

62-67

人造金刚石合成工艺

陈启武

(冶金部长沙矿冶研究院·长沙)

TQ164.8

A

不断提高金刚石质量与粒度是金刚石行业的一个永恒课题,是行业发展的灵魂。有关金刚石研究在热力学方面已很充分,在动力学方面,与其说是理论问题,还不如说是实现这些理论的技术问题。合成工艺的进一步发展,必须将产品结构、合成工艺、高压设备、模具及原材料综合考虑,即作为系统工程来考虑。

关键词 合成工艺 质量 粒度 系统工程 高压设备



人造金刚石

1 历史回顾

1963 年合成第一颗金刚石是用“61”型两面顶装置,60 年代末开始采用 $6 \times 6\text{MN}$ 六面顶装置(即 DS—023A 型),随着它的成功使用, $6 \times 15\text{MN}$ 、 $6 \times 35\text{MN}$ 、 $6 \times 50\text{MN}$ 等大型设备相继出现,一个明确的指导思想是:扩大反应体积必须使设备大型化。但实践中由于硬质合金顶锤质量不过关,致使大设备发挥不了作用。所以实际工业中一直使用的是 $6 \times 6\text{MN}$ 的合成设备。1985 年冶金工业部长沙矿冶研究院在桂林冶金机械厂订制了 3 台 $6 \times 8\text{MN}$ 高压设备,于是设备大型化的问题又重新提到日程上来,可以认为这才是 $6 \times 6\text{MN}$ 设备更新换代的起点。针对这一设备当时提出的工艺规范是要将合成时间延长至 15min,采用 $\varnothing 23\text{mm}$ 反应腔体,希望单次能获得 60 目以粗、强度负荷 20kg 以上的金刚石达 2ct 以上,估计单缸合成压力会达到 7MN 左右。为了提高系统工作的稳定性,曾要求将工作缸内径扩到 300mm,第一次提出了将产品结构、合成工艺、设备、模具及原材料进行综合

性考虑。

30 年来,合成工艺有比较大的进展,主要体现在反应腔体的扩大,合成第一颗金刚石的反应腔体直径是 3.13mm,六面顶装置被采用后,反应腔体直径从 10 经过 12、14、16 扩大到 18mm,历时 20 余年,且这些工作都是在 $6 \times 6\text{MN}$ 设备上完成的。1985 年开始启动 $\varnothing 23\text{mm}$ 反应腔体合成工艺,1992 年才在部分企业得到推广,1993 年是高潮,估计 1994 年将完成全面普及。总结 30 年的经历,如下几点是值得重视的。

(1)30 年来行业发展贯穿一条主线——提高金刚石质量,伴随每次腔体扩大,合成时间作相应延长,不仅单次产量增加,更重要的是产品质量随之提高,使人意识到:扩大反应体积是提高质量的最有效途径。

(2)根据对国外产品的分析表明:一种产品是与一定的合成工艺(包括原材料)相对应,即产品结构应与合成工艺匹配,而国内无论采用何种合成工艺均将所得金刚石按现有分选办法分成不同品级,即产品不是与工艺挂钩,这点应引起重视了。

(3)工艺需要设备来实现,工艺不同对设备的要求也不同。高品级金刚石要求生长速

本文 1993 年 11 月收到,王梅编辑。

62

度慢,合成周期长,对设备的稳定性要求高,这样对设备本身的制造精度,设备体系的结构、压力温度的控制精度都会提出更高的要求。这点需从两个方面努力:使用者需要将要求定量化;制造厂家必须全面提高加工能力。

(4)一种工艺能否稳定地长久生产,不能简单地认为是模具(顶锤)质量问题,实际上最好的硬质合金所能承受的抗压强度是5万atm,高压合成时顶锤端面承受的压力接近10万atm,合成能够实现是由于应用了应力支撑原理。所以当我们对顶锤质量提出要求时,应更重视对超高压技术的研究。

2 我国超高压技术的特点

上述所谓系统工程实际上是要解决超高压技术问题。现代超高压技术要求在同一空间领域同时建立起所需要的高温高压,并持续所需要持续的时间。“目前,超高压技术依然充满谜样的不明确性”,超高压技术是建立在多种学科的基础上,实证性很强。西方在这方面的研究已有近50年历史,以Bridgman发展起来的年轮式模具为核心,两面顶装置为基础,它的特点是将一朵鲜花禁锢于温室之中。国内在这方面研究不及他们深长,特点是以设备制造为核心的六面顶装置,要求设备具有很高的对中性、同步性及稳定性,主要依赖于材质及机加工精度。在机加工方面可集几百年之长于设备制造的难关,将一个比较复杂的问题简单化,使我国超高压技术普及尤其容易,致使我国金刚石企业遍地开花,很多人不将金刚石合成看成是高技术产业。应当指出:我国的这种优势并没有充分被人们认识,没有意识到要将几百年来在机加工方面积累的技术全部用于高压合成设备的制造,也没有理解高质量金刚石合成与设备制造之间的关系,从事金刚石合成工艺研究的人也没有能将要求定量化,而另一方面,当仅需要中低档品级的产品时,合成周期仅只几分钟,即使能提出精度要求,也不必要如此兴

师动众。然而在极需要提高产品品级的今天,理所当然要集几方面积极性,将这个问题的解决提到日程上来。

我国超高压技术发展的前景并不是一没有争议的问题,但从目前的格局来说,①目前,成千上万的人在从事这一事业,而且正向规模化努力;②已经成为一个独立的工业部门,配套体系已完备;③在超高压技术研究上已有相当成就, $\varnothing 28.5\text{mm}$ 反应腔体合成工艺一旦进入工业性生产,则在质量品种上将进入世界先进行列,极大地增强其生命力,在设备的进一步大型化方面有待深入开展研究工作,不是也不应该作出某种结论。

3 理论依据

3.1 金刚石与石墨的平衡曲线

1947年Bridgman首先得出了金刚石与非金刚石碳的平衡曲线,随后Berman与Simon作出了金刚石与石墨的平衡曲线,Bundy进行了修正,图1中的PFS即此平衡曲线。图中HFO为触媒材料的熔点曲线,一般将HFS称为触媒参与下金刚石的V形合成区,直到今天仍用图1来指导金刚石合成。譬如有的在该图上标出I、II、III区,分别称为劣晶、富晶及优晶区;有的将I、II、III称为立方晶区、六八面体晶区、八面体晶区;有的甚至将合成工艺流程示于其上,图中虚线所示为二次升压的流程示意。

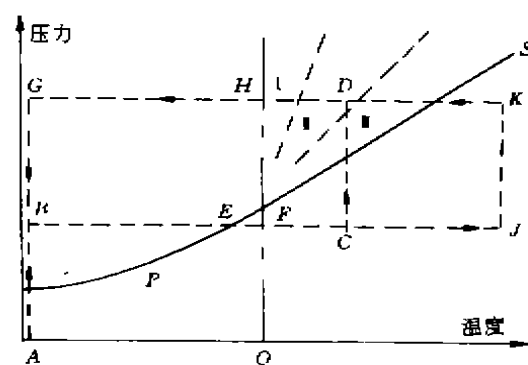


图1 金刚石—石墨平衡曲线

3.2 金刚石合成规律的研究

3.2.1 合成曲面

在“人造金刚石生长的特性曲线”[《磨料磨具与磨削》, 1986, No5, P1-5]一文中所研究的这些特性曲线在 $\beta-T-P$ 空间构成一个曲面, 称合成曲面。

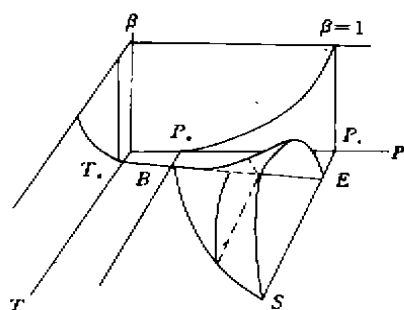


图2 在 $\beta-T-P$ 空间的合成曲面

如图2, 它像一支海螺沿纵向中心线切开, 将其一半扣在 $P-T$ 平面上, 它与 $\beta-T$ 面的一根交线 BS 实际上就是石墨与金刚石平衡线的一部分。所谓合成曲面是说所有的合成点都在曲面上, 而曲面上的每一个点都代表一个合成过程。曲面在 $P-T$ 面上的投影所构成的区域 EBS 即一般所谓的合成区, 即在碳的相图上所表示的 V 形合成区。

应该指出: 讨论问题的前提是触媒材料参与的静压法合成金刚石, 且组装方式与合成时间在讨论问题的范围内均不变。图2表明当压力达 P_0 时, $\beta=1$, 压力继续增加, 则曲面顶部将变平, 说明在此区石墨将全部变成金刚石, 也就是说 EBS 区之上金刚石是绝对稳定的, 石墨是不稳定的, 这样合成曲面在概念上给予金刚石合成一个非常清晰的描述。

3.2.2 脊线

固定一个压力 $P=C$ (常数), 改变合成温度 T , 在 $T=T_m$ 时转化率 β 将达到最大值 β_m , 对每一个压力 P 的值在曲面上都有一个 β_m 与之对应, 将曲面上所有这些 β 取最大值 β_m 的点连接起来构成一条空间曲线, 称为脊线 (或称脊梁线), 由于对应一个 P 只有一个 β_m , 所以脊线只有一条。以脊线为准线, 母线平行于 T 轴 (垂直于 $\beta-P$ 平面) 的柱面。称它为脊线关于 $\beta-P$ 面的投影柱面。投影柱面与 $\beta-P$ 面的交线即包络曲线, 或说是脊线在 $\beta-P$ 面上的投影曲线, 反过来也可以说投影柱面与合成曲面的交线即是讨论的脊线, 这样就可以建立起脊线的方程, 即它是合成曲面方程 (1) 与投影柱面方程 (2) 的联立。

$$\beta = 4\beta_m \frac{(T_p - T)(T - T_0)}{(T_p - T_0)^2} \quad (1)$$

$$\beta = \beta_m(P) \frac{(P - P_0)^2}{(P_p - P_0)^2} \quad (2)$$

用一系列 $P=C$ 的面切割合成曲面, 将切痕线投影在 $\beta-T$ 平面上就得到压力等高线族, 如图3所示。将每一根等高线上的最大点 ($\beta=\beta_m$) 连接起来, 其轨迹 acT , 即空间脊线在 $\beta-T$ 面上的投影, 由方程 (1) 和图3可知: $T=T_m$ 时, $\partial\beta/\partial T=0$; 当 $T<T_m$ 时, $\partial\beta/\partial T>0$; $T>T_m$ 时, 则 $\partial\beta/\partial T<0$, 就是说在脊线的一方 (图3的左方) $\partial\beta/\partial T$ 大于0, 在另一方 $\partial\beta/\partial T$ 小于0, 由 (1) 可知 $\partial^2\beta/\partial T^2$ 恒小于0, 即等高曲线没有拐点, 所以从 $T=T_0$ 开始,

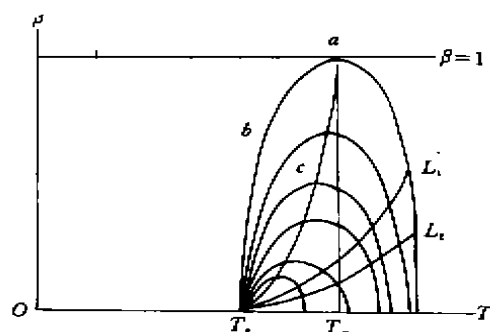


图3 压力等高线族及脊线在 $\beta-T$ 面上投影

$\partial\beta/\partial T$ 随温度增高而减小, 一直到 $T=T_m$ 时

达最大,则这个合成点一定在脊线上。现在可以将这一概念进行延伸:如果要合成优质金刚石,可以同理断定温度压力不能随意给定,得到同样质量金刚石的合成点在合成曲面上的集合也一定构成一条曲线,也就是 β 、 P 与 T 之间一定应建立某种关系,如图3所示,在 abT 、 ca 区域金刚石生长很快,称劣晶区,自然优质金刚石生长曲线不会越过脊线跑到该区来,也就是说决定了一定质量的合成点的集合只能构成彼此不相交的曲线。可以设想反映一定合成规律的合成曲线是通过顶点 (P_0, T_0) 的一系列类似脊线的放射状曲线,如图3中的 L_1 和 L_2 ,显然这种曲线在 $P-T$ 平面上的投影曲线若假定为顶点 (P_0, T_0) 的二次曲线是具有普遍性的,所以选定方程(10),即

$$P = K(T - T_0)^2 + P_0 \quad (10)$$

这是抛物线,当 K 取不同的值,合成曲线也不同,彼此不相交,在 $\beta-T$ 面上的投影如 L_1 和 L_2 所示, K 值不同,就决定了不同的合成规律,确定了不同的合成质量,反之只要 K 相同,由方程(10)确定的合成曲线上的点所合成金刚石的质量应是一致的,就像由脊线上的合成点所合成的金刚石在给定压力下转化率一定是最高的一样,所以我们称 K 为质量因子,方程(10)则称为质量方程,将方程(10)微分可得

$$dP = (T - T_0)^2 dK + 2K(T - T_0) dT$$

$$dK = \frac{dP}{(T - T_0)^2} - \frac{2KdT}{T - T_0}$$

让 $dK=0$,即 K 值保持不变,则得

$$dP = 2K(T - T_0)^2 dT \quad (11)$$

方程(11)说明在金刚石合成过程中要保证质量不变,当温度有所改变则压力必须按方程(11)作相应的变化,这样对合成过程(工艺),对整个合成系统必须要提出严格要求,讨论如下。

(1)在金刚石合成过程中如果能做到 $dT = dP = 0$,则方程(11)自动被满足,要达到此

目的必然要对合成设备及控制系统提出严格要求,要以很高精度保持温度与压力在整个合成过程中不变化。

(2)要使质量因子 K 在整个反应体积中保持不变,即维持同一个值,则在整个反应体积中温度与压力的梯度要达到零,这实际上是不可能,但应尽可能使其梯度达到最小。

(3)为了保证合成金刚石质量,要求升温升压过程中应按方程(10)规定的路线进行,压力与温度的增加最好按方程(11)配合上升,做到这点是比较困难的。一个比较可行的办法是在一个低于 P_0 的压力时,将温度升到合成温度 T ,然后再将压力升到合成压力 P ,如图4中 $FEDA$ 路径所示,这样虽然没有遵循方程(10)和(11),但回避了高产劣晶区。

(4)假定图3中的曲线 L_2 是由方程(10)所规定的一条合成优质金刚石的合成曲线在 $\beta-T$ 平面上的投影曲线,根据质量方程(10)的含义凡处于其上的合成点所合成出的金刚石都应具有相同的质量,可是当沿曲线 L_2 升高温度与压力时得到的金刚石质量虽相同而产量却有所增加。也就是说要得到高产高质的金刚石应该是在适当的高温高压区,一般说产量高质量就低,或质量高产量就低的概念形成的原因是这样的:因为在一个反应腔体各点的温度压力都不相同,如果采用比较低的合成压力,这有利于高质量金刚石的生长,但势必有些点尚未达到合成状态,致使产量低。而这一现象导致了这样的结论:在较低的合成温度压力下高质量金刚石合成比较稳定,但如果要说质量高产量就必须低的结论是错误的,所以方程(10)的分析结果不仅完全与实践一致,而且给予了比较深刻的说明,同时包含掌握合成规律的途径。

(5)由上述分析可知,在 $\partial\beta/\partial T > 0$ 的区域,生长速度很高,不利于优质金刚石单晶形成,此即一般所谓的劣晶区。在脊线附近产量达到最高,自然是富晶区。当 $\partial\beta/\partial T$ 的负值增加,实际上是过剩压减小,生长速度下降,

它有利于优质金刚石生长,此即 $\beta-P-T$ 三度空间中合成曲面表示出的性质,一般所谈及的合成区只是合成曲面在 $P-T$ 平面上的投影,这样对问题的实质性表达得更清楚。

4 结论

1963 年解决了如何出金刚石的问题,其后摆在合成工艺研究方面的核心课题是如何提高质量和粒度、扩大其应用范围,这个问题的主要途径是扩大反应腔体。直到目前我国仍使用着 $6 \times 6\text{MN}$ 六面顶装备,也就是说它所具有的潜力足以让我们开发 20 几年,反应腔体直径从 10mm 扩大到 18mm,从商

品生产的角度来说,在此过程中质量有很大提高,但相对国外品种尚未进入高档水平,合成日期比较短;另一方面随着腔体的扩大,工艺也是一个自然延续过程,品种由分选工艺来解决,并不计较品种与合成工艺的对应关系,这两方面原因造成对设备体系没有必要也提不出特别要求。而 $\varnothing 23\text{mm}$ 反应腔体工艺研究的课题所萌发的系统工程思想将促进我国超硬材料发展的规范化,也就是在 $\varnothing 23\text{mm}$ 反应腔体工艺基础上,以 $6 \times 12\text{MN}$ 设备为基础开发 $\varnothing 28.5\text{mm}$ 反应腔体工艺,使我国超硬材料事业进入国际先进水平。

Diamond—Synthesizing Technique

Chen Qiwu

To improve quality of artificial diamonds continuously and to produce those with a larger size are an eternal task of the diamond—synthesizing industry and also the soul of industrial development. The thermodynamics on diamond—synthesizing has been fully studied. It is not so much a dynamic theory as the technique to realize it. The further development of synthesizing technique must comprehensively consider product construction, synthesizing technique, high—pressure equipment, mould and raw material to be a system engineering.

《世界黑色金属矿产资源》征订启事

沈承珩 王守伦 陈森煌 张桢堂等编著 地质出版社出版

该书对世界铁、锰、铬矿产资源及其相关的地质背景资料,成矿理论等进行了系统而全面的论述。内容包括上述矿产品的用途变化,产供销近况,各国矿产资源的分布,储量,资源潜力及保证程度;矿床的成因类型及其主要地质特征,产出地质背景,典型矿床实例;有关采选技术等。

该书在充分总结整理前人资料的基础上,重点介绍 80 年代以来世界各国对铁、锰、铬矿产找矿勘探研究等方面所取得了新成果,新认识。介绍了国外一些新的成矿理论观点,首次试编世界铁、锰、铬矿床的分布及成矿区带略图,是在天津地质研究院情报调研成果的基础上编写而成的。

本书内容翔实,资料丰富,图文并茂,结构合理,文字简明,有重要参考价值。

全书计 90 余万字,附图 191 张,附表 154 个,世界成矿图 3 幅,矿床一览表 85 页,可供广大地质勘探工作者进行全球性对比时参照,供广大地质勘探,研究人员,地质院校师生参阅。

本书预计 1994 年 10 月份出版。订价 45 元(半精装本,含邮费)。购书请从邮局汇款,地址:天津市河西区友谊路 42 号,冶金部天津地质研究院信息中心;邮政编码:300061;联系人:张玉生、赵学宁