

文章编号: 1001-1455(2005)03-0271-05

纳米金属氧化物粉体爆轰合成*

李晓杰, 谢兴华, 李瑞勇

(大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 对含能先驱体如硝酸盐和控制炸药装药的情况下爆轰反应生成纳米金属氧化物进行了探索研究。采用透射电子显微镜表征了爆轰产物。氧化物爆轰产物中的碳微粒即爆轰灰在某种意义上反映了晶型生长机制。通过爆轰合成技术产生的氧化物肯定了纳米粉体爆轰合成技术的有效性。介绍了纳米氧化铝的制备, 测试了氧化铝的微观结构和分布状态。结果表明: 通过硝酸盐炸药的爆轰产生了纳米尺度的金属氧化物, 球形氧化铝粒径主要分布于 20~50 nm 之间。该方面研究工作的开展也将促进在细微观尺度上的工业炸药设计和爆轰理论的发展。

关键词: 爆炸力学; 纳米粉; 爆轰合成; 氧化铝; 炸药设计; 微观机理

中图分类号: O389 **国标学科代码:** 130·35 **文献标志码:** A

1 引 言

A. A. Bukaemskii 等^[1]研究了用 RDX 炸药爆炸形成冲击波合成纳米氧化铝并转化晶型的方法, 通过爆炸抛散铝粉(粒径 1 μm)并使其在富氧气氛中氧化燃烧^[2]。他们认为冲击波是一个独特的材料加工工具, 特别是材料在极短的时间内获得极高的压力、温度和压缩量^[3]。最使人感兴趣的就是金刚石和立方氮化硼的合成以及冲击波前沿化学反应过程的研究。纳米氧化铝可以用于纳米陶瓷和整形外科等^[4]。A. N. Tsvigunov 等^[5]首先发现了炸药在铜管中爆轰时会产生氧化铜和大量不确定的氧化亚铜中间体。

LU Yi 等^[6]用苦味酸在钴盐催化下爆轰合成碳纳米管。纳米金属氧化物主要可以用在多功能纳米材料如传感器、多层陶瓷电容器和固体氧化物燃料电池等^[7]。如氧化钇掺杂在纳米钛酸钡中可以防止晶粒长大。还有氧化锆复氧化物在结构和功能材料中的应用。在氧化钇催化下用微波法等合成纳米氧化锆^[8]。

李晓杰^[9]系统研究了金刚石和立方氮化硼爆炸合成技术, 发明了爆炸合成金刚石的膨胀石墨法新技术。通过冲击相变过程诱发低密相向高密相转化作为爆炸冲击合成的主要手段。还有化学反应爆炸法, 利用冲击波激发化学反应, 化学反应合成中主要依靠原子的扩散作用, 而冲击冷淬法则依靠直接相变作用。

杨世源^[10]利用柱面冲击波加载装置, 用 Pb₃O₄、ZrO₂ 和 TiO₂ 等氧化物合成了 PZT 陶瓷粉体。获得的 PZT 粉体晶粒尺寸为亚微米级, 且粒度均匀性好。以钛酸丁酯为原料, 用溶胶-凝胶法制备 Ti(OH)₄ 干凝胶, 用平面冲击波加载技术对干凝胶进行冲击处理使其在极短时间内完成分解和相变过程, 制得金红石型 TiO₂。

炸药爆炸合成可以分为冲击合成和爆轰合成。合成的产物可以是单质、化合物、复合化合物等。如可以用金属丝或薄膜在惰性气体中爆炸气化制备纳米金属粉, 还有制备金刚石等超硬材料。另外, 也有人开始研究爆炸法生产纳米氧化物, 通过爆炸抛散金属粉在富氧空间里燃烧形成纳米金属氧化物。还未见直接用炸药爆轰反应合成纳米氧化物的报道。近些年来, 炸药爆轰能量被广泛用于特种材料合

* 收稿日期: 2004-07-12; 修回日期: 2004-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(10172025, 19972015); 辽宁省自然科学基金项目(2001101075)

作者简介: 李晓杰(1963—), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

成领域,特别是纳米材料的迅猛发展,为炸药这一特种能源提供了更广阔的应用空间。这涉及合成机理、微观爆炸理论、特种炸药设计与优化、高温高压下纳米晶粒长大及动态响应等方面研究,也吸引了许多学者投身于该领域的技术研究和理论探索。

冲击合成通常采用粒度为几个和几十个微米的无机原料。此尺寸范围远大于冲击作用时间(几个微秒)内原子的扩散距离。即使在熔化温度下金属原子的扩散距离也只有 100 nm^[11]。而且,凝聚态反应产物的生成还会阻碍传质扩散过程和化学反应的蔓延。因此,在冲击的瞬间,粉末间的化学反应只能在靠近颗粒表面极小范围内进行。但是,冲击实验结果却表明,质点传输速度相对于常压下提高了两个数量级^[12]。S. S. Batsanov^[12]提出了亚晶粒强力穿透模型:由于粉体组成和粒度不同,冲击波作用下的运动速度也不同,颗粒间发生强力碰撞和穿透促进了组分间的混合,缺陷的产生加快了反应过程,冲击产生了剪切应变和塑性流动,物质间发生了强力穿透和湍流过程。Y. Horie^[13]提出塑性流动模型:在非平衡波阵面上冲击作用使不同组分的粒子具有不同速度,固体材料中的这种粒子速度差异源于粒子显微结构的不均匀性;由于粒子速度差异引起类似于塑性流动的剪切运动,在冲击波作用初期促进反应初期不同组分的充分混合;局部剪切流动导致整个体系产生湍流,这种不稳定流动来源于体系的力学平衡被破坏,即颗粒破碎降低材料粘性,颗粒产生大量缺陷,局部温度升高,颗粒不稳定流动。A. G. Mammalis 等^[14]介绍了冲击波能量结构和球形粉的颗粒变形机理,描述了区分冲击压缩粉状混合物出现的冲击诱导和冲击支持化学反应的物理概念。并在相比其他固相反应过程基础上讨论了这两种反应。

爆轰合成法是利用炸药爆轰波的高温高压反应区合成。在爆轰反应区内压力可高达 10~30 GPa,温度可达 3000~4000 °C。通过气态反应扩散生长,合成的产物颗粒一般很小,通常为纳米量级。N. R. Greiner 等^[15]在研究金刚石爆轰合成时发现爆轰灰中有无定形碳、长十几纳米、宽几纳米的条形石墨和 4~6 nm 的金刚石晶粒。周刚^[16]认为在 CJ 条件下,微碳粒呈液态,液滴聚结类似两分子反应在几纳秒时间完成。陈权^[17]研究了超微金刚石的爆轰合成。爆轰合成最关心的是前一个过程末端固相产物的组成,目前还未见爆轰反应终了、产物膨胀之前这一点的爆轰产物检测方面报导,爆轰化学反应区是一个多级反应过程,作为标致反应完成、完全满足 CJ 条件的点这时并不存在,可以从热力学条件或统计力学来推算纳米氧化物爆轰产物的物相。A. A. Vasil'ev 等^[18]认为:尽管人们已成功地研究了横截面不变的多前沿爆轰局部和整体特征,在考虑膨胀波情况下很多有关爆轰波不稳定相互作用的物理因素和机理需要探索。

章冠人^[17]解释了炸药爆炸合成超细金刚石粉的一些理论问题。炸药爆炸产生的金刚石颗粒是由碳原子凝聚而成。在凝聚过程中,似乎呈液滴状,经冲击波后迅速冷却,液滴来不及再结晶,因而呈球形或多边形,但颗粒内部结构均保留了金刚石相的结构。经爆轰波后很快降压、降温,仍基本保留了球形或类球形,但其内部原子结构已完成了金刚石相的转变。许多学者的研究结果认为由于金刚石的产生区域仅限制在反应区内,反应区时间很短,所以金刚石不可能凝聚很大。实验结果有:一为导电率随时间变化测量结果,因为碳液滴相变为金刚石以后,导电率要发生急剧减小,导电率急剧减小的时间对 TNT 为 5 μs,对不同成分的 TNT 和 RDX 的混合炸药为几微秒到零点几微秒,完全和反应区的时间相对应;二为研究金刚石颗粒尺寸分布和炸药柱大小的关系,炸药柱大小与粒子大小分布无关;三为爆温爆压越高,产生金刚石的百分数越大。TNT 的金刚石产生百分数本是最底的,但如用混合炸药将其包围,在其内产生马赫爆轰,也可以获得高的金刚石百分率,这也说明金刚石仅在反应区内产生。

2 爆轰灰形成

固体物质结构分为亚原子(小于 0.1 nm)、原子排列(小于 1 nm)、微观组织(纳米-微米-毫米)和宏观结构(大于 1 mm)等层次。材料设计一般都只局限在某个层次上,发展趋势是直接从成分设计开始。一个著名的例子就是 β -C₃N₄ 的设计。在未考虑缺陷等情况下预计其硬度超过金刚石,至今未被证明。然而,却由此导致了非晶 C-N 材料的发展,材料性能优良。复杂化合物体现了串状结构而非蜂窝状特征;材料设计遵循相似组合法则。

用分析纯九水硝酸铝与粉状 PETN 炸药混合,在直径 3 m 的爆炸罐内直接爆轰合成了灰色粉末,通过检测分析,发现主要为颗粒尺度在 20~50 nm 的 γ - Al_2O_3 ,加温到 1100 $^\circ\text{C}$ 则转变为 α - Al_2O_3 ,爆轰灰粉体的透射电镜见图 1。

一个有趣的现象是:硝酸铝与 PETN 炸药爆轰合成而得到的纳米氧化铝粉呈现灰色,而经过加温 1100 $^\circ\text{C}$ 后变为淡粉红色粉末。纯 Al_2O_3 应为白色,可能是爆轰碳分散在 Al_2O_3 颗粒周围,致使颜色为灰色。而淡粉红色产生的原因尚不清楚。硝酸铝与 PETN 制得的炸药氧平衡为 +0.119 g/g;而用氢氧化铝与 PETN 配制的炸药氧平衡为 -0.06 g/g,爆轰合成得到淡粉色氧化铝,没有爆轰灰的生成,这在氧平衡设计和爆轰反应原理上是不能很好解释的,而且得到的产物却是 α - Al_2O_3 ;可能是结晶水蒸发阻碍了碳粒在氧化铝结晶颗粒上的沉积。炸药爆轰直接生产纳米粉体得到粒度较均匀的稳定终态产物。爆轰反应产生的纳米氧化物和纳米碳均为纳米尺度,进一步研究需要解决如何表征纳米粉体的结构与尺度效应,以及纳米组分相互间的协同效应,探索新材料的工程应用领域。

由上面实验可知:爆轰合成纳米金属氧化物可以获得球形均匀的纳米粉体。我们可以通过设计炸药配方来调整爆轰参数,进而控制纳米氧化物的颗粒尺度。制备合成纳米金属氧化物的专用炸药,在炸药中掺加前驱体,通过爆炸方法合成纳米材料属于化学与力学交叉的新材料合成技术。通过使用无机盐、有机盐和金属粉等各种形式前驱体合成纳米金属氧化物、复式氧化物和制造纳米氧化物涂层颗粒;而且可将炸药制成液体、固体、气体,特别是能制成水胶、浆状、乳化液及各种混合形式对纳米金属氧化物进行合成。而使用廉价的含水前驱体合成纳米金属氧化物,可以实现复式氧化物分子尺度结合。

3 炸药工艺设计

通过成熟的工业炸药制备技术,开展乳化炸药设计。研究的难点在于少加或不加猛炸药作为敏化剂,并且控制炸药组成与密度,利用低速爆轰合成氧化物粉体,根据氧化物形成机制调节氧平衡和炸药密度及工艺条件来控制最终产品组成与粒度。通过配制不同成分配比炸药,可以得到不同粒径的纳米级产物,而这些产物爆炸反应后可以详细进行尺度性能分析,从而为爆轰反应机理研究提供指示剂的作用,为研究爆轰机理提供跟踪物质,不仅能生产出有实际应用价值的纳米粉体发展新的纳米材料制造方法和指导工业炸药设计,而且为完善爆轰理论和发展微细观爆炸力学与化学,甚至引申建立量子爆轰力学与化学提供了新的研究途径,也为计算机数值模拟合理性提供了新的验证手段。因而具有理论探索价值。制备合成纳米金属氧化物的专用炸药,在炸药中掺加前驱体,通过爆炸方法合成纳米材料属于化学与力学交叉的新材料合成技术。通过使用无机盐、有机盐和金属粉等各种形式前驱体合成纳米金属氧化物、复式氧化物和制造纳米氧化物涂层颗粒;而且可将炸药制成液体、固体、气体,特别是能制成水胶、浆状、乳化液及各种混合形式含水炸药对纳米金属氧化物进行合成。而使用廉价的前驱体合成纳米金属氧化物正是本项目中最具特色的关键技术。从而建立爆轰合成系列纳米材料如单体、氧化物、复合氧化物、碳化物、氮化物、金属间化合物和碳纳米管等合成理论及研究方法,特别是锂锰氧化物的合成、掺杂与改性,可为工业应用提供基本数据。

4 结论与展望

纳米氧化铝爆轰合成实验说明爆轰法合成纳米金属氧化物技术上是可行的,粒子尺寸分布介于 20

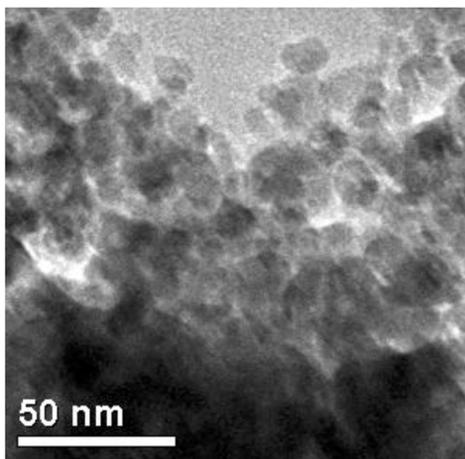


图 1 典型的 γ - Al_2O_3 图片

Fig. 1 Typical photograph of γ - Al_2O_3

~50 nm 之间。下一步探索复式纳米氧化物的合成。相应的微观爆轰理论和炸药设计以及纳米氧化物形成机理与结构表征尚待研究。微细观爆炸理论、介孔粉体特征、非晶态冲击合成、炸药化学反应微观机理等的建立,可为工业炸药设计提供微细观理论和优化爆轰反应工艺提供微细观验证依据。与此同时,也为纳米材料晶型结构与尺度控制提供微观合成理论。兼顾科学性、可行性和经济性三原则,实现工艺技术优化,为爆轰合成纳米氧化物产业化提供理论支持。

爆炸理论研究向微细观方向发展,一些新理论已经建立,而另一些理论正在建立或将要形成。如微观爆炸力学、微观爆炸化学、计算机模拟与仿真等,而且将来会以量子力学与量子统计物理为基础,构建量子爆炸物理和量子爆炸化学等。

在爆炸理论中,传热和流动不可逆输运过程中能量的耗散必然有一部分是以热的形式体现的,对于一个化学反应式或相变过程来说,任意分子的重组都必然涉及与周围环境之间的能量乃至热量的交换。对微观物理化学机制的揭示从来都是了解宏观现象的重要桥梁。

爱因斯坦和德拜根据量子力学理论,运用谐振子模型推导出固体的热容理论。爆炸流体力学变得越来越复杂,人们对微尺度下的基本传热和流动过程中的理论和实验技术以及炸药设计,特别是纳米金属氧化物等材料合成具有理论意义和实用价值。纳米材料爆炸合成研究与日俱增。这类工作应包括设计和过程建模以及对材料流体力学、热行为、晶体结构变形及其性能等的数值模拟。刘静^[20]认为科学技术的一个重要趋势是向微型化迈进。在理论与计算研究方面,包括从量子分子动力学到连续介质模型的各种方法;实用技术方面,一些特殊测量方法的空间、时间和能量的分辨率极限正被逐渐打破,新方法层出不穷。这些进展使得研究微米纳米尺度下的爆炸力学与化学及交叉学科问题成为可能。同时,从微观粒子角度理解经典 C-J 爆轰理论中的宏观现象,可以立足于分子动力学方法、量子力学方法和统计力学方法来构建微观爆炸流体力学。

微观爆轰理论需要考虑经典爆轰理论热传导中的各向异性、非均匀对流问题中的流体压缩性,介质物性的变化、外场影响、边界效应、材料结构的特殊性等进行修正,特别要发展新的理论与测试技术。理论和计算研究上,需要从量子分子动力学到连续介质模型的方法。工程系统中由于一些介观现象的存在而显得较为复杂。在复杂的材料和工程系统中低温和理想晶体假设不再成立。在这类系统中,微尺度内的能量输运可与其周围复杂的环境发生相互作用,并导致在过去所研究过的理想系统内不易出现的独特行为。发展探测无规则及纳米结构材料中能量输运的时间和空间高分辨率探针以及获取爆轰反应区内形成的氧化物粒子是微尺度爆轰流体力学研究的重要手段。

参考文献:

- [1] Bukaemskii A A, Avramenko S S, Tarasova L S. Ultrafine α - Al_2O_3 explosive method of synthesis and properties [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2002,38(4):478-483.
- [2] Bukaemskii A A. Physical model of explosive synthesis of ultrafine aluminum oxide[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2002,38(3):360-364.
- [3] Bukaemskii A A, Beloshapko A G. Explosive synthesis of ultradisperse aluminum oxide in an oxygen-containing medium[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2001,37(5):594-599.
- [4] Webster T J, Siegel R W, Bizios R. Design and evaluation of nanophase alumina for orthopaedic/dental applications [J]. Nanostructured Materials, 1999,12:983-986.
- [5] Tsvigunov A N, Frolova L A, Khotin V G. Detonation synthesis of cuprite with a cubic face-centered lattice (A Review)[J]. Glass and Ceramics, 2003,60(9-10):47-350.
- [6] LU Yi, ZHU Zhen-ping, LIU Zhen-yu. Catalytic growth of carbon nanotubes through CHNO explosive detonation [J]. Carbon, 2004,42:361-370.
- [7] Polotai A V, Ragulya A V, Randall C A. Preparation and size effect in pure nanocrystalline barium titanate ceramics[J]. Ferroelectrics, 2003,268(1-4):84-89.
- [8] Pilipenko N P, Konstantinova T E, Tokiy V V, et al. Peculiarities of zirconium hydroxide microwave drying

- process[J]. *Functional materials*, 2002,9(3):545—548.
- [9] 李晓杰. 超硬材料的爆炸合成机理与实验技术研究 [D]. 合肥:中国科学技术大学,1998.
- [10] 杨世源. 准球面汇聚冲击波高压回收装置及材料的冲击合成研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2002.
- [11] Horie Y. Mass Mixing and Nucleation and Growth of Chemical Reactions in Shock Compression of Power Mixtures[A]. Murr L E. *Metallurgical and Materials Applications of Shock-wave and High-strain-rate Phenomena* 1995[C]. Elsevier Science Publishers B V, 1995.
- [12] Batsanov S S. *Effects of Explosions on Materials*[M]. New York: Springer, 1994.
- [13] Horie Y. Kinetic Modeling of Shock Chemistry[A]. Proc of the Workshop Shock Synthesis of Materials[C]. Georgia Institute of Technology, 1994:24—26.
- [14] Mamalis A G, Vottea I N, Manolakos D E. On the modelling of the compaction mechanism of shock compacted powders[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001,108:165—178.
- [15] Greiner N R, Philips D S, Johnson J D, et al. Diamonds in detonation soot[J]. *Nature*, 1998,333:440—442.
- [16] 周刚. 利用炸药中的碳爆轰合成超细金刚石的研究[D]. 北京:北京理工大学,1995.
- [17] 陈权. 炸药爆轰合成超微金刚石的理论及应用问题研究 [D]. 北京:北京理工大学,1998.
- [18] Vasil'ev A A, Trotsyuk A V. Experimental investigation and numerical simulation of an expanding multifront detonation wave[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2003,39(1):80—90.
- [19] 章冠人. 炸药爆炸产生超细金刚石微粉问题[J]. *爆炸与冲击*, 1998,18(2):118—122.
ZHANG Guan-ren. Problems about synthesis ultra-dispersed diamond by detonation[J]. *Explosion and Shock Waves*, 1998,18(2):118—122.
- [20] 刘静. 微米/纳米尺度传热学[M]. 北京:科学出版社,2001:20—25.

Detonation synthesis for nano-metallic oxide powders

LI Xiao-jie, XIE Xing-hua^{*}, LI Rui-yong

(*State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China*)

Abstract: The formation of metallic nanooxides via detonation reaction was investigated with respect to the presence of an energetic precursor, such as the metallic nitrate and the degree of confinement of the explosive charge. The detonation products were characterized by scanning electron microscopy. Nano-metallic oxides with diameters from 10 to 50 nm and a variety of morphologies were found. Carbon particles in the oxides, the grey detonation soot, indicate a catalytic growth mechanism in a sense. The detonation synthesis technique is one of the methods of producing nano-metallic oxides. The oxides produced by this cheap method affirmed the validity of detonation synthesis of nano-size powders. The paper is concerned with the fabrication of alumina. The microstructure, distributions of the Al_2O_3 were determined. The results show that the nano-metallic oxides produced by detonation of nitrate explosives are between 20 to 50 nm. This investigation also promotes the design of commercial explosives and the development of detonation theory on a microscale.

Key words: mechanics of explosion; nano-size powder; detonation synthesis; alumina; explosive design; microscale mechanism

* Corresponding author: XIE Xing-hua
E-mail address: xxh1963@163.com
Telephone: 0411-84708307