

文章编号: 1001-1455(2006)05-0429-05

爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石 微粉得率的影响因素研究^{*}

王保国^{1,2}, 张景林¹, 王作山¹, 刘玉存¹, 王建华¹

(1. 中北大学环境与安全工程系, 山西 太原 030051;

2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了进一步提高炸药爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石的得率, 对影响爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石得率的催化剂、装药结构和起爆方式分别进行了研究。实验结果表明, MnCl_2 、 $\text{Ni}(\text{CHOO})_2$ 、 CoCl_2 作为催化剂, 金刚石的得率较高; 球形装药结构的金刚石得率高于柱形装药结构; 起爆方式中的起爆点的增加有利于金刚石得率的提高。

关键词: 爆炸力学; 金刚石得率; 爆轰和爆炸冲击; 复合合成; 催化剂; 装药结构; 起爆方式

中图分类号: O389

国标学科代码: 130·35

文献标志码: A

1 引 言

金刚石作为自然界硬度最高的物质, 具有硬度大、强度高、抗腐蚀性强及高温稳定性和半导体性能等优点, 是工业技术革新和高技术产业的优质结构超硬材料。金刚石的应用十分广泛, 涉及国计民生的各个领域, 小到家庭装修, 大到微电子及航空等高新技术领域。甚至在有的行业非其莫属, 如用量最大的石材工业离开金刚石及其工具就极难发展^[1]。但天然金刚石储量有限, 开采十分困难, 我国的天然金刚石根本无法满足实际需要。为弥补天然金刚石需求的不足, 并降低成本, 适应市场需要, 我国大力发展人造金刚石。人工金刚石的合成方法的探索伴随着金刚石的巨大使用价值的发现成为许多科研人员探索的新领域。

当今人工金刚石的合成方法更加多样化、新颖化和完善化。目前人工合成金刚石的方法主要有: (1) 静压法(静压触媒法、静压直接转化法、用晶种的触媒法); (2) 动压法(爆炸法、液相放电法、直接转化成六方金刚石); (3) 在亚稳定区域内生长金刚石的方法(气相法、液相外延生长法、气液固相外延生长法、高温常压合成法)^[2~5]。爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉的方法, 是在总结爆轰合成和爆炸冲击合成金刚石微粉原理以及二者优点的基础上, 采用石墨、无定形碳以及石墨同金属或非金属的混合物, 利用高爆速炸药如 TNT 或 RDX 等负氧平衡炸药, 引爆后产生的冲击波作用于石墨和爆轰产物中的自由碳, 同时由于炸药的爆炸产生大量的热量, 使石墨和爆轰产物中的自由碳在几微秒的时间内直接转化成金刚石, 从而全面提高其得率。

相应研究表明, 适宜的压力场以及温度场不仅是石墨转变成金刚石的充分条件, 也是确保金刚石质量的有效手段^[6]。爆炸产生的压力场以及温度场不仅决定于炸药的组成, 而且还和装药结构、起爆方式有关。因此, 通过控制装药结构、起爆方式来控制压力场以及温度场, 进而提高爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉的得率具有重要的意义, 比用单一的爆轰法和冲击法的金刚石得率高。

* 收稿日期: 2005-06-28; 修回日期: 2005-12-19

基金项目: 中北大学 2003 年自然科学基金(NCUST2003041)

作者简介: 王保国(1970—), 男, 博士研究生。

2 实验部分

2.1 工艺流程与复合合成实验方法的确定

爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉是在体积为 0.11 m^3 的球形密闭容器中,用 TNT/RDX 混合装药(100 g)在水套中爆炸来完成。根据理论计算,混合炸药中两种炸药的质量比为 $W_{\text{TNT}}/W_{\text{RDX}} = 60/40$ 时适合爆炸冲击合成金刚石,此时爆轰法合成的金刚石微粉的得率比较高。石墨采用压装方式,然后加工成所需的形状、大小和质量,在浇注前放置于炸药混合装药的中心。装药方式采用注装,装药结构采用柱状结构和球形结构两种方式。两种装药结构如图 2 所示。采用自行设计的注装模具,得到的球形装药的外形如图 3 所示。起爆方式对质量相同的球形结构,分别采用两点和四点起爆来进行起爆方式的比较。起爆方式如图 3 所示。水介质体积均为 8.8 L。实验装置图如图 4 所示。

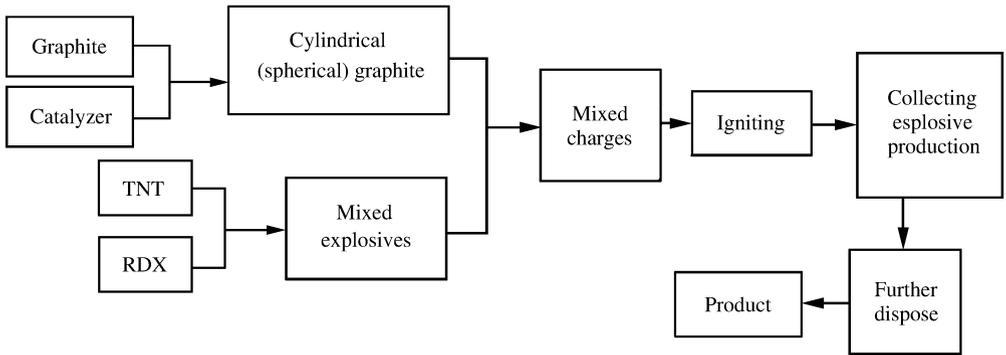


图 1 爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉流程图

Fig. 1 Flow chart of diamond powder synthesised by both detonation and explosion shock

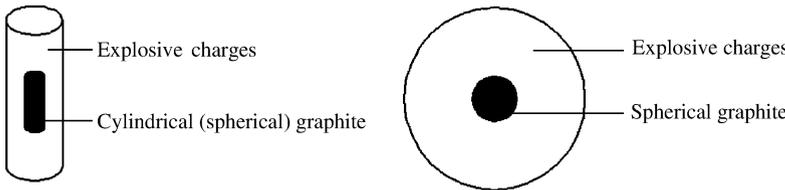


图 2 柱状和球状装药结构图

Fig. 2 Charge structure of cylindrical and spherical charges



图 3 球状装药外形图

Fig. 3 Spherical charges

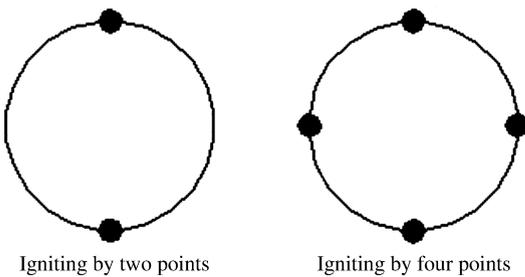


图 4 起爆方式示意图

Fig. 4 Sketch of initiation manners

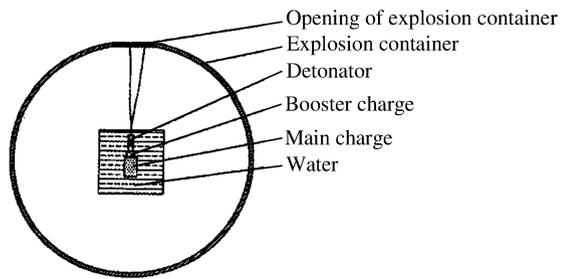


图 5 实验装置图

Fig. 5 Schematic diagram of experiment equipment

实验中采用水作为保护介质^[7],主要原因有:(1) 由于水的密度大、比热大,爆炸产物在水中膨胀时形成脉动气泡与水较好地接触,因而水的冷却效果好。金刚石相以相对较快的速度冷却从而降低了石墨化程度,提高了金刚石微粉的得率。(2) 用水作为保护介质时,经侧向稀疏后压力、温度场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^[8]。

2.2 实验材料与仪器

Fe 粉、FeSO₄、CoCl₂、MnCl₂、Ni(CH₃COO)₂、CuCl₂、H₂SO₄、HNO₃ (以上化学试剂均为分析纯)、8 号电雷管、超细石墨微粉(由河南中南机械厂提供),其物理化学性能如表 1 所示。

回流装置一套、AHX871 安全型液浴烘箱(南京理工大学,2002 年 10 月)、爆炸罐(非标,山西东方机械厂制造)、托盘天平、起爆器。

2.3 爆炸产物的提纯方法

收集的爆炸产物中有未转化的石墨、金刚石、塑料碎末、大的铁屑、水等。所以,首先,用 60 目标准检验筛除去塑料膜和大的铁屑,然后静置 4 h 以上,完全沉淀,除去多余的水,在烘箱中烘干。接着,将烘干物研磨破碎并用磁铁进行磁选,磁选的目的是清除爆炸产物中的细小铁杂质。磁选除铁是提纯过程中一个质的飞跃,它不但避免了盐酸加热除铁对环境的污染,而且大大缩短了提纯周期,节约了成本。然后,采用硝酸硫酸法除去石墨。为了防止此过程中反应产物以及酸蒸气对环境的污染,采用回流装置,且在通风橱中操作。反应完毕后,将反应后的产物中和至中性,然后洗涤干燥,即可得到金刚石微粉。

3 金刚石微粉的测试

为了鉴别所得的最终产物是否为金刚石,对所得的微粉试样进行了 X 射线衍射,衍射图如图 6。

图中 3 个展宽严重的 2、3、4 衍射峰分别对应于天然六方金刚石的(111)、(220)、(331)面。经过分析认为,引起衍射峰增宽的主要原因是晶粒尺寸较小的缘故。因此可以判定爆炸冲击合成金刚石为立方金刚石。

为了进一步判断所得金刚石微粉的粒度大小,用激光粒度分析仪进行了粒度分析。粒度分析由山西省超细粉体工程研究中心来完成。分析粒度大小的仪器设备为 BROOKHAVEN instruments corporation(美国布鲁克海文仪器公司)生产的 90 Plus 型 Particle size analyzer(粒子大小分析仪)。为了使金刚石微粉在水中充分分散,防止金刚石微粉团聚,用十二烷基苯磺酸钠作为分散剂。所得的超细金刚石微粉的粒度分布如图 7 所示。金刚石微粉的平均粒径为 $d=167$ nm。

4 试验结果与讨论

4.1 催化剂对爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉得率的影响表

在装药量、装药结构相同(柱形),石墨量已定,后处理方法相同的条件下,催化剂的选取对金刚石微粉影响的实验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出:Fe、CoCl₂、MnCl₂、Ni(CH₃COO)₂ 等催化剂的催化能力较好,产物得率较高,而不用催化剂或者采用其它催化剂时得率并不高。金属催化剂在合成金刚石的过程中催化机理在静压法中已有详细地探讨,但是金属盐的催化作用却未见报道,尤其是 MnCl₂,分析认为:当催化剂的原子、原子团与石墨接触达到足够小的距离,同时体系内的压力、温度又适宜的情况下,催化剂中未饱和的 d 电

表 1 超细石墨的物理化学性能

Table 1 Physica and chemical performances of ultra-fine graphite

| 牌 号 | 灰 分/% | 气孔率/% | 石墨化程度/% |
|------|-------|-------|---------|
| T641 | <0.2 | 29±4 | 88±6 |

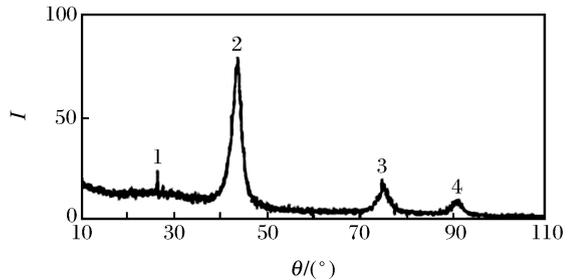


图 6 金刚石微粉的 X 射线的衍射谱
Fig. 6 XRD spectroscopy of diamond powder

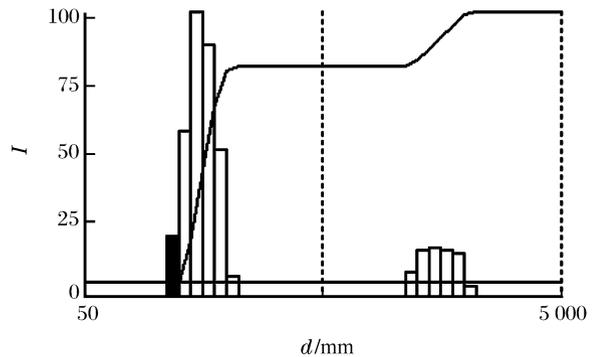


图 7 金刚石微粉粒径分布图
Fig. 7 The chart of the particle size distribution of diamond

子层就会影响或接受石墨结构上比较自由 π 键电子。接受 π 键电子后,造成 δ 键的松弛、甚至发生断裂,产生游离的碳原子或原子团。具有未饱和次外层 d 电子层的催化剂 (Ni、Fe、Mn) 使碳原子或原子团活化而具有 SP^3 态,对金刚石的形成存在着动力学上的极缓慢过程^[3,9]。但并不是所有能与金属催化剂相容的原子团或原子均能呈溶化 SP^3 态,部分石墨仍保留着原有的过程。对金属镍离子催化作用的为原子排布的次外层的未饱和的 d 电子。在爆轰爆炸冲击复合合成金刚石的过程中某些金属盐同样具有催化效果。

4.2 装药结构对爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉得率的影响

在装药量、装药结构相同(柱形、球形),装药量相同,石墨量一定,后处理方法相同的条件下,装药结构的选取对金刚石微粉的得率影响如表 3 所示。

由表 3 可以看出,采用球形装药金刚石微粉的得率较高,而柱形装药的得率明显偏低。球形装药结构的得率高于柱形装药可能是由于球形是一个直径递增的结构,它不但可以加强冲击波的传播,而且能使中心部分的爆炸产物更好地得到侧向保护介质的迅速冷却,减少金刚石的石墨化,使得金刚石微粉的得率提高。

4.3 起爆方式对爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉得率的影响

在装药量、装药结构相同(球形),石墨量一定、后处理方法相同的条件下,起爆方式对金刚石微粉的得率影响如表 4 所示。

从表 4 可以看出,起爆方式的变化对金刚石微粉的得率有显著影响。在装药量、装药结构、石墨量相同的情况下,金刚石微粉得率随着起爆点的增加,呈上升趋势。多点起爆促使金刚石微粉得率升高的原因是多点起爆由于其相互叠加促使冲击波加强,加大了对自由碳的作用,使其更加充分地相变为金刚石,提高了金刚石微粉的得率;同时,多点起爆可能得到更加适合金刚石生长的均匀的压力场、温度场,而使金刚石微粉的得率提高。

表 3 装药结构对金刚石微粉得率的影响

Table 3 Charge structure effect on diamond powder yield

| 装药结构 | 石墨量/g | 金刚石量/g | 金刚石得率/% |
|------|-------|--------|---------|
| 球形 | 20 | 6.2 | 31.0 |
| 柱形 | 20 | 4.1 | 20.5 |

表 4 起爆方式对金刚石微粉得率的影响

Table 4 Manners of initiation effect on diamond powder yield

| 起爆方式 | 石墨量/g | 金刚石量/g | 金刚石得率/% |
|------|-------|--------|---------|
| 两点起爆 | 20 | 4.3 | 21.5 |
| 四点起爆 | 20 | 6.2 | 31.0 |

5 结 论

通过对爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉得率的研究,可以得出如下结论:

(1) 在装药量、装药结构、起爆方式、石墨量相同的条件下, $MnCl_2$ 、 $Ni(CHOO)_2$ 、 $CoCl_2$ 作为催化剂,爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉的得率较高;起催化作用的为原子排布次外层的未饱和的电子。

(2) 在装药结构上,柱形装药金刚石微粉的得率明显偏低,而采用球形装药时的金刚石微粉的得率较高。

(3) 在爆轰和爆炸冲击复合合成金刚石微粉过程中,起爆方式可以改变金刚石微粉的得率,随着起爆点的增加,金刚石微粉的得率呈上升的趋势。

表 2 催化剂对金刚石微粉得率的影响

Table 2 Catalyst effect on diamond powder yield

| 催化剂 | 石墨量 /g | 金刚石量 /g | 金刚石得率/% |
|-----------------|--------|---------|---------|
| 无 | 20 | 1.0 | 5.0 |
| Fe | 20 | 3.4 | 17.0 |
| $FeSO_4$ | 20 | 2.7 | 13.5 |
| $CoCl_2$ | 20 | 3.8 | 19.0 |
| $MnCl_2$ | 20 | 4.1 | 20.5 |
| $Ni(CH_3COO)_2$ | 20 | 4.0 | 20.0 |
| $CuCl_2$ | 20 | 1.1 | 5.5 |

参考文献:

- [1] 李志宏,刘金昌,宜云雷,等.我国人造金刚石工业的现状与发展[J].金刚石与磨料磨具工程,2002,127(1):49—53.
LI Zhi-hong, LIU Jin-chang, YI Yun-lei, et al. Actuality and development of diamond industry in our country[J]. Diamind & Abrasives Engineering, 2002, 127(1): 49—53.
- [2] 郝兆印,陈宇飞,邹广田.人工合成金刚石[M].长春:吉林大学出版社,1996.
- [3] 郭永存,李植华,张广云.金刚石的人工合成与应用[M].北京:科学出版社,1984.
- [4] 吉林大学固体物理教研室高压合成组.人造金刚石[M].北京:科学出版社,1978.
- [5] 方啸虎.超硬材料科学与技术[M].北京:中国建材工业出版社,1998.
- [6] 李晓杰,张凯,董宇华.高转化率冲击合成金刚石微粉[J].大连理工大学学报,1994,(6):743—744.
LI Xiao-jie, ZHANG Kai, DONG Yu-hua. Diamond powder made by shock wave synthesis at high conversion ratio [J]. Journal of Dalian University of Technology, 1994, (6): 743—744.
- [7] 陈全.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 Physis, 1998, 12(2): 129—133.
- [8] 王建华,刘玉存,田俊荣,等.炸药粒度对爆轰合成超细金刚石得率的影响[J].爆炸与冲击,2004,24(3):268—272.
WANG JIAN-hua, LIU Yu-cun, TIAN Jun-rong, et al. The effect of particle size of explosive on the yield of the explosively synthesized ultrafine diamonds[J]. Explosion and Shock Waves, 2004, 24(3): 268—272.
- [9] 王光祖.我国人造金刚石晶体生长机理研究概述[J].金刚石与磨料磨具工程,2000,116(2):48—50.
WANG Guang-zu. Review on the vegetal principium of artificial diamonds in our country[J]. Diamind & Abrasives Engineering, 2000, 116(2): 48—50.

Influencing factors of the yield of diamond powder synthesised by detonation and explosion shock

WANG Bao-guo^{1,2*}, ZHANG Jing-lin¹, WANG Zuo-shan¹,
LIU Yu-cun¹, WANG Jian-hua¹

(1. *Department of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China;*

2. *State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)*

Abstract: The influencing factors of diamond's yield rate, such as, catalyzer, charge structure and initiation manners, were experimentally researched respectively. Experimental results show that diamond's yield rate increase greatly with MnCl₂, Ni(CHOO)₂, and CoCl₂ as catalyzers, that diamond's yield rate with spherical charges is greater than that with cylindrical charges, and that to add the initiation points can increase the diamond's yield rate.

Key words: mechanics of exploaion; the yield rate of diamond powder; detonation and explosion shock; composite synthesis; catalyzer; charge structure; manners of initiation

* Corresponding author: WANG Bao-guo

E-mail address: baoguowang3919@sohu.com

Telephone: 0351-3922140