

高温高压触媒法金刚石 生长的热力学分析^{*}

许 斌¹, 李 丽², 田 彬³, 范小红¹, 冯立明¹

(1. 山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东济南 250101;

2. 河北工程大学机电学院, 河北邯郸 056038;

3. 山东大学材料科学与工程学院, 山东济南 250061)

摘要:利用热力学中经典的 $\Delta G < 0$ 判定法, 探讨了 Fe 基触媒合成金刚石晶体生长中的碳源问题, 在计算中考虑了各物相的体积随温度和压力的变化。结果表明: 在金刚石形成之前, 就有大量 Fe_3C 形成, 而在触媒法合成金刚石的温度和压力范围内, $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 反应自由能和石墨 $\Rightarrow$ 金刚石相变自由能均为负值, 但前者比后者的绝对值更大, 这说明前者更容易发生。因此, 从热力学角度看, Fe_3C 的形成降低了石墨转变为金刚石所要越过的势垒, 使用 Fe 基触媒合成金刚石单晶的生长来源于 Fe_3C 的分解而不是石墨的直接转化。同时推导出在 1200 K 以上石墨-金刚石的平衡 p - T 关系: $p_{\text{eq}}(\text{GPa}) = 1.036 + 0.00236T(\text{K})$, 与 F. P. Bundy 的平衡线非常接近, 证明了本热力学计算方法的可行性。

关键词: 高温高压; 金刚石生长; 触媒; 碳源; 热力学

中图分类号: TQ164; O521.23

文献标识码: A

1 引言

随着现代化工业的飞速发展, 人造金刚石作为一种综合性能极佳的材料, 在各个行业都显示出巨大的应用前景。目前, 最具有工业生产规模与广泛应用价值的金刚石单晶合成方法仍然是高温高压触媒法。高温高压触媒参与的金刚石生长机理, 是研制高品质金刚石单晶的重要理论基础, 一直备受国内外研究者的关注。但由于高温高压在线检测的困难性, 造成目前学术观点尚未统一, 还不能圆满地解释金刚石合成中出现的各种现象, 尤其是对金刚石晶体生长的碳源这一关键问题仍然存在较大的争议, 需要进一步明确和完善。

关于石墨向金刚石转变的热力学计算前人已经做了很多研究, 多限于金刚石的形核、生长以及石墨直接转变成金刚石的热力学分析, 只解决了纯碳的高温高压相变问题, 而有触媒参与的石墨向金刚石转变的热力学计算研究甚少, 没有解决触媒参与金刚石转变的反应可能性问题。分析其主要原因在于: 一是对金刚石的合成机理尚不明确, 没有确切的依据说明触媒到底如何催化石墨转变为金刚石的; 二是高温高压下触媒催化形成中间相的热力学数据不易获得。

本研究利用热力学经典理论计算高温高压石墨 $\Rightarrow$ 金刚石直接相变及 $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) + \gamma\text{-Fe}$ 等反应的自由能变化, 进而从热力学角度分析 Fe 基触媒合成金刚石晶体生长中的碳源问题, 探讨触媒参与的金刚石生长机理。

^{*} 收稿日期: 2008-08-11; 修回日期: 2009-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(50772060); 山东省自然科学基金(Y2007F11)

作者简介: 许 斌(1957—), 男, 博士, 教授, 主要从事超硬材料研究. E-mail: xubin@sdjzu.edu.cn

2 计算方法

石墨转变成金刚石的热力学条件一般可采用 $\Delta G < 0$ 判定法。本研究的热力学计算正是建立在此经典理论之上。

由热力学状态函数关系式,得

$$(\partial \Delta G / \partial p)_T = \Delta V \quad (1)$$

对上式积分,可得在等温条件下,反应自由能随压力的变化为

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + \int_0^p \Delta V dp \quad (2)$$

式中: ΔG_T^0 表示常压下温度为 T 时反应的自由能变化, ΔV 表示反应前后的体积变化。同时

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (3)$$

式中: ΔH_T^0 、 ΔS_T^0 分别表示常压下温度为 T 时反应的热焓和熵的变化。因此, (2) 式可转化为

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + \int_0^p \Delta V dp = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 + \int_0^p \Delta V dp \quad (4)$$

根据公式(4)即可计算反应在温度为 T 、压力为 p 时的自由能变化。

在 1200 K 以上时,有

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{1200}^0 + \int_{1200}^T \Delta C_p dT \quad (5)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{1200}^0 + \int_{1200}^T \Delta C_p d(\ln T) \quad (6)$$

因此,在温度为 $T > 1200$ K 时,公式(4)又可转化如下

$$\Delta G_T^p = (\Delta H_{1200}^0 - T \Delta S_{1200}^0) + \left[\int_{1200}^T \Delta C_p dT - T \int_{1200}^T \Delta C_p d(\ln T) \right] + \int_0^p \Delta V dp \quad (7)$$

可见, (7) 式可分为 3 部分进行计算。第 1 部分 $(\Delta H_{1200}^0 - T \Delta S_{1200}^0)$ 和第 2 部分 $(\int_{1200}^T \Delta C_p dT - T \int_{1200}^T \Delta C_p d(\ln T))$ 中涉及各物相的标准摩尔焓、标准摩尔熵以及摩尔定压热容,均可从热力学数据手册和相关文献中查得。第 3 部分 $\int_0^p \Delta V dp$ 中体积的变化 ΔV 涉及温度和压力的影响。

对于温度对体积的影响,可以根据晶体的热膨胀本质,利用其热膨胀系数获得,计算公式如下

$$\Delta V = V_0 \beta \Delta T \quad (8)$$

式中: ΔV 为体积变化, V_0 为晶体在室温下的体积, β 为体膨胀系数, ΔT 为温差。而晶体的线膨胀系数和体膨胀系数的关系一般为

$$\beta = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33} \quad (9)$$

式中: α_{11} 、 α_{22} 、 α_{33} 为 3 个晶轴方向的线膨胀系数。

因此,根据晶体的线膨胀系数和体膨胀系数均可求出其体积随温度的变化。

压力对体积的影响,可以利用晶体的状态方程来计算,本研究采用的是常用的三阶 Birch-Murnaghan 状态方程

$$p(V) = 1.5 B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (10)$$

式中: V_0 为晶体在常温常压下的体积, B_0 为体积模量, B_0' 为体积模量对压力的一阶导数。

当 $\Delta G_T^p = 0$ 时,反应处于平衡状态,可求出其 p - T 平衡关系。

3 结果与讨论

3.1 石墨 $\Rightarrow$ 金刚石的热力学分析

目前,对于高温高压触媒法金刚石生长碳源的主要争议在于:金刚石晶体的生长是来源于石墨结构的直接转变,还是其它中间过渡相的直接分解。有研究认为,石墨可以直接转变为金刚石结构^[1-3]。另

有众多研究认为,金刚石晶体的生长与 Me_3C 型碳化物有着密切的联系^[4-7]。而我们前期对合成金刚石后的金属包膜/金刚石界面进行了系统的表征,发现界面上存在大量的 Me_3C 型碳化物,而不存在石墨结构。认为金刚石的生长来自于 Me_3C 型碳化物的分解而非石墨的直接转变^[8-11]。这里,首先对石墨 $\Rightarrow$ 金刚石直接相变的自由能变化进行计算分析。

根据文献[12]可查得,石墨和金刚石在 1200 K 标准态下的标准摩尔焓和熵分别为

$$H_{1200}^{\theta}(\text{g}) = 16.224 \text{ kJ/mol}, S_{1200}^{\theta}(\text{g}) = 28.509 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)};$$

$$H_{1200}^{\theta}(\text{d}) = 17.480 \text{ kJ/mol}, S_{1200}^{\theta}(\text{d}) = 23.702 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

温度在 1200 K 以上时,石墨的摩尔定压热容为^[15]

$$C_p(\text{g}) = 24.435 + 0.418 \times 10^{-3} T - 31.631 \times 10^5 T^{-2} [\text{J/(mol} \cdot \text{K)}]$$

热力学手册上只能查到金刚石在 298~1200 K 之间的定压热容,即实验只得到这个温度区间内的数据。但有相关文献对金刚石的定压热容进行了计算,文献[13]的计算结果在 1200 K 以下与实验结果吻合很好。因此,本研究在 1200 K 以上的计算选用该文献的计算数据进行。根据文献[13],在 1200 K 以上时,金刚石的摩尔定压热容与温度之间的关系式,可以近似表达如下

$$C_p(\text{d}) = 14.932 + 0.013T - 4.778 \times 10^{-6} T^2 + 6.413 \times 10^{-10} T^3 [\text{J/(mol} \cdot \text{K)}]$$

根据文献[14],石墨的体膨胀系数随温度的变化可近似表达如下

$$0 \sim 600 \text{ K}: \beta_{\text{g}} = (-3.125 + 0.057T + 5.275 \times 10^{-4} T^2 - 1.747 \times 10^{-6} T^3 + 1.432 \times 10^{-9} T^4) \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$$

$$600 \sim 3000 \text{ K}: \beta_{\text{g}} = (28.895 - 8.92 \times 10^{-4} T + 1.998 \times 10^{-6} T^2 + 3.216 \times 10^{-10} T^3 - 1.310 \times 10^{-13} T^4) \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$$

根据文献[15],金刚石的体膨胀系数随温度的变化可近似表达如下

$$\beta_{\text{d}} = (-2.013 + 0.024T - 9.219 \times 10^{-6} T^2 + 1.237 \times 10^{-9} T^3) \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$$

石墨的体积模量为^[13]: $B_0 = 51.1 \text{ GPa}$, $B_0' = 8.9$; 金刚石的体积模量为^[16]: $B_0 = 433 \text{ GPa}$, $B_0' = 4$ 。

根据以上各参数及本研究的计算方法,可获得 1200 K 以上石墨 $\Rightarrow$ 金刚石相变自由能为

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\theta} = & 8724.652 - 61.203T - 6.291 \times 10^{-3} T^2 + 7.963 \times 10^{-7} T^3 - 5.344 \times 10^{-11} T^4 - \\ & 1.581 \times 10^6 T^{-1} - 0.160T \ln T + 4.339 \times 10^{-5} T^2 p - \\ & 1.403 \times 10^{-8} T^3 p + 6.320 \times 10^{-13} T^4 p + 1.385 \times 10^{-16} T^5 p - 1820p + \\ & 44.5p^2 - 2.028p^3 + 0.076p^4 - 1.684 \times 10^{-3} p^5 + 1.540 \times 10^{-5} p^6 (\text{J/mol}) \end{aligned} \quad (11)$$

当高温高压下石墨 $\Rightarrow$ 金刚石相变达到平衡时, $\Delta G = 0$, 可以得出平衡压力 p 和平衡温度 T 的关系。为了验证本计算方法和数据处理手段的可行性,将其和常用的 F. P. Bundy 等人^[16-17]获得的 1200 K 以上的一段平衡线 p - T 关系: $p(\text{GPa}) = 0.71 + 0.0027T(\text{K})$ 进行比较。给 $\Delta G = 0$ 中的平衡温度 T 赋值,并求出相应的平衡压力 p 值,同时以 $p(\text{GPa}) = 0.71 + 0.0027T(\text{K})$ 作为标准进行比较,并计算出误差,选择 6 组数据如表 1 所示。

表 1 不同温度下计算压力与标准压力^[16-17]的比较

Table 1 Comparison of calculated pressure and normal pressure^[16-17] at different temperatures

$T/(\text{K})$	$p_{\text{stand}}/(\text{GPa})$	$p_{\text{cal}}/(\text{GPa})$	Error/(%)	$T/(\text{K})$	$p_{\text{stand}}/(\text{GPa})$	$p_{\text{cal}}/(\text{GPa})$	Error/(%)
1200	3.95	3.85	2.53	1500	4.76	4.57	3.99
1300	4.22	4.10	2.84	1600	5.03	4.80	4.57
1400	4.49	4.34	3.34	1700	5.30	5.01	5.47

由表 1 可以看到,采用本计算方法获得的不同温度下的平衡压力与根据 $p(\text{GPa}) = 0.71 + 0.0027T(\text{K})$ 计算获得的平衡压力值相比误差很小,在 1700 K 时仅为 5.47%,说明本计算方法以及数据处理是合理可行的。随着温度升高,平衡压力的误差值逐渐增大,这说明压力对热力学参数的影响随温度的升高而增大。

高温高压触媒法合成金刚石,温度一般在 1500~1700 K,压力一般在 5~6 GPa。将此温度和压力范围内的不同温度和压力值带入(11)式,可得到石墨 $\Rightarrow$ 金刚石相变的自由能值,如表 2 所示。可以看

到,相变自由能 ΔG 均为负值,这说明在此温度和压力范围内,石墨 $\Rightarrow$ 金刚石的相变在热力学上是可以自发进行的。

表 2 不同温度和压力下石墨 $\Rightarrow$ 金刚石的自由能 ΔG

Table 2 Gibbs free energy change of graphite $\Rightarrow$ diamond transition at different temperatures and pressures (J/mol)						
$T/(K)$	$p/(GPa)$					
	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0
1 500	-695	-1 014	-1 327	-1 634	-1 934	-2 226
1 550	-510	-831	-1 145	-1 454	-1 754	-2 048
1 600	-330	-651	-967	-1 277	-1 579	-1 873
1 650	-153	-476	-793	-1 103	-1 407	-1 702
1 700	-25	-304	-622	-934	-1 239	-1 535

3.2 $Fe_3C \Rightarrow C(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 的热力学分析

高温高压下石墨转化为金刚石,由于触媒的参与,大大降低了合成的温度和压力。从我们前期的实验分析可知, $Fe-C$ 系触媒合成金刚石后的触媒和金属包膜中主要存在石墨、 $\gamma\text{-Fe}$ 和 Fe_3C ^[10]。而且通过前期的实验研究以及众多文献^[4-7]可知,在高温高压铁基触媒催化作用下,金刚石晶体生长的碳源很可能是来自于 Fe_3C 型碳化物分解^[11],这样可以得出一个反应式 $Fe_3C \Rightarrow C(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 。该反应在 1 200 K 以上的自由能变化也可由公式(7)进行计算。 Fe_3C 在常压下的熔点约为 1 525 K,但是考虑到金刚石合成过程中的超高压作用,其熔点相对于常压会有所提高,因此本计算可以忽略 Fe_3C 熔化所产生的熔化热,仍将其作为固态来处理。

$\gamma\text{-Fe}$ 和 Fe_3C 在 1 200 K 时的标准摩尔焓和标准摩尔熵及 1 200 K 以上的摩尔定压热容均可从文献[12]查得: $H_{1200}^0(\gamma) = 35\,548\text{ J/mol}$, $S_{1200}^0(\gamma) = 76.918\text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $C_p(\gamma) = 23.991 + 8.360 \times 10^{-3} T$ [$\text{J/(mol} \cdot \text{K)}$]; $H_{1200}^0(Fe_3C) = 128\,853\text{ J/mol}$, $S_{1200}^0(Fe_3C) = 264.232\text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $C_p(Fe_3C) = 107.194 + 12.552 \times 10^{-3} T$ [$\text{J/(mol} \cdot \text{K)}$]。

$\gamma\text{-Fe}$ 的体膨胀系数为^[18]: $\beta_\gamma = 5.862 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 体积模量为^[19]: $B_0 = 132\text{ GPa}$, $B_0' = 4.9$ 。 Fe_3C 的体膨胀系数为^[20]: $\beta_{Fe_3C} = -4 \times 10^{-5} + 1.6 \times 10^{-7} T\text{ K}^{-1}$, 体积模量为^[21]: $B_0 = 175\text{ GPa}$, $B_0' = 5.2$ 。

因此,计算可获得 1 200 K 以上 $Fe_3C \Rightarrow C(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 反应的自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & 3\,657.318 - 126.801T - 12.764 \times 10^{-3} T^2 + 7.963 \times 10^{-7} T^3 - 5.344 \times 10^{-11} T^4 + \\ & 20.289T \ln T + 1\,491p + 3.329Tp - 3.704 \times 10^{-3} T^2 p - 1.051 \times 10^{-8} T^3 p + \\ & 1.057 \times 10^{-12} T^4 p - 18.82p^2 + 0.296p^3 - 2.685 \times 10^{-3} p^4 \text{ (J/mol)} \end{aligned} \quad (12)$$

当高温高压下 $Fe_3C \Rightarrow C(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 反应达到平衡时, $\Delta G = 0$, 可以得出平衡压力 p 和平衡温度 T 的关系。给温度 T 赋值,并求出相应的平衡压力 p 值,数据如表 3 所示。

由表 3 可以看到,在 $Fe_3C \Rightarrow C(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 的平衡 $p-T$ 关系中,压力随温度的升高是降低的,这正好印证了金刚石合成工艺中的一句话:升高温度相当于降低压力,升高压力相当于降低温度。

表 3 不同温度下的平衡压力

Table 3 Calculated pressures at different temperatures

$T/(K)$	$p_{cal}/(GPa)$	$T/(K)$	$p_{cal}/(GPa)$	$T/(K)$	$p_{cal}/(GPa)$	$T/(K)$	$p_{cal}/(GPa)$
1 200	29.95	1 400	7.08	1 600	3.80	1 800	2.57
1 300	12.22	1 500	4.95	1 700	3.08		

将温度在 1 500~1 700 K、压力在 5~6 GPa 范围内取不同的值,代入(12)式,可求得 $Fe_3C \Rightarrow C(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 的自由能值,如表 4 所示。

表 4 不同温度和压力下 $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 的反应自由能 ΔG

Table 4 Gibbs free energy change of $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{diamond}) + 3\gamma\text{-Fe}$ at different temperatures and pressures (J/mol)

$T/(\text{K})$	$p/(\text{GPa})$					
	5.0	5.2	5.4	5.6	5.8	6.0
1 500	-109	-518	-929	-1 342	-1 755	-2 169
1 550	-1 712	-2 202	-2 693	-3 185	-3 679	-4 174
1 600	-3 425	-3 999	-4 574	-5 150	-5 728	-6 307
1 650	-5 248	-5 910	-6 573	-7 237	-7 902	-8 569
1 700	-7 183	-7 936	-8 691	-9 446	-10 203	-10 961

由表 4 可以看到,当温度和压力在上述区间范围内取值时, $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 反应的自由能均为负值。这说明在此温度和压力范围内, $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 的反应从热力学上是可以进行的。还可看到,在同一温度下,随着压力的升高, ΔG 减小,即反应驱动力增大;在同一压力下,随着温度的升高, ΔG 也减小,同样有利于反应进行。

为了便于比较分析,将石墨 $\Rightarrow$ 金刚石、 $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 在 1500~1700 K、5~6 GPa 的温度和压力范围内的自由能变化,即根据(11)式和(12)式计算获得的数据绘于同一图内,如图 1 所示。

由图 1 可以看到,在 1500~1700 K 和 5~6 GPa 的范围内, $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 和石墨 $\Rightarrow$ 金刚石的自由能变化均为负值,而且随着温度和压力升高,前者的自由能急剧减小,远小于后者,即前者的驱动力比后者更大。因此,从热力学角度来说,在使用铁基触媒合成金刚石的温度和压力范围内, $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{金刚石}) + 3\gamma\text{-Fe}$ 比石墨 $\Rightarrow$ 金刚石直接相变更容易发生。因此可以认为,此时金刚石晶体的生长来源于 Fe_3C 的分解而不是石墨的直接相变。

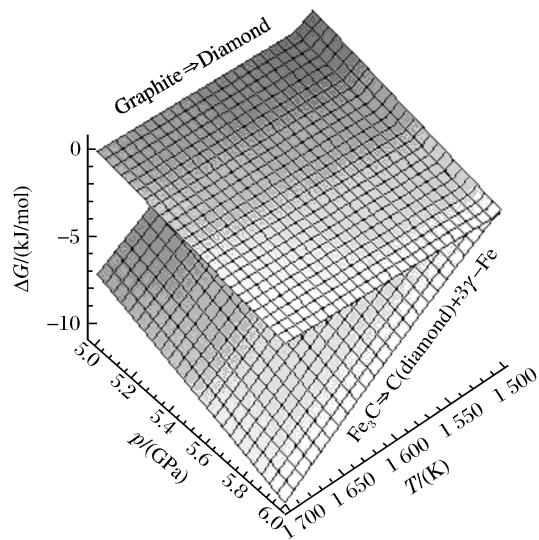


图 1 金刚石合成过程的自由能变化

Fig. 1 Gibbs free energy changes of diamond synthesis

3.3 $\text{C}(\text{石墨}) + \gamma\text{-Fe} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ 的热力学分析

为了验证金刚石形成之前是否已经有 Fe_3C 存在,本节对 $\text{C}(\text{石墨}) + \gamma\text{-Fe} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ 反应的自由能进行了计算分析。

在 1200 K 以上时, $\text{C}(\text{石墨}) + \gamma\text{-Fe} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ 反应的自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ} = & 4\,998.837 + 65.657T + 6.473 \times 10^{-3}T^2 - 1.581 \times 10^6T^{-1} - 10.786T\ln T - 3.489Tp + \\ & 3.747 \times 10^{-3}T^2p - 3.520 \times 10^{-9}T^3p - 4.250 \times 10^{-13}T^4p + 1.385 \times 10^{-16}T^5p - \\ & 3\,311p + 63.36p^2 - 2.327p^3 + 0.079p^4 - 1.684 \times 10^{-3}p^5 + 1.540 \times 10^{-5}p^6 \text{ (J/mol)} \end{aligned} \quad (13)$$

将温度在 1200~1600 K、压力在 1~6 GPa 范围内取不同的值,代入(13)式,可求出 $\text{C}(\text{石墨}) + 3\gamma\text{-Fe} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ 反应的自由能变化值,列于表 5。

由表 5 可以看到,在 1200~1600 K、1~6 GPa 的温度和压力范围内, $\text{C}(\text{石墨}) + \gamma\text{-Fe} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ 反应自由能为负值;在 1600 K、压力低于 2 GPa 时,反应自由能为负值,高于 2 GPa 时为正值。也就是说,在较低的温度和压力范围内就已经会发生 $\text{C}(\text{石墨}) + 3\gamma\text{-Fe} \Rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ 反应;在温度达到合成温度、而压力较低时,同样会形成 Fe_3C ,但随着压力的升高,会发生逆向反应。因此,在金刚石形成之前,已经有大量 Fe_3C 形成。从热力学角度看, $\gamma\text{-Fe}$ 与石墨形成碳化物可以降低石墨向金刚石转变的势垒,在金刚石稳

态的温度压力条件下催化并加速金刚石转变的速率。

表 5 不同温度和压力下 C(石墨)+3γ-Fe⇒Fe₃C 的反应自由能 ΔG

Table 5 Gibbs free energy change of C(graphite)+3γ-Fe⇒Fe ₃ C at different temperatures and pressures (J/mol)						
T/(K)	p/(GPa)					
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1 200	-2 024	-3 958	-5 788	-7 527	-9 180	-10 757
1 300	-1 929	-3 270	-4 515	-5 666	-6 734	-7 725
1 400	-1 715	-2 401	-2 785	-3 476	-3 883	-4 213
1 500	-1 391	-1 342	-1 190	-946	-617	-212
1 600	-994	-85	877	1 930	3 069	4 284

4 结 论

(1) 通过热力学近似计算,得出在 1 200 K 以上石墨-金刚石的平衡曲线 p - T 关系: $p_{eq}(\text{GPa})=1.038+0.00235T(\text{K})$,与 F. P. Bundy 的平衡线比较接近,证明本热力学计算方法可行。

(2) 使用铁基触媒合成金刚石,在金刚石形成之前,已有大量 Fe₃C 形成。而在合成温度和合成压力范围内,Fe₃C⇒C(金刚石)+3γ-Fe 反应的自由能和石墨⇒金刚石的相变自由能均为负值,但前者比后者的绝对值更大,这说明前者更容易发生。从热力学角度来看,Fe₃C 的形成降低了石墨转变为金刚石所要越过的势垒,金刚石单晶的生长来源于 Fe₃C 的分解而不是石墨的直接转变,从而进一步验证了价电子理论分析得到的结论。

References:

[1] Gou Q Q. Structure Conversion Mechanism in Graphite-Diamond at HPHT [J]. Journal of Jilin University,1974,(2):52-63. (in Chinese)
苟清泉. 高温高压下石墨变金刚石的结构转化机理 [J]. 吉林大学学报,1974,(2):52-63.

[2] Zhang Z J, Li Z N, Chen J. Progress in Research of Growth Mechanism of Static Pressure Synthetic Diamond CGrystal [J]. Superhard Material Engineering,2006,18(3):40-43. (in Chinese)
张治军,李正南,陈 坚. 静压法合成人造金刚石晶体生长机理的研究进展 [J]. 超硬材料工程,2006,18(3):40-43.

[3] Sung C. Mechanism of the Solvent-Assisted Graphite to Diamond Transition under High Pressure; Implications for the Selection of Catalyst [J]. High Temp High Press,1995,27:41-46.

[4] Pavel E, Baluta G, Barb D, et al. The Nature of the Metallic Inclusions in Synthetic Diamond Crystals Synthesized at 5.5 GPa in Fe-C System [J]. Solid State Commun,1990,76:531-533.

[5] Sterenberg L E, Slesarev V N, Korsunskaya I A, et al. The Experimental Study of the Interaction between the Melt, Carbides, and Diamond in the Iron-Carbon System at High Pressure [J]. High Temp High Press,1975,(7):517-522.

[6] Naka S, Tsuzuki A, Hirano S I. Diamond Formation and Behaviour of Carbides in Several 3d-Transition Metal-Graphite Systems [J]. J Mater Sci,1984,19:259-262.

[7] Solozhenko B L, Turkevich B Z. Kinetics of Diamond Crystallization from the Melt of the Fe-Ni-C System [J]. J Phys Chem B,2002,106(26):6634-6637.

[8] Xu B, Cui J J, Wang S H, et al. Fine Structures of the Fe-Based Metal Film Covering Synthetic Diamond Single Crystal [J]. Acta Materialia,2005,41(4):444-448. (in Chinese)
许 斌,崔建军,王淑华,等. 人造金刚石单晶铁基金属包膜的精细结构 [J]. 金属学报,2005,41(4):444-448.

[9] Xu B, Li M S, Gong J H, et al. Mössbauer Parameters of the Fe-Based Metal Film Surrounding Diamond and Its Catalytic Effect during Diamond Synthesis [J]. Acta Materialia,2004,40(80):810-814. (in Chinese)
许 斌,李木森,宫建红,等. Fe 基金属包膜的 Mössbauer 参量及其在金刚石合成中的催化作用 [J]. 金属学报,2004,40(80):810-814.

[10] Xu B, Li M S, Yin L W, et al. Investigation of Metallic Film Surrounding As-Grown Diamond form Fe-Ni-C System [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2003,31(5):470-475. (in Chinese)
许 斌,李木森,尹龙卫,等. 铁基触媒合成金刚石形成的金属包膜的组织结构 [J]. 硅酸盐学报,2003,31(5):470-475.

- [11] Xu B, Li M S, Cui J J, et al. An Investigation of a Thin Metal Film Covering on HPHT As-Grown Diamond from Fe-Ni-C System [J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, (396): 352-359.
- [12] Ye D L, Hu J H. Practical Data Hand Book of Inorganic Thermodynamics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. (in Chinese)
叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [13] Mounet N, Marzari N. High-Accuracy First-Principles Determination of the Structural, Vibrational and Thermodynamical Properties of Diamond, Graphite and Derivatives [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71(20): 205214.
- [14] Morgan W C. Thermal Expansion Coefficients of Graphite Crystals [J]. *Carbon*, 1972, 10: 73-79.
- [15] Reeber R R, Wang K. Thermal Expansion, Molar Volume and Specific Heat of Diamond from 0 to 3 000 K [J]. *J Elect Mater*, 1996, 25(1): 63-67.
- [16] Bundy F P, Bovenkerk H P, Strong H M, et al. Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond [J]. *J Chem Phys*, 1961, 35(2): 383-391.
- [17] Bundy F P, Bassett W A, Weathers M S, et al. The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon; Updated through 1994 [J]. *Carbon*, 1996, 34(2): 141-153.
- [18] The Chinese Society for Metals, The Nonferrous Metals Society of China. Physical Performances and Measuring Methods of Metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 249. (in Chinese)
中国金属学会, 中国有色金属学会. 金属物理性能及测试方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 249.
- [19] Michal M, Paul E, Karsten A. Analytic Bond-Order Potential for bcc and fcc Iron-Comparison with Established Embedded-Atom Method Potentials [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2007, 19: 326220.
- [20] Wood I G, Lidunka V, Knight K S, et al. Thermal Expansion and Crystal Structure of Cementite, Fe_3C , between 4 and 600 K Determined by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction [J]. *J Appl Cryst*, 2004, 37: 82-90.
- [21] Scott H P, Williams Q, Knittle E. Stability and Equation of State of Fe_3C to 73 GPa: Implications of Carbon in the Earth's Core [J]. *Geop Res Lett*, 2001, 28(9): 1875-1878.

Thermodynamic Analysis of Diamond Growth with Catalyst at HPHT

XU Bin¹, LI Li², TIAN Bin³, FAN Xiao-Hong¹, FENG Li-Ming¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. School of Machinery & Electron, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;

3. School of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The diamond growth with Fe-based catalyst at high pressure and high temperature (HPHT) was analyzed with the determinant method of $\Delta G < 0$ in thermodynamics theory, and the changes of volume with temperature and pressure were involved in the calculation. The results show that the Fe_3C phases have been formed before diamond nucleation; at the temperature and pressure range of the diamond synthesis with catalyst, the Gibbs free energies of $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow \text{C}(\text{diamond}) + 3\gamma\text{-Fe}$ and $\text{graphite} \Rightarrow \text{diamond}$ are all negative, but the former's absolute value is much larger than the latter's, which means the former will take place more easily. Therefore, from the viewpoint of thermodynamics the formation of Fe_3C reduces the potential energy of the transformation from graphite to diamond, and the diamond crystal growth with Fe based catalyst comes from the decomposition of Fe_3C instead of the direct transformation from graphite. Moreover, the p - T (Pressure-Temperature) equilibrium of p_{eq} (GPa) = $1.036 + 0.00236T(\text{K})$ was gained, which was closer to that presented by F. P. Bundy. Therefore the thermodynamic calculation used in this paper is feasible.

Key words: HPHT; diamond growth; catalyst; carbon source; thermodynamics