

灰铸铁在冲击高压下形成 金刚石的相变研究

吴元康

(东南大学)

摘 要 对灰铸铁进行爆炸冲击, 发生石墨转变金刚石的高压相变, SEM, TEM 和 X 射线衍射分析表明, 金刚石为立方和六方两种相互共存的晶格结构, 并具有严格的位向关系, 常以织构形式存在。

关键词 灰铸铁, 高压相变, 六方金刚石, 织构

工业灰铸铁承受足够大的冲击压力时, 将发生石墨变成金刚石的同素异构转变^[1-3], 炸药爆炸是产生冲击能的一种有效途径, 用静压同时加温至液相区后进行高压结晶的办法, 无法在工业灰铸铁 ($C < 6.69\text{wt}\%$) 中形成金刚石^[4], 金刚石除常见的立方结构外, 还存在一种罕见的六方结构, 首先在陨石中发现^[5], 自然界中除苏联乌拉尔矿中曾有发现外^[6], 其它未见报道。静压法合成的金刚石大都是立方结构, 只有沿 c 轴向静压并加热石墨单晶体, 才出现过六方结构^[7]。本文用 SEM, TEM 和 X 射线衍射法研究了灰铸铁受冲击形成的金刚石形貌和结构, 指出其无扩散相变特征及存在两种结构相互共存的织构形式。

1 试验方法

试验材料成分 (wt-%) 为: 灰口铸铁: C 3.71, Si 1.57, Mn 0.9, P 0.3, S 0.05; 球墨铸铁: C 3.8, Si 1.96, Mn 0.8, P 0.15, S 0.05, Mg 0.05。

试验装置采用文献^[3]中所述的定向爆炸装置。铸铁试样尺寸为直径 180, 长 25mm, 重 4.5kg。冲击后由冲击表面至底部取不同部位碎裂的样品, 经磨片、抛光并用 3% 硝酸酒精浸蚀, 用 SEM 观察, 经化学净化后的金刚石微粒, 用 TEM 观察并进行 X 射线衍射分析。

2 试验结果

2.1 金刚石的形貌及分布特征

1990年7月3日收到初稿, 1990年9月17日收到修改稿。

本文通讯联系人: 吴元康, 副教授, 南京 (210018) 东南大学材料科学与工程系



图 1 灰铸铁中金刚石形貌

Fig. 1 SEM photo, diamond in grey iron
(a) granular; (b) lamellar; (c) lamellar polycrystal

样品表层受冲击力较大, 石墨均已转变为金刚石。冲击波穿过样品时, 受各相阻尼作用, 压力迅速递减, 因此底部石墨很少转变。石墨转变为金刚石的平均转化率为15—20%。图1为灰铸铁中金刚石形貌。其形状和尺寸大小主要决定于石墨片厚度和受力形式, 在压力作用下石墨常先变形并开裂, 压力继续增高至转变门槛压强时, 即形成金刚石, 通常呈颗粒状, 如图1a所示; 受力均匀处为长条片状, 如图1b所示。较完整的石墨晶体转变后形成单晶金刚石, 石墨晶体为多晶排列时, 转变后形成聚晶金刚石, 如图1c所示。此种聚晶和长条片状晶体在化学净化过程中会碎裂成细晶。距冲击表面较远部位的石墨, 只有部分转变为金刚石, 沿晶格 c 轴压力小于门槛压强者未转变。

球墨铸铁中石墨, 经冲击后转变的金刚石常呈花瓣形沿晶界开裂 (见图2a), 其裂开面方向, 通常与多晶体石墨球的晶界面方向一致, 其中少数 c 轴承压超过门槛压强的瓣体转变为金刚石。未脱落的金刚石球表面呈龟裂形貌, 如图2b所示。

2.2 金刚石结构

用化学方法除去试样中Fe, Si和石墨等元素后, 即获得纯净的金刚石。用生物显微镜观察其颗粒大小, 并按国标 GB6966.1 分级。灰铁样中分离出小于 $6\mu\text{m}$ 的颗粒占82%, 其中

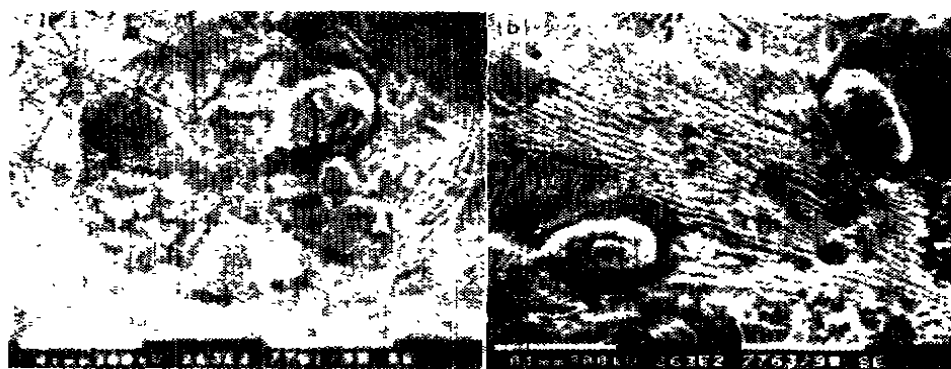


图 2 球墨铸铁中金刚石形貌

Fig. 2 SEM photo, diamond in spheroidal graphite cast iron
(a) petaloid graphite and diamond; (b) egg-shaped

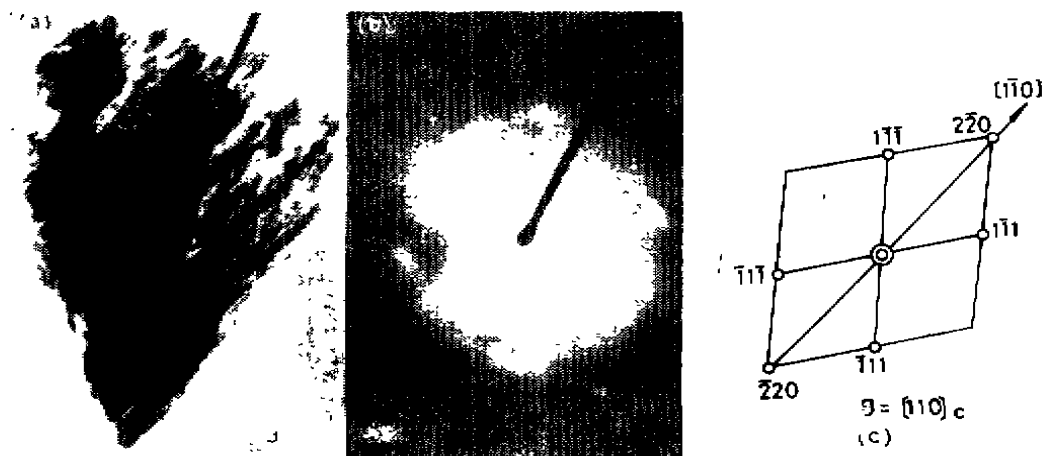


图 3 立方金刚石结构及其电子衍射谱

Fig. 3 Polycrystalline cubic diamond

(a) TEM photo; (b) electron diffraction pattern;
(c) indexing, $B=[110]_c$

2—6 μm 大小占 55%，这同原石墨片厚为 6—8 μm 有关。

TEM 观察表明，金刚石有单晶也有多晶体，单晶比例随颗粒尺寸增加而增大；小于 2 μm 的颗粒多为多晶体。此类多晶体大都是由厚 8—10nm，长 0.2—0.3 μm 亚晶所组成的纤维状晶粒。其近似于单晶晶粒的电子衍射谱显示出织构排列，它们的机械性能呈各向异性，在净化和使用时易碎裂。图 3 为立方金刚石织构，箭头所指织构轴向为 $[1\bar{1}0]$ 。

2.3 金刚石的晶体结构

TEM 观察表明，除立方结构外，还存在另一种 lonsdaleite 六方金刚石^[2]。在有的晶粒中，立方和六方晶体交错互生，如图 4 TEM 图及电子衍射谱所示。

2.4 六方金刚石所占比例

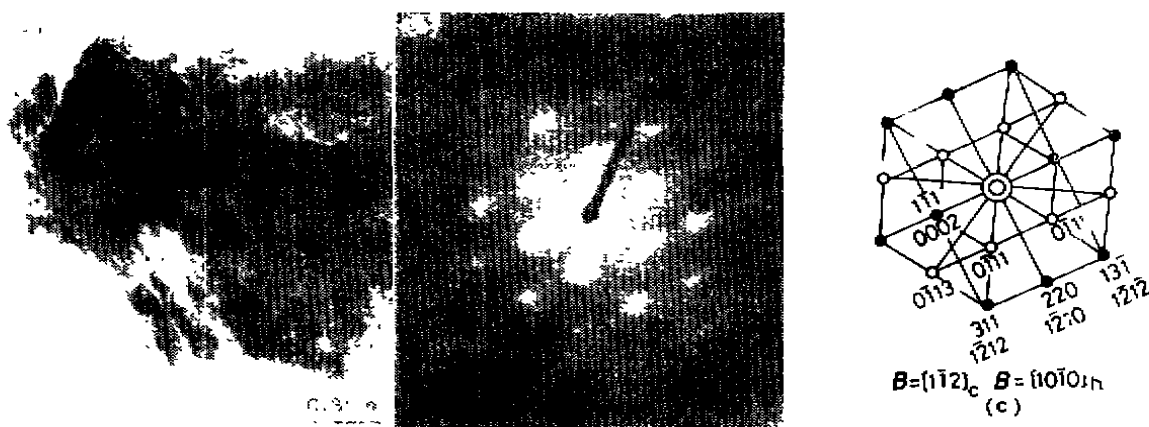


图 4 两种结构共存的金刚石

Fig. 4 Texture of polycrystalline diamond with cubic and hexagonal intergrowth crystal

(a) TEM photo; (b) electron diffraction pattern;
(c) indexing, $B=[112]_c$, $B=[10\bar{1}0]_h$

经净化的纯金刚石粉进行了X射线衍射分析,并根据谱线中立方和六方结构的 $(111)_c$ 及 $(10\bar{1}0)_h$ 衍射峰的积分强度,采用直接对比法进行计算。计算结果,六方相占50.5%,这同文献[8]中的55%数据相近。

3 讨 论

由图1和2可知,金刚石呈不规则形貌,它同静压法获得的较规则的晶形和平滑的表面形貌完全不同,说明前者不是从液相结晶的,而是以固态相变形式形成的。

由图3和4可知,多晶体大都以织构形式存在,这是固态无扩散相变的特征形式。某些晶粒内立方和六方结构共存,如图4所示,它们之间具有严格的位向关系: $[111]_c \parallel [0001]_h$, $[110]_c \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]_h$, $[311]_c \parallel [\bar{1}2\bar{1}2]_h$,其织构轴向通常是 $[110]_c$ 和 $[\bar{1}2\bar{1}0]_h$,为共生晶体。也有少数晶粒织构轴呈 $[111]_c$ 和 $[0001]_h$ 方向。

4 结 论

(1) 灰铸铁在冲击高压下石墨转变为金刚石是一种固态无扩散型相变;除立方结构外还存在六方金刚石,它们分别由菱方和六方石墨转变的;形成的金刚石有单晶体和多晶体两种形式,多晶体大都以织构形式存在。

(2) 存在两种结构共存的共生晶体,并常以织构形式共存,其织构轴方向通常是 $[\bar{1}10]_c \parallel [\bar{1}2\bar{1}0]_h$,上述织构均为相变织构,由石墨单晶体受压并转变而成。

(3) 两种结构的金刚石的机械性能相近,六方金刚石的抗高温氧化性能低于立方结构。

参 考 文 献

- 1 Blazynski T Z, Explosive Welding Forming and Compaction London: Applied Science, 1983: 381
- 2 Андреев В Д, Вишневский А С, Волошин М Н, Лукаш В А, Ткач В Г, Сверхтвердые материалы, 1980: (3): 8
- 3 吴元康, 爆破器材, 1986; (1): 9
- 4 Верещагин Л Ф, Докл АН СССР, 1970: 192: 768
- 5 Hanneman R E, Strong H M, Bundy F P, Science, 1967: 155: 995
- 6 Головня С В, Хвостова В П, Макаров Е С, Геохимия, 1977: (5): 790
- 7 Bundy F P, Kasper J S, J Chem Phys, 1967: 46: 3437
- 8 Андреев В Д, Созин Ю Н, Волошин М Н, Андрусишин В М, Сверхтвердые материалы, 1985: (1): 13

TRANSFORMATION OF GRAPHITE INTO DIAMOND UNDER HIGH SHOCK PRESSURE ON GREY CAST IRON

WU Yuankang (*Southeast University, Nanjing*)

(Manuscript received 3 July, 1990; revised manuscript 17 September, 1990)

ABSTRACT A high shock pressure was brought to bear on the grey cast iron to transform its graphite into diamond. Observations under SEM and TEM as well as X-ray diffraction analysis show that the diamond is coexisting structure of cubic and hexagonal lattices, and has a strict crystal orientation.

KEY WORDS grey cast iron, transformation, graphite, diamond, shock pressure, hexagonal diamond

Correspondent: WU Yuankang, associate professor, Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210018