

硼掺入量对含硼金刚石单晶 热稳定性的影响^{*}

王 美^{1,2}, 李和胜^{1,2}, 李木森^{1,2}, 宫建红^{1,2}, 田 彬^{1,2}

(1. 山东大学材料科学与工程学院, 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:在铁基触媒原材料中添加不同含量的六方氮化硼, 采用粉末冶金方法制备片状触媒, 在六面顶压机上合成出含硼金刚石单晶。用体视显微镜对金刚石单晶的结构、形貌进行观察, 并用电子探针(EPMA)和波谱仪(WDS)分析了金刚石(111)晶面的硼含量, 发现金刚石表面有硼元素存在, 且其含量随着触媒中掺硼量的增加而变化。在测定了含硼金刚石单晶的静压强度的基础上, 采用冲击韧性测定仪和差热分析仪对不同掺硼量触媒合成出的金刚石单晶在空气中的热稳定性进行了系统的对比研究。结果表明, 触媒掺硼量对金刚石的机械强度和热稳定性有重要影响, 随着掺硼量的变化, 其机械强度和热稳定性均存在一个最佳值。

关键词: 掺硼量; 含硼金刚石; 热冲击韧性; 静压强度; 热稳定性

中图分类号: TQ164

文献标识码: A

1 引 言

金刚石以其优良的物理、化学性能在诸多领域得到了广泛的应用, 但常规金刚石的热稳定性较差, 在较高温度下往往会使一些性能下降, 甚至完全丧失。所以, 越来越多的金刚石生产者把热稳定性作为评价产品等级的重要指标之一。美国 GE 公司和英国 De Beers 公司等近年来加大了对其金刚石产品的热稳定性的研究和改进, 使其产品具有了更广泛的市场空间^[1]。但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, 通常采用差热分析和热重分析, 测出样品失重与加热温度的关系^[2-5]; 也有在对样品加热后, 测试样品机械性能的下降程度^[6-8], 并以此来表征金刚石的热稳定性。

迄今为止, 对含硼金刚石热稳定性的研究, 大多限于不含硼与含硼两类金刚石的对比, 对于不同触媒掺硼量合成出的含硼金刚石单晶热稳定性的报道很少。本研究采用体视显微镜、EPMA 和 WDS 分析方法, 并通过差热、热重分析, 测试其不同温度下的冲击韧性和静压强度值。从而系统对比和分析不同触媒掺硼量对含硼金刚石的热稳定性的影响。

2 实验内容及方法

在铁基触媒合金的原材料中添加不同含量的六方氮化硼, 掺杂量分别为 0.1%、0.2% 和 0.3% (质量分数)。采用粉末冶金方法制成 $\varnothing 25\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的片状触媒。采用与片状石墨迭加的方式组装成合成块, 在国产 LMD-800 型六面顶压机上合成含硼金刚石单晶。合成工艺采用提前升温, 二次升压, 非恒功率加热^[9]。从 3 种合成块中分别选取 10 块样品, 采用本课题组总结的针对粉末冶金铁基触

^{*} 收稿日期: 2007-03-12; 修回日期: 2007-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(50372035, 50371048); 教育部高等学校博士点基金(20040422020)

作者简介: 王 美(1983—), 女, 博士研究生, 主要从事含硼金刚石的研究. E-mail: wm8312@gmail.com

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

媒的金刚石提纯工艺对合成出的金刚石单晶进行分离提纯。

洪时明等^[10]认为,粒度对金刚石的抗氧化性能有明显影响,所以在相同粒度的前提下比较金刚石的热稳定性才有意义。因此,我们在测量 3 种金刚石热稳定性之前,对其粒度进行了分析。取 3 种金刚石中粒度为 45/50 的样品作为检测对象。用体视显微镜对 3 种金刚石的单晶形貌和结构进行观察。利用电子探针(EPMA)和波谱仪(WDS)对 3 种金刚石的(111)晶面的硼元素进行线扫描。采用 CYCJ-04A 型冲击韧性测定仪配合 CYCJ-B 型 TTI 热冲击韧性加热炉测定热冲击韧性(TTI)。冲击韧性值采用 400 mg 试样冲击 1000 次后的未破碎率表征。用 DKY-1 型金刚石单晶静压强度测定仪配合 CYCJ-B 型 TTI 热冲击韧性加热炉测定静压强度,以单晶颗粒破碎时所施加的负荷表示静压强度大小。参照国际惯例^[8],热冲击韧性和静压强度试验除进行常温检测外,另取温度点 1100 ℃ 检测。随后用 RFC/T-1 型差热分析仪对 3 种金刚石进行了差热分析、热重分析,试验参数为:样品质量 10 mg,加热速率 10 ℃/min,数据采集温度范围 40~1150 ℃。

3 结果与讨论

为简化试验结果的分析与讨论过程,将采用六方氮化硼掺杂量分别为 0.1%、0.2% 和 0.3% (质量分数)的触媒合成出的金刚石单晶样品分别标记为 I 号、II 号、III 号。

如图 1 所示,从左到右分别为 I 号、II 号、III 号金刚石的光学形貌。可以看到, I 号金刚石颜色基本为浅黑色,有少量为黄色,粒度较均匀,晶面平滑,晶棱清晰平直,表面缺陷较少。II 号金刚石的颜色为黑色,晶型较 I 号金刚石稍差一些,表面缺陷增多,但仍具有明显的六-八面体单晶形貌。III 号金刚石颜色很不均匀,有黑色和黄色,晶型比前两种都要差,晶体表面存在较多缺陷。由于硼掺杂原子进入金刚石晶格中以取代碳原子或以填隙形式存在,导致金刚石晶体缺陷和包裹体增加,使金刚石颜色发生明显变化。因此,通过金刚石颜色的变化也可以说明合成的金刚石中是否掺入了硼^[12]。

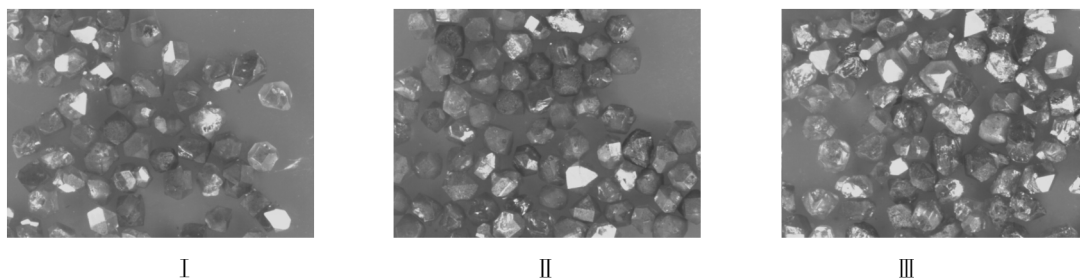


图 1 3 种含硼金刚石单晶的体视学形貌图像(20×)

Fig. 1 Morphological pictures of three types of the boron-doped diamonds(20×)

为确定硼在金刚石中的含量,利用电子探针(EPMA)和波谱仪(WDS)对 3 种金刚石晶体表面的硼元素进行线扫描。图 2 是 3 种金刚石(111)晶面的硼元素的线分布检测结果。不同掺硼量触媒合成出的金刚石波谱(WDS)分析表明,金刚石表面存在硼元素,且随着触媒中硼含量的增加而变化。I 号金刚石中的硼含量明显小于 II 号、III 号金刚石,而 II 号、III 号金刚石硼含量的差异不是很大。原因之一是 III 号金刚石晶体表面缺陷较多,而缺陷处的硼含量较低;二是触媒

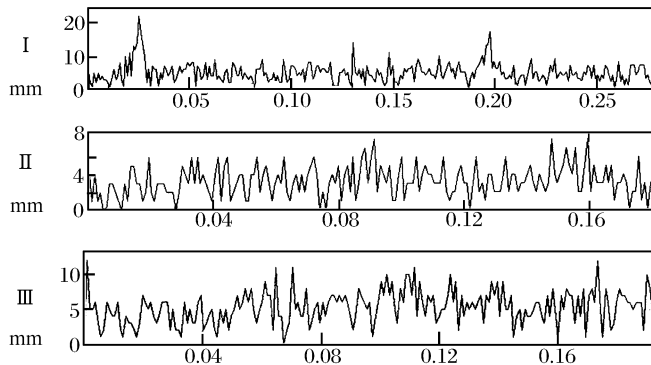


图 2 3 种含硼金刚石单晶的(111)晶面上硼元素的线扫描结果

Fig. 2 Linear distributions of B on (111) planes of I, II, III types of boron-doped diamond single crystals

中硼掺入量增加,合成出的金刚石中硼的含量并非线性增加,而是存在一个临界值。

对同样合成工艺条件下的相同粒度的 3 种含硼金刚石单晶的机械强度与热稳定性进行了以下试验测量。

为了系统检测采用 3 种铁基触媒合金合成出的不同金刚石的热稳定性,先在试验中检测了 3 种金刚石单晶颗粒在不同温度下的冲击韧性和静压强度,如表 1 和表 2 所示,所测定的结果为多次试验所得出的平均值。可以看到:在 25 ℃、1 100 ℃两个温度下,Ⅱ号金刚石的抗冲击韧性和静压强度最好,Ⅰ号金刚石次之,Ⅲ号金刚石最差。这也同时表明Ⅱ号含硼金刚石单晶的热稳定性最好,而Ⅲ号的热稳定性最差。

表 1 3 种含硼金刚石单晶在不同温度下的静压强度

Table 1 Static compressive strength of three types of boron-doped diamond crystals under different temperatures (Unit: N)		
Diamond type	25 ℃	1 100 ℃
I	166.188	91.235
Ⅱ	185.500	124.608
Ⅲ	135.546	64.738

表 2 3 种含硼金刚石单晶在不同温度下的抗冲击韧性

Table 2 Impact toughness of three types of boron-doped diamond crystals under different temperatures		
Diamond type	25 ℃	1 100 ℃
I	79.80%	54.99%
Ⅱ	84.14%	55.07%
Ⅲ	82.57%	52.53%

利用差热分析可以精确测定人造金刚石在空气中的热稳定性及氧化情况。对 3 种含硼金刚石单晶进行多次差热和热重分析,得到的差热(DTA)和热重(TG)曲线的重复性较好。通常,人造金刚石在空气中加热只有一个放热峰,而无其它相变,该放热峰是人造金刚石受热后产生石墨化和氧化的结果。其反应式表示如下

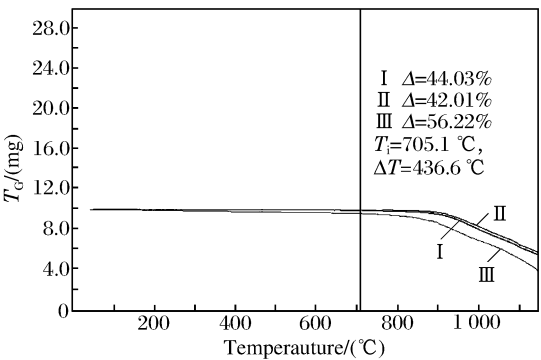
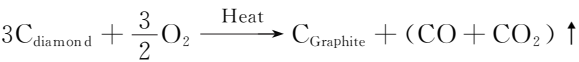


图 3 3 种含硼金刚石单晶的热重曲线联合分析界面
Fig. 3 TG graph analysis interfaces of three types of boron-doped diamond crystals

图 3 为 3 种含硼金刚石单晶的热重曲线联合分析界面,在相同的温度分析区间内,Ⅰ号、Ⅱ号、Ⅲ号金刚石的失重率分别为 44.03%,42.01%,56.22%。可以看出,Ⅱ号金刚石的失重率最小,而触媒掺硼量最多的Ⅲ号金刚石失重率最大,即热稳定性最差。

图 4 是 3 种含硼金刚石单晶的差热分析曲线,曲线 1、曲线 2、曲线 3 分别对应Ⅰ号、Ⅱ号、Ⅲ号样品。结果表明,Ⅰ号金刚石的起始氧化温度为 878.23 ℃,剧烈氧化温度为 962.83 ℃;而Ⅱ号金刚石到 883.86 ℃时才开始发生氧化反应,剧烈氧化温度为 962.83 ℃;Ⅲ号金刚石的起始氧化温度为

840.05 ℃,剧烈氧化温度为 940.7 ℃。在空气中,纯净的金刚石约 800 ℃就开始氧化失重,所以总体来说硼的掺入大大提高了金刚石的热稳定性。但Ⅰ号、Ⅱ号、Ⅲ号金刚石的起始氧化温度先增高后降低,又表明金刚石的热稳定性并不与触媒掺硼量成正比。

热冲击韧性和静压强度的测定及热重和差热分析的结果一致,表明 3 种含硼金刚石单晶随触媒中掺硼量的增加,热稳定性存在一个最佳值。由于 3 种金刚石均采用相同的设备和同样的工艺参数,所以,可以认为金刚石热稳定性的不同主要是受到触媒中硼元素含量的影响。金刚石的氧化过程是从表层开始的,由于表面硼原子与碳原子的悬键相结合,因而金刚石表面的自由化合价数量明显减少,所以

在空气中加热时,碳原子不易与氧原子结合,造成金刚石过早的氧化。其氧化所需温度取决于硼的覆盖密度,覆盖层的密度越大,氧化所需温度越高。同时,在硼原子受热时会与氧气生成 B_2O_3 。 B_2O_3 的熔点低,易成为熔融态且与金属氧化物起活性反应,生成稳定的硼酸盐。这样,在金刚石表面形成一层保护膜,进一步减缓了碳的氧化速度。但是,当触媒中的硼元素过多时,在金刚石生长过程中会增加金刚石晶体的缺陷或包裹体。而包裹体中的 Fe、Ni 等金属元素会促进金刚石的氧化。同时包裹体的热膨胀系数与金刚石的热膨胀系数不同,使金刚石内应力增加,裂纹增多,强度下降,热稳定性变差。只有当触媒掺硼量合适时,合成出的含硼金刚石单晶表层的硼原子密度较大、分布均匀,形成致密的“硼皮”结构,从而提高热稳定性。因此,进一步优化触媒中的掺硼量是合成具有高热稳定性含硼金刚石单晶的关键。

4 结 论

在铁基触媒合金原材料中添加不同含量的六方氮化硼,合成出 3 种不同的含硼金刚石单晶。机械强度测定及热重与差热分析的结果具有一致性,均表明 II 号金刚石的热稳定性最好,而 III 号金刚石的热稳定性最差。综合分析表明,掺硼量对含硼金刚石单晶的机械强度和热稳定性有重要影响,但随着触媒硼掺入量的增加,金刚石的机械强度和热稳定性存在一个最佳值。因此,要获得机械强度和热稳定更优的金刚石,还需对合金触媒中的掺硼量进一步优化。

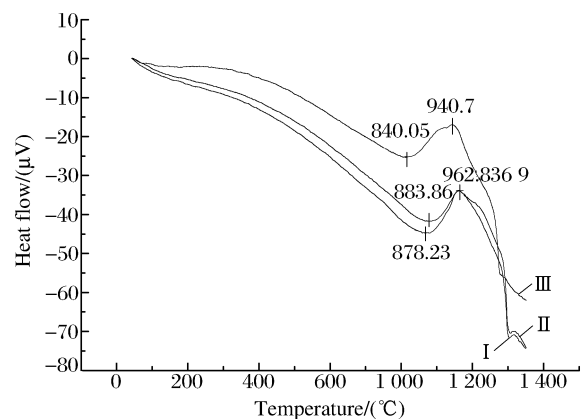


图 4 3 种含硼金刚石单晶的差热分析曲线

Fig. 4 DTA analysis of three types of boron-doped diamond crystals

References:

- [1] Fang X H. The Foundation and Criterion of Super Hard Materials [M]. Beijing: Structural Materials Industry Publishing Company of China, 1998: 4-19; 112-117. (in Chinese)
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: 4-19; 112-117.
- [2] Wang S, Zhang H T. Grey Relation Ship 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] Jing Y J, Wang Q S, Hu Y P. Discussion of the Relation between Thermal Stability and Crystal Morphology of Diamond [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 1996, 92(2): 2-4. (in Chinese)
荆运杰, 王秦生, 胡余沛. 金刚石热稳定性与颗粒形状的关系探讨 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1996, 92(2): 2-4.
- [4] Zhang J A. Relation of Thermal Stability of Synthetic Diamond of Inclusions [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1996, 16(1): 60-63. (in Chinese)
张建安. 人造金刚石热稳定性与包裹体关系的研究 [J]. 矿冶工程, 1996, 16(1): 60-63.
- [5] Xiang Y W, Zhang J Y, Jin C H, et al. Microstructure and Thermal Stability of Ultra Fine Diamond Powders [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 1992, 110(2): 5-9. (in Chinese)
相英伟, 张晋远, 金成海, 等. 超细金刚石粉末的显微结构和热稳定性 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1992, 110(2): 5-9.
- [6] Zhou W, Ma F K. Study of Relation between Thermal Stability and Inclusions of Diamond [J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 1996, 1(2): 17-22. (in Chinese)
周 伟, 马福康. 关于人造金刚石热稳定性与其包裹体关系的初步探索 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1996, 1(2): 17-22.

- [7] Li X D, Liu Q X. Study of Thermal Stability of Synthetic Diamond [J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 1995, 87(3):2-5. (in Chinese)
李享德, 刘全贤. 人造金刚石热稳定性研究 [J]. *磨料磨具与磨削*, 1995, 87(3):2-5.
- [8] Xiong X J, Chen Q W. Thermal Stability of Synthetic Diamond [J]. *Geology and Prospecting*, 1999, 35(3):62-65. (in Chinese)
熊湘军, 陈启武. 金刚石热稳定性研究 [J]. *地质与勘探*, 1999, 35(3):62-65.
- [9] 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.
- [10] Hong S M, Gou L, Liu X H. Oxidation Resistivity of Diamond Microcrystal 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.
- [11] Wang S S, Wang M. Experiment of Synthetic Conductive Diamond with T643 Graphite Containing with Boron [J]. *Carbon*, 2001, (4):29-31. (in Chinese)
王松顺, 王民. 用含硼 T643 石墨合成导电金刚石的实验 [J]. *炭素*, 2001, (4):29-31.

Effect of Boron Contained in the Catalyst on Thermal Stability of Boron-Doped Diamond Single Crystals

WANG Mei^{1,2}, LI He-Sheng^{1,2}, LI Mu-Sen^{1,2},
GONG Jian-Hong^{1,2}, TIAN Bin^{1,2}

(1. *School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;*
2. *Shandong Engineering Research Center for Super Hard Materials, Zoucheng 273500, China*)

Abstract: The synthesizing diamond experiment was carried out at cubic hinge press apparatus with iron-based catalyst made by powder metallurgy, in which hexahedral nitride boron(h-BN) was doped with different proportions. Microstructures and morphologies of the diamond single crystals were observed under stereological microscope, and the boron concentration was investigated by electron probe microanalysis(EPMA) and wave distribution spectrum(WDS). It is shown that boron element exists on the (111) crystal surface of diamond, and the concentration of boron changes with boron content in the catalyst. Static compressive strength was also measured. Furthermore, impact toughness measurement, different thermal analysis(DTA), and thermal gravity(TG) analysis were performed to probe into the thermal stability of different boron-doped diamond in atmosphere. The results demonstrate that boron content in the catalyst plays a very important role in mechanical performance and thermal stability of boron-doped diamond, which possess optimum values with increase of the boron concentration.

Key words: boron content; boron-doped diamond; thermal impact toughness; static compressive strength; thermal stability