

# 炸药爆炸产生超细金刚石微粉问题

章冠人

(中国工程物理研究院流体物理所 爆轰波和冲击波物理重点实验室 成都 610003)

**摘要** 根据所发表的有关炸药爆炸产生超细金刚石微粉问题的文献,文中总结了其形成机理的问题并提出了一种液滴凝聚模型,估算了其在反应区内形成颗粒的大小,量级上和实验是符合的。最后提出了提高生产超细金刚石微粉效率的建议。

**关键词** 超细金刚石微粉 爆炸 液滴凝聚

**中图法分类号** O 521.2<sup>(20)</sup>

## 1 引言

超细金刚石粉末的生产当前在国内已成为热门。其产生机理的研究也相应兴起<sup>[1-3]</sup>。他们总结了国内外对其研究的一些经验和结果,在其基础上加以充实补充,并进行了相应的实验和理论分析,对超细金刚石微粉的形成机理的认识前进了一大步。但对其形成机理仍存在分歧。例如,有些人认为这种超细金刚石微粉的生成图象为在炸药爆轰反应区内,炸药分子键在极短时间内断裂,分解为类气态自由原子,其中碳原子在高温高压下凝聚成液滴,液滴通过凝聚而长大,然后在反应区内经相变而成金刚石微粉。另一种认识为在反应区内多余的碳经等离子体-晶体相变,液-固相变和固-固相变产生了金刚石微晶。另外有些人认为金刚石仅阻止在反应区内生成;另一部份人则认为在稀疏区内也可以生成,等等。

本文的目的,在于对一些金刚石微粉,根据一些实验事实,提出一些粗浅的看法。

## 2 爆轰产生金刚石微粉机理中存在的一些疑问

总括当前研究的文献表明,爆轰产生金刚石微粉机理中存在的一些问题如下:

(1)金刚石微粉是由液滴聚集后发生液-固相变而成,还是由多相物质发生相变而成。

(2)按照碳的相图,多数炸药的爆温不足以达到液体碳的温度,是否相图不适用于动力压缩。

(3)金刚石颗粒为何如此微小。

对于第一个问题的实验事实是从爆轰炸药生产的金刚石微粉电镜观察结果大部分呈类球形和多边形,少数呈较规则的立方形,如图1所示。其颗粒大小只有几个纳米。而用静压产生的金刚石微粉如图2所示,其颗粒大小可达几百个纳米。同样,用动压冲击波压缩石墨粉末产生的金刚石颗粒也可以达几百个纳米。由于静压和用冲击波压缩时,金刚石颗粒的大小决定于石墨颗粒的大小,石墨颗粒的尺寸在几纳米到几百纳米之间,金刚石的颗粒大小也在此范围内。它

<sup>(20)</sup> 章冠人,男,1927年12月生,研究员,博士生导师。

1997-01-02收到原稿,1997-05-19收到修改稿。

们的生成均是由石墨颗粒发生相变而产生的金刚石；而用炸药爆炸产生的金刚石颗粒大小大约在 10nm 范围内，个别爆压、爆温高的炸药产生的金刚石颗粒可达几十纳米。这就说明炸药爆炸产生的金刚石颗粒是由碳原子凝聚而成。在凝聚过程中，似乎呈液滴状，经冲击波后迅速冷却，液滴来不及再结晶，因而呈球形或多边形，但颗粒内部结构均保留了金刚石相的结构。而由静压或由冲击波压缩石墨粉末产生的金刚石，因为其保温、保压时间较长，石墨颗粒有较长的时间产生相变为金刚石，所以其晶粒较大，晶界分明。

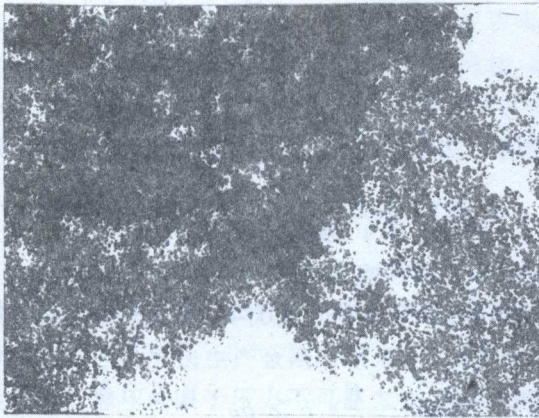


图1 爆轰生产金刚石微粉电镜照片

Fig.1 Photograph of the ultradispersed diamond by detonation

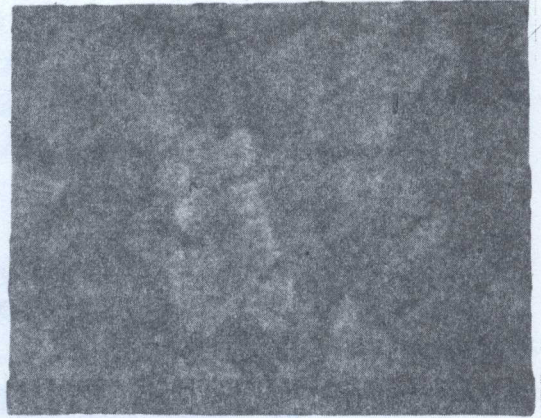


图2 用静压生产的金刚石微粉

Fig.2 Diamond powder synthesized by static method

第二个问题为相图是否适用的问题。图3为 Bundy 等<sup>[4]</sup>通过实验得到的碳相图。图中 *B-S* 称为 Berman-Simon 线<sup>[5]</sup>，线以上为金刚石相区，线以下为石墨区，右边为液相区。金刚石相区又分为上下两部分，上半部为绝对金刚石区，下半部稳态为金刚石，亚稳态为石墨。石墨区也分为左右两部分：右区为石墨，左区中稳态为石墨，亚稳态为金刚石。O 点为三相点， $T=4710\text{K}$ 。

根据这个相图，一般炸药除 BTf 外，爆轰产生的温度和压力 (CJ 点  $T=3\times 10^3\sim 4\times 10^3\text{K}$ ,  $p=20\sim 30\text{GPa}$ ) 只可能达到图中 A 点处，即不可能有液态碳的出现。何来碳液滴的出现。但许多学者<sup>[6~8]</sup>均认为存在碳液滴，甚至有气相碳的存在。于是存在一个疑问，即这个相图是否不适用于爆轰产生的金刚石粉末，是否存在碳熔点降低的现象。

作者认为这些现象均起源于炸药爆轰阵面后炸药分子的分解。分解后出现碳原子及其它氧、氢、氮等原子或基因。经过互相碰撞形成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$  等，同时碳原子和碳原子的互相碰撞，最初可以形成许多原子数十分少的碳晶体或金刚石晶体，由于原子数十分少，大部分原子分布在表面，因而表面能很大。这些原子数很少的晶体，表面吸附力很强，扩散很快，确实有些像气体分子或液滴，它们也可以说是无定形的晶体，Yamada 等也认为是这样<sup>[9]</sup>。这些无定形晶体又经过碰撞凝聚最后形成 10nm 左右的液滴，经爆轰波后很快降压、降温，仍基本保留了球形或类球形，但其内部原子结构已完成了金刚石相的转变。Titov 等<sup>[10]</sup>用示踪  $^{13}\text{C}$  进行的爆轰实验，得出的结果也证明了有 80% 的自由碳原子变为金刚石。所以对碳相图的疑问归根到底是因为颗粒中的原子数太少，在高温和高压下，不可能形成十分牢固的金

石晶体,但也不是完全无定形的液体。

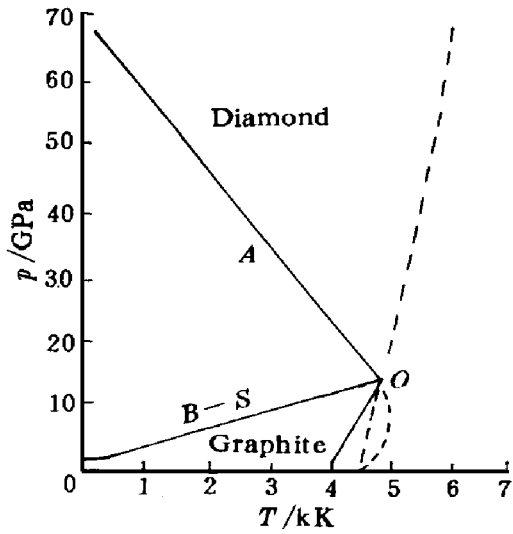


图 3 碳相图

Fig 3 Phase diagram of carbon

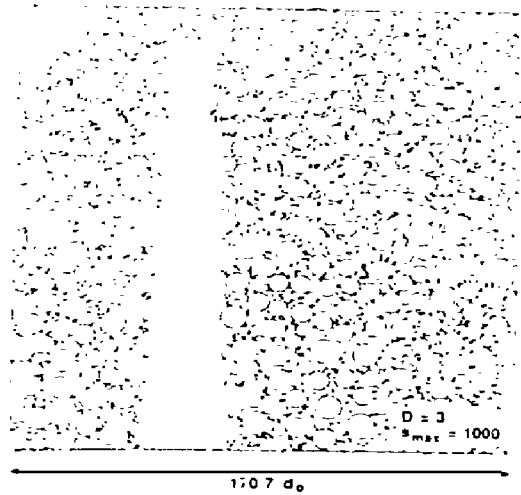


图 4 液滴凝聚的滑移模型

Fig 4 Sliding model of liquid drop coagulation

另外碳转变为金刚石还存在一个相变速率的问题,这和相图没有什么关系。例如由石墨经冲击相变成金刚石相的速率可以表示为<sup>[11]</sup>。

$$\frac{d\lambda}{dt} = \begin{cases} A \left[ 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{p - p_H}{B} \right)^n \right\} \right] \exp \left( \frac{-E}{RT} \right), & p \geq p_H \\ 0 & p < p_H \end{cases} \quad (1)$$

式中:  $\lambda$  为碳的百分数,  $p_H = 19.5 \text{ GPa}$   $E$  活化能,  $T$  温度,  $R$  气体常数,  $A, B, n$  均为常数, 由实验定出。从上式可以看出相变的阈值为  $19.5 \text{ GPa}$  而不是  $B-S$  线上的值。这可以这样来解释: 式 (1) 表示的是碳在压力为  $p$ , 温度为  $T$  的状态下, 发生金刚石相变的速率, 和相图并无直接的联系。相图只表示各个相以稳态或亚稳态存在的区域; 而相变速率表示相变的快慢程度。

第三个问题为由爆轰产生的金刚石为什么只有几个纳米。许多学者的研究结果认为由于金刚石的产生区域仅限制在反应区内, 反应区时间很短, ( $\mu\text{s}$  量级), 所以金刚石不可能凝聚得很大。至于为什么论证的结果是限制在反应区内, 其实验结果有三: 一为导电率随时间变化测量结果, 因为碳液滴相变为金刚石以后, 导电率要发生急剧减小, Staver 等<sup>[12]</sup>测得导电率急剧减小的时间对 TNT 为  $5 \mu\text{s}$ , 对不同成分的 TNT 和 RDX 的混合炸药为几微秒到零点几微秒, 完全和反应区的时间相对应; 二为研究金刚石颗粒尺寸分布和炸药柱大小的关系, 因为炸药柱大小决定了 Taylor 波区的大小, 如金刚石能在稀疏波区产生或长大, 则炸药柱大的应产生大的金刚石颗粒; 但实验结果却毫无关系, 粒子大小分布不发生变化; 三为研究金刚石产生的百分数和爆温爆压的关系。发现爆温爆压越高, 产生金刚石的百分数越大。TNT 的金刚石产生百分数本是最底的, 但如用混合炸药将其包围, 在其内产生马赫爆轰, 也可以获得高的金刚石百分率, 这也说明金刚石仅在反应区内产生。

作者应用液滴凝聚模型, 假设在爆轰波阵面上炸药中的碳原子已经完全分解出来。由碳原子间的碰撞而发生凝聚, 可以用液滴凝聚的滑移模型来估计其最大的半径, 即在液滴所经过处, 其体积内的液滴全部被凝聚成一个液滴, 如图 4 所示。则设碳液滴的半径为  $r$ , 每个碳原子所构成的晶核半径按液态金属计算约为  $R_c = 1.38 \times 10^{-9} \text{ cm}$ 。按 B 混合炸药计算每单位体积内的碳原子数  $n_0 = 8.85 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 。液滴半径和所行距离的微分方程式为

$$\frac{dr}{dx} = \frac{n_0 V_0}{4} \quad (2)$$

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi R_c^3 \quad (3)$$

积分后, 可得

$$r - r_0 = \frac{n_0 V_0}{4} (x - x_0) \quad (4)$$

忽略液滴的初始半径  $r_0$ , 用  $R_c$  及  $n_0$  的数值代入式 (4), 反应区宽度  $x - x_0 \approx 10^{-7} (\mu s) \times 0.5 \text{ cm } \mu s$  可以求得  $r \approx 10 \text{ nm}$ , 这个最大半径和实验结果是十分符合的。实验结果<sup>[10]</sup>平均金刚石直径为  $5 \text{ nm}$ 。上面的最大半径当然有些高估, 因为它凝聚了所有的碳原子, 实际上, 其中只有一部份能够凝聚, 其余要变为爆轰产物的其它成分, 一般只能 50% 左右的碳能变为金刚石, 所以上面的最大半径也应减半计算, 只就变为直径  $d = 10 \text{ nm}$  或更小。

### 3 提高金刚石得率和颗粒大小的设想

从上面的讨论可知, 人造金刚石的生产只要按相图上的要求将碳粉加热加压到金刚石区, 然后设法减压降温, 其状态变化路线在高温高压区应不跨越  $B - S$  线, 否则仍将变为石墨。所以现在有三种方法生产金刚石粉末: 一为静压法; 二为动压压缩碳粉法; 三为炸药爆炸直接产生微粉。静压法限于压力不可能太大, 相变速率不高, 如无触媒作用不能再结晶形成大的金刚石。由动压压缩碳粉产生的金刚石, 由于在降压、降温时不易控制, 部份要发生石墨化, 加之只在冲击波阵面附近发生相变, 所以得率不高, 颗粒大小限于原料颗粒的大小。由炸药直接爆轰只能产生超细金刚石微粉。

所以要提高金刚石得率和颗粒大小必须提高压力和温度, 最好到熔化区, 然后降压、降温, 其路径必须由金刚石区直接缓慢地降到常压、常温。这样, 就可以得到大的金刚石颗粒。但技术问题十分困难, 要达到几十吉帕和四千度以上, 那怕只要几个微秒, 但要回收得到金刚石, 其降压、降温过程只能在低温低压时跨越  $B - S$  线, 是十分困难的。可能只有用地下核试验方能解决; 但那样生产的金刚石成本可能太昂贵了。所以要人工制造大的金刚石颗粒, 除静压用触媒方法外。市场上人工制造的大金刚石颗粒不过将金刚石微粉加上粘结剂, 加压和加温粘结而成, 并不是真正的金刚石结晶。所以金刚石微粉还有其广泛的应用。提高生产金刚石微粉的得率还有其经济价值。

作者认为提高金刚石微粉的得率的方法为应用宽脉冲的冲击波压缩石墨粉末, 这种冲击波的压力不能太高, 应介于静压法压力和动压法压力之间, 略高于静压法, 约在  $7 \sim 16 \text{ GPa}$  之间, 脉宽  $\approx 10^{-4} \text{ s}$  左右。方法为做一个厚的活塞作为飞片, 加速活塞冲击石墨靶, 由于活塞的厚度, 此冲击波的加压和稀疏可以维持较长时间, 又由于压力不太高, 回收容器等不致成问题。这样, 也许可以将金刚石微粉的得率提高达 90% 以上, 颗粒大小则决定于石墨的颗粒度, 也许可以达  $\mu \text{m}$  的量级。

以上意见仅为初步分析结果, 希望引起大家的讨论。

## 参 考 文 献

- 1 陈 权, 恽寿榕. 爆轰合成超细金刚石机理探讨. 爆炸与冲击, 1996 16(4): 326~ 332
- 2 周 刚. 利用炸药中的碳爆轰合成超细金刚石的研究: [博士论文] 北京: 北京理工大学, 1995
- 3 李世才. 炸药爆轰合成超细金刚石的研究: [博士论文] 北京: 北京理工大学, 1996
- 4 Bundy F P, Bassett W A, et al The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon Updated Through 1994 Carbon, 1996 34(2): 141
- 5 Bem an R, Simon F. Diamond Graphite Equilibrium Line in Their Phase Diagram. Z Electrochem, 1955 59 333
- 6 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
- 7 Togaya M, Sugigama S, Mizubara E. Melting Line of Graphite In Schmidt S C, et al ed High Pressure Science and Technology, New York: AIP Press, 1993 255~ 258
- 8 Nagaev E L. Temperature Effect on Ultrafine Diamond Growth in Detonation Wave Front Usp Fiz Nauk, 1992 162(9): 124
- 9 Yamada K, Sawaoaka A B. Very Small Spherical Crystals of Dispersed Diamond Found in a Detonation Product of Explosive and Their Formation Mechanism. Carbon, 1994 32(4): 665~ 673
- 10 Titov V M, Anisichkin V F, Malkov I Yu. Synthesis of Ultrafine Diamonds in Detonation Waves In Wanda JM, ed Proceedings of the Ninth Symposium (International) on Detonation. Arlington Office of the Chief of Naval Research, 1989 407~ 416
- 11 Кравченко М. Н. О Скорости Фазово-Перехода в Алмаз, в Фортова Кузьменкова Е. А. Редакцией Исследование свойства Вещества в Экстремальных Условиях, Москва, 1990 206~ 209
- 12 Staver A M, Gubareva N V, et al Ultrafine Powders Manufactured with the use of Explosive Energy. Fizika Goreniia i Vzryva 1984 20(5): 100

## PROBLEMS ABOUT SYNTHESIS ULTRA- DISPERSED DIAMOND BY DETONATION

Zhang Guanren

*(Southwest Institute of Fluid Physics, Laboratory for Shock Wave  
and Detonation Physics Research, Chengdu, P. O. Box 523 610003)*

**ABSTRACT** Based upon the published literatures of synthesis ultradispersed diamond by detonation, its formation mechanism is summarized in this paper and proposed a liquid coagulation model. The size of the diamond particles is estimated. The result is in accord with the experiment. Lastly, the author proposed a method of increasing the efficiency of production of the ultradispersed diamond.

**KEY WORDS** Ultrafine dispersed diamond, explosion, liquid coagulation