

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056152.3

[51] Int. Cl.

B01J 3/06 (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101224399A

[22] 申请日 2007.10.11

[21] 申请号 200710056152.3

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 梁中燾 贾晓鹏 梁静秋

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 赵炳仁

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

绿色人造金刚石的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种绿色人造金刚石的制备方法。是以石墨为原料、以 FeNi 或 NiMnCo 合金作触媒，石墨与合金触媒的质量配比为：石墨：FeNi 或 NiMnCo = 1 : 0.3 ~ 1，其特点是在石墨中添加有 Mg₃N₂ 添加剂，石墨与 Mg₃N₂ 的质量配比为：石墨：Mg₃N₂ = 1 : 0.003 ~ 0.02，其制备工艺过程是：将上述质量配比的粉体石墨、Mg₃N₂、合金触媒进行混合均匀后预压成柱状棒料装入叶蜡石合成块中，将该组装合成块放入六面顶金刚石压机的高温高压室中，在 0.5 ~ 5 分钟内把温度升到 1550 ~ 2000K，在此同时加压，在压强为 4.0 ~ 4.8GPa 条件下保温保压 0.5 ~ 3 分钟，然后继续提高压强到 5.2 ~ 6.0GPa，再保温保压 10 ~ 20 分钟，停热卸压后经除杂即获得绿色金刚石晶体。本方法简化了工艺过程，降低了生产成本，便于实施。

1. 一种绿色人造金刚石的制备方法,是以石墨为原料、以FeNi或NiMnCo合金作触媒,石墨与合金触媒的质量配比为: 石墨:FeNi或NiMnCo = 1:0.3~1,其特征在于,在所述原料石墨中添加有 Mg_3N_2 添加剂,石墨与 Mg_3N_2 的质量配比为: 石墨: Mg_3N_2 = 1:0.003~0.02,其制备工艺过程是:将上述质量配比的粉体石墨、 Mg_3N_2 、合金触媒进行混合均匀后预压成柱状棒料装入叶蜡石合成块中,将该组装合成块放入六面顶金刚石压机的高温高压室中,通电流,在0.5~5分钟内把温度升到1550~2000K,在此同时加压,在压强为4.0~4.8GPa条件下保温保压0.5~3分钟,然后继续提高压强到5.2~6.0GPa,再保温保压10~20分钟,停热卸压后经除杂即获得绿色金刚石晶体。

2. 一种绿色人造金刚石的制备方法,是以石墨为原料、以FeNi或NiMnCo合金作触媒,石墨与合金触媒的质量配比为: 石墨:FeNi或NiMnCo = 1:0.3~1,其特征在于,在所述原料石墨中添加有 Mg_3N_2 添加剂,石墨与 Mg_3N_2 的质量配比为: 石墨: Mg_3N_2 = 1:0.003~0.02,其制备工艺过程是:将上述质量配比的粉体石墨和 Mg_3N_2 混合均匀后预压成1~3mm厚的片,与上述质量配比的合金触媒片交替叠加装入叶蜡石合成块中,将该组装合成块放入六面顶金刚石压机的高温高压室中,通电流,在0.5~5分钟内把温度升到1550~2000K,在此同时加压,在压强为4.0~4.8GPa条件下保温保压0.5~3分钟,然后继续提高压强到5.2~6.0GPa,再保温保压10~20分钟,停热卸压后经除杂即获得绿色金刚石晶体。

绿色人造金刚石的制备方法

技术领域

本发明涉及人造金刚石的制备方法，特别涉及一种绿色人造金刚石的制备方法。

背景技术

金刚石中含有一定量的杂质元素，而这些杂质元素直接影响着金刚石的性质。某些杂质元素能够改善金刚石的某些性能，例如：磷元素或硼元素能改善金刚石的光学性能、机械性能、电学性能以及热学性能等等，从而影响到金刚石在工业发展和科学技术中的潜在用途。

氮是金刚石中最主要的杂质元素，金刚石的力学，光学、热学以及电学等物理性质都会因为氮杂质的存在而发生改变。根据金刚石中硼、氮杂质以及杂质本身在晶格中的存在形式，通常把金刚石分成四种类型：Ia、Ib、IIa、IIb型。在Ia型（IaA、IaB）金刚石中氮杂质以聚集态形式存在，IaA型金刚石中氮元素以原子对形式聚集，而IaB型金刚石中氮元素以四个氮原子与一个空位形成四面体形式聚集，Ia型金刚石大多显现为无色。在Ib型金刚石中氮元素主要以单一替代原子形式存在，根据金刚石中的氮元素由少到多的顺序，金刚石依次显现为无色—浅黄色—黄色—深黄色—浅绿色—绿色—深绿色—墨绿色。在II型金刚石中氮元素含量很低，一般在1ppm以下，很难通过红外光谱测试准确检测到。在自然界中存在的金刚石大多属于Ia型金刚石，含氮量一般在 2×10^3 ppm左右，为无色。在自然界存在的天然绿色金刚石极其稀少，而价格比无色的金刚石更为昂贵，并且绿色金刚石比翡翠有更高的观赏价值，因此人们一直在试图人工合成这种绿色金刚石。然而，普通的人工

合成金刚石多采用金属触媒和石墨体系合成，金刚石中氮的浓度仅在 300ppm 左右，金刚石颜色显现为浅黄色或者黄色。迄今为止，国外有文献报导过的使用传统的金属触媒在高温高压条件下人工合成的金刚石中氮的浓度最高仅能达到 800ppm，这样的金刚石显现为深黄色；而国外主要以非金属触媒（ Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、氢氧化物等）在 7.7GPa、2300K 的苛刻条件下合成富氮含量金刚石，合成的金刚石粒度小（约 $50\mu\text{m}$ ），并且无完整晶体形状，由于粒度小及有聚集态形式氮存在等原因，金刚石显现为无色。

天然金刚石中大量存在的氮元素在金刚石晶格中对晶体缺陷起到了钉扎作用，使得天然金刚石的机械性质优于普通的人工合成的黄色金刚石。因此，合成具有富氮含量的绿色金刚石对于如何提高金刚石的机械性能是一个有益的探索。

发明内容

本发明的目的是提出一种工艺过程简捷、生产成本较低的绿色人造金刚石的制备方法，，以实现绿色人造金刚石的工业化批量生产。

本发明绿色人造金刚石的制备方法，是以石墨为原料、以 FeNi 或 NiMnCo 合金作触媒，石墨与合金触媒的质量配比为：石墨：FeNi 或 NiMnCo = 1：0.3~1，其特点是在所述原料石墨中添加有氮化镁（ Mg_3N_2 ）添加剂，石墨与 Mg_3N_2 的质量配比为：石墨： Mg_3N_2 = 1：0.003~0.02，其制备工艺过程是：将上述质量配比的粉体石墨、 Mg_3N_2 、合金触媒进行混合均匀后预压成柱状棒料装入叶蜡石合成块中，将该组装合成块放入六面顶金刚石压机的高温高压室中，通电流，在 0.5~5 分钟内把温度升到 1550~2000K，在此同时加压，在压强为 4.0~4.8GPa 条件下保温保压 0.5~3 分钟，然后继续提高压强到 5.2~6.0GPa，再保温保压 10~20 分钟，停热卸压后经除杂即获得绿色金刚石晶体。

本发明绿色人造金刚石的制备方法的制备工艺过程还可按以下方式进

行,即:将上述质量配比的粉体石墨和 Mg_3N_2 进行均匀混合后预压成 1~3mm 厚的片,与上述质量配比的合金触媒片交替叠加装入叶蜡石合成块中,将该组装合成块放入六面顶金刚石压机的高温高压室中,通电流,在 0.5~5 分钟内把温度升到 1550~2000K,同时加压,在压强为 4.0~4.8GPa 条件下保温保压 0.5~3 分钟,然后继续提高压强到 5.2~6.0GPa,再保温保压 10~20 分钟,停热卸压后经除杂即获得绿色金刚石晶体。

本发明中 Mg_3N_2 占原料的比例大小,是能否合成晶体形状规则的绿色金刚石晶体的关键。

本发明由于用 FeNi 或 NiMnCo 合金作触媒、氮化镁 (Mg_3N_2) 为添加剂,其合成金刚石所有原料常温常压下稳定、安全,易于操作和保存,有益于绿色金刚石的合成,克服了使用其他非金属触媒和添加剂合成富氮金刚石的复杂性、苛刻合成条件及无完好晶体形状等缺点,简化了工艺过程,降低了生产成本,便于实施。本发明由于在金属触媒中添加了恰当比例的氮化镁 (Mg_3N_2),合成的产品为具有完整晶体形状的绿色富氮金刚石,打破了合成富氮金刚石不能使用金属触媒的技术偏见,使人们对天然金刚石的形成机制和人工合成金刚石形成机制的统一性有了一个更新的认识。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明方法作进一步阐述。

实施例 1

一种绿色人造金刚石的制备方法,是以石墨为原料、氮化镁 (Mg_3N_2) 为添加剂、FeNi 或 NiMnCo 合金作触媒,具体工艺过程是:将粉体石墨、FeNi 或 NiMnCo 合金触媒、 Mg_3N_2 添加剂按石墨 : FeNi 或 NiMnCo : Mg_3N_2 = 1 : (0.3~1) : (0.003~0.02) 的质量比混合均匀后预压成柱状棒料装入叶蜡石合成块中,将该组装合成块放入六面顶金刚石压机的高温高压室中,通电流,在 0.5~5 分钟内把温度升到 1550~2000K,同时加压,在压强为 4.0~4.8GPa

条件下保温保压 0.5~3 分钟，然后继续提高压强到 5.2~6.0GPa，再保温保压 10~20 分钟，停热后卸压，经酸处理除杂后得到粒度均匀的富氮含量金刚石晶体，晶体颜色为绿色，晶体生长良好，结构完整。傅立叶变换红外吸收谱分析表明金刚石晶体中氮含量达到了 1000~2000ppm。

在分别加入不同配比量的 Mg_3N_2 添加剂，石墨：FeNi 或 NiMnCo=1：1，其它工艺条件完全相同的情况下所获得的绿色金刚石中氮含量实验结果如下：

Mg_3N_2 添加量	金刚石晶体中氮含量
石墨： $Mg_3N_2 = 1 : 0.003$	1000 ppm
石墨： $Mg_3N_2 = 1 : 0.005$	1250 ppm
石墨： $Mg_3N_2 = 1 : 0.01$	1600 ppm
石墨： $Mg_3N_2 = 1 : 0.015$	1850 ppm
石墨： $Mg_3N_2 = 1 : 0.02$	2000 ppm。

在分别加入不同配比量的 FeNi 或 NiMnCo 合金触媒，石墨： $Mg_3N_2 = 1 : 0.01$ ，其它工艺条件完全相同的情况下的实验结果如下：

FeNi 或 NiMnCo 触媒量	金刚石晶体中氮含量
石墨：(FeNi 或 NiMnCo) = 1 : 0.3	1250 ppm
石墨：(FeNi 或 NiMnCo) = 1 : 0.5	1350 ppm
石墨：(FeNi 或 NiMnCo) = 1 : 0.7	1500 ppm
石墨：(FeNi 或 NiMnCo) = 1 : 1	1600 ppm。

实施例 2

另一种绿色人造金刚石的制备方法，是以石墨为原料、以 FeNi 或 NiMnCo 合金作触媒，石墨与合金触媒的质量配比为：石墨：FeNi 或 NiMnCo = 1 : 0.3~1，其特点是，在所述原料石墨中添加有 Mg_3N_2 添加剂，石墨与 Mg_3N_2 的质量配比为：石墨： $Mg_3N_2 = 1 : 0.003 \sim 0.02$ ，其制备工艺过程是：将上述

质量配比的粉体石墨和 Mg_3N_2 混合均匀后预压成 1~3mm 厚的片，与上述质量配比的合金触媒片交替叠加装入叶蜡石合成块中，将该组装合成块放入六面顶金刚石压机的高温高压室中，通电流，在 0.5~5 分钟内把温度升到 1550~2000K，同时加压，在压强为 4.0~4.8GPa 条件下保温保压 0.5~3 分钟，然后继续提高压强到 5.2~6.0GPa，再保温保压 10~20 分钟，停热后卸压，经酸处理除杂后得到粒度均匀的富氮含量金刚石晶体，晶体颜色为绿色，晶体生长良好，结构完整。傅立叶变换红外吸收谱分析表明金刚石晶体中氮含量达到了 1000~2000ppm。

在分别加入不同配比量的 Mg_3N_2 添加剂，石墨：FeNi 或 NiMnCo=1：1，其它工艺条件完全相同的情况下的实验结果如下：

Mg_3N_2 添加量	金刚石晶体中氮含量
石墨： Mg_3N_2 = 1：0.003	1000 ppm
石墨： Mg_3N_2 = 1：0.005	1250 ppm
石墨： Mg_3N_2 = 1：0.01	1600 ppm
石墨： Mg_3N_2 = 1：0.015	1850 ppm
石墨： Mg_3N_2 = 1：0.02	2000 ppm。

在分别加入不同比例量的 FeNi 或 NiMnCo 触媒，石墨： Mg_3N_2 =1：0.01，其它工艺条件完全相同的情况下的实验结果如下：

FeNi 或 NiMnCo 触媒量	金刚石晶体中氮含量
石墨：(FeNi 或 NiMnCo) = 1：0.3	1250 ppm
石墨：(FeNi 或 NiMnCo) = 1：0.5	1350 ppm
石墨：(FeNi 或 NiMnCo) = 1：0.7	1500 ppm
石墨：(FeNi 或 NiMnCo) = 1：1	1600 ppm。