

装药及外界保护介质对炸药爆轰 合成超微金刚石的影响*

马 峰 恽寿榕 陈 权 陈鹏万
(北京理工大学机电工程系 北京 100081)

摘要 研究了不同保护介质对超微金刚石 (UFD) 生成的影响, 认为爆轰产物与外部介质间的传热速度对 UFD 得率影响很大; 外部保护介质在爆轰产物膨胀阶段的保压作用在 UFD 合成过程中有重要作用。实验结果指出, 要提高 UFD 得率, 装药应存在一个最佳直径。用水和冰作为保护介质可使 UFD 得率超过 10%, 比利用马赫效应装药更适用于实际生产。

关键词 超微金刚石 爆轰 马赫效应

中图法分类号 O 521

1 引 言

利用负氧平衡炸药中碳爆轰合成超微金刚石 (Ultrafine Diamond, 简称 UFD) 的方法在 80 年代中期开始得到研究应用。它是利用在负氧平衡炸药爆轰反应时未被氧化的碳原子或原子团, 在爆炸产生的高温高压条件下聚结长大并相变成金刚石相的技术。应用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 分析表明, UFD 的粒度分布为 2~15nm, 平均粒度为 4~7nm。由于其兼具有金刚石和纳米材料的特点, 且颗粒度集中, 故在人工合成新材料、材料添加剂, 甚至在医药领域, 都有很大的应用前景。由于 UFD 的生产及应用已经从实验室走进了工厂。这就对 UFD 生产过程中的高效率提出了要求。

目前的研究表明, 爆轰产物中碳的最终形成经历了两个主要阶段: (1) 爆轰化学反应过程中游离态碳相的形成, 同时相变成金刚石; (2) 游离态碳随爆轰产物膨胀, 继续相变成金刚石及石墨, 并在周围介质中飞散冷却而形成最终产物。两个阶段中凝聚相碳的反应变化过程都为提高 UFD 得率的研究提供了思路。基于提高爆压使装药 UFD 得率提高的思想, 人们利用 RDX 等高能炸药与 TNT 混合提高爆压, 甚至制作结构精细的装药形成马赫效应以显著提高压力来提高得率^[1]。

在第二个阶段后期, UFD 在随爆轰产物飞散的过程中要发生氧化和石墨化等过程。与之紧密接触的周围介质对于抑制此类过程发生, 保护生成的金刚石具有重要作用。Petrov^[2]、Savvak in^[3]以及 Malkov 等^[4]都对装药周围的不同气体介质, 以及凝聚态介质对 UFD 得率的影响进行了实验研究, 并得到了 UFD 得率随整个爆炸容器热容量的增加而提高的结论。但是由于高温高压的爆炸产物与周围介质的作用及传热过程极为复杂, 要得到对于合成金刚石研究有指导意义的关系是非常困难的。

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号 59572025)。

马 峰: 男, 1973 年 10 月生, 硕士研究生。

1997-11-12 收到原稿, 1998-01-16 收到修改稿。

2 实 验

本实验采用容积为 1.6m^3 的球形爆炸罐, 将药柱悬挂在爆炸罐中心位置。罐可抽空, 再视实验需要充入不同的气体。保护金刚石所采用的凝聚态介质有盐、水、冰几种情况。装药结构采用马赫效应药柱和普通均匀装药结构两种。马赫效应装药结构分两层: 外层为 TNT/RDX (30/70) 注装药环, 中间注装纯 TNT 药柱。普通均匀注装结构采用 TNT/RDX 装药, 其中 TNT 占质量比为 50% ~ 70%。为了验证装药尺寸对 UFD 得率的影响, 还注装了细药柱以及环形药柱。

3 炸药与周围介质界面初始参数计算

在进行计算之前, 先作如下假定: (1) 不考虑产物中沿轴向传入的 Taylor 波, 只考虑径向传入的稀疏波; (2) 把轴对称作为平面对称来考虑; (3) 把坐标轴建立在爆轰波阵面, 整个过程看作二维定常可压缩流动。如图 1 所示。

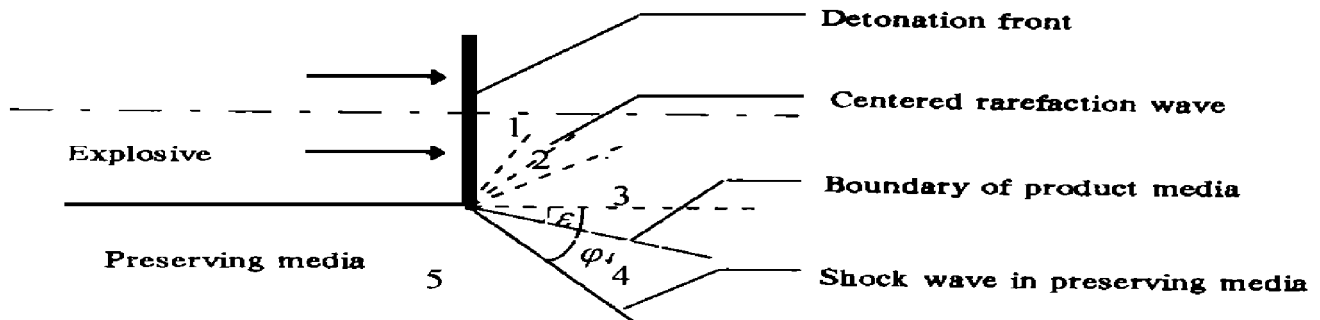


图 1 爆轰产物与保护介质相互作用图

Fig. 1 The expansion of detonation products

图中从爆轰产物 1 区到 3 区为普朗特-迈耶耳膨胀, 则其参数变化关系为

$$\frac{p_1}{p_3} = \left[\frac{\frac{V_- - 1}{2} M_3^2 + 1}{\frac{V_- - 1}{2} M_1^2 + 1} \right]^{\frac{V}{V-1}} \quad (1)$$

$$X = \left| \sqrt{\frac{V_+ - 1}{V_- - 1}} \arctan \sqrt{\frac{V_- - 1}{V_+ - 1} (M_3^2 - 1)} - \arctan \sqrt{M_3^2 - 1} \right| - \left| \sqrt{\frac{V_+ - 1}{V_- - 1}} \arctan \sqrt{\frac{V_- - 1}{V_+ - 1} (M_1^2 - 1)} - \arctan \sqrt{M_1^2 - 1} \right| \quad (2)$$

其中: V 为爆轰产物的多方指数, M_1 、 M_3 、 p_1 、 p_3 分别为 1、3 区产物流的马赫数和压力, X 为介质与产物界面变形角。

图 1 中区域 4、5 界面处的参数变化关系为

$$\tan X = \frac{\left(1 - \frac{d_{m0}}{d_m}\right) \tan h_4}{1 + \frac{d_{m0}}{d_m} \tan^2 h_4} \quad (3)$$

$$\frac{d_{m0}}{d_m} = \frac{b-1}{b} + \frac{a}{b} \frac{1}{\sin h_4} \quad (4)$$

$$p_m = d_{m0} D^2 \sin^2 h_4 \left(1 - \frac{d_{m0}}{d_m}\right) \quad (5)$$

式中: h_4 为介质中冲击波与初始界面夹角, d_{m0} 、 d_m 、 p_{m0} 、 p_m 分别为质中冲击波前后的密度和压力, a 、 b 为介质的冲击压缩参数。

利用方程 (1)~ (4) 及界面处压力连续条件 $p_{30} = p_m$, 编制迭代计算程序可求出所需参数。计算结果见表 1。

表 1 爆轰产物与周围介质界面初始参数

Table 1 Initial parameters of boundary between detonation-products and preserving media

界面参数	气体介质	水介质	盐介质
界面压力 /GPa	8.49×10^{-2}	5.86	9.62
界面速度 / (mm μ s)	6.0	1.42	0.95

4 实验结果及分析

4.1 关于马赫效应药柱

赵升^[1]曾做过一系列利用马赫效应的实验。使金刚石得率达到平均为 10.4%。但是我们的马赫效应实验的得率只有 7.4%, 原因在于铸造马赫效应炸药外环的工艺很难掌握, 使我们实验用的马赫药柱很可能由于质量问题而根本没有产生马赫效应。因此, 我们感到这种方法在大量生产上难以实现。但我们注意到, 考虑 UFD 生成第二阶段的效应, 在装药外面裹以凝聚态介质, 能使 UFD 得率显著提高。

4.2 介质对 UFD 合成的影响

这一部分实验所用的装药 TNT/RDX 均匀注装药柱。所得实验结果见表 2。

表 2 不同保护介质情况下 UFD 得率

Table 2 The yield of UFD preserved by different media

保护介质	惰性气体	水	冰	水	水	盐
装药比例 (TNT/RDX)	60/40	55.5/44.5	60/40	60/40	50/50	60/40
UFD 得率 / (%)	4.5	10.46	9.8	8.35	9.1	6.0

从表 2 中的数据可以看到, 一方面, 装药中 TNT/RDX 的比例对 UFD 的得率影响很大; 另一方面, 在相同的装药条件下, 在装药外裹水或冰介质比单纯惰性气体介质或包裹盐的情况要好得多。TNT/RDX 比例的影响因数据较少, 本文中只讨论保护介质的影响。在对结果进行分析之前, 我们先讨论 UFD 生长环境的变化情况, 如图 2。

图 2 为炸药爆轰反应的压力和温度随时间变化趋势图, 图示第 I 阶段为反应区, 初始冲击波过后压力减小至 C-J 压力。温度则随反应度的增加而逐渐增加, 至 C-J 点温度基本上达到最高。在第 II 阶段, 因爆轰产物的膨胀作用, 压力继续减小, 温度也随之减小。参考碳的相图 (图

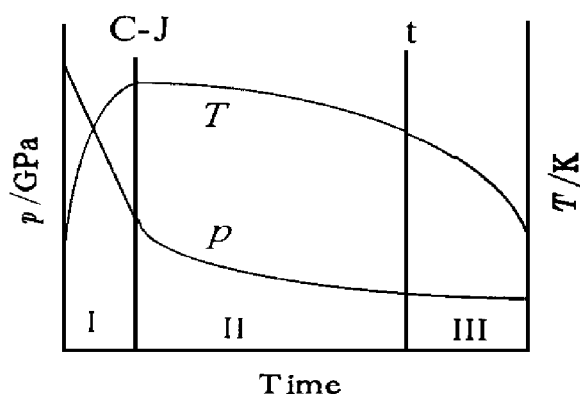


图 2 爆轰反应温度压力变化示意图

Fig. 2 The change of temperature and pressure in detonation

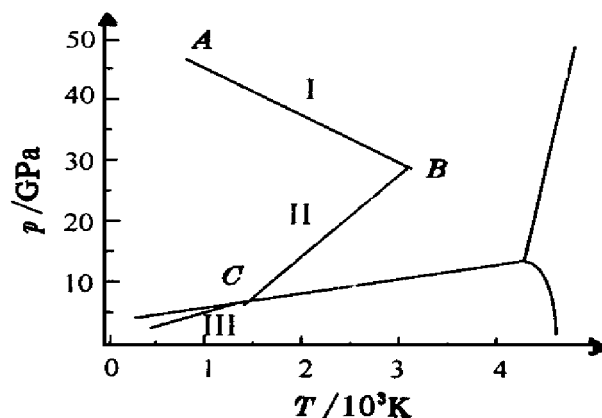


图 3 碳的相图

Fig. 3 Phase diagram of Carbon

3): 图中 A 点为 Von-neumann 峰所达到的状态, B 点为 C-J 点所处的状态, C 点为碳的石墨化开始点。则图中 I、II 过程分别与图 2 中的 I、II 过程相对应。从中可以看出, 我们的目标首先是在第 I、II 阶段内使尽量多的碳相变为金刚石; 其次是尽量减少 III 过程中金刚石的石墨化。

为了比较不同保护介质的作用效果, 我们假定爆轰产物为等熵膨胀, 由状态方程 $p = K d^{\gamma}$ 及热力学关系 $dE = T dS - p dV$ 推导可得其温度变化关系为

$$\frac{T}{T_H} = \left(\frac{p}{p_H}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (6)$$

式中: T_H 和 p_H 分别为 C-J 温度和压力。

由方程 (6) 可以求出经过图 1 中的中心稀疏波后爆轰产物流的温度变化 T 。

另外, 根据碳相图上金刚石-石墨的热力学平衡关系, 可以求出爆轰产物经侧向稀疏后的平衡温度 T_b (其中参数选择见文献 [5]), 在忽略轴向 Taylor 稀疏波的前提下, 我们还可以求出药柱中心部分稀疏的时间 t_b 。计算结果见表 3。

表 3 不同保护介质情况下爆轰产物膨胀温度变化

Table 3 Variation of temperature of the detonation-products preserved by different media

参 数	气体介质	水	盐
压力 p /GPa	8.49×10^{-21}	5.86	9.62
膨胀温度 T /K		1270~1435	1789~2017
平衡温度 T_b /K		1689	2723
膨胀时间 t_b / μ s		7.12	4.02

1) 此数据已经远远低于金刚石-石墨的最低平衡压力, 故已没有必要计算相应的温度变化。

可以看出, 在保护介质为气体时, 爆轰产物经过侧向稀疏后已经进入石墨稳定相区, 这样, 很大一部分碳就会来不及变成金刚石而直接相变为石墨, 造成金刚石产率的降低。而保护介质为水或盐时经侧向稀疏后状态还保持在金刚石稳定区, 且能维持一段时间, 有利于金刚石的生成。

可见在装药周围包裹凝聚态介质明显减缓了侧向稀疏引起的压力下降, 为金刚石的相变

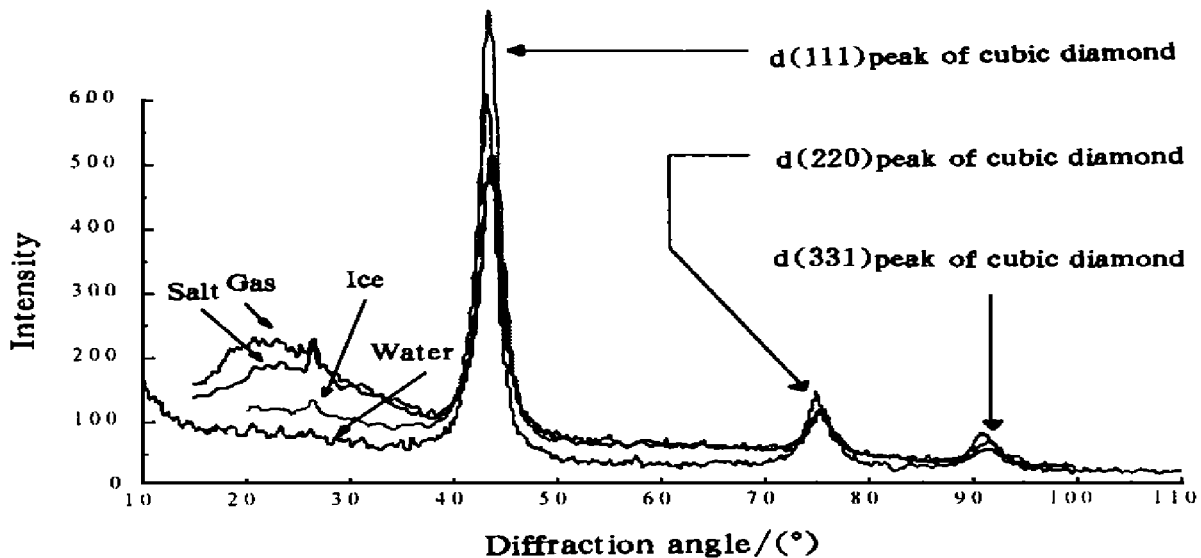


图4 包裹不同介质情况下 UFD 的 XRD 图

Fig 4 XRD spectrum s of UFD preserved by different media

争取了时间。UFD 的 X 射线衍射情况如图 4 所示。对于不同的样品, 我们的提纯条件完全相同, 但是经过提纯, 保护介质为水的 UFD 已经几乎看不到石墨峰了, 而保护介质为气体的 UFD 还有石墨峰。这就证明了上面论述的水的保压作用的有效性, 因为液碳直接结晶的石墨, 其结晶较完整, 接近理想石墨晶体的结构, 氧化剂去除时相对较困难, 而在石墨稳定区由金刚石石墨化得到的石墨结晶程度较差, 氧化剂容易氧化。对于水介质的情况, 由液碳直接产生的石墨较少, 故能被氧化掉。而对于二氧化碳气体介质, 此部分石墨产生较多, 故有一些残余。对于介质为冰和盐时, 虽然有很好的保压作用, 但因为装药的头部是没有固态介质保护的, 在爆炸时较强的稀疏波可以从头部进入, 造成一部分液碳直接相变成石墨。这一点从图 4 的谱中可以看出。

在都具有保压作用的前提下, 冰和水的 UFD 得率比盐的情况要高很多。我们分析其原因在第 III 段过程, 即进入石墨区后的冷却过程。此过程决定于周围介质的热容、爆轰产物与介质的传热方式、导热速度、吸热介质的有效质量等因素。冰在冲击波过后要融化, 吸收一定的融化潜热, 变成的水再与爆轰产物形成对流而有效混合, 充分吸热, 而且还要汽化 (实验中有一定的水蒸汽产生), 吸收汽化热, 故此过程的吸热应是相对较高的。又因为水的比热最大且能比冰更快地与爆轰产物对流混合, 其导热速度也应是很大的。这就决定了当保护介质为冰、水两种情况时, 金刚石以相对较快的速度冷却从而降低了石墨化程度, 提高了得率。而对于介质为惰性气体和盐的情况, 一方面比热较低, 另一方面盐介质与爆轰产物的界面不稳定性发展相对较弱而形不成有效热传导, 也就不能迅速冷却 UFD, 从而造成较严重的石墨化, 造成金刚石的损失。

另外, 由于裹水时比裹冰更容易提纯, 而且在实验中制冰是很困难的, 所以实验中更倾向于用水作保护介质。

4.3 装药的有效直径

本系列实验中涉及了直径及装药形状对 UFD 得率的影响。结果见表 4

在装药比例相同且保护介质都为水的情况下, 表中药环的得率与两种药柱相比要低。这是

因为,爆炸时药环的内外部是水介质,装药的厚度仅为 5mm,爆轰产物迅速被稀疏,使碳在金刚石相区的时间太短,造成了得率下降。

但是并非装药越粗越好。因为装药直径增大时中心部分的爆轰产物由于 Taylor 波的稀疏作用进入石墨相稳定区,得不到侧向保护介质的迅速冷却,则处于此位置的金刚石会因大量石墨化而损失严重。表 4 中,40mm 和 20mm 两种装药情况的数据反映了这种趋势。因此,在 UFD 的爆轰合成中,装药很可能存在一个最佳直径,此直径决定于液碳到金刚石的结晶速度及周围介质的性质(使产物冷却的速度、保压作用等)。

表 4 装药几何特征对 UFD 得率的影响

Table 4 Influence of the geometry characteristics of the charge on the yield of UFD

序 号	(UDD / TNT) / (%)	(UDD / expl) / (%)	装药形状
1	18.8	10.46	40mm 药柱
2	20.24	11.25	20mm 药柱
3	15.75	8.76	药环(壁厚 5mm)

5 结 论

(1)外界介质的传热速率决定着在石墨相区中金刚石的冷却速度,进而决定着金刚石的石墨化程度。水具有高比热且能与爆轰产物形成对流从而有效保护金刚石。冰因能吸收融化潜热且能及时融化成水也能达到很好的效果。

(2)外界介质的保压作用有利于 UFD 的生成。

(3)装药直径对 UFD 的得率有影响,应存在一个最佳直径,尚待实验确定。

(4)我们已经建立了以水作保护介质的生产工艺,使 UFD 得率超过 10%,超过文献 [3] 的最高得率值 8.7%。

参 考 文 献

- 1 赵 升,恽寿榕,等. 马赫效应在炸药爆轰合成金刚石中的应用. 高压物理学报, 1997, 11(2): 110~ 116
- 2 Petrov E A, Sakovich G V, Brylyakov P M. Conditions for Preserving Diamonds when Produced by Explosion. Sov Phys Dokl 1990, 35(8): 765~ 767
- 3 Savvakina G I, Trefilov V I. Structure and Properties of Ultradispersed Diamond Formed During Detonation in Various Media of Condensed Carbon-containing Explosives with Negative Oxygen Balance. Sov Phys Dokl 1991, 36(11): 785~ 787
- 4 Mal'kov I Y. Containment of Carbon in Explosion Chambers. Fizika Goreniya i Vzryva 1993, 29(5): 93~ 96
- 5 Gustafson P. An Evaluation of the Thermodynamic Properties and the P, T phase Diagram of Carbon. Carbon, 1986, 24(2): 169~ 179

THE INFLUENCE OF CHARGE AND PRESERVING MEDIA ON THE YIELD OF ULTRAFINE DIAMOND FORMED DURING DETONATION

M a F eng Y un Shou rong, Chen Q uan, Chen Peng w an
(*Department of Mechanical Engineering Beijing
Institute of Technology, Beijing, 100081*)

ABSTRACT The influence of different preserving media on the UFD production is studied through experiments and analysis. The speed of heat conduction between detonation products (DP) and outside media has great influence on UFD yield. The influence of the preserving media on pressure of the DP also is important to the yield of UFD. The results of experiments indicate that the charge should have a best diameter to improve the UFD yield. The yield of UFD has exceeded 10% using water or ice as preserving media, which is more applicable than Mach-effect charge.

KEY WORDS ultrafine diamond, detonation, Mach-effect