

超细金刚石粉末的显微结构和热稳定性

100081 北京钢铁研究总院 相英伟 张晋远 金成海 柳春兰

摘要 本文分析研究了两种冲击法合成的超细金刚石粉的显微结构特征,包括粒度分布、点阵常数、晶粒度和形貌,并根据 X 射线衍射强度计算了纳米金刚石粉的德拜特征温度。差热分析(DTA)表明两种超细金刚石粉在空气中的起始氧化温度相同,但由于粉末粒径的差异,金刚石及杂质石墨的放热峰温度分别相差 35℃ 和 50℃。

ABSTRACT A study was made on the microstructure of ultrafine diamond powders synthesized by two different explosive methods including particle size distribution, lattice parameter, grain size and morphology. The Debye characteristic temperature was also calculated from X-ray diffraction intensities. DTA indicates that two kinds of diamond powders have the same initial oxidation temperature, but their exothermic peaks of diamond and graphite impurity have a little difference of 35℃ and 50℃ respectively.

主题词 冲击法 金刚石 热稳定性

KEYWORDS explosive method diamond thermal stability

1 前言

超细粉末一般指粒径小于 1 μ m 的粉末,在此范围内,又将粒径为 1~10nm 的粉末称为严格意义上的纳米颗粒。随着颗粒尺寸的降低,表面原子数迅速增加。例如,100nm 的颗粒,其界面原子数约占总原子数的 3%,当颗粒尺寸减至 10~5nm 时,界面原子比例增至 30~50%。纳米颗粒及纳米晶体材料所具有的独特性能正是当前材料研究的热点之一。

冲击法是合成金刚石微粉的主要方法,按游离碳的来源可分为两种。一种是外加石墨到爆炸体系中,最先由 De Carli 和 Jamieson

报道^[1],吴元康^[2-6]对此种合成方法及合成金刚石微粉的形貌、结构进行了大量的研究。此种金刚石微粉的粒径为 0.01~10 μ m,主要是由纳米尺寸的单晶聚集成多晶金刚石粉。另一种方法是使用负氧平衡炸药,将炸药中未反应完的游离碳转化为金刚石,国内徐康^[7]于 1993 年首先用此法合成金刚石,得到的金刚石粉是单晶和聚晶的混合物,平均粒径为 4~10nm,称为纳米金刚石粉。关于此粉的制备方法、性能及应用可参阅有关报道^[8-9]。

超细金刚石粉虽具有超硬材料及超细颗粒的双重特性,但至今尚未找到大规模的应

过程中,弧区温度一般在 40~120℃ 之间,但磨粒磨削点温度却在 250~700℃。一般的冷却液只降低弧区平均温度,而对后者影响不明显。

参考文献

- 1 S. Y. Luo, Characteristics of diamond sawblade wear in sawing. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 36 (4), 1996
- 2 Januaz Konstanty, The material science of stone. IDR, 1991(1)
- 3 V. A. Aleksandrov, et al, The Determination of Segment Length for Diamond Circular Saw, Russian Super Materials, (1), 1984

- 4 W. Ertingshausen, Wear processes in sawing hard stone, IDR, 45(5), 1985
- 5 徐西鹏等,花岗石加工用金刚石金属复合材料磨损机理研究.复合材料学报,15(1),1988
- 6 徐鸿钧,徐西鹏,林涛,张幼植,在时域上周期变化的移动热源的非稳态温度场解析.机械工程学报,1994,30 (1)
- 7 侯镇冰,何绍杰,李恕先.固体热传导.上海科学技术出版社,1984.12
- 8 黄辉.华侨大学研究生硕士学位论文,1998.6

(收稿日期:1999-01-28)

(编辑:张慧)

用。本文分析研究了两种冲击法合成的金刚石微粉的形貌、结构及热稳定性,希望为研究开发超细金刚石粉末及相关材料提供一定的基础。

2 实验样品与方法

实验样品有两种,一种是外加石墨转化成的金刚石粉,本文中称为 UFD(Ultrafine Diamond),另一种是负氧平衡炸药中的游离碳转化成的金刚石粉,称为 NMD(Nanometer Diamond)。X 射线荧光、衍射小角散射实验用的日本理学 3014 型 X 射线衍射-光谱仪,用透射电子显微镜(TEM)观察粉末形貌,差热分析(DTA)所用仪器为 General V4. IC DuPont 2100。

3 分析结果与讨论

3.1 结构

UFD 和 NMD 的比表面积和粒径分布如表 1 所示,其中 UFD 粒径范围较宽,10~100nm 的粉末约占 82%(本文中重量百分比),而 NMD 的粒径范围很窄,有 92.6% 的粉末粒径小于 16nm。对比 S_{BET} 和 S_{cal} 可以看出,UFD 粉末外形偏离球形的程度较大或者是其具有较为粗糙的表面,而 NMD 粉末的外形则几乎为球形。

图 1 的衍射分析表明,UFD 中含有六方金刚石,且杂质较多,除了石墨和 SiO_2 外,还有一些复

杂的盐类物质,这主要取决于该粉的制备和提纯工艺。相比之下 NMD 的杂质较少,只有少量的石墨和 SiO_2 ,且 NMD 中只含有立方金刚石^[9]。另外除了已见报道的 H、N、O 杂质元素外,X 射线荧光分析表明,NMD 中还含有微量的 Fe、Mn、Bi、Cr、Cl、Ca 等杂质元素。

UFD 中的立方金刚石及 NMD 的点阵常数和由衍射线条宽化法计算出的晶粒度见表 2。与 PDF 卡片上的标准数据相比可知,UFD 和 NMD 的点阵常数偏大,真密度减小,原因是冲击法合成的金刚石粉中含有大量缺陷,例如空穴、位错、表面悬挂键及各种杂质。

Table 1 Particle size distribution and specific surface of UFD and NMD

	particle size distribution(unit: nm)						Mean size(nm)	S_{BET} (m^2/g)	S_{cal} (m^2/g)
	10~18	18~36	36~60	60~96	96~140	140~200			
UFD	18.6	18	26.5	18.3	10.2	8.4	60.8	80.6	52.5
NMD	1~4	4~8	8~16	16~30	30~50		8.4	390	373.2
	30	39.2	23.4	2.6	4.8				

* 粒径分布的测定采用 X 射线小角散射法(SAXS)

* S_{BET} 为 BET 法测得的比表面积, S_{cal} 系由粒度分布并假定颗粒为球形时计算的比表面积

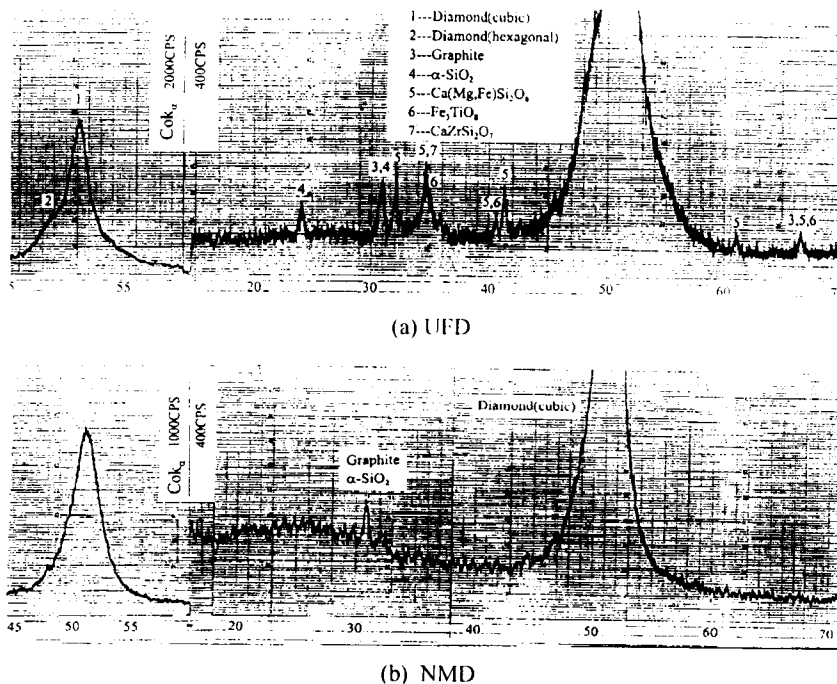


Fig. 1 XRD patterns of two diamond powders

Table 2 data of lattice parameter and grain size

	lattice parameter(Å)	grain size(Å)		
		(111)	(220)	(311)
UFD	3.569	47	44	54
NMD	3.569	39	36	47
Diamond (PDF card)	3.5667			

* the diffraction angles are measured to 0.02°, and the figures are accurate within 0.001Å

UFD 和 NMD 是由 3.6 ~ 5.4nm 的亚晶粒组成的细小多晶体,亚晶粒基本为等轴晶,且 NMD 的亚晶粒更为细小。

物质的德拜特征温度是固体的一个重要物理量,不仅反映晶体点阵的畸变程度,还是该物质原子间结合力的表征,物质的弹性、硬度、熔点、比热等物理量都与原子间结合力存在着一定的关系。依据陆学善^[10]的计算方法算出的 NMD 的德拜特征温度(Θ)如表 3 所示。

Table 3 original data for calculation and the result

hkl	d(Å)	θ(°)	f	F ²	I ₀	n	I _{hkl}	I _{hkl}	log(I _{hkl} /I ₀)
111	2.066	25.68	3.100	307.5	7.853	8	19318	2714	0.852
220	1.260	45.29	1.997	255.2	2.814	12	8617.6	795.8	1.035
311	1.076	56.31	1.804	104.1	2.931	24	7322.8	512.7	1.155
Tano	B(10 ⁻¹⁶ cm ²)	T(K)	m _s (10 ⁻²⁴ g)	C	Θ(K)	Θ _{Debye} (K)			
0.60	2.21	293	19.94	0.676	364	1800 ~ 2242			

$$\lambda = 1.79021\text{Å} \quad I(\theta) = \frac{1 + \tau \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad \tau = 0.85 (\text{modification coefficient})$$

* the value of Θ_{Debye}(K) was extracted from reference^[11]

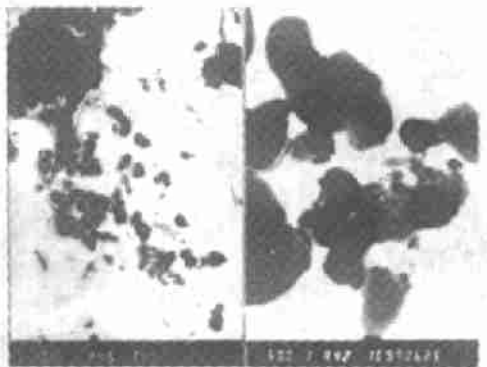


Fig.2 TEM image of UFD (a) and (b)

德拜温度联系着原子从其平衡位置的热振动位移。令 \bar{u}^2 为原子中心与其平衡位置在垂直于反射晶面方向位移平方的平均值,由 $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$ 可计算出 $\sqrt{\bar{u}^2} = 0.17\text{Å}$ ($\sqrt{\bar{u}^2}_{\text{diamond}} = 0.05\text{Å}$)。计算结果表明,NMD 的德拜特征温度(364K)远低于大颗粒金刚石单晶(1800 ~ 2242K),表明其原子间的结合力已大大减弱,并且其原子中心偏移平衡位置的振幅增大了 2.4 倍。这势必导致 NMD 的活性增大,引起一些物理、化学性能的改变。

3.2 形貌

图 2 和图 3 分别为 UFD 和 NMD 的 TEM 形貌和电子衍射花样。UFD 粉大小相差悬殊,粒径较大的粉末多具有规则的外形,细小的 UFD 与片状石墨或其它杂质混在一起,不易分开。从图 2(b)上可清楚地看到 UFD 的多面体外形。NMD 大小均匀,绝大多数粒径小于 10 纳米,其电子衍射花样呈连续环状(图 3b),它们密集地团聚在一起,目前尚无有效的方法解除这种硬团聚。

3.3 热稳定性分析

因 4、5 分别为 UFD 和 NMD 的 DTA 分析曲线,参考 XRD 图谱我们认为,图 4 中的 683.13℃、859.92℃ 和图 5 中的 633.14℃、825.10℃ 分

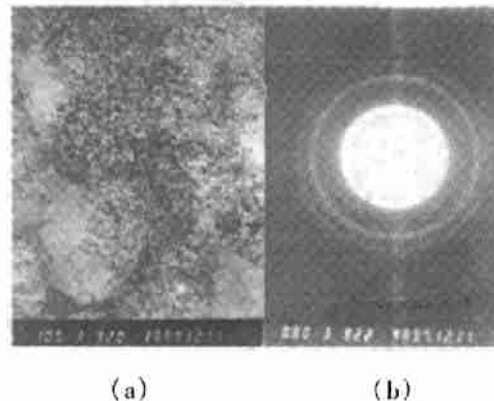


Fig.3 (a)TEM image of NMD (b)electron diffraction pattern of NMD

别对应着石墨和立方金刚石的氧化放热峰，因为 NMD 的粒径小，比表面积大，所以其放热峰的温度低于 UFD 中相应的放热峰。图 4 中石墨的起始氧化温度约 500℃，在两个放热峰之间的突起应是六方金刚石氧化放热的结果，因为六方金刚石的热稳定性略低于立方金刚石^[6]。考虑到 DTA 曲线记录的放热峰温度一般滞后于实际值，所以将 UFD 置于带盖的 Al₂O₃ 坩埚中在 653℃ 于空气中保温 20 分钟，烧损 41% 后的 XRD 图谱如图 6 所示，与图 1(a) 对比可明显看到六方金刚石的相对含量稍有增加，这可能有两个原因。一是烧损后石墨含量降低，这可从衍射线条的形状反映出来。烧损前，石墨和 SiO₂ 的最强衍射线条(d 值分别为 3.35Å 和 3.34Å) 部分搭叠，加上石墨颗粒细小，结晶不完整，衍射峰宽而不尖，烧损后，石墨减少而 SiO₂ 不变，所以衍射峰变得细且尖锐；二是可能 UFD 粉的细组分中立方金刚石含量较多，653℃ 烧损的立方金刚石多于六方金刚石，导致六方金刚石含量相对增加。

图 5 中 159.93℃ 放热峰可能是 NMD 中混有的某种低氧化温度的有机物，这种有机物在衍射图上表现为图

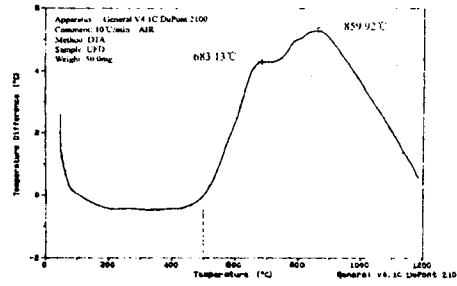


Fig.4 DTA curve of UFD

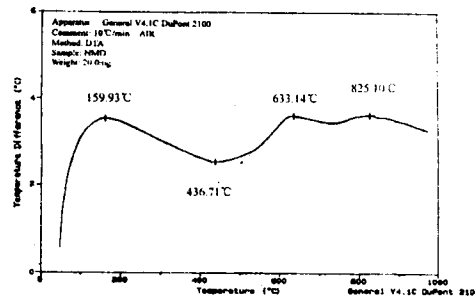


Fig.5 DTA curve of NMD

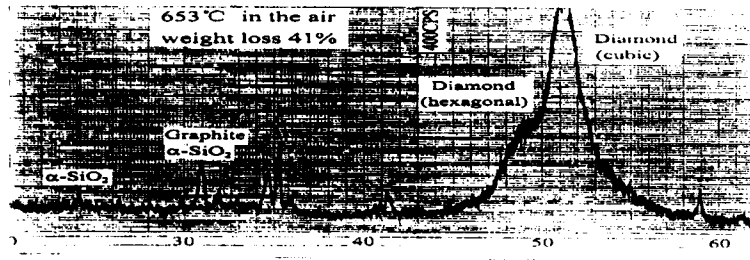
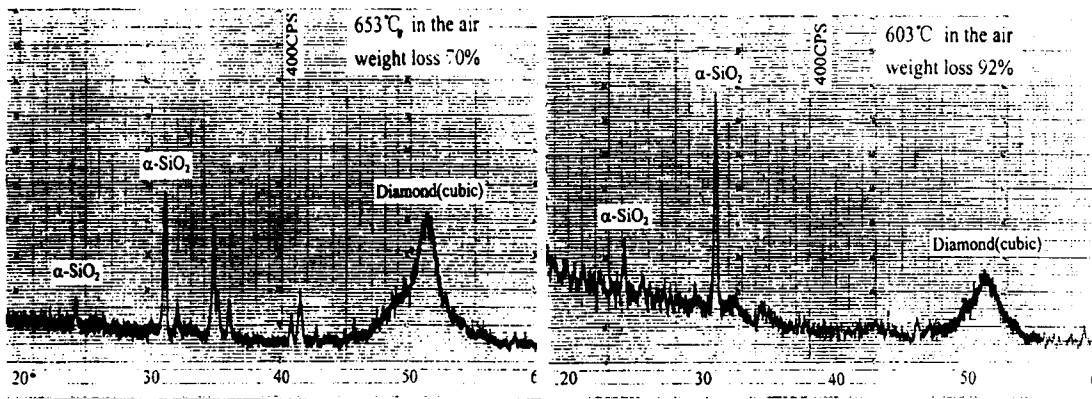


Fig.6 XRD pattern of UFD treated at 653° for 20 minutes in the air



(a)XRD pattern of UFD

(b)XRD pattern of NMD

Fig 7 XRD pattern of (a) UFD and (b) NMD treated at 653°C and 603°C in the air respectively

1(b)中石墨/SiO₂峰左侧的“馒头”状弧形峰。NMD中石墨的起始氧化温度为500℃,与UFD中石墨相同。

图7为UFD于653℃烧损70%和NMD于603℃烧损92%后的衍射图,此时两种金刚石粉中的石墨都已完全烧损,SiO₂的含量相当高,说明SiO₂是除石墨外不容忽视的主要杂质相,对NMD的进一步提纯非常重要。

虽然石墨和金刚石的放热峰有部分搭叠,通过XRD、DTA和一定温度下的烧损失重分析可以推断,UFD和NMD中金刚石的起始氧化温度只略高于石墨,参考类似材料^[12]可以认为约在540℃左右。因此在含氧气氛下,对这两种金刚石超细粉的使用及其复合材料的制备工艺应低于540℃。

需要特别指出的是,虽然超细金刚石粉的起始氧化温度与大颗粒单晶金刚石(40/50)的起始氧化温度(600~700℃)的差距并不是很大,但其氧化速率却非常迅速。例如在空气中900℃保温1小时后,40/50单晶金刚石的烧损率为15%~30%^[13],而空气中603℃下保温20分钟后,476.8mgNMD的烧损率为43%,175.9mgNMD的烧损率为92%。

4 结论

(1)冲击法合成的两种超细金刚石粉由于其表面悬挂键效应,晶格常数偏大;石墨和SiO₂是主要杂质相,其中NMD的杂质含量相对较少。

(2)NMD的德拜特征温度(364K)远低于

大颗粒金刚石单晶(1800~2242K),且其原子中心偏移平衡位置的振幅增大了2.4倍。这将导致NMD的活性增大。

(3)金刚石粉中的石墨杂质相在空气中首先氧化(500℃),金刚石的起始氧化温度略高于石墨,约540℃。在相同升温速率下,NMD中的立方金刚石和石墨的氧化峰分别低于UFD35℃和50℃。

致谢:感谢华东冶金学院电镜室的王裕文教授提供的透射电镜和电子衍射照片,并对刘群先博士关于DTA曲线的讨论表示谢意。

参考文献

- 1 P. s. De. Carli&J. C. Jamieson Science 1961. 133, P1821
- 2 吴元康.人工晶体 1984,13, P41-47
- 3 吴元康.金属科学与工艺.1985,4(3), P60-68
- 4 周述积,吴元康.物理测试.1989, No2, P10-13
- 5 吴元康.人工晶体学报.1991,20(2), P127-133
- 6 吴元康,张谨平.磨料磨具与磨削.1994,84(6), P2-5
- 7 徐康,金增寿.含能材料.1993,1(3), P19
- 8 徐康,薛群基.化学进展.1997,9(2), P201-208
- 9 恽寿榕等.首届全国纳米材料应用技术交流会. P217-222
- 10 陆学善,梁敬魁.物理学报.1981,30(10), P1361-1368
- 11 Caroline H. Macgillavry etc, International Tables for X-ray Crystallography. volume 3 Physical and Chemical Tables 1962. P234
- 12 T. Sano, etc Materials Transactions, JIM, 1996, 37(5), P1132-1137
- 13 关长斌,沈德久,孙丽君.磨料磨具与磨削.1993,76(4), P19-21

(收稿日期:1998-10-25)

(编辑:王琴)

行业快讯

福建泉州金山石材工贸公司日前经过国际权威认证机构——英国SGS认证公司的严格评审,顺利通过了ISO9001国际质量保证体系的认证,成为国内率先通过ISO9001的石材工具生产企业之一。

该公司地处东南沿海,是一家集科、工、贸于一体的专业化公司。专门研究、开发、生产、销售石材加工工具,产品分金属结合剂、菱苦土结合剂、树脂结合剂三大系列。为进一步提高产品科技含量,公司工程部希望能与各地同行在互惠互利的基础上交流科研成果。

联系地址:福建泉州泉秀路海滨灯星工业区6幢 福建省泉州金山石材工贸公司
邮编:362000 FAX:0595-2590960