

大腔体人造金刚石合成工艺的研究

李飞跃^{1,2},李启泉³

(1.中南大学资环建院,长沙 410083;2.中国冶金地质勘查工程总局,北京 100028;
3.金瑞新材料科技股份有限公司,长沙 410012)

[摘 要]分析了我国现阶段金刚石的合成工艺—— $\phi 23\text{ mm}$ 腔体工艺的基础上,利用变功率合成技术和瓶颈效应后改变组装方式,使腔体内的物量比合理化,以达到腔体内合成温度和压力均匀,控制金刚石的生长速度,在较低的合成压力和合成功率下,在 $\phi 28.5\text{ mm}$ 腔体和 $\phi 31\text{ mm}$ 腔体上,合成优质高产金刚石。

[关键词]大腔体 瓶颈效应 合成工艺

[中图分类号]TQ163 [文献标识码]A [文章编号]0495-5331(2001)06-0094-03

人造金刚石单晶生产的发展,是从小腔体向大腔体,低产量、低品级向高产、优质金刚石的方向发展的。国外人造金刚石单晶的生产无论是腔体的大小,还是金刚石的品种、质量都远远走在我们的前面。随着我国超硬材料的发展,大吨位六面顶压机的出现,大于 $\phi 23\text{ mm}$ 腔体的合成工艺研究就摆在我们的面前。本文主要探讨 $\phi 28.5\text{ mm}$ 腔体和 $\phi 31\text{ mm}$ 腔体的合成工艺。

1 实验条件和方法

1.1 设备

6×1300 t 六面顶压机,设备的高压缸内径为 $\phi 400\text{ mm}$,两个油泵供油,利用 PC 机控制,获得不同的超压、卸压速度,以减少合成中对顶锤的冲击。硬质合金顶锤为 $\phi 105\text{ mm}$ 大顶锤。加压系统采用恒功率控制仪,可以自动控制合成功率。实验中用手动调节不同阶段的合成功率。合成中可以冷却大垫块和钢环,并采用水冷回程油的方法控制油温,以达到合成的稳定性。

1.2 原材料的规格(表 1)

1.3 焙烧工艺与组装方式

1)叶腊石的焙烧

叶腊石的焙烧,仍采用分阶段式的焙烧工艺。分四个阶段升温、保温,以求充分去除叶腊石中的层间水,达到所需的工艺性能。

焙烧工艺:100℃3h;200℃2h;270℃2h;320℃4h。自然冷却至 80℃,保温待装。

2)组装方式(图 1)

3)合成工艺方法

表 1 原材料的规格表

材料名称	尺寸规格(mm)	备 注
叶腊石	$40\times 30\times 30\ \phi\times 28.5$ 、 $40\times 50\times 60\times \phi 28.5$	通孔
合成块	$40\times 50\times 60\times \phi 31.3$	通孔
叶腊石圈	$\phi 28.5\times \phi 22\times 8$ 、 $\phi 28.5\times \phi 24\times 5$ $\phi 28.5\times \phi 18\times 2.5$ 、 $\phi 31\times \phi 14\times 6$	高温瓷化 高温瓷化
触媒片	$\phi 28.5\times 0.3$ 、 $\phi 28.5\times 0.4$ $\phi 31\times 0.3$	
碳 片	$\phi 28.5\times 0.7$ 、 $\phi 28.5\times 1.3$ $\phi 31\times 0.7$	
导电钢圈	$\phi 22\times 8$ $\phi 28.5\times \phi 24\times 8$ $\phi 31\times \phi 14\times 8$ 、 $\phi 31\times \phi 19\times 8$ 、 $\phi 31\times \phi 21\times 8$	

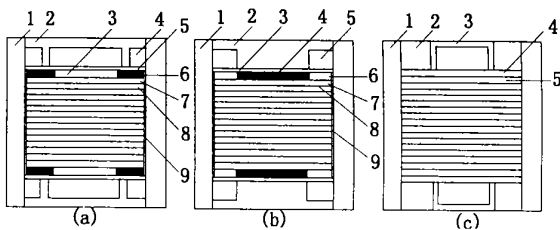


图 1 组装方式图

(a)图:1—叶腊石合成块;2—导电钢圈;3—小碳片;4—粉圈;
5—合金片;6—粉圈片;7—大碳片;8—触媒片;9—合金带
(b)图:1—叶腊石合成块;2—导电钢圈;3—合金片;4—叶腊
石片;5—粉圈;6—碳圈片;7—大碳片;8—触媒片;9—合金带
(c)图:1—叶腊石合成块;2—粉圈;3—导电钢圈;
4—碳片;5—触媒片;

采用二次升压,一次加热合成工艺路线,其中合成实验的加热方法包括恒功率合成和变功率合成两种,加热时间有 13 min、16 min 和 20 min3 种。

2 试验结果

[收稿日期]2001-07-26;[责任编辑]王 玉。

表 2 金刚石合成试验结果

编号	组装方式	腔体尺寸 (mm)	合成压力 (MPa)	合成电流 (A)	时间 (min)	块数	产量 (ct)	备注
1	C	φ28.5	83	2600	20	22	301	金刚石较好
2	C	φ28.5	84	2600	20	11	172	金刚石较好
3	C	φ28.5	82	2600	13	20	229	金刚石较好
4	C	φ28.5	84	2600	13	10	135	金刚石与 φ23 腔体 - 样
5	C	φ28.5	84	2600	20	30	480	金刚石比 3 号样好
6	A	φ28.5	93	2150	13	13	250	40/ 45、45/ 50 混合强度 19.9kg
7	A	φ28.5	93	2150	16	6	121	金刚石较好
8	A	φ28.5	93	2150	16	5	101	金刚石较好
9	B	φ31	90	3040	16	3	21	偏细, 45/ 50 混合强度 25kg, 50/ 60 混合强度 21.6kg

3 分析与讨论

表 2 中的试验只列出了几种组装方式的实验情况,未包括变功率的合成实验.从实验结果我们可以看出在绞式六面顶压机上,利用大腔体延长合成时间,合理选择组装方式是可以合成出优质高产的金刚石.限于我们高压设备的性能,有些实验未能做得更加深入,比如实验 9(B 组装方式)。这些实验使我们对高压设备的大腔体合成工艺有了进一步的认识,同时对高压设备也提出了一些要求。

1) 导电钢圈的规格尺寸、形状非常重要(表 3)

表 3 导电钢圈的壁厚在 φ28.5mm 腔体上使用情况

规格(mm)	合成电流(A)
φ22 ×8 ×2	2720
φ22 ×8 ×1.2	2440
φ22 ×8 ×1.0	2120

导电钢圈在合成中起着导电、散热、传压的 3 个作用,它直接影响合成工艺的的稳定和金刚石质量的好坏.导电钢圈的形状为“n”和“π”形两种.1995 年底,我们使用“π”形导电钢圈,发现“π”形导电钢圈在合成中更稳定,锤耗降低,但金刚石质量不如“n”形的。这主要是因为“π”形导电钢圈对硬质合金顶锤的压应力和热应力有改良。而在合成中封住了有害高温气体,使金刚石气泡多、质量差.导电钢圈与顶锤的接触面积在不影响密封的情况下,愈大愈好.导电钢圈的壁厚选择就比较难了.壁薄,容易烧损、散热少、合成电流急剧降低,表现在金刚石单产上也低、偏细、颜色偏黄;壁厚,散热多、合成电流高、端面温度低,表现在金刚石单产高、连柱晶多、颜色发黑。

2) 碳片与触媒片的厚薄影响合成结果

碳片与触媒片的厚薄在片状触媒和碳片的叠装方式中直接关系到组装的层数,组装的层数也就影

响金刚石生长的“着床”面积.很显然,层数愈多,着床面积愈大,产量随之提高.粉末触媒工艺的单产高也就是这个原理.粉末触媒与片状触媒工艺的金刚石生长机理一样,而机制不同.我们认为,粉末触媒工艺刚开始时每颗触媒都生长一个金刚石微晶,随着合成时间的延长,少数微晶消失,大多数微晶由几粒微晶变成一个大的金刚石单晶。并且[111]面和[100]面生长的速度差不多,因而金刚石的形状大多为立方八面体.每个面的大小几乎一样.而且中心往往包裹了纯净的石墨,在 1000℃高温上很容易“炸”开成为两半.而片状触媒工艺是一片碳片与一片触媒片互叠组装,因而其尺寸的公差程度影响合成腔内的温度场.尺寸搭配也有一定的要求,这种腔体内的碳片与触媒的重量比(物量比)还影响到合成压力.对于外部相同条件的合成块,物量比不一样,即使在相同的合成压力下,硬质合金顶锤砧面压力与侧向飞边的压力分配比例也不一样。

3) 瓶颈效用与变功率合成

(1) 瓶颈效用是指在合成中改变组装方式,如 A、B 两种,使腔体内的热量传导出去,以达到降低合成电流的一种作用.我们知道 $Q = 0.24 I^2 R T$, $R = \rho \frac{L}{S}$,随着腔体的尺寸增加,腔体内的电阻呈减小趋势,而外部线路电阻大于腔体内部发热电阻,合成电流会显著地提高.φ18 mm 腔体合成电流为 1750A 左右,φ23 mm 腔体合成电流为 2100A 左右,φ28.5 mm 腔体合成电流为 2700A 左右,这样不但会损耗电能,而且影响合成的稳定.采用瓶颈效用可以改变这种不利的局面,而且可以控制金刚石的生长速度,合成出优质的金刚石,但要延长时间,就必须采用变功率合成。

(2) 变功率合成,我们主要做了在合成前 3min 将合成电流调高,3min 后再调低的实验.这个实验

主要是基于瓶颈效用,合成电流低时,温度的建立比压力的建立滞后一些。如果合成棒四周不包封合金带的话,有害气体大量进入合成腔,污染合成腔。利用变功率合成能改变这种情况。但变功率合成,设备不能在变功率时刻附近补压,否则金刚石的连柱晶比例急剧增加。同时,我们在做复合体的实验时,观察到一定数目的金刚石在受压后会变成更小数目的无规则棱面的金刚石,这说明了现在的合成金刚石工艺“闭路式保压,补压”方式是不合理的,高压设备有待改为“开放式保压”方式,或者在所要求的合成时间内,压降达到一个非常小的程度,做到无补压工序。

4)叶腊石与白云石

要想获得优质的金刚石单晶,叶腊石合成块可以说起主要的作用。有关这方面的文献中大多提到叶腊石主要起着绝缘、保温、密封、保压的四个作用。可我们认为叶腊石还参与了金刚石合成的化学反应。经检测,片状触媒工艺的金 刚石晶体含有大量的 Si 和一些杂质元素。它们主要是叶腊石中的水份在高温高压下卷进去的。而白云石不含结构水,在高温高压下没有叶腊石转变成蓝晶石的现象(微相变),保温性能好。二者的性能区别见表 4、5。因此将合成块做成叶腊石与白云石的复合块将极大地改变金刚石的合成质量,并且能降低合成压力和合成电流。

4 结 论

1)在铰式六面顶液压机上,利用扩大反应腔体,

获得优质高产的金刚石晶体是可行的。技术可行的前提条件在于高压设备的设计制造与加工的合理性。

表 4 叶腊石与白云石性能的区别

矿物	热膨胀系数 (323~273K)	热传导率 (W/M·K)	密度 (g/cm³)	高温高压下 物相变化
白云石	2.7 ×10 ⁻⁵	6.66	2.89	微量
叶腊石	7.9 ×10 ⁻⁶	9.04	2.95	有相变

表 5 白云石用于合成金刚石的效果

矿物	表压 (MPa)	功率 (kW)	试验 块数	单产 (mg)	60#以 粗(%)	80#以 粗(%)	80#强 度(N)
白云石	72~78	23.4~24.5	1701	2690	13.45	46.7	43
叶腊石	78~82	26~26.65	1693	2396	11.98	46.7	37

注:此表摘自《磨料磨具手册》。

2)导电钢圈的壁厚应当选择其能承载所要承载的合成电流、散出的热量与腔体发出的热量在所要求的合成时间内达到一种“动态平衡”。

3)经过多次实验,发现碳片与触媒片的厚度向薄的方向发展为佳。金刚石的粒度较为集中,并且容易控制。至于薄到何种程度,这可能取决制造加工的水平。

4)合成工艺要打破以前小腔体工艺的框框,利用适当的瓶颈效应、复合块,规范元件的尺寸规格,尽量是使合成腔体内的温度场、压力场均匀,延长合成时间,控制晶体生长速度,以获得理想的单晶。

RESEARCH ABOUT COMPOSE TECHNOLOGY ON LARGE CAVITY
OF SYNTHETIC DIAMOND

LI Fei - yue ,LI Qi - quan

Abstract :The paper analyses combine technology of synthetic diamond. We control growing speed of man - made diamond with change - power and bottleneck effect. Under lower press and power ,We produce high quantity and quality artificial diamond in ϕ31mm compound cavity.

Key words :large compose cavity , bottleneck effect , combine technology



[第一作者简介]

李飞跃(1961 年 -),男,现为中南大学博士生。主要从事探矿工程、超硬材料、岩土工程及遥感技术和管理工作,发表论文多篇。

通讯地址:北京市 中国冶金地质勘查工程总局 邮政编码:100028