

高钻工的操作技术水平。研制和推广坑内钻探的绳索取芯技术。

3. 关于坑道金刚石钻机 钻石—100 型钻机是我国自行设计的一种坑道金刚石钻机。它具有体积小、重量轻、搬迁安装简单方便等特点,可拧卸钻具,能钻进 $0 \sim 360^\circ$ 的任何角度钻孔,并可远离孔口操作,比较安全。但这种钻机打向上孔和向下孔时,卡盘和夹持器配合不够协调,起

下钻难度较大,卡瓦磨损较快,容易发生跑钻事故。变速机构中的牙嵌离合器、太阳齿轮、行星齿轮和径向滚珠轴承容易损坏。孔深超过60米以后,主机马达开不起来。另外,钻机工作时噪音太大,超过规定标准(按规定,连续工作 $4 \sim 8$ 小时,最大噪音不得超过 $80 \sim 90$ 分贝),影响钻工身体健康。这是坑道钻机急需解决的问题。

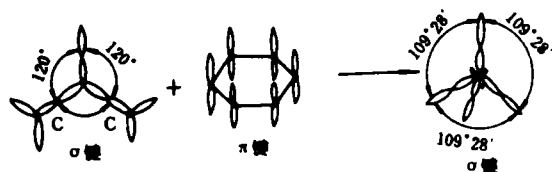
合成金刚石的活性催化机理及控制

林铭西 黄二根

本文根据催化作用的热力学原理和实验的分析结果,说明石墨向金刚石相变的多位活性催化机理并提出实践的控制原则及方法。

石墨向金刚石转变机理——触媒表面活性催化原理

石墨向金刚石的结构转变是:由石墨中碳原子的三个共价键的 sp^2 杂化轨道(同一平面互成 120°)与同此平面垂直并相互平行重叠所构成的 π 键的石墨结构向由四个共价键构成的四面体结构的金刚石的 sp^3 轨道转变(图1)。



石墨的 sp^2 杂化轨道

金刚石的 sp^3 杂化轨道

图1 石墨与金刚石的杂化轨道

实践中大多数是采用高压高温手段,促使金属触媒表面形成“多位活性中心”来完成这种结构转变。这必需要满足两个条件:其一,触媒晶体结构与石墨晶体结构相适应(称“结构适应”);其二,活性中心的活化能要满足相变能均分原则(称“能量适应”)。

在石墨晶格的六角网面上,碳原子间距是 $1.42 \text{ \AA}$,内接正三角形顶点原子间距是 $2.46 \text{ \AA}$,选用镍、锰、铁、铬、钴等(分别是面心或体心立方结构,其 $[111]$ 面中相邻三个原子构成的

正三角形顶点距是 $2.49 \sim 2.50 \text{ \AA}$,钴是密排六方结构,其 $[0001]$ 面原子间距是 $2.50 \text{ \AA}$)作触媒,与石墨碳原子可形成有几何规律的重叠(图2)。

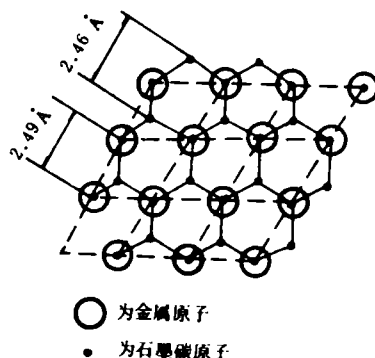
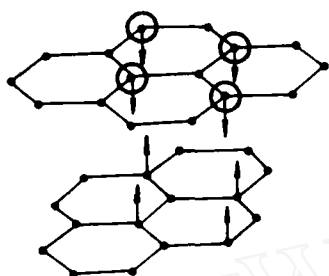


图2 石墨网面上碳原子与金属触媒 $[111]$ 面上金属原子结构对应吸附

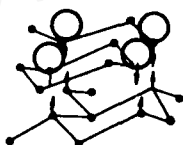
因相邻两个镍原子间距与石墨六角面上内接三角形顶点原子间距仅差 $0.03 \text{ \AA}$,镍原子半径为 $1.246 \text{ \AA}$,碳原子半径是 $0.914 \text{ \AA}$ 。设第一个镍原子与第一个碳原子正好重合,则可根据等式: $0.03 + (n - 2) \times 0.03 = (1.246 + 0.914)$ 算出 $n = 73$ 个原子时,两原子中心偏离至两原子“相切”(设原子为球形)到73个原子以后又重新出现重叠现象。以73个原子为一周期,有规律地出现逐渐偏离,与重叠,基本满足结构适应。

结构适应仅是产生催化活性中心的条件之一,不是引起催化作用的唯一依据;没有原子间的能量适应,就不能发生能量交换,起不到催化

作用。据苏联 А. А. Баландин 的催化理论：第一，反应物的各原子间的键能（如石墨碳原子键）要和催化剂原子与反应物原子间形成的“过渡键”能两者之间要有一定的能量适应关系。为此，催化剂必然要具有一定的活化能，然后碳原子在活化原子的力场作用下发生吸附——键松弛或断裂——键重排反应^[1]。这是一个有吸热放热的热交换过程，其催化相变过程模型可用图3



Ni 原子对石墨碳原子的吸附能交换



催化相变结果

图3 金属原子对石墨催化相变过程

表示。第二，只有当催化剂的活化能（或吸附热）等于反应中所形成或断裂的键能绝对值总和的一半时，反应最快、催化最活泼，催化剂最好^[1]。

已知：碳—碳共价键能为 170 千卡/克原子
π 键能为 1~4.36 千卡/克原子
则反应时形成的与断裂的键能绝对值总和为

$$E_{\Sigma} = |170 \text{ 千卡}| + |4.36 \text{ 千卡}| \\ = 174.36 \text{ 千卡/克原子}$$

那么所采用之催化剂应具备最适宜的活化

能应为 $Q = \frac{1}{2} E_{\Sigma} = \frac{1}{2} \times 174.36 \text{ 千卡/克原子} = 87.18 \text{ 千卡/克原子}$ 。显然，选择的催化剂的活化能 $Q = 87.18 \text{ 千卡/克原子}$ 或 $Q = 87.18 \text{ 千卡/克原子}$ 对相变反应都不利。

实践中静压法合成金刚石大多是采用镍基合金触媒，那么它对石墨催化需要的理论活化能又

是多大呢？首先假设镍基合金与石墨作用的吸附过程如图4。则只要算出镍与碳原子间形成的键能 $E_{\text{Ni-C}}$ 即可。据键能计算理论^[2]， $E_{\text{Ni-C}}$ 值可用下列经验式算出：

$$E_{\text{Ni-C}} = \frac{1}{2} [E_{\text{Ni-Ni}} + E_{\text{C-C (平均)}}] \\ + 23.06 (X_{\text{Ni}} - X_{\text{C}})^2$$

式中 $E_{\text{Ni-Ni}}$ 为金属镍原子键能，等于 16.4 千卡

$$E_{\text{C-C}} = \frac{3 \times E_{\text{C-C}(\sigma)} + E_{\text{C-C}(\pi)}}{4} \\ = \frac{3 \times 170 + 4.35}{4} = 128.59 \text{ 千卡}$$

X_{Ni} 金属镍的电负性等于 0.355

$$\therefore X_{\text{Ni}} = 0.355 \times 4.71$$

$$= 1.67 (\phi \text{ 是金属电子脱出功为 } 4.71 \text{ eV})$$

X_{C} 是碳元素的电负性取 2.5。

$$\text{故 } E_{\text{Ni-C}} = \frac{1}{2} [16.4 + 128.59] \\ + 23.06 (1.67 - 2.5)^2 \\ = 89.15 \text{ 千卡/克原子}$$

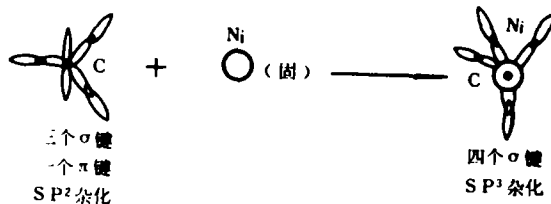


图4 Ni (固) 与石墨作用的吸附过程

对照 А. А. Баландин 理论算出的活化能理论值 87.18 千卡，两者基本吻合，说明以石墨为原料、镍基合金（或纯金属）作触媒比较恰当。相变机理用催化理论来解释也是比较满意的，可以作为指导我们合理选择工艺条件的依据。

再者，目前合成金刚石常采用电加热法，那么体系所获得的活化能又是多大？实用上能否达到理论值？

假设是在恒压（已施予一定压力）下，加热体系还未发生相变，则温度由 $T_1 = 298^\circ \text{K}$ （室温）加热到 $T_2 = 2273^\circ \text{K}$ 时体系吸收之热量为：

$$\delta Q = dU + p dV + \delta A' \dots\dots\dots (1)$$

上式表示体系所吸收的热量 Q 一部分是用来增加体系的内能 dU ，一部分克服外压的功 pdV （膨胀或压缩），以及反抗原子间力（引力、斥力、磁力）所做的功 $\delta A'$ 。但 $\delta A'$ 相对较小，为简便暂不考虑之，则

$$\delta Q = dU + pdV \dots\dots\dots(2)$$

又因合成金刚石是在等压等容条件下进行， δQ 基本上只与温度变化有关，则热量全部用来增加体系的焓（ ΔH ）为：

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \dots\dots\dots(3)$$

式中 C_p 称等压热容是与 T 有关的函数，其经验式^[1, 2]：

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \dots\dots\dots(4)$$

对石墨而言 $C_p = 9.06 - 0.13 \times 10^{-3} T$
故加热时石墨的焓值为

$$\begin{aligned} \Delta H_c &= \int_{298}^{2773} K (9.06 - 0.13 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 17.56 \text{ 千卡/克原子} \end{aligned}$$

用同样方法可算出该条件下镍的焓值：

$$\begin{aligned} \Delta H_{Ni} &= \int_{298}^{2273} K (6.10 - 2.49 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 6 \text{ 千卡/克原子} \end{aligned}$$

则在石墨-镍体系中加热时，体系总焓的增加为 $Q_p = \Delta H_c + \Delta H_{Ni} = 17.5 \text{ 千卡/克原子} + 6 \text{ 千卡/克原子} = 23.56 \text{ 千卡/克原子}$ 。如果温度升高到2773°K，同样算出体系总焓也只增加到28千卡/克原子。由此看出，静压合成金刚石，在不考虑外压的作用时，纵然增加较高的温度，最多也只能达到A. A. Баландин理论活化能值的1/4左右，达不到催化作用，故不能合成金刚石。原因是由升温所增加体系之能量主要是以增加晶格原子的热振动的形式贮存于物体内部，键力状态未变，巨大的键能未释放出，原子未活化，不起催化作用。为了产生相变，理论计算与实践都证明还必须施加强大的外压。又因压力与热量都不是状态函数，即其大小与加压的途径密切相关。它直接影响活性中心区域的形成与分布（在其它条件相对稳定时），因此对压力的控制是促使石墨相变的十分重要的因素。

因晶体质点间有一定距离，经常处在平衡位置上振动并随着外界温度升高而加剧，在高压下，质点间的引力随着距离缩短而不断增大，位能减小。缩短到一定距离，随之转变成斥力增加，位能加大。故晶体质点间的引力与斥力随着质点间距离的变化而互相转变，晶体受压缩而释放的晶格能也随之发生变化。因此压力对晶格能量的释放和多位活性中心的形成起重要作用。

笔者认为，在几十千巴压力下，石墨等温压缩过程可以近似地用下面Hugoniat曲线方程来研究^[3]：

$$\frac{V_0}{V_1} = \left(\frac{P_1}{A} + 1 \right)^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(5)$$

式中 V_0 —初比容

V_1 —压力增到 P_1 时之比容

A 、 n —常数，对石墨取 $A = 527 \text{ Kb}$ ，

$n = 1.22$

如石墨密度取2.2克/厘米³则 $V_0 \approx 0.45 \text{ 厘米}^3/\text{克}$
取 $P_1 = 60 \text{ Kb}$

$$\text{则(5)式为: } \frac{V_0}{V_1} = \left(\frac{60}{527} + 1 \right)^{\frac{1}{1.22}}$$

解之得 $V_1 = 0.405 \text{ 厘米}^3/\text{克}$ 。

故在60 Kb的压力下1克石墨的体积压缩量为 $\Delta V = V_0 - V_1 = 0.045 \text{ 厘米}^3/\text{克}$ 。

$$\text{则石墨的相对压缩率为 } \frac{\Delta V}{V_0} \times 100\% \approx 10\%$$

又设石墨的碳原子间力可与二元型离子晶体间力近似，则可由下面Born点阵能理论式^[4]算出石墨晶体点阵能：

$$u = \frac{Naw^2e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right) \dots\dots\dots(7)$$

式中阿佛加德罗常数 $N = 6.024 \times 10^{23}$

$$e = 4.8025 \times 10^{-10}$$

对石墨而言，马德伦常数 $\alpha = 1.641$ 。

质点电价 $w = 4$

Born指数 m 取9。

质点平衡位置距 $r_0 = 3.35 \text{ \AA}$

代入(7)式解之得 $u = 570 \text{ 千卡/克原子}$

则石墨在60 Kb压力下被压缩10%后晶体放出的晶格能近似为 $570 \text{ 千卡/克原子} \times 10\% =$

57千卡/克原子,由此可知,只有在高温高压下“石墨—镍基合金”体系才获得总能量为23.56千卡+57千卡=80.56千卡/克原子,基本上达到了А. А. Баландин催化理论值,并满足镍—碳成键的键能值 $E_{Ni-C} = 89.15$ 千卡/克原子,便形成了活性中心。因此,用镍基合金作触媒完成石墨向金刚石的转变机理可以用活性催化理论来解释,并指导金刚石的合成实践。

活性中心的形成与金刚石成长域的控制

静压法合成金刚石有八个基本因素:压机、组装方式、合成时间、温度、压力、触媒、碳素和叶腊石。八大因素互相配合,缺一不可。本文已论证,在其它条件相对稳定下工艺是主导,压力是关键。只加温不加压,不能把石墨转变成金刚石,只有在一定温度下,施加合适的外压,释放的能量才可使原子“活化”,迅速突破能峰,形成活性中心。活化原子能量大、电子流动快,形成的电子云密度增大,导致键的断裂和重建,发生相变,形成晶核。如果体系都是“理想状态”,都可形成活性中心。事实上,体系并非“理想状态”,即触媒表面活性结构并不理想,碳素结晶状态及纯度对晶格能的释放并非理想,压力也不是

状态函数。因此活性中心的形成与分布不仅与触媒表面结构、石墨晶体状态和压力始末状态有关,而且强烈地取决于外压的施加方法及途径。因此压力控制的方式方法、触媒和碳素材料是我们感兴趣的活跃因素。实践证明,它们关键性地影响着金刚石的成长点域和晶体质量。就压力而论,如在合成温度下,其他条件暂不考虑,也不考虑加压途径,只关心压力的始末状态,并且控制在1分钟内达到末压值。这时因合成压力下的作用点迅速确定,压力作用点域上的石墨晶体迅速完成了10%的压缩性。当石墨部分晶体所释放的能量可以满足原子活化需要的能量时,对于原来就有很高的热振动和处于受激的介安状态的原子,一经激化,它的活化速度非常迅速。又因压力的传递速度远小于原子活化速度,立即便确定了活性中心区域,发生相变而成核,形成狭隘的金刚石生长空间。此种工艺合成的金刚石大多集中在中心区,晶粒叠堆生长,晶形不好。

如对合成压力,注重施压的方法及途径,金刚石成长情况有明显的变化。实践证明,分段压力大小与恒压时间与晶格能 u 的关系对金刚石成长影响甚大,如下表列:

P_1 (Kb)	石墨相对压缩率	释放的晶格能 (u 千卡/克原子)	金刚石成长点域的分布特征	P_1 恒压时间
45.5	6%	34.2	生长点稀少,转化率低,合成片面发黑	1
45.5	6%	34.2	均匀分布,转化率提高,生长点分散,晶形完整	1
50.0	8%	45.6	集中堆积在合成片中心区,基本情况与一次升压相似	1

可见初压只在45Kb左右较合适,大于或小于45Kb都不理想,因释放的晶格能为34.2千卡/克原子,则体系焓的总增值为57.76千卡/克原子。这时,原子既未达到催化之活化能,但已有相当程度的激化。值得注意的是,此时石墨的相对压缩率正好达到相变压缩率的一半左右。这时的压力可称为石墨的“恒温相变临界压力— P_1 ”。如再保持 P_1 下的一定恒压时间,有利于压力传递,为压力点均匀分布创造时间条件。因在 P_1 时的原子正处在活化的介安状态,但又未发生相变,生长点可以移动。继续施压,激化原子迅速形成活性中心,发生相变而成核,这样金刚石成长点域分布均匀,空间增大,晶形良好,这就不难

解释为什么 $P_1 < P_r$ 时金刚石生长点非常稀少,而 $P_1 \geq P_r$ 时金刚石生长情况又与一次施压情况相似。因此在合成中控制好 P_r 值和保压时间,甚关重要。实验还证明,为了能准确地保证 P_r 值,有效地改善触媒表面活性结构以及碳素材料的结晶特性,对提高金刚石晶体质量和粒度有重要作用。

参考文献

- [1] 高教用书编辑部,物理化学,人民教育出版社,1961年,548~551
- [2] 南京大学物理化学教研室,物理化学,人民教育出版社,1961年,83~84
- [3] 邵丙璜,汪金通,物理,8-3(1979),205
- [4] 唐有祺,结晶化学,人民教育出版社,1964