

爆轰合成纳米超微金刚石的热稳定性研究*

100081 北京理工大学 陈鹏万 恽寿榕 陈权 黄风雷 仝 毅

摘要 用差热、热失重和 X 射线衍射分析对爆轰合成纳米超微金刚石的热稳定性进行了研究,分析了不同合成和提纯条件以及不同气氛对超微金刚石热稳定性的影响。研究结果表明,纳米超微金刚石在空气氛中的热稳定性较差,其起始氧化温度为 500~530℃;在惰性和还原性气氛中具有较好的热稳定性;包裹水条件下得到的金刚石及用 H₂SO₄ + KMnO₄ 提纯得到的超微金刚石的热稳定性较好。

ABSTRACT The thermal stability of ultrafine diamond(UFD)obtained from detonation is studied by means of DTA, TG and XRD. The influence of different synthetic conditions and purification methods on UFD's thermal stability is analyzed. The results show that the oxidation starting temperature of UFD in air is about 500~530℃, lower than that of bulk diamond. UFD is more stable in neutral and reducing atmosphere. Using water as a preserving medium and using H₂SO₄ + KMnO₄ as purification medium can produce better thermal stability.

主题词 爆轰 超微金刚石 热稳定性

KEYWORDS detonation ultrafine diamond thermal stability

爆轰合成纳米超微金刚石(Ultrafine Diamond,简称 UFD)是 1984 年前苏联首先合成成功的^[1]。它是利用混合炸药爆轰产生的瞬间高温(2000~3000K)、高压(20~30GPa)使游离碳发生聚集、晶化和相变成纳米金刚石。UFD 平均粒径 4~8nm,是目前所有方法中得到的最细的金刚石粉末。UFD 兼具金刚石和纳米颗粒的双重特性,已经在刀具、研磨、润滑和精抛光等领域得到了广泛的应用。

热稳定性是一个表征 UFD 性质的重要指标,它对于确定 UFD 制品的制造工艺温度和使用温度,选择 UFD 适宜的合成和提纯工艺都具有重要的意义。本文用差热分析(DTA)、热失重分析(TG)和 X 射线衍射(XRD)分析对 UFD 的热稳定性进行了研究,分析了不同合成条件、提纯条件及气氛对 UFD 热稳定性的影响。

1 样品制备及分析条件

爆轰合成装置采用 1.6m³ 的高强度钢

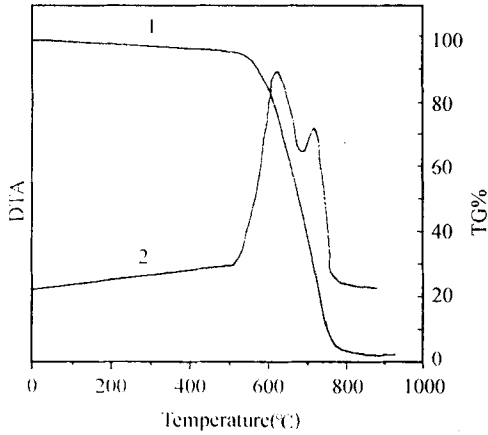
容器,采用注装 TNT/RDX(50/50)混合装药。爆炸前,在爆炸容器中充 CO₂、N₂ 等保护气体或者在药柱外包裹有保压和吸热作用的水、冰和热分解盐类。收集爆炸后得到的黑粉(称爆轰灰),用强氧化剂除去其中的石墨、无定型碳等非金刚石相杂质,清洗、烘干后便可得到纯净的浅灰色 UFD 粉末。

差热和热失重分析采用 LCT-1 差热天平 and Dupont 1090B 热分析仪。升温速率 15℃/min,走纸速率 4mm/min,差热量程 ±50μV,试样称重 10mg,测试气氛为压缩空气和氩气,参比物为 α-Al₂O₃,测试温度范围室温~1000℃。

X 射线衍射分析采用日本理学 Rigaku Dmax—2400 型 X 光多晶粉末衍射仪,Cu 靶,电压 40kV,电流 100mA,采用连续和阶梯式扫描方式,测量范围 5°~120°,速度 4°/min,步长 0.01°。

2 试验结果及分析

* 国家自然科学基金和国防科工委基金资助项目



1-热失重;2-差热

图1 充CO₂保护气条件下得到的UFD的差热和热失重曲线

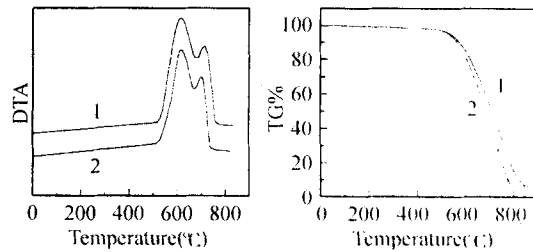
图1是充CO₂保护气条件下得到的爆轰灰用HClO₄提纯得到的UFD在空气氛条件下的TG和DTA曲线。从中可以看出,随温度的升高,有缓慢的失重发生,这个过程一直持续到515℃,累计失重6%,脱去的主要是吸附水和UFD表面吸附的其它基团和杂合物。以后随着温度继续升高,快速失重开始,这个过程一直持续到768℃。在差热曲线上相应出现一个强的放热峰和一个较弱的放热峰。定义差热曲线上外延起始温度和外延终止温度为UFD的起始氧化温度和终止氧化温度,它们之间的温度差定义为反应区间。表1是CO₂和N₂保护气以及在药柱外包装水、冰和热分解盐NH₄HCO₃条件下得到的UFD的起始氧化温度、终止氧化温度和反应区间。

表1 不同合成条件下UFD热稳定性的特征温度

	起始氧化温度(℃)	终止氧化温度(℃)	反应区间(℃)
包裹水	528	790	262
包裹冰	505	750	245
包裹NH ₄ HCO ₃	500	786	286
充N ₂	500	762	262
充CO ₂	515	768	253

从中可以看出,对于两种气体保护介质CO₂和N₂,CO₂保护气条件下UFD的热稳定性更好,其起始氧化温度比N₂条件下高15℃。在五种介质中,包裹水得到的UFD热稳定性最好。

图2是包裹水条件下用两种不同的提纯方法得到的UFD在空气氛条件下TG和DTA曲线。曲线1表示用H₂SO₄+KMnO₄混合液提纯,提纯后在酸性条件下用H₂O₂处理;曲线2表示用HClO₄提纯。从中可以看出,H₂SO₄+KMnO₄混合液提纯时UFD的起始氧化温度比HClO₄提纯时提高了8℃,反应区间为276℃,增宽了24℃;HClO₄提纯时50%失重时的温度为625℃,H₂SO₄+KMnO₄混合液提纯时为647℃。这些说明提纯条件对于UFD的热稳定性有影响,H₂SO₄+KMnO₄混合液提纯比HClO₄提纯得到的UFD热稳定性更好。



(a)差热曲线 (b)热失重曲线
(1-H₂SO₄+KMnO₄;2-HClO₄)

图2 不同提纯条件下UFD的差热和热失重曲线

图3为在Ar气氛条件下UFD的TG图。图中可以看出,在706.3℃时失重为7.55%,在1000℃时失重为22.4%,这说明在惰性气氛条件下UFD的热稳定性较好。

在热压烧结工艺条件下UFD的热稳定性对于正确选择烧结工艺条件制备UFD制品具有重要的意义。没有气氛保护下用石墨模具进行烧结对UFD的热稳定性提出了更苛刻的要求。文献[2]报道了在石墨模具中

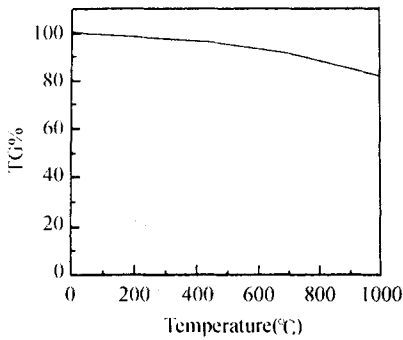


图3 Ar气氛下UFD的热失重曲线

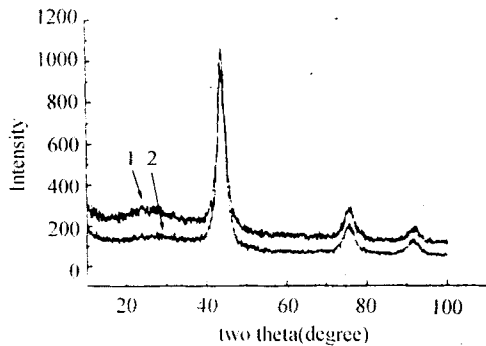


图4 UFD热压烧结前后的XRD谱

金刚石的热稳定性提高了约150℃。图4是热压法制备UFD耐磨减摩复合材料时烧结前及720℃保温烧结5分钟,烧结后用王水浸泡去除烧结体中金属相回收得到的UFD的X射线衍射图谱。图中可以看出,720℃烧结后没有明显的石墨峰。用XRD线宽法分析发现UFD烧结过程中晶粒没有长大。回收的UFD质量也几乎没有损失。这说明烧结过程中石墨模具产生的还原性气氛CO起到了有效的保护作用,烧结中没有发生明显的氧化和石墨化。

图5是包裹水和用HClO₄提纯得到的UFD在空气条件下25℃和300℃时UFD的X射线衍射图谱。从中可以看出,UFD在300℃时结构没有发生变化,只是衍射线强度有所降低。分析发现,UFD的晶粒没有长大,微应力也没有改变。文献[3]研究也发现,UFD的微结构在高温下是稳定的,在氢

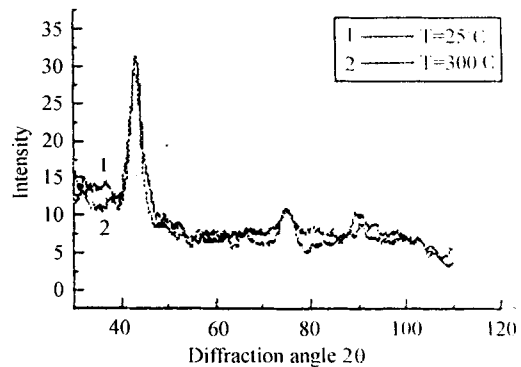


图5 不同温度下UFD的XRD谱
 气氛中在1473K石墨化发生以前,UFD的微应力不发生改变。

从以上的分析可以看出,UFD在空气氛中的起始氧化温度为500~530℃,比宏观大尺寸金刚石的表面起始氧化温度600~800℃^[4]低,这主要是由于UFD超强的化学活性和晶体结构的严重不完整性造成的。由于爆炸过程持续时间很短(约几个微秒),金刚石晶粒来不及充分生长而呈现纳米小尺寸;UFD由于比表面积大,有大量的表面原子和表面悬键,从而使化学活性大大增强;同时由于爆轰这种极端非平衡条件的影响,UFD具有高密度的晶格缺陷和较大的晶格畸变,使得UFD的晶体结构具有严重的不完整性。

UFD在空气氛中热稳定性较差,但在惰性气氛和还原性气氛中具有较好的热稳定性。这使得我们在UFD制品的制造和使用中可以通过选择气氛对UFD进行有效的保护,也可以通过化学改性和热处理有效地改变UFD的化学和物理性质。

高温高压的爆轰产物的膨胀冷却过程类似于一个快速“淬火”过程。不同的保护介质对爆轰产物的保压和冷却作用对UFD的生长过程有很大的影响。水介质由于密度大、比热大,能起到较好的保压作用,UFD生长较为充分。并且水能与爆轰产物形成对流,能够使爆轰产物均匀、快速地冷却,能够较好

地保持 UFD 的结构和性质。包裹水条件下得到的 UFD 的粒径更大,晶粒的完整性更好,所以热稳定性也更好。而固体保护介质冰和 NH_4HCO_3 却不能与爆轰产物形成对流,对爆轰产物的冷却效果较差,得到的 UFD 的热稳定性也较差。同样对于两种气体介质, CO_2 由于比 N_2 具有更大的比热,对 UFD 的冷却效果更好,故得到的 UFD 的热稳定性也更好。文献[5]研究也发现 CO_2 作保护气时 UFD 热稳定性比 N_2 条件下热稳定性更好,并认为是 CO_2 对 UFD 起到了“钝化”作用。

UFD 的热稳定性还与表面吸附的杂质有关。红外吸收光谱研究表明,在 UFD 的表面吸附了大量的杂质基团,其中包括具有氧化性的基团,如 ClO_4^- 。杂质基团的种类和数量与具体的提纯工艺有关。在用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ 混合液提纯时用 H_2O_2 处理有效地除去了 UFD 表面吸附的强氧化性 MnO_4^- 离子,故热稳定性更好。

3 结论

(1)UFD 在气氛中的起始氧化温度为 $500\sim 530^\circ\text{C}$,比大尺寸金刚石的表面起始氧

化温度低,这是由于 UFD 纳米尺寸效应引起的超强的化学活性和晶格严重的不完整性造成的。

(2)不同合成条件和提纯条件对 UFD 的热稳定性有影响,在包裹水条件下得到的 UFD 热稳定性较好,用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ 混合液提纯比用 HClO_4 提纯得到的 UFD 热稳定性好。

(3)UFD 在空气氛中的热稳定性较差,而在惰性和还原性气氛中的热稳定性较好。

(4)在石墨模具中烧结时石墨产生的 CO 气体对 UFD 起到有效的保护作用,可以使 UFD 的起始氧化温度提高 200°C 。

参考文献

- 1 Staver A M et al. Fizika Goreniya I Vzryva. 1984, 20 (5):100
- 2 李享德、刘全贤等.磨料磨具与磨削. 1995,3:2~6
- 3 A L Vereschagin et al. Diamond and Related Materials. 1993(3):160~162
- 4 科顿·威尔金森 G.高等无机化学.人民教育出版社, 1980,北京师范大学等译:383
- 5 г А чиганова, А С чиганое, ю В Тушко. ЖурНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ. 1992(65):2598~2600

(收稿日期:1998-12-10)

(编辑:王琴)

国家超硬材料与制品生产力促进中心技术贸易部

★厂价直销:自贡硬质合金顶锤、硬质合金片。石墨电极。标准拍击筛。

直线振动筛。碳化硼磨料。锯片基体。超精 SiC、WA 微粉。气流筛分设备。

★技术合作:提高 SiC 单炉产量,生产线设计。砂布生产线。砂带转换生产线。

电话:(0371)7627571-223、298

传真:(0371)7629107

地址:郑州市华山路 121[#]

联系人:赵 斌 张海伟