文章编号：1000-5773(2004)03-0209-11

冲击引起石墨→金刚石相转变机理的探讨*

张万甲

（中国工程物理研究院流体物理研究所，四川绵阳 621900）

摘要：通过对冲击引起石墨转变为金刚石两种相转变模型的比较和冲击波在疏松介质中传播特性的分析，研究了在冲击波阵面内形成热斑的机制和引起原子发生异常迁移的机制，进而探讨了在冲击波阵面内，在热斑区，石墨→金刚石的相变过程，以及卸载时金刚石的石墨化过程。

关键词：金刚石；冲击；相变；热斑

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

早在 200 多年以前，科学家就已经证明金刚石是碳存在的一种稠密形式，并一直试图用碳的其它形式，如用石墨来合成金刚石，许多代科技工作者用不同的方法进行了广泛的实验探索，经过一百多年的不懈努力，直到 1955 年美国 General Electric 公司的 Bundy 等[1]用静压方法合成单晶金刚石，1961 年 Stanford 研究所的 DeCarli 等[2]和 Lawrence Livermore 实验室的 Alder 等[3]用冲击压缩方法合成多晶金刚石成功之后，人们用地球上广泛存在的碳，合成地球上极为稀有、极为珍贵的金刚石的愿望才得以真正实现。人造金刚石的成功是当时在科技上取得的一项重要成果，引起了产业界的重视，从 20 世纪 60 年代至今的 40 多年内，人造金刚石及金刚石制品工业迅速兴起，现已形成了一个新兴产业。

金刚石有多种优异性能：金刚石的显微硬度为 100 GPa，作为一种最理想的超硬材料，已经在机械、地质、建材、石油、交通等许多产业部门得到了成功的应用，大大提高了这些行业的生产效率，促进了这些传统产业的升级换代。提到金刚石，一般都认为它只是一种最好的超硬材料，其实金刚石除具有极高的硬度和极好的耐磨性等力学性能之外，它还具有一系列优异的物理和化学性能，如金刚石的导热率为 6.6 W/(cm·℃)，热膨胀系数为 1.1×10^{-6}℃$^{-1}$，是已知材料中导热性最好、热膨胀性最低的散热和抗热冲击材料；金刚石的声速为 18.2 km/s，远高于其它材料，是一种极佳的声学材料；金刚石具有全光学波段的透明性，可透过从紫外光直到远红外光波段的绝大部分区域，是一种理想的光学材料；金刚石具有高掺杂性能，有高的电子和空穴迁移率，是一种优异的高温半导体材料；金刚石在王水中煮沸也不引起化学反应，是一种具有很高化学稳定性的材料。新材料是技术革新和技术革命的基础和先导，金刚石的这些优异性能在高科技领域有着潜在的、广阔的应用前景，因此有人认为金刚石是 21 世纪发展高科技的一种战略性材料。

虽然已知金刚石具有多种优异性能，金刚石产业也已取得了蓬勃发展，但对由石墨转变为金刚石的相转变机理，无论是由静压合成还是由动压合成，都存在着不同的观点，如由冲击引起的石墨到金刚石的相转变，一开始就存在着两种完全不同的看法。Erskine 等[4,5]认为，在冲击压缩下石墨到金刚石的相变是马氏体转变，是一种无扩散的固—固相变，即是一种不破坏碳原子之间结合键、只在晶胞中原子之间发生少量相对位移的相变，而 DeCarli[6]和 Kleiman[7]则坚定认为，冲击引起石墨转变为金刚石是一种扩散相变，是传统的热激活成核和成长的重建过程，而且是经历固—汽—液—固顺序相变的结果。

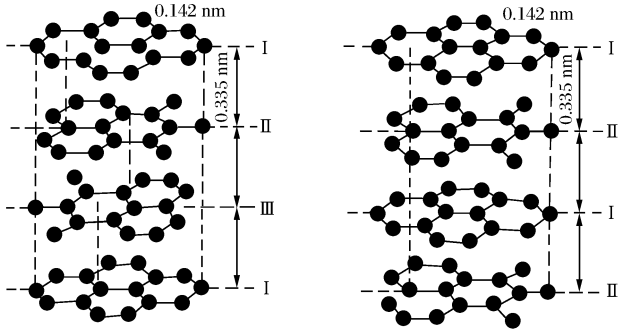
* **收稿日期**：2003-09-09；**修回日期**：2004-03-17

作者简介：张万甲(1936—)，男，副研究员，主要从事材料的冲击波效应研究.

我们知道,对冲击合成金刚石机理的深入认识不仅有科学上的意义,而且还能够为优化冲击合成条件指明方向,可达到提高金刚石产量和质量的目的,也有重要的经济价值。如果认为金刚石是 21 世纪发展高科技的一种战略性材料,则更显示研究这一问题的重要性,为此,在对上述两种模型进行分析比较的基础上,从冲击波物理的观点出发,对冲击合成金刚石的机理问题作进一步的研讨。

2 石墨和金刚石的晶体结构

现在已经证明,除无定形碳外,纯碳元素组成的物质存在有三种稳定的结构:石墨、金刚石和笼形碳 C_{60},对于酷似现代足球一样的空心碳球 C_{60} 在 1990 年才发现,不属于本文讨论的内容,下面仅对石墨和金刚石的晶体结构作简单介绍。



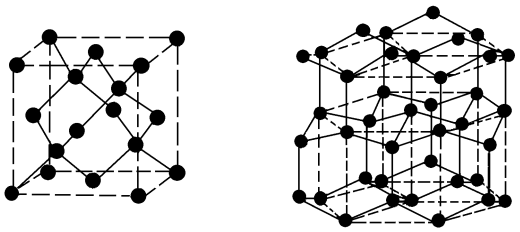
(a) Ⅰ Ⅱ Ⅲ Ⅰ type graphite (b) Ⅰ Ⅱ Ⅰ type graphite

图 1 石墨的两种晶体结构

Fig. 1 The two crystal structures of graphite

石墨的结晶结构呈层状,如图 1 所示,同一平面内的原子间距离等于 0.142 nm,层与层之间的距离为 0.335 nm。平面层互相错开一个键长。按照石墨网格结构上下层之间排列形式的不同,又可分为Ⅰ Ⅱ Ⅲ Ⅰ型和Ⅰ Ⅱ Ⅰ型两类,如果每隔两层,原子位置在 c 轴方向的投影相重合,称为Ⅰ Ⅱ Ⅲ Ⅰ型,通常称之为菱方型石墨,晶格常数 $a=0.246$ nm,$c=1.006$ nm,它在天然石墨中的含量约占 10%～20%。如果每隔一层,在 c 轴方向原子位置投影相重合的称为Ⅰ Ⅱ Ⅰ型,即六方型石墨,它的晶体常数 $a=0.246$ nm,$c=0.671$ nm,在天然石墨中,六方石墨占 80%～90%。在石墨的网格平面上,每个碳原子与相邻的 3 个碳原子构成 3 对共价键,而在层与层之间,由于层间距比层平面内原子间距大得多,原子是靠范德瓦尔力结合的,它较层内原子之间的结合力弱得多,因此石墨是一种具有混合键型的晶体,由于石墨的这种晶体结构特征,使得层与层之间容易滑动,c 轴方向容易压缩,这便使得石墨的质地很柔软;在 4 个价电子中,有 1 个价电子参加到电子气中去,因而石墨还具有某些不明显的金属性。

金刚石有六方和立方两种晶系,两种金刚石的结构如图 2 所示,金刚石结构中原子之间的距离为 0.154 nm,立方金刚石的晶格常数为 0.356 nm,六方金刚石的晶格常数为 $a=0.254$ nm,$c=0.412$ nm,金刚石的晶胞中每个碳原子与相邻的 4 个碳原子形成 4 对饱和的共价键,金刚石是一种典型的原子晶体,由于这种结构中键的方向性和结合力都很强,因而金刚石具有很高的硬度和熔点等多种特性。



(a) Cubic diamond (b) Hexagonal diamond

图 2 金刚石的两种晶体结构

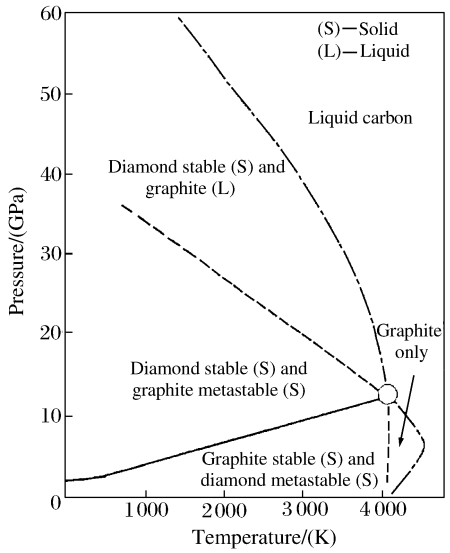
Fig. 2 The two crystals of diamond

3 碳的相图

碳的相图是一个单元复相图,已由 Bundy[8] 实验建立,如图 3 所示。图中给出了碳的各相存在的压力、温度区域,在 12.5 GPa、4 100 ℃有一个三相共存点。从图可知,为了使碳进入到金刚石的稳定相区,需要外界提供合适的高温高压条件,对于动压合成金刚石,这种高温高压条件一般都是采用炸药作能源,驱动平面飞片或轴向聚能的柱面飞管高速撞击石墨样品,在石墨样品中引进一冲击波来实现。冲击是一个持续时间很短的脉冲过程,冲击波后跟随的稀疏波将使样品中的高压很快卸载,通过石墨-金刚石相平衡线进入石墨稳定区。文献[9]进一步指出,在碳相图的石墨稳定区,还能区分成金刚石的动

力学稳定区和金刚石的热力学不稳定区，如图 4 所示。在金刚石的热力学不稳定区，金刚石将失稳分解而石墨化，回到碳的最稳定状态石墨相。碳的相图给我们指明了应该如何去选择加载-卸载路径，对实验研究和工业化生产有重要的指导意义。

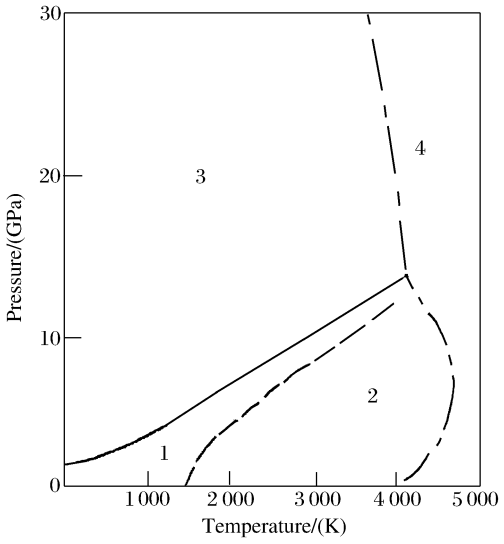
相变是晶体内部原子的重新排列，在改变了的外界条件下，新的排列状态能降低系统的自由能，使状态更为稳定，如石墨在常温常压下有如图 1 所示的稳定晶体结构，在冲击载荷下，由于内部压力的增加和温度的升高，其晶体结构将变得不稳定，压力的增加迫使原子重新排列为使体积极小的晶体结构，而温度的升高将促使原子排列为使熵极大的晶体结构，压力和温度的组合作用，迫使石墨转变为如图 2 所示的更为稳定的金刚石态，即冲击引起了石墨→金刚石的相转变。



(——　Graphite-diamond equilibrium line;
- - - -　Metastable melting lines of graphite and diamond;
— • —　Equilibrium melting lines)

图 3　碳的压力-温度相图

Fig. 3　Pressure-temperature phase diagram of carbon



(1. Diamond kinetic stability zone;
2. Diamond thermodynamic instability zone;
3. Diamond thermodynamic stability zone;
4. Carbon melting zone)

图 4　碳在低压区的相图

Fig. 4　Carbon-phase diagram in the lower pressure region

4　冲击引起石墨→金刚石转变的马氏体模型

在冲击作用条件下，其作用时间只有微秒量级，许多研究者认为，在这个时间尺度内，石墨通过熔化、扩散、再结晶方式转变为金刚石在时间上是来不及的，因此他们设想，冲击合成金刚石是一种无扩散的马氏体转变。由于在冲击状态下，在样品中本来就会产生一定的剪切应力，如果剪切应力引起石墨原子层之间的剪切位移，且石墨的 c 轴被压缩，通过同一平面内原子的起皱、折叠、弯曲等方式，菱方形石墨在冲击波阵面内，经过简单的位移，就可直接转变为金刚石，这就是冲击引起石墨转变为金刚石的马氏体模型。

为了证明这种观点，Erskine 等[5]用高度有序、完全密实的热解石墨样品，在 c 轴方向冲击压缩，用 VISAR 激光速度干涉仪进行了实时的冲击波剖面测量，因石墨的密度为 2.25 g/cm^3，金刚石为 3.2 g/cm^3，石墨→金刚石转变有一个相对大的体积突变，表现在 Hugoniot 曲线上应有一个明确的拐点，这将引起冲击波通过样品时分叉为两个波，在波剖面上产生一个双波结构，若石墨→金刚石转变只有简单的原子位移，第二个波将产生一个快速的上升，如果波剖面的时间分辨测量能反映这种特性，则相转变可以认为是马氏体型。他们测量的结果如图 5 所示，波剖面清楚地呈现了两个波，在前面运动的

第一个波的幅度在时间上是稳定的，各发实验都证明是一个常数，与入射压力脉冲的幅度无关。第二个波有很陡峭的上升前沿，其前沿宽度小于 10 ns。当入射波压力超过 40 GPa 时，第二个波赶上第一个波，双波变为单波。由第一个波的幅度得出，石墨→金刚石相转变的开始压力为(19.6±0.7)GPa，由第二个波的前沿宽度得出石墨→金刚石相转变在 10 ns 内便告完成。但回收实验的样品检测证明，这种快速的马氏体相变是可逆的，卸载时，金刚石同样由马氏体转变机制回到原来的石墨相，所以在回收样品中检测不出有大量金刚石。

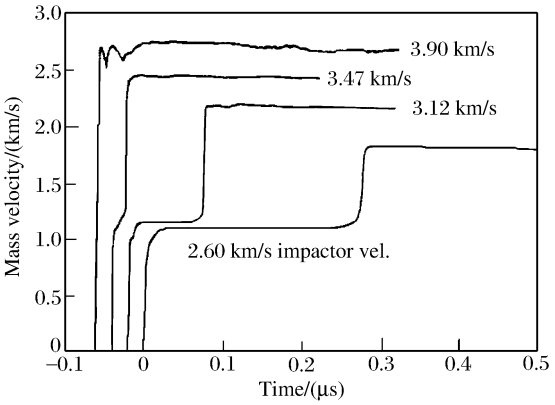


图 5 热解石墨的波剖面

Fig. 5 Wave-profiles of pyrolytic graphite

另外，Zhuk 等[10]从石墨→金刚石相转变时，应当出现明显的电阻率变化的角度，实验研究了马氏体转变的可能性。因为金刚石是一种良好的绝缘体，其电阻率大于 5×10^{14} Ω·cm，与某些云母和陶瓷的电阻率相当，石墨的电阻率在 $10^{-5}\sim10^{-3}$ Ω·cm 之间，是一种半金属状态，因此，石墨→金刚石的相转变除了伴随着体积变化外，必然出现明显的电阻率变化，Zhuk 等用电阻率为 0.875×10^{-4} Ω·cm 的准单晶级石墨，冲击压缩到 26 GPa，用电桥法研究了其电阻率的变化，结果证明，在弛豫时间约 10 ns 内，发生了马氏体相变，但他们对冲击回收样品的微观检测又表明，只存在 2%～3%的立方金刚石，其余的都是石墨，且保持着原来的取向，只是晶粒变细了，而且更重要的是其转变率对温度更灵敏，而对加载持续时间和峰值压力没有明显的灵敏性。因此，他们对马氏体转变模型进行了修正，认为在高于 20 GPa 压力下，同时发生了两种过程：(1) 在具有缺陷结构的区域，有相对低的热扩散相变；(2) 高度有序的石墨转变到金刚石是快速的马氏体转变，而且是可逆的。

我国学者岑清泉[11]通过石墨与金刚石晶体结构的比较指出，Ⅰ Ⅱ Ⅲ Ⅰ 型石墨已具有六方金刚石的雏形，只是菱方型石墨的碳原子在同一平面内，而在金刚石中是在一扭曲折叠的面内，这两种晶体结构之间存在着一定的对应关系，根据石墨与金刚石的晶体结构的这一特性，提出了石墨直接转变为金刚石的微观模型，他认为，如果在石墨 c 轴方向施以外力，使碳原子发生位移，并施以一定的温度，使碳原子的振幅加大，上下层之间原来由范德瓦尔力结合的、相邻最近的碳原子，由于彼此的靠近而变成为共价结合，这样，每个碳原子与相邻的 4 个碳原子形成了 4 对饱和共价键，原来处在一个平面上的六边形格子发生了有规律的扭曲，进而形成碳原子的四面体结构，于是石墨中的碳原子不需经过扩散，只需发生一定的位移就可直接转变为金刚石。

5 冲击引起石墨→金刚石相转变的热激活模型

20 世纪 50 年代中期，DeCarli 在研究材料的冲击波效应，包括冲击相变效应时，意外地发现在冲击回收的石墨样品中，含有能擦伤蓝宝石表面的微粒，他认为是冲击引起了石墨→金刚石的相转变，后经 X 射线衍射分析证明，确实是金刚石，并经多次重复实验都能得出同样的结果。为了研究冲击合成金刚石的机理，DeCarli 通过变化冲击波参数，如冲击波的峰值压力、峰值压力的持续时间、加载路径，以及变化样品参数，如初始石墨的结晶度、菱方型石墨的含量、实验样品的孔隙度等实验条件，又作了大量的实验，实验发现，金刚石的产出率与初始石墨的结晶度，特别是与菱形石墨的含量无关，也与峰值压力的持续时间无明显的相关性，相反，石墨到金刚石的相转变强烈地与温度相关，温度的作用较压力和剪切应力强烈得多，这明确地指出，冲击引起的石墨到金刚石的相转变是一种热激活机制。但是如果按照他们的实验条件来计算冲击温度，即使把样品中的机械能也算作是热能，样品中的峰值温度也只有 2 000 ℃左右，在这样的温度下，石墨不可能经熔化、扩散、再结晶而转变为金刚石，这是与热激活机制相抵触的。考虑到疏松材料的冲击压缩特性，DeCarli 提出了一种“热斑”模型，这个模型的基本点是：多孔石墨样

品在冲击压缩下，由于绝热剪切和微射流等多种复杂的过程，在冲击波阵面内可以形成局部的能量集中区域，即所称的“热斑”，在热斑内，介质的状态参量可明显偏离 Hugoniot 状态，温度可以超过石墨的熔点(3 700 ℃)，使石墨达到液化甚至汽化，在波阵面后，由于热斑绝热膨胀，对外作功，温度下降，如是液化的石墨急速晶化，重组为金刚石。有瞬态液相的存在是这个模型的核心观点。继之，又有许多研究者[12, 13]通过对回收样品的微观检测发现，在样品中包含有金刚石和石墨、碳黑等的球粒状包含物，如图 6 和图 7 所示，这就直接地告诉人们，通过冲击波的力、热组合作用，金刚石形成的最后阶段是液—固或汽—液—固转变，后来 Kleiman[7]把热斑模型描述为顺序发展的四个阶段：(1) 石墨经由固—汽—液顺序转变形成液滴，(2) 在高压和高温下，液滴被进一步压缩而凝结成金刚石晶核，(3) 当压力减小，而温度仍然很高时，金刚石晶核长大，(4) 卸载时，在压力和温度下降至常态的过程中，金刚石强烈地石墨化，并形成碳黑以及其它形式的碳。

为了减轻在卸载阶段中金刚石的石墨化，Cowan 等[14]采用铁、铜等金属粉末与石墨均匀混合，金属粉末作为冲击淬火剂，在压力卸载的同时，把热斑区中金刚石和石墨的温度淬火下来，有效地提高了金刚石的产出率。

另外，邵丙璜等[15]也进行过爆炸法人造金刚石的实验研究，并对爆炸作用下石墨转变为金刚石的机理和有关的力学参数进行了理论分析和计算。

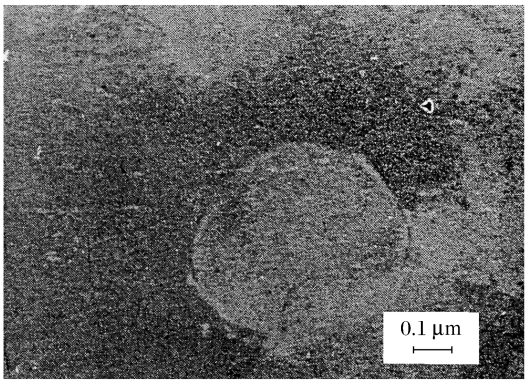


图 6　完全填满石墨的小球粒的 TEM 图像
Fig. 6　TEM image of small spherulite, completely filled with graphite

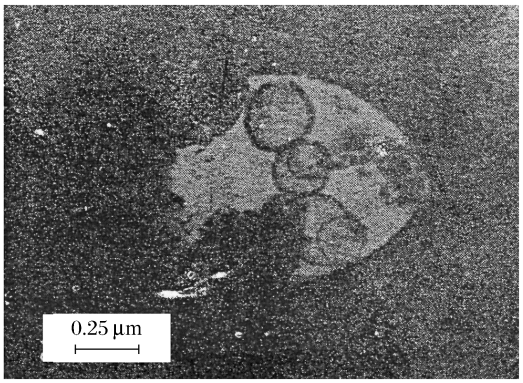


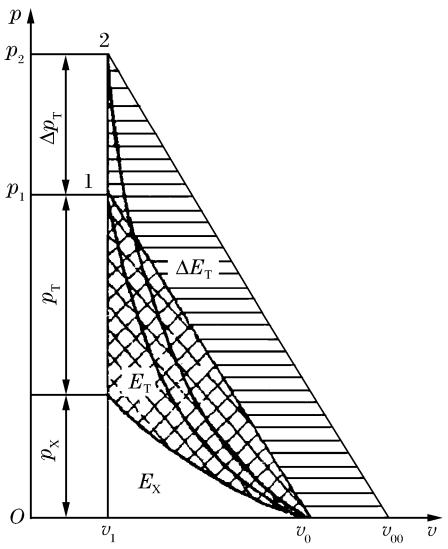
图 7　金刚石填充的、很细的石墨环的 TEM 图像
Fig. 7　TEM image of a very thin graphite ring with diamond filling

6　冲击波在多组元疏松介质中传播特性及热斑形成机制

上面简单介绍了冲击引起石墨转变为金刚石的热激活模型和马氏体模型，下面谈谈作者对这一问题的看法，对于疏松介质系统，尤其像石墨与金属(Fe、Cu、Ni 等)粉末混合的二组元或多组元的疏松介质系统，对冲击压缩有着复杂的响应特性，可能同时存在多种过程，但从许多实验研究报导来看，在受冲击的疏松介质系统中，存在有能量相对集中的热斑区域的热激活模型能更多地解释实验，按照热斑模型，系统在脉冲载荷的高温、高压组合作用下，破坏了石墨晶体中原子之间的共价键，使石墨液化或汽化，然后由液相碳结晶成金刚石新相，因此对碳源中菱方型石墨的含量、石墨的结晶度、晶粒大小和取向等都没有相关性，只要很好地控制样品中的压力和温度，尤其是温度，就能有较高的金刚石产出率，这些都得到了实验的证实。马氏体转变模型不涉及石墨晶体中键的破坏，相变通过晶胞中各原子间发生少量相对位移来实现，要提高金刚石的产出率，就要提高碳源中菱方型石墨的含量和石墨的结晶度，冲击压缩时还要有适合石墨 c 轴压缩的晶粒取向，但实验证明，金刚石的产出率与这些因素都无明显的依赖关系，冲击压缩准单晶状态石墨实际上回收不到金刚石。而且还需要指出的是，只有菱形石墨与六方金刚石才有这种直接转变的对应关系，六方型石墨不能进行这种直接转变，而实验回收到的金刚石都是立

方型的,这是与马氏体模型的理论不相符的。由于冲击回收到的是立方金刚石,因此 ,我们认为冲击引起石墨→金刚石或者石墨→立方金刚石的转变机制是热激活。对于热激活模型,最重要的问题是要说明石墨→金刚石转变能在 10^{-6} s 的时间尺度完成的可能性,这是热激活模型能否成立的基础。为此,我们将从冲击波在多组元疏松介质中的传播特性以及热斑的形成机制、冲击载荷下固体中原子的迁移等方面,对热激活模型作进一步的探讨。

在冲击载荷下,疏松介质所显示的行为与相应密实固体的行为大不相同,第一个特性是,冲击压缩使疏松介质较密实介质有高得多的升温。同一种介质,在疏松状态和密实状态下的动力压缩曲线如图 8 所示,对于密实介质而言,外力对单位质量所作的总功等于以 p_1 和 v_0-v_1 为边长的矩形面积,该功的一半将转变为动能,另一半则用于提高比内能,压缩时获得的内能又分为弹性能 E_x 和热能 E_T,弹性能等于体积坐标轴线和绝对零度的"冷"压线 p_x 所包围的面积,热能 E_T 等于瑞利线(即图中的 v_0-1 直线)和冷压线所包围的面积(图中方格部分)。对于具有初始比容 v_{00} 的疏松介质而言,如果压缩到相同的比容 v,则内能的增加由三角形 v_{00}-2-v_1 的面积代表,其中的热能部分等于 E_T 与 ΔE_T 两部分面积之和。从图 8 可看出,当冲击压缩到相同的比容或相同的峰值压力时,疏松介质增加的热能比密实介质要高得多,因而当强冲击波在高疏松度的介质中传播时,与密实介质相比,物质将更容易成为液态或气态。我们顺便指出,在文献[5]中的实验研究中,之所以既回收不到六方金刚石,也回收不到立方金刚石,主要原因是采用的是高度有序、完全密实的准单晶石墨样品,影响了样品的冲击加热。



(p_x—Cool compression curve;
p_1—Shock compression curve for solids;
p_2—Shock compression curve for porous materials)

图 8 密实和疏松介质的冲击压缩曲线示意图

Fig. 8 Shock compression curves of solid and porous material

第二个特性是在疏松介质中冲击波阵面有复杂的结构。在疏松介质中,尤其在多组元的混合疏松介质中,由于每一组元物质其晶体结构不同,粉末粒子的尺寸、形状、屈服强度、加工硬化程度各有差异,以及疏松介质中所包含的空洞、缝隙的大小、多少等因素的影响,使得系统内部在冲击性质上不均匀,当冲击波通过不同冲击阻抗的粒子时,会引起局部冲击压力和波速的涨落,因而使得在疏松介质中传播的冲击波阵面变成"波状起伏的阵面"。同样由于波阻抗的差异,在其中传播的冲击波要在粒子界面间多次来回反射、振荡逐渐增长而达到稳定的终态,冲击阵面的缓慢爬升形成了冲击波阵面厚度。另外,也由于冲击压缩试件各成份的力学和物理性质的不同,各成份都将按自己的方式来加热,还可造成波阵面上的温度涨落。

第三个特点是,在冲击压缩下,多组元疏松介质中有多种供能量局部集中的机制,也就是有多种形成热斑的机制。上面已经提到疏松介质中传播的冲击波有起伏不平的阵面,阵面的弯曲可以产生斜碰撞而形成微射流,形成微射流时,粒子把冲击压缩时所获得的能量转移集中到更少的称之为"射流"的物质中,使射流的能量密度大大提高,当射流通过疏松介质中的空洞或缝隙与其它介质发生碰撞时,将形成局部高温的热斑。另外,波阵面上相邻局部之间的压力差和速度差可引起粒子之间的相对移动而发生相互间的剧烈摩擦,在剧烈摩擦的过程中,粒子将外力冲击作功时所获得的动能转变成热能沉积在摩擦表面,表层急速升温使介质软化甚至熔化,而熔化的液态相又作为润滑剂降低粒子间的摩擦系数,促进更进一步的相对移动,以致使由摩擦已形成的热斑进一步升温和面积扩大,这是形成热斑的又一机制。另外,绝热剪切也是形成热斑的另一种机制,在高应变率条件下,物体的变形是不均匀的,塑性流动

首先集中在剪切应力最大的、与冲击波传播方向成 45°夹角的平面内发生，由于过程的高速性，若不考虑热传导，局部塑性流动所产生的热将沉积在此局部，以致使材料的温度得到提高，温度提高导致材料发生软化，而使此局部区域进一步的滑移变得更为容易，进一步的滑移又将导致进一步的升温和软化区域的扩大，剧烈的塑性流动可以把温度升得如此之高，以致可使此局部介质液化甚至汽化。因此，我们认为冲击压缩时，介质中的剪切应力主要是用之于产生热斑，而不是使晶体中的原子均匀地产生位移，这是我们与认为冲击引起石墨→金刚石转变是固—固相变的观点完全不同的。

综上所述可知，在疏松介质中传播的冲击波面具有像海面一样的凹凸起伏的形状，较弥散的上升前沿和较厚的阵面厚度、阵面上的力学参量、热学参量有大幅度的涨落等独有特性，正是这些因素主导了石墨→立方金刚石的转变过程。

7　冲击载荷下固体中原子的迁移

按照热激活相变理论，由液态过渡到固态的相转变是由产生晶核和晶核长大两个步骤来完成的，即在整个结晶过程中已产生的晶核不断长大，同时又有新的晶核不断产生，二者同时并进直至母相全部转变为新相。热激活相变理论还指出，相转变过程受热激活的原子迁移过程所控制，无论是产生晶核或晶核长大均需在有原子热运动的条件下才有可能进行。热激活相变理论告诉我们，相变过程进行的速度决定于新相的成核率和成长率，因此下面将粗估一下冲击引起石墨→金刚石转变的成核率和成长率。

已有多方面的实验证明，冲击载荷下石墨→金刚石相转变是在很短的时间内完成的，如 DeCarli 研究加载持续时间对金刚石产出率的影响时，实验证明金刚石的产出率对于冲击波的持续时间是不灵敏的，因此，他推断石墨→金刚石转变在小于 1 μs 的时间尺度内即已完成。又如图 9[16] 中石墨的动力压缩曲线指明，当冲击压力超过 40 GPa 之后，表现出金刚石所具有的很难压缩的特性，说明在冲击波波前是初始的石墨态，而波后则已经是金刚石态，石墨→金刚石的相转变在冲击波阵面内便已完成。再如前面已提到的，Erskine 的波剖面测量和 Zhuk 的电阻率测量则更是认为在 10 ns 以内便已完成了相转变。在疏松介质中，冲击波阵面厚度与介质的疏松度、颗粒度、冲击阻抗等多种因素有关，其阵面厚度可达到 1 μs 或更长。又根据冲击回收的结果，球粒状多晶金刚石粒子直径分布在 0.1～15 μm 区间内，主要集中在 5 μm 附近的区域，太大和太小的颗粒含量都很少，5 μm 左右的多晶体颗粒是由数十个几十纳米到几百纳米的单晶体聚晶而成，因而可粗估得金刚石新相的成核率约有 $10^{18}/cm^3 \cdot s$，其成长率可达 0.1 m/s。由此可见，冲击引起的石墨→金刚石的相转变具有极其广泛的成核和快速的成长，DeCarli 的热斑模型对此并没有给以圆满的解释，因此，为了解释冲击载荷引起石墨→金刚石相转变的广泛成核和高速成长，先需要证明有大量而迅速的原子迁移，所以下面我们将进一步探讨冲击载荷引起原子在密实和疏松介质中的迁移机制。

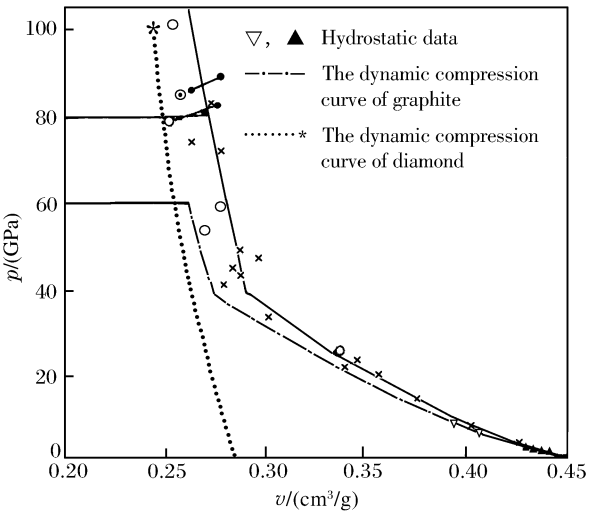


图 9　碳的压力 p-体积 v 相图

Fig. 9　The pressure-volume plot of carbon

实验证明，在冲击载荷的高应变率条件下，在密实固体中的物质迁移率较正常条件下要大 10～20 个数量级，迁移原子的穿透深度可达 10～100 μm，这种异常的质量迁移现象有许多人进行过研究[17, 18]，对控制其扩散过程的基本机制也有多种解释，其中最主要的一种观点认为，原子沿着位错、孪晶等线和面缺陷扩散，因为在冲击载荷下，波阵面上的位错密度高达 10^{12}～$10^{13}/cm^2$，这些缺陷集中的区域能减少成核的 Gibbs 自由能，可促进扩散、加速成核和晶核长大；其次还有研究者认为，由于冲击波

阵面上存在很大的压力梯度，因而有一个力作用在扩散原子上，造成了原子的极快扩散；还有学者认为，是热场、电场、应力场等起了重要作用。但俄罗斯、乌克兰的研究者则认为这种异常的物质迁移不是由于热扩散，而是在波阵面内物质的一种流体动力学流动，因为按扩散理论，上述的物质迁移要求在扩散系数 $D = a^2\nu_0 \cdot \mathrm{e}^{-E/kT}$ 的表达式中，原子的迁移频率 ν_0 要达到 $10^{18}\sim10^{19}\ \mathrm{s}^{-1}$，超过了原子可能的振动频率 $10^5\sim10^6$ 量级。俄罗斯学者 Dremin 早就提出过，在动态条件下晶核极其迅速长大的机制是由于有广泛的塑性流动存在。最近乌克兰的 Timofeev[19] 等进一步提出了在固体中由冲击引起异常物质迁移的流体动力学理论，他们认为，在固体中冲击波阵面结构是由不可逆的能量耗散过程所确定，这些耗散过程与热传导和粘性相关，而粘性则是同原子层、聚团的或单个的原子相互迁移相联系，这种相互的迁移引起了异常的物质传输。他们从质量、动量和能量守恒定律出发，在假设冲击波前和波后的比容在满足 $|v_1-v_0|\ll v_0$ 的条件下，将 $(v_0-v_1)/v_0$ 按级数展开，忽略 (v_1-v_0) 的立方以上高次项，得出了粘性压力 p_{vis} 和粘性流 J_{vis} 的表达式

$$p_{\mathrm{vis}} = (D^2 - s^2)\,\frac{(v_0 - v)(v - v_1)}{v_0^2(v_0 - v_1)} \tag{1}$$

$$J_{\mathrm{vis}} = \frac{(D^2 - s^2)(v_0 - v)(v - v_1)}{Dv_0^2(v_0 - v_1)} \tag{2}$$

式中：D 为冲击波速度，s 为声速。(1)式与文献[20]使用的冲击波速与波后质点速度满足线性关系时得出的粘性压力表达式类似。根据粘性流表达式(2)，在一定的条件下，可得出示踪原子的穿透深度为 10～100 μm，这个估算结果与实验相符。Timofeev 的理论指明，是冲击波阵面内的粘性作用引起了物质的异常迁移。对于疏松介质，前面提到的微射流不仅是一种使冲击能量集中的机制，而且也是一种使物质在波阵面内进行异常迁移的机制。专门的聚能射流实验研究证明[21]，带硬铝聚能罩的射流头部速度可达 11 km/s，带钢聚能罩的射流头部速度可达 9.5 km/s，射流能穿透 200 mm 的装甲钢板，虽然微射流头部速度和穿透深度达不到这样高，但微射流能引起物质迅速迁移则是完全可能的，另外，波阵面上相邻局部之间的压力差和速度差所引起的粒子之间、各成份之间的相对移动，相互穿插，也是一种冲击载荷引起物质异常迁移的机制。

具体到石墨与金属粉末均匀混合的二元系统，当热斑区域石墨已经熔化或汽化时，铁、铜等金属成份当然也都已经熔化或汽化，但是当这种混合熔液结晶时，是生成固溶体还是生成单质，决定于在热力学上新的状态具有更低的自由能，且在动力学上成核时所作的功最少，以使系统能达到最稳定的状态。现以石墨和铜的混合物为例说明如下：铜为面心立方晶格，晶格常数为 0.361 nm，铜原子半径为 0.128 nm，因而在铜的晶格中心有直径为 0.105 nm 的孔洞存在。碳原子直径为 0.154 nm，若迫使碳原子安置于铜晶格的中心孔内生成间隙固溶体的话，铜的晶格要发生很大畸变，成核功便增大，结构也不稳定，而此时金刚石是碳的稳定结构，结晶成金刚石能更容易降低系统的自由能，过程是沿最有利的路径达到最稳定的状态，正是由于这种动力学和热力学上的共同要求，以液-固两相自由能之差为驱动力，促使碳原子向金刚石的晶核迁移，铜原子则向铜的晶核迁移，使各自的晶核迅速长大，这一点从冲击回收的实验结果得到证明，在回收样品的熔融区内，金刚石和石墨从铜粉中偏析出来，原来均匀混合的粉末介质，冲击压缩后，有的局部成为纯的铜，有的局部区域金刚石和石墨相对集中，这表明在结晶过程中，铜与碳原子存在反向迁移。另外，在生铁熔炼中，石墨是以片状、球状或雪花状的自由形态分布于铁素体中，这已是熟知的事实，也说明了结晶时铁、碳原子有相互反向迁移的过程。

在高压下，固体中原子的热扩散速度是很慢的，正是由于存在有上述的多种由流体动力学引起的物质迁移机制，才为石墨→金刚石转变的广泛成核和快速成长提供了条件。

8 冲击引起石墨→金刚石相转变过程的概要描述

经上面的讨论之后，现在可以对冲击引起石墨→金刚石相转变的全过程作一概要描述，当石墨-金属粉末均匀混合的疏松介质系统受冲击载荷作用时，由于疏松介质对冲击载荷响应的特殊性，在冲击波阵面内可以有多种形成热斑和引起原子迁移的流体动力学机制，使得冲击引起的石墨→金刚石相转变

过程在冲击波阵面内便告完成。在热斑形成的过程中，热沉积与热传导是相互竞争存在的两种因素，在热斑形成的前期阶段，外力对介质作功，使之变形的功率非常大，热斑区内能量沉积速率远大于热斑与包围它的较冷介质之间热传导所至的能量耗散速率，热斑区迅速升温直至介质熔化甚至汽化。在这一阶段，相比之下，热传导暂可忽略。在碳的 p-T 图上(图 10)，用线段 OA 来表示这一过程，这时处在 A 态的热斑区，p、T 等状态参数将明显偏离 Hugoniot 线。在热斑形成的后期阶段，变形功率渐渐减小，内能沉积速率随之降低，以致周围较冷介质对热斑的淬火效应成为主要矛盾，同时由于热斑区的热压也高于周围的压力，热斑介质发生膨胀，对外作功，在这两种作用的影响下，热斑区开始降温，液态碳从实际结晶温度开始迅速转变到碳在高温高压下的稳定存在相——金刚石态。当过冷度很大时，碳的液-固两态的自由能的差值就愈大，形成稳定晶核的尺寸也愈小，在单位时间内所形成的晶核数目就愈多，结晶过程也就进行得愈快。当冲击波达到稳定的峰值压力时，形成热斑的机制消失，热斑与周围介质达到热平衡，热斑消失，这相当于图 10 中 A→B 过程，B 态相应于波后状态。在波阵面内热斑的形成与消失过程，同波阵面内粘性流的发展与消退过程存在有某种对应关系，从前面的(1)式和(2)式可看到，当 v 从 v_0 变到 $v_m=(v_0+v_1)/2$ 时，p_{vis} 和 J_{vis} 从 0 到达极大值，当 v 从 v_m 变到 v_1 时，p_{vis} 和 J_{vis} 则从极大值变到 0，也就是到达终态的 v_1 时，粘性流消退。我们相信，在波阵面内微射流等其它机制也有类似的发展和消失过程，因此当冲击波幅度过到峰值的终态时，不仅热斑消失，引起物质进行异常迁移的流体动力学过程也一同结束，所以金刚石的结晶过程也就随之结束。在稳定的 B 态，虽然还存在原子的热扩散，但热扩散速率很低，所以在冲击波阵面后，不管峰值压力的持续时间有多长，对金刚石的产出率都不会产生明显的影响，由此得出，在热斑区、在波阵面厚度的特征时间内，石墨发生了固—液—固或固—汽—液—固的顺序相变，即在冲击波阵面内完成了石墨→金刚石的相转变。由于相转变的特征时间很短(1 μs 左右)，过冷度很大，在这种条件的制约下，使冲击合成金刚石微粉的粒度只能达到微米量级。

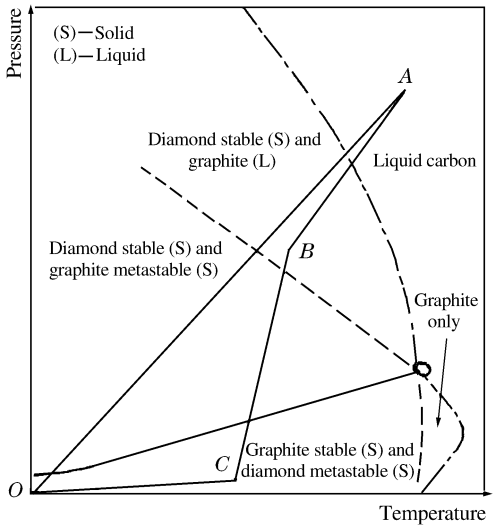


图 10　冲击引起石墨→金刚石相转变进行过程示意图

Fig. 10　The schematic diagram for the shock-induced transformation process of graphite to diamond

冲击是一个脉冲过程，当压缩波后跟随的稀疏波到达时，系统开始绝热稀疏，压力连续降低，这相当于图 10 中 B→C 过程，当压力降低到进入石墨稳定相区时，如果系统的剩余温度较高，C 态位于图 4 所示的金刚石的热力学不稳定区，从能量的观点，金刚石要进一步降低自由能，转变到能量最低、结构最稳定的石墨态，这时金刚石将出现严重的石墨化现象，而当系统的剩余温度较低，C 态位于相图中金刚石的动力学稳定区时，则可明显减轻石墨化现象，能有效提高金刚石的产出率。图 10 中 C→O 过程相当于回收样品的自然冷却阶段。

图 10 中，O→A→B 阶段代表在热斑区、在波阵面厚度的特征时间内发生石墨→金刚石的转变过程，B→C→O 阶段代表在波阵面后整个样品系统的稀疏膨胀和冷却过程，在这个阶段中将发生金刚石→石墨的逆转变，O—A—B—C—O 一个周期便决定了每次冲击合成时，金刚石的数量和质量，同时也决定了其它形式的碳(如碳黑等)的出现。

9　结 束 语

初步探讨了冲击引起石墨→金刚石相转变的机理和相变过程问题，在讨论中涉及到了冲击载荷下疏松介质的响应特性、波阵面结构、在波阵面内形成热斑的机制和在波阵面内引起原子异常迁移的机制等几方面的问题，广泛深入探讨这些问题对促进冲击波物理的发展是需要的，但是本文的直接目的是想

通过机理研究,认识冲击引起石墨→金刚石相转变的内在规律,以及控制相变过程的主要因素,为解决如何提高冲击合成金刚石的产出率,提供一种选择技术路线和技术方法的依据,因为从不同的相转变机理出发,将会采用不同的技术路线和技术手段,如从固—固相变的马氏体模型来考虑,则认为菱方型石墨的含量对转化率有决定性意义,因此有人就利用石墨晶体层与层之间结合力弱,易滑移的特性,对石墨进行研磨或膨化,以提高菱方型石墨的含量,这些措施的采用都是基于石墨→金刚石是固—固相变,菱方型石墨与六方金刚石在晶体结构上有某种对应关系之故,而在冲击装置设计中,温度的作用是不考虑的。但是按照我们的观点,在技术上首先应该合理设计冲击加载装置的加载和卸载路径,优化冲击温度和压力的组合作用,尤其是控制温度的作用,以尽可能地提高石墨→金刚石的转化率和减轻重复石墨化现象。金刚石是发展高科技的一种重要材料,实现冲击合成金刚石的产业化生产有重要意义,因此有效控制爆轰冲击过程,防止试件的力学破坏和样品泄漏,也是冲击合成金刚石技术最初发展阶段的重要研究课题之一。

作为一家之言,其分析仅供有关的科技工作者及有关人士参考。

References:

[1] Bundy F P, et al. Man-Made Diamonds [J]. Nature, 1955, 176: 51.

[2] DeCarli P S, et al. Science, 1961, 133: 1821.

[3] Alder B T, et al. Behavior of Strongly Shocked Carbon [J]. Phys Rev Lett, 1961, 7: 367.

[4] Erskine D T, et al. Shock-Induced Martensitic PhaseTransformation of Oriented Graphite to Diamond [J]. Nature, 1991, 349: 317.

[5] Erskine D T, et al. Shock-Induced Martensitic Transformation of Highly Oriented Graphite to Diamond [J]. J Appl Phys, 1992, 71(10): 4882.

[6] DeCarli P S. High Pressure Science and Technology[A]. Timmerhous K D. 6th AIRAPT Conf, Boulder, Colorado, 1997 [C]. New York: Plenum, 1979. 940.

[7] Kleiman J, et al. Shock Compression and Flash Heating of Graphite/Metal Mixtures at Temperatures up to 3200 K and Pressures up to 25 GPa [J]. J Appl Phys, 1984, 56(5): 1440.

[8] Bundy F P. Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus [J]. J Chem Phys, 1963, 38: 631.

[9] Sobolov V V. Shock Wave Use for Diamond Synthesis [J]. J Phys IV France, 1997, 7: C3－73.

[10] Zhuk A Z, et al. Shock Metamorphism of the Graphite Quasimonocrystal [J]. High Pressure Research, 1997, 15: 245.

[11] Gou Q Q. The Transform Mechanism of Graphite to Diamond under High Temperature and High Pressure [J]. J Jilin University(Nature Science Edition), 1974, 2: 52. (in Chinese)
芍清泉. 高温高压下石墨变金刚石的结构转化机理 [J]. 吉林大学学报(自然科学版), 1974, 2: 52.

[12] Burkhard G, et al. Carbon Phase Transition by Dynamic Shock Compression of a Copper/Graphite Powder Mixture [J]. Jpn J Appl Phys, 1994, 33: L876.

[13] Simonsen I, et al. Diamond Synthesis in Graphite/Nicked Composite Powders Subjected to Shock Compression [J]. J Mater Sci, 1989, 24: 1486.

[14] Cowan G R. Process for Synthesizing Diamond [P]. US Pat, 3, (401), 019, 1968.

[15] Shao B H, Zhou Z H, Wang J T, et al. Production of Artificial Diamond by the Method of Explosion [J]. Explosion and Shock Waves, 1986, 6(3): 198. (in Chinese)
邵丙璜, 周之洪, 汪金通, 等. 爆炸法人造金刚石 [J]. 爆炸与冲击, 1986, 6(3): 198.

[16] Трунин Р Ф. The Behaviour of Condensed Matter under High Temperature and High Pressure (Translated by Han J W) [M]. Mianyang: Institute of Fluid Physics, CAEP, 1996. 305. (in Chinese)
特鲁宁 Р Ф. 高压高温下凝聚物质的性质(韩钧万译) [M]. 绵阳: 中国工程物理研究院流体物理研究所, 1996. 305.

[17] Morris D G. An Investigation of the Shock-Induced Transformation of Graphite to Diamond [J]. J Appl Phys, 1980, 51(4): 2059.

[18] Kleiman J, et al. Chromite Formation by Shock-Wave Compression [J]. J Appl Phys, 1985, 58(5): 1819.

[19] Timofeev B B, et al. Hydrodynamic Theory of Shock Induced Anomalous Mass Transfer in Solids [A]. Schmidt S C, et al. Shock Compression of Condensed Matter 1991 [C]. Elscvier Science Publishers, 1992. 237.

[20] Swegle T W, et al. Shock Viscosity and the Prediction of Shock Wave Rise Times [J]. J Appl Phys, 1985, 58(2): 692.

[21] Баум Ф А. Explosion Physics (Translated by Zhong Z) [M]. Beijing: Science Press, 1963. 453. (in Chinese)
鲍姆 Ф А. 爆炸物理学(众智译) [M]. 北京：科学出版社，1963. 453.

A Discussion on the Mechanism of Shock-Induced Transformation of Graphite to Diamond

ZHANG Wan-Jia

(*Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: By comparison of two models of phase transition for graphite to diamond and the analysis of shock wave behaviour in porous materials, the formation mechanism of hot spot and the anonalous atoms transfor mechanism have been discussed. Also, the transition process of graphite to diamond at hot spots region in shock wave front and the regraphitization process upon unloading have been analyzied.

Key words: diamond; shock; phase transition; hot spot

中国工程物理研究院流体物理研究所期待您的加盟

中国工程物理研究院流体物理研究所坐落在“天蓝、地绿、水清、人和”的中国西部科技城——四川省绵阳市涪江之畔。

研究工作主要与强动载荷下并处于高能量密度状态物体的流体动力学现象有关。这种综合性的武器物理研究涉及许多相关的领域，如爆轰物理和爆炸力学、冲击动力学、动高压物理、计算物理、光学和光电子学、应用电子学、电子束物理、激光与物质相互作用、脉冲功率驱动的高能密度动力学等。同时，还从事一系列先进实验诊断技术和系统的开发研究，包括高速摄影技术、直线感应加速器技术、激光干涉测量技术、图像处理技术、先进电子学仪器设备研制、中子探测技术、应用计算机软件和集成技术等。

建立了比较完整的先进实验设施体系。具有系列爆炸试验场地、测试工号、爆炸容器和大型水下爆炸试验水池，一级和二级轻气炮系列，爆炸激波管，霍普金森压杆系列，先进的数字示波器和数字化电子仪器，多种类型的机械式和电子式高速照相机，各种类型的激光器，高电压、强电流的脉冲功率发生器，强流电子束加速器和 X 射线动态摄影设备。

流体物理研究所科技力量雄厚，科学家和工程师们在基础科学研究、先进武器技术、高技术发展计划等方面取得了丰硕的研究成果。荣获国家级自然科学一等奖，国家科技进步特等、一等、二等奖，国家发明二等、三等奖以及省部(委)级等各种奖励约 500 项，涌现出一批国家级有突出贡献的科技专家。

与美、俄、法、德、日、英等国家或地区开展了积极而有成效的科技交流与合作。派出留学人员和访问学者近百名。

受中国物理学会高压物理专业委员会和中国力学学会的委托，承办了《高压物理学报》和《爆炸与冲击》两种国内外公开发行的核心期刊，并被美国《工程索引》(EI)等重要国际检索文摘列为核心库期刊。

全所现有职工近千人(其中中国科学院院士 1 人、中国工程院院士 1 人、高级专业技术人员、研究员 200 余人)，有工程力学、流体力学、凝聚态物理、光学和核技术及应用 5 个专业的硕士和博士学位授予权。国防科技重点实验室对外开放，是中国工程物理研究院物理学、核科学与技术博士后流动站在站人员研究基地之一。

热忱欢迎热爱国防尖端科技事业的有志之士和莘莘学子们加入到我们的事业中来！

通信地址：621900　四川绵阳 919 信箱 150 分箱

电　　话：0816-2484103　2484132

传　　真：0816-2282695

联 系 人：王金蓉　黄崇江