

高压下多晶体金刚石的烧结机制^{* 1)}

二元掺杂物和金刚石的相互作用

沈主同 王莉君 杨奕娟 聂建军 刘宇明 张 军

(中国科学院物理研究所)

一、前 言

目前,人造大颗粒金刚石的具体方法很多,其中以静态高压下用细粒金刚石和适量的某些非金刚石物质——掺杂物(通称为“粘结剂”)作原料烧结成大颗粒多晶体(通称为“聚晶体”)金刚石为较有成效的方法。这种方法在七十年代受到人们极大的关注^[1-3]。

由于控制这种烧结过程的因素很多,例如压力、温度、时间和掺杂物,还有原料的粒度、形状和表面状态,以及烧结时的气氛和气压等等,致使对这种金刚石的形成机制难以较深入的研究,这有碍于探索具有较高耐磨、耐热²⁾等综合性能的多晶体金刚石的有效途径。

我们认为,(1)这种烧结过程中,金刚石颗粒间的结合,主要是所用掺杂物和金刚石相互作用的结果;(2)这种多晶体金刚石的性能主要与其相互作用的状态以及随后的变化有关。因此,了解高压高温下掺杂物和金刚石的相互作用有利于深入研究这种多晶体金刚石的烧结机制。

根据一些元素与碳相互作用的原子结合力性质分析,我们选择了钛-硅、钛-硼等二元掺杂物进行实验。

二、实验技术与方法

实验是在 4×200 吨四面体型高压高温设备上进行的。组合压砧三角顶面边长 17.5 毫米,叶蜡石四面体边长约 24.5 毫米。油压达 1000 公斤/厘米²时,设备负荷为 200 吨。室温下标定压力-负荷关系时,铋的高相变点 (77 ± 3 千巴) 开始于油压 910—925 公斤/厘米²,结束于 980—1000 公斤/厘米²。实验中选用的油压在 980 公斤/厘米²左右。

所选用的掺杂物和金刚石相互作用形成化合物的温度范围较宽,但在高压下烧结温

* 1977 年 7 月 28 日收到。

1) 张红兵、陈良辰、程月英、成向荣、孙帼显等参加了部分工作。

2) 耐磨性可用磨耗比进行对比。按金刚石和砂轮(我们用 80 目粒度、中硬 1-ZY1、陶瓷粘结剂碳化硅砂轮)对磨所得的重量比计算。

耐热性一般指在某一高温下的抗氧化性、耐热腐蚀性和热强度等。此处按金刚石在某一高温处理前后磨耗比的变化进行对比。

度选择得当,对于增大难熔组元原子的扩散和激活整个烧结过程是很重要的。掺杂物为钛-硅的样品烧结温度大致是在高压下硅的扩散、熔化或出现共熔相的温度。掺杂物为钛-硼的样品,烧结温度大致是在高压下钛的扩散、熔化或出现共熔相的温度。这种现象是通过自动记录电压曲线进行观察和控制的。

试样装配见图 1。细粒金刚石先经丙酮和酒精清洗,然后烘干。掺杂物按占原料总原子数的百分比计算,在掺钛-硅的样品中钛约占 2%,硅约占 4%;在掺钛-硼的样品中钛约占 1%,硼约占 2%。净化处理的条件为真空 5×10^{-5} — 8×10^{-6} 托时,温度约 700℃,保温半小时。

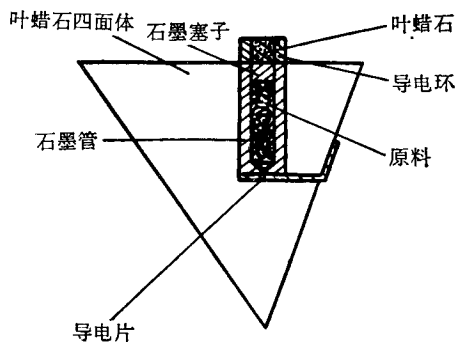


图 1 试样装配

三、实验结果

在上述压力和温度范围进行了实验。掺钛-硅的样品,在略低于硅的熔化温度时,只要 2—5 秒钟的保温时间就可获得外表光滑、尺寸为 $\phi 2.5$ 毫米 $\times$ 3—4 毫米的烧结多晶体金刚石。在同样的温度下保温时间增长(例如 10 秒钟左右),或在略高于硅的熔化温度,虽只保温 1—2 秒钟,就能获得外表粗糙不均匀、尺寸为 $\phi 3$ —4 毫米 $\times$ 3—4 毫米的多晶体金刚石,外表系生长多晶体金刚石,内芯是烧结多晶体金刚石。这种掺杂的样品,实验室的成品率达 80—90%,有时更高。磨耗比一般为 10,000—50,000,个别超过 100,000。掺钛-硼的样品具有类似的烧结状况,但实验室的成品率较低。其磨耗比可达 10,000—100,000,个别超过 300,000。曾在同样条件下测试了七颗天然单晶体和一颗天然多晶体(carbonado 即黑金刚石)金刚石的磨耗比,结果列入表 1。曾抽出若干磨耗比偏低的烧结体金刚石进行耐热性试验,结果列入表 2。从表 2 可见,这种金刚石经 1000—1300℃ 高温处理后,尚能保持较高的耐磨性能,有的有较大升高。

掺钛-硅的烧结体金刚石经扫描电子显微镜和转靶 X 光衍射分析,分析结果见图 2 和 3。高温处理后的样品未发现异常。

表 1 几颗天然金刚石的磨耗比

序号	类型、外形与尺寸	测试部位	磨耗比(万)
1	平八面体,外表光滑,白色略暗,3.5—4 毫米	(110) 面	8.0
2	平八面体,外表光滑,白色透明,3—3.5 毫米	(110) 面	7.3
3	平八面体,表面有生长台阶,白色略暗,3 毫米	(111) 面	7.5
4	凸八面体,外表光滑,黄色,3—4 毫米	(111) 面	4.0
5	凸十二面体,外表光滑,白色略蓝,4.5—5 毫米	(110) 面	13.0
6	平六面体,表面粗糙,乳白带黄,约 3 毫米	(100) 面	8.4
7	平六面体,表面粗糙,乳白带黄,3 毫米	(100) 面	9.8
8	块状多晶体,表面粗糙黑色,7—8 毫米	任取二处	1.5 3.5

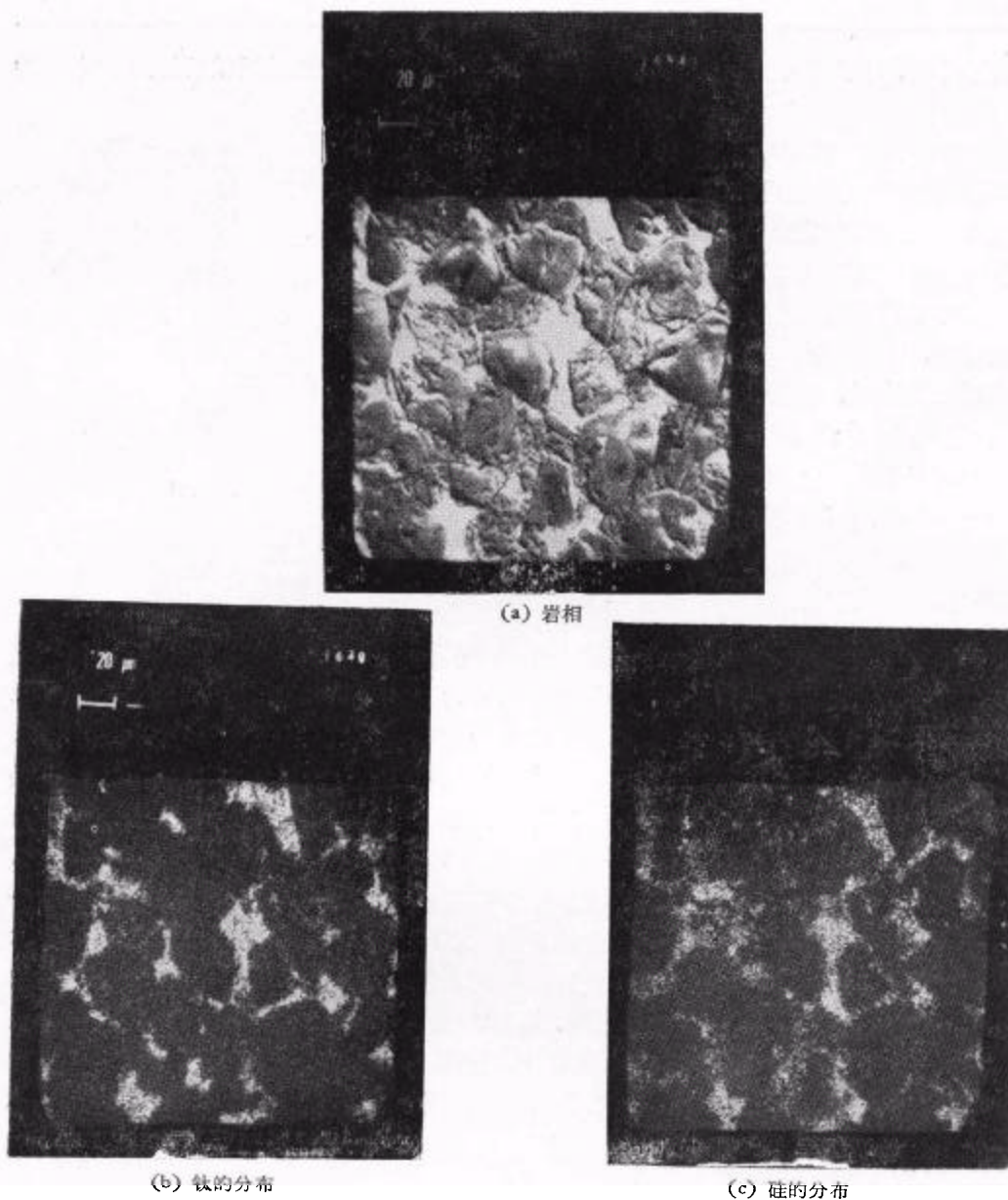


图2 样品横断面的岩相观察及相应的钛、硅元素的分布状况

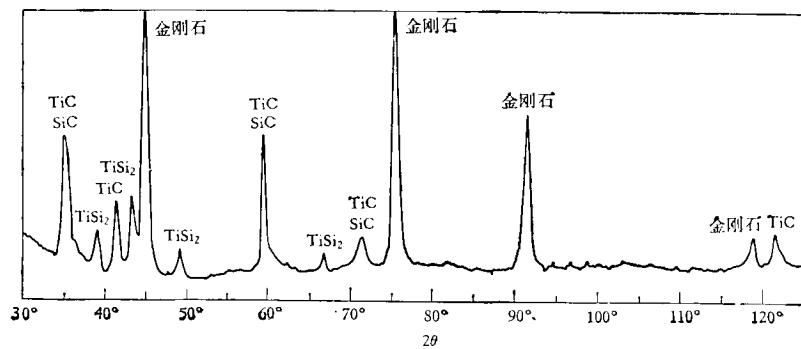


图3 样品X光衍射的主要谱线

表 2 若干样品的耐热性

样品号	掺 杂 物	高 温 处 理 工 艺	磨 耗 比 (万)	
			高温处理前	温度处理后
1702	钛-硅	1000℃, 升温 9 分钟, 保温 5 分钟	4.0	3.4
1970	钛-硅	1000℃, 升温 7 分钟, 保温 5 分钟	1.1	2.6
2199	钛-硅	1000℃, 升温 7 分钟, 保温 5 分钟	1.0	1.6
2531	钛-硅	1050℃, 升温 10 分钟, 保温 5 分钟	2.6	2.0
2535	钛-硅	1050℃, 升温 10 分钟, 保温 5 分钟	1.4	1.9
2540	钛-硅	1050℃, 升温 10 分钟, 保温 5 分钟	1.3	3.5
2545	钛-硅	1050℃, 升温 10 分钟, 保温 5 分钟	2.4	1.7
1784	钛-硅	1100℃, 升温 10 分钟, 保温 5 分钟	1.0	2.2
2392	钛-硅	1200℃, 升温 20 分钟, 保温 5 分钟	1.3	1.4
2414	钛-硅	1300℃, 升温 26 分钟, 保温 5 分钟	1.1	3.8
2296	钛-硅	1300℃, 升温 26 分钟, 保温 5 分钟	3.0	3.3
1607	钛-硼	1000℃, 升温 21 分钟, 保温 5 分钟	7.1	4.5
1612	钛-硼	1000℃, 升温 35 分钟, 保温 5 分钟	6.6	3.7
2101	钛-硼	1000℃, 升温 7 分钟, 保温 5 分钟	1.5	1.5
2115	钛-硼	1000℃, 升温 7 分钟, 保温 5 分钟	2.9	6.4

四、讨 论

从图 2 可知, 所用掺杂物钛、硅等元素主要分布在金刚石颗粒之间(本实验中为金刚石晶界)。而图 3 表明, 这些掺杂物和金刚石相互作用的结果使得晶界处形成了碳化硅、碳化钛、二硅化钛等化合物。这些化合物强化了金刚石颗粒间的结合, 所以具有较高的耐磨、耐热等综合性能。但这些化合物在硬度、熔点、化学稳定性等方面, 即其原子结合力的性质和大小等方面有一定差异, 因此强化晶界的效应就有差异。这些必然反映到这种多晶体金刚石的耐磨、耐热等宏观性能方面上来。显然掺杂物为钛-硼的样品具有类似情况。

实验中烧结工艺表明, 这种多晶体金刚石形成的条件, 首先就是所用掺杂物和金刚石相互作用的条件, 也就是形成上述类金刚石点阵结构的化合物、间隙相化合物和类间隙相化合物的条件。实验也表明, 在高压下烧结温度选择在掺杂物中有一组元出现液相或共熔相时, 可以激活这些化合物的形成, 从而激活整个烧结过程。

参 考 文 献

- [1] H. T. Hall, *Science*, **169-3948** (1970), 868.
- [2] В. И. Вепринцев и др., *Синтетические алмазы*, **6** (1974), 34.
- [3] 中国科学院物理研究所六〇一组、桂林冶金地质研究所、首都钢铁公司地质勘探队, *物理*, **3** (1974), 133.

THE MECHANISM OF SINTERING POLYCRYSTAL DIAMOND UNDER HIGH PRESSURE

THE INTERACTION BETWEEN THE BINARY INCLUSIONS AND DIAMOND

SHEN ZHU-TONG WANG LI-JUN YANG YI-JUAN
NIE JIAN-JUN LIU YU-MING ZHANG JUN

(Institute of Physics, Academia Sinica)