

爆轰合成超分散金刚石的实验研究^①

周 刚^{a, b} 文 潮^a 孙德玉^a 刘晓新^a 黄风雷^b 恽寿榕^b

(a. 西北核技术研究所 西安 710024)

(b. 北京理工大学力学工程系 北京 100081)

摘要 介绍了在密封钢容器内用负氧平衡炸药爆轰合成超分散金刚石的实验研究工作。包括:实验设备的建立、配置;最适宜的炸药成分、配比和生成条件和选取;化学分离以及超分散金刚石结构、属性的测试和分析等。

关键词 超分散金刚石 爆轰灰 合成 化学分离

中图法分类号 O389

从 1982 年首次在凝聚炸药的爆轰产物中发现固体金刚石^[1]以来,围绕这种超分散金刚石(Ultradiispersed diamonds, 简称 UDD)开展了研究其合成机理、合成的最优化条件、得率、化学提纯方法以及微观结构、属性等方面的工作,本文介绍了我们在这个领域进行的一些探索。

1 实验系统

1.1 合成装置

前期工作的合成装置是由 1.6m³ 的近似圆柱形的密闭钢容器配置一台真空泵和水泵组成,容器真空度可达 3kPa,最大允许装药量不低于 300gTNT。

1.2 化学提纯装置

我们设计了两种化学提纯装置,即温控电动搅拌系统和恒温磁力搅拌系统。温控电力搅拌系统由加热装置(油浴)、反应容器、电动搅拌器、冷却吸收装置等部分组成。恒温磁力搅拌系统由加热装置(油浴)、反应容器、磁力搅拌器、冷却吸收装置组成。

2 爆轰灰的制备

用数种不同成分和不同配比的注装和压装炸药(除特别标明为注装外,其余装药皆为压装)进行了试验,容器内先抽真空(真空度约为 3kPa),然后充以不同压力的某种气体。爆轰后,所得爆轰灰过 40 目筛,除去较大的杂质(如雷管屑和线绳等)。

3 超分散金刚石的化学分离

爆轰灰中含有金刚石外,还有石墨、无定形碳和微量的铁铜一类的杂质,需用化学方法除去杂质。首先使爆轰灰与作为强氧化剂的高氯酸与浓硫酸的混合物在某一恒定温度下发生氧化反应,石墨和无定形碳被分离。溶液冷却后洗去酸液,经沉淀后再加氢氟酸,除去沙尘一类杂质;再洗去酸液,沉淀、烘干,就可得到纯净的金刚石粉。

^① 周 刚:男,1964 年 6 月生,博士,副研究员。
1999-03-31 收到原稿。

4 实验结果

实验结果如表 1 所示,表中爆压是用 KAMLET 方法计算得到的。

表 1 超分散金刚石爆轰合成实验结果

Table 1 Experimental result of synthesis of UDD

实验参量和实验结果	实 验 序 号				
	1	2	3 ¹⁾	4 ¹⁾	5 ¹⁾
炸药名称	80/20 TNT/RDX	70/30 TNT/RDX	60/40 TNT/RDX	50/50 TNT/RDX	40/60 TNT/RDX
装药质量/g	85.5	372.5	123.2	117.1	154.5
装药密度/(g/cm ³)	1.585	1.593	1.670	1.683	1.682
爆压/GPa	20.7	22.1	24.7	25.6	26.4
保护气体及初始压力/MPa	氩气(0.1)	氩气(0.1)	氩气(0.1)	氩气(0.1)	氩气(0.1)
爆轰灰质量/g	10.44	133	24.7	23.86	46.34
每百克装药产灰质量/g	12.17	35.7	20.1	20.4	30.0
UDD 质量/g	0.919	9.576	6.422	7.635	6.488
UDD 占灰的质量分数/(%)	8.8	7.2	26.0	32.0	14.0
每百克装药的 UDD 质量/g	1.07	2.57	5.22	6.52	4.20

实验参量和实验结果	实 验 序 号				
	6	7	8	9	10
炸药名称	50/50 TNT /RDX	33.3/66.7 二硝基萘 /特屈儿	50/50 二硝基萘 /特屈儿	50/50 二硝基萘 /钝太	50/50 二硝基萘 /8701
装药质量/g	72.7	109.5	75.5	148.4	148.7
装药密度/(g/cm ³)	1.625	1.580	1.520	1.540	1.552
爆压/GPa		18.8	18.5	20.7	
保护气体及初始压力/MPa	氩气(0.1)	氩气(0.1)	氩气(0.1)	氩气(0.1)	氩气(0.1)
爆轰灰质量/g	18.8	28.6	21.9	36.5	40.05
每百克装药产灰质量/g	25.9	26.1	29	24.6	26.9
UDD 质量/g	2.85	1.373	0.701	0	0
UDD 占灰的质量分数/(%)	15.2	4.8	3.2	0	0
每百克装药的 UDD 质量/g	3.92	1.25	0.93	0	0

实验参量和实验结果	实 验 序 号				
	11	12	13	14	15
炸药名称	50/50 TNT/RDX	50/50 TNT/RDX	50/50 TNT/RDX	50/50 TNT/8701	50/50 TNT/RDX
装药质量/g	75.0	72.5	113.34	72.3	173.1
装药密度/(g/cm ³)	1.549	1.597	1.507	1.625	1.584
爆压/GPa	21.7	23.1	22.3		22.7
保护气体及初始压力/MPa	氩气(0.16)	氩气(0.1)	氩气(0.1)	空气(0.004)	空气(0.003)
爆轰灰质量/g	11.85	12.92	21.2	7	11.15
每百克装药产灰质量/g	15.8	18.0	17.8	9.60	6.44
UDD 质量/g	2.844	2.480	4.594	0.029	1.197
UDD 占灰的质量分数/(%)	24.0	19.2	21.7	0.42	10.74
每百克装药的 UDD 质量/g	3.79	3.42	3.85	0.041	0.69

续表 1

实验参量和实验结果	实 验 序 号				
	16	17	18	19	20
炸药名称	50/50 TNT/RDX	50/50 TNT/RDX	50/50 TNT/RDX	20/80 PYX/RDX	20/80 樟脑/RDX
装药质量/g	74.8	65.0	77.6	99.0	69.3
装药密度/(g/cm ³)	1.581	1.567	1.631	1.529	1.484
爆压/GPa	22.6	22.2	24.1	19.1	18.6
保护气体及初始压力/MPa	氩气(0.185)	氩气(0.29)	氩气(0.1)	氩气(0.095)	氩气(0.1)
爆轰灰质量/g	18.7	10.48	15.57	20.29	8.1
每百克装药产灰质量/g	25	16.1	20.1	20.5	11.7
UDD 质量/g	2.397	2.295	1.933	0.974	0.842
UDD 占灰的质量分数/(%)	12.82	22.0	12.8	4.8	10.4
每百克装药的 UDD 质量/g	3.21	3.53	2.57	0.98	1.22

实验参量和实验结果	实 验 序 号			
	21	22	23	24
炸药名称	20/80 聚乙烯 /RDX	50/50 TNT /RDX	50/50 TNT /特屈儿	25/25/50 TNT/ 二硝基萘/钝太
装药质量/g	70.1	93.4	129.1	75.1
装药密度/(g/cm ³)	1.619	1.552	1.628	1.580
爆压/GPa	22.2	21.8	22.0	25.3
保护气体及初始压力/MPa	氩气(0.1)	氩气(0.1)	氩气(0.1)	氩气(0.1)
爆轰灰质量/g	11.9	3.2	5.0	30.2
每百克装药产灰质量/g	17.0	3.43	3.88	40.2
UDD 质量/g	0.238	0.576	0.72	3.02
UDD 占灰的质量分数/(%)	2.0	18	14.4	10.0
每百克装药的 UDD 质量/g	0.34	0.62	0.56	4.02

1)表示注装炸药

每百克装药制备的 UDD 最大为 6.25g, 与文献[1]中 7~8g 实验结果差不多, 得率稍低可能是由于回收以及处理过程中损失所致。

实验 13[#]即是密度 $\rho_0 = 1.57\text{g}/\text{cm}^3$ 的压装(TNT/RDX)炸药在充以 0.1MPa 氮气的密闭容器中的爆轰实验。图 1 是用美国 PE 公司 PHI-5300X 射线光电能谱仪测定的样品 13[#](各种元素的含量如表 2 所示)中碳的不同结合形式及对应的结合能。其中结合能为 285.8eV 的碳对应的是金刚石, 其在碳中含量为 13.05%, 在爆轰灰中含量为 12%, 而实验的最后结果表明 UDD

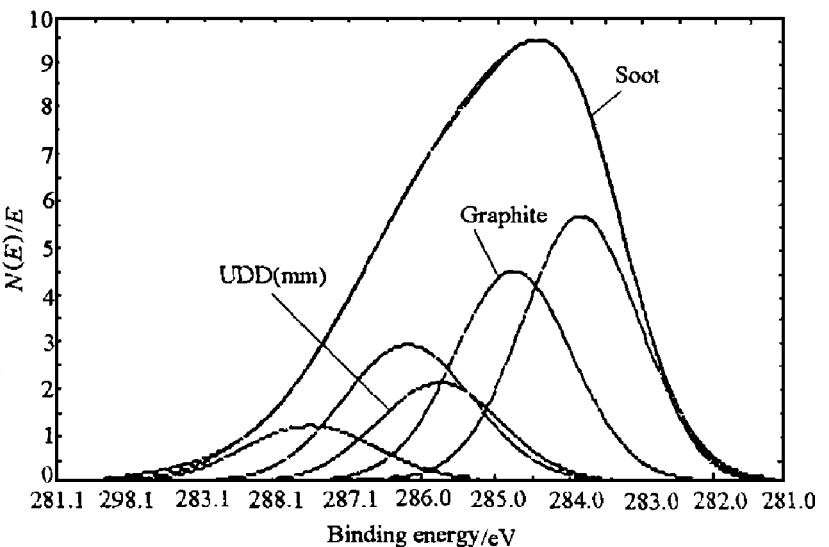


图 1 爆轰灰中碳的各种结合形式及对应的结合能
Fig.1 Binding energy for several kinds of carbon

占爆轰灰质量的 21.7%，此差异可能是由于化学分离前的部分 UDD 颗粒表面裹覆了石墨层而未被能谱仪检测出来。

在爆轰灰的 X 射线图谱中找不到金刚石峰，这与上面所提到的金刚石颗粒表面裹覆着石墨和或无定形碳层也是有直接联系的。

超分散金刚石的 X 射线衍射图谱和高分辨率电镜图谱如图 2、图 3 所示。

表 2 爆轰灰中各元素的含量(不含氢)

Table 2 Weight percent of elements in soot							%
元素	C	O	N	Fe	S	Cu	Pb
含量	92.38	4.56	2.48	0.18	0.19	0.15	0.04

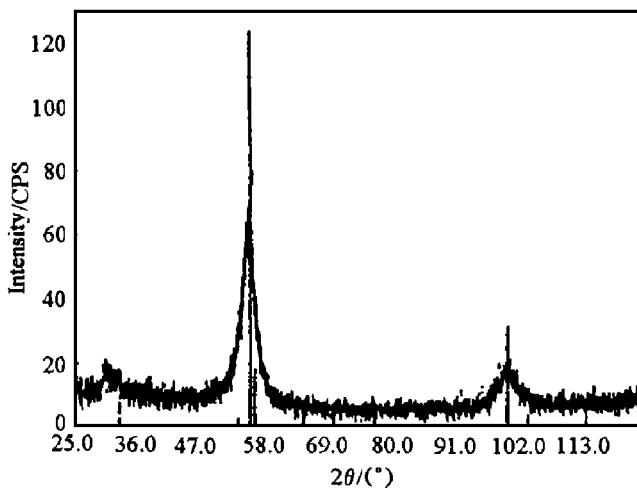


图 2 超分散金刚石粉(2[#])的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction of UDD(2[#])

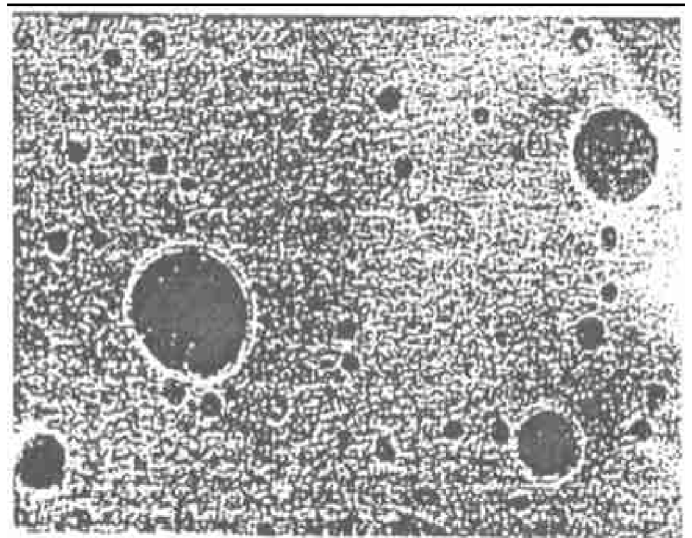


图 3 超分散金刚石粉(2[#])的高分辨率电镜图谱

Fig.3 HRTEM of UDD(2[#])

5 超分散金刚石结构及其性质

由四圆小角 X 射线衍射仪测得的 UDD 粉末(2[#])粒径分布如图 4, 表明粒度分布范围为 1~50nm, 平均粒径为 9.1nm, 其中 91% 的颗粒在 1~18nm 的范围。综上所述, 可以认为该粉为金刚石微晶, 即由立方金刚石单晶和多晶组成, 平均单晶尺寸为 4.5nm, 平均多晶颗粒约为 9nm, 一个多晶颗粒约由八个单晶小粒子组成。该粉比表面积定值为 390.4m²/g, 比 319m²/g 的值稍大, 表明该粉更细。

元素分析结果显示 13[#]样品含氧 10.89%, 氢 1.59%, 其余主要为碳。用高频感应加热-热导法测定氢含量, 须将试样加热到熔融状态。QCY-2 氢测定仪最高可加热到 1800℃, 但该粉在此温度下不能溶化, 用热抽取法测得氢含量为 0.48%, 表明该粉中氢含量大于 0.48%。

金刚石薄膜的激光拉曼散射图谱表明, 在 1332cm⁻¹位置有很明显的金刚石峰, 但在这种超分散金刚石 Raman Shift 图谱(如图 5)中却没有显示, 甚至连其它碳相的特征峰也没有。

红外吸收谱与激光拉曼谱互为补充, 反映的同是分子的振动、转动特性。目前, 红外吸收谱被用来鉴定天然金刚石。在北京大学红外实验室做 4[#]粉的红外图谱(如图 6 所示), 其结果显示在 1118cm⁻¹处有金刚石的单氮信号, 与文献[2]中的 1120cm⁻¹是一致的; 另外, 还首次在 1331cm⁻¹处发现了金刚石的特征峰。

热重分析表明 4[#]粉在空气中的起始氧化温度 780~890K 全部氧化完毕。

该粉属纳米晶体范畴,其熔点大大降低(较之于宏观尺寸金刚石)。如能清除表面吸附的杂质原子,则使其在较低压力和温度下烧结成性能优异的金刚石聚晶或作为金刚石聚晶的结合剂就成为可能。这种金刚石聚晶属纳米材料,应具有纳米材料的所有性质。

实验结果表明,注装 TNT/RDX 炸药的金金刚石得率较高,证明这时的爆轰条件及环境条件对 UDD 来说是较佳的生长环境。本实验中压装 TNT/RDX 装药由于密度较低,因而爆压低,爆温高,所以 UDD 得率偏低。

本实验研究还探索了用其他含碳丰富的炸药和有机物作为碳源,如 PYX、二硝基萘、聚乙烯(粉末)、樟脑等。提高爆压、爆温,高能组分也另外选择了特屈儿、钝化太安、8701 等不同炸药。总的来说,由于压装炸药密度普遍偏低,而爆温偏高,金刚石得率都不高,但同样密度的压装炸药中,又以 TNT/RDX 炸药的得率相对较高,因而 TNT 是较好的碳源,RDX 是较好的高能组分。

从提高金刚石的得率来说,用氮气作保护气效果与氩气差不多,但它会给 UDD 粒子表面带来氮原子杂质,这对 UDD 粉的开发与应用,如补强橡胶或烧结成金刚石聚晶是不利的。

有实验结果表明^[2],以二氧化碳(其热容较高)作保护气,金刚石得率较高,本实验未予尝试,但经理论分析也证明是可信的。

从 15[#]、16[#]、17[#] 的实验结果可以看到,在一定范围内保护气体压力增大有利于金刚石得率的提高。这是由于有更多的介质用来散热,随着爆压的降低,温度下降得更快,减少了金刚石的石墨化。

14[#]、15[#] 的样品表明,真空环境下不能得到金刚石。15[#] 爆轰灰氧化提纯后,对其残余物进行 X 射线光电子能谱测试表明,其碳主要为 C—C 链状结构及碳与氧的各种形式的结合,没有金刚石,各元素含量如表 3 所示。这也证明了 Taylor 稀疏区的热交换情况对在爆轰反应区生成的金刚石能否保留下来起着至关重要的作用。Taylor 稀疏区对金刚石生成影响极大还可以从装药在液氮或干冰中的爆轰结果得到证实^[4],这个实验结果支持了本文作者提出的

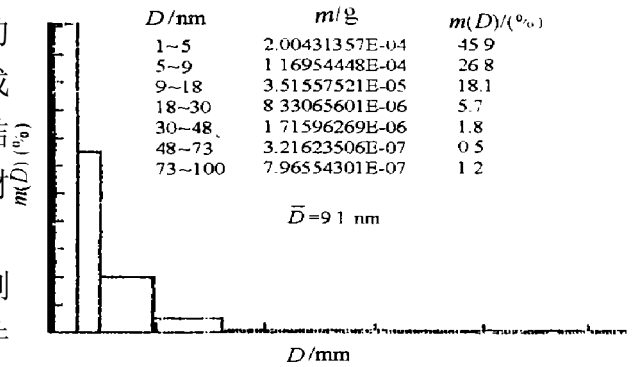


图 4 UDD 粉末(2[#])粒径分布图
Fig.4 Distribution of size for UDD

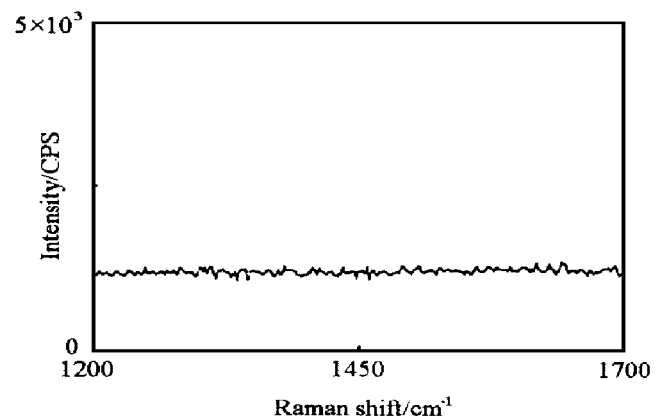


图 5 超分散金刚石拉曼散射图谱
Fig.5 Raman shift of UDD

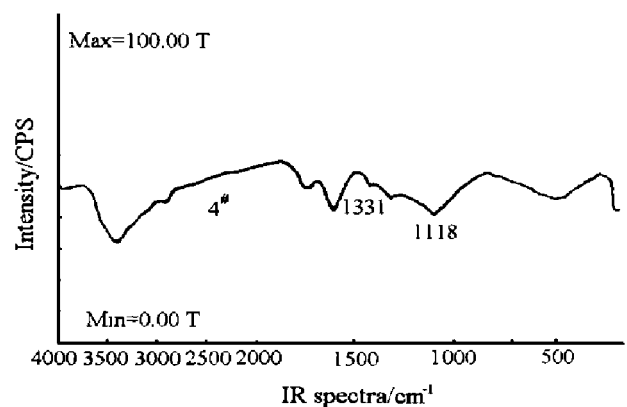


图 6 UDD 的红外吸收谱
Fig.6 IR spectra of UDD

这个实验结果支持了本文作者提出的

金刚石生成机理^[5],找到了提高金刚石得率的方法。

表 3 15[#]样品中各元素含量

元素	O	C	N	Cl	Al	Fe	Si	S	Ca
含量	47.77	32.01	2.16	4.09	4.44	1.14	7.13	0.42	0.84

从实验结果还可发现,对生成金刚石来说,不同的装药有不同的阈值爆压,即生成金刚石的最低压力。比较起来,还是 TNT/RDX 铸装炸药的阈值压力容易达到。注装 TNT/RDX 装药中,配比 70/30、60/40、50/50、40/60 比较合适,既经济、易于实现,得率又高,是理想的配比。

参 考 文 献

- 1 Titov V M, Anisichikin V F, Mal'Kev I Yu. Synthesis of Ultrafine Diamonds in Detonation Waves. In: Edward L, James M, eds. The Ninth Symposium (International) on Detonation. Origin: [s. n.], 1989. 407
- 2 Petrov E A, Sakavich G V, Bryiyskav P M. Conditions for Preserving Diamonds When Produced by Explosion. Sov Phys Dokl, 1991, 35(8): 765
- 3 Mal'Kov I Yu. Containment of Carbon in Explosion Chambers. Combustion, Explosion, and Shock Wave, 1993, 29: 642 ~ 645
- 4 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. 12 ~ 35

EXPERIMENTS ON THE SYNTHESIS OF ULTRADISPERSED DIAMOND

Zhou Gang^{a, b}, Wen Chao^a, Sun Deyu^a,
Liu Xiaoxin^a, Huang Fenglei^b, Yun Shourong^b

(a. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, 710024)

(b. Mechanics and Engineering Department, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

ABSTRACT In this article the experiment on the synthesis of ultradispersed diamond (UDD) in steel container by use of negative oxygen balance explosives is introduced. It contains the following contents: The kind and composition of explosives; the formation factor, chemical purification of UDD; the test and analysis of the structure and property of UDD.

KEY WORDS ultradispersed diamonds, soot, synthesis, chemical purification