

爆轰合成超细金刚石机理探讨^{*}

陈 权 恽寿榕

(北京理工大学力学工程系 北京 100081)

摘要 就爆轰合成超细金刚石的机理进行探讨:1. 传统的碳相图已不能作为爆轰合成过程的依据;2. 由于存在等离子体-晶体的直接相变, 整个过程可能有几种相变作用共存;3. 爆炸容器中的介质对产物有重要的影响。最后, 提出了对整个问题进行研究所应遵循的规律。

关键词 超细金刚石 爆轰 相变

中图分类号 O521.2

爆轰合成金刚石是利用炸药爆炸产生的高温、高压条件使碳原子重新排列成金刚石相的技术。它又分为渗石墨或其它含碳物质和直接利用炸药本身的碳元素两种技术途径。渗碳法获得金刚石粉粒径为 $0.01\sim 10\mu\text{m}$, 粒度分布广; 而利用炸药本身的碳合成金刚石粉是利用炸药负氧平衡反应中未及氧化的碳原子重新聚集、排列形成金刚石的, 这样获得的产物粒度分布集中($5\sim 8\text{nm}$), 可作为合成纳米材料的原料, 我们所指的爆轰合成超细金刚石(Ultra Disperse Diamond)就是这种反应。爆轰合成 UDD 技术从60年代开始发展至今仍处在研究阶段^[1], 其制备过程大致是这样的^[2]: 混合炸药在充以保护性气体的密闭容器中爆炸, 充保护气的目的是防止刚生成的类金刚石物质被氧化并减弱其石墨化; 爆炸后收集的致密相回收物先过筛除去杂物, 然后用高氯酸和硝酸的混合物进行净化, 除去石墨和碳黑; 倾去酸液, 如需要除去硅杂质还要经碱或氢氟酸处理; 再经多次反复洗涤, 最后通过离心机分离、烘干得到纯度可达80%的金刚石粉体, 整个过程按炸药重量计算的得率可达8%。尽管爆炸合成 UDD 已有一定的技术积累, 但在原理的认识上仍然比较模糊。目前, 主要的理论有两种。一种认为, 爆轰合成 UDD 要经历以下的转变过程: 炸药分子在爆轰反应区首先分解成各种原子(C、H、O、N), 然后多余的碳原子彼此结合成金刚石相原子团, 再转变成高温、高压下热力学稳定的金刚石微粒^[3], 爆轰产物中的石墨则是由于部分金刚石在台劳稀疏波区的石墨化造成的^[4]。另一种认为^[5], 金刚石相的生成是由爆轰反应区中最初的类气态自由碳在高温、高压下由于过饱和而凝聚成碳液滴, 碳液滴再结晶成金刚石晶体。

当前国内外这方面的文献渐多, 作者在收集整理这些文献中发现有一些问题值得探讨。

1 传统的碳相图能否作为分析金刚石在爆轰反应区中生成过程的依据

一般动压法(包括爆轰法)的研究者都以静压法实验中获得碳相图作为合成条件

* 国家自然科学基金资助项目。

1995年11月20日收到原稿, 1996年4月29日收到修改稿。

设计的依据^[6],但静压法得到的 $p \sim T$ 图是平衡态条件下获得的。发生金刚石合成的爆轰反应区被认为是高度非平衡态的,在这种条件下,传统的相图有多大程度的可信性? 图1为 Bundy^[7]通过实验得到的碳相图。图中 B-S 线(Berman-Simon^[8])以上的金刚石稳态区

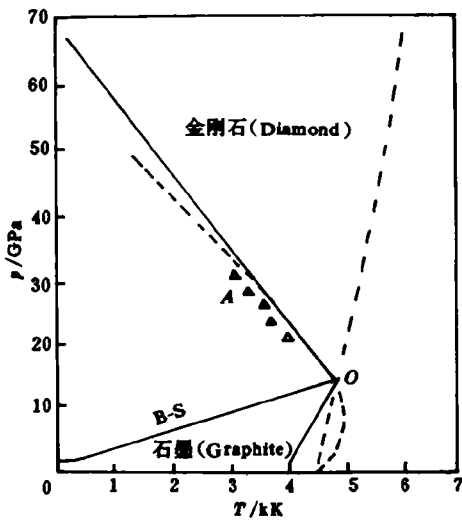


图1 碳相图

Fig.1 Carbon phase diagram

被所谓“快速金刚石化线”分为上下两部分:上半部为绝对金刚石区,这里的碳只可能是金刚石而甚至不会有亚稳态的石墨;下半部稳态为金刚石,亚稳态为石墨。B-S 线以下的石墨区也被一条所谓“快速石墨化线”分为左右两部分:右区的碳只能为石墨,甚至不存在亚稳态的金刚石;左区中的稳态为石墨,亚稳态为金刚石。 O 点为三相平衡点, $T=4710\text{K}$ 。根据这个相图,爆轰产生的温度、压力(CJ 点处, $T=3 \times 10^3 \sim 4 \times 10^3\text{K}$, $p=20 \sim 30\text{GPa}$) 只可能达到图中 A 指的区域,即不可能有液态和气态的碳出现。但很多研究者都指出在合成金刚石的过程中,确实存在液相甚至气相的碳^[9~11], Yamada 等认为反应区中的碳液滴是无定型的^[5], Toshimopi 对液态碳的状态方程也做出了估算^[12];而且根据爆轰理论^[13],即使在爆轰反应区中紧贴 Von-Neumann 峰的部分,即压力不超过 60GPa 、温度 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3\text{K}$ 的条件也不足以造成气相和液相碳的存在,因此对爆轰反应区中的压力、温度变化也应当做更深入的研究。作者认为,造成这种现象的原因可能与反应区中生成的纳米及晶体材料的特殊物性有关^[14]。因为当物质处于纳米尺寸时,一半以上的原子处在表面上,其物理化学性质很大程度上决定于其表面的情况,而与传统上它的宏观尺寸晶体有很大的差异。纳米材料具有很强的固态迁移能力(类气体性质)、极高的扩散速度和化学反应速度,有实验获得的 UDD 粉比表面积达 $400\text{m}^2/\text{g}$,而且晶体表面有大量的缺陷,所以对外显出很强的化学反应活性和吸附性。国内学者对纳米级金刚石的熔点做了估算^[15],其值为宏观尺寸熔点的一半左右,因此认为在 CJ 条件下,微碳粒呈液态。同时,在研究爆轰反应区及其后面的台劳稀疏波区的 UDD 结晶、相变过程还必须考虑时间因素的影响,是否可能将反应区和台劳区细分为一个个时间段上的平衡态来考察每个断面上的碳相,是一个值得研究的问题。

2 在爆炸合成 UDD 反应过程中是否有等离子体-金刚石晶体的直接相变过程

在通过气体放电进行人工合成金刚石薄膜的过程中,证明确实存在等离子体-金刚石晶体的直接相变过程^[16]。在爆轰合成 UDD 中对反应区中等离子体进行测量,发现其持续时间为 10^{-6}s 级,即可能在整个反应区过程中都有等离子体存在。而从结晶学的角度来看,爆炸合成金刚石的过程是在反应区内极短的时间(10^{-6}s)内、极高的温度(10^3K)下完成的,这样高的淬火速率(10^9K/s)必然使晶体生成中出现的缺陷(空位和间隙原子)不

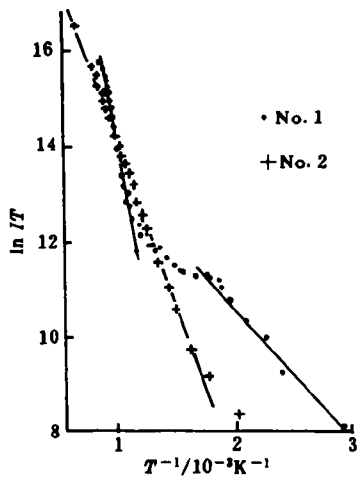


图2 真空加热温度与UDD中析出的氢离子流的关系

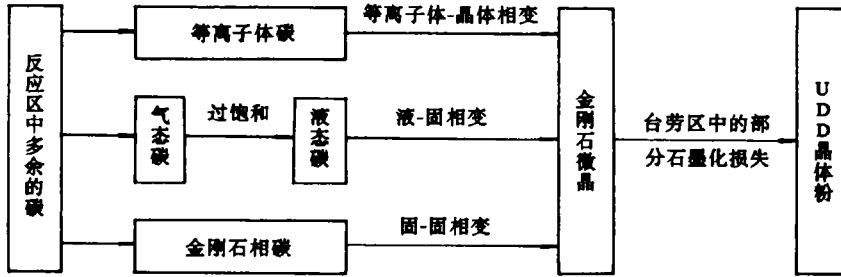
Fig. 2 Temperature dependence of the ion current of hydrogen liberated from diamonds heated in vacuum

能及时扩散、复合而被“冻结”，形成大量的晶格缺陷，这个过程类似马氏体的形成过程。因此，存在高密度的热缺陷是等离子体-金刚石直接相变的特征。热缺陷的测量可以通过反应区的等离子体中出现的碳与氢离子在晶体中的相互作用估算出来。Savvakin等^[17]的实验中用了两组UDD粉：第一组为爆轰法经除杂和化学提纯获得的UDD粉；第二组为在氢气中经900℃处理的第一组UDD粉。对两组样品在真空条件下进行300~1300K的加热，观察氢的析出情况。超细粉中氢的析出过程可以这样表示： $C[H_x] \rightarrow C + (x/2)H_2$ 。氢的析出能由依赖于温度的氢离子流来决定。由图2可以看出氢离子流与温度的关系，随着温度的升高，析出能(斜率)显示出三个不同的值：300~700K段的 $\Delta H_f^0 = 24.7 \pm 4.2 \text{ kJ}$ ，对应有机成分的蒸发分解能量；700~1300K段的 $\Delta H_f^0 = 112 \text{ kJ}$ ，相当于打断氢与金刚石晶格中其它原子经等离子体结晶后的化学键所需的能量(样品1)。500~1300K段的 $\Delta H_f^0 = 55 \sim 67 \text{ kJ}$ ，相当于氢与晶格缺陷的结合能水平(样品2)。这表示了氢的析出经过三个机制，显然，这是一个熵减的过程。根据晶体学中的热缺陷理论^[18]，熵变量为

$$\Delta S = k_0 \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

式中： k_0 为玻尔兹曼常数， N 为晶体中的原子个数， n 为空位个数。熵减意味着晶体吉布斯自由能的降低，也就是说，随着温度的升高晶体热缺陷数目减小，晶体趋向更加有序，氢在实验中作为金刚石晶体缺陷(假定都是热缺陷)的指标。在对UDD进行的先进的光子湮没角度谱分析(ADAP)^[19]确认了大量空位的存在。这样，大量热缺陷(液态-固态金刚石相变中没有)的存在说明等离子体-UDD晶体直接相变是可能存在的。

作者认为，尽管已证实在爆轰形成UDD过程中可能有等离子体晶体直接相变，但这种相变作用而成的金刚石占总量的多少仍然不能断定，反应区中的等离子体很可能只是较少部分的。虽然测量导电性时发现反应区电导率达 $2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5 \Omega/\text{m}$ ，但根据低温等离子体理论，即使1%左右电离的等离子体也与高电离度的等离子体的电导率相近似，目前测量反应区中的电离度尚有困难。所以，等离子体-金刚石晶体相变作用很可能是与其它相变作用共存的。综合前述的生成理论，作者认为，在爆轰合成UDD过程中可能同时存在如下所示的三种相变过程。



三种相变的程度对金刚石晶体的结构有直接的影响,通过分析 UDD 的晶体结构又可以反过来作为调整相变作用成分的依据,而相变的情况又决定于炸药的成分、装药结构等具体爆轰条件。因此对爆轰生成 UDD 原理的明确认识对生产出理想物理、化学性质的纳米尺寸金刚石粉是极其重要。此外,受文献[20]的启发,作者认为,从分子动力学的角度来研究负氧爆轰反应生成的碳原子团(cluster)在反应区中及 CJ 点后的台劳区中的聚结、离散最后变为固相碳(金刚石和石墨)的过程(相变只是这些分子行为的对外表象),似乎是从根本上解决爆轰生成 UDD 机理问题的途径之一,对此将作进一步的研究。

3 爆炸合成 UDD 过程中金属容器中的保护条件对产物的影响

根据爆轰合成金刚石的理论,在反应区过后,金刚石晶体就停止生长。随后爆轰产物在容器中飞散、触及容器壁的过程,是一个金刚石晶体发生石墨化、氧化、冷却等造成损失的所谓“二次反应”过程。所以,当装药参数决定了金刚石相的尺寸和生长速度后,爆炸容器中的物理条件如容积、容器介质特性等就决定了金刚石产物在飞散过程中被保护的情况,这在很大程度上决定了 UDD 的得率。

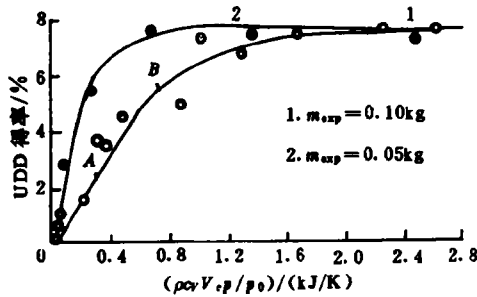


图 3 UDD 得率与爆炸容器介质热容量的关系
Fig. 3 Dependence of the UDD yield on the heat capacity of the medium in the chamber

Petrov 等^[21]对爆炸容器充以不同气体介质进行的实验结果显示:在相同的 TNT/RDX 装药下,UDD 的得率以在二氧化碳气体中为最高(8%),以下依次在氮气、氩气、氦气中逐渐减小;而在真空条件下几乎得不到金刚石。提高氮气、氩气和氦气的压力会使得率提高,但要达到在 CO₂ 气中的水平气压必须很高,这可能是由于气压只能间接地影响产物被冷却的条件,而这主要取决于容器介质的成分和特性。图 3 表示随着容器介质热容量的提高,UDD 得率提高的关系,其中 ρ 为介质气体的密度, c_v 为热容, p 为气压, V_c 为容器的容积。显然,UDD 的得率随热容量的

增大而提高并接近一个极限值,依电子显微镜的测量结果,随着 UDD 得率的下降,颗粒的尺寸减小,图 3 中的 A, B 点分别对应比表面积为 315m²/g 和 171m²/g 的 UDD 粉。

Kuznetsov 等^[22]也在以氮气为保护条件的实验中得到了近似的结果,如图 4 所示(d_p 为粒径)。随氮气压力的提高(热容量增高),UDD 粒度增大。这说明 UDD 的损失部分是由于爆轰产物的飞散过程中已生成的金刚石晶体的部分氧化、石墨化造成的。对 UDD 的保护条件并不对其在爆轰反应区中的生成过程有任何影响,卸载初始阶段爆轰产物的冷却是由于它的绝热膨胀,决定于容器中气体的密度和弹性,因而气体介质的热力学性能只对反应的后一阶段有影响。作者认为,对于不同的保护条件,对前述反应区中不同生长机制产生的金刚石在 CJ 点以后的石墨化、冷却作用的影响也是不同的,这方面仍有大量的实验、理论研究工作需要进行。

对于不同组分的炸药,容器容积和介质气体参数与高得率下的最大装药量之间存在一个特定的关系,这样的关系式为

$$m_{\text{exp}} = k\rho_{\text{CJ}}p/Q_{\text{exp}}\rho_0$$

式中: Q_{exp} 为炸药爆热, k 为针对图 3 中高得率条件下取的比例系数。按这样的关系,在公式中采用较高热物理参数时, m_{exp} 将随容器内气体压力的增大而提高。Petrov 等^[21]在 3.02m^3 的容器中进行的实验结果如图 5 所示,曲线 1 表示同样压力下不同装药质量与 UDD 得率的关系,2、3 点分别为容器中充以 0.3MPa 和 0.4MPa 氮气在高产率下对应的装药量点,4 点为容器以泡沫塑料(其热力学性能比气体高一个数量级)的实验结果。这些实验结果为提高 UDD 得率提供了思路。结合前述的原理,我们认为,在容器中充以压力

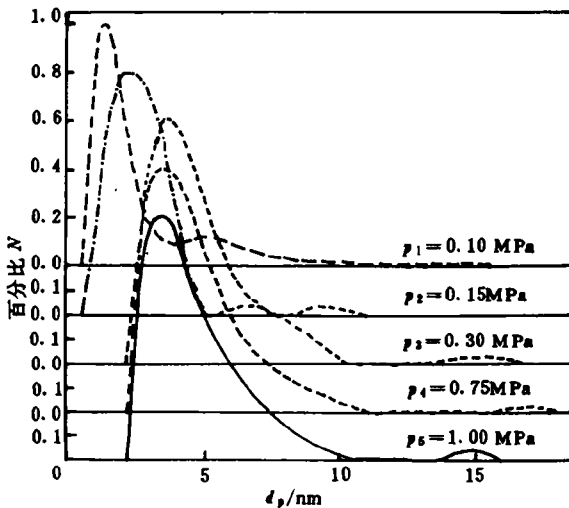


图 4 粒度分布随容器内气压的变化

Fig. 4 The change of carbon particle size distribution vs the initial pressure in the tank

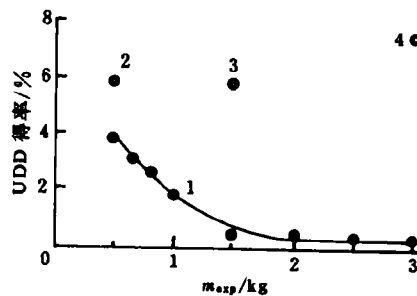


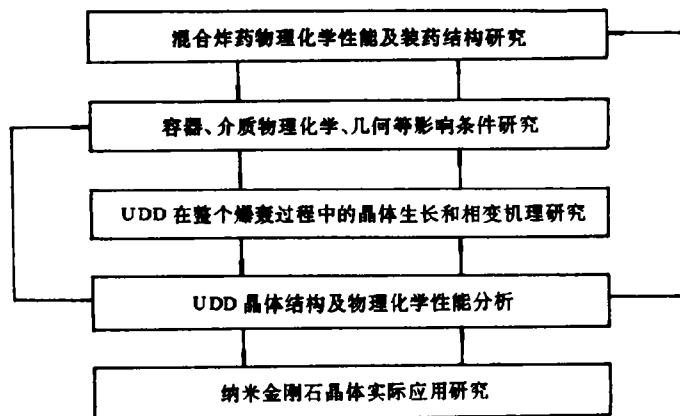
图 5 不同装药质量与 UDD 得率的关系

Fig. 5 UDD yield as a function of the mass of explosive under different chamber medium

不太高的惰性气体仍然是简便、经济的保护手段,以固体或液体充满爆炸容器会增加收集、提纯的难度,对 UDD 产物的保护重点应集中在 CJ 附近的台旁区中对金刚石的保护,即可以考虑改变装药结构或装药附近的外界条件来提高保护作用。

4 总 结

纳米级材料研究是当前材料科学的前沿,它的成果将从根本上改变人们对宏观物质世界的观念和认识。利用爆轰这一独特的方法合成纳米级微粉金刚石并开拓其应用领域也是当前颇引人注目的世界性课题之一。综合看来,作者认为对整个问题的研究应遵循如下的规律。



参 考 文 献

- 1 Lyamkin A L, Retrov E A, Ershov A P. Production of Diamond from Explosives. *Sov Phys Dokl*, 1988, 33(a): 705~706
- 2 Adadurov G A et al. Method of Producing Diamond and/of Diamond like modification of Boron Nitride. United States Patent, 4483836. 1984-11-20
- 3 Titov V M, Anisichkin V F, Alkiv I Yu. Synthesis of Ultrafine diamonds in Detonation Waves. In: Wanda J M ed. *Proceedings of the Ninth Symposium (International) on Detonation*, Arlington, Office of the Chief of Naval Research, 1989. 407~416
- 4 Johnson J D. Carbon in Detonations. In: Wanda J M ed. *Proceedings of the Ninth Symposium (International) on Detonation*, Arlington, Office of the Chief of Naval Research, 1989. 417~424
- 5 Yamada K, Sawaoka A B. Very Small Spherical Crystals of Dispersted Diamond Found in a Detonation Product of Explosive and Their Formation Mechanism. *Carbon*, 1994, 32(4): 665~673
- 6 Zhang Yafei, Zhang Fangqing. A Study of Phase Transformation Between Diamond and Graphite in P-T Diagram of Carbon. *Carbon*, 1994, 32(8): 1415~1418
- 7 Bundy F P. Pressure-Temperature Phase Diagram of Elemental Carbon. *Physica, A*, 1989, 156: 169
- 8 Berman R, Simon F. Diamond Graphite Equilibrium Line in Their Phase Diagram. *Z Electrochem*, 1955, 59: 333
- 9 Gokien N A, Chang E T, Poston T M et al. Determination of Graphite/Liquid/Vapor Triple Point by Laser Heating. *High Temperature Science*, 1976, 8: 81~91
- 10 Togaya M, Sugiyama S, Mizubara E. Melting Line of Graphite. In: Schmidt S C et al eds. *High Pressure Science and Technology*, New York: AIP Press, 1993. 255~258
- 11 Nagaev E L. Temperature Effect on Ultrafine Diamond Growth in Detonation Wave Front. *Usp Fiz Nauk*, 1992, 162(9): 124
- 12 Toshimopi S. An Evaluation of the Equation of State of Liquid Carbon at Very High Pressure. *Carbon*, 1993, 31(1): 227~233

- 13 菲克特 W, 戴维斯 W G. 爆轰. 北京: 原子能出版社, 1988
- 14 Gleiter H. 纳米材料. 北京: 原子能出版社, 1994
- 15 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: 北京理工大学, 1995
- 16 Polak L S, Mikhailov A S. Self-organization in Nonequilibrium Physicochemical Systems[in Russian]. Moscow: [s. n.], 1983
- 17 Savvakín G L, Trefilov V I, Fenochka B V et al. Possibility of the Phase Transition From Nonideal Carbon Plasma to Crystalline Diamond and the Interaction of Hydrogen with Structural Imperfections of the Diamond. *Sov Phys Dokl*, 1985, 30(6): 521
- 18 徐宝琨, 阎卫平, 刘明登. 结晶学. 吉林: 吉林大学出版社, 1991
- 19 Trefilov V L, Mikhalenkov V S, Savvakín G I et al. Structural Features of Ultradispersed Diamonds and a Hypothetical Mechanism of Their Formation under Highly Nonequilibrium Condition of Detonation Carbon Containing Explosives. *Sov Phys Dokl*, 1989, 34(3): 262
- 20 Kupershtokh A L et al. Presented on 1995 APS Topic Conference on Shock Compression of Condensed Matter. to be published
- 21 Petrov E A, Sakovich G V. Condition for Preserving Diamonds when Produced by Explosion. *Sov Phys Dokl*, 1990, 35(8)
- 22 Kuznetsov V L, Aleksandrov M N, Zagoruiko I V et al. Study of Ultradispersed Diamond Powders Obtained Using Explosion Energy. *Carbon*, 1994, 32(5): 873~882

EXPLORATION OF THE MECHANISM OF SYNTHESIS ULTRADISPERSED DIAMOND BY DETONATION

Chen Quan, Yun Shourong

(Department of Mechanics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

ABSTRACT The author put out some inquires on the mechanism of synthesis ultradispersed diamond by detonation: 1. the traditional phase diagram of carbon can not guide the detonation synthesis process; 2. because of the existence of plasma-crystal direct transition, there may be several kinds of transition coexist; 3. the circumstance of the explosive chamber takes an important role in the synthesis process. Finally, the author proposes the whole research program by a sketch.

KEY WORDS ultradisperse diamond, detonation