

## 高长径比柱状金刚石的高温高压合成与机理研究\*

胡美华<sup>1)</sup> 马红安<sup>1)</sup> 颜丙敏<sup>1)</sup> 张壮飞<sup>1)</sup> 李勇<sup>1)</sup> 周振翔<sup>1)</sup> 秦杰明<sup>2)</sup> 贾晓鹏<sup>1)†</sup>

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (内蒙古民族大学物理学院, 通辽 028000)

(2011年6月15日收到; 2011年8月10日收到修改稿)

为了拓展金刚石的种类和解决金刚石工具使用过程中因把持力不足造成的使用寿命降低等, 在中国式六面顶压机上, 通过对 FeNi 触媒成分和工艺的优化, 成功合成出高质量长径比大于 2.5, 平均粒度在 0.8—1.0 mm 的柱状金刚石晶体. 该晶体独特的形貌, 将极大改善金刚石工具的使用过程中出现的“脱粒”现象. 另外, 实验中发现, 柱状金刚石晶体的生长速度也远大于传统晶体的生长速度. 采用扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 等手段对柱状金刚石晶体及晶体周围触媒成分进行了表征; 结果表明, 柱状金刚石晶体在生长过程中存在{100}和{111}晶面拉长, 以及包覆在晶体周围的触媒成分偏析. 在此基础上, 阐明了柱状晶体生长机理.

关键词: 柱状金刚石, 长径比, 偏析

PACS: 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k

## 1 引言

金刚石集多种优异性能于一体, 广泛地应用于工业、科技、国防、医疗卫生等领域. 因其具有的商业价值和科研价值, 长期以来一直是广大科技工作者的研究热点, 其研究对国家具有重要的战略意义<sup>[1-8]</sup>. 自 G.E. 公司首次通过高温高压法, 利用金属催化剂与石墨 (溶剂法) 成功合成出金刚石以来<sup>[9]</sup>, 金刚石行业探索研究的脚步一直没有停止. 在采用高温高压法合成金刚石的生产过程中, 从起到催化作用的一系列过渡金属元素及其合金触媒的发现, 到熔融的金属或合金触媒的催化作用得到 Sung 等人的证实<sup>[10,11]</sup>, 都显示出触媒在金刚石合成当中的重要作用.

使用传统的过渡金属元素及其合金作为触媒, 合成的工业金刚石晶体, 一般随着合成温度的升高, 依次呈现以{100}晶面为主的六面体晶体, {100}和{111}晶面为主的六—八面晶体和{111}晶面为主八面体<sup>[12,13]</sup>, 这些晶体的形状规则, 浑圆度 (晶体的长度径向比) 都接近于 1, 同时

晶种法也同样呈现上述的规律<sup>[14,15]</sup>. 但是, 此类金刚石在实际使用过程中, 普遍存在“脱粒”现象, 其原因在于晶体的浑圆度约为 1, 金刚石与黏结剂形成化学键, 金刚石与黏结剂接触面积与晶体的裸露面积比较小, 在应对金刚石受到切磨冲击力时其把持力相对较小, 晶体容易从工具脱落, 严重的影响了工具的使用寿命<sup>[16]</sup>. 如果在合成的金刚石时适当调整晶体的形貌, 使其浑圆度大于 1, 即金刚石晶体与黏结剂形成的化学键的相对接触面积增大, 即增加胎体对金刚石的接触包镶面积, 从而增大黏结剂对晶体的把持力, 便可以有效的抑制“脱粒”现象. 因此, 开发新型的触媒和研究新的合成工艺来改变晶体形貌、增大金刚石晶体在工具胎体中的把持力成为金刚石合成的热点之一.

本文中我们使用自行研制的 FeNi 基新型触媒成功合成出了柱状工业金刚石. 通过优化触媒成分和合成工艺, 成功合成出优质高长径比粗粒度柱状金刚石晶体, 其长径比大于 2.5, 平均粒度在 0.8—1.0 mm. 利用 SEM 和 EDS 分别对金刚石的形貌和生长过程中的包覆的金属膜进行分析, 并讨论了柱

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50572032, 50731006, 50801030) 和内蒙古自然科学基金 (批准号: 2010MS0105) 资助的课题.

† E-mail: jiaxp@jlu.edu.cn

状金刚石晶体的生长机理.

## 2 实验

### 2.1 实验过程

实验是在中国式 SPD 6 × 1200 型六面顶压机上进行的. 触媒采用的是我们自行研制的 FeNi 基新型触媒. 石墨原料采用的是粒度 200 目的鳞片状石墨粉. 触媒和高纯石墨粉按一定比例均匀混合后预压成合成棒, 预压后的合成棒组装在叶蜡石合成块中, 高温高压合成实验工艺采用如图 1 所示工艺. 合成实验的最终压力为 5.4—5.7 GPa; 温度为 1370—1650 °C. 卸压后, 取出样品. 经过酸处理提纯金刚石晶体进行了观察研究分析.

本实验的合成压力是根据铋 (Bi)、钡 (Ba) 和铊 (Tl) 的高压相变点所建立的油压与腔体内部的压力的定标曲线进行标定的; 合成温度是根据 Pt60%Rh-Pt30%Rh 热电偶测定的输入功率与温度的关系曲线进行标定的<sup>[17]</sup>.

### 2.2 样品表征

采用光学显微镜观测金刚石样品形貌、颜色及内部包裹体分布状态; 使用 SEM 对晶体的微观形貌进行分析; 采用 EDS 对包覆在金刚石晶体的周围金属膜的触媒成分进行定量分析.

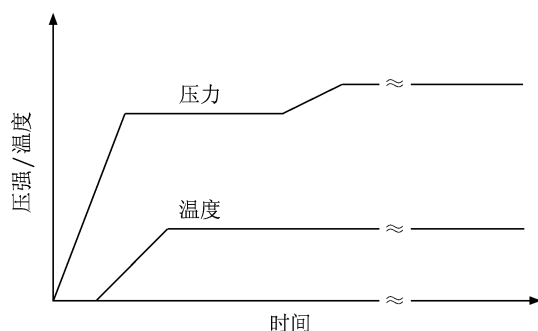


图 1 金刚石合成压力和温度的工艺曲线图

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体形貌分析

传统常规触媒合成的金刚石晶体呈以{100}晶面为主的六面体晶体, {100}和{111}晶面为主的六—八面晶体和{111}晶面为主八面体, 形状规则,

颜色呈现黄色, 晶体属于单晶 (如图 2(a) 所示), 使用新型 FeNi 基触媒生长的晶体呈现柱状, 浑圆度不再是 1, 一般情况下大于 1.5. 我们对触媒和合成工艺进行优化, 成功合成出了长径比大于 2.5, 平均粒度在 0.8—1.0 mm 的高长径比、粗粒度柱状金刚石晶体 (如图 2(b) 所示). 由于实验中采用了旁热式加热及粉末触媒工艺, 这不仅有利于金刚石在三维空间的生长, 也有利于石墨碳源在各个生长方向均匀充足的供应, 因而在合适的压力和温度条件下, 晶体生长饱满, 晶形完整, 晶体的转化率大大提高. 柱状金刚石晶体的合成, 使其在应用中通过合理的排布, 增大胎体对金刚石的接触包镶面积, 从而增大黏结剂对晶体的把持力, 便有效的抑制“脱粒”现象, 延长金刚石工具的使用寿命.

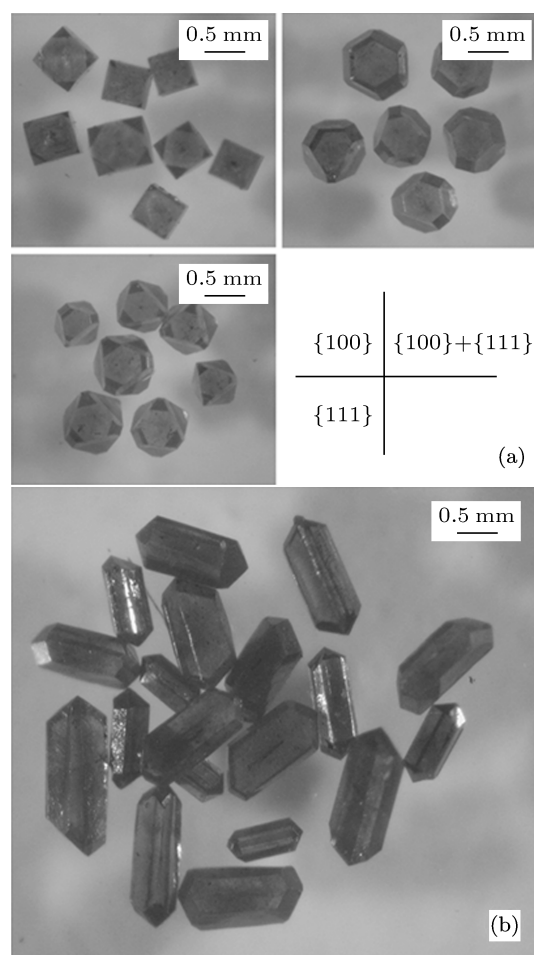


图 2 使用自行设计 FeNi-C 体系下生长的柱状晶体的光学照片

### 3.2 温度对晶体形貌、长径比的影响及生长速度分析

为了深入的了解柱状晶体的特殊形貌, 对柱

状金刚石晶体进行了扫描电镜分析. SEM 照片如图 3 所示, 晶体的合成温度由低到高, 通过观察电镜照片可以发现, 柱状金刚石晶体表面比较光滑平整, 晶体呈现出两种不同拉长方式, 如图 3(a) 所示, 晶体由被拉长的 $\{100\}$ 晶面为主和传统的 $\{111\}$ 晶面组成, 晶体的长径比大约在 2.2—2.5; 如图 3(b) 所示, 晶体的长径比明显变小, 基本不再表现出柱状, 由一些不对称的 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 晶面组成; 如图 3(c) 所示, 晶体由被拉长的 $\{111\}$ 晶面为主和传统的 $\{100\}$ 晶面组成, 晶体的长径比大约在 2.5—2.7. 对比不同温度下合成的金刚石晶体, 我们发现, 当合成温度处于金刚石生长的低温区时, 晶体呈现拉长的 $\{100\}$ 晶面为主; 而当合成温度处于金刚石生长的高温区时, 晶体呈现拉长的 $\{111\}$ 晶面为主; 通过对不同合成样品分析 (包括合成温度、触媒

与石墨的比例), 得到柱状金刚石的比率在 60%—75%之间, 且柱状晶体的比率随温度的升高而逐渐降低. 总体来说, 柱状晶体的拉长的方式基本属于这两种. 通过对不同温度下合成的晶体对比, 低温晶体长径比略大于高温晶体, 介于两者温度之间生长的晶体长径比最小, 呈现高—低—高分布. 另外, 从电镜照片我们可以看出, 晶体不再是单晶, 一般为孪晶等.

高级工业金刚石晶体的合成要求控制适当的生长速度, 既不能使晶体生长速度过快导致熔体金属来不及扩散而在晶体中产生包裹体, 影响晶体的质量; 也不能使晶体生长速度过慢导致生产成本增加等. 对于晶体的质量较好的两种不同晶形的晶体 (传统晶体与柱状晶体), 我们对其进行了生长速度的考查.

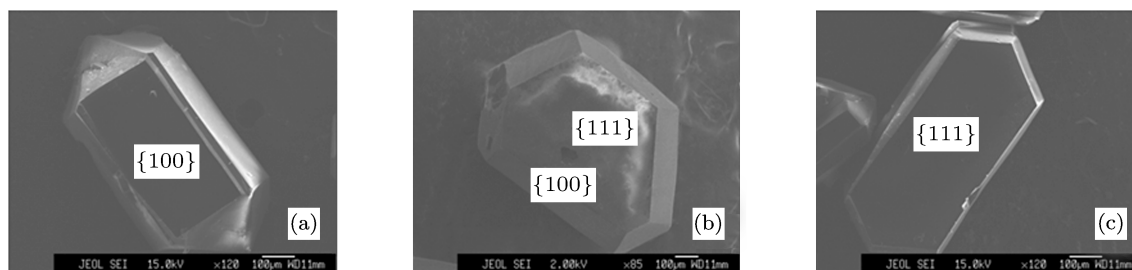


图 3 晶面形貌随温度的变化

表 1 两种不同触媒下晶体生长的速度的比较

晶体形貌	压力 /GPa	温度 /°C	生长时间 /min	大小 /mm	线性速度 /(mm/h)
传统	5.2—5.4	1300—1435	40—60	0.6—0.8	0.8—1.2
柱状	5.4—5.7	1370—1550	20—30	0.8—1.0	1.6—2.5

我们对传统触媒和自行研制的新型触媒的生长速度进行对比, 使用传统触媒合成晶体呈现传统的六面体晶体, 六—八面晶体和主八面体, 晶体生长到 0.8—1.0 mm 时, 整个生长的时间要 30 min 以上, 有的甚至需要 1 h; 而对于自行研制的新型触媒, 晶体生长到粒度在 0.8—1.0 mm 时, 时间大约在 20—30 min 左右, 说明新型触媒加快了晶体的生长速度, 如表 1 所示.

通过对两种触媒生长速度和质量的对比, 新型触媒虽然使得生长速度加快, 但没有明显影响到晶体的质量, 这表明该触媒对于碳素的溶解度较强, 晶体生长过程中, 包裹体进入金刚石的内部和表面,

在金刚石后期处理时, 内部的触媒金属能及时透过金属膜从晶体的内部到达外部; 即两种触媒体系在同样的生长条件下, 新型触媒的脱媒时间足以使得金属触媒从晶体脱出, 避免了大量包裹体的形成.

### 3.3 生长机理的研究

在金刚石生长的过程中, 金刚石的表面始终包裹着一层金属膜 (厚度大约 100  $\mu\text{m}$ ), 这层金属膜将金刚石和石墨碳源隔离开来, 如图 4 所示. 碳源溶入金属膜, 然后在金属膜的另一侧以金刚石的形式析出, 实现金刚石的生长, 碳素在金属膜内的运输

速度决定了晶体的生长速度,金属膜一旦凝固或破裂,金刚石将停止生长.当晶体的生长的压力温度条件恒定时,决定晶体生长速度的将是包覆在晶体周围的金属膜的成分.

为了验证金刚石生长过程,分析柱状晶体的生长机理,进行了以下处理:在样品棒料被敲开后,对某个晶体的位置的触媒 FeNi 成分进行分析.如图 4 为晶体生长过程中包覆在晶体周围的金属膜的光学照片.我们对其金属触媒膜的特定区域(图中的 A 和 B 区域)进行 EDS 触媒 Fe 和 Ni 元素成分测试,结果表 2 所示.

表 2 金刚石生长金属膜成分测试(其中 [Fe] 和 [Ni] 分别表示 Fe 和 Ni 的平均含量(质量),  $\Delta[\text{Fe}]$  和  $\Delta[\text{Ni}]$  为测量偏差值)

选定测试区域	[Fe]/%	[Ni]/%	$[\text{Fe}]_A - [\text{Fe}]_B$	$[\text{Ni}]_A - [\text{Ni}]_B$
A	81.419	18.581	4.930	-4.930
B	76.489	23.511		

从表 2 得出顶端(A区)金属膜中 Fe 和 Ni 元素的成分是  $\text{Fe}_{81.419}\text{Ni}_{18.581}$ ;侧面(B区)金属膜成分是  $\text{Fe}_{76.489}\text{Ni}_{23.511}$ .根据溶剂理论,工业级金刚石生长驱动力同过剩压成正比,生长速度同过剩溶解度成正比,而过剩溶解度的大小取决于溶解度的大小.触媒金属合金溶碳能力取决于触媒合金 3d 轨道中的平均电子数,触媒平均电子数越低,其溶碳能力越弱. Fe 触媒同碳的结合能大于 Ni 触媒同碳结合能,也就是说, Fe 的溶碳能力大于 Ni, Fe 含量多的触媒的过剩溶解度大于 Fe 含量少的触媒的过剩溶解度,因而生长速度较快<sup>[5]</sup>.

EDS 的测试结果表明,包覆在晶体周围 FeNi 组分比不同,即表现出两种触媒同石墨的结合能的不同.在  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$  合成金刚石的过程中,在一定的生长时间内, Fe 的含量越高,生长速度越快,所以

晶体在生长过程中,一个晶面的生长速度高于另一个晶面的生长速度.测试结果符合了触媒成分偏析模型.即金刚石晶体表面金属膜的成分偏析,造成在晶体生长的过程金属膜成分的差异,从而导致晶体表面不同部分的生长速度不同,即某一个晶面的生长速度高于另一个晶面的生长速度,从而形成了异型晶体——柱状晶体.

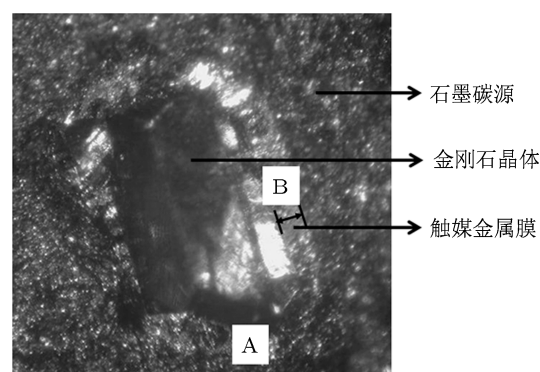


图 4 金属膜的光学照片和成分测试位置

## 4 结论

通过优化触媒成分和合成工艺,成功合成出优质长径比大于 2, 平均粒度在 0.8—1.0 mm 的高长径比、粗粒度柱状金刚石晶体,可以有效的抑制工具使用过程的脱粒现象;晶体主要沿{100}晶面和{111}晶面拉长;柱状晶体的生长速度明显高于传统晶体的生长的速度,且晶体为优质;对包覆在晶体周围的金属膜成分进行分析讨论,得出成分偏析是柱状晶体形成的重要因素.柱状晶体的合成和生长机理的研究,对促进工业级金刚石异性晶体的研究和应用具有基础指导意义.我们期望研究工作能对工业金刚石的开发和应用提供帮助.

- [1] Ekimov E A, Sidorov V A, Bauer E D, Mel'nik N N, Curro N J, Thompson J D, Stishov S M 2004 *Nature* **428** 542
- [2] Koizumi S, Watanabe K, Hasegawa M, Kanda H 2001 *Science* **292** 1899
- [3] Wang J T, Chen C F, Kawazoe Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 012102
- [4] Burns R C, Hansen J O, Spits R A, Sibanda M, Melbourn C M, Welch D L 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1433
- [5] Luo X G, Liu Z Y, Xu B, Yu D L, Tian Y J, Wang H T, He J L 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 17851
- [6] Kalish R, Reznik A, Uzan-Saguy C, Cytermann C 2000 *Appl.*

*Phys. Lett.* **76** 757

- [7] Han Q G, Ma H A, Xiao H Y, Li R, Zhang C, Li Z C, Tian Y, Jia X P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1923 (in Chinese) [韩奇钢, 马红安, 肖宏宇, 李瑞, 张聪, 李战厂, 田宇, 贾晓鹏 2010 物理学报 **59** 1923]
- [8] Hong G F, Jia X P, Li S S, Zhang Y F, Li Y, Zhao M, Ma H A 2010 *Chin. Phys. B* **19** 118101
- [9] Bundy F P, Strong H T, Wentorf R H 1955 *Nature* **176** 51
- [10] Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 784
- [11] Sung C, Tai M 1995/1996 *High Temperature -High Pressure* **27/28**

523

- [12] Qin J M, Zhang Y, Cao J M, Tian L F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058102 (in Chinese) [秦杰明, 张莹, 曹建明, 田立飞 2011 物理学报 **60** 058102]
- [13] Liu X B, Jia X P, Guo X K, Zhang Z F, Ma H A 2010 *Cryst. Growth. Des.* **10** 2895
- [14] Zhou L, Jia X P, Ma H A, Zheng Y J, Li Y T 2008 *Chin. Phys. B*

17 4665

- [15] Lin I C, Lin C J, Tuan W H 2011 *Diamond Relat. Mater.* **20** 42
- [16] Webb S W 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 2043
- [17] Ma H A, Jia X P, Chen L X, Zhu P W, Guo W L, Guo X B, Wang Y D, Li S Q, Zou G T, Bex P 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 11269

## Synthesis and growth mechanism of high length-diameter ratio strip-shape diamond by HPHT\*

Hu Mei-Hua<sup>1)</sup> Ma Hong-An<sup>1)</sup> Yan Bing-Min<sup>1)</sup> Zhang Zhuang-Fei<sup>1)</sup> Li Yong<sup>1)</sup>  
Zhou Zhen-Xiang<sup>1)</sup> Qin Jie-Ming<sup>2)</sup> Jia Xiao-Peng<sup>1)</sup>†

1) (State Key of Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (Physical College, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000, China)

(Received 15 June 2011; revised manuscript received 10 August 2011)

### Abstract

To extend the kind of diamond and solve the low life of diamond tools because of the insufficiency of holding force, the strip-shape diamond with more than 2.5 in length-diameter ratio and 0.8—1.0 mm in length is synthesized by optimizing FeNi based catalyst composition and using the technology in the China-type cubic anvil high pressure apparatus. Because of the unique morphology, the threshing phenomenon appearing in the using of diamond tools is controlled effectively. Furthermore, we find that the growth rate of strip-shape diamond is much faster than that of the conventional diamond. Strip-shape diamond morphology and catalyst composition around the growing diamond crystal are characterized by SEM and EDS. The results indicate that the facets of diamond crystal are elongated along {100} and {111} faces and catalyst compositions around the growing diamond crystal become segregated. On this basis, we illustrate the growth mechanism of strip-shape diamond.

**Keywords:** strip-shape diamond crystal, the length-diameter ratio, segregation

**PACS:** 81.05.ug, 81.10.Aj, 07.35.+k

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50572032, 50731006, 50801030), and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (Grant No. 2010MS0105).

† E-mail: jiaxp@jlu.edu.cn