

# 超细金刚石对应的碳液滴生成时间估算

周刚 恽寿榕 黄风雷

(北京理工大学力学工程系 北京 100081)

**摘要** 在爆轰反应区的热密产物流中进行 Brown 运动的最初碳原子“珠”通过任意碰撞在 C-J 面处聚结成碳液滴。这个过程可以近似用胶体理论快速聚沉动力学来描述。假定在爆轰反应区末端爆轰产物中碳液滴数等于聚沉过程结束时的碳滴数,则在此基础上计算得到的类金刚石碳滴的生成时间在爆轰反应区的时间长度内。实验得到的超细金刚石的大颗粒( $\sim 20\text{nm}$ )含有约  $7.36 \times 10^5$  个原子,其对应反应区内的液态碳滴可以近似处理成严格进行两分子反应的碳的十九级滴,当碳滴所包含的碳原子数达到以上特定值时,爆轰反应过程结束,因此碳滴形成时间能被估算出来。

**关键词** 超细金刚石 爆轰 聚沉动力学 胶体理论  
**中图分类号** O 389

## 1 引言

通过用高分辨率透射电镜(HRTEM)观察、分析高能混合装药(RDX/石墨)爆轰后产物中回收到的金刚石和类金刚石颗粒的形貌和微观结构,可以发现这些类金刚石粒子是从碳液滴结晶而来,而碳液滴是从类气态自由碳凝聚生成,通过凝结和/或聚合长大<sup>[1]</sup>。

利用炸药分子本身的碳通过爆轰过程合成超细金刚石的机理类似于上面由 K. Yamada 和 A. B. Sawaoka 提出的顺序转变机理<sup>[1]</sup>,不同的只是这里金刚石相的凝固是发生在爆轰反应区内,这个问题已经被论述过了<sup>[2]</sup>。

本文涉及的是碳液滴在爆轰反应区通过聚结的增长过程。在爆轰反应区的热密产物流中进行 Brown 运动的最初的碳原子“珠”通过任意碰撞在 C-J 面处聚结成最后的碳液滴。这个过程可以近似用胶体理论快速聚沉动力学来描述。扩散常数和粘性系数可由 Stokes-Einstein 方程和修正的 Enskog 理论确定。据此,已经发现碳原子团和松散碳之间的能量差与  $t^{-1/3}$  ( $t$  为时间)成线性函数关系<sup>[3]</sup>,这意味着依赖于时间,产生微秒和厘米量级的非理想爆轰的能量释放率很慢。

这里假定在爆轰反应区末端爆轰产物中碳液滴数等于聚沉过程结束时的碳滴数,在此基础上计算得到的类金刚石碳滴的生成时间在爆轰反应区的时间长度内。实验得到的超细金刚石的大颗粒( $\sim 20\text{nm}$ )含有约  $7.36 \times 10^5$  个原子,其对应反应区内的液态碳滴可以近似处理成严格进行两分子反应的碳的十九级滴。当组成  $20\text{nm}$  金刚石的碳原子数到达以上特定值时,爆轰反应过程结束,因此碳滴形成的时间能被估算出来。

## 2 理论背景

当负氧的单质和混合炸药爆轰时,初始冲击波压缩炸药,炸药分子吸收能量、温度升高、原子振动加剧、原子间键断裂、产生自由原子、释放能量。原子通过碰撞,粘结在一起,生成多种气体分子产物,如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_n$  ( $n=1\sim 3$ )。气体小分子只须通过几次碰撞,在极短的时间内就可生成,在此期间,爆轰反应区达到平衡状态。由于反应区内的压力大大高于同一温度下低密度液碳的饱和蒸气压。最初的类气态自由碳原子、原子对和原子团(原子数为  $1\sim 3$ )将凝聚成小液珠,然后在热密气体分子流里这些小珠通过多次碰撞粘成一个大而密实的液滴。

进行近似布朗运动的液滴的生成和长大,可以用胶体理论快速聚沉动力学来模拟。为了容易讨论,假定聚结过程开始时  $n=1$ ,小气体分子组成了温度为  $T$  的惰性流。在聚沉动力学中  $k$  级滴的净生成速度为<sup>[4]</sup>

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^1 4\pi D_{ij} R_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} 4\pi D_{ik} R_{ik} \quad (1)$$

右边第一项是  $k$  级滴的生成速度;第二项是  $k$  级滴的消失速度; $D_{ij}$  是  $i$  级滴与  $j$  级滴的扩散系数之和; $R_{ij}$  是  $i$  级滴与  $j$  级滴的半径之和。

通过推导,(1)式变为:

$$\sum_{k=1}^{\infty} n_k = \frac{n_0}{1 + 4\pi R D_1 n_0 t} = \frac{n_0}{1 + t/\tau} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{1}{4\pi R D_1 n_0} \quad (3)$$

此处:  $\sum_{k=1}^{\infty} n_k$  为单位体积内总滴数; $D_1$  为一级滴的扩散系数; $R_1$  为一级滴的直径; $n_0$  为最初珠的浓度; $t$  为聚沉时间。

Stokes-Einstein 方程给出了求解扩散系数的表达式

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (4)$$

式中: $K$  是 Boltzmann 常数; $r$  是滴的半径; $\eta$  是粘性系数。

方程(3)和方程(4)联立得

$$\tau = \frac{3\eta}{4KTn_0} \quad (5)$$

经修正的 Enskog 方程形式如下<sup>[5]</sup>

$$\eta = b_0 \eta^0 n \left( \frac{1}{Y} + 0.8 + 0.716Y \right) \quad (6)$$

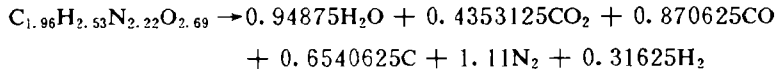
其中:  $Y = b_0 n g(d) = \left( \frac{p}{nKT} - 1 \right)$ ;  $b_0 = \frac{2\pi d^3}{3}$ ;  $\eta^0 = \left( \frac{5}{16\pi d^2} \right) \sqrt{\pi m K t}$ 。

式中: $n$  是数密度; $d$  是液滴的直径; $m$  是液滴的质量; $\eta$  的估算值给出为  $0.01 \text{ g/cm} \cdot \text{s}^{[3]}$ 。

## 3 超细金刚石碳液生成时间估算

计算所用的 B 炸药装药半径为  $2.5 \text{ cm}$ ,初始密度  $\rho_0$  为  $1.684 \text{ g/cm}^3$ ,装药长度足以产

生稳定爆轰,爆轰温度  $T$  为 3500K,爆速为 7786m/s,折合分子式为  $C_{1.96}H_{2.53}N_{2.22}O_{2.69}$ ,摩尔质量  $M$  等于 100.0g/mol。爆轰按照含氧量不足以使所有产物变成气体而有一部分固体碳产生的原则进行<sup>[6]</sup>,爆轰反应式为



在反应区内所有炸药分子裂解为自由单原子时刻,产物密度取其在 CJ 面的值,此刻滴的体积浓度为

$$n_0 = \frac{\rho_{CJ}}{M} n_{ms} n_A \quad (7)$$

式中,  $n_{ms}$  为 1 摩尔炸药的爆轰产物中游离碳的摩尔数,此处为 0.6540625;  $n_A$  为阿伏加德罗常数;  $\rho_{CJ} = (\gamma + 1)\rho_0/\gamma$ , ( $\gamma = 3$ )。

把初始数据代入式(7)得 1cm<sup>3</sup> 内的碳原子数

$$n_0 = 8.85 \times 10^{21}/\text{cm}^3$$

如图 1 所示,边长为  $a$  的立方晶胞含有 8 个原子,每一个 C-C 键长  $L_{C-C}$  为 1.54 Å,简单的几何运算可以给出

$$a = \frac{3}{4} \sqrt{3} L_{C-C} = 0.35565\text{nm}$$

以上为理想金刚石晶体的结构数据。对我们的样品进行测试的数据为  $a_s = 0.35701\text{nm}$ ;所以,实际晶胞体积为

$$V_{\text{cell}} = a_s^3 = 4.5503\text{nm}^3$$

体积为  $V_{\text{dia}}$  的球形金刚石粒子平均直径为  $\sim 5\text{nm}$ <sup>[7,8]</sup>,含有的碳原子数为 11508,与  $\sim 5\text{nm}$  金刚石粒子对应的碳液滴的摩尔数  $N_{\text{dia}} = 5.684 \times 10^{-5}(\text{mol})$ 。

C-J 面处,碳滴的浓度为

$$n_c = \frac{\rho_{CJ}}{M} N_{\text{dia}} n_A \quad (8)$$

取  $\eta = 0.01\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$ ,  $T = 3500\text{K}$ ,把所有已知参数代入方程(5),有

$$\tau = 1.75\text{ps}$$

联立方程(2)和方程(8),可得

$$\frac{n_0}{1 + t/\tau} = \frac{\rho_{CJ} N_{\text{dia}} n_A}{M}$$

$$t = \left( \frac{n_{ms}}{N_{\text{dia}}} - 1 \right) \tau = 2.014 \times 10^{-8}\text{s}$$

以 F. Volk 的实验结果<sup>[9]</sup>作为另一算例。其实验中所用圆柱体 B 炸药装药质量约为 300g,黑索金起爆药质量  $\sim 28\text{g}$ ,总质量为 328.5g。对应的分子式可以写为  $(C_{2.0519}H_{2.6409}N_{2.6977}O_{2.1083})$ ,摩尔质量为 99.94g/mol。

爆轰产物的组分和每种组分的质量摩尔数  $b_i$ (mol/kg) 的实验测定值如下所示

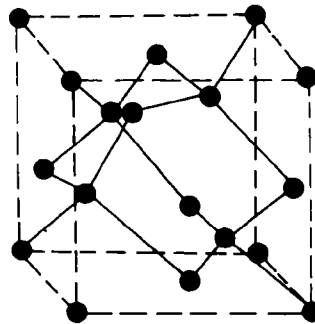


图 1 立方金刚石晶胞结构  
Fig. 1 Structure of cubic diamond's crystal cell

H<sub>2</sub>, 3.23; CH<sub>4</sub>, 0.08; CO, 8.99; CO<sub>2</sub>, 4.08;  
 N<sub>2</sub>, 10.35; NO, 0.02; HCN, 0.10; H<sub>2</sub>O, 9.59;  
 密实碳, 7.41。

$\rho_0$  值文中未给出, 假定它等于 1.684g/cm<sup>3</sup>;  $T$  为 3500K。通过简单计算得  $n_{2mn} = 0.74$ 。

由(7)式可以算出碳珠的体积浓度在 1cm<sup>3</sup> 内的碳原子数  $n_{02} = 7.52 \times 10^{21}$

令  $\eta = 0.01\text{g/cm} \cdot \text{s}$ , 得

$$\tau_2 = 2.06\text{ps}$$

用与前例类似的计算方法, 可以算得

$$N_{2aia} = 6.430 \times 10^{-5}\text{mol}$$

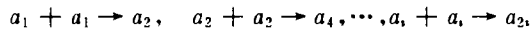
方程(2)与方程(8)联立, 有

$$t_2 = \left( \frac{n_{2ma}}{N_{2aia}} - 1 \right) \tau_2 = 23.7\text{ns}$$

在理论反应式和实验反应式的两种情况下计算的碳液滴的生成时间彼此符合很好, 两个值都与爆轰反应区时间长度 ( $\sim 1 \times 10^{-7}\text{s}$ ) 可比, 且在它以内。精确地测量产物粒子分布通过用实际分布的粒子代替简单的平均尺度的粒子, 可以改善计算结果。

#### 4 两分子理论模拟金刚石对应液滴的生成

实验结果显示回收的超细金刚石颗粒粒径分布范围为 1~20nm<sup>[10]</sup>, 在爆轰反应区的热力学平衡流中, 一些碳滴的结合近似按照下列两分子反应方式进行



结果, 在爆轰反应区末端它们变成了大尺寸的密实碳滴, 如果粒子直径能测量得到, 液滴的生成时间就可以反推得到。

从方程(1)可以推导得到如下方程<sup>[3]</sup>

$$n_k = \frac{n_0 \left( \frac{t}{\tau} \right)^{k-1}}{\left( 1 + \frac{t}{\tau} \right)^{k+1}} \quad (9)$$

$n_k$  是一段时间后, 产物流中  $k$  级滴的体积浓度。

考虑超细金刚石粒子的形状为球形, 20nm (非常大的金刚石颗粒的粒径) 的金刚石粒子含有的碳原子数为  $8 \times V_{aia} / V_{caii} = 7.3644 \times 10^5$  (carbon atoms), 这个数和  $2^{19}$  (524288) 的差为  $\sim 28.8\%$ , 假定凝固成 20nm 的金刚石的碳滴是均衡爆轰产物流中初始碳球的第十九级滴。

根据文献<sup>[6]</sup>中爆轰反应式, 1 摩尔这种装药产生  $5.684 \times 10^{-5}\text{mol}$  的类金刚石碳液滴。本文实验 UFD 样品的粒径分布显示  $\sim 20\text{nm}$  的金刚石粒子数占总数的  $\sim 0.38\%$ , 因而

$$\frac{n_{19}}{n_0} = \frac{0.0038 \times N_{aia}}{n_{ma}} = 3.302 \times 10^{-7} \quad (10)$$

$$\frac{\left( \frac{t}{\tau} \right)^{18}}{\left( 1 + \frac{t}{\tau} \right)^{20}} = 3.302 \times 10^{-7}$$

上式的数值解为  $t/\tau=1730.18, t=3.028 \times 10^{-9}(\text{s})$ 。

对 F. Volk 的实验结果<sup>[9]</sup>进行同样的计算可得:  $n_{19}/n_0=3.302 \times 10^{-7}, t=3.564 \times 10^{-9}(\text{s})$ 。

在理论和实验所提供的爆轰反应式的情况下,按照两分子理论计算得到的超细金刚石碳滴的生成时间彼此符合很好,而且都在爆轰反应区的时间长度内。对其它直径小于 20nm 的金刚石颗粒,它们对应碳滴的生成时间应小于上述计算结果。另外,20nm 的金刚石实际上不是最大的,所以它们不严格遵循两分子运动的规则。严格遵循两分子运动的最大粒径的金刚石生成时间计算值应比目前的值大,接近第 3 节中计算的生成时间( $\sim 2 \times 10^{-8}$ )。通过实测能够得到 UFD 大粒子的精确直径和分数,按以上方法计算这两个值预计会更一致。

## 5 结 论

(1) 胶体理论快速聚沉动力学模型成功地用来模拟类金刚石碳液滴的生成,理论和实验反应式下的计算结果彼此符合很好,碳滴的生成时间都在爆轰反应区的时间范围内。

(2) 假设在大粒径的类金刚石颗粒( $\sim 20\text{nm}$ )生成过程中各级液滴近似进行两分子反应,大尺寸碳液滴的生成时间便可以计算出来。结果证实,碳滴是在爆轰反应区生成和密实的。

## 参 考 文 献

- 1 Yamada K, Sawaoka A B. Carbon, 1994, 32(4); 665~673
- 2 周 刚. 利用炸药中的碳爆轰合成超细金刚石的研究:[博士学位论文]. 北京理工大学, 1995.
- 3 Shaw M S, Johnson J D. Carbon Clustering in Detonation. J Appl Phys, 1987, 62(5); 2080
- 4 陈宗洪, 戴国光. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1984. 289~293
- 5 Mcquarrie Donald A. Statistical Mechanics. New York; Harper & Row. 1976.
- 6 北京工业学院八系. 爆炸及其作用(上). 北京: 北京工业出版社, 1978. 84
- 7 Titov V M, Anisichin V F. The Ninth Symposium(International) on Detonation. Oregon; 1989. 407
- 8 Greiner N Roy. The Ninth Symposium(International) on Detonation. Oregon; 1989. 1170
- 9 Volk F, Schedlbauer F. Energy Output of Insensitive High Explosives by Measuring the Detonation Products. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1993, 18; 332~336
- 10 Staver A M, Gubareva N V, et al. Ultrafine Powders Manufactured with the Use of Explosive Energy. Soviet Physics of Combustion and Explosion, 1984, 20(5); 100

## FORMATION TIME ESTIMATION OF THE CORRESPONDING CARBON LIQUID DROPLETS OF ULTRAFINE DIAMONDS

Zhou Gang, Yun Shourong, Huang Fenglei

(*Mechanical and Engineering department, BIT, Beijing, 100081, P. R. China*)

**ABSTRACT** The carbon beads executing Brownian motion in a hot dense fluid of detonation reaction zone form carbon liquid droplets at the C-J front through random collisions. The process can be described by colloidal theory. It is supposed that the final number of carbon droplets in the detonation products at the end of the detonation reaction zone is equal to that of carbon droplets at the end of the clustering process. On this basis the calculated formation time for the liquid droplets of diamond-like carbon is within the time interval of the reaction zone. Ultrafine diamond particles with a big size ( $\sim 20\text{nm}$ ) contain about  $7.36 \times 10^5$  carbon atoms and may be approximately treated as nineteenth order droplets strictly undergoing two-molecule-reaction in the reaction zone. When the number of carbon atoms making up the diamond particle with a diameter of 20nm reaches the above definite amount, the detonation reaction process ends. The time interval when carbon droplets are formed can be estimated.

**KEY WORDS** ultrafine diamond, detonation, clustering kinetics, colloidal theory