

爆炸法人工合成金刚石*

中国科学院物理研究所 爆炸合成金刚石小组
北京砂轮厂

金刚石是自然界已知物质中硬度最高的一种,由于它具有特殊的物理、化学性能,因而在经济建设和国防工业中得到了广泛应用。

可是,在自然界中金刚石是十分稀缺的材料,我国现有的天然开采量是不能满足日益增长的工业建设之所需,除了采用静压法人工合成金刚石以外,还需不断探索新的合成途径。为此,中国科学院物理研究所和北京砂轮厂共同协作,以工人、技术人员、干部“三结合”的形式开展爆炸法人工合成金刚石的研究工作(国外这方面较早的工作见资料[1, 2])。工作中以毛主席的哲学思想作指导,反复实践,目前已摸索出多种爆炸合成金刚石的装置,有些装置使用15公斤炸药每炮产量可获取120克拉的金刚石,转换率在10%以上。并用二次爆炸法烧结出大部分为0.5毫米以上较大颗粒的金刚石聚晶,个别的可达2—3毫米。

一、金刚石微粉的合成

1. 原理

在足够强大的冲击波瞬间(微秒数量级)压力作用下,就可以把硬度很低的石墨转变为硬度很高的金刚石,在这转变过程中,不需要任何的催化剂起催化作用。这是由于冲击波产生的瞬间高压把石墨晶格压缩,使碳的原子作相对的位移,原子按新的方式排列,并在新的位置中达到稳定状态,即产生了不可逆的相变,从六角结构石墨转变为立方结构金刚石,这时代替六角结构石墨层间微弱的范德瓦斯力键,而建立起新的具有强结合力的共价键。

根据前人的碳的相图(见图1),它可以帮助我们了解在冲击波作用下使碳转变为金刚石所需的外界条件。图中纵坐标为压力,单位是公斤/平方公分,横坐标为温度,单位是绝对温标。在边界线上部的为碳-II相区,即金刚石的稳定区域,边界线下部的为碳-I相,这包括各种类型的碳素物质。例如天然石墨、人造石墨、石墨碳、

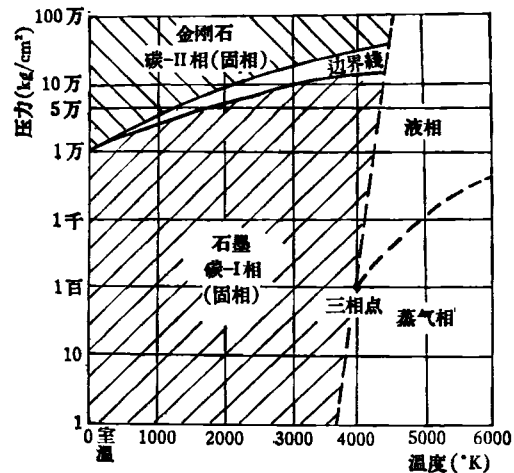


图1 碳的相图

* 1972年3月15日收到。

焦炭、煤碳及碳黑等等。从这相图可以看到，只要我们选择合适的压力和温度，是可以使碳素物质转变为金刚石的。在室温下压力约在 13,000 公斤/平方公分时，金刚石是碳的稳定态；而在绝对温度 2000°K 时，要求压力约大于 100,000 公斤/平方公分，金刚石才处于稳定态。假如温度上升超过 4500°K ，而压力在 1,000,000 公斤/平方公分以下时，金刚石就会处于熔融状态即液态。

当冲击波高压作用于碳素物质，使其体积受到压缩，同时伴随着高温。碳素物质的温度和它的原始密度及压力有密切关系，它们依照固体状态方程规律变化。爆炸合成出的金刚石产物是不能容许温度太高的，否则就会把合成出的金刚石，又重新“烧掉”，回复为原来碳的状态，这种现象常称之为“石墨化”。为了控制合成产物的温度不至于高于“石墨化”温度，必需选择合适的压力和石墨(碳素物质)原始密度，也可采用在样品中加添“冷却剂”的措施，实践表明这对提高转换率是十分有效的。

2. 实验方案

利用炸药爆炸产生强力冲击波的方法有多种。例如飞片撞击，球体或柱面收缩，斜碰撞，反射法等等。基于这些原理，我们在实践中，摸索出多种爆炸装置，可以成功地合成出金刚石，简单地叙述如下：

(1) “圆筒打”装置

图 2 是“圆筒打”装置的示意图。圆柱形石墨块 7 放在装置的中心位置，其上下两端由两块圆板形木块 8 固定，使其位于薄壁钢筒 6 的中心，在钢筒 6 的外层为主炸药包 5，它是用烈性炸药熔铸成圆筒状，当雷管 1 起爆后，把引爆药头 2 引爆，并通过导爆药碗 3 传爆至主炸药包 5，使主药包 5 爆炸，从而驱动钢筒 6 以很高速度飞向中心并撞击到石墨 7 上，使石墨产生数十万大气压。在这样的冲击波高压作用下，部分石墨在微秒内即转变为金刚石。图中 4 为导爆药碗的填充物，可用石膏，泥土等材料。

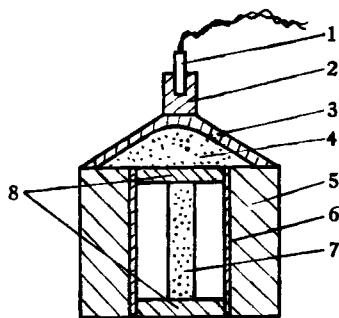


图 2 “圆筒打”装置结构图

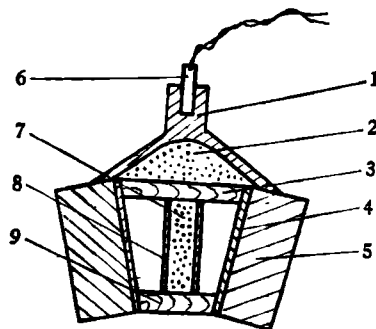


图 3 “斜四面打”装置结构图

(2) “斜四面打”装置

“斜四面打”装置见图 3。石墨块 7 放在装置的中心部位。它用铜皮紧密包封着，在石墨的前、后、左、右有四块烈性炸药 5 和钢板 4，钢板的两端钉牢在木块 3 及 9 上，四块钢板都和石墨倾斜成一夹角。当雷管 6 把锥碗形的导爆药碗 1 引爆，并同时传爆至对称的四块主药包 5 时，由于主药包的爆炸，驱动了钢板 4 飞行，使四块钢板以高速并同时从四个方向朝用铜皮 8 包封着的石墨块打来，撞击石墨块。由于钢板和石墨有一合适的夹

角, 钢板能以平面撞击石墨, 使石墨块在冲击波高压作用下, 部分石墨即转变为金刚石。图中2为导爆药碗的填充物, 可用石膏泥土等材料。

(3) “单飞片”装置

它是利用烈性炸药爆炸驱动一块金属片至高速, 撞击石墨块, 使石墨产生数十万大气压及数百度以上高温, 部分石墨在高温高压作用下、在微秒内即转变为金刚石。

要使金属片加速至3—4公里/秒以上的高速, 平整地撞击石墨, 以产生高压, 这除了要采用威力强大的炸药外, 还需要炸药的爆轰波的波前和金属飞片平行, 以强大的冲击力驱动飞片。为此, 需要借助一种爆炸元件——平面波发生器, 通过它, 可以把雷管的点爆源转变为平面的爆轰波传至主药包。

由于平面波发生器的种类不同, 又可将单飞片装置分为两种方法: 一种是透镜式平面波单飞片方法; 另一种是鼠夹式平面波单飞片方法。下面分别叙述。

(甲) 透镜式平面波单飞片方法(见图4) 它是利用平面波发生器外层的炸药和中心炸药爆速高低的差异使雷管的点爆源变为平面的爆轰波, 激发主药包平面起爆, 产生平面爆轰波。假定外层高爆速炸药的爆速为 D , 中心低爆速炸药的爆速为 V , 要使平面波发生器正常工作, 必须满足下列关系式:

$$\sin \alpha = \frac{V}{D}$$

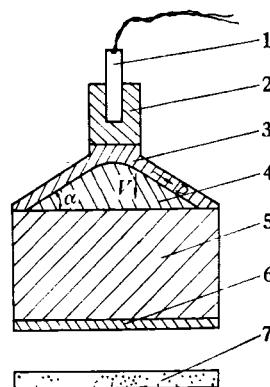


图4 透镜式平面波单飞片方法示意图

当平面爆轰波到达主药包, 主药包即以平面波形式进行爆轰, 并驱动其下面的飞片至高速, 撞击含有碳素材料的试样, 在撞击瞬间, 碳素材料即部分地转变为金刚石。

(乙) 鼠夹式平面波单飞片方法 图5为鼠夹式平面波单飞片方法的结构图。工作原理是利用“点-线药包”的爆炸驱动铁板(a), 往其下面的“线-面药包”撞击, 激发起爆。当“点-线药包”炸药的爆速 D_1 和铁板(a)往下的飞行速度 U_1 , 满足下列关系时:

$$\sin \beta_1 = \frac{U_1}{D_1} \tag{1}$$

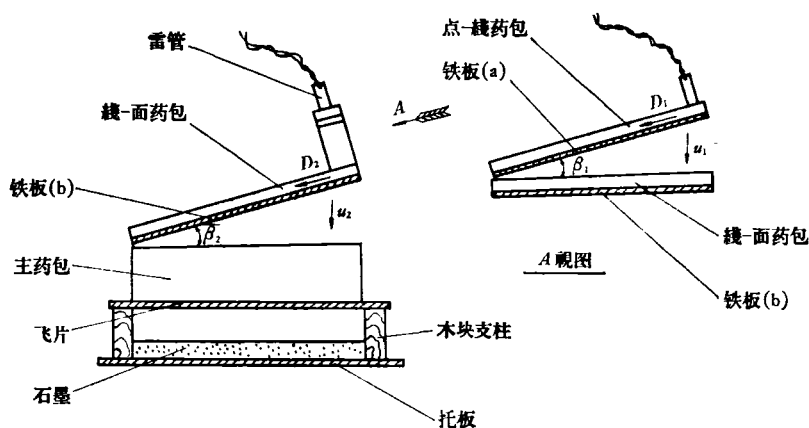


图5 鼠夹式平面波单飞片方法结构图

铁板(a)各部就能同时撞击到“线-面药包”的一端,使其产生线状爆轰波。这样,即由雷管的点爆源,变为线状爆轰。利用同样的原理,“线-面药包”的爆炸推力驱使铁板(b)往其下面的主药包撞击。当“线-面药包”的爆速 D_2 和铁板(b)的往下飞行速度 U_2 , 满足下列关系时:

$$\sin \beta_2 = \frac{U_2}{D_2}, \quad (2)$$

铁板(b)各部位就能同时以平面撞击到主药包上,使主药包以平面波形式产生爆轰。

当主药包受平面波激发起爆后,驱动飞片撞击石墨,产生数十万大气压的高压,在微秒内,部分石墨即可转变为金刚石。

鼠夹式平面波发生器,制作简便,宜用于生产中,并且可与方块状的或圆柱状的主药包配合使用。

(4) “紧贴式”装置

这种装置的特点是把石墨板直接紧贴在炸药周围,利用炸药爆炸产生的爆轰压力,使部分石墨转变为金刚石。图 6 为紧贴式装置。在主药包 3 的四周及底部均贴上石墨板 2 及 1 共五块。4 为鼠夹式平面波发生器,当主药包起爆后,炸药的爆轰压力

$$P = \rho \frac{D^2}{4}$$

当炸药采用 B 型混合炸药时,炸药密度 $\rho = 1.71$ 克/厘米³,炸药的爆速 $D = 7600$ 公尺/秒,这时的爆压 P 为 25 万大气压。在这压力作用下,只要石墨密度及种类选择恰当,就可以成功地合成出金刚石。

在单飞片装置中,用作合成金刚石的材料,曾经采用过高纯石墨板,天然石墨粉和金属粒的混合物,生铁块等,这些材料都可以成功地合成出金刚石。以高纯石墨板作材料较简便,用金属粒作冷却剂可获得较高的转换率,以生铁作材料则回收率高,并且是最经济的。

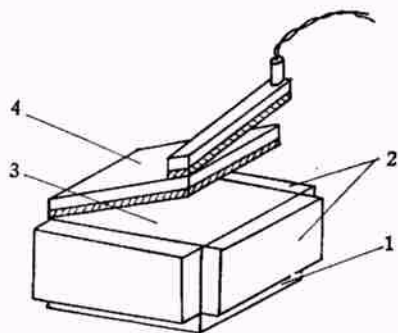


图 6 紧贴式装置



图 7 铅锭收集法装置

爆炸产品的收集可以砂坑收集,可用水桶法收集,也可用铅锭收集。图 7 照片为铅锭收集法装置。图 8 照片为爆炸合成金刚石的瞬间。

3. 样品的处理及检验

把收集到的样品,先用物理分离或化学腐蚀方法把含有金刚石的石墨从金属中分离

出来。再用氧化铅或高氯酸把石墨氧化除去,留下来的是灰黑色的金刚石微粉,其粒度在 0—30 微米之内(图 9)。经用 x 射线衍射照相检验,证实为立方结构的金刚石。它和天然金刚石的五组晶面的衍射线是符合的,而和用作其原料的石墨,却有着明显的区别(图 10)。从 x 射线衍射照片中除金刚石的衍射线外,没有看到其它杂质的线条,这说明采用爆炸法,可以获得比较纯净的金刚石粉。

爆炸法合成的金刚石微粉具有良好的实用性能。以它作原料制成的研磨粉,研磨膏和抛光砂轮,经使用部门鉴定认为:磨削效率高,可加工各



图 8 爆炸合成金刚石的瞬间

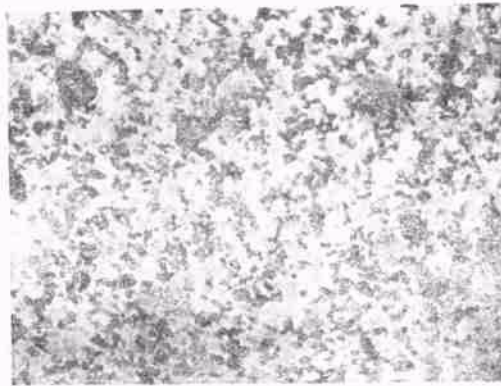


图 9 爆炸法合成的金刚石微粒照片(×600)

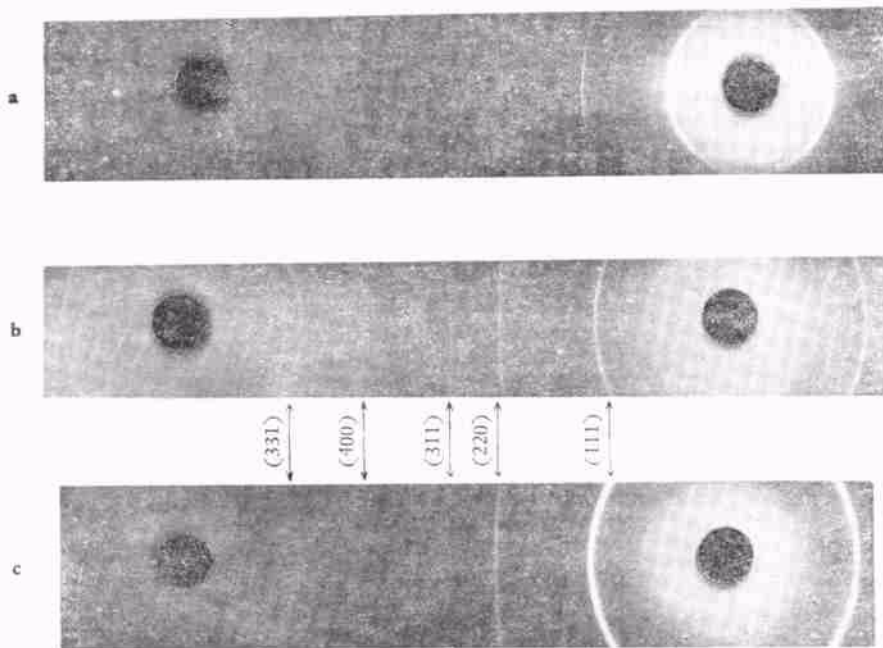


图 10 金刚石及石墨的 x 射线衍射照片

a——光谱纯石墨 b——天然金刚石 c——爆炸法人工合成金刚石

种牌号的硬质合金,并获得 WVV12 至 WVV13 很高的光洁度。

二、爆炸烧結大顆粒金刚石

用爆炸法合成的金刚石,颗粒都比较细,粒度一般都小于 40 微米,这样细小的金刚石,其用途就受到限制,只能用作研磨和抛光材料。为了扩大其用途,总希望把它们烧结成较大颗粒的金刚石聚晶,以便制成各种金刚石切割砂轮、矿山和地质钻探使用的金刚石钻头。这对金刚石不但要求要有较大的粒度,而且还要求它具有很高的抗压强度、硬度、耐磨性能和耐热性能。

爆炸法合成的金刚石微粉,由于其本身强度高、颗粒细,这作为烧結大颗粒聚晶金刚石的原料是比较理想的。当然,采用爆炸法也可以把静压法合成出来的细小晶粒进行烧結,同样可以获得较大颗粒的金刚石聚晶。

金刚石微粉最好选用 20 微米以下的混合粒度,在烧結前经过很好的净化处理,除去各种不利的固体杂质、水份、油污及吸附的气体。压装在爆炸烧結的容器内,使其具有较高的原始密度,以便在爆炸烧結后,能获得良好的烧結效果。

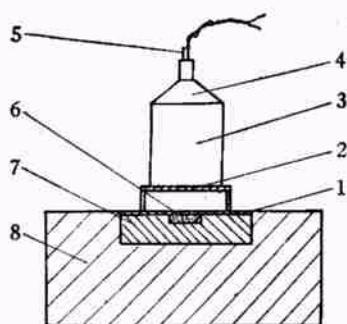


图 11 爆炸烧結大颗粒金刚石的装置图

爆炸烧結大颗粒金刚石的装置(图 11)。金刚石微粉 6 压装在烧結容器 7 的圆坑内,上面盖上盖板 1, 整个烧結容器熔铸在铅锭 8 的上部, 盖板 1 露出表面, 在其上面放置爆炸装置, 飞片 2 和盖板 1 相隔一定距离, 并且两者保持平行, 当雷管 5 起爆后, 通过平面波发生器 4 产生平面爆轰波, 使主药包 3 以平面波爆轰, 推动飞片 2 高速飞行, 并撞击到盖板 1 上, 这样在金刚石微粉 6 中即产生强大的冲击波高压, 金刚石微粉在高压、高温作用下瞬间即烧結成较大颗粒的聚晶体。

爆炸后, 容器完整密封着, 并陷于铅锭的坑内(图 12)。从铅坑内取出烧結容器, 把盖板打开(图 13), 即可取出烧結好的大颗粒金刚石。这种聚晶体是由许多微小的晶粒聚结



图 12 爆炸法烧結大颗粒金刚石, 爆炸后, 容器完整密封并陷于铅锭坑内

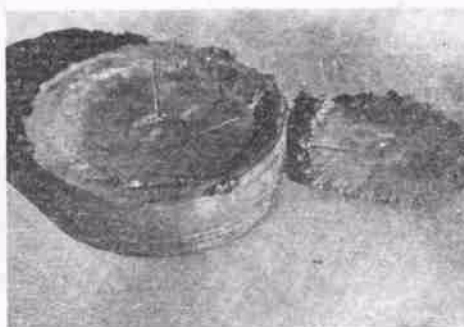


图 13 爆炸后, 爆炸烧結的容器开封后的照片

而成,这里无需加入异物物质作结合剂,而是依靠小粒晶体边界原子的高速自扩散,吻合聚结在一起。图14是由10微米以内混合粒度的金刚石微粉用爆炸法烧结成的大颗粒金刚石聚晶照片,其外形致密,不透明,呈黑色,无解理面,可以在玻璃、玛瑙、碳化钨的表面刻划出清晰的划痕。用电子显微镜观察其岩相结构,可观察到它具有致密而均匀的结构。图15为爆炸烧结的金刚石聚晶在电子显微镜中放大二千倍的岩相照片。

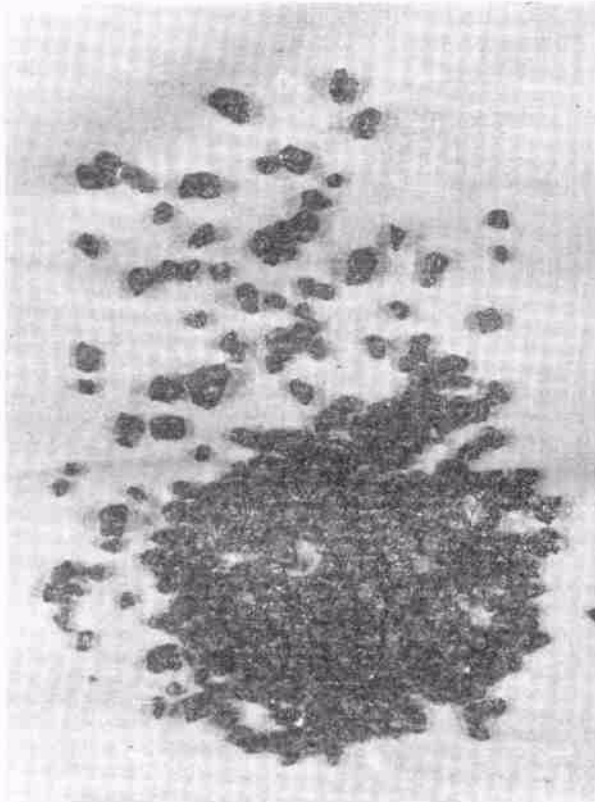


图14 用爆炸法烧结的大颗粒金刚石聚晶



图15 爆炸烧结大颗粒金刚石聚晶的岩相观察,电子显微镜照片($\times 2000$)

为了检验爆炸烧结金刚石内的杂质含量,曾进行过光谱定量分析,结果是:Fe $\geq 0.3\%$, Al $\sim 0.03\%$, Cu $\sim 0.001\%$, Mn $\approx 0.01\%$, Ni $\approx 0.001\%$, Pb $\approx 0.001\%$, Si $\approx 0.05\%$, Ca $\approx 0.05\%$, Mg $\approx 0.01\%$, Cr $\sim 0.001\%$ 。

分析结果表明杂质含量最高的是铁,这可能是爆炸过程中,由各种铁质器件引入的。其它杂质含量均低于万分之五。

烧结前金刚石微粉的压制密度对烧结效果有颇大的影响,压制密度合适,在足够高的冲击压力作用下,能产生很好的烧结效果,烧结成的聚晶体就具有较高的抗压强度。反之,烧结效果就差,并可能产生“石墨化”的现象。图16为产生“石墨化”的试样的x射线衍射照片。在照片中除有金刚石的五条衍射线外,还明显地出现石墨最强的(002)线。这种产生“石墨化”现象的试样的抗压强度是比较低的。因此,避免爆炸烧结过程中产生“石墨化”现象的问题,应予充分注意。



图 16 爆炸烧结大颗粒金刚石聚晶的 x 射线衍射照片,由于压装密度不合适,发生“石墨化”现象,照片中出现石墨最强的(002)线。

工作初期,中国科学院力学所也共同参与本项研究工作。

参 考 资 料

- [1] Pauls de Carli, *Science*, **133** (1961), 1821.
- [2] B. J. Alder, R. H. Christian, *Physical Review Letters*, **7** (1961), 368.