

# 在有金属或合金参与下人造金刚石形成机理的探讨

张广云 李植华 吴建中

(第一机械工业部磨料磨具磨削研究所)

## 提 要

根据实践知道,在有金属或合金存在的情况下,利用高温高压装置能成功地使石墨或其它碳素材料转变成金刚石。现国外关于金刚石形成机理的说法各有不同,归结起来有三种:(1)溶剂说,(2)催化说,(3)固相转化说。但无论那种理论都无法完满地解释金刚石形成中出现的各种现象,并且都没有揭露过程的本质。

对人造金刚石形成机理进行深入的探讨,弄清合成金刚石过程中非金刚石型碳转变成金刚石的历程,有利于解决优质单晶大颗粒金刚石生产实践中的问题,和为发展金刚石新品种提供理论依据。

本文总结了数十种金属与合金对合成金刚石影响的规律,提出了金刚石形成机理——催化说。这一理论认为,非金刚石型碳转变成金刚石时,碳在具有未饱和  $d$  电子层的 IV, V, VI, VII, VIII 过渡族熔融金属或合金的作用下溶解并活化为具有  $SP^3$  态。被活化的碳原子或原子团,在金刚石热力学稳定区内,在不同构型的金属或合金胞体、高熔点金属碳化物等杂质上非自发成核(自发成核几率极小),并不断沉积长大。相应的,由于能量的涨落,同样可以出现石墨化和石墨生长。同时形成少量的金属碳化物。本文包括如下几部分:非金刚石型碳在熔融金属或合金溶剂中的溶解与活化;金刚石的成核与生长;金刚石的石墨化与石墨生长;非自发成核以及优质大颗粒金刚石的生成途径等。为了方便起见,非金刚石型碳以石墨为例,金属或合金溶剂以 Ni-Mn 合金为例进行叙述。

石墨和金刚石是碳的同素异形体。根据泡利 (Pauli) 原理和量子力学的计算,碳原子的基态电子层的结构是  $1S^2 2S^2 2P^2$ 。碳原子在激发状态下,1个  $2S$  电子跃迁到  $P$  层的空位里。当碳原子构成石墨时,1个  $2S$  电子轨道和2个  $2P$  电子轨道发生杂化而形成  $SP^2$  杂化轨道,价电子沿杂化轨道相互作用而形成  $\sigma$  键(共价键),三个  $\sigma$  键在同一个平面上互为  $120^\circ$ ,形成平面六角网。碳原子除了  $\sigma$  键结合之外,还有各以它们的一个  $2P_z$  电子相互作用形成大  $\pi$  键。由于  $\sigma$  键和  $\pi$  键的共同作用造成石墨平面上的原子间距更小 ( $1.42 \text{ \AA}$ )。在石墨中, $\pi$  电子的特征是不定位、具有公共化的性质,当  $\pi$  电子受到外电磁场作用时,它们可以沿着整个分子的层间移动。石墨分子中  $\pi$  电子云的重迭程度比  $\sigma$  键来得少,所以  $\pi$  键比  $\sigma$  键弱,容易使它偏移或断裂。当碳原子构成金刚石时,1个  $2S$  电子轨道和3个  $2P$  电子轨道杂化而形成4个  $SP^3$  杂化轨道。价电子沿杂化轨道相互作用而形成饱和的共价键。

试验证实,某些金属(如 Fe, CO, Ni, Mn, Cr 等)在合成金刚石时,对金刚石的形成起着重要的作用,这些能作为溶剂使用的金属,均具有未饱和的次外  $d$  电子层。但是,并非所有具有未饱和次外  $d$  电子层的

金属都能起溶剂作用,例如 Ti 等,由于它们的  $d$  电子层的电子数少于5个,容易与碳生成稳定的碳化物(如 TiC 等)。一般地说, $d$  电子层的电子数以5—8个为宜。有些不具有未饱和次外  $d$  电子层的金属,单独不起溶剂作用,当它们组成合金时,由于合金化的作用,造成电子重排而具有上述性质,这种合金同样可作为溶剂,如 Cu-Si 合金<sup>[1]</sup>。

一般知道,过渡元素较之同一周期的 Cu, Ag, Au 具有较高的结合能。过渡元素与碳形成固溶体或中间相或化合物时,可能出现  $SP^2$  杂化轨道(平面三角形)、 $SP^3$  杂化轨道(四面体)、 $dSP^2$  杂化轨道(平面正方形)、 $d^2SP^3$  杂化轨道(正八面体)而发生瞬间键合或形成稳定的化合物;过渡元素较之 Cu, Ag, Au 容易引起碳原子电子云的偏移或接收其中某些电子。

人造金刚石合成试棒的 X 射线研究表明,在合成过程中,随着压力、温度的升高,试棒中石墨的(0001)面的择优取向得到改善。因此,增加了石墨与金属或合金溶剂的接触。同时,金属或合金溶剂的结晶结构发生改变。如图1所示,在低于金属或合金熔点时,金属或合金保留着原有的结构,在稍高于它的熔融温度时,结晶结构的远程规律消失,但在个别地区仍然

可能按照某种几率出现胞体结构——近程组织；当温度远高于熔点温度时，则近程组织也完全消失，而出现完全均匀的金属或合金熔体，其原子的振动和迁移处于激烈状态。

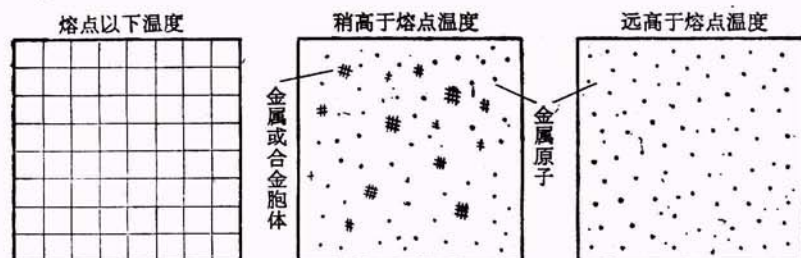


图1 金属或合金结构随温度升高而发生变化的示意图

此时，反应体系内，开始熔融的金属或合金催化剂与其相接触的石墨发生相互渗透，增加了催化剂与石墨的接触。如图2所示。

当催化剂的原子或原子团与石墨相接触达到足够小的距离，同时体系内的压力、温度又适应的情况下，催化剂中未饱和的 $d$ 电子层就会影响或接受石墨结构上比较自由的 $\pi$ 键电子。由于 $\pi$ 键电子的偏移或丢失，造成了 $\sigma$ 键的松弛，甚至部分发生断裂，产生了游离的碳原子或原子团（其碳-碳键处于松弛状态），这就是石墨在催化剂中的溶解。在溶解的同时伴随着活化。显然，具有未饱和 $d$ 电子层的催化剂对于破坏石墨结构并使之碳原子或原子团活化有极大的作用。

另外，必须指出，并非所有碳的溶剂都能使石墨转变成金刚石。如Cu、CdO、ZnO、Cu<sub>2</sub>O、CuCl、AgCl在一定的温度和压力下，都可以溶解少量的碳。但在合成条件下，均不能得到金刚石，只能析出石墨。其原因

在于：尽管这些物质都能溶解碳，但难以象具有未饱和 $d$ 电子层的催化剂（Ni、Fe、Mn等）那样使碳原子或原子团活化而具有 $sp^3$ 态，即对金刚石的形成存在着动力学上的极缓慢过程。

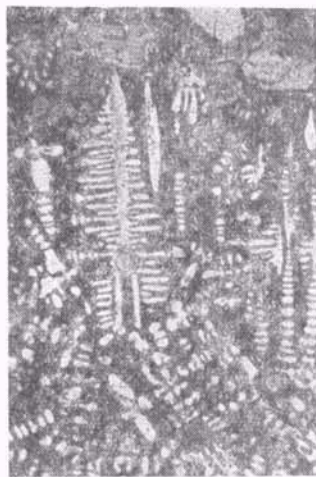
用Ni-Mn合金作催化剂合成金刚石时，在反应体系内，由于上述石墨与催化剂的相互

溶解，引起了催化剂的相变，并生成少量金属碳化物。对用快速冷却的办法所获得的不同时间的样品进行了金相X射线结构分析和电子探针分析，证明反应后的催化剂上，除有金刚石和溶解的石墨以及生长的球形鳞片状石墨外，还有镍基固溶体， $Mn_7C_3$ 和 $Ni_3C$ 等。随着温度的升高， $Mn_7C_3$ 大部分发生分解，出现了 $\gamma$ -Mn。图3(a)示出了Ni-MnB合金在54000大气压、1156℃左右和2分钟下金相显微组织；图3(b)为同样条件下，4分钟的金相显微组织。图4示出了 $Ni_3C$ 的X射线衍射图。

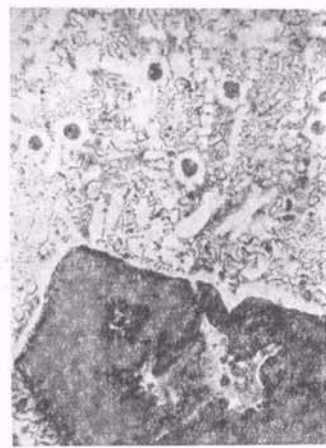
然而，并非所有与催化剂原子接触的石墨都能解体成原子或原子团，正如上述催化剂熔融过程相似，部



图2 Ni-MnB合金开始熔融时与石墨的相互渗透 180×



(a) 2分钟 180×



(b) 4分钟 180×

图3 Ni-MnB合金催化剂反应后的金相显微照片



图4 金刚石中 $Ni_3C$ 的X射线衍射图谱

分石墨在催溶剂中溶解成碳原子或原子团；部分石墨仍然保留着原有的结构。

由于电子的热振动和加热电磁场的影响，熔体中的碳原子或原子团与催溶剂的原子或原子团发生相互接触或碰撞，造成原子间杂化轨道的偏移或电子得失。这种作用，在整个反应体系中保持着动态平衡，平衡的移动方向视体系的能量涨落而定。

相互溶解的原子或原子团的接触或碰撞，如同气体分子运动一样，存在着有效碰撞的几率，这种几率决定于热力学条件的变化。经过有效碰撞后的碳原子由于受到金属原子的扰动而发生电子轨道的重新组合，而构成  $SP^3$  杂化轨道，这种活化态的碳原子或原子团降低了石墨转变成金刚石的活化能。具有  $SP^3$  杂化轨道的碳原子或原子团为金刚石的形成提供了有利前提，即解决了金刚石生长的碳源供应。

在金刚石合成区内，当压力一定时，随着反应体系内温度的升高，加剧了熔融体内原子的振动，增加了原子或原子团之间的相互接触碰撞，致使原子间的瞬间键合与断裂的频率增加。由表 1 所列的试验结果可知，当温度从 1100℃ 升高到 1290℃ 时，由于原子间键合的几率大于断裂的几率，以及金属碳化物的形成与稳定性增加，因而增加了金刚石的成核与生长速率。当合成温度从 1290℃ 继续增加到 1360℃ 时，如前所述，由于金属碳化物随温度升高而大部分分解，以及形成金刚石的碳原子或原子团之间的断裂几率增加，因此，金刚石成核与生长速率减少。当温度超过 1360℃ 以后，反应区超过平衡曲线而进入石墨稳定区，金刚石就重新石墨化而无法生长。

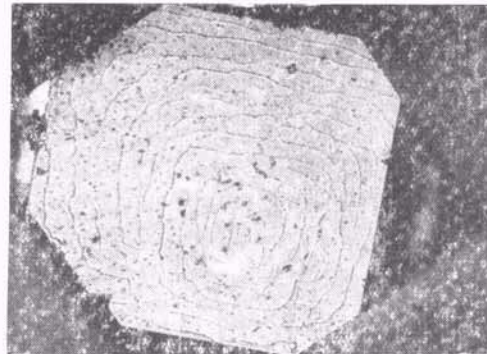
表 1 温度对金刚石成核生长的影响

催溶剂名称	压力 (大气压)	温度 (°C)	金刚石量 (百分比)	≥100* (%)
Ni-MnB 合金	56000	1100	100	39.4
”	”	1160	280	48.3
”	”	1225	373	60.5
”	”	1290	522	59.7
”	”	1360	44	61.4

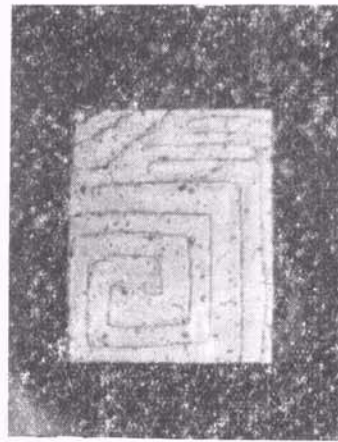
必须指出，并非所有活化态的碳原子或原子团都能构成金刚石，而只有在体系内能量涨落对相邻若干数量的活化态的碳原子或原子团有利时，它们才能沿  $SP^3$  杂化轨道形成饱和的共价键，即金刚石自发成核。然而考虑到碳原子在高压、高温下的激烈振动，因此可以设想体系内原子或原子团的接触碰撞是十分复杂，而具有瞬时性的，这样一来，在瞬间出现相邻若干数量活化态的碳原子或原子团的几率就很少，因此自发成核的几率就很小。引用布雷德利(Bradley)关于高温高压无金属或合金参与下，金刚石自发成核速率的计算方程式<sup>[2]</sup>，近似估计了在本文的试验条件下的金刚石

成核速率，结果表明：自发形成立方体和八面体金刚石晶核的速率都很小。因此，在有金属或合金参与的情况下，自发成核的可能性同样是很小的。显然，金刚石生长过程中，非自发成核具有决定意义。

当体系内能量涨落适合于金刚石生长，而又有非自发或自发金刚石晶核时，活化态的碳原子或原子团，源源不断地迁移到该核上，金刚石就会相继长大。通过对金刚石晶体观察分析，高温高压下金刚石晶体的生长规律似乎遵循于常压下的晶体生长规律。图 5 示出了金刚石晶体生长的螺旋线。由此可见，金刚石的生长过程是由活化态 ( $SP^3$ ) 碳原子或碳原子团在晶核上不断沉积长大的。



(a) 立方体—八面体(001)面上的螺旋线 220×



(b) 绕过八面体 4 个(111)面上的螺旋线 180×

图 5 金刚石晶体生长的螺旋线

根据观察，高温高压下金刚石晶体的成核与生长决非完全在催溶剂表面，而且可以在其内部和扩散到催溶剂内的叶腊石里面，以及石墨内部。一般地说，只要有晶核存在和活化态碳源的供应以及满足的热力学条件，都能出现金刚石的生长。图 6 示出了叶腊石内生长的金刚石；图 7 示出了催溶剂内生长的金刚石。在观察到的绝大多数样品中，凡生长的金刚石，其表面均存在着一层很薄的催溶剂薄膜，正是由于这种薄膜的



图6 叶腊石内生长的金刚石  
250×

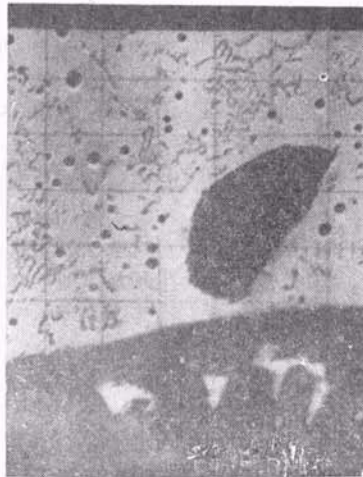


图7 催化剂内生长的金刚石  
165×

作用,促使了石墨不断溶解与活化,起着输送碳源的作用,保证了金刚石的不断生长。

相反,由于晶核近邻缺乏活化态碳原子或原子团

以及受催溶剂原子的复杂影响和石墨的隔离作用,阻碍了金刚石的生长,或者引起金刚石生长过程中的夹杂。

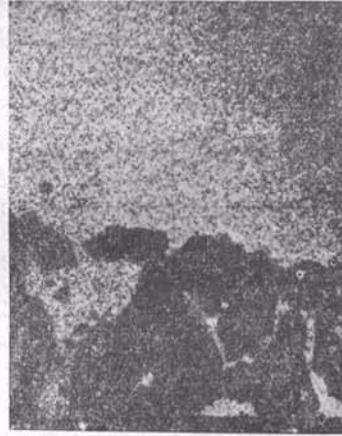
用不同组成的 Ni-Mn 合金合成的金刚石光谱分析结果表明:金刚石中的主要杂质(Ni、Mn)的含量,随催溶剂组成的变化而变化。主要杂质除金属外,尚有 1~1.5% (重量) 碳。图 8 示出了用 Ni-Cr-Fe 催溶剂合成的金刚石中杂质的电子探针分析图像。金刚石中的主要金属杂质完全可能以金属碳化物或者金属碳化物与合金组成固溶体的形式存在,并在高温下以固相析出而成为金刚石的非自发晶核;部分金属或者直接参与金刚石结晶结构,或者在金刚石生长过程中被机械包裹。总之,以上情况造成了金刚石内有规律的线状或其它形式的杂质包裹,如图 9 所示。



a  
Ni $\alpha$  特征 X 射线像



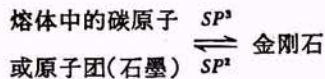
b  
Cr $\alpha$  特征 X 射线像



c  
Fe $\alpha$  特征 X 射线像

图8 用 Ni-Cr-Fe 催溶剂合成的金刚石中杂质的电子探针分析图像

但是,由于体系内能量涨落而不适应金刚石生长时,例如整个体系或局部过热,造成了金刚石晶体中原子的过分激烈振动,再加上催溶剂的反作用,对金刚石中的碳原子或原子团的熔融作用,而出现原子间的新的杂化状态(如  $SP^2$  态),因而使得金刚石部分或全部石墨化,碳原子或原子团重新进入熔体。显然熔体中的碳原子或原子团与金刚石保持着一定的动态平衡:



平衡移动的方向取决于反应体系内能量涨落。

当活化态的碳原子或原子团无法自发成核,而又



图9 金刚石中的线状杂质分布

无非自发核为根基沉积成金刚石时，它可能在不长的时间内保持其活化态进行扩散迁移，但它不能永远保持下去，因为当它受到其它原子或原子团作用时，可能失去活化态而成为  $SP^2$  态，因此，体系中保持着  $SP^2 \rightleftharpoons SP^3$  动态平衡。具有  $SP^2$  态的碳原子或原子团，在体系内能量涨落有利于石墨生长的条件下，它就

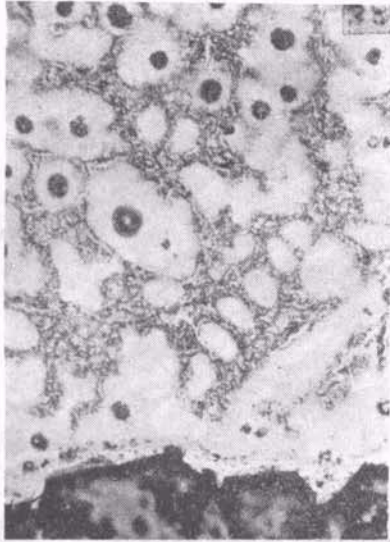


图 10 Ni-MnB 合金催溶剂中生长的球形鳞片状石墨

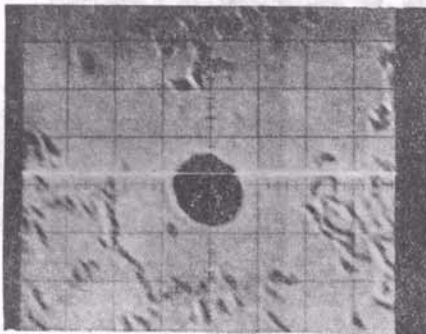


图 11 合成后 Ni-MnB 催溶剂的吸收电子图像

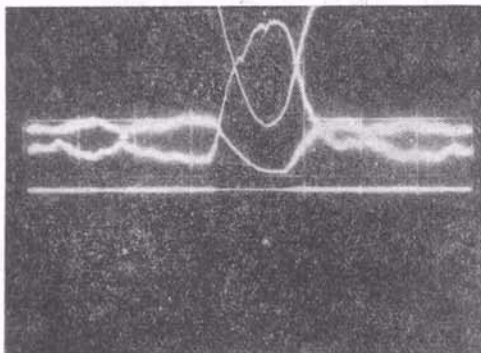


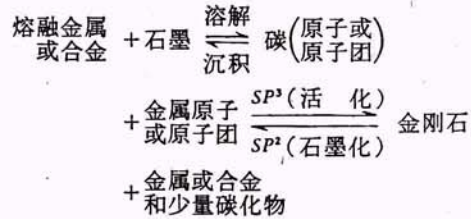
图 12 Ni, Mn, C 的  $k_{\alpha}$  射线剖面强度曲线

会沉积成石墨。与此同时，其它部分的石墨仍然不断的溶解进入熔体。显然，石墨和熔体中的碳原子或原子团同样保持着一定的动态平衡：

图 10 示出了 Ni-MnB 合金作催溶剂合成金刚石时，球形鳞片状石墨生长的情况。根据测量，保温保压时间从两分钟延长至 4 分钟时，球形石墨的平均直径从 12 微米增长至 22 微米。

石墨  $\rightleftharpoons$  熔体中的碳原子或原子团

总之，由石墨转变成金刚石的历程和金刚石石墨化与石墨生长的历程可由下列图解说明：



在金刚石合成过程中，金刚石晶体的生长，除依靠少数自发晶核外，主要是非自发晶核，其原因在于：

- (1) 通过计算，自发生核的几率很小。(如前所述)
- (2) 如众所知，非自发生核自由能变量小于自发生核，所以非自发生核较之自发生核容易。

对于 Ni-MnB 合金作催溶剂合成金刚石时，由于晶格常数 ( $3.59 \text{ \AA}$ ) 非常接近金刚石晶格常数，计算表明，当体系内出现一定过冷度时，其近程组织(胞体)同样可以作为金刚石非自发生核的质点。

经过分析，认为如下几种固体质点可以作为金刚石生长的非自发核。

- (1) 金属或合金的近程组织(胞体)；
- (2) 金属碳化物各种空间构型的固体质点。(如图 13)

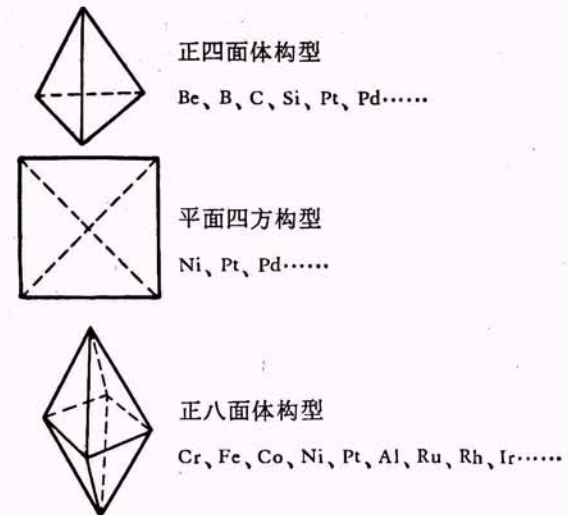


图 13 可以作为金刚石生长的非自发核的金属碳化物空间构型

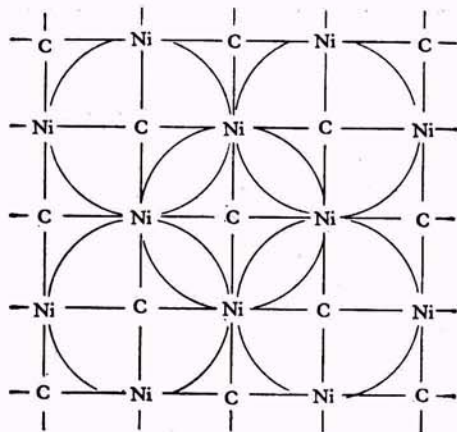


图 14  $Ni_xC$  结构图解

例如  $Ni_xC$ , 当  $x=4$  时, 按下面的图解 (图 14) 情况, 可以认为类似于镍的金属完全可能参与金刚石结晶结构, 可参看图 8。

(3) 体系内原有的高熔点杂质。

金刚石晶体的形态, 完整性以及其物理性能, 除了受上述晶核构型影响外, 还决定于金刚石生长的热力学、动力学条件和碳源供应情况。

根据以上金刚石形成机理的论述, 可以总结如下几个要点:

(1) 作为催溶剂用的金属或合金, 其中必须至少有一种金属具有未饱和次外  $d$  电子层, 电子数 5—8 个为宜, 少于 5 个时, 易生成稳定的金属碳化物, 不利于碳原子或原子团的活化。对于具有未饱和次外  $d$  电子层性质的金属所组成的合金, 由于合金化的作用, 造成电子重排而具有上述性质, 也同样可作催溶剂。

(2) 催溶剂必须熔融为液相, 但不能过热而超出金刚石稳定区。

(3) 非金刚石型碳通过催溶剂未饱和  $d$  电子层的作用溶解并活化沉积成金刚石; 溶解而未被活化或失去活化的碳原子或原子团沉积成石墨; 反应结果催溶剂发生相变, 并生成部分碳化物。总之, 反应体系保持着动态平衡。

(4) 金刚石自发成核可能性很小, 主要依靠非自发成核。晶体形态和质量受非自发晶核和生长条件影响。

(5) 反应的动力是非金刚石型碳与金刚石之间的热力学势差, 转变的能量障碍通过有效碰撞 (即活化) 来克服。

根据上述原则, 当选择一种熔点低、流动性好、溶解碳的能力强、生成碳化物少的催溶剂和石墨化程度高的碳素材料时, 在金刚石生成区内, 控制偏低而稳定的压力、温度并适当延长时间, 使之有一个适宜的生长条件, 就能得到完整透明的金刚石晶体 (图 15)。

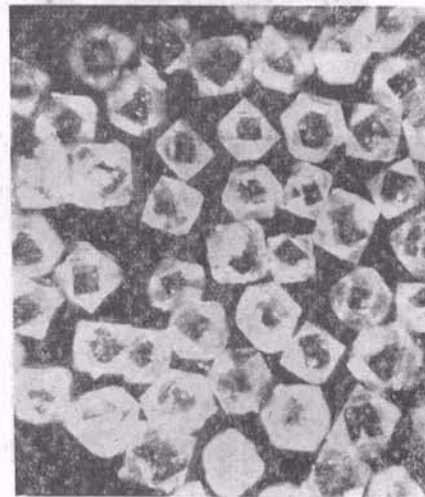


图 15 人工合成金刚石晶体

#### 参 考 文 献

- [1] Wakatsuki, M., (若槻雅男) *U.S. Patent*, 3536447.  
 [2] Bradley, R.S., 1946 *Trans. AIME*, 166, 128.