

文章编号: 1006-9941(2005)05-0327-03

## 爆轰合成纳米金刚石中保护介质的影响研究

刘玉存, 王建华, 于雁武

(中北大学环境与安全工程系, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为提高爆轰合成纳米金刚石(Ultrafine Diamond, 简称UFD)的得率, 就合成过程中保护介质水对纳米金刚石得率的影响进行了研究, 并在合成过程中应用了固液两态的双重保护介质。结果表明, 适量的水介质能明显提高纳米金刚石的得率, 在本实验条件下, 即装药量为100 g TNT/RDX 注装混合炸药, 110 升球形爆炸容器内, 合成纳米金刚石的最佳水介质的量约为8.8 L; 双重保护介质可进一步提高纳米金刚石的得率。

**关键词:** 爆炸力学; 纳米材料; 爆轰; 金刚石; 双重保护介质; 得率

**中图分类号:** TJ55; TQ560; O521

**文献标识码:** A

### 1 引言

随着超硬纳米材料的发展, 许多研究人员对负氧平衡炸药爆轰合成纳米金刚石(UFD)制备工艺、分离方法与应用相继开展了研究<sup>[1]</sup>。炸药爆轰合成纳米金刚石与炸药冲击石墨相变为金刚石的根本不同在于金刚石的合成碳源。前者所得纳米金刚石是在负氧平衡炸药爆轰后、爆轰产生的高温高压下, 由未被氧化的过剩碳原子或原子团重新聚集、晶化而成, 而后者所得金刚石由石墨相变而来, 其石墨的原始颗粒对合成金刚石的颗粒有重要影响。炸药爆轰合成纳米金刚石不仅具有金刚石的一般特性: 高的耐磨性, 良好的化学稳定性, 还具有纳米材料的特性, 如比表面积大, 有大量的表面原子和表面悬键, 化学活性高, 熵值大, 晶格缺陷多, 因此拥有广阔的应用前景。UFD的合成与装药的爆压、爆温和保护介质等因素有关, UFD的得率与爆压有关, 而UFD尺寸与装药的爆温有关, 保护介质是合成纳米金刚石的关键。北京理工大学就不同保护介质对合成得率的影响进行了研究<sup>[2]</sup>, 如采用液态(水、油)、固态(冰、盐)和气态(二氧化碳及氩气等惰性气体)等介质, 得出水保护介质较好的结论。本文实验研究了水介质的量及固液两态同时应用的双重保护介质对合成纳米金刚石的得率的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 保护介质在合成UFD中的作用

在爆轰反应生成的游离态碳相变成金刚石的过程

中, 足够的压力与温度可使游离态碳处于金刚石稳定区域, 这不仅利于金刚石相的生成, 而且是合成金刚石的必要条件; 随着爆轰产物膨胀, 压力下降较快而温度下降较慢, 进入石墨稳定区, 已生成的金刚石发生石墨化。装药周围的介质, 即保护介质, 一是冷却爆炸产物, 使生成的金刚石不会发生石墨化; 二是对爆轰产物保压, 使侧向稀疏波作用前, 爆轰产物维持较长时间的高温高压, 延缓压力的衰减, 促进游离态的碳向金刚石转变。保护介质对爆轰膨胀波的压力和温度的影响, 取决于介质的热容、爆轰产物与介质的传热方式、导热速度、吸热介质的质量等因素。因此, 需要一种适合的介质, 提高金刚石的得率。

Petrov<sup>[3]</sup>, Savvakina<sup>[4]</sup>, 及 Mal'kov<sup>[5]</sup> 等为此就装药周围的不同气体介质、凝聚态介质对UFD得率的影响进行了实验研究, 发现UFD得率随整个爆炸容器热容量的增加而提高。一般来说, 常用的保护介质有CO<sub>2</sub>和水。据文献<sup>[1]</sup>报道: 用水作冷却介质时, 金刚石的得率随装药质量的增加而增加, 超过0.3 kg时达到恒定值; 以CO<sub>2</sub>气体作冷却介质时, 随装药质量的增加, 金刚石的得率急剧下降。与用CO<sub>2</sub>作冷却介质相比, 用水作冷却介质得到的金刚石和黑粉的颗粒尺寸小, 比表面积大, 团聚体的尺寸也较小, 且金刚石表面活性高。所以说水是一种有效的保护介质。

从爆轰产物与外部介质的传热速度对UFD得率影响看, 水介质的比热较大, 可使爆炸产物迅速冷却, 且已生成的金刚石粉不会发生石墨化。从外部介质在UFD的合成过程保压作用看, 当保护介质为气体时, 爆轰产物经过侧向稀疏后进入石墨稳定相区, 很大一部分碳会来不及变成金刚石而直接相变为石墨, 造成金刚石产率的降低。而保护介质为水或盐时, 经侧向

收稿日期: 2004-05-17; 修回日期: 2005-07-11

基金项目: 山西高校科技研究开发项目(20041219)

作者简介: 刘玉存(1941-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: lyc2ct@vip.sina.com

稀疏后,可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。

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可与水较好地接触,冷却效果好,金刚石相可以以相对较快的速度冷却,从而降低了石墨化程度,提高了金刚石得率。所以水包裹条件下得到UFD粒径较大,晶粒的完整性也好。为此,本实验选用水作为保护介质。

## 2.2 合成实验方法

在体积为  $0.11 \text{ m}^3$  的球形密封容器中,用 TNT/RDX 混合装药在水套中爆炸合成纳米金刚石。混合装药 TNT/RDX = 55.5/44.5 是文献[6]报道的金刚石得率最高的配比,装药方式为注装,密度为  $1.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,装药直径为 32 mm,装药质量约为 100 g,药柱高度约 82 mm。水套形状为圆桶形,材料为优质塑料袋,水套厚度为装药径向水介质的厚度(见表1)。实验装置如图1所示。

负氧平衡炸药爆轰产生的游离碳在高温高压、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,因此,需对收集到的爆轰产物(爆轰灰)提纯。提纯的原则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。爆轰灰首先经过王水处理,然后由浓硝酸和浓硫酸混合加热处理。由于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;加入浓硫酸主要是为提高反应混合物温度,由于在  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  以上硝酸的氧化作用更强,利于去除爆轰灰中非金刚石相产物。

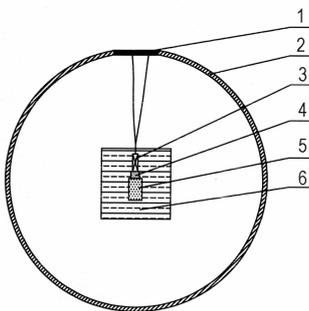


图1 爆轰合成装置示意图

1—爆炸容器接口, 2—爆炸容器, 3—雷管,  
4—传爆药柱, 5—药柱, 6—水

Fig.1 Diagram scheme of UFD synthesis

1—interface of explosion container, 2—explosion container,  
3—detonate-tube, 4—booster charge, 5—main charge, 6—water

## 3 实验结果与分析

表1是水介质对UFD得率的实验结果,可以看出UFD得率随水量的增加而增加,当水量增加达到一定值后,UFD的得率基本保持恒定。

表1 保护介质水的量对UFD得率的影响

Table 1 Mass effect of protective medium water on the yield of UFD

weight of charge /g	capacity of water /L	jacket water thickness/mm	UFD /g	yield /%
100.0	0.4	14	6.2	6.2
100.0	1	27	7.4	7.4
100.8	5	38	8.2	8.13
99.4	8.8	60	8.2	8.25
97.9	14	130	7.9	8.07

爆轰反应完成后,爆轰产物要与保护介质发生相互作用,爆轰产物的压力、温度、速度等参数与周围保护介质的材料、质量等相关。由于爆轰产物的膨胀作用,压力下降极快,温度下降主要依靠爆轰产物与水介质发生热交换。当实验装药条件相当,水介质质量较少时,其温度场下降慢,使爆轰产物处于压力较低而温度较高的石墨相区,已生成的金刚石发生石墨化,降低UFD的得率。水介质质量较多时,足够的水介质可有效地与爆轰产物进行热交换,加快爆轰产物的温度下降速率,减少石墨化的发生。而且,水介质质量的多时,同时能延长空气稀疏波进入高压、高密度的爆轰产物区的时间,增加爆轰产物高压滞留时间,降低压力变化速率,使爆轰产物保持在金刚石稳定区,利于金刚石相的生成。

当水套厚度增加,即水质量增加到一定程度后,即使增加水量也不会明显影响得率。因为保护介质对爆轰区的保持时间和下降速度的影响是有限的,受限于爆轰的瞬时性的影响,空气稀疏波的侵入使爆轰产物根本来不及与足够多的水进行热传递。从表1中可知,本实验条件采用水套厚度最佳值为 60 mm,水介质质量约为 8.8L。过多的水并不能增加UFD得率,还加大了合成、提纯过程中的工作量。

纳米金刚石是爆轰产物中游离碳在爆轰所产生的压力、温度场作用下相变而来的,在一定爆压阈值内,纳米金刚石的得率随装药爆压的升高而增加。水作为保护介质时,主要作用主要体现在冷却方面,对爆轰膨胀区域的保压作用远不如固态物质。从炸药理论来讲,装药的约束条件能阻止稀疏波的侵入,减少爆轰传播过程中的能量损失,增强爆压。所以本实验还采用双重保护

介质,以水为冷却介质及并固体材料为约束介质,对合成 UFD 得率的影响进行了研究,其实验结果见表 2。

表 2 不同双重保护介质下 UFD 的得率

constraint condition	unconfined condition	cardboard tube	timber	plastic material	nylon tube
density /g · cm <sup>-3</sup>	-	0.71	0.43	1.27	1.04
compression strength/MPa	-	13.4	37	50	49 ~ 59
weight of charge/g	97.9	100.0	99.9	100.0	100.4
restraint layer thickness/mm	-	7	7	4	7
UFD/g	7.9	8.3	8.3	8.4	8.4
yield/%	8.07	8.30	8.31	8.40	8.37

从表 2 中数据可以看出约束条件对 UFD 生成的影响,各种约束介质都可在一定程度上提高 UFD 的得率;且随着壳体材料的密度或强度的增加,UFD 的得率也随之提高。这是由于爆轰产物的侧向飞散,形成了向反应区推进的旁侧膨胀波,也就是空气稀疏波,膨胀波传播到化学反应区,使其温度和压力降低,化学反应速度减慢。装药周围的固体约束材料和水介质能限制空气稀疏波的作用,使膨胀波从侧面传到装药轴线所需的时间尽可能小于爆轰波化学反应区完成化学反应的时间,固体约束介质能减少膨胀波的作用,减缓压力下降,使爆轰产物在金刚石稳定区经历的时间比较长,利于金刚石相的生成。双重保护介质在合成纳米金刚石过程中一方面可以提高装药爆压,同时与水介质共同作用于爆轰产物,提高了水介质的保压作用。另一方面,爆轰过程中,空气稀疏波的影响,使装药边缘处的能量损失远大于轴线处,装药边缘的温度和压力场较低,爆轰产物中的游离碳迅速进入石墨稳定区,

使金刚石相的生成急剧减少,固态约束介质的存在能有效减少装药边缘处的能量损失,使更多的爆轰产物处于高压、高温区,为金刚石的相变争取更多的碳源。

## 4 结 论

装药的保护介质在炸药爆轰合成纳米金刚石中至关重要,在一定范围内,纳米金刚石的得率随水保护介质的量的增加而升高,水介质的量为 8.8 L 时,UFD 的最高得率(按装药量计)达到 8.25%。固态约束介质和水的冷却作用所组成的双重保护介质可以进一步提高 UFD 的得率,达到 8.4%,其影响程度随壳体密度和强度的增加而增强。

### 参考文献:

- [1] 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]. *Hanneng Cailiao*, 1999, 7(1): 38-44.
- [2] 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.  
CHEN Peng-wan. Ultrafine diamond synthesized by detonation: Theory and characterization[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1999.
- [3] Petrov E A, Sakovich G V, Brylyakov P M. Condition for preserving diamonds when produced by explosion[J]. *Sov Phys Dokl*, 1990, 35(8): 765-767.
- [4] Savvakina G I, Trefilov V I. Structure and properties of ultradisperse diamond formed during detonation in various media of condensed, carbon-containing explosives with negative oxygen balance[J]. *Sov Phys Dokl*, 1991, 36(11): 785-787.
- [5] Mal'kov I Y. Containment of carbon in explosion chambers[J]. *Fizika Goreniya i Vzryva*, 1993, 29(5): 93-96.
- [6] 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 detonation synthesized ultrafine diamonds[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(3): 268-272.

## Effect of Protective Medium on the Yield of Nanometer Diamond

LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, YU Yan-wu

(Department of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The mass effect of protective medium on the yield of nanometer diamond was studied to improve the yield of ultrafine diamond. The protective medium was water and the double protective medium (solid-state and liquid medium) was applied in the experiment. The results show that the influence of water protective medium mass on the yield of UFD is notable, and the optimum mass of water given in the experiment is 8.8 L. The application of the double protective medium can further improve the yield of ultrafine diamond.

**Key words:** explosion mechanics; nanometer material; detonation; diamond; double protective medium; yield