第17卷 第2期
2003年6月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 17, No. 2
June, 2003

文章编号：1000-5773(2003)02-0101-05

压力对碳氢氧超临界流体中碳的溶解度的影响*

赵先锋，洪时明，刘福生

（西南交通大学高温高压物理研究所，四川成都 610031）

摘要：采用统计热力学方法，利用CHEQ程序对5.5～7.7 GPa的压力和1000～2900 K温度下碳加水体系中碳的溶解度进行了计算。重点研究了石墨和金刚石在水中溶解度差与压力的关系，得出如下结果：(1) 在一定压力下，使石墨和金刚石在水中的溶解度之差 ΔX(C)为正值的温度有确定的下限和上限。(2) 在高温高压下，对每一个压力，石墨和金刚石在水中的溶解度之差 ΔX(C)都有一个极大值。使 ΔX(C)为极大值的温度随着压力的升高而增大，同时，溶解度差的极大值本身也随压力的升高而增大。

关键词：高压；碳氢氧超临界流体；金刚石合成

中图分类号：O522.2；O521.2　　**文献标识码**：A

1 引 言

人们曾在不同产地的几种天然金刚石中都检测到了 H_2O、CO_2、CH_4 等挥发性包有物，其中水是主要成份[1~3]。这一事实说明：在这些天然金刚石的形成过程中，水可能起到了某种触媒作用。实际上在金刚石生成的高压高温条件下，水等挥发性物质都已处于超临界状态，加上过量的碳存在，体系的成份和状态相当复杂。研究者们把这种复杂的体系称为C-H-O超临界流体。C. E. Melton及W. R. Taylor等人较早对C-H-O超临界流体中可能发生的化学反应进行了热力学讨论，认为碳的确可以通过该体系中的一系列反应，最后析出为金刚石[1~5]。

1992年，S. Yamaoka等人通过实验发现：在7.7 GPa的压力和2200 ℃的温度下，金刚石晶种可以在碳加水体系中生长[6]。他们认为在高压高温条件下，过量的碳会通过 $2C + 2H_2O = CO_2 + CH_4$ 反应和逆反应的过程，在金刚石晶体上析出。但他们并没有找到在这种体系中金刚石自发成核的证据[6]。

1999年，洪时明等人采用M. Akaishi在烧结体实验中改进过的组装方法，成功地在无晶种情况下用水作触媒使石墨转变成金刚石。实验中金刚石自发成核的条件是7.7 GPa的压力和1900～2200 ℃的温度，时间在2 h以内[7]，根据此实验结果还可以预示：如果进一步延长反应时间，金刚石可能会在更低的条件下生成。

2000年，S. Yamaoka等人把石墨加水体系的保压保温时间延长到24 h，发现在7.7 GPa的压力和1400 ℃的温度下石墨可以转变成金刚石；另外还在5.5 GPa的压力和1300 ℃的条件下观察到金刚石在晶种上生长的现象。延长时间大大降低了碳加水体系中石墨向金刚石转变的温度和压力条件[8]。联想到天然金刚石都具有极为漫长的形成历史，完全有理由认为它们生成的条件还可以更低。这与天然

* **收稿日期**：2002-08-06；**修回日期**：2002-10-16
基金项目：国家自然科学基金资助项目(59972022)
作者简介：赵先锋(1969—)，男，硕士研究生.

金刚石形成的地质条件的研究结果是相符合的。

但是,从理论上考虑,金刚石生成的条件不可能任意降低,压力和温度都应该存在一定的范围和限度。如果在某种条件下反应驱动力为零,那么无论怎样延长时间也不可能发生石墨向金刚石的转变。显然,很有必要弄清石墨加水体系中金刚石生成的温度和压力条件界限,以及温度压力条件对生成金刚石驱动力的影响;这无论对于指导实验还是对于天然金刚石成因的研究都具有非常重要的意义。

刘福生等人注意到在上述实验条件下碳加水反应体系与高含碳 CHNO 爆轰产物之间的类同性,借用分子间作用势和统计热力学方法[9],计算了 7.7 GPa 静高压和 1000～2900 K 高温下碳加水体系中石墨和金刚石的饱和溶解度[10],给出了在一定压力下石墨和金刚石在水中饱和溶解度之差随温度变化的趋势和最大值。考虑到这种溶解度之差(或称为过饱和溶解度)与金刚石生成的驱动力密切相关,而驱动力又与反应速度相关,将计算结果与前面的实验结果对比,发现对应得很好。但刘福生等只计算了一个压力条件的情况,给出了 7.7 GPa 压力下温度与过饱和溶解度之间的关系。而过去的实验结果实际上还显示出压力本身对该体系的反应也具有十分重要的作用,因此很有必要进一步探讨压力对该体系金刚石生成的影响规律。为此,我们计算了在不同压力条件下石墨和金刚石饱和溶解度之差,其方法和结果分述如下。

2 理论依据及计算方法

根据过去关于 C-H-O 超临界流体的热力学计算和实验检测结果[1～5,8,11],假定在高温高压下碳加水体系的反应生成产物为 CO_2、CO、H_2、CH_4。我们把反应生成的产物和反应物(C+H_2O)一起看成一个体系,其中,将单质碳视为固体(石墨或金刚石),其余为超临界混合流体;这里,游离的碳原子被认为可以忽略不计。

根据文献[10],在给定(p,T)条件下,体系的 Gibbs 函数可以表示成分子流体(用下标 L 表示)与固相碳(用下标 C 表示)两部分的 Gibbs 函数之和,即

$$G = G_{\mathrm{L}}(\{X_i\}, p, T) + G_{\mathrm{C}}(X_{\mathrm{C}}, p, T) \tag{1}$$

在(1)式中,G_{C} 由三相碳模型[12]给出;G_{L} 可通过分子组分的高温热力学数据和分子间相互作用势求出

$$G_{\mathrm{L}}(\{X_i\}, p, T) = F_{\mathrm{L}}(\{X_i\}, V_{\mathrm{L}}, T) + pV_{\mathrm{L}}(\{X_i\}, p, T) \tag{2}$$

$$F_{\mathrm{L}}(\{X_i\}, V_{\mathrm{L}}, T) = F_{\mathrm{L}}^{0}[\{X_i\}, V_{\mathrm{L}}(p_0, T), T] + \int_{V_{\mathrm{L}}(p_0,T)}^{V_{\mathrm{L}}} p^{0}(V_{\mathrm{L}}, T)\mathrm{d}V + A_{\mathrm{PE}} \tag{3}$$

式中 A_{PE} 为分子间相互作用对亥姆霍兹自由能的贡献。

MCRSR 物态方程理论为

$$p = (NkT)/V + \rho^2 \partial A/\partial\rho \tag{4}$$

$$E = 3NkT/2 + \partial(\beta A)/\partial\beta\ ,\beta = 1/(kT) \tag{5}$$

在已知分子间对势 $\varphi(r)$ 的前提下,A_{PE} 可以采用分子流体的微扰变分软球模型(MCRSR)求得

$$A = (4\eta - 3\eta^2)NkT/(1-\eta^2) - (\eta^4/2 + \eta^2 + \eta/2)NkT + (\rho/2)\int_d^{\infty} \varphi(r) g_{\mathrm{PY}}(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{6}$$

$$\eta = \rho\pi d^3$$

式中硬球直径 d 使 $A_{\mathrm{PE}}(V,T)$ 取最小值;g_{PY} 取 Percus-Yevick 的解析分布函数形式[13]

$$g_{\mathrm{PY}} = \sum_{n=1}^{\infty} g_n \tag{7}$$

$$g_n = (24\pi\eta xi)^{-1}\int_e^{t(x-n)} [L(t)/S(t)]^n t\,\mathrm{d}t \tag{8}$$

式中

$$S(t) = (1-\eta)^2 t^3 + 6\eta(1-\eta)t^2 + 18\eta^2 t - 12\eta(1+2\eta) \tag{9}$$

$$L(t) = 12\eta[(1+\eta/2)t + (1+2\eta)] \tag{10}$$

$\varphi(r)$为分子间等效对势,通常选择 exp-6 形式

$$\varphi(r)=[\varepsilon/(\alpha-6)]\{6\exp[\alpha(1-r/r^*)]-\alpha(r^*/r)^6\} \tag{11}$$

式中势参数 ε、r^*、α 见表 1。不同种类分子之间的结合法则为:$\varepsilon_{ij}=(\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$,$\alpha_{ij}=(\alpha_{ii}\alpha_{jj})^{1/2}$,$r_{ij}^*=k_{ij}(r_{ii}^*+r_{jj}^*)/2$。

在得到碳加水混合反应体系的 Gibbs 函数以后,我们可以采用 Gibbs 函数极小条件,得到化学反应平衡条件下生成物各组分的平衡浓度$\{X_i\}$,并研究各组分浓度随外加压强 p 和温度 T 的关系。

计算中,体系取 1 mol 水加 1 mol 碳(纯石墨或纯金刚石)。与碳在水中的溶解度相比,固体碳在体系中是过量存在的,因此这种比例与实验体系的组成原则上相符。考虑到碳在这种超临界流体中存在的形式主要是 CO_2、CO 和 CH_4,而其它形式的碳(如游离态碳原子)可以忽略不计,因此,将高温高压下碳在水中的溶解度定义为

表 1　分子相互作用势参数[14,15]

Table 1　Molecular interaction potential parameters

Composition	ε/(K)	r^*/(nm)	α
CO_2	245.6	0.428	13.0
CH_4	154.1	0.422	13.0
H_2	36.4	0.343	11.1
CO	108.3	0.412	13.0
k_{ij}		$k_{CO_2\text{-}N_2}=1.035$	
		$k_{H_2O\text{-}N_2}=1.045$	
		$k_{CO_2\text{-}H_2O}=0.985$	

$$X(C)=[X(CO_2)+X(CO)+X(CH_4)]\times 100\% \tag{12}$$

式中:$X(CO_2)$、$X(CO)$和 $X(CH_4)$分别表示 CO_2、CO 和 CH_4 在超临界流体中的浓度。

分别取固体碳为石墨或金刚石,就可以计算出石墨和金刚石在水中的溶解度 $X_g(C)$和 $X_d(C)$。石墨及金刚石在水中的溶解度之差为

$$\Delta X(C)=X_g(C)-X_d(C) \tag{13}$$

根据溶液中晶体生长的理论[16],这种溶解度之差与金刚石生成的驱动力有如下关系

$$f\approx\{kT[\Delta X(C)]\}/(\Omega_s X_d)=\{kT[X_g(C)-X_d(C)]\}/(\Omega_s X_d) \tag{14}$$

式中:k 为玻尔兹曼常数,Ω_s 为单个原子的体积。

3　计算过程

利用文献[10]的计算方法,采用 CHEQ 程序,对不同压力和温度下石墨和金刚石在水中的溶解度 $X_g(C)$和 $X_d(C)$进行了计算,并算出其溶解度差 $\Delta X(C)$。

我们具体选定了如下 5 种压力:5.5 GPa、6.1 GPa、6.5 GPa、7.1 GPa 和 7.7 GPa;对于每一压力分别计算了在 23 个不同的温度下的溶解度差。选取温度范围为 1000～2900 K,每 100 K 计算一次,并增加了 2450 K,2550 K 和 2850 K 几个温度点。将不同压力的计算结果作曲线拟合,并找出每条曲线上 $\Delta X(C)$的极大值。

4　计算结果及讨论

计算的主要结果如图 1 和图 2 所示。由计算结果可以看出以下规律:

(1) 在一定压力下,使石墨和金刚石在水中的溶解度之差 $\Delta X(C)$为正值的温度有确定的下限和上限(见表 2)。因此,在该压力下,只有在温度大于下限而小于上限时,才存在使石墨转变成金刚石的驱动力;即是说只有在这样的条件范围内才有可能生成金刚石。

表 2　金刚石生成的温度、压力范围

Table 2　Definite temperature and pressure range for diamond formation

Pressure /(GPa)	Down-limit temperature /(K)	Up-limit temperature /(K)
5.5	1180	1780
6.1	1280	2220
6.5	1300	2400
7.1	1390	2600
7.7	1450	2850

(2) 在高温高压下,对每一个压力,石墨和金刚石在水中的溶解度之差 ΔX(C)都有一个极大值。使 ΔX(C)为极大值的温度随着压力的升高而增大,同时,溶解度差的极大值本身也随压力的升高而增大。

计算结果表明,在 5.5 GPa 压力下石墨和金刚石溶解度之差在 1550 K 温度处有极大值(1.4 mmol),在 7.7 GPa 压力下石墨和金刚石溶解度之差在 2350 K 温度下显示出极大值(5.8 mmol),且后者比前者明显要大得多。根据该体系中金刚石生成驱动力与溶解度差的关系(见(14)式),可以认为,这些计算结果与 S. Yamaoka 的实验结果[8]以及洪时明等的实验结果[7]都符合得很好。

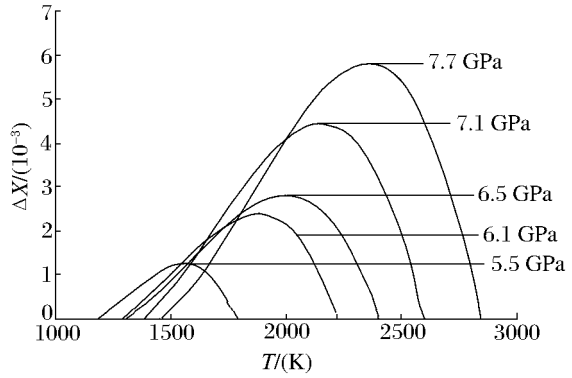


图 1 碳的溶解度差 ΔX 与温度 T 的关系

Fig. 1 Relation between concentration difference of carbon ΔX and temperature T

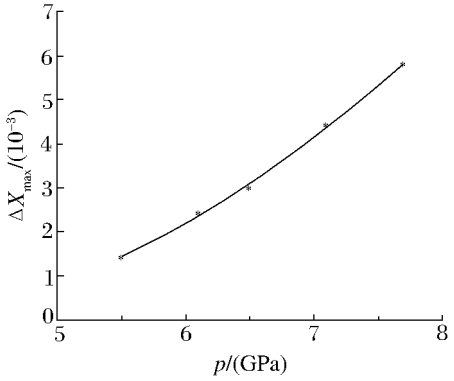


图 2 碳的溶解度差的极大值 ΔX_{max} 与压力 p 的关系

Fig. 2 Relation between maximum of carbon concentration difference and pressure

本工作的意义还在于继刘福生等的尝试[10]之后再次证明:计算爆轰产物所用的考虑分子间作用势的统计热力学方法也适用于计算静高压下的超临界流体体系;另一方面,静高压下取得的实验数据反过来也可为评价或修定上述方法中的某些势参数提供新的参考或依据。

References:

[1] Melton C E, Giardini A A. The Composition And Significance of Gas Released from Natural Diamond from Africa and Brazil [J]. Am Mineral, 1974, 59: 775－782.

[2] Haggerty S E. Diamond Genesis in a Multiply-Constrained Model [J]. Nature, 1986, 320: 34－38.

[3] Navon O, Hutcheon I D, Rossman G R, et al. Mantle-Derived Fluids in Diamond Micro-Inclusions [J]. Nature, 1988, 335: 784－789.

[4] Schrauder M, Navon O. Solid Carbon Dioxide in a Natural Diamond [J]. Nature, 1993, 365: 42－44.

[5] Taylor W R. Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization [M]. Australia: University of Western Australia Pub No. 23, 1990. 333.

[6] Yamaoka S, Akaishi M, Kanda H, et al. Crystal Growth of Diamond in the System of Carbon and Water under Very High Pressure and Temperature [J]. J Cryst Growth, 1992, 125: 375－377.

[7] Hong S M, Akaishi M, Yamaoka S. Nucleation of Diamond in the System of Carbon and Water under Very High Pressure and Temperature [J]. J Cryst Growth, 1999, 200: 326－328.

[8] Yamaoka S, Shaji Kumar M D, Akaishi M. Reaction between Carbon and Water under Diamond-Stable High Pressure and High Temperature Conditions [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 1480－1486.

[9] Liu F S, Hong D G, Zhou X F. Theoretical Research on the Hugoniot Curves of the Mixtures of Carbon and Water

[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2001,15 (3):186－192. (in Chinese)
刘福生,洪德贵,周雪芬. 碳水混合物冲击压缩特性的理论研究 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):186－192.
[10] Liu F S ,Hong S M,Jing F Q. Dissolvability of Carbon in HP-HT Water [J]. J Phys:Condens Matter,2002,14:1－5.
[11] Xiao W S,Weng K N,Lü G C,et al. Experiment on Reaction of Polyethylene and Water under High Pressure and High Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2001,15(3):169－176.
肖万生,翁克难,律广才,等. 聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):169－176.
[12] van Thiel M,Ree F H. High-Pressure Liquid-Liquid Phase Change in Carbon [J]. The American Physical Society,1993,48:3591－3599.
[13] Wertheim M S. Exact Solution of the PERCUS-YEVICK Integral Equation for Hard Spheres [J]. Phys Rev Lett,1963,10:321－323.
[14] Ree F. A Statistical Mechanical Theory of Chemically Reacting Multiphase Mixtures:Application to the Detonation Properties of PETN [J]. J Chem Phys,1984,81(30):1251－1263.
[15] van Thiel M,Ree F H,Haselman L C. Accurate Determination of Pair Potentials For a $C_wH_xN_yO_z$ System of Molecules: a Semiempirical Method [R]. UCRL-ID-120096,1995.
[16] Yao L Z. Fundamentals of Crystal Growth [M]. Hefei: Chinese Science and Technology University Press,1995. 264－265. (in Chinese)
姚连增. 晶体生长基础 [M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1995. 264－265.

Effect of Pressure on Carbon Concentration in C-H-O Supercritical-Fluid

ZHAO Xian-Feng,HONG Shi-Ming,LIU Fu-Sheng

(*Laboratory of High Pressure Physics,Southwest Jiaotong University,Chengdu* 610031,*China*)

Abstract: By statistical thermodynamics methods and CHEQ code,the concentrations of carbon in the system of graphite-water were calculated at 5.5～7.7 GPa and 1000～2900 K. Relation between the concentration of carbon in water and the pressure was mainly studied. Results could be summarised as follows:(1) At a fixed pressure,there is a definite down-limit and a up-limit of temperature, between them the concentration difference of graphite and diamond in water ΔX(C) is positive;(2) Under a definite pressure,there is a maximum of the concentration difference of graphite and diamond in water. Both of the maximum of ΔX(C) and the temperature,which make ΔX(C) maximum,increase with the increase of the pressure remarkably.

Key words: high pressure;C-H-O supercritical-fluid;synthesis of diamond

第 12 届全国高压学术讨论会会讯

经中国物理学会高压物理专业委员会决定,第 12 届全国高压学术讨论会计划在湖北省武汉市召开,会期初步定为一周,会议时间待定。会议由中国工程物理研究院流体物理研究所承办。

会议内容包括:(1) 高压加载和测试技术,(2) 高压下材料的物理和力学性质,(3) 物态方程和相变,(4) 人工合成新材料(包括纳米材料),(5) 高压地学,(6) 冲击和爆轰现象,(7) 流体动力学现象,(8) 断裂。

参加会议的论文,先提交论文详细摘要(说明具体的研究目的、方法和结果),待高压物理专业委员会评审通过后,再提交正式论文。经评审录用的论文将编入会议论文集,部分稿件将刊登在《高压物理学报》上。欢迎有关单位和从事相关研究的专家、学者和学生踊跃投稿、参会。

投稿联系人:周菁菁(来稿请注明会议论文)

E-mail : gaoya@caep.ac.cn; gywl@chinajournal.net.cn(投稿)

地　址:四川绵阳 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码 621900

电　话:(0816)2490042