文章编号：1000-5773(2009)04-0247-05

铁基金属包膜界面的精细结构与金刚石单晶生长*

田 彬[1,3]，许 斌[2,3]，亓永新[1,3]，李木森[1,3]，李 丽[1,3]

(1. 山东大学材料科学与工程学院，山东济南 250061；
2. 山东建筑大学材料科学与工程学院，山东济南 250101；
3. 山东省超硬材料工程技术研究中心，山东邹城 273500)

摘要：采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)，研究了铁基金属包膜界面及其断面的精细结构。结果表明：包膜(100)界面有纳米级的棱锥状突起，包膜(111)界面上分布着锯齿状的台阶；金属包膜近触媒侧的界面断面表层分布着台阶形貌的胞状突起；断面其它断层断口呈现脆性断裂特征，断层表面分布着团簇状的纳米颗粒。分析认为：包膜界面的不同形貌与片状金刚石结晶基元的不同生长过程有关；由于包膜内脆性碳化物的存在，包膜断面呈现脆性断口特征；断面上分布的纳米级颗粒可能是金属成分的共晶析出产物。

关键词：高温高压；人造金刚石；铁基金属包膜；催化机理；精细结构
中图分类号：TQ164.8 **文献标识码**：A

1 引 言

在工业生产中，常用石墨片与触媒片交替组装法生产人造金刚石[1]。在高温高压条件下，金刚石单晶大多在石墨片和触媒片的交界处形核，并朝碳源充足的石墨片方向生长[2]。合成的金刚石单晶表面始终包覆着一层几十微米厚的金属熔体，这层金属熔体像胎衣膜一样将生长中的金刚石单晶和石墨片隔离开来，因此称这层金属熔体为金属包膜。毫无疑问，金属包膜是石墨碳转化为金刚石碳的载体。石墨碳融入其中，实现了石墨碳向金刚石表面的扩散转移，并最终转变为金刚石结构[3-4]。金属包膜是石墨向金刚石转变时的演化空间，在石墨向金刚石的转变过程中起着重要作用。通过对金属包膜的观察和认识，学者们对金刚石的合成机理作出了不同解释[5-11]。

晶体的生长和消失都发生在界面上[12]。由于金属包膜存在位置差异，它与金刚石单晶和碳源石墨间存在不同的接触界面，这些包膜界面由于晶体学取向不同、生长环境的细微差异等原因，导致其在形貌、成分、组织结构、精细结构等方面存在一定的差异。然而，目前对于包膜界面细节的取证及分析鲜有报道，尤其是以 Fe 为主的 Fe-Ni 合金触媒形成的 Fe-Ni-C 包膜。

本工作利用场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy，FESEM)，研究了 Fe 基金属触媒形成的 Fe-Ni-C 包膜界面，得到了金属包膜界面和包膜断面的不同精细结构，并在此基础上分析了包膜的催化机制，旨在揭示金属包膜在金刚石生长中的作用本质。

2 实 验

采用纯度为 99.9%(质量分数)的石墨为碳源，由粉末冶金法生产的 Fe 基触媒片为催化剂，将触

* **收稿日期**：2008-08-01；**修回日期**：2008-11-14
基金项目：国家自然科学基金(50372035，50972084)；山东省自然科学基金(Y 2007F11)
作者简介：田 彬(1982－)，男，博士研究生，主要从事超硬材料研究. E-mail：tianbin8298@sina.com
通讯作者：许 斌(1957－)，男，博士，教授，主要从事超硬材料研究. E-mail：xubin@sdjzu.edu.cn

媒片和石墨片交替放置于叶蜡石腔体内烘干;然后置于 KY-7200T 型铰链式六面顶压机内加压,经台阶压力保持数秒至 5.3 GPa;随后接通电流至温度为 1 300 ℃,保温 13 min 后切断电源;最后把合成块从合成腔体中取出,进行淬火、剥离。

把合成块沿触媒片层/石墨层交界处断开,剥离金刚石单晶,直接观察其断面位置,得到金属包膜凹坑和包膜断面图像,如图 1 所示。采用日立 S-4800 型 FESEM,对 Fe 基金属包膜界面和金属包膜断面的精细结构进行观察。

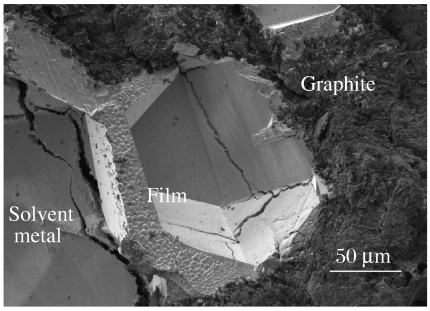


图 1 铁基金属包膜内表面及横断面的 FESEM 像

Fig. 1 Morphology of the inside surface and cross-section of Fe-based metal film

3 结果与讨论

3.1 铁基金属包膜界面的 FESEM 像

由图 1 可知,高温高压条件下金刚石单晶在石墨和触媒的交界处形核,并且朝着碳源充足的石墨片方向生长;生长较好的金刚石颗粒多为六-八面体形状,对应的金属包膜凹坑也呈现六-八面体形状,六-八面体形状的金刚石颗粒的每一个面都对应一个包膜界面。凹坑底部对应金刚石的(100)晶面,凹坑斜坡对应金刚石的(111)晶面[2]。为了便于描述,定义金刚石(100)晶面对应的金刚石包膜界面为金属包膜(100)界面,金刚石(111)晶面对应的金属包膜界面为金属包膜(111)界面。本研究中所提及的不同包膜界面就是金属包膜的(100)界面和(111)界面。

利用 FESEM 对金属包膜的内表面(即金属与金刚石接触的包膜界面)进行观察,发现不同的金属包膜内表面具有不同的表面形貌,如图 2 所示。在金属包膜(100)界面上分布着纳米级的棱锥状突起(见图 2(a))。将棱锥状突起进一步放大(见图 2(b)),可以看到不同棱锥之间具有可复制性,也就是说不同突起的相同棱锥面大致保持平行;另外,棱锥状结构存在片层堆积的现象,并且在棱锥面上存在明暗不同的条纹,这些条纹可能是棱锥状突起形成时不同生长界面的生长条纹。在金属包膜(111)界面上分布着锯齿状的台阶(见图 2(c)),它属于光滑突变型结晶表面,这种锯齿状台阶可能是二维晶核或者

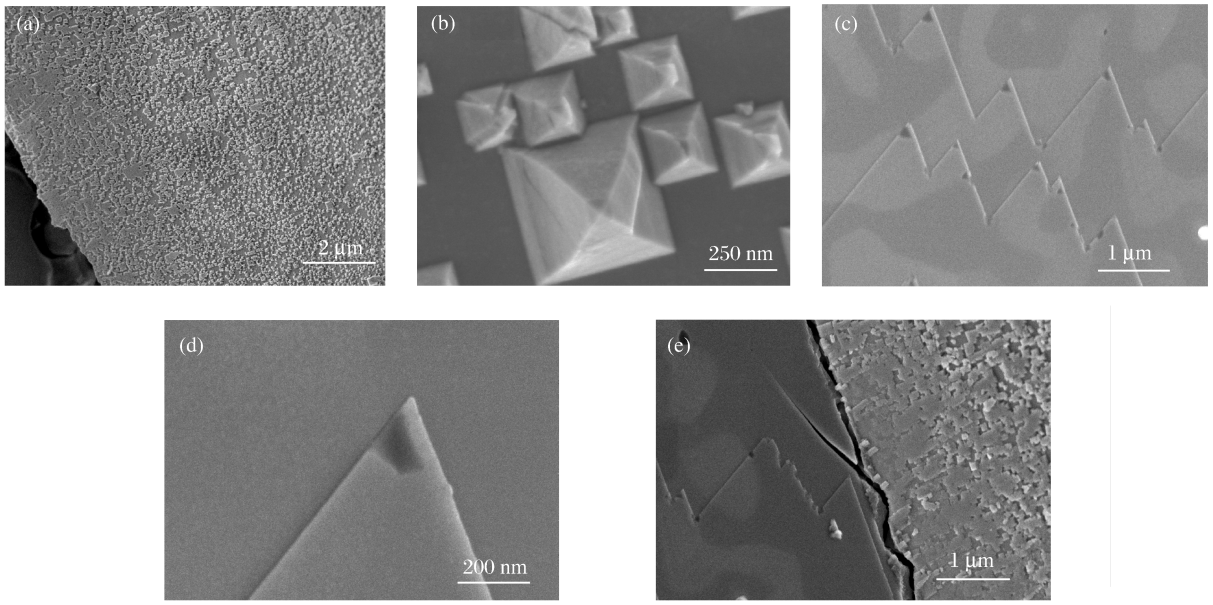


图 2 金属包膜内表面的精细 FESEM 形貌

Fig. 2 Fine morphology of the inside surface of the film

层片状扩散留下的痕迹。

在不同的金刚石包膜界面上存在着形式不同的片层表面结构。这种不同界面上片层结构的差异可能是由于界面生长方式不同所致。由文献[13]的原子力显微镜(Atomic Force Microscope,AFM)表征结果可知,金属包膜内层的表面形貌与相应的金刚石表面形貌吻合。据此,可以认为金刚石可能是由呈片状的金刚石基元堆积而成。根据溶剂催化理论,其具体过程可能为:石墨以片状的石墨晶粒形式扩散到金属触媒中,在邻近片状石墨基元的极短距离内,活跃的碳原子与周围的金属原子形成金属碳化物。由于此反应发生在邻近片状石墨基元的极近距离内,形成的碳化物尚未来得及扩散,所以仍保持片状石墨的存在形式。这与文献[13]对金属包膜物相的透射电子显微镜(Scanning Electron Microscope,TEM)表征发现的包膜内存在条状组织形态的 Fe_3C 型碳化物的结论相吻合。

此反应后的瞬间,由于触媒合金中金属原子的过量存在和碳原子的相对紧缺,碳原子尚未在刚刚形成的金属碳化物内存留很长时间就被周围大量的金属原子捕获,形成金属固溶体。金属原子与活跃的碳原子之间具有很强的结合能力,所以在片状石墨周围形成触媒金属与片状石墨化学反应的循环。因此,早期形成的金属碳化物中绝大部分会转变为金属固溶体。在此循环过程中,会出现从金属碳化物中被吸引出的碳原子相对周围金属固溶体暂时过量的现象。这些暂时过量的碳原子没有及时地扩散到周围金属内形成固溶体。此时,由于热力学和动力学条件都具备,因而有可能出现碳原子的自发堆积,形成金刚石结晶基元。

被吸引出来的碳原子在发生分解后的极小距离内(可能是纳米,甚至更小)仍呈片状结构。此时的碳原子已经具备了直接形成金刚石的所有条件,可以依附在金刚石结晶基元上,使金刚石基元长大。在不同的生长晶面上,由于环境温度和生长条件的不同,可能会发生短暂片状碳原子结构的消失,形成彻底单个的碳原子。这种不同晶面上生长过程的差异,导致在不同生长晶面上存在不同的表面形貌。

另外,还有学者提出金刚石结晶基元是以 2 个{111}晶面和 4 个{211}晶面为界的菱面体。采用界面分子组波度的概念分析,在晶体生长过程中,{100}晶面(波度稍陡,重入角为 120°)的有效面积比{111}晶面(波度平坦,重入角为 180°)的有效面积大,金刚石结晶基元进入{100}晶面中的晶格位所需的自由能较小,因此{100}晶面的生长速度比{111}晶面的生长速度快。所以,在{100}晶面附近容易出现结晶基元的供不应求,而在{111}晶面则常常出现供过于求,金刚石结晶基元容易在{111}晶面附近聚集。于是,在生长结束后,覆盖在{111}晶面的金属包膜表面就会出现比较明显的二维台阶状形貌,而覆盖在{100}晶面的金属包膜表面则呈现出多点快速成长的棱锥状形貌。

此外,从图 2(e)和图 3(a)可以观察到,在界面间的分界线上和包膜界面上存在裂纹,这种裂纹可能是在冷却过程中形成的。文献[14]采用 TEM 对铁基金属包膜离子溅射试样进行了观测,结果发现:在外层,纳米级颗粒状的 $(Fe,Ni)_{23}C_6$ 分布于石墨基体上的组织,无定形碳以及白色颗粒状物质分别为 $(Fe,Ni)_{23}C_6$ 和 $(Fe,Ni)_3C$,同时还观测到条状面心立方的 γ-(Fe,Ni)固溶体;在中间层,其相结构组成与外层相同;在内层,除未发现石墨和无定形碳结构外,其余相结构与外层相同。大量存在的脆性碳化物在凝固后的冷却过程中承受较大的压力,极易出现微裂纹。

3.2　铁基金属包膜横断面的 FESEM 像

对金属包膜界面的近触媒侧和近石墨侧横断面进行 FESEM 观察,发现在横断面上也存在两种不同的形貌,如图 3 所示。

由图 3(a)可以观察到,近触媒侧包膜断面具有明显的柱状晶生长痕迹,断面表层有明显的胞状形貌。对单个胞状结构进一步放大(见图 3(b)),发现胞状突起上有明显的台阶形貌,这可能是包膜组织的台阶生长痕迹,台阶面与包膜表面大致垂直。继续对胞状突起的胞间位置进行观察(见图 3(c)),发现在台阶面之间分布着排列整齐的纳米级颗粒。

对近石墨侧包膜断面〔见图 3(d)〕进行观察时,发现包膜断面的另一种形貌:断面上呈现明显的脆性断裂断口形貌,断口表面光滑平整,大致上具有层状表面的形貌。这可能是由于这一侧的金属包膜内碳含量较大,导致脆性金属碳化物含量过多。对图 3(d)中靠近包膜内表层的平滑表面进一步放大(见

图 3(e)),发现平滑表面上分布着团簇状的纳米颗粒,在团簇内总是存在着一个较大的纳米颗粒。这种形貌恰好与图 3(c)中观察到的台阶间纳米颗粒相印证。基于冯楚德[6]的研究结果,即"在整个铁基金属包膜内没有发现金刚石结构,而且在邻近金刚石内层也没有发现石墨结构",这种亚层结构内的纳米级颗粒不是金刚石,估计是速冷过程中包膜熔体内金属成分产生的共晶析出物。

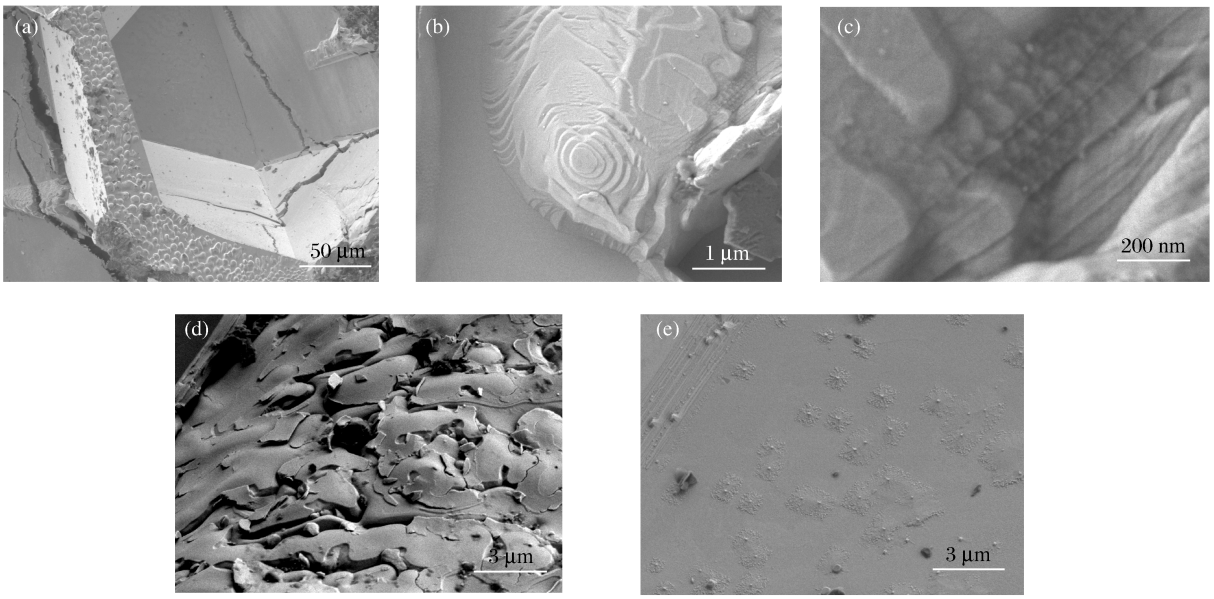


图 3 金属包膜断面的精细 FESEM 形貌

Fig. 3 Fine morphology of the cross-section of the film

4 结 论

(1) 金属包膜界面的 FESEM 结果表明:金属包膜的不同界面具有不同的表面形貌,这可能是金刚石界面间的不同生长方式所致;金刚石的形核和长大极有可能是由片状碳原子集团堆积排列而成;由于金属包膜内存在大量的脆性碳化物,导致它在冷却过程中产生裂纹。

(2) 近触媒侧断面的 FESEM 结果表明:包膜内组织具有层状生长的痕迹,亚层状结构间分布着排列较规则的纳米级颗粒;由于包膜内存在大量的碳化物,导致包膜断面具有较明显的脆性断口形貌。

References:

[1] Fang X H. Science and Technology of Superhard Material [M]. Beijing: China Building Material Industry Publishing House, 1998: 33-34. (in Chinese)
方啸虎. 超硬材料科学与技术 [M]. 北京:中国建材工业出版社, 1998: 33-34.

[2] Xu B, Li M S, Cui J J. Phase Structures and Morphologies of Diamond Single Crystal/Metal Film Interface Formed Ni-Mn-C System [J]. Chinese Ceramic Society, 2006, 34(3): 272-275. (in Chinese)
许 斌, 李木森, 崔建军. 金刚石单晶/镍基金属包膜界面的相结构和形貌 [J]. 碳酸盐学报, 2006, 34(3): 272-275.

[3] Sun J. Graphite-Diamond Transition under High Pressure: A Kinetics Approach [J]. Material Science, 2000, 35: 6041-6049.

[4] Shen Z T. Investigation of Mechanism in Man-Made Diamond [J]. Physics, 1977, 6(4): 243-250. (in Chinese)
沈主同. 人造金刚石晶体生长机制的探讨 [J]. 物理, 1977, 6(4): 243-250.

[5] Palatik L S, Gladkikh L I. The Properties of Diamond [M]. New York: Academic Press, 1979: 494.

[6] Feng C D. Microscopic Observations of the Metal-Carbon Films Formed during the Synthesis of Diamond [J].

Chinese Ceramic Society,1983,11(1):105-111. (in Chinese)
冯楚德. 合成金刚石时形成的金属-碳薄膜的显微观察 [J]. 碳酸盐学报,1983,11(1):105-111.

[7] Lin Q Y,Zhu Y Y,Zhang Y Z. Microanalysis of Metal Film [J]. Iron and Steel Research,1999,11(2):51-54. (in Chinese)
林清英,朱衍勇,张燕征. 金属包膜的显微分析 [J]. 钢铁研究学报,1999,11(2):51-54.

[8] Lin Q Y,Sun J. Microstructure of Metal Film in Man-Made Diamond [J]. Diamond and Abrasives Engineering,1997,102(6):10-13. (in Chinese)
林清英,孙　江. 人造金刚石包膜的显微观察 [J]. 金刚石与磨料磨具工程,1997,102(6):10-13.

[9] Strong H M,Hanneman R E. Crystallization of Diamond and Graphite [J]. J Chem Phys,1967,46:3668-3676.

[10] Zhang K C. Growth of Crystals [M]. Beijing:Science Press,1983:596. (in Chinese)
张克从. 晶体生长 [M]. 北京:科学出版社,1983:596.

[11] Li J F,Zheng T Z,Yan W H. Effect of Covering Film on Synthetic Diamond Growth:A Study [J]. Mining and Metallurgical Engineering,1998,18(1):67-69. (in Chinese)
李劲风,郑铁铮,严戊衡. 包覆膜对金刚石生长过程的作用研究 [J]. 矿冶工程,1998,18(1):67-69.

[12] Вайнщтейн Б К. Modern Crystallography [M]. Translated by Wu Z Q. Hefei:University of Science and Technology of China Press,1990. (in Chinese)
伐因斯坦 Б К. 现代晶体学 [M]. 吴自勤,译. 合肥:中国科学技术大学出版社,1990.

[13] Xu B,Li M S,Yin L W,et al. Microstructure of Metal Film and Growth of Diamond Synthesized by Fe-Ni-C Catalyst [J]. Chinese Science Bulletin,2002,47(9):669-673. (in Chinese)
许　斌,李木森,尹龙卫,等. 金属包膜的结构与铁基触媒合成金刚石的生长 [J]. 科学通报,2002,47(9):669-673.

[14] 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,2005,31(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]. 碳酸盐学报,2005,31(5):470-475.

Fine Structure of Fe-Based Metal Film Interface and Diamond Single Crystal Growth

TIAN Bin[1,3],XU Bin[2,3],QI Yong-Xin[1,3],LI Mu-Sen[1,3],LI Li[1,3]

(1. *School of Materials Science & Engineering*,*Shandong University*,*Jinan* 250061,*China*;
2. *School of Materials Science & Engineering*,*Shandong Jianzhu University*,*Jinan* 250101,*China*;
3. *Shandong Engineering Research Centre for Superhard Materials*,*Zoucheng* 273500,*China*)

Abstract:Field emission scanning electron microscope (FESEM) has been used to investigate the fine structure of Fe-based metal film interface and its cross-section. It is shown that nanoscale pyramid cone shapes are found on the metal film interface (100),serrate steps are found on the metal film interface (111),and cystiform shapes with terrace structure are found on the cross-section near the catalyst. Other faults have brittleness fracture characteristic with nanoscale clusters are found on the fault surface. It is proposed that the different morphologies of the metal film have relations with catalyzing mechanism. The brittleness fracture characteristic of the cross-sectionon might be due to the carbide existence,and the nanoscale particles should be eutectic carbides.

Key words:HPHT;synthetic diamond;Fe-based metal film;catalyzing mechanism;fine structure