



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102600766 A

(43) 申请公布日 2012.07.25

(21) 申请号 201210087885.4

(22) 申请日 2012.03.30

(71) 申请人 常熟市怡华金刚石有限公司
地址 215554 江苏省苏州市常熟市冶塘镇
申请人 常州大学

(72) 发明人 李坤 李政 杨青松 沈建民
俞建名

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 韩朝晖

(51) Int. Cl.
B01J 3/06(2006.01)

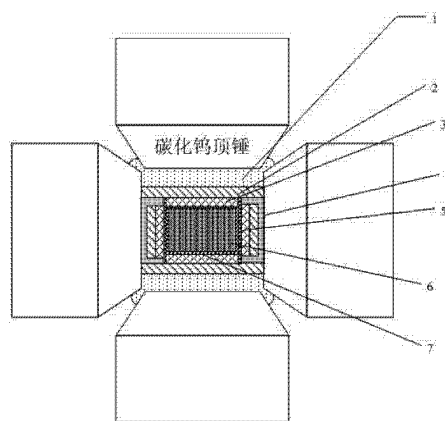
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种六面顶压机合成宝石级金刚石的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,以粒径小于 50 微米的优质金刚石微粉为原料,以层叠方式将触媒和金刚石微粉装填在金属杯中,200-400MPa 压力下致密化,组成间接加热式金刚石合成装配,温度 1450-2000℃、压力 5-6 万大气压、20-240h 条件下,在六面顶合成压机中高温高压合成制得宝石级金刚石;所述的金刚石合成装配以金属铌、钽、钼或钨制作金属杯(兼加热元件),外加氧化铝陶瓷材料制作高温保护管。根据本发明方法组装成间接加热金刚石合成装配,可以满足更高的合成温度和更长时间的加热,提高六面顶压机金刚石合成工艺和装备的稳定性,实现高压高温下宝石级金刚石的合成。



1. 一种六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,其特征在于,以金刚石微粉为原料,以层叠方式将触媒和金刚石微粉装填在金属杯中,200-400MPa 压力下致密化,组成间接加热式金刚石合成装配;所述的合成装配以金属铌、钽、钼或钨制作金属杯,将金属杯置于内衬白云石套管的叶腊石粉压块的圆柱形合成腔内,金属杯外包裹氧化铝陶瓷高温保护管,高温保护管外径与白云石套管内径相匹配;金属杯两侧分别设置金属导电片;白云石套管两端分别由填充氧化铝陶瓷绝热片的复合导电堵头封闭,金属杯、金属导电片和复合导电堵头导电连接;将合成装配置于六面顶压机中,在温度 1450-2000℃、压力 5-6 万大气压、20-240h 条件下,高温高压合成制得宝石级金刚石。

2. 根据权利要求 1 所述的六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,其特征在于,所述的方法包括以下步骤:

(1) 以金属铌、钽、钼或钨制作成金属杯;

(2) 以质量百分比 75 ~ 90% : 10 ~ 25% 的 α -氧化铝和滑石为骨料,经 850-1200℃ 烧结制成壁厚为 3-8mm,内径和所述的金属杯外径相匹配,高度相同的高温保护管;

(3) 采用低碳钢制作复合导电堵头的导电外壳,厚度 ≥ 3 mm,外径与高温保护管外径相同,导电外壳内填充绝热片组成圆柱状复合导电堵头,绝热片至少包括一片为质量百分比 75 ~ 90% : 10 ~ 25% 的 α -氧化铝和滑石经 850-1200℃ 烧结制成的氧化铝陶瓷圆片,厚为 3-8mm,直径 \geq 金属杯外径;

(4) 以金刚石微粉为原料,以层叠方式将片式触媒和金刚石微粉填装于金属杯中,在 200-400MPa 压力下致密化;

(5) 组装合成装配:将金属杯置于内衬白云石套管的叶腊石粉压块的圆柱形合成腔内,金属杯外包裹高温保护管,高温保护管外径与白云石套管内径相匹配;金属杯两侧分别设置金属导电片并与金属杯连接;白云石套管两端分别由复合导电堵头封闭,氧化铝陶瓷圆片与金属导电片相接触,且导电外壳与金属导电片连接;

(6) 将组装后的合成装配,放置于六面顶压机中,六面顶压机中的合成条件为:温度 1450-2000℃;压力 $5-6 \times 10^3$ MPa;时间 20-240 小时;所得合成棒经电解、破碎、筛选即得金刚石单晶。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,其特征在于,所述的金属杯壁厚 0.1-0.3mm、直径 10-50mm、高度 10-50mm。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,其特征在于,所述的高温保护管采用以下方法制备:按照质量百分比 α -氧化铝:滑石 = 75 ~ 90% : 10 ~ 25% 配制骨料,加入骨料质量 1 ~ 4% 的粘结剂聚乙烯醇,通过湿法球磨工艺制得浆料,浆料喷雾造粒制得陶瓷干粉;再将陶瓷干粉压制成型,850-1200℃ 烧结,制得所述的高温保护管。

5. 根据权利要求 2 所述的六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,其特征在于,所述的复合导电堵头中,导电外壳内填充两块叠加的绝热片,一片为氧化铝陶瓷圆片,另一片为白云石圆片。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,其特征在于,所述的金属导电片为直径与高温保护管外径相同的圆片,采用金属铌、钽、钼或钨制作。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,其特征在于,所述的金刚石微粉粒径小于 50 微米。

一种六面顶压机合成宝石级金刚石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种人造金刚石的合成方法,特别是涉及一种六面顶金刚石压机合成宝石级金刚石的方法。

背景技术

[0002] 人造金刚石工业生产,一般以高纯石墨为原料,加入合金触媒(例如 Fe, Ni, Mn, Co 等形成的合金),在高温高压下将石墨部分转化为金刚石。按照现有的工业合成金刚石工艺,在 30 分钟的高温高压环境下,利用铁镍粉末触媒合成的金刚石粒径大约 100 微米。如果按照晶体恒速生长理论推测,通过延长合成时间来生长直径 3mm 的金刚石,需要的合成时间为 30 小时。但实际上由于晶体生长并非恒速,随晶体粒径的增大,各个平整表面的面积也迅速增大,按照层状生长理论,其生长速度也越来越慢;生长直径 3mm 以上的金刚石单晶需要超过 6 天时间。因此,现有的金刚石合成装配及工艺难以满足要求。

[0003] 目前用于磨料级金刚石生产的合成装配存在的问题为:(1)长时间加热时,叶腊石粉压块温度升高,容易爆锤。合成腔和发热元件的温度超过 1450℃,长时间加热使叶腊石粉压块温度升高,温度高于相变温度时引起材料发生体积突然变化,从而引起爆锤;(2)发热元件在长时间加热时稳定性差。目前普遍使用的间接加热方式其发热元件为冷压石墨管或电热合金。前者在高压下形变量较大,电阻值的稳定性差、工艺重复性差。后者为铁质合金(含铁 65-80%、铬 13-27%、铝 4-7%、铈、钽、钼三者中的一种或多种的混合物 0.5-2%),熔点相对较低,难以承受更高的加热温度。另外,铁、铝的还原性强,在高温下容易被氧化,与酸性氧化物或含有氧化性离子的氧化物发生反应,进而电阻值发生变化。(3)长时间加热时顶锤的前后两端温差变大,膨胀应力易引起爆锤。

[0004] 在设备方面,随着我国金刚石合成设备的技术更新,大多数企业已经淘汰了老式的增压器系统,而采用更为有效的高压泵进行增压,打破了增压器系统由于油缸活塞行程有限造成的合成时间限制。用高压泵进行增压可以无时限保压。这就为宝石级金刚石的合成提供了有利条件。

[0005] 如何提高金刚石合成工艺和装备的稳定性,满足合成工艺所要求的更高的合成温度,延长加热时间,减少顶锤损耗,在六面顶金刚石压机上实现宝石级金刚石的合成是本发明所要解决的问题。

发明内容

[0006] 本发明针对现有金刚石合成中存在的问题,旨在提供一种六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,通过改进间接加热金刚石合成装配,以金刚石微粉为原料,在更高的合成温度下延长高温合成时间,实现六面顶压机上宝石级金刚石的合成。

[0007] 简言之,本发明以高熔点金属制作金属杯并兼作电热元件,外加氧化铝陶瓷材料制作高温保护管,组装成间接加热金刚石合成装配(块),在金属杯中填充金刚石微粉,通过提高合成温度和延长加热时间,采用六面顶金刚石压机高压高温条件下合成宝石级金刚

石。

[0008] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

一种六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,其特征在于,以金刚石微粉为原料,以层叠方式将触媒和金刚石微粉装填在金属杯中,200-400MPa 压力下致密化,组成间接加热式金刚石合成装配;所述的合成装配以金属铌、钽、钼或钨制作金属杯,将金属杯置于内衬白云石套管的叶腊石粉压块的圆柱形合成腔内,金属杯外包裹氧化铝陶瓷高温保护管,高温保护管外径与白云石套管内径相匹配;金属杯两侧分别设置金属导电片;白云石套管两端分别由填充氧化铝陶瓷绝热片的复合导电堵头封闭,金属杯、金属导电片和复合导电堵头导电连接;将合成装配置于六面顶压机中,在温度 1450-2000℃、压力 5-6 万大气压、20-240h 条件下,高温高压合成制得宝石级金刚石。

[0009] 所述的方法具体包括以下步骤:

(1) 以金属铌、钽、钼或钨制作成金属杯(兼发热元件)。

[0010] (2) 以质量百分比 75 ~ 90% : 10 ~ 25% 的 α -氧化铝和滑石为骨料,经 850-1200℃ 烧结制成壁厚为 3-8mm,内径和所述的金属杯外径相匹配,高度相同的高温保护管。

[0011] (3) 采用低碳钢制作复合导电堵头的导电外壳,厚度 ≥ 3 mm,外径与高温保护管外径相同,导电外壳内填充绝热片(通电端保护垫片)组成圆柱状复合导电堵头,绝热片至少包括一片为质量百分比 75 ~ 90% : 10 ~ 25% 的 α -氧化铝和滑石经 850-1200℃ 烧结制成的氧化铝陶瓷圆片,厚度为 3-8mm,直径 \geq 金属杯外径。

[0012] (4) 以金刚石微粉为原料,以层叠方式将片式触媒和金刚石微粉填装于金属杯中,在 200-400MPa 压力下致密化。

[0013] (5) 组装合成装配:将金属杯置于内衬白云石套管的叶腊石粉压块的圆柱形合成腔内,金属杯外包裹高温保护管,高温保护管外径与白云石套管内径相匹配;金属杯两侧分别设置金属导电片并与金属杯连接;白云石套管两端分别由复合导电堵头封闭,氧化铝陶瓷圆片与金属导电片相接触,且导电外壳与金属导电片连接。

[0014] (6) 将组装后的合成装配,放置于六面顶合成压机中,六面顶压机中的合成条件为:温度 1450-2000℃;压力 5-6 万大气压($5-6 \times 10^3$ MPa);时间 20-240 小时;所得合成棒经电解、破碎、筛选即得金刚石单晶。

[0015] 所述的金属杯由高熔点金属,如铌、钽、钼、钨金属板材通过冲压工艺或焊接工艺制作。金属杯可以采用一端封闭的杯体加金属杯盖的形式,或两只单端封闭的杯体开口端扣合的形式组成,其尺寸可根据六面顶压机合成腔大小确定,通常为壁厚 0.1-0.3mm、直径 10-50mm、高度 10-50mm。本发明方法中,金刚石合成原料填充在金属杯内,同时金属杯并兼作电热元件,杯外包裹的高温保护管可以有效地将电热元件与叶腊石粉压块隔离。

[0016] 所述的高温保护管采用以下方法制备:按照质量百分比 α -氧化铝:滑石 = 75 ~ 90% : 10 ~ 25% 配制骨料,加入骨料质量 1 ~ 4% 的粘结剂聚乙烯醇,通过湿法球磨工艺制得浆料,浆料喷雾造粒制得陶瓷干粉;再将陶瓷干粉压制成型,850-1200℃ 烧结,制得所述的高温保护管。

[0017] 所述的复合导电堵头中,导电外壳内填充两块叠加的绝热片,一片为氧化铝陶瓷圆片,另一片为白云石圆片。

[0018] 所述的金属导电片为直径与高温保护管外径相同的圆片,采用高熔点金属制作,

包括金属铌、钽、钼或钨。

[0019] 所述的金刚石微粉粒径小于 50 微米。

[0020] 所述的触媒可采用现有的金刚石合成中的触媒,例如质量百分比为铁 65-75%、镍 22-35%、钴 0-8% 的铁镍钴合金触媒。

[0021] 本发明方法以高熔点金属(铌、钽、钼、钨)制作金属杯并兼作电热元件,外加氧化铝陶瓷材料制作高温保护管,可以提供更高的加热温度,延长加热时间;以金刚石微粉为原料,在适当的工艺条件下合成得到宝石级金刚石单晶。

[0022] 本发明的优点和有益效果包括:

(1) 铌、钽、钼、钨等金属的熔点高,以高熔点金属制作的金属杯兼作发热元件,可承受的加热温度大幅提高;且长时间加热的稳定性好。

[0023] (2) 金属杯兼作发热元件,杯外包裹的高温保护管可以防止叶腊石粉压块的相变,降低爆锤风险。

[0024] (3) 以 α -氧化铝和滑石制作的陶瓷高温保护管和绝热片(通电端垫片)的高温绝缘性优良,在高温下不发生相变,体积膨胀率变化小,腔体的保压稳定性好。另外,该陶瓷在温度高于 1450℃ 时有少量的液相产生,有利于压力传递,腔体内的压力均匀性好,从而可以改善金刚石颗粒的分布均匀性和集中度。

[0025] (4) 以粒径小于 50 微米的优质金刚石微粉为原料生长宝石级金刚石,避免了石墨转化成金刚石过程的体积收缩(石墨密度 1.9g/cm³,金刚石密度 2.3g/cm³)。减小了金刚石生长过程中总体积的变化量,系统的体积稳定性好。

[0026] (5) 合成原料的填装方式采用层叠式,高温下金刚石的电导率远远低于金属电热元件,因此不需要复杂的间接加热装配,结构简单,稳定性提高。

[0027] (6) 本发明的间接加热合成装配的结构更加紧凑,合成装配产品的运输性能提高,降低了破损率。

[0028] 下面结合具体实施例对本发明进行详细描述。本发明的保护范围并不以具体实施方式为限,而是由权利要求加以限定。

[0029]

附图说明

[0030] 图 1 本发明方法中金刚石合成装配的结构示意图。

[0031] 1、叶腊石粉压块,2、白云石套管,3、氧化铝陶瓷高温管,4、复合导电堵头,5、金属导电片,6、合成芯柱,7、金属杯(兼发热元件)。

[0032] 图 2 金刚石微粉与片式触媒装填方式示意图。

[0033] 7、金属杯,8、片式触媒,9、金刚石微粉。

[0034]

具体实施方式

[0035] 一种六面顶压机合成宝石级金刚石的方法,具体包括以下步骤:

(1) 高熔点金属杯兼电热元件制作

将铌、钽、钼、钨等金属板材冲压或焊接成厚度为 0.1-0.3mm,直径 10-50mm、高度

10-50mm 的杯状发热元件。

[0036] (2) 高温保护管粉料制备

将 α -氧化铝和滑石粉按质量百分比 75 ~ 90% : 10 ~ 25% (优选 85% : 15%) 混合, 装于球磨罐内, 以水为介质, 用刚玉球将其研磨成粒径小于 200 目的浆料, 再按氧化铝和滑石粉质量 1 ~ 4% (优选 3%) 加入聚乙烯醇 (PVA 分子量 ≥ 10000 , 聚乙烯醇水溶液浓度为 5-10%), 用喷雾造粒工艺将其制备成粒径 0.3-0.7mm 的粉团。

[0037] (3) 高温保护管制作

将步骤(2)中制备的陶瓷粉料经压制成型、高温烧结制成壁厚为 3-8mm, 内径和长度与上述杯状发热元件外径和高度匹配的保护套管。将陶瓷粉料用钨钢模具压制成所需的管状坯件, 将其埋于粗颗粒氧化铝粉中, 于 850-1200°C 烧结 1-3 小时 (优选 3.5°C /min 升温到 550°C 保温 1 小时脱胶; 再以 5°C /min 升温到至 1000°C, 烧结 1 小时) 成为高温保护陶瓷管。陶瓷在烧结过程中的收缩率为 5-8%, 因此, 模具的设计应按实际收缩率做相应的尺寸放大。

[0038] 将管状坯件埋于氧化铝粉中烧结, 一方面埋粉限制了烧结过程中陶瓷管沿直径方向的收缩变形, 保证了管的直径均匀性和管径尺寸; 另一方面, 高温烧结去除了挥发性的物质 (如原料中的羟基、水分和粘结剂), 避免了所制得的高温管在合成金刚石的高压高温条件下产生气体; 第三, 通过烧结工艺, 陶瓷管的密度较大, 强度高, 不易破碎。

[0039] (4) 复合导电堵头制作

复合导电堵头的导电外壳为低碳钢材料冲压成型, 厚度为至少为 3mm, 外缘直径与粉压块的腔体直径相匹配。导电外壳内填充两块绝热片, 一块为上述步骤(2)中粉体干压成型并于 850-1200°C (优选 1000°C) 烧结 1-3 小时而成的氧化铝陶瓷圆片。另一块为白云石圆片。白云石圆片制作工艺为: 白云石粉体 (粒径 100-300 目)、水玻璃 (模数 2.3) 和聚乙烯醇 (分子量大于 10000) 的质量百分比为 84% : 13% : 3% (聚乙烯醇在使用时配制成浓度为 5% 水溶液), 将上述物料于搅拌器内搅拌均匀, 用干压成型工艺压制成圆片, 再于 450°C 加热 1-2 小时。将白云石绝热片和氧化铝陶瓷绝热片依次填充在导电外壳内, 制成复合导电堵头。

[0040] (5) 金属杯 (兼电热元件) 内物料填充

将粒径小于 50 微米的金刚石微粉和片式触媒以层叠方式填装在金属杯中 (如图 2), 片式触媒之间的距离 (金刚石微粉层厚度) 为 2-5 mm (取决于希望合成出的金刚石单晶尺寸), 在 200-400MPa 压力下致密化。

[0041] (6) 组装合成装配

将粉压块、高温保护管、填充物料的金属杯、金属导电片、复合导电堵头等组装成合成装配 (如图 1)。

[0042] (7) 宝石级金刚石的合成

将组装后的合成装配放置于六面顶合成压机中, 按程序将压力和温度升到所需值, 温度 1450-2000°C; 压力 5-6 万大气压 ($5-6 \times 10^3$ MPa); 保持 20-240 小时; 所得合成棒经电解、破碎、筛选即可得产品。

[0043] 实施例 1

在腔体直径 23mm 的六面顶金刚石压机中合成宝石级金刚石, 合成装配包括:

粉压块尺寸: 38mm³

高温保护管: 壁厚 5mm, 外径 23mm, 内经 13mm, 高度 11.6 mm

金属杯：金属钼，壁厚 0.2mm，外径 13mm，高度 11.6mm

高熔点金属导电片：金属钼，厚度 0.2mm，直径 23mm

复合导电堵头：钢壳：厚度 3mm，外径 23mm，高度 13mm

氧化铝陶瓷圆片：直径 17mm，厚度 5mm

白云石圆片：直径 17mm，厚度 5mm。

[0044] 合成条件：温度 1450℃（用钽丝相变估算）；压力 52000 大气压；合成时间：55 小时。

[0045] 使用原料：W14 金刚石微粉 2.8g，铁-镍触媒片 4 片。

[0046] 所得产品：直径 1mm 以上金刚石单晶 1.61 克，最大颗粒直径 2.8mm。

[0047] 实施例 2

在腔体直径 23mm 的六面顶金刚石压机中合成宝石级金刚石，合成装配包括：

粉压块尺寸：38mm³

高温保护管：壁厚 5mm，外径 23mm，内经 13mm，高度 11.6 mm

金属杯：金属钼，壁厚 0.2mm，外径 13mm，高度 11.6mm

高熔点金属导电片：金属钼，厚度 0.2mm，直径 23mm

复合导电堵头：钢壳：厚度 3mm，外径 23mm，高度 13mm

氧化铝陶瓷圆片：直径 17mm，厚度 5mm

白云石圆片：直径 17mm，厚度 5mm。

[0048] 合成条件：温度 1450℃（用钽丝相变估算）；压力 52000 大气压；合成时间：76 小时。

[0049] 使用原料：W14 金刚石微粉 2.8g，铁-镍触媒片 4 片。

[0050] 所得产品：直径 1mm 以上金刚石单晶 1.79 克，最大颗粒直径 3.0mm。

[0051] 实施例 3

在腔体直径 23mm 的六面顶金刚石压机中合成宝石级金刚石，合成装配包括：

粉压块尺寸：38mm³

高温保护管：壁厚 5mm，外径 23mm，内经 13mm，高度 11.6 mm

金属杯：金属钼，壁厚 0.2mm，外径 13mm，高度 11.6mm

高熔点金属导电片：金属钼，厚度 0.2mm，直径 23mm

复合导电堵头：钢壳：厚度 3mm，外径 23mm，高度 13mm

氧化铝陶瓷圆片：直径 17mm，厚度 5mm

白云石圆片：直径 17mm，厚度 5mm。

[0052] 合成条件：温度 1450℃（用钽丝相变估算）；压力 52000 大气压；合成时间：96 小时。

[0053] 使用原料：W14 金刚石微粉 2.8g，铁-镍触媒片 4 片。

[0054] 所得产品：直径 1mm 以上金刚石单晶 1.91 克，最大颗粒直径 3.2mm。

[0055] 实施例 4

合成装配与实施例 3 基本相同，金属杯和金属导电片采用钨。由于金属钨硬度大，金属杯不能用冲压成型。采用氩弧焊接工艺制作金属杯。

[0056] 合成条件中除温度为 1700℃，其它条件与实施例 1 相同，所得产品：直径 1mm 以上

金刚石单晶 1.80 克,最大颗粒直径 3.0 mm。金属管现状保持完好,形变均匀,合成块的电解处理速度较快,电解液含有机酸对提高电解速度有利。

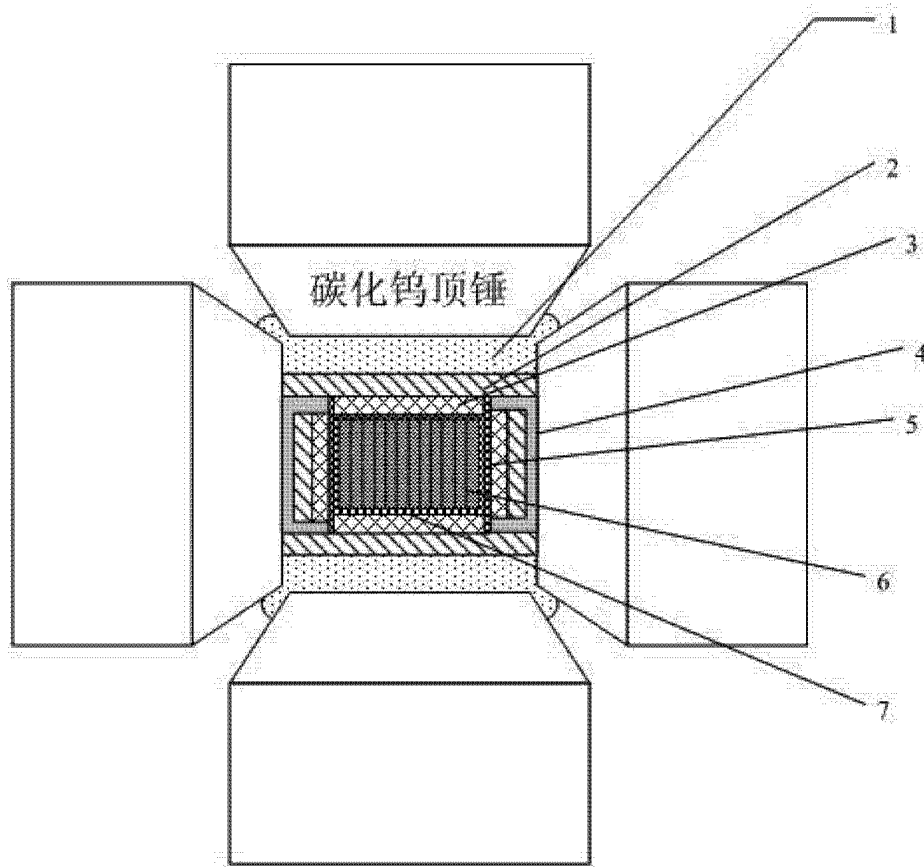


图 1

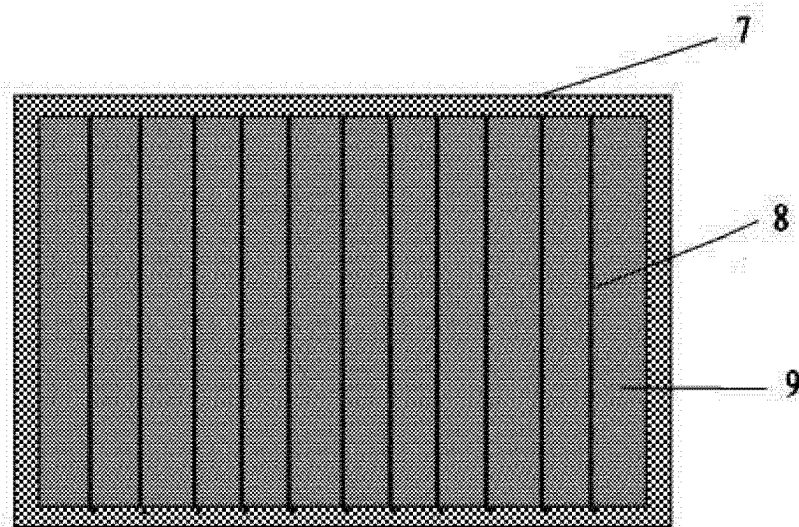


图 2