

纳米金刚石粉制备方法的改进 ——水下连续爆炸法

徐康

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室, 兰州, 730000)

金增寿 饶玉山

(甘肃省化工研究院, 兰州 730020)

摘要 炸药爆炸法制备的纳米金刚石是合成金刚石的一个新品种, 介绍了用水下连续爆炸的方法制备这种超细金刚石粉的一些初步结果。研究了在容器里的同一批水介质中连续进行多次爆炸(至少可达九次)对金刚石粉收率的影响。用 XRD、TEM 和 IR 光谱法对一次和九次爆炸制备的金刚石粉进行了表征。结果表明, 多次爆炸对金刚石粉的产率、颗粒尺寸和结构没有不利影响。因此简化了操作工艺, 提高了生产效率。

关键词 超细金刚石粉 制备方法 炸药 水下爆炸

1 引言

用炸药爆炸法制备纳米金刚石粉是近十几年发展起来的一种新方法^[1], 文献上常把这种金刚石粉称为“超分散金刚石”(Ultradispersed diamond)。这种金刚石粉制备方法的原理与传统的石墨高压相变法不同, 是在负氧炸药爆炸时, 炸药分子中不能完全被氧化的碳转变为原子状态的游离碳, 在爆轰产物的高温和高压的作用下, 这些碳原子聚集起来, 转化为这种条件热力学稳定的金刚石。这是利用炸药在爆轰的条件下发生化学反应生成游离原子, 并在高压和高温的作用下发生聚集, 晶化和相变等一系列变化而合成纳米粉体的一个典型例子。XRD 和 TEM 的研究结果表明, 这种金刚石粉是由晶粒尺寸为 5~15nm 的微球组成, 红外光谱的结果表明, 其表面上含有相当数量的含氧功能团, 因此, 这种产物是一种纳米尺寸的一类金刚石粉^[2]。

为了防止生成的金刚石被氧化, 爆炸容器中必须充满惰性介质。早期工作中使用过多种气体, 发现用比热较高的 CO₂ 比 N₂、H₂ 等气体效果较好, 而使用氩、氮之类惰性气体, 或在真空中爆炸, 几乎完全不生成金刚石^[3]。由此人们认识到, 惰性介质不仅起到保护作用, 而且还起到冷却剂的作用, 因此, 用比热较大的介质可以使爆轰产物较快冷却。图 1 是碳的相图^[4]。图中标出了 TNT/RDX 50/50 注装炸药的爆轰产物在 $p-T$ 图上的位置。从相图上可以看到, 当冷却速度较快时(途径 1), 产物的状态由金刚石稳定区进入石墨稳定区时, 温度已达到较低的水平, 因而可以减少石墨化的程度, 保持较高的金刚石收率; 而冷

却速度较慢时(途径2),产物的状态由金刚石稳定区进入石墨稳定区时,温度仍然很高,因而就可能发生石墨化,使金刚石的收率减少。由此可以想到,利用液体介质可能会更好些。文献上也报道过在炸药药柱外面加外套的实验结果^[5]。不久前,Bogdanov等^[6]发表了在水流中进行爆炸来制备金刚石的工作,取得较好的结果,但设备和操作都比较复杂。我们在这方面做了一些改进,建立了水下连续爆炸的方法,不仅金刚石收率较高,而且大大简化了操作,提高了生产效率。

2 实验

爆炸实验是在一个容积为120L的高压容器中进行的(图2)。其中预先加入40~50L水,将炸药(TNT/RDX 50/50注装炸药,药柱尺寸: $\varnothing 40\text{mm} \times 60\text{mm}$,重量约90~100g)和雷管浸入水中,在水层的中间部位进行爆炸。水量不同,炸药药柱与水面的距离也不同,金刚石的收率也不同(见表1)。在我们所用容器的情况下,当水量为50L时,炸药药柱顶端与水面的距离约为15cm,金刚石的收率约为8%。而水量为40L时,这个距离约为10cm,金刚石的收率下降为6%左右。我们认为,这可能是因为当水的深度较大时,爆炸产生的气泡由水中上升至水面所经历的时间较长,使爆轰产物可以得到较好的冷却,因而提高了金刚石的收率。

在这个基础上我们试探了水下连续爆炸的方法。即是,在一次爆炸后,爆炸生成的黑色固体产物悬浮在水中,这时不将水取出而是在同一批水中继续进行下一次爆炸。这个方法在容器中充填气体进行爆炸时不能应用,而必须在每次爆炸后将附着在容器内壁上的固体产物收集取走,这是因为,如果不将这些固体产物取走,第二次爆炸产生的气体冲击波将作用于这些固体产物,产生相当高的温度,因而有可能引起金刚石的石墨化而降低金刚石的收率。而水中爆炸就不会出现这种情况,第一次爆炸的固体悬浮在水中,再次爆炸产生的水中冲击波不会在固体中产生高温,因而不会发生金刚石的石墨化。我们进行了一、三、六、九次爆炸实验。在达到预定的爆炸次数后,将容器中水取出,放在桶内进行沉降,经过一夜沉降后,将上层的清水倾去,再将带有较多沉淀物的浆状物通过40目的筛子,以除去其中的固体杂质。通过筛子的浆状物再沉降24h后倾去清水,或是用离心机(4000r/min)进行分离,将得到的沉淀物在140℃下烘干。这就是含有金刚石的黑粉。为了除去含金刚石黑粉中的非金刚石碳,用强氧化性的混合酸处理^[1,2]。得到的主要结果列在表1中。由表1可见,单次和多次爆炸实验得到的金刚石的收率都在5~6%之间,多次爆

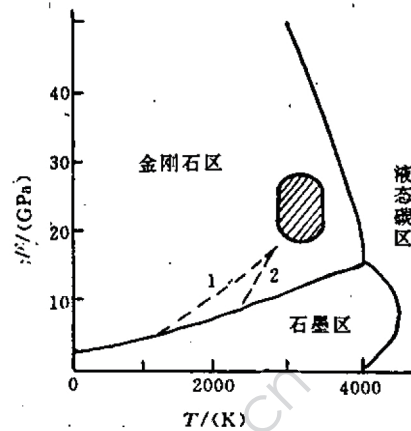


图1 碳的 $p-T$ 相图

● 炸药爆轰时爆轰产物的状态

1和2表示冷却速度较快和较慢时爆轰产物 $p-T$ 状态的变化途径。

Fig. 1 $p-T$ phase diagram of carbon

● represents the state of the product formed during the detonation of explosive.

1 and 2 represent the changing path of $p-T$ state of formed products with higher or lower cooling speed.

炸并没有使金刚石的收率显著下降。估计在九次爆炸后再增加爆炸次数仍然是可以的,但是由于爆炸九次后水中的固体物含量已经相当高,从水中分离固体产物的工作已经比较困难,因而就没有再继续增加下去。对爆炸一次和九次得到的金刚石进行了XRD、TEM和IR光谱的表征(图3~5)。结果表明,二者的结果基本相同,没有发生晶粒长大或更多的团聚。也没有发生结构上的变化。这就是说明增加爆炸次数对金刚石产物的结构和性质基本上没有影响。这也证实了我们认为悬浮在水中的金刚石粉在受到水中冲击波作用时不会发生明显变化的看法是正确的。

我们的爆炸容器比较小,每次只能装入90~100g炸药,如果每次爆炸后都要回收产物,然后再进行下一次爆炸,生产效率当然不高。用这种连续爆炸法如果按连续爆炸九次来计算,那么,就可能在爆炸大约900g炸药后才进行产品回收,这就大大提高了生产效率,简化了操作。

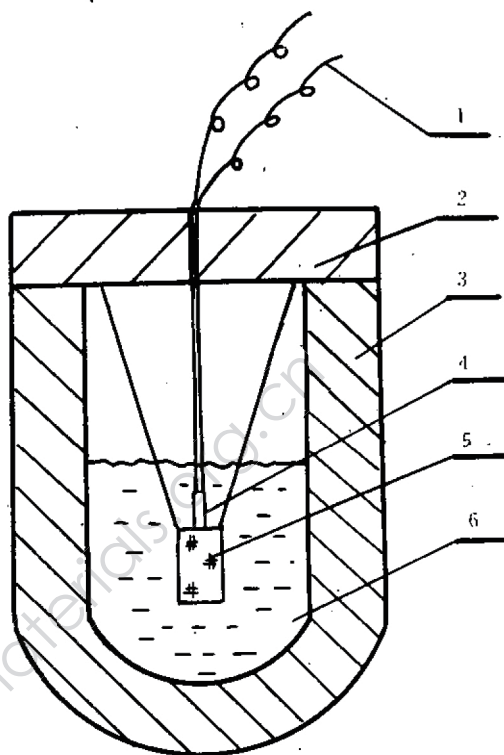


图2 爆炸容器示意图

1—导线;2—容器盖;3—爆炸容器;
4—雷管;5—炸药柱;6—水。

Fig. 2 Schematic of explosion vessel

1—powerline, 2—cover,
3—explosion chamber, 4—detonator,
5—explosive, 6—water.

表1 在不同条件下进行爆炸时的金刚石收率

Table 1 Dimmond yields under different explosion conditions

编号	爆炸条件		金刚石收率 (%)
	水量/(L)	爆炸次数	
1	50	1	7.7
2	50	2	7.8
3	40	1	6.4
4	40	3	6.3
5	40	6	5.8
6	40	9	5.6

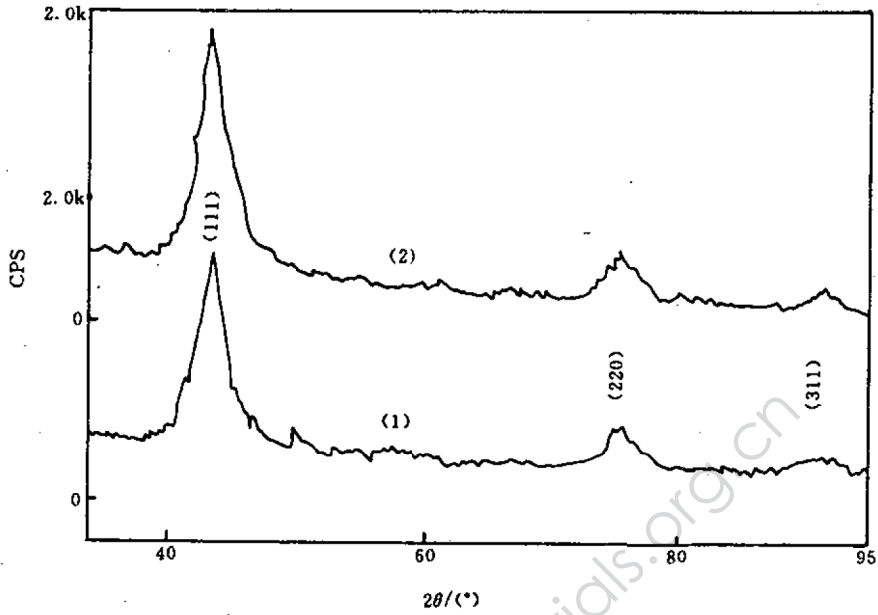


图3 一次(1)和九次(2)水下连续爆炸制备的金刚石粉的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of diamond powders prepared by one (1) and nine (2) times of underwater explosion

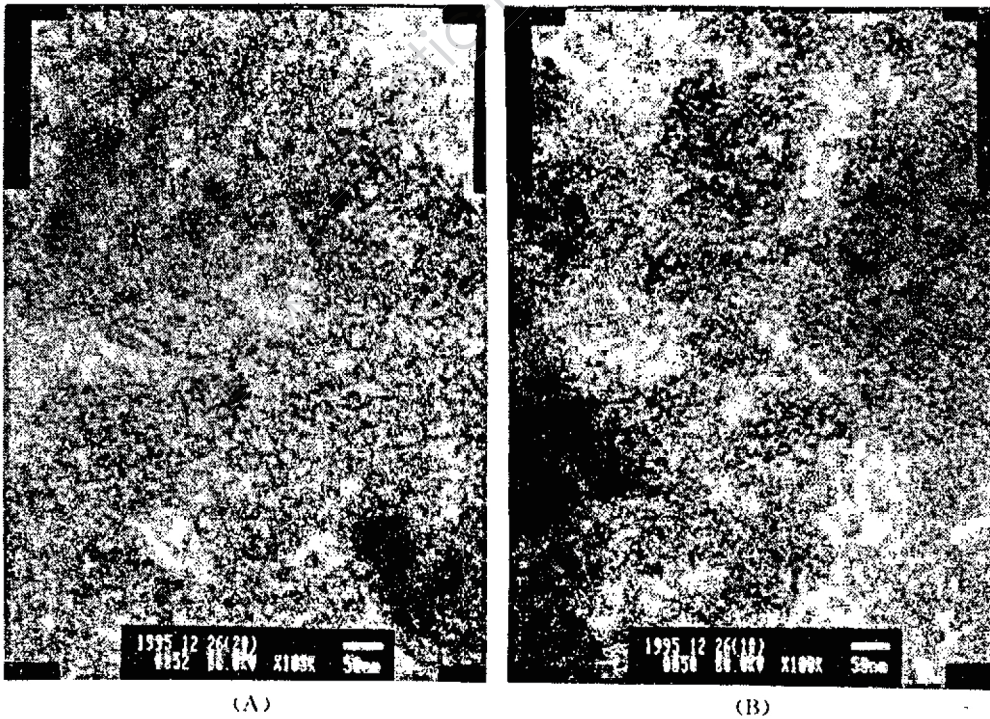


图4 一次(A)和九次(B)水下连续爆炸制备的金刚石粉的TEM照片

Fig. 4 TEM images of diamond powders prepared by one (A) and nine (B) times of underwater explosion

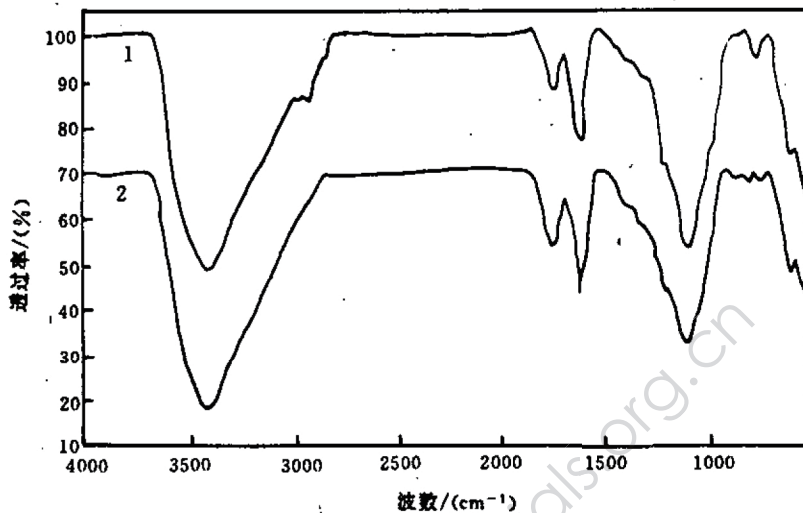


图5 一次(1)和九次(2)水下连续爆炸制备的金刚石的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of diamond powders prepared by one (1) and nine (2) times of underwater explosion.

开始时我们也曾担心,生成的含金刚石黑粉是否会悬浮在水中而不容易沉降下来。实验结果表明,这方面没有发生困难。连续爆炸后,将其中悬浮有大量含金刚石黑粉的水取出,沉降一夜,上层的水即可完全清澈。为了弄清可能残留在水中的固体产物的数量,我们取这种上层清水大约100ml,在电炉上缓慢蒸发至干。从得到的固体残渣的重量和总的水量,可以计算出水中残留固体产物的数量,三次测定的结果表明:水中残留的固体物质的数量不到经过分离和干燥后得到的固体产物的0.5%。因此,我们认为在放置一夜后,水中残留的固体产物可以忽略不计。

3 结论

我们在水下爆炸合成金刚石的基础上,又发展了水下连续爆炸的方法,实验结果表明,至少连续九次爆炸,对金刚石的收率没有显著的影响,对金刚石粉的分离和纯化工作也没有造成新的困难。这个方法的主要优点是:大大简化了制备工艺,提高了生产效率。因此对炸药爆炸法制备纳米金刚石粉的开发和利用都可能起到有利的作用。

参 考 文 献

- 1 徐 康,金增寿,魏发学,江天籁,含能材料,1993,1(3):19~21
- 2 Jiang T L,Xu K. Carbon,1995,33(12):1663~1671
- 3 Петрон Е А,Сакошич Г В,Врыляков П М. ДАН СССР,1990,31(4):862~864
- 4 Саввакин Г Н,Котко В А,Курдюмов А В. Порош. Металл.,1988,(10):78~82
- 5 Саввакин Г Н,Трефилов В П. ДАН СССР,1991,321(1):99~103
- 6 Bogdanov S V,Moroz E M,Korobov Yu A. Inorg. Mater.,1995,31:742~744

AN IMPROVED METHOD FOR PREPARATION OF ULTRAFINE DIAMOND POWDER —CONTINUOUS UNDERWATER EXPLOSION

Xu Kang

*(Lanzhou Institute of Chemical Physics,Laboratory of Solid Lubrication,
Chinese Academy of Sciences,Lanzhou 730000)*

Jin Zengshou Raó Yushan

(Gansu Research Institute of Chemical Industry,Lanzhou 730020)

ABSTRACT Ultrafine diamond powder prepared by explosive detonation is a new assortment of synthetic diamond. In this work, underwater explosion of cast TNT/RDX 50/50 charge was used for the preparation. An improved method is that the explosion synthesis can be carried out subsequently one times and more in the same batch of water in the explosion chamber. Experimental results revealed that the products prepared by continuous multixplosion up to 9 times gives nearly the identical XRD and TEM graph and IR spectra as those of the product prepared by single explosion. The total yield of diamond powder does not decrease as well. All of the experimental results indicate the multixplosion method has no harmful influence on the particle size and structure of diamond powder, while the procedure is much more simplified and production efficiency is obviously enhanced.

KEYWORDS explosive, preparation, ultrafine diamond powders, underwater explosion.



作者简介 徐康(Xu Kang), 1928年出生, 1950年毕业于北京清华大学化学系, 1966年作为研究生毕业于莫斯科大学化学系, 获科学副博士学位, 现为中国科学院兰州化学物理研究所研究员。长期从事炸药爆轰过程的研究。近年来主要从事冲击波化学方面的工作, 重点是探索用炸药和冲击波技术合成新材料的可能性。

Book in Brief

书讯

《金属叠氮化合物的能带和电子结构——感度和导电性》一书于1996年由科学出版社出版。该书由南京理工大学肖鹤鸣教授和李永富副教授共同编著。本书是继《硝基化合物的分子轨道理论》之后的又一专著。进一步拓宽了“量子化学”的研究领域, 使之覆盖到四大类主要爆炸物。作者用从头计算法研究叠氮根及其正、负离子的电子结构; 用DV-X_α方法研究金属叠氮化物原子簇及其阳离子空位体系(叠氮化铅掺杂体系)的电子结构; 用EH-CCO法研究金属叠氮化物的晶体能带结构。着重阐述爆炸性质(感度)的理论判别问题, 提出的“最小键级”和“最易跃迁”原理, 分别适用于共价型和离子型叠氮化物。首次从电子微观层次上阐明了感度和导电性这两类宏观性质之间的本质联系。除第一章概述本书所用量子化学原理和方法外, 其余四章都是作者研究工作的总结(曾发表在《中国科学》、《化学学报》、《Chem. Phys.》等国内外核心期刊上)。附录中对计算模型和细节作了补充说明。本书可供化学、炸药学、起爆药学以及固体物理、爆炸力学等专业的研究工作者和高校师生阅读参考。

(南京理工大学化学系 赵仆供稿)