

文章编号: 1000-5773(2001)01-0032-07

金刚石的石墨化及其对炸药爆轰合成超微金刚石产出率的影响

陈鹏万¹, 恽寿榕², 黄风雷², 丁雁生¹, 陈 权³

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080;

2. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081;

3. 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

摘要: 金刚石的石墨化对于炸药爆轰过程中金刚石的产出率有重要的影响。对碳相图进行了讨论, 提出采用金刚石-石墨的动力学平衡线来评价炸药爆轰过程中金刚石的石墨化。通过数值模拟, 对炸药爆轰过程中金刚石的石墨化进行了分析和讨论。

关键词: 石墨化; 超微金刚石; 爆轰; 碳相图

中图分类号: O347.1; TQ163 **文献标识码:** A

1 引言

利用负氧平衡炸药爆轰合成纳米超微金刚石(Ultrafine Diamond, 简称 UFD)的研究已有十余年的历史, 并已有了规模化的生产和应用。在爆轰产物膨胀冷却过程中, 金刚石的石墨化是金刚石生成过程中的一个重要现象, 这种现象在冲击波法和外加石墨的爆轰波法合成金刚石的过程中同样存在。石墨化直接影响了金刚石的最终产出率, 并可能引起金刚石品质的降低。

有关石墨转变成金刚石的研究已有很多, 而对于金刚石石墨化的研究还相对较少。文献[1, 2]曾对大尺寸金刚石的石墨化进行过理论和实验研究。目前还未见从理论上对 UFD 的石墨化进行定量分析的报道。

2 石墨化的实验证据

图 1 是在爆轰灰中观察到的结晶较好的条状石墨微晶, 长约 20nm, 宽约 4nm。图 2 是纳米尺寸的球形碳, 其尺寸约 4~7nm, 与 UFD 的尺寸相当, 但没有明显的平行晶格条纹。图 3 是观察到的球形 UFD 颗粒, 在大的颗粒表面有一层包裹层。结晶较好的条状石墨来源于液碳结晶相变, 而球状碳和 UFD 表面的包覆层来源于爆轰产物膨胀冷却过程中金刚石的石墨化。

图 4 是经王水浸泡处理后的爆轰灰和经高氯酸提纯得到的 UFD 的激光 Raman 散射光谱, 作为比较, 图中给出了高纯电极石墨的 Raman 谱。可以看出, 爆轰灰的 Raman 谱在 1351.9cm^{-1} 和 1575.4cm^{-1} 有两个宽化的 Raman 峰, 分别对应于石墨的 A_{1g} 模振动和 E_{2g} 模振动, 说明其中石墨的结晶程度较差, 无序化程度较高。在提纯后的 UFD 的 Raman 谱线的 1620cm^{-1} 附近还能够

收稿日期: 2000-07-21; 修回日期: 2000-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(59572025); 国防科工委跨行业基金资助项目

作者简介: 陈鹏万(1971—), 男, 博士后。

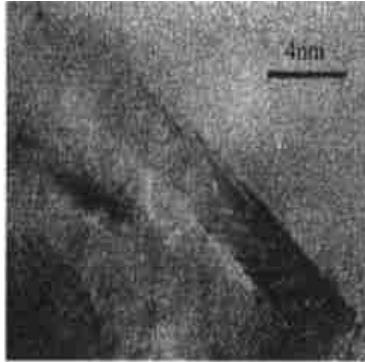


图 1 条状石墨微晶



图 2 球形碳

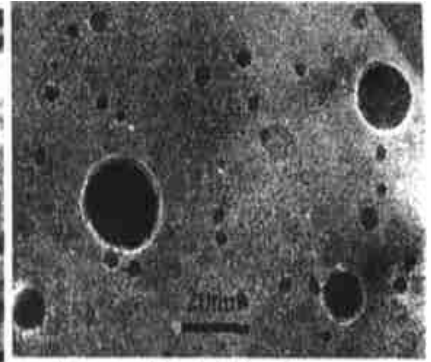


图 3 超微金刚石

Fig. 1 Ribbon-like graphite crystal

Fig. 2 Spherical carbon particle

Fig. 3 Ultrafine diamond

观察到对应于畸变石墨的 Raman 峰,以 Raman 峰的散射截面大小估算的 UFD 中残留的石墨含量约 1%^[3]。这说明进行深度处理后,在 UFD 内仍有微量的畸变石墨残留。作者认为这是由于 UFD 表面石墨化形成的包覆层有的被金刚石的晶格所截留,在提纯处理中难以去除的结果。

有关 UFD 的石墨化温度已有过一些实验研究,Kuznetsov 等^[4]对 UFD 粉在真空中加热到 1500K 时粉的变化情况进行了观察,发现金刚石粒子转变成具有致密石墨层的粒子。Vereschagin 等^[5]在 H₂ 气氛中测得的 UFD 的石墨化起始温度为 1473K,比宏观尺寸金刚石的起始氧化温度 1773~1873K^[6]低。这是由 UFD 超强的化学活性及高密度缺陷引起的。

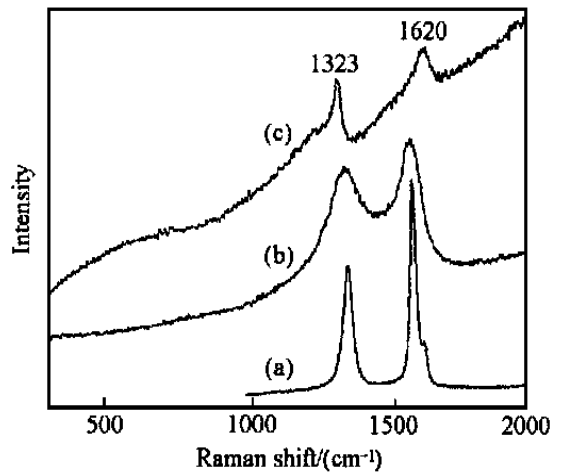
3 碳的相图和金刚石的石墨化

爆轰过程中游离碳的相变过程可以简单描述为^[3]:负氧平衡炸药爆轰后在反应区释放出类气态游离碳原子或原子团,这些原子或原子团在高温、高压下由于过饱和而迅速聚集成碳液滴,小的碳液滴经随机碰撞聚集成较大的碳液滴,碳液滴均匀分布在爆轰产物中,随爆轰产物一起膨胀并冷却。碳液滴经结晶相变成金刚石和石墨,在相变过程中伴随着金刚石的石墨化。有关金刚石和石墨的晶核生成和长大方面的论述请参照文献[3],这里只讨论金刚石的石墨化。

金刚石的石墨化需要结合碳相图进行讨论。根据 Gustafson 的理论^[7],金刚石、石墨和液碳的 Gibbs 自由能具有如下的解析表达式

$$G_m(T, p) - H_m^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^{-2} + gT^{-3} + \int_0^p V_m(T, p) dp \quad (1)$$

其中



(a) Pure electrode graphite ; (b) Detonation soot ;
(c) Ultrafine diamond

图 4 爆轰灰和 UFD 的 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of detonation soot and ultrafine diamond

$$\int_0^p V_m(T, p) dp = A \exp\left(\frac{1}{2} \alpha T^2\right) \times \frac{(1 + nKp)^{1-1/n} - 1}{K(n-1)} \quad (2)$$

式中： $G_m(T, p)$ 为不同碳相的 Gibbs 自由能；下标 m 分别代表金刚石 (d)、石墨 (g) 和液碳 (l)； H_m^{SER} 为在 298.15K 及一个大气压下碳的稳定态 (石墨) 的摩尔焓； $a, b, c, d, e, f, g, A, \alpha, \beta, K$ 和 n 为系数。由三相碳的 Gibbs 自由能表达式，利用两相平衡条件

$$G_{dg} = G_d - G_g = 0 \quad (3)$$

$$G_{ld} = G_l - G_d = 0 \quad (4)$$

$$G_{lg} = G_l - G_g = 0 \quad (5)$$

可以得到碳的 $p-T$ 相图，如图 5 所示。图中的 BS 线为金刚石-石墨的热力学平衡线，在平衡线上具有如下的 $p-T$ 关系

$$p(\text{Pa}) = 2.73 \times 10^6 T + 2.73 \times 10^8 \quad (6)$$

以上的金刚石-石墨平衡线是在热力学平衡条件下得到的。文献[8]根据实验得到了金刚石-石墨的动力学平衡线 (DS 线)， DS 线上方是金刚石的动力学稳定区，下方是动力学非稳定区，在动力学平衡线上具有如下的 $p-T$ 关系

$$p(\text{MPa}) = (2.7T + 700) - a \times 10^5 / T \quad (7)$$

式中： a 为系数， $a = 67.3 \sim 80.7$ 。在以往的研究中通常是用 BS 线讨论金刚石的石墨化。作者认为，对于金刚石的爆轰合成和冲击波合成，选择 DS 线讨论更合适。

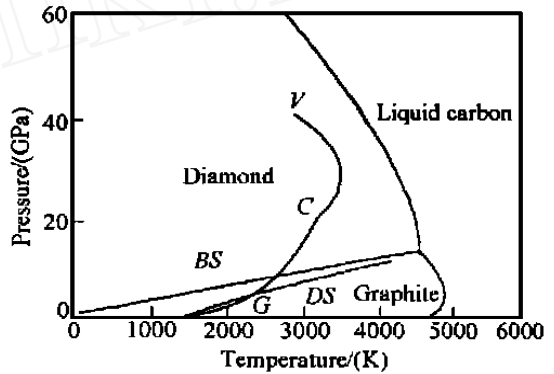


图 5 碳的 $p-T$ 相图

Fig. 5 p, T phase diagram of carbon

图 5 中 VCG 线是计算得到的 TNT 爆轰过

程中 $p-T$ 状态的变化图， V 点对应于 von-Neumann 峰， C 对应于 C 点， G 点为金刚石的石墨化开始点， VC 段代表反应区的参数变化， C 点以下代表爆轰产物等熵膨胀过程中的参数变化。当过 G 点进入金刚石的动力学非稳定区时，液碳停止转变成金刚石，同时已生成的金刚石开始石墨化。

参照文献[9,10]对冲击石墨合成金刚石中金刚石转化率的求取，金刚石石墨化率的表达式可以写为

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \exp\left[-m_0^{-1} \rho_g \alpha t \exp\left(-\frac{G_{m,dg} + U}{k_B T}\right)\right] \quad (6)$$

式中： m_0 为石墨化前金刚石的质量； m 为金刚石转变成石墨的量； ρ_g 为石墨的密度； α 为金刚石的振动频率； t 为石墨化持续的时间； U 为石墨化的活化能； $G_{m,dg}$ 为从金刚石中形成 1mol 具有临界晶核的石墨的成核能。一般地， U 比 $G_{m,dg}$ 大一个数量级，取 $m_0 = 1$ ， m/m_0 即为转化率。式(6)可以简化为

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \exp\left[-\rho_g \alpha t \exp\left(\frac{-U}{k_B T}\right)\right] \quad (7)$$

由固体的弹性性质计算得到原子的振动频率 $\alpha = 1.614 \times 10^{13} [3]$ 。目前还没有更多的实验结果可以用来确定活化能 U ， U 近似取为金刚石的键能 $27.9 \text{ kJ/g} [10]$ 。

4 计算结果及讨论

为了对石墨化率和金刚石产出率等进行计算,用简单理论估算炸药爆轰反应区的热力学参数,用流体力学程序 DYNA2D 模拟不同保护条件下爆轰产物的膨胀过程,从而得到整个炸药在爆轰及膨胀过程中压力 p 、温度 T 、比容 v 随时间 t 的变化历程。

从 von Neumann 峰到 Taylor 区分成若干时间段,逐段计算,发生石墨化之前,只计算金刚石和石墨的成核和长大;进入石墨化区以后,考虑金刚石的石墨化。计算中,以跨越金刚石的动力学平衡线作为金刚石发生石墨化的判据,以实测的 $1473\text{K}^{[5]}$ 作为 UFD 石墨化的终止温度。

本工作模拟了 TNT ($\rho = 1.63\text{g}/\text{cm}^3$) 和 TNT50/RDX50 ($\rho = 1.68\text{g}/\text{cm}^3$) 两种装药条件,同时还对药柱外包裹水介质和不包裹水介质两种情况进行了比较。图 6 所示为包裹水条件下简化的计算模型。这里主要对药柱中心 901 号单元和靠近药柱侧表面的 917 号单元(如图 6 所示)进行讨论。

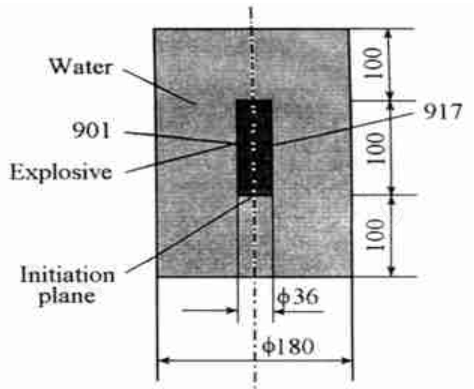
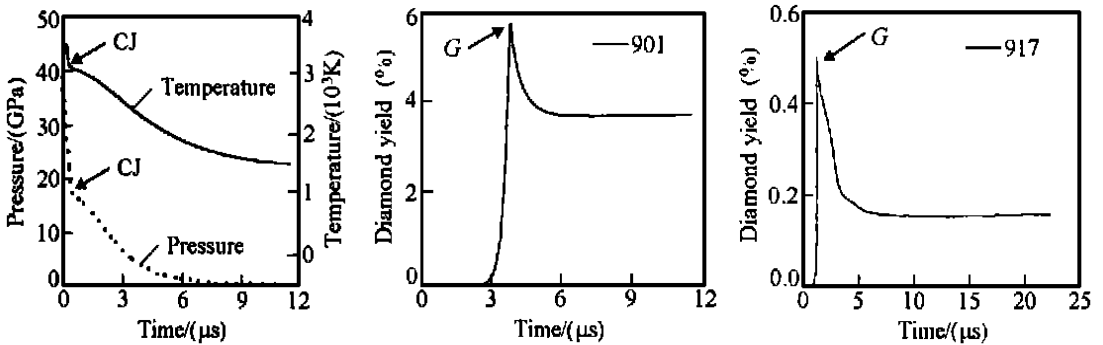


图 6 简化的计算模型

Fig. 6 Simplified model for calculation

图 7 是对 TNT 装药在包裹水条件下的计算结果。图 7(a) 为 901 单元的压力和温度的变化



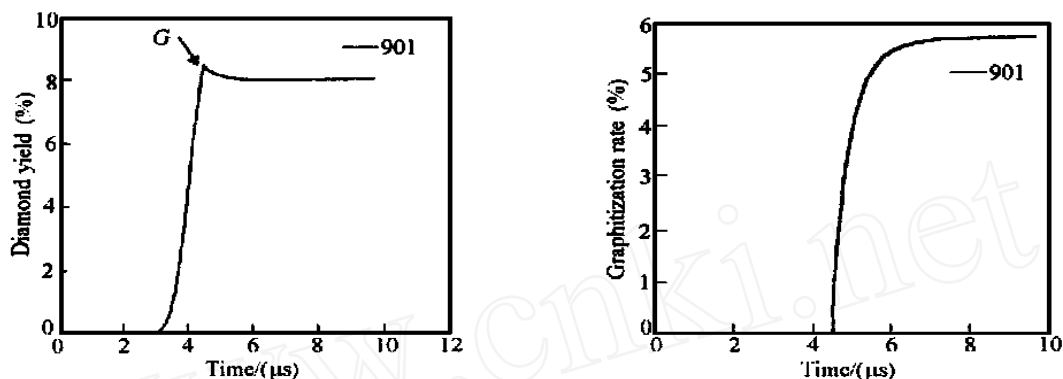
(a) Pressure vs. time and temperature vs. time (element 901) (b) Diamond yield versus time (element 901) (c) Diamond yield versus time (element 917)

图 7 TNT ($\rho = 1.63\text{g}/\text{cm}^3$) 包裹水条件下的计算结果

Fig. 7 Calculated results of TNT charges ($\rho = 1.63\text{g}/\text{cm}^3$) with water

曲线(CJ 点的位置如图所示),图 7(b)、图 7(c) 分别为 901 单元和 917 单元金刚石产出率的变化曲线。可以看出,金刚石的产出率开始是逐渐升高的,当越过动力学平衡线(对应于图中的 G 点)进入石墨化区后,液碳停止转变成金刚石,同时已生成的金刚石发生石墨化,金刚石的产出率开始逐渐降低。在石墨化区的初始阶段,由于压力和温度较高,石墨化的速度比较快;以后随着爆轰产物的进一步膨胀,压力和温度逐渐降低,石墨化的速度也逐渐降低;最后 UFD 的产出率趋于一个定值。对于 901 单元,石墨化前金刚石的转化率为 5.76% ,石墨化率为 36.7% ,石墨化后金刚石的产出率为 3.65% 。对于 917 单元,石墨化前金刚石的产出率为

0.51%, 石墨化率达70.2%, 石墨化后金刚石的产出率为0.15%。按权重计算得到的 UFD 总的产出率为2.5%, 稍低于2.8%的实验值^[11]。



(a) Diamond yield versus time (element 901);

(b) Graphitization rate versus time (element 901)

图8 TNT50/RDX50 ($= 1.68\text{g}/\text{cm}^3$) 包裹水条件下的计算结果

Fig. 8 Calculated results of TNT50/RDX50 charges ($= 1.68\text{g}/\text{cm}^3$) with water

图8(a)、图8(b)分别是在同样的包裹条件下, TNT50/RDX50 装药 901 单元的金刚石产出率和石墨化率的变化曲线。与 TNT 炸药相比, TNT50/RDX50 装药条件的石墨化率明显降低。901 单元的石墨化率为 5.65%, 石墨化后金刚石产出率为 8%, 而 917 单元的石墨化率为 18%。石墨化后金刚石的产出率为 7.4%, 按权重计算得到的金刚石的最终产出率为 7.48%, 与 7.2% 的实验值^[11] 相近。

图9是 TNT50/RDX50 在不包裹水时 901 单元的计算结果, 在石墨化前金刚石的产出率为 7.86%, 石墨化率为 4.6%, 稍低于包裹水时的 5.65%。而边界处的 917 单元由于产物向真空飞散, 压力和温度衰减很快, 石墨化前的金刚石的产出率仅为 0.05%, 但同时石墨化率也较低, 只有 1.75%。

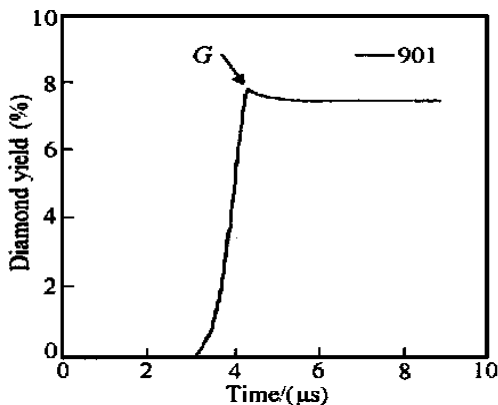


图9 TNT50/RDX50 ($= 1.68\text{g}/\text{cm}^3$)

不包裹水条件下的计算结果

Fig. 9 Calculated results of TNT50/RDX50 charges ($= 1.68\text{g}/\text{cm}^3$)

以上计算结果表明, 石墨化在不同的装药条件和保护条件下对 UFD 的生成有不同程度的影响。石墨化与具体的包裹条件下产物的膨胀过程有关, 同时也与炸药本身的性质有关, 在相同的保护条件下纯 TNT 炸药的石墨化率要显著高于 TNT50/RDX50 炸药的石墨化率。图10是不同单质炸药 TNT、RDX、BTF(苯基三伏咪唑氮氧化物)、DAIB(二氨基三硝基苯)和 TAIB(三氨基三硝基苯)的等熵膨胀曲线。可以看出, BTF 和 TNT 在较高的温度和压力下进入金刚石的动力学非稳定区, 从计算结果看, TNT 炸药中 917 单元有约 70% 的金刚石发生石墨化, 而在同样条件下对 BTF 炸药的计算结果显示其石墨化率可高达 90%。在图10所示的几种炸药中, TAIB 和 DAIB 与金刚石-石墨的动力学平衡线不相交, 根据前述理论, 如果仅从石墨化的角度

来讲, TATB 和 DATB 是合成 UFD 更为理想的炸药。图 11 是不同 TNT 和 RDX 配比的混合炸药的等熵膨胀曲线, 可以看出, 通过加入 RDX 可以使混合炸药在较低的温度和压力进入金刚石的动力学非稳定区, 为液碳转变成金刚石争取时间, 降低石墨化率, 从而提高金刚石的产出率, 这也正是在 UFD 制备中普遍采用的增产措施。但 RDX 炸药的含量并非越高越好, RDX 和 TNT 有一个最佳的配比, 过高的 RDX 含量会使混合炸药中碳的含量降低, 并使得最终的金刚石产出率降低。

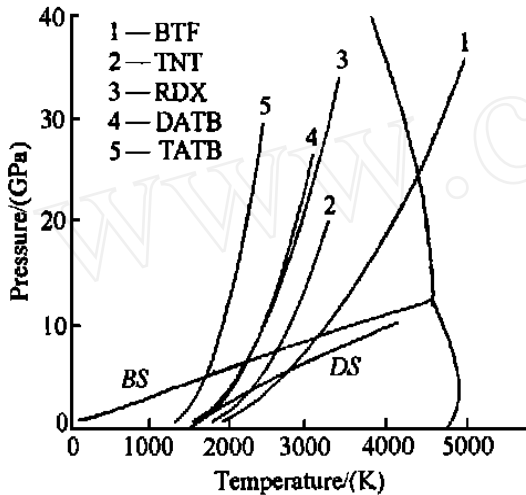


图 10 不同单质炸药的等熵膨胀曲线

Fig. 10 Isentropes of different explosives

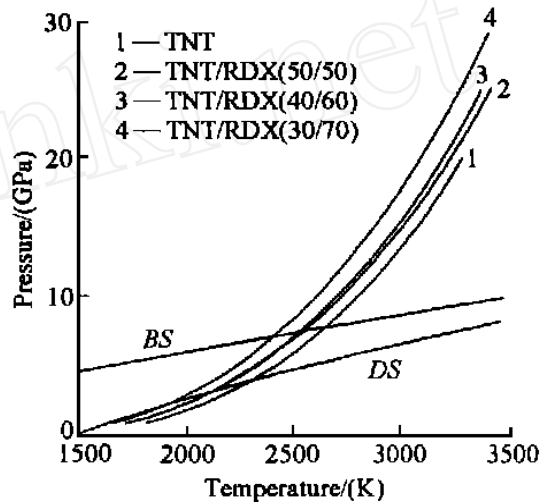


图 11 不同 TNT 和 RDX 配比炸药的等熵膨胀曲线

Fig. 11 Isentropes of TNT/RDX compositions

5 结 论

通过以上分析可以得到如下结论:

- (1) UFD 在爆轰产物膨胀冷却的过程中会发生石墨化, 石墨化使得 UFD 的产出率降低。
- (2) 金刚石的石墨化与具体的包裹条件下爆轰产物的膨胀过程有关, 同时也与炸药本身的性质有关。

参考文献:

- [1] Fedoseev D V, Bukhovets V L, Vnukov S P, et al. Surface Graphitization of Diamond at High Temperatures [J]. Phys Chem Mech Surfaces, 1989, 5(11): 131-134.
- [2] Balaban A T, Klein D J. Local Interconversions between Graphite and Diamond Structures [J]. Carbon, 1997, 35(2): 247-251.
- [3] 陈鹏万. 爆轰合成超微金刚石的机理及特性研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 1999.
- [4] Kuznetsov V L, Chuvilin A L, Mbroz E M, et al. Effect of Explosion Conditions on the Structure of Detonation Soots: Ultradisperse Diamond and Onion Carbon [J]. Carbon, 1994, 32(5): 873-882.
- [5] Vereschagin A L, Sakovich G V, Komarov V F, et al. Properties of Ultrafine Diamond Clusters from Detonation Synthesis [J]. Diamond and Related Materials, 1993, (3): 160.

- [6] 袁公昱. 人造金刚石合成与金刚石工具制造 [M]. 长沙:中南工业大学出版社,1992.
- [7] Gustafson P. An Evaluation of the Thermodynamic Properties and the p, T Phase Diagram of Carbon [J]. Carbon, 1986,24(2):169-176.
- [8] , , [J]. ,1989,8(8):1137-1141.
- [9] 邵丙璜,周之洪,汪一通,等. 爆炸法人造金刚石 [J]. 爆炸与冲击,1986,6(3):198-207.
- [10] 邵丙璜,汪金通. 强击波作用下石墨转变金刚石的相变动力学 [J]. 物理,1978,8(3):205-211.
- [11] Titov V M, Anisichkin V F, Mal kov I Y, et al. Synthesis of Ultrafine Diamonds in Detonation Waves [J]. The Ninth Symposium (International) on Detonation [C]. Oregon, 1989. 407.

EFFECTS OF GRAPHITIZATION ON THE SYNTHESIS OF ULTRAFINE DIAMOND BY EXPLOSIVE DETONATION

CHEN Peng-wan¹, YUN Shou-rong², HUANG Feng-lei², DING Yan-sheng¹, CHEN Quan³

(1. *Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

2. *Department of Engineering Mechanics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

3. *Institute of Applied Physics and Computational Mechanics, Beijing 100088, China)*

Abstract: Graphitization plays an important role in the synthesis of Ultrafine Diamond(UFD) during explosive detonation. Carbon phase diagram was studied and a diamond-graphite dynamic equilibrium line is introduced to study the effects of graphitization. The effects of graphitization under different charge conditions and preserving conditions were investigated numerically.

Key words: graphitization; ultrafine diamond; detonation; carbon phase diagram