

在熔融金属溶液中石墨在金刚石 稳定区结晶的可能性*

刘 光 照

(中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所)

提 要

本文给出了在超高压高温条件下,碳的亚稳相石墨从熔融金属溶液中结晶的实验现象,并以此为例分析了亚稳相从溶液结晶的热力学可能性,提出了促使亚稳相结晶的过饱和的概念,指出:溶液体系中的温度差是亚稳相结晶的推动力.重点给出在一个结晶条件下亚稳相石墨可能结晶的临界温度差的计算.

一、亚稳相石墨的结晶

一元系统C的石墨和金刚石两种变体各有稳定的 P, T 相区,其中之一为稳定相时,则另一为亚稳相.近来越来越多的实验表明,亚稳相从溶液中结晶也是可能的^[1].除文献[1]中列举的若干实例外,这里详细给出在超高压高温条件下,当金刚石从碳在熔融金属溶液中结晶时,亚稳相石墨的结晶现象,并以此为例分析一下亚稳相从溶液结晶的热力学可能性.然后推广到一般情况.

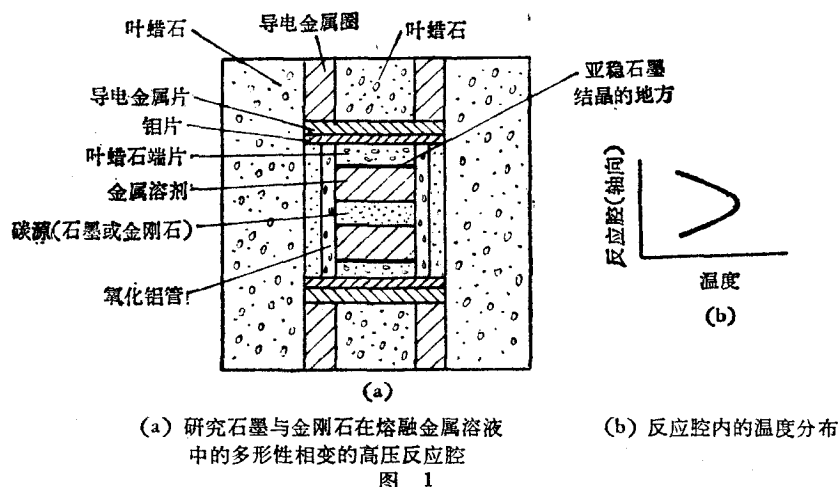
在超高压高温条件下,石墨向金刚石的多形性相变是在某些熔融金属溶液中进行的.当使用镍金属实现上述转变时,需要大约55千巴的压力和1420°C的温度^[2].当亚稳的石墨溶解在熔融金属中时,石墨的溶解度大于稳定相金刚石的溶解度,石墨的饱和溶液便为金刚石的过饱和溶液.这个自动建立的过饱和度促使溶液中的碳以金刚石的形式结晶出来.这是一般的情况.如果溶液系统中存在温度差,则出现了亚稳相石墨也结晶的复杂现象.

在超高压高温条件下,石墨-金刚石多形性相变实验用的反应腔如图1所示.采用间接加热方式,用石墨管作加热器.通过金属Bi和Ba在室温下分别在25.5千巴和55千巴压力下相变时的电阻突变来校准压力.反应腔内温度差按图2方式用两对Pt/Pt-Rh热电偶进行测量.

一部分实验用NiCrFe合金(其重量百分比为Ni77%, Cr15%, Fe8%)作金属溶剂,另一部分用纯Ni作金属溶剂.

采用NiCrFe合金作溶剂时,所使用的压力大约为60千巴,反应腔中心温度近似

* 1977年8月15日收到;1978年10月3日收到修改稿.



1500℃, 从中心到两端叶蜡石片的温度差大约为 80℃。在用石墨作原料时, 施加上述压力和温度并经过约半小时后, 在位于高温区的石墨原料处, 结晶出大量的金刚石晶体。但在处于低温区的叶蜡石端片附近结晶出大量的亚稳石墨。即使两端有金刚石晶体出现, 结晶析出的亚稳石墨也是存在的, 两者共生。

改用纯 Ni 作金属溶剂仍有类似的情况。但因为在一定压力下, Ni-C 低共熔温度至石墨-金刚石平衡温度之间的间隔较小, 需要采用较小的温度差, 以保证反应腔内的 Ni 都呈熔融状态, 且反应腔中部最高温度又要在金刚石稳定区内。这时, 在叶蜡石端片处同样结晶出大量的亚稳石墨。

无论用纯 Ni 还是用 NiCrFe 合金作溶剂, 当不用石墨而用金刚石作碳源以图实现籽晶生长时, 在籽晶所在的叶蜡石端片处仍然有大量亚稳石墨结晶出来。

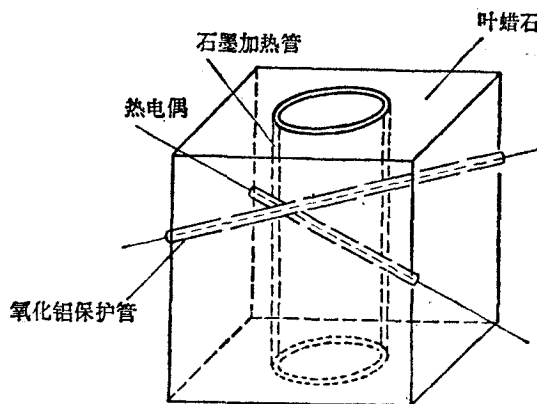
曾试图用提高压力的方法来消除亚稳石墨的结晶, 但它仍旧在最冷的两端大量结晶。

如果反应腔内石墨与金属的装填方式不是像图 1 所示的金属-石墨-金属的三层式(一定要让金属溶剂靠近两侧冷端的叶蜡石片), 而是石墨-金属-石墨-金属-石墨……的多层式, 并且有意使石墨片接触两侧的叶蜡石片, 则在每一层石墨片处都结晶出金刚石, 石墨的结晶量大大降低, 亚稳石墨的结晶受到抑制。

亚稳石墨在冷端结晶的现象也为 Strong 和 Hanneman^[3], Wentorf, Jr.^[4] 等人观察到。

二、系统中的温度差是亚稳石墨结晶的推动力

在超高压高温反应腔内, 存在着温度差。中间高, 两端低。亚稳石墨是在温度最低的



两端结晶的,而这两端应是对金刚石来说最稳定的地方。在金刚石最稳定的地方结晶出亚稳的石墨,是个很值得研究的现象。Strong 和 Hanneman^[3]认为,这是由于在纯 C 体系中加入了第二个(即金属)组分,为了排除任何石墨晶体的生长而得到金刚石生长所应用的压力,必须超过根据计算的纯 C 相平衡所需要的一个千巴压力。Wentorf, Jr.^[4]则认为溶解在溶剂中的 C 所带的电荷影响着 C 是结晶成石墨还是结晶为金刚石。金属碳化物分解也得到石墨。但这些观点难以解释本文给出的实验事实。

根据对实验现象的分析,我们认为,亚稳石墨在冷区的结晶主要由于在溶液体系存在着温度差。

先看石墨作原料的情况。石墨原料处在反应腔的最热区。当处在超高压下的反应腔内的温度达足够高时,原料两侧的金属熔化成液态。石墨溶解入最邻近的一层液态金属中,形成较高温下的石墨饱和溶液。但是,亚稳相石墨的饱和溶液已经是稳定相金刚石的过饱和溶液,所以金刚石迅速结晶。但是,由于反应腔内存在着温度差,热区石墨饱和溶液中的碳在温度梯度的推动下向冷区扩散。在冷区,溶液中的碳不仅对金刚石是过饱和的,由于石墨在熔融金属中的溶解度随温度降低而减小,因而对于石墨本身也是过饱和的了。所以石墨也可能结晶出来。

前已述及,当用金刚石粉作碳源以图实现金刚石籽晶生长时,处在低温区的叶蜡石端片处也结晶出亚稳的石墨晶体。其实,当用石墨作原料时,由于石墨在熔融金属中的溶解度大于金刚石的溶解度而造成的自动过饱和度的作用,石墨几乎全部变成金刚石。而当这些金刚石形成后,仍然在叶蜡石端片处发现大量结晶的亚稳石墨。这相当于用金刚石粉作原料的情况。因此,对我们来说,最重要的是要讨论,为什么在用稳定的金刚石作

碳源时反而结晶出亚稳的石墨。我们认为,这种可能性是存在的,而且存在着一个亚稳石墨可能结晶的临界温度差。这可以借图 3 来说明。

图 3 是石墨和金刚石在熔融金属(例如 Ni)中的溶解度与温度关系曲线的示意图。o 点为两条曲线的交点。在该点处,石墨和金刚石的溶解度相等。虚线表明该相是亚稳的。我们讨论石墨是亚稳相的情况。亚稳相的溶解度大于稳定相的溶解度。

假定金刚石粉原料所处热区的温度为 T_1 。在该温度下,金刚石和石墨在熔

融镍中的溶解度分别为 x_{d,T_1} 和 x_{g,T_1} (以克原子分数计),金刚石的溶解度比石墨小,即 $x_{d,T_1} < x_{g,T_1}$ 。金刚石的饱和溶液对石墨是欠饱和的,所欠值 $\Delta x_{d-g,T_1}$ 为 $\Delta x_{d-g,T_1} = |x_{d,T_1} - x_{g,T_1}|$ 。

当温度下降时,石墨的溶解度沿虚线减小。一定存在这样一个较低的温度 T_2 ,在这个温度下石墨的溶解度 x_{g,T_2} 等于金刚石在较高温度 T_1 时的溶解度 x_{d,T_1} ,即 $x_{g,T_2} = x_{d,T_1}$ 。

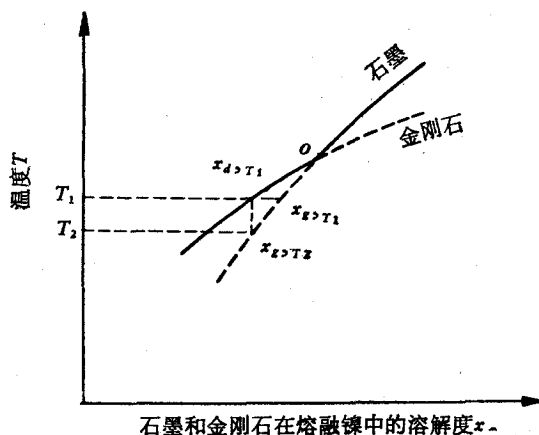


图 3 一定压力下石墨和金刚石在熔融镍中溶解度的示意图及临界温度差的确定

$= 0$ 。那么,就会出现这样的情况:当溶解度为 x_{d,T_1} 的热区的金刚石饱和溶液中的碳在温度梯度的推动下扩散至温度为 T_2 的冷区时,它不再对石墨欠饱和,而是对石墨也饱和了,因为 $x_{d,T_1} = x_{g,T_2}$ 。若温度差更大,即冷区的温度低于 T_2 时,从高温 T_1 处扩散来的溶解度为 x_{d,T_1} 的金刚石饱和溶液中的碳到达此处时,它变得对石墨也过饱和了,因为这更低于 T_2 的温度下的石墨溶解度小于 T_1 时的金刚石的溶解度。我们把使石墨有可能从溶液中结晶的温度差定义为临界温度差,用 ΔT_c 表示, $\Delta T_c = T_1 - T_2$ 。

能够近似计算这个临界温度差 ΔT_c 的值。已知在较高温度 T_1 时,石墨的溶解度大于金刚石的溶解度,溶解度差 $\Delta x_{g-d,T_1} = x_{g,T_1} - x_{d,T_1}$ 。现在要求解的是,温度差等于多少时,低温 T_2 时的石墨溶解度 x_{g,T_2} 等于 T_1 时金刚石的溶解度 x_{d,T_1} 。亦即当温度差等于多少时,高温 T_1 与低温 T_2 时的石墨溶解度的差 $\Delta x_{g-g} = x_{g,T_1} - x_{g,T_2}$ 同高温 T_1 时的石墨溶解度与金刚石的溶解度的差 $\Delta x_{g-d,T_1} = x_{g,T_1} - x_{d,T_1}$ 变得相等,即是说 $\Delta x_{g-g} = \Delta x_{g-d,T_1}$ 。为此,需要首先求出石墨溶解度随温度的变化,实际上就是计算 Ni-C 相图中富碳一侧碳的液相线的斜率。

由稀溶液定律^[5]

$$d \ln(1 - x_{B,l}) = \frac{H_f}{RT_f} \cdot \frac{dT}{T} \quad (1)$$

这里, $x_{B,l}$ 是溶质 B 在液态溶液中的溶解度(克分子分数计), H_f , T_f 分别为溶剂的熔化热和熔点, R 是气体常数, T 为绝对温度。

由于所讨论的相当于 Ni-C 相图富碳一边碳的液相线,此时 C 为主量组分, Ni 为微量组分。为了计算方便,取石墨为溶剂, Ni 为溶质,那么 $x_{B,l}$ 就是金属 Ni 在液态溶液中的溶解度,这是允许的。因而上述稀溶液定律也可近似适用。

由于 Ni 在富碳一侧的液态溶液中的溶解度很小,这时 $x_{B,l} \ll 1$, 因而可将(1)式简化为

$$\frac{dx_{B,l}}{dT} \approx - \frac{H_f}{RT_f^2} \quad (2)$$

已知石墨在所讨论的压力和温度范围内的熔化热近似为 25 千卡/克原子,熔点 T_f 近似为 4600K^[6],代入(2)式得到

$$\frac{dx_{B,l}}{dT} = - \frac{25000 \text{ 卡/克原子}}{1.987 \text{ 卡/克原子} \cdot \text{度} \times 4600 \times 4600 \text{ 度}^2} = -5.946 \times 10^{-4} / \text{度}.$$

该结果表明,温度若降低 1K,则 Ni 在液态溶液中的溶解度增加 5.946×10^{-4} ,相当于石墨的溶解度降低 5.946×10^{-4} 。

在求出石墨溶解度随温度的变化后,尚需要知道的是,在较高温度 T_1 下,石墨溶解度与金刚石溶解度的差。这可根据不同情况通过实验测得。在这里利用文献 [3] 给出的相图。该相图表明,在压力为 54 千巴、温度约为 1450°C 的条件下,石墨溶解度对金刚石的溶解度的差不会大于 0.003 (克原子分数),这相当于热区(热区的温度 $T_1 = 1450^\circ\text{C}$)石墨溶解度与金刚石的溶解度差 $\Delta x_{g-d,T_1} \leq 0.003$ 。那么在临界温度差 ΔT_c 时,冷区石墨饱和溶液对热区石墨饱和溶液中的溶解度的差 $\Delta x_{g-g} = x_{g,T_1} - x_{g,T_2}$ 也不应大于 0.003,即 $\Delta x_{g-g} \leq 0.003$ 。此时所要求的临界温度差为

$$\Delta T_c = \frac{0.003}{5.946 \times 10^{-4}} \text{K} \approx 5\text{K}.$$

这个近似计算的结果表明, 对于一个 Ni-C 溶液系统, 当压力为 54 千巴、反应腔热区温度为 1450℃ 时, 如果冷区与热区的温度差等于临界温度差 5K, 即冷区温度为 1445℃ 时, 溶液中的 C 在低温处对石墨饱和; 如果温度差大于临界值, 即冷区温度低于 1445℃ 时, 溶液中的 C 在这个更低温度处对石墨过饱和, 亚稳相石墨有可能结晶, 这就给出了亚稳相从溶液中结晶的热力学可能性。

利用这个临界温度差的概念, 可以较好地解释本文第一部分中的实验现象。

由于反应腔内轴向温度差 ($\sim 80^\circ\text{C}$) 远远大于临界温度差 5℃, 因而亚稳相石墨的结晶在热力学上是完全可能的。

虽然试图利用提高压力的办法来消除石墨的结晶, 但由于大于临界值的温度差仍然存在, 所以亚稳石墨也仍然结晶出来。

在采用多层式组装并使石墨片靠近最冷的叶蜡石片时, 由于金属片较薄, 金属片两侧又都有石墨片, 每一层的温度差被大大降低, 且冷侧石墨片向金属片中的溶解及由于浓度差引起的扩散与温度差引起的扩散方向相反, 因而总的说来亚稳石墨的结晶受到抑制, 它的结晶量大大降低。

上述临界温度差的数值应与溶液体系所处的压力、温度及溶剂的种类有关。

三、结 果 讨 论

根据本文第二节及文献[1]给出的若干实验现象, 可以归纳如下几点:

1. 对于一个具有多形性的物质溶解入它的溶剂内而形成的溶液体系而言, 要使亚稳相从溶液中结晶, 关键是要造成对亚稳相的过饱和。溶液中的温度差可以提供这种过饱和, 因而它有利于亚稳相的结晶。

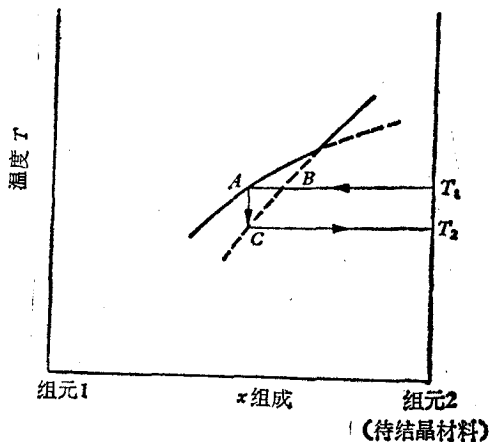


图 4 由相图直接查找临界温度差的示意图
(相图略去组元 1 的一端)

相图中查得, 参见图 4, 其方法如下:

首先在温度坐标轴上找到温度为 T_1 的点, 从该点作浓度坐标轴的平行线, 分别交稳定相与亚稳相的液相线 (也可看作溶解度曲线) 于 A、B 点, AB 线段长即为高温 T_1 下亚

2. 要使亚稳相从溶液中结晶, 从热力学上考虑, 至少要使溶液中的温度差大于一个临界值 ΔT_c 。如果不希望亚稳相结晶出来, 一定要使溶液中的温度差小于 ΔT_c 。例如在 54 千巴的压力和 1450℃ 的温度下, 当 Ni-C 溶液系统中的温度差大于 5K 时, 亚稳相石墨的结晶在热力学上就是可能的; 小于 5K 时, 它的结晶在热力学上应为不可能。

3. 亚稳相自溶液结晶的临界温度差, 可以直接从稳定相和亚稳相的溶解度曲线或者

稳相与稳定相的溶解度差 Δx ; 然后从 A 点作温度坐标轴的平行线交于亚稳相的液相线于 C 点, 从 C 点再作浓度坐标轴的平行线交温度坐标轴于 T_2 点, $T_1 - T_2$ 便为临界温度差。

也可以如本文所述, 先计算亚稳相的溶解度随温度的变化关系, 然后测量给定温度下亚稳相与稳定相溶解度的差, 从而求得临界温度差。

4. 除了在溶液体系中造成一定的温度差可以造成亚稳相的过饱和外, 当用蒸发溶剂法从溶液中生长晶体时, 增加蒸发速度, 使溶液不仅对稳定相是过饱和的, 而且对亚稳相也是过饱和的, 这时亚稳相也可能结晶出来。

5. 按本文所述, 在金刚石稳定的条件下, 由于溶液体系中存在一定的温度差, 使亚稳定的石墨有可能结晶出来, 作为这一观点的必然推论就是, 在石墨稳定的条件下, 只要造成一定的温度差, 也可以使亚稳定的金刚石结晶出来。这也是对本文观点的考验。事实上, 这一推论是对的, 并且已经为 Brinkman 等人^[7]实现了。为了在一个大气压下, 在某些熔融金属 (例如 Pb 等) 溶液中实现亚稳相金刚石的液相外延生长, 他们使用的温度差在 100°C 以上。这可作为本文论点的一个旁证。

6. 应该指出, 本工作仅讨论了亚稳相从溶液结晶的热力学可能性, 尚有许多问题需要作进一步的研究。例如, 从图 3 的示意来看, 当 C 到达温度为 T_2 的冷区以前, 对金刚石来说, 溶液中 C 早已大大过饱和了, 为什么不早就完全结晶成金刚石而必得再扩散到 T_2 冷区以远结晶成石墨呢? 一般说来, 当溶液中的溶质在动态的输运过程中, 如果不遇到外来固体物质作为结晶基底的话, 它是很难结晶成核与长大的。例如在用水热法生长水晶时, 被温度梯度推动的 SiO_2 结晶单元不大会在输运过程中在流体空间内自身结晶, 而主要结晶在籽晶上。因为要使运动着的溶质按一定规则方式结晶, 就要减小它的动能, 或使它有所依附。这需要放置籽晶或采取其他措施。因此, 在我们所讨论的情况下, C 的结晶一般发生在使输运过程停止下来的叶蜡石端片处, 而不是发生在正在输运的路途中。但是, 在叶蜡石端片处, 溶液对金刚石的过饱和度比对石墨大得多, 为何不全部结晶成金刚石而结晶出石墨呢? 此时应考虑下列因素: 溶液中的 C 无论是结晶成金刚石抑或结晶成石墨, 都涉及新相产生的问题, 而新相的产生肯定伴随有表面自由能的增加。与金刚石相比, 石墨具有较开敞的结构, 它的平均表面自由能应小于金刚石的平均表面自由能, 所以石墨可能比金刚石容易成核与长大。其次, 与石墨类似也具有层状结构的叶蜡石端片亦可能对石墨的成核起着诱导作用, 使其成核变得容易。因此, 既然石墨成核较易发生, 且溶液已经对它过饱和, 那么亚稳石墨也就自然会结晶出来了。当然, 金刚石也要结晶。实际上, 两者常常共生。因此, 在继续深入研究亚稳相结晶时必须考虑到表面能因素, 例如 Wentorf 注意到石墨和金刚石的表面能的不同^[4]; 还必须考虑固态基底对亚稳相结晶的诱导作用, 例如 Roy 利用了这一点^[8]。如果要更加深入下去, 看来还需考虑溶质溶解在溶剂中的状态, 即溶液结构。这三方面的工作还须继续进行。

参 考 文 献

[1] 刘光照, 物理, 6(1977), 124.

[2] A. A. Giardini and J. E. Tydings, *Amer. Mineral.*, 47 (1962), 1393.

- [3] H. M. Strong and R. E. Hanneman, *J. Chem. Phys.*, **46** (1967), 3668.
- [4] R. H. Wentorf, Jr., Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **70** (1966), 975.
- [5] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1964), p. 120.
- [6] F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.*, **38** (1963), 618.
- [7] J. A. Brinkman *et al.* U.S. Patent 3142539.
- [8] R. Roy and S. Theokritoff, *J. Crystal Growth*, **12** (1972), 69.

THE POSSIBILITY OF THE CRYSTALLIZATION OF METASTABLE GRAPHITE FROM MOLTEN METAL SOLUTIONS UNDER THE STABLE CONDITIONS OF DIAMOND

LIU GUANG-ZHAO

(Shanghai Institute of Chemistry and Technology of Silicates, Academia Sinica)

ABSTRACT

The experimental phenomena for the formation of graphite, — the metastable phase of carbon — from molten metal solutions under ultrahigh pressures and high temperatures are given. Taking this as an example, we have analyzed the thermodynamic possibility of the crystallization of the metastable phases from the solution. The concept of supersaturation that promotes the metastable phases to crystallize from solutions has been presented. It has been pointed out that the temperature difference in a solution system must be the driving force for crystallization of the metastable phase from the solution. The emphasis is placed on the calculations of the critical temperature difference of the possible crystallization for the metastable graphite under a given crystallizing condition.