

铁基触媒中碳化硼含量对含硼金刚石单晶表观活化能的影响^{*}

张元培^{1,2}, 李和胜^{1,2}, 田彬^{1,2}, 亓永新^{1,2}, 刘磊^{1,2}, 李木森^{1,2}

(1. 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 山东济南 250061;

2. 山东省超硬材料工程技术研究中心, 山东邹城 273500)

摘要:通过在铁基触媒中添加适量的碳化硼, 制备出了具有不同硼含量的含硼金刚石单晶。利用差热分析仪, 测量了含硼金刚石单晶的差热和热重。采用 Kissinger 方法, 计算了含硼金刚石单晶在加热过程中发生氧化反应的表观活化能, 对比分析掺硼量对含硼金刚石单晶热稳定性的影响。结果表明: 差热和热重测量值与表观活化能计算值的变化规律基本一致; 随着掺硼量的增加, 含硼金刚石单晶的热稳定性先提高后降低, 剧烈氧化时表观活化能随着掺硼量的增加而减小。

关键词: 含硼金刚石; 热分析; 表观活化能; 铁基触媒

中图分类号: TQ164

文献标识码: A

1 引言

人造金刚石在诸多领域中得到了广泛应用, 其热稳定性能是评价人造金刚石产品等级的重要指标之一^[1]。目前, 国内外对于金刚石单晶热稳定性的检测还没有统一的标准, 通常采用热分析方法进行表征, 即测量样品的热效应和失重与加热温度的关系^[2]。

金刚石剧烈氧化时表观活化能的大小与氧化反应速率相关, 且活化能越低, 氧化反应速率越高, 因而可以采用表观活化能来表征氧化反应进行的难易程度。活化能的计算可分为单个扫描速率法和多重扫描速率法。单个扫描速率法是在同一扫描速率下, 通过对动力学方程进行重排和组合, 得到不同形式的线性方程, 通过所得直线的斜率求得活化能 E 。多重扫描速率法是指在不同升温速率下测得多条热分析曲线(至少 3 条), 用曲线上同一转化率 α 处的数据计算活化能 E 。多重扫描速率法既考虑了升温速率的影响, 同时又不涉及反应机理函数, 因此可以获得较为可靠的活化能值^[3]。

本研究综合测定含硼金刚石的差热和热重, 采用 Kinssinger 法计算氧化反应的表观活化能, 系统分析硼含量和表观活化能对含硼金刚石单晶热稳定性的影响。

2 样品制备与实验方法

在铁基触媒的原材料中添加碳化硼粉, 掺杂量(质量分数)分别为 a 、 $2a$ 和 $3a$, 并分别标记为 I 号、II 号和 III 号。用粉末冶金法制成 $\varnothing 25\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的片状触媒。采用片状叠加方式将触媒片和人造石墨片组装成合成压块, 利用国产 LMD-800 型六面顶压机在高温高压条件下静压合成含硼金刚石单

^{*} 收稿日期: 2009-06-03; 修回日期: 2009-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(50772060); 山东省自然科学基金(Y2007F12); 山东省博士后科研创新专向基金(200702024)

作者简介: 张元培(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事超硬材料研究. E-mail: zhangyuanpei@foxmail.com

通讯作者: 李木森(1952—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事超硬材料研究. E-mail: msli@sdu.edu.cn

晶。合成工艺采用提前升温、二次升压、非恒功率加热的方法^[4]。对合成块进行金刚石单晶分离、提纯,最后得到含硼金刚石单晶Ⅰ号、Ⅱ号和Ⅲ号样品。以往的研究认为,金刚石粒度对其抗氧化性能有明显的影响^[5]。因此本研究选用相同粒度(300~355 μm)、不同含硼量的金刚石单晶进行热稳定性比较。

采用 RFC/T-1 型差热分析仪,在相同升温速率下测量 3 种不同硼含量的含硼金刚石单晶的差热和热重。根据测得的差热数据,利用 Kissinger 动力学方法计算表观活化能,探讨硼含量对铁基触媒合成含硼金刚石单晶热稳定性的影响。

3 实验结果与分析

3.1 不同升温速率下的热分析结果

利用 RFC/T-1 型差热分析仪,对 3 种不同硼含量的含硼金刚石单晶在 5 °C/min 和 10 °C/min 升温速率下的差热和热重进行测量,结果如图 1~图 4 所示。

从图 1、图 2 可以看出,人造金刚石在空气中加热时只有一个放热峰,无其它相变。该放热峰是人造金刚石受热后发生石墨化和氧化的结果。其反应式表示为

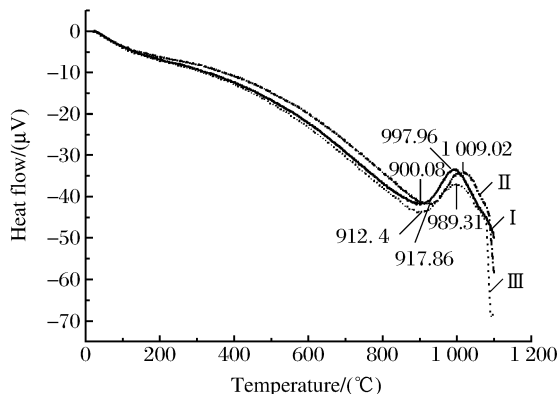
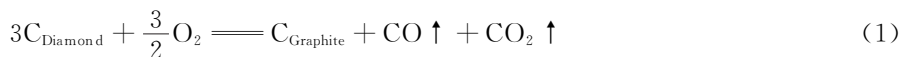


图 1 升温速率为 5 °C/min 时 3 种含硼金刚石单晶的差热分析曲线

Fig. 1 Difference thermal analysis on three types of boron-doped diamond single crystals at 5 °C/min heating rate

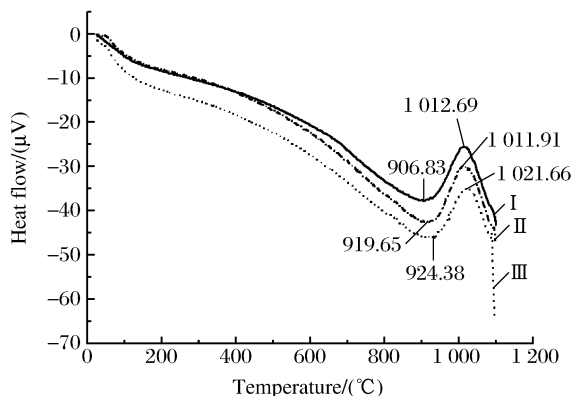


图 2 升温速率为 10 °C/min 时 3 种含硼金刚石单晶的差热分析曲线

Fig. 2 Difference thermal analysis on three types of boron-doped diamond single crystals at 10 °C/min heating rate

3 种含硼金刚石单晶在不同升温速率下的差热分析数据列于表 1。从表 1 可以看出:升温速率为 5 °C/min 时,随着含硼量的增加,Ⅰ号、Ⅱ号和Ⅲ号样品中金刚石单晶的相对失重率先减小后增大;而升温速率为 10 °C/min 时,相对失重率则不断减小;不同升温速率下,Ⅰ号样品的失重率总是最大,因此其热稳定性最差。

升温速率为 5 °C/min 时,随着硼含量的增加,金刚石单晶样品的起始氧化温度先升高后降低;而当升温速率为 10 °C/min 时,含硼金刚石单晶的起始氧化温度则不断升高。对比不同升温速率下 3 种含硼金刚石单晶样品的热分析数据,可以看出含硼金刚石单晶的热稳定性并不是单纯与触媒的掺硼量成正比,而是存在一个相对最佳值,这与王美等人^[6]的研究结果一致。

常规金刚石的起始氧化温度大约为 750 °C^[7]。Ⅰ号、Ⅱ号和Ⅲ号样品的起始氧化温度均明显高于常规金刚石,因此硼的掺入提高了金刚石单晶的热稳定性。C 原子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^2$,为 4 价。常规金刚石中,金刚石表面上的 C 原子存在一个空键,容易与空气中的 O 成键而发生氧化。硼原子的激发态电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^1$,为 3 价。当硼进入金刚石时,它易于优先分布于表面,形成所谓的“硼皮结构”。如果 C—B 键代替了金刚石表面的 C—C 键,则金刚石表面就没有多余的价电子,此时金刚石

不稳定的表面结构就变得稳定了,即提高了金刚石的抗氧化性能^[8]。但是,硼元素的加入会加速金刚石生长,从而导致碳源供应不足,在晶体内部和晶体表面形成缺陷,特别是在金刚石表面形成密集的网状缺陷^[9],致使金刚石的内应力增加,裂纹增多,强度下降,热稳定性变差^[6]。所以,触媒的掺硼量存在一个最优值,此时含硼金刚石单晶的热稳定性相对最高。

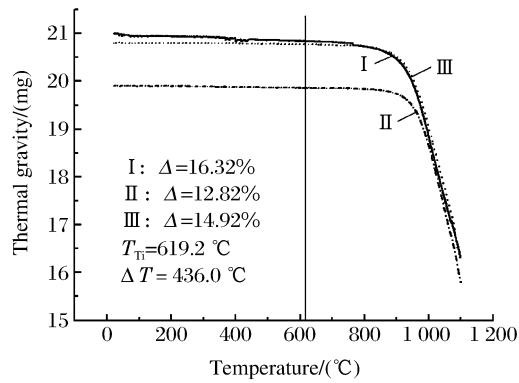


图 3 升温速率为 5 °C/min 时 3 种含硼
金刚石单晶的热重分析曲线
Fig. 3 Thermal gravity analysis on three types of
boron-doped diamond single crystals
at 5 °C/min heating rate

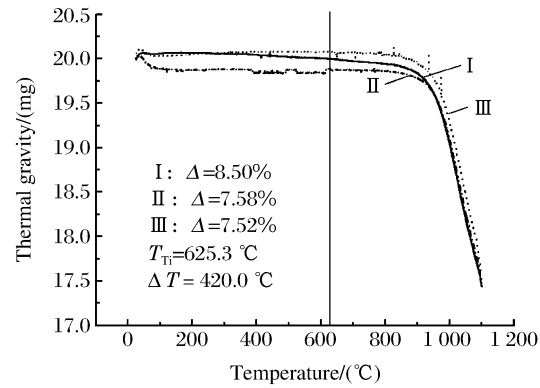


图 4 升温速率为 10 °C/min 时 3 种含硼
金刚石单晶的热重分析曲线
Fig. 4 Thermal gravity analysis on three types of
boron-doped diamond single crystals
at 10 °C/min heating rate

表 1 3 种含硼金刚石单晶在不同升温速率下的热分析数据

Table 1 The thermal analysis data of three types of boron-doped diamond single crystals at different heating rates				
Heating rate /(°C/min)	Diamond type	Relative weight-loss /(%)	Initial oxidizing temperature/(°C)	Violent oxidizing temperature/(°C)
5	I	16.32	900.08	997.96
	II	12.82	917.86	1 009.02
	III	14.92	912.40	989.31
10	I	8.50	906.83	1 012.69
	II	7.58	919.65	1 011.91
	III	7.52	924.38	1 021.66

3.2 含硼金刚石表观活化能的计算

I 号、II 号和 III 号含硼金刚石单晶样品的差热和热重数据表明,金刚石的热稳定性受升温速率的影响较大,即与加热过程中氧化反应的活化能大小有关。由于氧化反应过程中只有一个放热峰,因此氧化反应的难易程度和反应速率可以通过表观活化能(ΔE)反映。

Kissinger 等人^[10]提出,化学反应的表观活化能(ΔE)、反应放热峰对应的温度(T_p)与升温速率(β)之间的关系为

$$\frac{d\ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R}$$

(2)

式中: R 为理想气体常数, $R=8.3145\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

根据实验测得的差热数据,计算得到不同升温速率下 3 种含硼金刚石单晶的 T_p 、 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $1/T_p$ 值,如表 2 所示。根据表 2 数据,绘制了 3 种含硼金刚石单晶的 $\ln(\beta/T_p^2)$ - $1/T_p$ 拟合直线图,如图 5 所示。图 5 中 3 种含硼金刚石单晶的 $\ln(\beta/T_p^2)$ - $1/T_p$ 的线性关系分别为

I 号样品

$$y = -5.15211 \times 10^4 x + 39.11633$$

(3)

Ⅱ 号样品

$y = -3.853\,03 \times 10^4 x + 26.230\,64$

(4)

Ⅲ 号样品

$y = -2.558\,96 \times 10^4 x + 13.363\,61$

(5)

再由(2)式即可计算出 3 种含硼金刚石单晶的表观活化能 ΔE ,如表 3 所示。

表 2 采用 Kissinger 方法计算得到的动力学参数
Table 2 Kinetic parameters calculated with the Kissinger method

Diamond type	$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p/(^{\circ}\text{C})$	$\ln(\beta/T_p^2)$	$1/T_p/(10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$
Ⅰ	3	1 004.07	-12.725 0	9.959 5
	5	997.96	-12.202 0	10.020 4
	10	1 012.69	-11.538 1	9.874 7
Ⅱ	5	1 009.02	-12.224 0	9.910 6
	10	1 011.91	-11.536 6	9.882 3
	15	1 031.35	-11.169 2	9.696 0
Ⅲ	3	998.36	-12.713 6	10.016 4
	5	989.31	-12.184 6	10.108 1
	10	1 021.66	-11.555 8	9.788 0

表 3 3 种含硼金刚石单晶的表观活化能
Table 3 The apparent activation energies of three types of boron-doped diamond single crystals

Diamond type	Apparent activation energy/(kJ/mol)
Ⅰ	428.372
Ⅱ	320.360
Ⅲ	212.764

从表 3 可以看出,随着硼含量的增大,含硼金刚石单晶样品的表观活化能降低。这是因为含硼金刚石的氧化反应是一个复杂的热力学和动力学过程,硼元素的加入改变了金刚石原有的晶格结构,减小了氧化反应的生成能垒。活化能的大小与反应速率有关,活化能越低,反应速率越高。因此,随着触媒中碳化硼含量的增加,含硼金刚石单晶样品中硼含量相应增大,氧化反应速率增加,从而解释了升温速率为 5℃/min 时,起始氧化温度随硼含量的增大出现的先升高后降低的现象。

4 结 论

在铁基触媒中添加碳化硼粉,通过高温高压方法制得了具有不同硼含量的含硼金刚石单晶。差热和热重的测量结果与表观活化能计算结果的变化规律基本一致。结果表明,热稳定性的变化与掺硼量并不是单纯的正比关系,而是存在一个相对最优的掺硼量值。含硼金刚石单晶在剧烈氧化时,表观活化能随掺硼量的增加而减小,表明硼的掺入阻碍了金刚石单晶氧化反应的进行。因此,优化铁基触媒中碳化硼的掺入量,对于增强含硼金刚石单晶的热稳定性具有重要意义。

References:

[1] Fang X H. The Foundation and Criterion of Super Hard Materials [M]. Beijing:China Building Material Industry Publishing House,1998:4-117. (in Chinese)

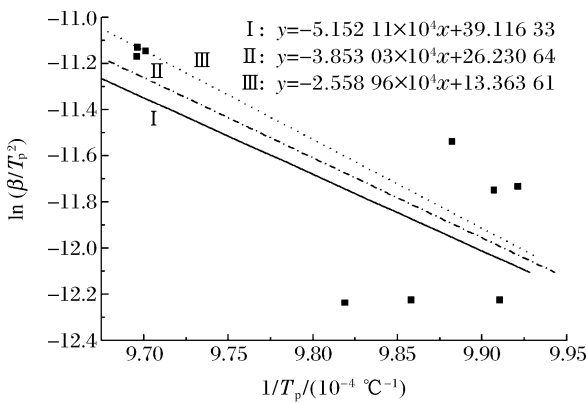


图 5 采用 Kissinger 方法得到的拟合结果
Fig. 5 The fitted values obtained by the Kissinger method

- 方啸虎. 超硬材料基础与标准 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1998: 4-117.
- [2] Wang S, Zhang H T. Grey Relationship Analysis for Thermal Stability of Single Diamonds [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2004, 44(5): 666-668. (in Chinese)
王 适, 张弘毅. 单晶金刚石热稳定性灰色关联分析 [J]. 大连理工大学学报, 2004, 44(5): 666-668.
- [3] Hu R Z, Shi Q Z. Thermal Analysis Kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2001: 1-218. (in Chinese)
胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 1-218.
- [4] Hao Z Y, Chen Y F. Study of Non-Invariableness Power Technology [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1993, 7(3): 238-240. (in Chinese)
郝兆印, 陈宇飞. 非恒功率加热技术的研究 [J]. 高压物理学报, 1993, 7(3): 238-240.
- [5] Hong S M, Gou L, Liu X H. Oxidation Resistivity of Diamond Micro-Crystals Synthesized from Silicon Carbide [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2003, 32(2): 134-138. (in Chinese)
洪时明, 苟 立, 刘新华. 用碳化硅合成的金刚石微晶的抗氧化性 [J]. 人工晶体学报, 2003, 32(2): 134-138.
- [6] Wang M, Li H S, Li M S, et al. Effect of Boron Contained in the Catalyst on Thermal Stability of Boron-Doped Diamond Single Crystals [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 22(2): 215-219. (in Chinese)
王 美, 李和胜, 李木森, 等. 硼掺入量对含硼金刚石单晶热稳定性的影响 [J]. 高压物理学报, 2008, 22(2): 215-219.
- [7] Wang M, Li H S, Li M S, et al. Thermal Stability Comparison of the II b Type and the I b Type Diamond [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2007, 37(6): 41-65. (in Chinese)
王 美, 李和胜, 李木森, 等. II b 型与 I b 型金刚石热稳定性比较 [J]. 山东大学学报(工学版), 2007, 37(6): 41-65.
- [8] Hao Z Y, Chen Y F, Zou G T. Synthetic Diamond [M]. Changchun: Jilin University Press, 1996: 245-254. (in Chinese)
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: 245-254.
- [9] Wang M, Li M S, Gong J H, et al. Analysis on Reasons of Mesh-Like Structured Surface of Boron-Doped Diamond [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2008, (1): 19-21. (in Chinese)
王 美, 李木森, 宫建红, 等. 含硼金刚石表面破碎网状结构形成原因的分析 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2008, (1): 19-21.
- [10] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.

Influence of B₄C Content in the Iron-Based Catalyst on the Apparent Activation Energy of Boron-Doped Diamond Single Crystals

ZHANG Yuan-Pei^{1,2}, LI He-Sheng^{1,2}, TIAN Bin^{1,2},
QI Yong-Xin^{1,2}, LIU Lei^{1,2}, LI Mu-Sen^{1,2}

(1. Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials
(Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Shandong Engineering Research Centre for
Superhard Materials, Zoucheng 273500, China)

Abstract: The boron-doped diamond single crystals with different boron amounts were synthesized by adding B₄C in iron-based catalyst. Based on the testing data of different thermal analysis (DTA) and thermal gravity (TG) analysis during heating process, the apparent activation energies were calculated by the Kissinger method. The effect of different boron amounts on their thermal stability and oxidation resistance were analyzed in oxidation reaction. The experimental and theoretical results showed that the variation trends of the DTA and TG are consistent with that of the apparent activation energy. In the severe oxidation process, both the thermal stability and the oxidation resistance of the boron-doped diamond single crystals increase firstly and then decrease with the increasing of boron amounts.

Key words: boron-doped diamond; thermal analysis; apparent activation energy; iron-based catalyst