

文章编号: 1001-1455(2004)03-0268-05

炸药粒度对爆轰合成超细金刚石得率的影响*

王建华, 刘玉存, 田俊荣, 于雁武

(华北工学院环境与安全工程系, 山西 太原 030051)

摘要: 为了进一步提高炸药爆轰合成超细金刚石(Ultrafine Diamond, 简称 UFD)的得率, 对 RDX/TNT 混合装药中 RDX 粒度对爆轰合成超细金刚石的影响进行了研究。实验结果表明 RDX 粒径对超细金刚石的得率有明显的影 响, 随着 RDX 粒径的增大 UFD 的得率随之提高; 当使用同一粒径 RDX 时, 改变 RDX/TNT 混合装药的组分配比, 在一定程度上也提高了 UFD 的得率。并对制备的 UFD 进行了特性表征。

关键词: 爆炸力学; 超细金刚石; 爆轰; 粒度; 得率

中图分类号: O389

国标学科代码: 130·35

文献标志码: A

1 引言

超细金刚石(UFD)兼具有金刚石和纳米材料的双重特性, 在机械、电子、化工、医疗等领域有很大的应用前景, 目前人工制备 UFD 的主要方法是负氧平衡炸药爆轰合成法。为实现超细金刚石的生产工业化, 许多研究人员作了不懈努力, 有关装药结构对合成 UFD 的影响研究很多^[1~2], 如采用马赫装药、添加含碳有机添加剂, 但由于马赫装药工艺复杂, 有机添加剂的加入降低了装药的爆压等, 在实验中并不能明显提高金刚石的得率。通过对合成 UFD 的理论分析表明, UFD 的合成主要受装药的爆压、爆温和保护介质等的影响, 其中超细金刚石的得率与装药爆压有关, 从炸药理论的知识可知, 影响炸药爆压的因素有炸药的物化性能、约束条件、装药直径和炸药颗粒尺寸等, 本文中主要对 TNT/RDX 混合装药中 RDX 进行粒度分级, 初步研究了 RDX 颗粒尺寸对合成超细金刚石得率的影响。

2 实验部分

2.1 理论背景

爆轰合成超细金刚石常用负氧平衡指数较大的 TNT, 但由于其爆轰压力较低不利于金刚石的生成, 所以添加 RDX 来提高压力。实验多采用 TNT/RDX 的混合装药。陈鹏万^[3]报道均匀理想炸药的所有化学键在爆轰过程中全部断开, 产物随后发生随机组合; 而对不均匀的混合炸药, 即使化学键全部断开也不会发生产物的均匀随机组合, 因为混合炸药的爆轰产物之间受到扩散的制约而不能完全混合。这一原理应用到混合炸药的试验中, 发现 UFD 主要形成于 TNT 炸药。同时示踪原子的方法也证实了采用混合装药时, TNT 是碳源, RDX 只起产生高压的作用, 其分子中的碳对金刚石的生成没有贡献。比较 TNT、TATB、HMX、RDX、PETN 等五种炸药爆轰的快速反应最终产物光谱研究表明^[4], 随炸药中碳含量的增加, 固体 C₂ 也明显增多。其中 TNT 中 C₂ 辐射为最强, 即其固体碳产物仍最多。而对一般的炸药, 爆轰产物中的游离碳含有 C₂、C₃ 或更大的碳团簇, 他们更容易转化为金刚石, 而没有 C—H 键的炸药就不能生成这类团簇。因而 TNT 是合成 UFD 的碳源, RDX 只起提高爆压的作用。

这就启发我们, 在保证装药爆压足够的前提下, 可增加碳源来提高金刚石得率。在装药组分配比一定的情况下, 能否提高装药爆压, 或在保证混合炸药输出能量(爆压)一定的情况下, 减少 RDX 的含量,

* 收稿日期: 2003-06-06; 修回日期: 2004-02-27

基金项目: 山西省自然科学基金项目(MZ20010802)

作者简介: 王建华(1977—), 女, 硕士。

即增加 TNT(碳源)含量, 以使更多的游离碳向金刚石相转变, 来提高金刚石的得率。这一问题可以通过改变炸药粒度来解决, 研究表明^[5], 随炸药颗粒尺寸的减小, 爆压和爆速都有提高。

2.2 合成实验

2.2.1 合成 UFD 的影响因素

UFD 的合成主要受装药的爆压、爆温和保护介质的影响, 其中 UFD 的得率与爆压有关, 而 UFD 尺寸与装药的爆温有关。保护介质是合成超细金刚石的关键。下面结合碳相图(见图 1)定性说明。图中 I 区是石墨稳定金刚石亚稳区, II 区是金刚石稳定石墨亚稳区, B-S 是热力学条件下得到的金刚石-石墨平衡线, D-S 是动力学条件下得到金刚石-石墨平衡线, 图中阴影部分是实验装药爆压、爆温达到的区域, 1、2 两条线是爆轰产物的变化路径。

爆轰产物中游离碳在爆轰所产生的压力、温度下处于金刚石的稳定区域, 有利于向金刚石相转变, 如果爆轰压力低, 游离碳处于石墨稳定区, 不利于金刚石的生成, 所以在一定爆压值内, 超细金刚石的得率随装药爆压的升高而升高。因常规装药的爆压、爆温达不到金刚石的液相区, 在达到金刚石的稳定区域后, 再增加装药爆压已不再影响金刚石的得率。

爆轰产物中的碳粒子按液滴形式快速长大, 在粒度达到某一值时, 由于准熔化相的影响, UFD 就不再长大。所谓准熔化相是指粒子的状态连续地在液相和固相之间摆动, 只有较小的粒子才具有准熔化相。在粒子的长大过程中, 由于爆温低于该尺寸对应的 UFD 熔点, 进入准熔化相后粒子生长速度迅速降低或停止, 当装药爆温较高时, 碳粒子能够不断长大而不是迅速进入准熔化相。

保护介质对合成超细金刚石的影响, 可由图 1 中爆轰产物从 CJ 态膨胀冷却到终态经过的两种不同路径 1、2 中明显看出。爆轰产物进行膨胀时, 压力下降较快, 而温度下降较慢, 不同的保护介质影响其变化, 在冷却介质好的情况下, 爆轰产物沿路径 1 变化, 其中碳相变在金刚石的稳定区经历较长时间, 石墨化影响也小。路径 2 的压力明显比路径 1 的压力降低的速度快, 沿路径 2 进入石墨稳定区时温度较高, 容易发生石墨化。无保护介质时, 爆轰产物得不到冷却就迅速进入石墨稳定区, 实验已证明, 在真空条件或空气介质中几乎没有金刚石相生成, 所以说保护介质是生成金刚石的关键。在合成实验中对装药、保护介质要进行优化选取。

2.2.2 合成实验方法

合成超细金刚石是在体积为 0.11m^3 的球形密封容器中, 用 TNT/RDX 混合装药在水套中爆炸来完成。混合装药 $w_{\text{TNT}} : w_{\text{RDX}} = 55.5 : 44.5$ 是根据陈权^[6]报道的金刚石得率最高时的最佳配比, 装药方式采用注装, 装药直径为 30mm, 水介质均为 8.8L。实验装置如图 2 所示。

实验采用水作保护介质^[7], 一是由于冷却效果好: 水介质由于密度大、比热大, 爆轰产物在水中膨胀时形成脉动气泡与水较好地接触, 因而冷却效果较好。金刚石相以相对较快的速度冷却从而降低了

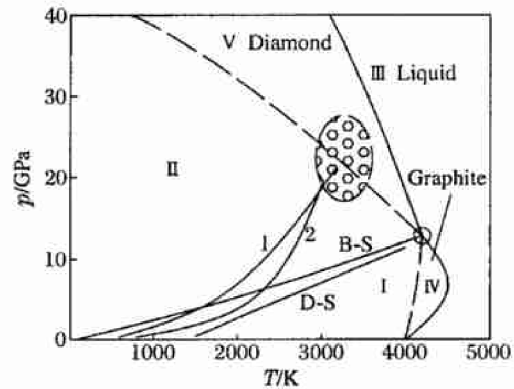


图 1 装药爆轰产物在碳相图上的分布

Fig. 1 The detonation product distribution in the carbon phase diagram

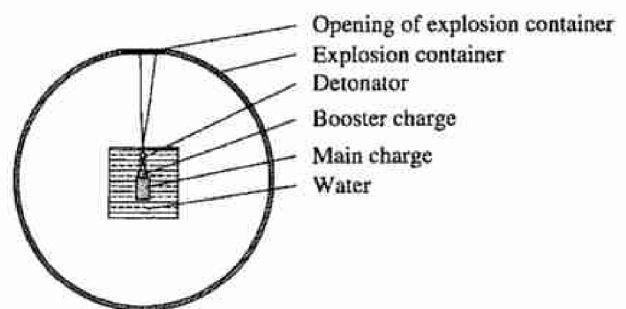


图 2 爆轰合成 UFD 装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of UFD synthesis

石墨化程度,提高金刚石得率。二是保压效果好:保护介质为水时,经侧向稀疏后压力、温度场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。

2.3 提纯方法

负氧平衡炸药爆轰产生的游离碳在高温高压下,在水介质的“淬火”作用下结晶向金刚石和石墨转变,同时伴有无定形碳的生成,所以需对收集到的爆轰产物(爆轰灰)进行提纯,提纯的方法是用强氧化性物质将爆轰灰中非金刚石相的碳氧化成二氧化碳、一氧化碳而达到分离的目的。爆轰灰的处理分两步进行,首先经过王水处理,然后浓硝酸和浓硫酸混合加热处理。选择王水作预处理是因为无定形碳约占爆轰灰含量的24%~50%,用王水去除反应稳定,操作简单。第二步反应激烈,加入浓硫酸的目的主要是提高反应温度,在140~180℃温度间主要是浓硝酸参与反应,在240℃以上浓硫酸开始参加反应。将反应后的产物用水清洗至中性,烘干即可得到超细金刚石。

3 实验结果与分析

实验常用RDX颗粒尺寸在十至几百微米范围之内,用水筛法制备出颗粒尺寸范围在几十微米内的四种粒径分布窄的RDX,分别与TNT按相同比例($w_{\text{TNT}}:w_{\text{RDX}}=55.5:44.5$)注装来制备UFD,不同粒径RDX对合成UFD得率的影响结果如表1所示。表1中, d 为RDX的粒径范围, d_m 为粒径中位值, M 为装药量, m 为UFD的质量。另外,在相同实验条件下,对粒径分布大(即不经过粒度分级)的RDX与TNT混合装药进行了研究,结果所合成的UFD占炸药量的5.42%。

从表1可以看出,在混合炸药配比相同的条件下,RDX粒径分布对超细金刚石的得率有明显影响,粒径中位值为124、79和52 μm 时比粒径分布范围大的RDX所合成的UFD的得率高,此结果表明对RDX粒度分级后有利于提高UFD的得率。RDX粒径对UFD得率影响的变化趋势如图3所示,从中明显看出随着增压炸药RDX粒度的增加,UFD的得率也随之上升。

随RDX粒度的增加,UFD的得率也随之上升的结果,与金增寿等^[8]用HMX代替RDX作为增压炸药,但合成UFD得率并没有提高的结果是一致的。因为随着增压炸药平均粒径的降低,其比表面积增大,爆轰产物加热的表面越大,参与化学反应的分子数越多,因而化学反应速度越快,化学反应区内完成反应所经历的时间愈短,这样反应区宽度变窄,这时由于产物膨胀波和热传递引起的能量损失也就减小,因而代表输出能量的特征量如爆压、爆速都提高了。在组分配比 $w_{\text{TNT}}:w_{\text{RDX}}=55.5:44.5$ 时,大粒度RDX爆轰产生的爆压足以使炸药中多余的碳全部离解成游离碳,且爆压、爆温已经达到金刚石的稳定区域,为游离态碳的相变提供了必要条件。采用小粒径RDX装药,UFD产率降低的主要原因是采用的保护介质量一致,当爆压增加时,保护介质的冷却、保压作用达不到前面的效果,在碳源一样的情况下,金刚石的得率反而减少。

在同一粒径($d_m=15\mu\text{m}$)下,RDX与TNT按不同的比例混合注装对合成UFD的得率影响结果如表2所示,图4是其关系曲线。

从表中可以看出,当采用粒径较小而输出能量较大的RDX时,改变TNT与RDX的组分配比,即

表1 RDX粒径对UFD得率的影响结果

Table 1 RDX particle size effect on UFD yield

$d/\mu\text{m}$	$d_m/\mu\text{m}$	M/g	m/g	$(m/M)/\%$
94~154	124	92.7	6.40	6.90
64~94	79	95.5	5.95	6.20
40~64	52	94.0	5.30	5.64
≤ 30	15	88.6	3.95	4.50

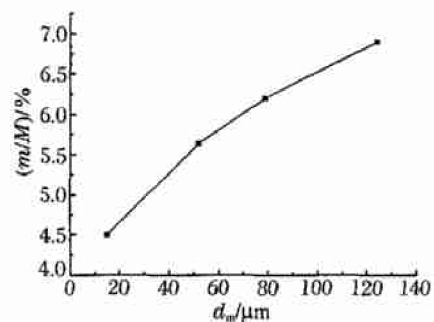


图3 RDX粒度与UFD得率的关系

Fig.3 UFD yield as a function of RDX particle size

表2 同一粒度下 $w_{\text{TNT}}:w_{\text{RDX}}$ 配比对 UFD 得率的影响

Table 2 The effect of TNT/RDX ratio on UFD yield

w_{TNT}	w_{RDX}	M/g	m/g	$(m/M)/\%$
55.5	44.5	88.6	3.95	4.5
60	40	92.6	4.63	5.0
65	35	74.8	4.05	5.4

减少 RDX 的含量, 增加碳源炸药, 能够提高 UFD 的得率, 此结果说明对混合装药中 RDX 进行粒度选取, 重新调整 TNT/RDX 组分配比可以进一步提高 UFD 的得率。

4 超细金刚石的特性表征

对深度处理后的 UFD 试样进行 X 射线衍射, 衍射情况如图 5 所示, 图中 3 个展宽严重的 2、3、4 衍射峰分别对应于立方金刚石的 (111)、(220)、(331) 面, 引起衍射峰增宽的主要原因是晶粒尺寸较小。衍射峰 1 的中心位置为 $2\theta=26.5^\circ$, 对应于石墨的 (002) 面, 且 $20^\circ\sim 30^\circ$ 谱线在整个谱线中背底较高, 说明仍有石墨相和无定形碳的存在, 需要对提纯工艺进行更进一步的研究。X 射线衍射 (XRD) 谱上三个展宽严重的金刚石衍射峰分别对应天然立方金刚石的三个主面 (111)、(220) 和 (311), 说明爆轰合成得到的 UFD 都是立方金刚石晶体。

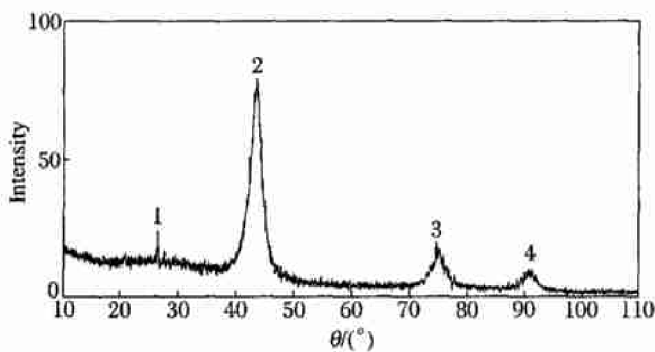


图5 UFD 的 X 射线衍射谱
Fig. 5 XRD spectroscopy of UFD

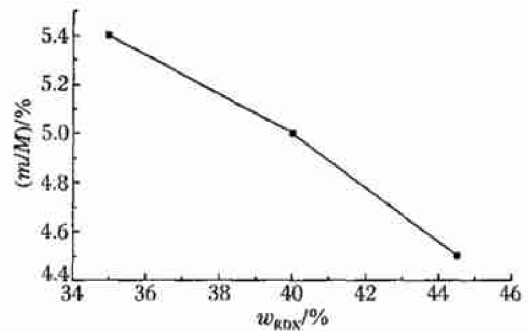


图4 同一粒度下 TNT/RDX 配比与 UFD 得率的关系
Fig. 4 UFD yield as a function of the TNT/RDX ratio under the same RDX particle size

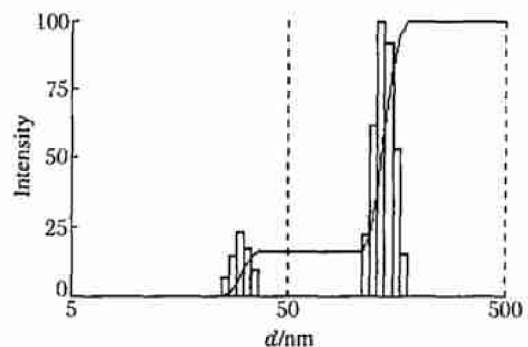


图6 UFD 粉粒径分布直方图
Fig. 6 The bar chart for the particle size distribution of UFD

经过浓酸处理后的 UFD 试样, 在 90plus 粒度分析仪上进行测试, 试样的分散对粒度的测试是关键。试样溶液的配制需加分散剂, 进行超声振荡分散, 测试结果如图 6 所示。从粒径分布图上可以看出金刚石有两个峰值, 大的尺寸在 $110\sim 170\text{nm}$, 小的尺寸在 $25\sim 35\text{nm}$, 平均尺寸为 99.6nm 。试验产生大小两种粒径是因为混合装药爆轰的微观过程决定的, 前面已经叙述装药的不同组分不会发生反应产物的完全混合, 而是在自己的空间内反应, RDX 所占空间的温度比 TNT 要高得多。因此, 在它所能“影响”的空间里允许较高熔点的 UFD 存在, 根据尺寸-熔点关系, 这里的 UFD 就可以长的大一些。同时也是对前述理论的证据之一。粒径测试值与文献[3]相比较, 可能是提纯方法不同, 经强酸处理以后小尺寸的金刚石被完全氧化了。

5 结论

对合成超细金刚石的研究尚处于探索阶段, 有关粒度对 UFD 得率的影响初步得出如下结论: 在实验条件相同条件下, 装药粒径对合成 UFD 的得率有重要影响, UFD 的得率随增压炸药 RDX 粒径的增加

而提高,在同一粒径下,改变装药组分配比可以提高金刚石得率;同时,装药爆压达到阈值爆压时,金刚石的得率不再随装药爆压的增加而提高。

备注:截止发稿时间,课题组的合成超细金刚石的得率已达 8.4%。

参考文献:

- [1] Greiner N R, Rogers Y C, Spall W D. Chemistry of detonation II: More diamonds and volatiles[R]. DE90-017237, 1990.
- [2] Thiel M V, Ree F H. Nonequilibrium effect of slow diffusion controlled reactions on the properties of explosives[A]. Ninth Symposium (Internation) on Detonation, 1991, 743—749.
- [3] 陈鹏万. 爆轰合成超微金刚石的机理及特性研究[D]. 北京:北京理工大学, 1999.
- [4] 胡栋, 孙珠妹. 利用单色谱仪研究炸药粉快速反应产物发射谱[J]. 光学学报, 1996, 16(4): 426—429.
HU Dong, SUN Zhu-mei. Study on emission spectra of fast reaction for explosive powder using monochrometer[J]. Acta Optica Sinica, 1996, 16(4): 426—429.
- [5] 刘玉存. 炸药粒度及粒度级配对冲击波感度和输出的影响研究[D]. 北京:北京理工大学, 2000.
- [6] 陈权. 保护介质对爆轰固相产物生成的影响[J]. 高压物理学报, 1998, 12(2): 129—133.
CHEN Quan. Effect of different preservative substances on the formation of condensed carbon in detonation[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(2): 129—133.
- [7] 周刚, 文潮, 孙德玉, 等. 爆轰合成超分散金刚石的实验研究[J]. 爆炸与冲击, 1999, 19(4): 365—370.
ZHOU Gang, WEN Chao, SUN De-yu, et al. Experiments on the synthesis of ultradispersed diamond[J]. Explosion and Shock Waves, 1999, 19(4): 365—370.
- [8] 金增寿, 徐康. 炸药爆轰法制备纳米金刚石[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 38—44.
JIN Zeng-shou, XU Kang. Nanoscale diamond synthesized by explosive detonation[J]. Energetic Materials, 1999, 7(1): 38—44.

The effect of particle size of explosive on the yield of the explosively synthesized ultrafine diamonds

WANG Jian-hua^{*}, LIU Yu-cun, TIAN Jun-rong, YU Yan-wu

(Department of Environment and Safety Engineering, North China Institute of Technology,
Taiyuan 030051, Shanxi, China)

Abstract: An experimental investigation into the effect of particle size of RDX explosive in the RDX/TNT charges on the yield of ultrafine diamonds (UFD). It is indicated by the experiments that the UFD yield increases with the RDX particle size increasing. The UFD yield can also increase through changing the component ratio in the charge while the RDX particle size remains. The prepared UFD is characterized by its particle size analysis and the X-ray diffraction (XRD) spectrum.

Key words: mechanics of explosion; ultrafine diamond; detonation; particle size; UFD yield

^{*} Corresponding author: WANG Jian-hua
E-mail address: wjh522996@sohu.com
Telephone: 0351-3922140