

超微金刚石^{*}

——二十一世纪新材料^{*}

恽寿榕^{**} 黄风雷^{***} 马峰 仝毅

(北京理工大学机电工程学院 北京 100081)

陈鹏万¹ 陈权² 周刚³ 赵升⁴

(1 中国科学院力学所; 2 北京应用物理与计算数学研究所

3 西北核技术研究所; 4 第二炮兵第三研究所)

摘要:超微金刚石(UFD)是爆炸力学与材料科学相结合的产物。建立了较完整的UFD生成机理,建立了爆轰中游离碳聚结成液滴的直接蒙特卡洛方法计算、爆炸热力学条件计算和相变动力学计算程序;测定了UFD的各种特性,论述了其应用及发展前景,认为UFD兼具金刚石和纳米颗粒的两类特征,是二十一世纪新材料。

关键词:金刚石 纳米颗粒 爆轰 聚结 相变

一、前言

金刚石作为贵重珠宝最早被古埃及贵族们佩带,至今已有四千年的历史。金刚石的优异材料特性,优良的光学性能,良好的化学稳定性等等,使其在工业应用上迅速发展导致金刚石的供不应求,从而促进了人工生成金刚石的发展。现在的问题是根据不同的应用要求,提高金刚石的质量和降低成本。在人类社会文明进步过程中,材料起着举足轻重的作用,从远古的石器时代,经过青铜器时代、铁器时代,发展到今天的硅晶体时代和陶瓷时代,而下一个时代很可能就是金刚石时代^[1]。超微金刚石(Ultrafine Diamond,简称UFD,也称Ultradispersed Diamond,简称UDD)是平均粒径为纳米量级的微粉,对于把纳米材料视为二十一世纪材料材料界来说,超微金刚石兼具了双重重要性,是金刚石家族中极具发展前途的崭新成员。UFD在自然界中不存在,1982年前苏联科学家最早生成了UFD,成果于1984年发表^[2],俄罗斯等独联体国家学者一直在进行着研究与开发,现在研究重点已放在应用方面。在西



方国家如日、德、英等国都展开了研究,在工业应用方面发展迅速,对UFD的需求与日俱增。我国在二十世纪九十年代开始UFD的研究工作,在生成机理和生产工艺方面取得了显著进展。研究单位主要有北京理工大学、中国科学院兰州化学物理研究所和西南流体物理研究所等。北京理工大学科研与教学结合,持续开展了深入研究,在机理上提出了自己的观点,生成工艺方面,UFD的得率超过了国外文献报道值,已经能够进行小批量生产,1997年引进了俄罗斯先进提纯工艺,积极建立年产吨级UFD的生产线,同时开展了UFD的应用研究。本文反映了我们近十年来的主要研究成果,说明UFD完全有资格被称为二十一世纪新材料。

二、爆轰法生成UFD机理

炸药的爆轰过程包括先导冲击波(Von-Neumann峰)、爆轰化学反应(以C点为终点)和反应产物膨胀(Taylor波区)三个阶段,学者们对UFD主要在哪个阶段生成的观点不一

* 国防科工委跨行业项目和国家自然科学基金项目。

**恽寿榕(YUN Shourong),男,江苏省常州市人,1955年毕业于北京理工大学化工系。1986年被聘为工程力学学科博士生导师。曾任兵器工业总公司爆炸与安全培训中心主任,中国兵工学会理事,中国力学学会爆炸力学专业委员会副主任,现任空气动力学学会物理气体动力学专业委员会副主任,中国兵工学会爆炸与安全技术专业委员会副主任,《爆炸与冲击》副主编等职。1990年以来从事爆炸生成超硬材料研究和教学,以超微金刚石研究为主。

***黄风雷(HUANG Fenglei),男,黑龙江省伊春人,1991年毕业于北京理工大学力学工程系,并留校工作,1993年获工学博士学位,1996年晋升为教授,1998年被聘为工程力学学科博士生导师。现任北京理工大学机电工程学院院长,爆炸灾害预防、控制国家重点实验室主任。主要学术兼职有:中国兵工学会理事、中国力学学会爆炸力学专业委员会副主任委员、中国兵工学会爆炸与安全技术专业委员会、《兵工学报》常务编委、《含能材料》和《爆炸与冲击》编委。

致,有些学者认为 UFD 是在爆轰反应区内生成的,例如 Mader 在 BKW 状态方程中把反应区内的游离碳作为金刚石态, Yamada 认为爆轰反应区生成的游离碳首先以类气态存在,由于过饱和而凝聚成碳液滴,然后结晶成金刚石和石墨,而 UFD 主要在爆轰产物膨胀区内生成。Kuoershtokh 等用分子动力学 Lennard-Jones 模型研究爆轰过程中游离碳聚结成团簇的过程,描绘了两个分别为 7 个和 19 个碳原子的团簇,聚结成一个颗粒历时 2.9ps。大多数学者根据理论分析和实验提出 UFD 生成机理,但是缺乏定量计算,我们在前人基础上,尽量通过定量计算来深入认识 UFD 的生成过程,提出了较为全面的深入的生成机理,叙述如下。

1 先导冲击波作用阶段。对冲击波作用下固体的非平衡态效应的分子动力学计算表明,波前的能量可在 10^{-10} 秒内在分子键上集中几个电子伏特的能量,足以把分子键打开。波阵面压力首先转化为炸药分子的平动动能,以梯恩梯 (TNT) 为例,估算得平动过热温度达 8×10^4 K,能量达 665 kJ/mol,超过了 TNT 中 C-C 键和 C-H 键的键能。当然这种裂解过程仅在局部的“热点”处发生,而不是波阵面全部。总之,炸药在先导冲击波作用下,在热点处发生裂解,炸药分子吸收能量,裂解为单个原子、自由基和分子碎片,其中包括游离碳。

2 爆轰化学反应阶段。热点处炸药分解物重新组合,释放化学能,温度升高,促使邻近炸药分解和反应,化学能支持先导冲击波继续推进。由于负氧平衡炸药中氧含量不足,余下一部分游离碳,这是 UFD 生成的碳源。游离碳在反应区内不断相互碰撞,如果是液态,则聚结为较大的液滴,如果是

因态,则碰撞后粒子粒子又分开了。按照现有的碳相图,爆轰反应区的压力和温度应处于固相态,我们注意到碳颗粒的粒径与熔点有关,纳米级金属颗粒熔点显著低于块体金属的熔点,根据热力学关系,得到熔点 T 和微粒半径 r_s 的关系如下:

$$1 - \frac{2}{s} = \frac{2}{H_m r_s} \left[s - 1 \left(\frac{s}{1} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (1)$$

式中 T/T_m , T_m 为块体材料的熔点, H_m 为固体的熔化焓变, ρ 为密度, σ 为表面张力,角标 s 和 l 分别表示固相和液相,上式为推导中泰勒展开到一阶的简化式。将金刚石有关数据代入 (1) 式计算结果见图 1,可见压力对熔点的影响较小,而颗粒半径 r_s 的影响较大,特别当小于 10nm 时,熔点迅速下降,图中符号“ \bullet ”表示各种炸药得到 UFD 的平均 r_s 值和爆温的实验值,和压力为 20GPa 的计算曲线符号得很好,可以解释如下:游离碳碰撞聚结使液滴逐渐增大,熔点相应升高,当达到爆温时,液滴转化为固相,颗粒尺寸就不会再由于碰撞聚结而增大了。图 2 给出了块体尺寸金刚石和颗粒直径为 4nm 和 10nm 的 UFD 的相图,图中金刚石和石墨之间的平衡线仍用块体尺寸的线。一些学者提出存在“准熔化相”或“中间相”,熔化温度(固-液)比凝固温度(液-固)高,其间为中间相,两温度之差取 T_m 的十分之一,据此图中绘出凝固线。图中给出了五种炸药的 σ 点位置,可见对于 4nm 的颗粒来说,TNT 炸药 σ 点处于准熔化区,TNT/RDX 60/40 炸药 (RDX 为炸药黑索今的简称) 处于液相区,说明该种炸药的游离碳能够聚结成为较大的液滴。

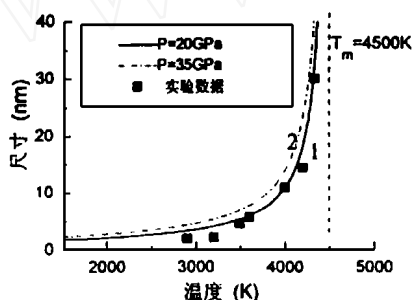


图1 UFD 尺寸(颗粒直径)与熔点的关系

对于游离碳的碰撞聚结问题可以看作随机碰撞聚结过程,情况和原子、分子、胶体粒子和太空粒子的聚结过程一样,可用 Smoluchowski 方程来描述^[3]。我们采用直接蒙特卡罗方法 (Direct Simulation Monte-Carlo, 简称 DSMC)^[3] 求解,用 C 语言编制了 DSMC 程序,并通过了 Smoluchowski 方程的解析解的检验,证实了程序的正确性。用 DSMC 程序计算的主要结果如下:

(1) 计算结果表明初始原子族中原子的数量影响不大;

(2) 数值计算见图 3 中实线,时间为 1.18×10^{-9} 秒,粒子半径 r_s 集中在 2nm 处,和实验值 2~4nm 比较,处于下限,聚结粒子的分布用对数分布函数。计算得到分布曲线见图 3 中虚线,以上计算说明爆轰反应时间(约在 10^{-9} 秒内,足以聚结成 UFD 尺寸的粒子);

(3) 熔点尺寸效应的影响。以上计算为粒子碰撞无条件聚结的情况,实际上当粒子足够大时,熔点将升高,在计算的温度和压力条件下已处于固态,碰撞后将不能聚结而重新分散开。加上这个限制条件后计算结果见图 4,聚结到直径 5nm 粒子的时间增加到 10^{-7} 秒量级,与爆轰反应时间相当,

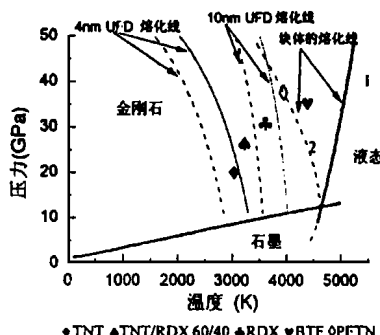


图2 考虑尺寸效应的碳相图

说明 UFD 的粒子尺寸的限制可能来源于聚结过程的限制。

在爆轰反应区内,炸药不断分解,不断产生游离碳,游离碳不断聚结使碳液滴尺寸不断加大,与此同时碳液滴也开始结晶成固相,后面的计算将证明,结晶过程在爆轰反应区内是很微小的。

3 爆轰产物膨胀阶段

此时炸药已经分解完毕,以后虽然仍有化学反应,但是热效应不再支持先导冲击波,而波后的泰勒稀疏波和炸药的侧界面传入的稀疏波使得爆轰产物的温度和压力迅速下降,碳液滴在此热力学条件下结晶,在碳相图的金剛石稳定区主要生成金剛石,在石墨稳定区主要生成石墨,而已经生成的金剛石也会转为石墨(称为“石墨化”),此期间也会生成一些其他形式的固态碳。由于温度继续下降使得金剛石的石墨化过程停止以亚稳态存在,这就是我们所需要的 UFD。

整个爆轰过程中的力学过程、化学反应过程和相变过程是相互耦合的,由于相变热效应和体积变化效应较小,因此可以解耦为两步,第一步考虑力学过程和化学反应过程。得到温度、压力、比容和游离碳生成量随时间的变化规律;第二

步再考虑在第一步得到条件下的结晶动力学过程。

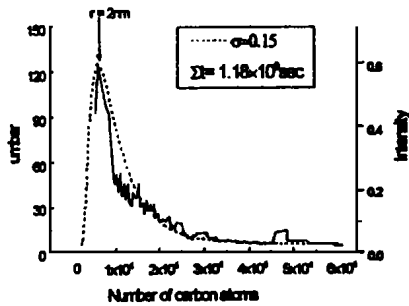


图3 聚结到 1.18×10^{-9} 秒时的颗粒尺寸分布

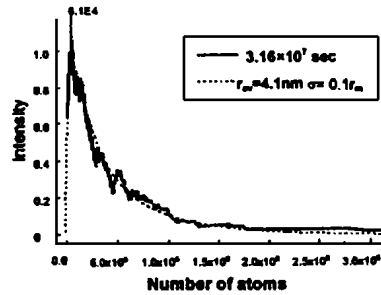


图4 考虑尺寸效应,聚结到 1.16×10^{-7} 秒时的颗粒尺寸分布

4 UFD 生成的结晶动力学计算

爆轰条件下液碳的结晶是在大过冷程度下快速进行的,可以用自发结晶理论按照晶核生成和晶体长大的过程描述。由于金刚石颗粒不管尺寸大小,最后都成为固态,故计算中不再考虑颗粒尺寸对熔点和和其他热力学参数的影响,近似地用块体材料的参数进行计算。在化学反应计算中假设为单反应道,以反应度(反应产物占炸药质量的分)表示化学反应的程度。用两种方法进行了计算。

第一种方法利用了 TNT 爆轰波剖面的由实验得到的压力 P、密度 ρ 和粒子速度 μ 的数据^[4],反应速率方程由下式给出

$$\frac{dI}{dt} = k \sqrt{I} \quad (2)$$

结合实验数据求得 $P(t)$, $\rho(t)$ 和 $\mu(t)$ 。由能量守恒方程。

$$e - e_0 = \frac{1}{2} p \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) + Q \quad (3)$$

式中 P 、 ρ 、 e 是反应度为 t 时的压力、密度和内能,角标 0 为初始状态, Q 为爆热,温度 T

$$T = T_0 + \frac{e - e_0}{C_v} \quad (4)$$

式中 T_0 为初始温度, C_v 为平均比热,由 σ 参数求得,对于爆轰产物膨胀区用多方状态方程等熵关系可计算得到 $T(t)$ 关系。

根据上面得到的爆轰热力学条件,就可以用自发结晶理论计算金刚石和石墨的结晶动力学过程。

成核率 I_i ^[5]

$$I_i = \frac{Dn}{R^2} \text{EXP} \left(- \frac{G_{ni} - E}{k_b T} \right) \quad (5)$$

$$G_{ni} = \frac{768}{\rho_i} \frac{\sigma_i}{G_i} \quad (6)$$

式中 D 是液相中原子通过液相-晶胚界面迁移的扩散系数, R 是液碳中原子平均距离, n 为单位体积中原子数。 E 为活化能, σ_i 为液固界面自由能, G_i 为液固 Gibbs 自然能差, k_b 为玻尔兹曼常数, ρ_i 为固定密度。晶粒表面原子增加速率 m_d

$$m_d = n^{2/3} \frac{AD}{R^2} \text{EXP} \left(- \frac{E}{k_b T} \right) \left[1 - \text{EXP} \left(- \frac{G_i}{k_b T} \right) \right] \quad (7)$$

式中 A 为晶核表面能够接受新原子的位置的份额,平面一维长大线速度 V_c

$$V_c = \frac{m_d M}{A_v \rho_d} \quad (8)$$

从 Von Neumann 峰到爆轰产物膨胀区,编制专门程序,按 20 个时间段进行计算,最后一段已经进入石墨稳定区,按第 19 段计算得到的 UFD 计算得率 Y_{ie} (单位质量炸药得到 UFD 质量)。计算得 $P(t)$ 和 $T(t)$ 关系见图 5, $I_d(t)$ 和 $V_c(t)$ 见图 6,

UFD 的 $Y_{ie}(t)$ 见图 7。由图可见 Y_{ie} 直到 C 点仅为 1.1×10^{-6} ,可见 UFD 式在产物膨胀区生成的,最大 $Y_{ie} = 0.039$,大于实验值 0.028,考虑到石墨化损失和提纯损失,两者是相近的。

炸药爆轰过程参数的测定是很困难的,为此在第二种计算中,不再依赖实验,用理论计算得到各参数。采用 KHTR 程序计算炸药的爆轰参数和 JWL 状态方程的系数^[6]。由于方法一中计算表明 UFD 在爆轰反应区中的得率很小,故对于爆轰反应区计算采用简单的方法。对于爆轰产物的膨胀阶段用动力有限元程序进行数值模拟,见图 8,圆柱形装药从下端平面起爆,保护介质用水。由于装药各单元的热力学条件是不相同的,取药柱中段轴线处 901 和边部单元 917 作为代表,部分计算结果见图 9。

金刚石和石墨的成核和长大计算与“方法一”类似。当热力学环境进入石墨稳区,UFD 将相变为石墨,称为“石墨化”。

参考冲击加载石墨 金刚石的转化率^[7],取金刚石 石墨转化率公式为

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \text{EXP} \left[- m_0^2 g_d \text{EXP} \left(- \frac{U}{k_g T} \right) \right] \quad (9)$$

式中 m_0 为石墨化前金刚石的质量; m 为金刚石相变为石墨的量; g_d 为石墨的密度; d 为金刚石的振动频率; t 为石墨化持续时间; U 为石墨化的活化能。对于结晶动力学计算编制了专利程序,对 TNT/RDX50/50 炸药装药的二个单元 901 和 917 进行了计算,结果见图 9,图中(a)为 $P(t)$ 曲线,(b)为 $T(t)$ 曲线,(c)为 901 单元的 UFD 得率曲线。边单元 917 的压力和温度均比中间单元 901 下降得快,由此结晶过程也就不同,计算的 UFD 得率情况和方法一中 TNT 计算类似,在反应区中几乎没有,在爆轰产物膨胀区生成 UFD,901 单元最高得率达 8.48%,进入石墨区后有 5.65% 发生石墨化,最终得率为 8%;917 单元最高得率为 9.02%,有 18% 发生石墨化,最终得率为 7.4%。每个单元由于热力学条件不同,UFD 得率也不相同,现近似 901 和 917 按权重平均得装药的总得率为 7.48%,与 7.2% 的实验值一致。

对 TNT/RDX50/50 炸药装药在真空条件下进行了计算,由于没有保护介质,边上的压力迅速下降,使得单元 917 的 UFD 得率仅为 0.05%,而在实际实验中,在真空条件下爆炸回收的 UFD 得率几乎为零。

三、UFD 生成工艺

炸药爆轰既提供了碳源,也提供了相变所必须的高温高压条件,使得 UFD 生成工艺极为简单,为了回收爆轰固态产物-爆轰灰,可使用密闭金属容器,称为爆炸罐,将带雷管的炸药挂在爆炸罐的中心处,灌中充以惰性气体(如 CO_2 、 N_2

等),爆炸后收集爆轰灰(可用水冲洗),用酸和强氧化剂(如 HClO_4)除去石墨等非金刚石型固态碳及金属杂物,最后用去离子水或蒸馏水除去酸和水溶性杂质就可以得到 UFD。从人工生产金刚石方法来说,UFD 的生产过程中没有用到静高压法生产金刚石的压力机,也不用低压气相沉积法生成金刚石膜中使用的高真空、粒子束或产生等离子态所需要的复杂

设备,可以说是人工生产金刚石工艺中最简单最经济的一种。从纳米微粒制造技术来说,制备金属微粒的气相法中要用到加热、蒸发和冷凝设备,显然比爆轰法要复杂得多,液相法中有一些较为简单的制备纳米微粒的化学方法,但是利用此类方法制备纳米金刚石的前途是渺茫的。

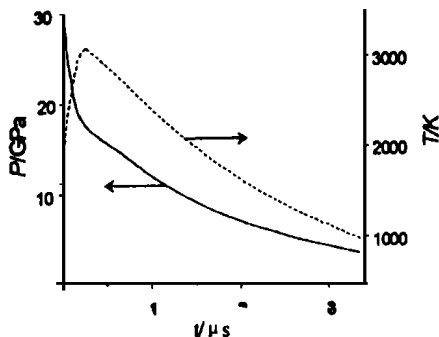


图5 不同时间实验压力和计算温度

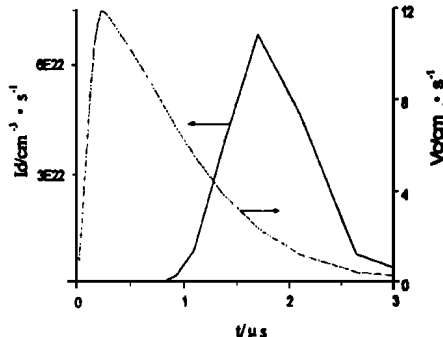


图6 不同时间金刚石成核速率和长大速度

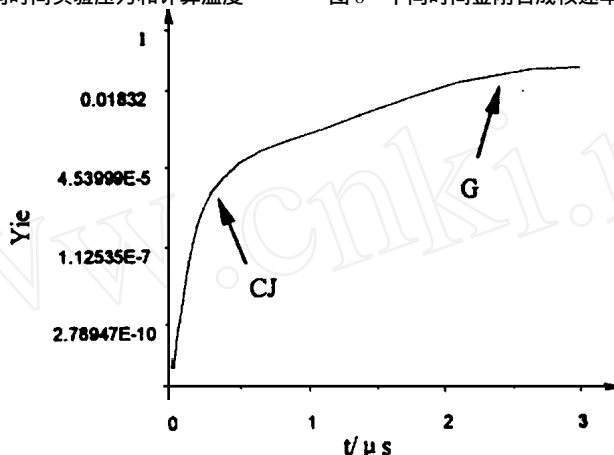


图7 不同时间的金刚石得率

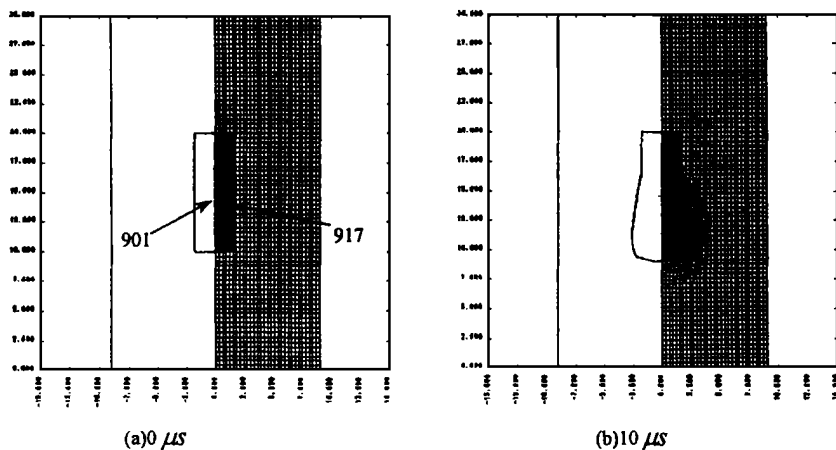


图8 爆轰产物膨胀的动力有限元模拟

从 UFD 的生成方法来说,用飞板高速冲击石墨,转化的金刚石中有少量的 UFD,称为冲击波法。将石墨粉和炸药混合,制备成装药,在爆炸罐中爆炸,回收爆轰灰提纯得到金刚石,称为爆炸法。与爆轰法不同的是以外加石墨作为碳源,生成的金刚石中主要是粒径为微米量级的金刚石聚晶,UFD 含量较少。上述两种方法不仅 UFD 产量小,而且还需要把

UFD 从大颗粒中分离出来的工艺过程。惟独爆轰法生成的金刚石全部是纳米级的,爆轰过程中升温速度达 10^{10} K/s 量级(用强激光照射石墨靶能够达到这样高的升温速度,但是其设备显然要昂贵得多),降温速度达 10^9 K/s 量级,一般方法是难以达到的,爆轰法在几个微秒内完成游离碳聚结、金刚石成核和长大过程,颗粒尺寸来不及长大,造成了制备纳米

颗粒的绝好条件,到目前为止,爆轰法是工业规模生产纳米

颗粒金刚石 UFD 的唯一方法。

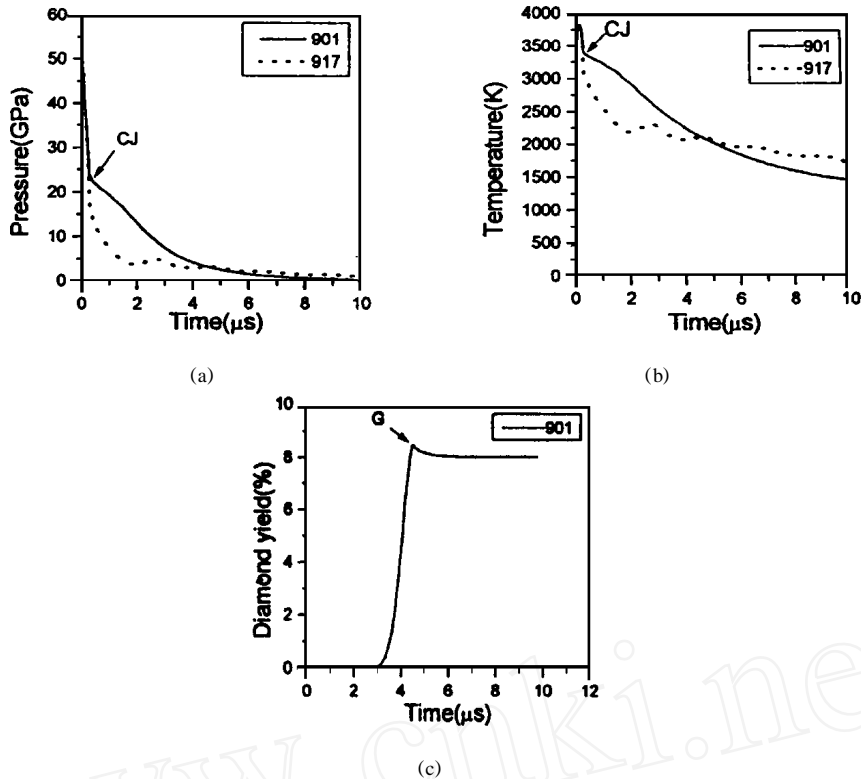


图9 TNT/RDX50/50炸药爆炸计算结果

UFD 生产的工艺过程和设备虽然简单,但是工艺条件的确定绝非易事,在炸药原料方面,我们试验过现有的十余种军用高能炸药。在炸药周围的保护介质方面,我们试验过气态: N_2 、 CO_2 、Ar 等气体;液态:水;固态: $NaCl$ 、 $NaHCO_3$ 、 NH_4HCO_3 等。在提纯工艺方面,我们试验过 $HClO_4$ 、王水、 K_2CrO_7 、 $KMnO_4$ 、 HNO_3 等酸和氧化剂。在理论分析的指导下,我们初步选定 TNT/RDX 炸药为原料,以水为保护介质,以 $KMnO_4$ 和 $HClO_4$ 为主要提纯材料,得到的 UFD 得率在 10% 以上,即爆炸 1 公斤炸药,可以得到 UFD500 克拉。

爆轰法作为制备纳米颗粒的一种独特方法,不限于生成 UFD,还可应用于制备其他纳米颗粒,例如含硼、含氮的掺杂金刚石颗粒,立方氮化硼(CBN)的纳米颗粒,甚至可能生成 $-C_3N_4$,因为爆轰过程具备了生成 $-C_3N_4$ 的高温高压条件。我们在试验中曾经发现爆轰灰的 X 射线衍射谱中出现 $-C_3N_4$ 的衍射峰。爆轰法和爆炸法也不限于制备超硬材料颗粒,我们用炸药和铝粉混合物爆炸,回收物中得到了几十纳米到几

百纳米尺寸的 Al_2O_3 空心球状颗粒。爆轰法和爆炸法作为一种制造超微颗粒的方法,其压力达到 30 Gpa,温度达到 4500 K,升温速率 1010 K/s,降温速率 109 K/s,化学反应时间为亚微秒级,相变时间为微秒级,过程是在极端条件下的高变化率非平衡过程,能够得到缓慢平衡过程得不到的化合物和相态,有其独特和广阔的发展前景。

四、UFD 的特性

UFD 兼具金刚石和纳米颗粒的特性,与大尺寸的块体金刚石相比较,有许多不同的特点,UFD 是碳液滴“骤冷”结晶生成的,具有和静高压缓慢生长的金刚石很不相同的性质。

1. 形貌。图 10 为 UFD 颗粒的高分辨率透射电镜照片,表现为球形颗粒,图 a 中颗粒上有整齐的平行条纹,说明是单晶,图 b 表明颗粒是由两个单晶组成的孪晶,说明 UFD 是经过液态碳凝固生成的。

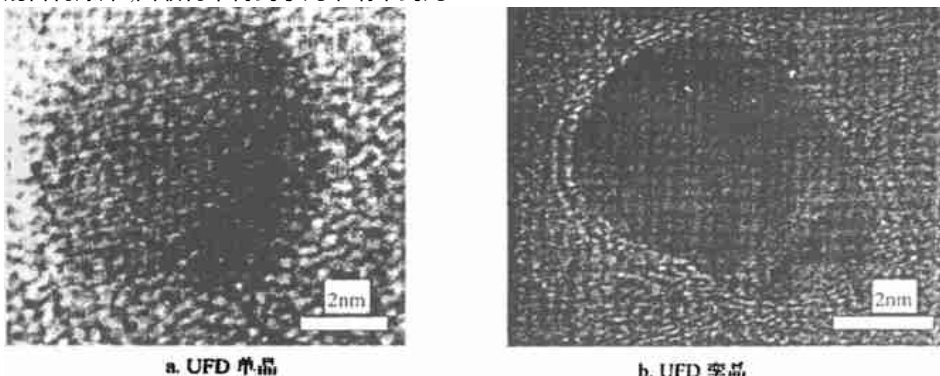


图 10 UFD 的高分辨率透射电镜(HRTEM)照片

爆轰灰经过氧化提纯得到的 UFD 在酸性水溶液中经过清洗后,在水中有时呈胶体悬浮液状态,UFD 颗粒表面有一层由氢键结合的水层,而 UFD 之间由范德华力结合成松散的聚集体,呈一定的结构,尺寸可以大到微米量级,这种状态对于 UFD 的应用是很有意义的。UFD 烘干后,结成块,上述结构消失,UFD 颗粒间发生“硬团聚”,颗粒之间不仅存在范德华力和静电力,还存在化学键作用,成为有一定结构的微米量级的颗粒,图 11 为扫描电镜照片,颗粒有时呈菱形,有时呈球形。在应用中,有时需要打破硬团聚,分散成单独的纳米颗粒,至今尚是关键技术之一。

2. X 射线衍射 (XRD) 分析。用四种保护介质 (1, N₂, 2, NaHCO₃, 3, 水, 4, 冰) 得到爆轰灰用同样提纯工艺得到的 UFD 分别作 XRD 谱,集成图 11。UFD 的三个衍射峰分别对应立方金刚石 (111)、(220) 和 (311) 三个晶面,说明 UFD 为立方金刚石晶型,在 26 的对应石墨 (002) 面的小峰说明样品残存有石墨,而曲线 3 (保护介质为水) 则没有, 20°~30° 之间的鼓包和较高背底说明存在非晶态物质,后面的能谱分析表明主要是残存的非晶态碳,曲线 3 的背底最矮说明 UFD 纯度最高。UFD 的衍射峰线明显地比块体金刚石的峰线宽,这是由于晶粒细化和点阵畸变的结果。由四圆小角 X 射线衍射仪测得 UFD 粒度分布范围为 1~50nm,平均粒径 8.7nm,其中 90% 颗粒在 1~16nm 范围内。用线宽法求得点阵畸变 δ , UFD 的 δ 值随炸药爆炸时保护介质不同而异,介质为水的 δ 值最大,达到 1.004%,介质为氮气时 $\delta = 0.6381%$,而静高压金刚石的 $\delta = 0.0942%$,原因在于 UFD 是在骤热骤冷状态下生成的,晶体长大线速度高达每秒几百毫米,为普通人工生成金刚石线速度的百万倍,使得晶格缺陷及残存的内应力必然增多。保护介质为水的 UFD 的 δ 值最大,可以解释为冷却速度最快。UFD 的晶面间距 d 和平均晶粒尺寸 L 见表 1,可见 UFD 的三个面间距中有两个小于标准值,一个大于标准值,而 UFD 的真密度实测值为 3.506g/cm³,比标准值 3.515g/cm³ 小。原因在于纳米粒子的原子有相当一部分位于颗粒表面,对于球形颗粒,尺寸为 4nm 时,表面的原子数占总数的 40%,若尺寸为 2nm,表面原子数高达 80%。表面碳原子悬键,与其他原子或原子团结合,如氧、氢、氮、水及酸根等,再由于缺陷和内应力,都使得晶格面间距与标准金刚石有一定的差距。按球形颗粒计算比表面积为 $F = 407\text{m}^2/\text{g}$,实测值为 390.4m²/g,两者很一致,可见 UFD 主要为完整的球形。

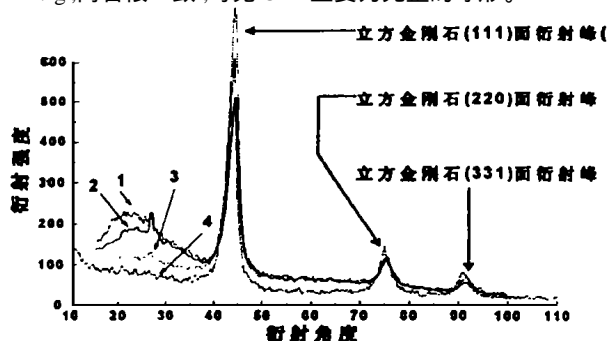


图 11 不同保护介质的 UFD 的 XRD 谱

表 1 金刚石晶面间距 d 和平均晶粒尺寸 L

金刚石类型	d / nm			L / nm
	(111)	(220)	(311)	
UFD (保护介质为 N ₂)	2.072	1.260	1.079	4.2
UFD (保护介质为水)	2.062	1.265	1.072	6.6
静高压生成微粉	2.063	1.262	1.076	70.2
标准值	2.060	1.261	1.0754	

3 激光 Raman 散射光谱。1993 年以来,我们在多家单位进行 UFD 的 Raman 光谱测量,直到 1998 年在清华大学分析测试中心终于得到了满意的结果,对保护介质为 N₂、盐和水得到的 UFD 分别作了 Raman 光谱测量,同时作了静高压金刚石的测量,四种材料的测试结果按同一横坐标生成一张图 12,纵坐标则错开。通过比较状态振动密度,可以判断 400~700cm⁻¹ 之间宽大的谱带产生于样品中的 SP² 结构的非晶态键,在 1323cm⁻¹ 处的宽化 Raman 峰是 SP³ 结构金刚石特征峰,静高压金刚石的 SP³ 峰要尖锐得多,这种情况与 XRD 谱很类似。在 1620cm⁻¹ 处的化 Raman 峰对应于 SP² 结构的畸变石墨,据散射截面估计 UFD 中石墨含量约 1%,说明 UFD 中难以完全除掉石墨,也可能是由于金刚石石墨化后包在晶体内部而无法除去。

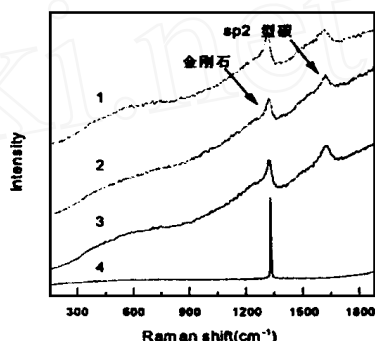


图 12 不同保护介质生成 UFD 的激光 Raman 散射光谱

4. 红外吸收光谱、光电子能谱及元素分析。图 13 是不同生成和提纯条件的 UFD 的红外吸收光谱 (各谱纵坐标原点错开),图中 a 是保护介质为 CO₂,用 HClO₄ 提纯的 UFD 试样,b 线是水保护用 HClO₄ 提纯的 UFD 试样,c 线是水保护用 KMnO₄ 提纯的 UFD 试样。在谱线中 3430cm⁻¹ 附近有宽大的羟基吸收带,来自 UFD 表面吸收水分子的拉伸振动。在 2854cm⁻¹、2926cm⁻¹ 和 2954cm⁻¹ 处的三个吸收峰为 C-H 的拉伸振动区,在 2360cm⁻¹ 处表示有 CO₂ 分子,在 1770cm⁻¹ 处表示有羟基,在 1120.6cm⁻¹ 处表示有 CO₃ 基,附近的宽大吸收峰可能来源于 C-O 或 C-O-C。上述基团的存在是由于 UFD 表面原子配位不饱和所造成的。

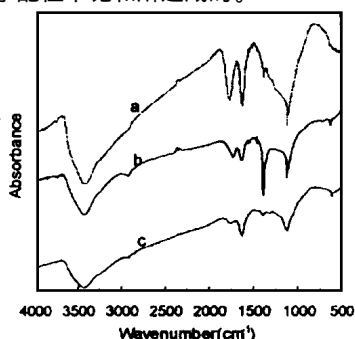


图 13 不同生成和提纯条件的 UFD 的红外吸收光谱

电子能谱记录的是材料表面约 100 埃层内的组成及价态。对于氩气保护用 HClO_4 提纯的 UFD, 能谱测得元素成分为 C:90.99%, O:6.86%, N:1.49%, Cl:0.36%。对水保护用 KMnO_4 提纯的 UFD, 能谱测得元素成分为 C:89.9%, O:8.0%, N:1.35%。用元素分析法测定 UFD 的化学组分随样品而异, 各元素含量为 C:83~89%, O:6~9%, N:1~6%, H:0.5~1%。UFD 由于表面吸附大量含 C、N、H 及其他的元素的原子或原子团而使 C 含量降低, 块体金刚石的纯度可超过 99%。

(1) 热稳定性分析。对以 CO_2 保护用 HClO_4 提纯的 UFD 试样, 用差热分析 (DTA) 和热失重 (TG) 的测试结果见图 14, 由曲线可见, 随温度上升, 失重缓慢增加, 到 515 时, 累计失重 6%, 失去的主要是吸附水等易脱开的成分; 以后随着温度的持续升高, 失重加速进行, 过程持续到 768, 在此期间差热曲线上出现一个强的和一个较弱的放热峰, 定义差热曲线上外延起始温度 T_b 为起始氧化温度, 外延终止温度 T_s 为终止氧化温度, 作为 UFD 热稳定性的特征温度。表 2 给出不同 UFD 试样的测定结果, 可见不同保护条件对 UFD 的热稳定性有影响, 其中以水保护介质的 UFD 的热稳定性最好。提纯工艺对 UFD 的热稳定性也有影响, 用 KMnO_4 提纯的 UFD 的 T_b 比用 HClO_4 提纯的 UFD 高 8。

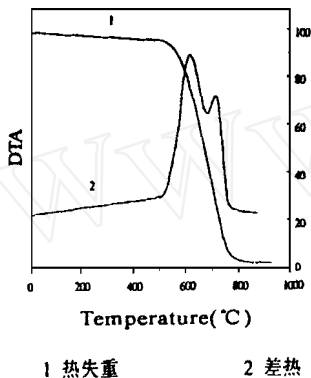


图 14 UFD 的差热 (DTA) 和热失重 (TG) 曲线从上面试验可见 UFD 的 T_b 为 500~528, 比块体人造金刚石的 T_b (740~838) 低很多, UFD 在惰性气体中, T_b 将显著提高, 我们将 UFD 在石墨模具中热压烧结, 720 保温 6 分钟, UFD 没有发生石墨化, 原因在于石墨模具产生的还原性气体 CO 对 UFD 起到了保护作用。

表 2 不同保护条件 UFD 的热稳定性

样品的爆炸保护介质	T_b /°C	T_s /°C
水	528	790
冰	505	750
NH_4HCO_3	500	786
N_2	500	762
CO_2	515	768

五、UFD 的应用

UFD 自 1982 年问世以来, 至今已 20 年, 比块体金刚石的历史短 7 年, 在应用领域虽不及块体金刚石广泛, 但已经崭露头角, 显出欣欣向荣的景象, 尤其在一些尖端前沿领域的应用, 引人入胜, 下面介绍已经应用和可能应用的领域。

1. 金属—UFD 复合度。在铬电镀液中每升加入 UFD5~40 克, 在工件表面形成复合镀膜, 加入 UFD 后, 铬镀层的晶粒度由 0.13 μm 降为 0.009 μm , 显微硬度由 9~11Gpa 增加为 11~14Gpa, 复合镀使工件使用寿命增加数倍到数十倍。情

况见表 3^[8]。Ni-p-UFD 复合镀层具有类似的功能, UFD 的加入使得镀层的耐磨性能显著提高。

表 3 Cr-UFD 复合镀层使工件使用寿命增加的倍数

工件	镀前状况	复合镀后倍数
冷压金属粉模具	氟化	15~90
深度冷压延模具	镀铬	2.5~4.0
锯条	淬火	4.0~8.0
钻(用于玻璃钢)	淬火	10~30
牙医用钻	镀铬	5~12
内燃机用气体分配缸	镀铬	2~2.5

2. 润滑油及减摩材料。俄罗斯已经制出含 UFD 机床润滑油及汽车发动机润滑油, 前者用于精密自动机床, 后者可增加使用寿命, 减少排气污染。我们在清华大学进行了试验, 合成润滑油的摩擦系数为 0.16, 加入少于 1% 的 UFD 后, 摩擦系数减为 0.04, 仅为原来的四分之一, 减摩的原因可能在于球形金刚石微粒嵌入金属表面凹陷中, 也可能起“滚珠”作用^[9]。我们与中国地质大学合作对减摩金属进行了研究, 用粉末金属加 UFD 热压烧结, 再测其摩擦系数, 金属以铜为主, 包括镍、锌和锡, 试验结果表明, 加 UFD 后摩擦系数降低 30%, 而相英伟等的类似工作可使摩擦系数降低 40~50%^[10]。

3. 用于薄膜和塑料的添加剂。1984 年 Kurauchi 和 ohta 首次提出用刚性粒子增韧聚合物, 目前以颗粒填充薄膜和塑料已成为重要的一类复合材料^[11], 而以纳米级金刚石球作为添加剂, 肯定会得到高性能的聚合物复合材料。纳米颗粒表面的高度活性以及吸附和化学键链接的官能团, 使得颗粒不仅限于刚性颗粒作用, 还有化学键的使用。俄罗斯学者的工作表明, 氟薄膜加入 UFD 后, 抗磨损能力提高 1 倍, 用于轮胎的聚异戊二烯橡胶加入 UFD 后, 各项性能提高 1.3~1.7 倍, 高温抗撕裂性能显著改善。环氧树脂粘合剂中加入 UFD 后, 抗断裂强度提高 2~2.5 倍。从目前市场情况来看, 国外在这方面对 UFD 的需求量很大。

4. 精抛光。以 UFD 为基的超高精度的抛光液和抛光膏, 应用于超高精度器件的抛光。含 UFD 的化学力学抛光方法, 试用于加工光电子和声电子阴极射线管仪器, 以及激光器件, 经过上述精抛光后的基片, 用溅射法得到高质量的高温超导膜, I_c 约 85K, 临界电流密度达 $2 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ 。据说 UFD 已在国外应用于硅片的超精抛光。

5. 烧结成块体纳米材料。将 UFD 烧结成块体材料, 仍保持纳米晶粒尺寸, 可使材料同时具备高硬度和高韧性, 在超硬钻具和刀具方面有广泛的应用前景, 利用其高导热率绝缘体的特性, 可作为大规模集成电路的基板, 利用其光学和电学特性可以开发新的用途。国内外在动高压和静高压烧结方面已经做了许多工作, 但至今尚未见到突破性的报导。

6. 其它应用。此部分汇集了一些异想天开的但是充分利用了 UFD 特性的应用开发研究, 其中不乏诱人的灿烂前景。

Zhu W 等报导了用 UFD 作为发射体在低电场存在的电子发射的成果^[12], 在每微米 3~5 伏的应用电场中, 电子发射密度为 10mA/cm², 这是目前已经报导的能够产生技术应用价值电流密度的场发射材料中场发射电压最低的, 对于显示应用来说, 有良好的前景, 研究者指出, UFD 的众多的晶粒边界和固有晶体缺陷使得它已成为最好的发射体, 由前面 UFD 生成机理可以看到, 爆轰产生的快速升温和快速降温过程,

产生了极高缺陷密度的纳米金刚石颗粒,可以说 UFD 作为场发射材料是得天独厚的。

陈权等在化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜研究中^[13],在基片上涂刷一层 UFD,用直流电弧等离子体喷射 CVD 装置制得金刚石膜,能够显著提高金刚石成核密度,比未涂 UFD 的提高 3 倍,晶粒变细,估计使用热涂 CVD 或微波等离子体 CVD 方法效果会更好些。

UFD 在医学方面有应用前景,因为 UFD 对人体无毒,化学性质稳定,利用其表面活性,可以吸附药物,服用后在体内缓慢释放药效;UFD 也可以用作加速微生物菌种生长的培养基。

六、结论

1. 超微金刚石作为目前硬度最高导热率最高等优异性能的纳米颗粒,是二十一世纪极有前途的材料之一;
2. 爆轰法以其特殊的动态高压高温以及高变化率条件,成为目前唯一工业生产 UFD 的方法;
3. 建立了较为完整的爆轰生成 UFD 的机理,建立了爆炸热力学条件计算、碳液滴聚结动力学计算和相变动力学计算程序,可以指导 UFD 生成工艺和预报 UFD 的生成过程及得率;
4. 对 UFD 特性测试研究给出了值得注意的特点:立方型金刚石晶型,圆球形平均尺寸 4~8nm 的单晶或孪晶,点阵畸变严重,晶体缺陷密度大,巨大的比表面,表面有大量悬键,活性大,吸附有大量原子和原子团,热稳定低于块体金刚石等,这些特性很大程度上是由 UFD 的特殊生成条件所决定的;

5. UFD 的应用领域与块体金刚石不同,应用更广泛,前景诱人,这是被 UFD 的优异特性所决定的。

参考文献

- [1] 周荣泉,江容隆.材料科学与人类生活.科学月刊,1996,27(12):1037~1041
- [2] Staver A M, Gubareva N V, et al. Ultrafine powders manufactured with the use of explosives energy. Fizika Goreniia i Vzryva, 1984,20(5):100
- [3] Kurt Liffman. A direct simulation Monte-Carlo method for cluster coagulation. J. of Computational Physics, 1992,100:116~127
- [4] 刘家聪.凝聚炸药爆轰波剖面的实验测定.爆炸与冲击,1984,4(3):31~39
- [5] Per Gustafson. An evaluation of the thermodynamic properties and the P-T phase diagram of carbon. Carbon, 1986, 24(2):169~176
- [6] 恽寿榕,黄风雷等. TNT 爆轰生成纳米金刚石晶核生成和长大的估计.兵工学报,1998,19(3):214~218
- [7] 邵丙璜,江金通.强冲击波作用下石墨转变金刚石的相变动力学.物理,1978,8(3):205~211
- [8] Pat. WO 8906668
- [9] Ouyang, Q, Okada K. Nano-ball bearing effect of ultra-fine particles of cluster diamond. Appl. Surf. Sci., 1994,78:309~313
- [10] 相英伟,张晋远等.含纳米金刚石粉的 Cu-10Sn 复合材料减摩性能.见:98 中国材料研讨会论文摘要集,北京,1998.53
- [11] Kurauchi, T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN. J. Mat. Sci., 1984, 19(5):1699~1709
- [12] Zhu W, Kochanski G P, Jin S. Low-field electron emission from undoped nanostructured diamond. Science, 1998,282(5393):1471~1473
- [13] 陈权,翟华章,恽寿榕,朱鹤孙.在超微金刚石涂层上气相沉积金刚石薄膜的研究.科学通报,1999,44(1):36~39

Ultrafine Diamond —21st Century's New Material

YUN Shourong HUANG Fenglei MA Feng TONG Yi
(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

CHEN Pengwan¹ CHEN Quan² ZHOU Gang³ ZHAO Sheng⁴

(1. Institute of Mechanics of Chinese Academy of Sciences)

(2. Beijing Institute of Applied Physics and Computational Mathematics)

(3. Northwest Institute of Nuclear Technology)

(4. The Third Institute of Second Artillery)

Abstract: Ultrafine diamond (UFD) is a hybrid product of explosion mechanics and material science. In this paper, we established the synthesize mechanism of UFD, built the direct simulation Monte-Carlo computing method for the generation of liquid drops from free carbon through coagulation during detonation, and constructed the computing programs for explosion thermodynamics conditions and phase-transition dynamics. We also tested the properties of UFD and discussed its application and developing prospect. It is believed that UFD possesses the properties of both diamond and nano particles, and will be 21st century's new material.

Key words: diamond, nano particle, detonation, coagulation, phase-transition

(责任编辑:房俊民)