石墨,最终合成的金刚石颗粒粗大,但晶形不好;台阶压力过高靠近终态压力,石墨的再结晶过程使再结晶球状石墨变得细小,金刚石单晶细化且连晶也多。

(4) 台阶压力保持时间。与起始加热时间共同影响金刚石单晶的成核。在实际操作中,压力的变化是:从开始加压到台阶压力,采取比较快速的升压方式,到台阶压力后保持压力恒定,当保持一段时间后,再以较快速度升到终态压力。台阶压力保持时间一般小于 10s。

(5) 终态压力。终态压力对金刚石单晶的生长阶段有决定性的影响,它影响金刚石单晶周围局部环境是否具有均匀的压力场和温度场。一般为 5.5GPa 左右。

(6) 终态合成功率。在生产中通常是通过控制合成功率来控制合成温度的,而合成功率的控制一般是通过控制合成电流来实现的。与终态合成压力一样,合成温度对金刚石生长有着决定性的影响。

2. 碳源的影响

金刚石的形核密度不仅与压力、温度、时间和触媒有关,而且与碳源的特性密切相关^[93]。用不同碳素材料合成的金刚石往往会有不同的效果。

大多数研究者认为,石墨化程度高的碳源对金刚石的质量有非常好的作用,金刚石产量与合成前碳源的结构有序性有关。目前,合成金刚石的原料绝大多数是石墨。石墨不仅是碳源,还是发热体和受压介质。所以,石墨原料的晶粒大小、择优取向、电阻率、气孔率和密度等均对金刚石合成效果有影响^[94]。总之,石墨原料的选择应遵循以下原则:①高纯度、高结晶度;②较高密度、均匀气孔;③有较大厚度的层状结晶石墨或结晶石墨颗粒细化;④石墨对触媒金属的润湿性好^[74]。还有研究表明,石墨预处理后可合成出粒度粗、强度高、完整单晶多的金刚石。而且金刚石中镍、锰、钴、硅的含量明显减少,但氮的含量明显增加^[95]。

Hong 等^[65, 96-99]发现了 SiC 在高温高压下(金刚石稳定区)可熔于金属触媒钴或镍中而合成出金刚石。在反应机理方面,使碳游离析出的驱动力为硅和碳的饱和溶解度之差。江锦春等^[98]进一步证明了使游离碳形成金刚石的驱动力还取决于过剩压力,并对 SiC 分别加入锰等八种金属在高温高压下的反应行为进行了实验研究。在 SiC 加锰、镍、钴合金的实验中,碳向金刚石的转变率很高,所得金刚石晶粒细小而均匀,晶形完好。荷电效应测试对比结果表明,用 SiC 合成出的金刚石晶体还具有某种半导体性能。对从铬碳化物和镍锰钴合金体系中合成金刚石的实验证实,高温高压下 Cr_3C_2 发生了部分分解,分解产物为 Cr_7C_3 、铬原子和金刚石,样品中没有检测到石墨的痕迹^[100]。

自发现用 SiC 、 Cr_3C_2 合成金刚石的方法后,刘鹏^[101]利用铁碳化合物为碳源兼作触媒在高温高压下合成出金刚石单晶。陈乾旺等发现, B_4C 在金属作用下可分解生成金刚石^[29]。实验表明:在 $\text{B}_4\text{C}-\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 系统中合成出金刚石的热力学条件,高于同样触媒中石墨合成金刚石的条件,但合成的金刚石含有很高的硼[大于 1%(质量分数)]。硼元素的存在可提高金刚石的耐热性能和改善金刚石的半导体特性。李良彬等^[102]证明,VC 加金属可以合成出金刚石单晶。王勇^[103]证明,用共晶成分的 $\text{Fe}-\text{C}$ 合金在高温高压下也能合成出金刚石。贺端威等^[104]证明,用石蜡作碳源可以在高温高压下合成出 0.3mm 大小的金刚石颗粒。

1.4 人造金刚石单晶金属包膜的研究

采用触媒片+石墨片交替组装形式,在高温高压条件下合成金刚石时有一基本现象:无论采用粉状还是片状金属触媒,金刚石形核后总是包覆着一层几微米至几十微米厚的金属触媒包膜熔体,它随金刚石像球一样膨胀,并向石墨方向扩张。大量文献认为,高温高压下的碳原子只有通过这层触媒包膜才能进行催化和扩散致使金刚石长大。这层包膜与石墨层能看到明显的界面,而与触媒层则无明显界面,其示意图如图 1.10 所示。

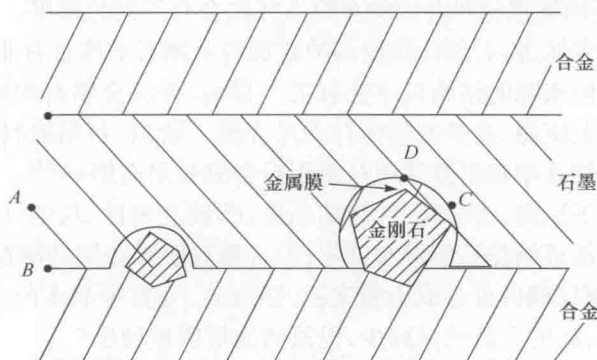


图 1.10 金刚石晶体的生长界面示意图

金属包膜很像“胎衣”,早已引起了人们的注意^[105-109],认为研究这层“胎衣”对揭示金刚石合成机理起着重要作用,并分别作了不同的解释。但是,以前对金属包膜所作的解释均是以镍基合金为触媒的前提,得出的结论也较少。检索结果表明,与人造金刚石单晶的其他研究领域相比,国内外对金属包膜的研究比较少,特别是来自国外的文献。分析其原因可能主要是金属包膜的尺寸太小、取样制样困难。对于镍基触媒,强度较高的包膜紧紧包裹着金刚石单晶,不易使其分离;对于铁基触媒,虽然包膜易分离,但脆性大,易折断。

由于人造金刚石的合成是在高温高压下的密闭腔体内进行的,金属包膜在高温高压下又是熔体,一般无法直接观测和检测。只能把金刚石合成后的“合成块”迅速冷却,这样,从中取出的包膜可以保留高温高压下熔体的许多信息。因此,利用包膜研究金刚石的合成机理,只能通过对快冷的“合成块”来制备包膜试样进行观察和检测,把得到的种种信息结合有关知识进行分析研究。以下就国内外对金属包膜(主要是镍基金属包膜)的研究现状进行阐述。

1.4.1 金属包膜的组成和形貌

1. 成分

金属包膜为金刚石生长提供了充足的碳源,此金属包膜是合金与碳体系融合的产物^[110]。对于碳含量,较为一致的结论是包膜明显分为三个亚层:临近石墨区的富碳“过渡层”、以金属为主的中间层和与金刚石相邻的富碳“过渡层”。但是,三个亚层在碳含量上有差异。采用 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 触媒形成的金属包膜,碳在其中的分布规律为:临近石墨的区域 $\text{C} > 50\%$ (原子分数),以金属为主的中间层 $\text{C} \approx 35\%$ (原子分数),临近金刚石的区域 $\text{C} > 50\%$ (原子分数)。包膜中间层的碳含量则与触媒基体一致。但也有研究表明,从临近石墨一侧起,金属包膜的碳含量随深度加大而逐渐减少^[107]。

同样用 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 为触媒,对包膜的能谱(EDS)分析表明,其合金成分与合成后的触媒基本相同,但在元素含量上存在着差异^[111]。文献[108]和[110]认为,包膜中心的镍含量较高 $[\text{Ni} > 45\%$ (原子分数)],而在包膜的两侧镍含量较低 $[\text{Ni} \approx 20\% \sim 40\%$ (原子分数)];包膜中的锰含量高于触媒 $[\text{Mn} \approx 10\%$ (原子分数)]。如果定义 $\text{Mn}\% / (\text{Ni}\% + \text{Mn}\%)$ 为锰的相对浓度,则发现锰的相对浓度与碳元素分布形式一致:高碳部位,锰的相对浓度高;低碳部位,锰的相对浓度低。众多文献中比较一致的结论是,包膜中的锰高于合成后的触媒。

2. 结构和形貌

文献[112]认为,在邻近石墨区的镍基金属包膜“过渡区”和以金属为主的中间层内,碳以类石墨结构的形式存在;在与金刚石相邻的“过渡层”,碳则以类金刚石结构的形式存在。金属包膜中的组织结构特征与合成后触媒的结构特征和在金刚石中发现的杂质结构特征基本相同^[113, 114]。就铁基触媒而言,合成后触媒和包膜的相结构均为 Fe_3C 、马氏体和 $\gamma\text{-Fe}$ ^[62]。石墨与包膜界面和包膜与金刚石界面间存在着过渡层。以金属为主的中间层呈金属光泽,腐蚀后显示为莱氏体和马氏体结构^[108]。AES(auger electron spectroscopy)检测显示,镍基金属包膜的两个过渡层中碳原子的电子构形有着明显变化。靠近金刚石一侧包膜的 Auger 谱线与金