

TNT 爆轰生成纳米金刚石晶核 生成和长大的估计*

恽寿榕 黄风雷

周刚

(北京理工大学,北京,100081)

(西北核技术研究所)

高凤霞 陈权 马峰 陈鹏万 赵生

(北京理工大学)

摘要 以实验测定的爆轰压力和比容等空间分布参数为依据,用简单理论估算温度和反应度,用晶粒均匀成核和长大理论估算了 TNT 爆轰游离碳在上述热力学条件下的金刚石成核和长大过程,估算的金刚石得率与实验值相符。

关键词 超微金刚石;爆轰;相变;晶粒成核;晶粒长大

用爆轰波法合成纳米金刚石,通称超微金刚石(Ultrafine Diamond, UFD),已有十余年历史,且已有小规模生产和应用。由于 UFD 是超硬纳米微粒,应用前景广阔,而爆轰波法作为一种纳米微粒制造方法,有其独特的发展前景。关于负氧平衡炸药中的多余碳怎样形成金刚石的机理,众说纷纭,至今尚无结论,多数学者认为金刚石主要在爆轰波反应区内生成,游离碳以液态或类液态存在,甚至可能存在气态^[1,2]。本文采用经典的热力学和结晶理论,估算金刚石和石墨在反应区和 Taylor 区内的生成过程。在计算中需要知道热力学条件和参数,这在爆轰的高温高压条件下是很难得到的,除了尽量采用实验值外,不得不采用估计值。估算过程为:(1)由实验值结合合理理论计算得到炸药爆轰 Von Neumann 峰到 C-J 点的不同时刻的压力、温度、比容、反应度等值,在此假定负氧炸药多余的碳按反应度生成;(2)生成的碳以类液状态存在,均匀分布在爆轰产物中;(3)类液态碳在该热力学条件下按均匀成核和长大理论计算结晶过程,在此忽略相变对热力学参数的影响。

1 爆轰参数

由刘家聪实验测定的爆轰波剖面参数见文献[3],所用装药为 TNT,密度 $\rho_0 = 1.583\text{g/cm}^3$,爆速 $D = 6820\text{m/s}$ 。由 Fickett 和 Rivard 的简单速度函数关系^[4]

$$\frac{d\lambda}{dt} = 2(1 - \lambda)^{1/2} \quad (1.1)$$

式中 λ 为反应度(反应产物的质量份数)。用该式计算出来的反应区宽度太长,反应时间也太长,改成:

$$\frac{d\lambda}{dt} = k(1 - \lambda)^{1/2} \quad (1.2)$$

1997年10月收稿,1998年5月定稿。

* 国家自然科学基金和国防科工委基金资助项目

式中 k 为系数,可由实验的反应时间 t_c 求得。积分上式得

$$1 - \lambda = \left(1 - \frac{k}{2}t\right)^2 \quad (1.3)$$

设粒子速度 u 和 x 的关系为 $u = ae^{bx}$ 。由 $u-x$ 实验值回归得到系数 a 和 b ,对于反应区

$$u = \frac{dx}{dt} = 2.5176e^{-0.939x}, \quad t = \frac{e^{0.939x} - 1}{2.3691} \quad (1.4)$$

(1.4)式中 t 为时间。对于 Taylor 区

$$u = 2.0514e^{-0.4299x}, \quad t = \frac{e^{0.4299x} - 1.2451}{0.8818 + 0.2598} \quad (1.5)$$

反应区宽 $x_c = 0.51\text{mm}$,代入(1.4)式得 CJ 状态时间 $t_c = 0.2598\mu\text{s}$;将 t_c 代入(1.3)式,即可求得 $k = 7.6982$ 。于是(1.3)式成为

$$\lambda = 1 - (1 - 3.8485)^2 \quad (1.6)$$

计算反应区的温度,由能量守恒方程

$$e - e_0 = \frac{1}{2}P\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) + \lambda Q \quad (1.7)$$

式中 P, V, e 是反应度为 λ 时的压力、比容和内能;角标 0 为初始状态; Q 为炸药反应热,取 $Q = 4.5217 \times 10^6 \text{J/kg}$ 。温度 T 为

$$T = T_0 + \frac{e - e_0}{C_v} \quad (1.8)$$

式中 T_0 作为炸药初始温度,取 $T_0 = 293\text{K}$ 。将已知 CJ 点的值代入(1.7)式,取 CJ 温度 $T_{cj} = 3140\text{K}^{[5]}$,代入(1.8)式求平均比热 C_v ,得 $C_v = 2044.5\text{J/kg} \cdot \text{K}$ 。对于 Taylor 区的温度计算采用等熵膨胀关系

$$T = T_{cj} \left(\frac{P}{P_{cj}}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}, \quad \rho = \rho_{cj} \left(\frac{P}{P_{cj}}\right)^{1/\gamma}, \quad \gamma = 1.33 + 1.902e^{0.01(1/2.073-1/\rho)} \quad (1.9)$$

由(1.4)~(1.9)式可求不同 x 处的 t, λ 和 T 值。由于实验数据范围不够,需要延扩到石墨稳定区,将 Taylor 区的 $P-t$ 关系回归得到 $P = 20.8733e^{-0.5577t}$ 。给出不同时间 t ,可算出相应的压力等参数。在 $x=0$ 处, $\lambda=0$,由(1.7)、(1.8)式求得 VonNeumann 点温度 $T_v = 1901.7\text{K}$ 。由 JWL 状态方程求 VonNeumann 峰(即 $\lambda=0$)处温度 T_v ,得 $T_v = 1952.9\text{K}$,与上面由爆轰波剖面数据计算值 1901.7K 较一致。

2 相变估算

爆轰反应区内未氧化碳为类液体状态,呈液滴形式存在,液滴中碳相变为金刚石或石墨,用均匀成核和长大理论估算结晶过程。在此未考虑晶粒尺寸对熔点等参量的影响。

2.1 碳的固液界面自由能

参照宏观液态金属凝固理论^[6],液固界面自由能 σ_{il} 为

$$\sigma_{il} = \sigma' + \sigma'' \quad (2.1)$$

式中 σ' 为液相对界面自由能的贡献; σ'' 为晶体对界面自由能的贡献。

$$\sigma' = T_m S' \quad (2.2)$$

式中 T_m 为熔点; S' 为液相在液固界面处的构型熵

$$S' = \frac{NK_b}{b} \int_0^b W(Y) \ln W(Y) dY, \quad N = \frac{A_v b}{V_c} \quad (2.3)$$

式中 N 是在液固界面处的 b 距离内液相中单位面积的原子数; b 是晶面垂直方向上的液相构型区域的宽度; K_b 是波尔兹曼常数; $W(Y)$ 是表面分布函数, 假定它与液相内偶相关函数相等; Wang C Z 用 Tight-Binding Molecular Dynamics (TBMD) 方法计算了高密度液态碳的偶相关函数等参数^[7], 该液态碳中原子间存在 SP^3 杂化轨道共价键, 与爆轰热力学状态相近, 根据 Wang 的数据, 近似计算得到 $S' = -0.08148 \text{ erg/cm}^2 \cdot \text{K}$; A_v 为阿佛加的罗常数; V_c 为液碳摩尔比容。

金刚石的熔点与压力有关, 由 F P Bundy 的新的碳相图^[8]处理得关系:

$$T_{\text{md}} = 4403.9018 + 22.482946P - 0.095219638P^2 \quad (2.4)$$

T_m 单位为 K, P 单位为 GPa。对于石墨, 熔点与压力关系不大, 取 $T_{\text{mg}} = 4700 \text{ K}$ 。

$$\sigma'' = \frac{n_i \Delta H_m}{4A_v} \quad (2.5)$$

式中 ΔH_m 为熔化热, 对于金刚石^[9]和石墨: $\Delta H_{\text{md}} = 29.3 T_{\text{md}} \text{ J/mol}$, $\Delta H_{\text{mg}} = 26.3 T_{\text{mg}} \text{ J/mol}$; n_i 是晶面的原子面密度。用 n_i 最大的晶面值(成核率最小), 令 n_d 为金刚石的 n_i , 金刚石晶格常数 $a = 0.3556 \text{ nm}$, 111 面单层原子面密度为 $2.3094/a^2$, 考虑到 111 面第二层原子的贡献为 85%, 则 $n_d = 4.4889 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 。对于石墨, 六边形面积 $a_0^2 \sin 60^\circ$, $a_0 = 0.2461 \text{ nm}$, 有 2 个碳原子, $n_g = 3.81308 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 。

2.2 碳的液固自由能差 ΔG_{li}

金刚石、石墨和液态碳的 Gibbs 自由能为

$$G_i(T, P) - H = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^{-1} + fT^{-2} + gT^{-3} + \frac{Ae^{a_0 + 0.5a_1 T^2}}{K(n-1)} [(1 + nKP)^{1-n} - 1] \quad (2.6)$$

式中 G 的角标 i 代表金刚石(d)、石墨(g)和液态碳(l); $a, b, c, d, e, f, g, n, A, K, a_0, a_1$ 为系数, H 是石墨在 298.15K 和 0.1MPa 状态下的摩尔焓^[10]。

2.3 临界半径 r_i

$$r_i = \frac{2M\sigma_{li}}{\rho_{oi}\Delta G_{li}} \quad (2.7)$$

式中 M 为碳克分子量, ρ_{oi} 为固相密度。对金刚石, 常温常压 $\rho_{00} = 3.5153 \text{ g/cm}^3$, 现取 $\Delta P = 20000 \text{ MPa}$, $\Delta T = 3000 \text{ K}$, 得 $\rho_{od} = 3.482 \text{ g/cm}^3$ 。石墨未作修正, 取 $\rho_{0g} = 2.226 \text{ g/cm}^3$ 。

2.4 成核能 ΔG_{mi}

$$\Delta G_{mi} = \frac{4}{3} \pi \sigma_{ie} r_i^2 \quad (2.8)$$

2.5 成核率 I_i

$$I_i = \frac{Dn}{R^2} \exp\left(\frac{-\Delta G_{mi} - \Delta E}{K_b T}\right) \quad (2.9)$$

式中 D 是液相中原子通过液相—晶胚界面迁移的扩散系数, 取 $D_{8000} = 0.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[7], 是 8000K 时的值, 而 $D = D_{8000} \times T/8000$; R 是密度为 4.4 g/cm^3 液碳中原子平均距离, $R = (0.3667A_v)^{-1/3}$; n 为单位体积中的原子数, 取初始 1cm TNT 炸药, 密度 $\rho_0 = 1.583 \text{ g/cm}$, 爆轰后游离碳占总重的 18.14%^[11], 某时刻的 n 值为

$$n = \frac{\rho \times 0.1814A_v}{M} - n_s \quad (2.10)$$

n_s 为已相变为固相的碳原子数; ΔE 为活化能, 用单位原子液界面自由能表示 $\Delta E = \frac{\sigma_{il}}{n_i}$ 。

2.6 晶核长大

$$m_d = n^{2/3} A \frac{D}{R^2} \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_b T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_{il}}{K_b T}\right)\right] \quad (2.11)$$

式中 m_d 为晶核表面原子增加速率; A 为晶核表面能接受新原子的位置的分额, 取 $A = 0.5$ 。在 dt 期间晶粒半径 r_{cd} 增加的半径 dr (nm) 为

$$dr = r_{cd} \left(\frac{m_d M dt \cdot 3 \times 10^7}{r_{cd} \rho_{od} A_v} + 1 \right)^{1/3} - r_{cd} \quad (2.12)$$

为了比较, 用平面一维长大线速度 V_c 表示:

$$V_c = m_d M / A_v \rho_{od} \quad (2.13)$$

从 Von Neumann 峰到 Taylor 区共有 21 组数据, 按 20 个时间段, 逐段计算, 每段取相邻温度、压力和反应度的平均值。计算步骤为: 第一段 dt_1 , 计算成核率 I_1 , 晶核半径为 r_{cd1} ; 第二段 dt_2 , 计算 I_2 , 晶核半径为 r_{cd2} , 计算 dt_1 期间生成的晶核长大, 晶核半径增加为 r_{cd12} , 此时生成的 UFD 的总质量 M_2 为 $M_2 = \frac{4\pi}{3} \rho_{od} (I_1 dt_1 r_{cd1}^3 + I_2 dt_2 r_{cd2}^3)$; 如此一直计算到第 20 段。最后一段已经进入石墨稳定区, 按第 19 段计算得到的 UFD 的 M_{19} 计算得率 Y_{ie} (单位质量炸药得到的 UFD 质量):

$$Y_{ie} = \frac{M_{19}}{\rho_{19} \times 0.1814} \quad (2.14)$$

式中 0.1814 为 TNT 炸药爆轰产物中游离碳含量。

3 估算结果和分析

计算得不同时间 t 的压力和温度关系见图 3.1, 不同 t 的 UFD 晶核成核率 I_d 和 V_c 见图 3.2, UFD 得率 Y_{ie} 见图 3.3。由图可见, V_c 和 T 随 t 变化的趋势相一致, 在 CJ 点, T 最高, V_c 也达到最大值, 以后则迅速下降。 I_d 在反应区内随 T 升高而下降, 在 CJ 点达到最低值: 每立方厘米秒 10^{15} 个晶核; 在 Taylor 区 I_d 随 T 下降而升高, 在 $1.7\mu s$ 时达到最高值: 每立方厘米秒 6.8×10^{22} 个晶核; 然后由于扩散系数随 T 下降的影响加剧而下降。 Y_{ie} 在反应区内增长很快, 但是到 CJ 点仅为 1.1×10^{-6} (图 3.3 中 CJ 点); 在 Taylor 区继续增长, 增长速率愈来愈慢; 在爆轰后 $2.64\mu s$ 时, 温度、压力状态开始进入石墨相稳定区 (图 3.3 中 G 点), UFD 增长到此为止, 相应 $Y_{ie} = 0.039$, 大于文献实验值 $0.028^{[11]}$ 。考虑到 UFD 的石墨化损失和提纯损失, 认为估算值与实验值相近。对于石墨的成核率, 计算表明在反应区内为零, 在 Taylor 区得到金刚石稳定区内生成量也很少, 主要应在石墨相稳定区内生成。总的看来, 反应区内游离碳为类液态, 而 UFD 几乎全部在 Taylor 区内生成, 由此可以说明, 为什么炸药外部保护条件对 UFD 的生成有很重要的影响。

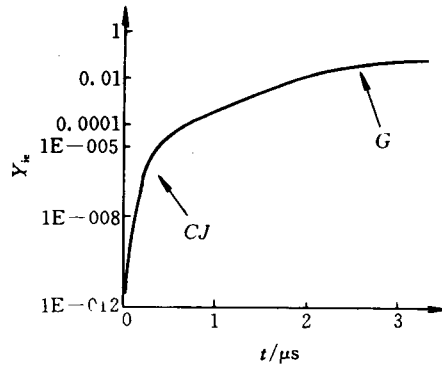


图 3.1 不同时间的实验压力和计算温度
Fig. 3.1 Experimented pressure and calculated temperature vs. time

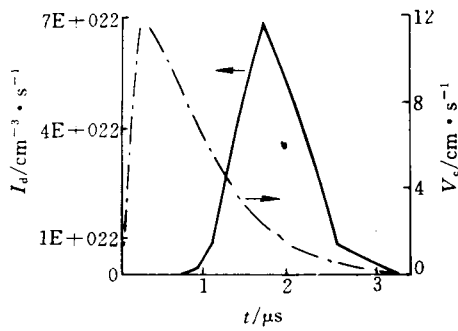


图 3.2 不同时间的金刚石成核速率和长大速度
Fig. 3.2 Nucleation rate and crystal growth velocity of diamond vs. time

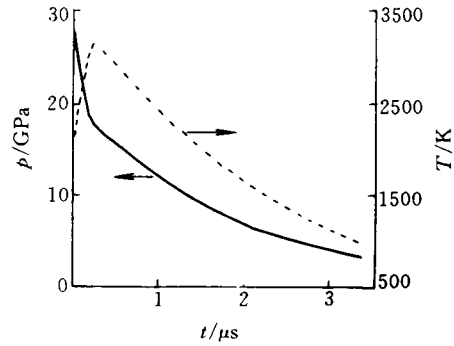


图 3.3 不同时间的金刚石得率
Fig. 3.3 Diamond yield vs. time

本估算方法原则上适用于其它炸药和不同爆轰条件,当然需要有爆轰的压力、比容和粒子速度等的实验值。由于计算中作了许多近似,所采用的参数值有待推敲,因此整个计算仅是估算,尚待进一步改善。

参 考 文 献

- 1 Yamada K, Sawaoka A B. Carbon, 1994,32(4):665~673
- 2 Malkob I Yu, et al. Fizika Goreniya I Vzryva, 1993,29(4):131~134
- 3 刘家聪. 爆炸与冲击,1984,4(3):31~39
- 4 Fickett W, Davis W C. 薛鸿陆等译. Detonation, 原子能出版社,1998:28.
- 5 Gogulya M F, Brazhnikof M A. The Proceedings of the Tenth Symp. (Inter.) on Detonation, 1993:542~548
- 6 Ewing R H. Mag P, 1972,25:779
- 7 Wang C Z, et al. Physical Review B, 1993,47(22):14835
- 8 Bundy F P. Physica A 156, 1989:169~178
- 9 Healand D M, Carbon, 1976,14:357~361
- 10 Gustafson P. Carbon, 1986,24(2):169~176
- 11 Titov V M, et al. The Proceedings of the Ninth Symp. on Detonation, 1989:407~416

ESTIMATION ON THE NUCLEATION RATE AND THE CRYSTAL GROWTH VELOCITY OF ULTRAFINE DIAMOND IN TNT DETONATION

Yun Shourong Huang Fenglei

Zhou Gang

(Beijing Institute of Technology, Beijing,100081) (Northwest Institute of Nuclear Technology)

Gao Fengxia Chen Quan Ma Feng Chen Pengwan Zhao Sheng

(Beijing Institute of Technology)

Abstract Based on experimental data, reactivity and temperature at various points of time in the TNT detonation reaction zone and Taylor zone are calculated. The nucleation and the growth of diamond from free carbon as is formed in the TNT detonation reactive zone have been estimated by classical homogeneous crystal nucleation and growth theory. The estimated yield of ultrafine diamond is in agreement with that from the experimental data.

Key words ultrafine diamond, detonation, phase transitions, nucleation, crystal growth