

# 人造金刚石生长速率的探讨\*

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)

«在有金属或合金参与下人造金刚石形成机理的探讨»<sup>[1]</sup>一文中,阐述了非金刚石型碳转变成金刚石的历程——在有金属或合金作用下金刚石成核和长大的本质。本文着重探讨人造金刚石晶体的生长速率问题。所用碳素材料为石墨。

人造金刚石成核后的长大过程是一个复杂的过程,可以视为在各向异性的基体上在最有利的条件下所发生的个别过程的总和。

我们在用 Ni-MnB 合金作催溶剂的试验研究中,测量了合成条件下金刚石晶体的尺寸,通过图解,计算出了在这一条件下石墨转变成金刚石的活化能和活化体积,并且确定了金刚石生长速率与压力、温度的关系。

试验分两组进行:

一、压力  $P_1 = 54000$  大气压,温度为 1075、1135、1195、1255 和 1320 °C,在每一温度下选择不同的保温保压时间来进行人工合成金刚石。

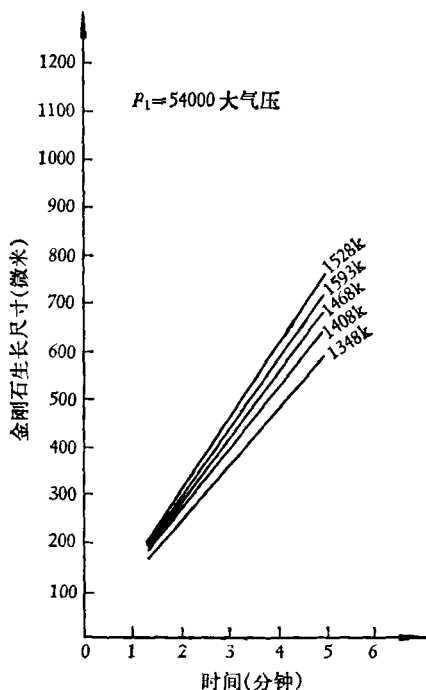


图1. 在压力  $P_1 = 54000$  大气压时,不同温度下的金刚石生长尺寸与时间关系

二、压力  $P_2 = 58000$  大气压,温度为 1135、1195、1255、1320 和 1380 °C,同样在每一温度下选择不同的保温保压时间进行人工合成金刚石。

将上述两组试验所得样品,分别进行观察。假设金刚石晶体均视为立方体,在每个样品中,测量出若干比较完整的较大颗粒金刚石晶体长与宽的平均尺寸,根据这些数据可以作出图1和图2。

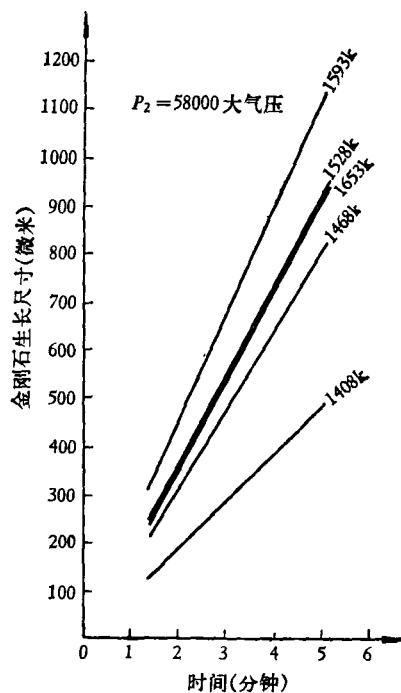


图2. 在压力  $P_2 = 58000$  大气压时,不同温度下的金刚石生长尺寸与时间关系

高压下金刚石生长速率的计算,可近似地应用方程式:

$$\frac{dx}{dt} = C_0 e^{-(\Delta E + P\Delta V^*)/RT} \quad (1)$$

式中  $\frac{dx}{dt}$  为单位时间内金刚石晶体平均尺寸的增量(微

\* 1974年4月24日收到。

米/分钟);  $\Delta E$  为金刚石晶体生长活化能(千卡/克分子);  $\Delta V^\ddagger$  为石墨转变成金刚石的活化体积(厘米<sup>3</sup>);  $P$  为反应压力(大气压);  $T$  为反应温度(K);  $R$  为气体常数;  $C$  为常数, 包括频率因素和熵变。

根据方程式(1)和图1、图2中各曲线的斜率, 可以分别作出  $P_1$  和  $P_2$  下的  $\log \frac{dx}{dt} - \frac{1}{T}$  的关系曲线, 见图3。

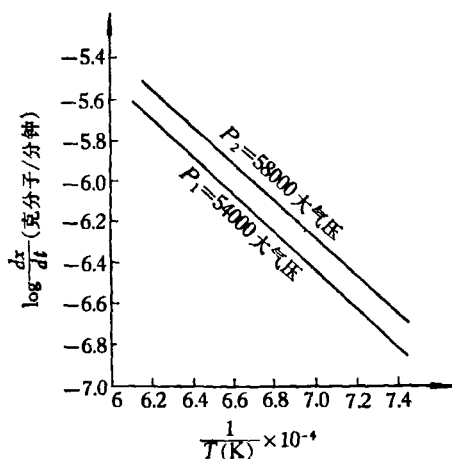


图3. 金刚石生长速率对数值与  $\frac{1}{T}$  对应的关系曲线

在压力  $P_1$  下金刚石的生长速率为

$$\frac{dx_1}{dt_1} = C e^{-(\Delta E_1 + P_1 \Delta V_1^\ddagger)/RT_1} \quad (2)$$

在压力  $P_2$  下金刚石的生长速率为

$$\frac{dx_2}{dt_2} = C e^{-(\Delta E_2 + P_2 \Delta V_2^\ddagger)/RT_2} \quad (3)$$

对方程式(2)取对数:

$$\log \frac{dx_1}{dt_1} = \log C - (\Delta E_1 + P_1 \Delta V_1^\ddagger) \log e / RT_1 \quad (4)$$

式中的  $-(\Delta E_1 + P_1 \Delta V_1^\ddagger) \log e / R$  项, 等于图3中压力  $P_1$  下的曲线斜率 ( $-0.920 \times 10^4$ ), 即

$$-(\Delta E_1 + P_1 \Delta V_1^\ddagger) \log e / R = -0.920 \times 10^4 \quad (5)$$

对方程式(3)取对数:

$$\log \frac{dx_2}{dt_2} = \log C - (\Delta E_2 + P_2 \Delta V_2^\ddagger) \log e / RT_2 \quad (6)$$

式中的  $-(\Delta E_2 + P_2 \Delta V_2^\ddagger) \log e / R$  项, 等于图3中在压力  $P_2$  下的曲线斜率 ( $-0.897 \times 10^4$ ), 即

$$-(\Delta E_2 + P_2 \Delta V_2^\ddagger) \log e / R = -0.897 \times 10^4 \quad (7)$$

考虑到用 Ni-MnB 合金作催化剂合成金刚石时, 在合成范围内, 石墨转变成金刚石的活化能 ( $\Delta E$ ) 和活化体积 ( $\Delta V$ ) 随压力、温度的变化而改变很少。因此, 假定  $\Delta E_1 \approx \Delta E_2 = \Delta E$ ,  $\Delta V_1^\ddagger \approx \Delta V_2^\ddagger = \Delta V$ , 将方程式(5)和(7)联立解得:

$$\Delta E = 28.75 \text{ 千卡/克分子,}$$

$$\Delta V^\ddagger = -10.85 \text{ 厘米}^3/\text{克分子};$$

从而可以得出金刚石生长速率的经验方程:

$$\frac{dx}{dt} = 15979 e^{-(14450 - 0.132P)/T} \quad (8)$$

实践证明, 方程式(8)在有效合成压力、温度范围内, 当合成时间在10分钟左右时, 具有较高的可靠性。

上述在有金属或合金存在下石墨转变成金刚石的活化体积和活化能的理论计算, 进一步证实了催溶理论的正确性, 即石墨转变成金刚石必然经过活化和体积缩小的过程。关于金刚石转变为石墨的反应速度问题, H. 爱林 (Eyring) 等人<sup>[1]</sup>作过这方面的工作。

通过对于在有金属或合金存在下金刚石生长速率的计算以及经验方程的得出, 可以事先估计在不同压力、温度下金刚石的生长速率。同时表明, 不同的催溶剂存在着与之相适应的生长速率方程。

### 参 考 文 献

- [1] 张广云、李植华、吴建中, 《物理》杂志, 3-2(1974), 34-39.
- [2] Eyring, H. and Cagle Jr, F. Wm., *Z. Elektrochem.*, 56 (1952), 480.

## 封面说明

液面法声全息成象实验用的装置。中部为一座标消声水槽, 里面安装有超声换能器, 声透镜、声栅等声学系统。被成象的物体置于槽内。水面上安装有一小油槽, 液面声全息图就呈现在这小油槽的油面上。横

跨消声水槽为一套光具座, 座上氩-氟激光器发出的激光经过显微物镜扩散后, 被反射镜照射到小油槽所呈现的液面全息图上, 激光经全息图衍射后经另一反射镜反射, 为光学透镜收集, 或拍摄声全息图, 或选出一衍射级以实现实时重现。

右上角是对于长为4cm的小鱼在单声束声栅调制成象实验中所得到的液面图形。