

可膨胀石墨瞬时膨化模型及理论计算

高欣宝¹, 张俊坤¹, 李天鹏¹, 王龙², 汪金军¹

(1. 军械工程学院, 石家庄 050003; 2. 总装备部驻葫芦岛地区兴城军代室, 辽宁 兴城 125125)

摘要: 根据基础爆轰波模型, 结合燃爆剂和可膨胀石墨混合物的反应特点, 提出了较为可行的可膨胀石墨瞬时膨化模型, 并利用能量守恒定律、气体等熵膨胀方程、燃爆和膨化反应方程, 对膨化完成后产物的热力学参数进行理论求解, 为研究膨胀石墨扩散奠定了基础。

关键词: 可膨胀石墨; 爆轰模型; 瞬时膨化

中图分类号: TQ560.1 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)04-0033-04

Instantaneous Expansion Model of Expandable Graphite and Theoretical Calculation

GAO Xin-bao¹, ZHANG Jun-kun¹, LI Tian-peng¹, WANG Long², WANG Jin-jun¹

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2. Huludao Military Representative Office of the General Armaments Dept., Xingcheng 125125, China)

Abstract: A more feasible instantaneous expanded expandable graphite model was put forward according to the basic detonation wave model combining with the reaction characteristics of the blasting agent and the reaction mixture. The thermodynamic parameters of expansion product were solved by using energy conservation, gas expansion equation, and blasting and expansion reaction equation. The purpose was to provide reference of study of the diffusion of expandable graphite.

Key words: expandable graphite; detonation model; instantaneous expansion

可膨胀石墨经高温膨胀后形成疏松多孔的蠕虫状石墨, 与传统毫米波干扰材料相比具有粒子大、密度小、飘浮性好, 留空时间长、遮蔽波段宽等特点, 在光电对抗领域, 尤其是在毫米波和宽波段对抗干扰中具有广泛的应用^[1]。可膨胀石墨瞬时膨化模型及膨化后产物的热力学参数会直接影响膨胀石墨成烟

后的干扰效能, 近年来国内外学者对膨胀石墨的研究多是针对其动态制备方法, 对可膨胀石墨瞬时的膨化模型及膨化后产物的热力学参数研究很少。因此, 笔者在研究了基本爆轰波模型和可膨胀石墨膨化机理后, 建立了可膨胀石墨瞬时膨化模型, 并对其热力学参数进行了理论计算和实验验证。

收稿日期: 2010-09-06

作者简介: 高欣宝(1966—), 男, 山东广饶人, 博士生导师, 教授, 主要研究方向为弹药工程。

1 可膨胀石墨结构及膨化机理

石墨具有层间结构,层面内碳原子以 sp^2 杂化轨道电子形成共价键,同时各个碳原子又与 $2p_z$ 轨道电子形成金属键,形成牢固的六角网状平面炭层,碳原子间的键合能为345 kJ/mol,原子间距为0.142 nm;在层与层之间,则以微弱的范德华力结合,键能为16 kJ/mol,层间距为0.335 4 nm。碳层之间的结合力弱,间距较大,导致多种原子、分子、离子和离子团可以插入层间空隙,形成石墨层间化合物^[3],即可膨胀石墨。

可膨胀石墨是一种利用物理或化学的方法使非炭质反应物插入石墨层间,与石墨的六角网络平面结合的同时又保持了石墨层状结构的晶体化合物。它不但保留了石墨原有的理化特性,而且由于碳原子层与插入层原子的相互作用又产生了一系列的新特性,如高导电性、超导性、电池特性、催化剂特性、储氢特性等,因而被用作极富特色的功能材料、结构材料,吸引了众多学者进行研究^[4]。

石墨与硫酸反应生成石墨硫酸盐层间化合物,如图1所示^[5]。

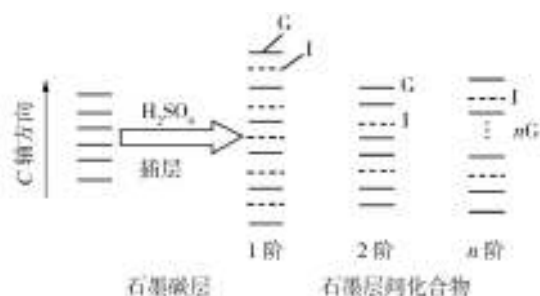


图1 石墨硫酸盐层间化合物结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of sulfate graphite intercalation compound

可膨胀石墨经高温处理,发生急剧分解,石墨碳层沿C轴方向产生大幅膨胀,从而形成了疏松多孔的蠕虫状膨胀石墨。图2为膨胀石墨的低倍数扫描电镜照片,图3为其高倍数扫描电镜照片。

2 可膨胀石墨瞬时膨化模型

可膨胀石墨的瞬时膨化是利用燃爆剂燃爆时所放出的热量和气体,促使其插层物质发生受热分解



图2 膨胀石墨外观

Fig. 2 SEM appearance of expanded graphite



图3 膨胀石墨表面孔隙结构

Fig. 3 SEM graph of graphite surface' pore structure

并完成膨化,所以研究燃爆剂的燃烧模式及爆轰模型有利于建立可膨胀石墨瞬时膨化模型。

2.1 爆燃与爆轰分析

从本质上讲,爆燃和爆轰是根本不同的燃烧模式,慢速的称为爆燃,快速的称为爆轰。慢速爆燃模式很容易实现,只需用一个很弱的点火源即可,相对于波前未反应物来说是亚音速传播,典型的传播速度为每秒几米的量级。对大多数物质来说,直接激发爆轰需要大约 $10^3 \sim 10^6$ J的起爆能量,相对于波前未反应物来说是超音速传播,典型速度为每秒几千米的量级^[6]。爆燃波是一个亚音速的膨胀波,它可以扰动波前反应物状态,跨过波面,压力和密度都是下降的;爆轰波与之相反,是一个超音速的冲击波,波前未反应物处于未曾扰动的初始状态,跨过波面压力和密度是增加的。在适当的条件下,爆燃模式可以突发转变为爆轰模式。

2.2 基本爆轰模型

在爆轰波传播过程中,爆炸物因受到强烈冲击

作用而发生高速化学反应,形成高温高压的爆轰产物并释放出大量的化学反应热能,所释放出的这些能量又供给爆轰波对下层爆炸物进行冲击压缩,爆轰波就能够不衰减地稳定传播下去。由此可见,爆轰波是后面带有一个高速化学反应区的强冲击波。前沿的冲击波波面与紧跟其后的高速化学反应区构成了整个爆轰波的波面,称为爆轰波面,它将未爆轰的原始产物与爆轰终了产物隔开,其结构如图4所示^[7]。

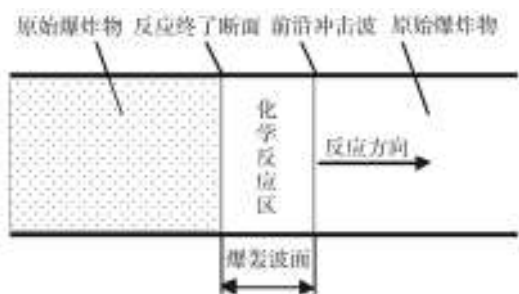


图4 爆轰波面示意

Fig. 4 Schematic diagram of the detonation wave-front

2.3 密闭球形壳体中可膨胀石墨瞬时膨化模型

结合上面的基本爆轰模型,根据密闭壳体中爆轰的特点和可膨胀石墨与燃爆剂混合物的性质,建立瞬时膨化模型。

由于密闭壳体较小,爆炸物反应速度较快,其中的爆轰发展过程是比较复杂的,所以在此处作以下假设:

- 1) 壳体绝热,与外界无能量交换;
- 2) 忽略反应所用时间,即容器内燃烧反应瞬间就全部完成;
- 3) 可膨胀石墨与燃爆剂均匀混合,充满整个壳体;
- 4) 中心位置点火,点火源的能量相对于容器中反应总能量可以忽略不计;
- 5) 反应产物中的气体为理想气体。

由以上假设可得球形壳体中反应面如图5所示。

由于反应物为可膨胀石墨与燃爆剂的均匀混合物,故化学反应区发生的反应既包含了燃爆剂的燃烧反应,也包含了可膨胀石墨的膨化反应。因此,为了便于计算,假设反应区先发生燃爆剂的放热燃爆反

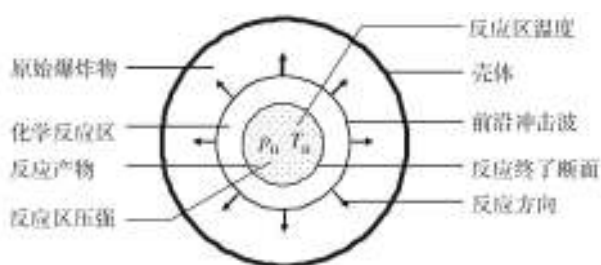


图5 球形密闭壳体中反应面示意

Fig. 5 Spherical closed shell response surface diagram

应,然后可膨胀石墨利用燃爆反应所释放的热量进行膨化反应,故可以把化学反应区分为2个虚拟区,分别是燃爆反应区和膨化反应区,如图6所示。



图6 化学反应区结构

Fig. 6 Structure of chemical reaction zone

2.4 模型参数的计算

燃爆剂膨化可膨胀石墨的过程,实际上是燃爆剂中氧化剂和还原剂发生化学反应,放出热量,可膨胀石墨获得能量瞬间膨化的过程。依据密闭球形壳体中可膨胀石墨瞬时膨化模型,将此化学反应分解后再合并计算反应参数,有利于模型的研究和计算。

化学反应体系的焓变与能量释放的关系如下:

$$\Delta Q = \sum v_j \Delta H_{f_j} - \sum v_i \Delta H_{f_i} \quad (1)$$

式中: v_j , v_i 分别是生成物和反应物的反应计量系数; ΔH_{f_j} , ΔH_{f_i} 分别是生成物和反应物的生成焓。假定体系完全绝热,且反应物和产物的比热不随温度变化,在 298 K 条件下反应时有以下关系:

$$\Delta Q = \Delta H_{298}^0 + \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i \quad (2)$$

式中: ΔH_{298}^0 是反应在 298 K 下的标准摩尔反应热; $(H_T^0 - H_{298}^0)_i$ 是第 i 种生成物在 T 下的相对焓; n_i 是第 i 种生成物的计量系数。

若产物在升温时经历相变(相变温度为 T_r ,相变热为 ΔH_r)、熔化(熔点为 T_m ,熔化热为 ΔH_m)、汽化(沸点 T_b ,汽化热为 ΔH_b),则 $(H_T^0 - H_{298}^0)$ 可以用式

(3)表示^[2]。

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_u} c_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_u}^{T_m} c_p' dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_b} c_p'' dT + \Delta H_b + \int_{T_b}^{T_{ad}} c_p''' dT \quad (3)$$

式中: c_p, c_p', c_p'', c_p''' 分别为产物低温固态、高温固态、液态和气态的摩尔热容。绝热燃烧温度是反应放热使体系达到的最高温度 T_{ad} , 可通过式(1)—(3)联立求得。

在求出体系的最高温度后, 可以通过气体的绝热等熵膨胀求得体系的气体压力。

$$pV^k = \text{常数} \quad (4)$$

式中: p 为气体压力; V 为气体比体积; k 为气体绝热指数, 其值可通过下式求得^[8]。

$$k = \frac{(\sum n_i C_{Vi} + \sum n_i R)}{\sum n_i C_{Vi}} \quad (5)$$

式中: R 为理想气体常数; n_i, C_{Vi} 分别为反应产物中组分 i 的摩尔数和平均定容热容, C_{Vi} 可以利用

卡斯特给出的平均分子热容式求得。

3 实例

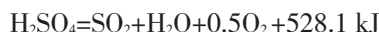
3.1 理论计算

以硫酸插层的可膨胀石墨为例, 含硫量 17% (质量分数, 后同), 膨胀容积为 250 mL/g, 占混合物质量的 45%; 燃爆剂为小粒黑火药 (组成及质量分数为: KNO_3 74.9%, C 13.3%, S 11.8%) 占混合物质量的 55%, 壳体直径为 2 cm, 装填密度为 1.1 g/cm³, 壳体厚度不计, 假设在反应完成的瞬间壳体破裂, 求反应完成后产物的温度 T 和压力 p 。

小粒黑火药的燃烧反应方程为:



可膨胀石墨的膨化反应方程为:



计算结果见表 2。

表 1 不同气体的平均分子热容

Table 1 Different average molecular heat capacity of gas

气体类型	双原子	水蒸气	三原子	四原子
平均分子式热容表达式 C_v	19.58+0.001 88T	14.29+0.009T	40.37+0.002 43T	41.36+0.001 88T

表 2 反应产物质量及其热力学参数

Table 2 Quantity and thermodynamic reaction parameters of reaction product

	$m(\text{K}_2\text{S})/\text{g}$	$m(\text{CO}_2)/\text{g}$	$m(\text{N}_2)/\text{g}$	$m(\text{SO}_2)/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{O}_2)/\text{g}$	T/K	p/MPa
计算值	6.14	7.37	1.56	1.67	0.47	0.41	1 607.29	12.89
实测值	5.526 0	6.934 5	0.987 2	1.876 3	0.365 8	0.023 6	1 523.52	11.31

3.2 结果分析

从表 2 的计算值与实测值的对比中可以看出, 除 SO_2 外实测值均比计算值小, 这是由于黑火药中含有一定质量的硫, 虽然产物中还会产生其它的硫化物, 但依然导致了 SO_2 质量的增加; 其它产物在高温下也存在多种反应, 而且没有新元素的补充, 所以造成了实测质量比计算质量小, 尤其是 O_2 的质量相差较大, 这是由于部分可膨胀石墨、硫、钾和氮等物质均存在氧化反应造成的。温度和压强偏小是因为壳体吸热及破碎消耗了部分能量, 同时无法做到完全绝热, 所以实测值比计算值也要小一些。总体来看, 计算值与

实测值非常接近, 误差并不是太大, 说明此种模型可以较好地完成可膨胀石墨瞬时膨化的相关计算。

4 结语

通过对基础爆轰模型的分析, 建立了可膨胀石墨瞬时膨化的模型, 并对此模型的热力学参数进行了计算和分析, 发现此模型可以较好地完成可膨胀石墨瞬时膨化产物及热力学参数的计算, 为可膨胀石墨云团形成初期的膨胀计算奠定了必要的理论基础。

(下转第 48 页)

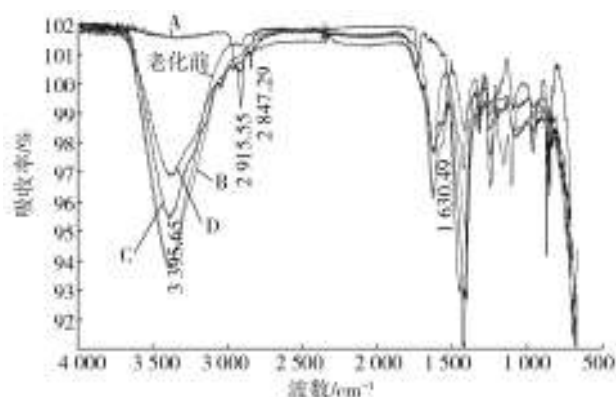


图3 PVC-U 试验前后红外光谱

Fig. 3 PVC-U IR spectrum of before and after the tests

等在样品表面吸附或与样品表面产生化学反应,所以尽管试验后进行了清洗却无法完全清除,导致样品表面颜色快速变化。在试验后期,随着材料老化进程的深入,样品表面逐渐被老化, ΔE^* 值逐渐增大。从加速倍率来看,自然气候老化和人工气候老化的相关性并非恒定,随着人工试验的进行,试验加速倍率均呈现比较相似的走势——逐步增加并且增加幅度逐渐加大。从冲击强度来看,其排序与 ΔE^* 值变化一致。

4 结论

1) 针对 PVC-U 型材,达到同样的外观色差,从快到慢依次为:金属卤素灯 55℃ 连续试验、金属卤素灯 40℃ 连续试验、紫外灯试验、氙灯试验。冲击

强度与色差变化排序基本一致。

2) 通过色差值、冲击强度值的变化比较了自然气候和人工气候的相关性,其结果是:随着人工试验的进行,加速倍率逐步增加且增幅逐渐加大。

3) PVC-U 型材对温度比较敏感,提高温度能加快材料的老化速率。紫外光是引起材料老化的主要因素。材料在吸收红外线和可见光后产生的热会加速材料老化,因此红外线对材料老化的影响不可忽视。

参考文献:

- [1] GB/T 16422.1—2006,塑料实验室光源暴露试验方法 第1部分:总则[S].
- [2] GB/T 16422.3—1997,塑料实验室光源暴露试验方法 第3部分:荧光紫外灯[S].
- [3] GB/T 16422.2—1999,塑料实验室光源暴露试验方法 第2部分:氙弧灯[S].
- [4] GB/T 2423.24—1995,电工电子产品环境试验 第2部分:试验方法 试验 模拟地面上的太阳辐射[S].
- [5] GB/T 8814—2004,门、窗用未增塑聚氯乙烯(PVC-U)型材[S].

(上接第36页)

参考文献:

- [1] 周明善,徐铭,李澄俊,等.毫米波无源干扰技术及膨胀石墨在其中的应用[J].微波学报,2008,24(1):80—86.
- [2] 张倩,张勇,闫军,等.膨胀石墨用燃爆剂的配方优化设计[J].火工品,2008(5):28—30.
- [3] 卢锦花,李贺军.石墨层间化合物的制备、结构与应用[J].炭素技术,2003(1):21—26.
- [4] 高林,张庆,马玲.膨胀柔性石墨块制备及其结构表征

[J].非金属矿,2006,29(4):25—27.

- [5] 吴翠玲,翁文桂,陈国华.膨胀石墨的多层次结构[J].华侨大学学报(自然科学版),2003,24(2):147—150.
- [6] 赵衡阳.气体和粉尘爆炸原理[M].北京:北京理工大学出版社,1996:72—92.
- [7] 陈智刚,赵太勇,侯秀成.爆炸及其终点效应[M].北京:兵器工业出版社,2004:72—137.
- [8] 曲志明,周心权,汪洋,等.瓦斯爆炸气相爆轰参数的数值计算与分析[J].西安科技大学学报,2006,26(3):321—324.