

## 动高压法合成金刚石微粉的抗氧化性能的研究

樊建民 王汝菊 商玉生

(中国科学院物理研究所)

1980年12月11日收到

天然和人造金刚石在高温下会因氧化而烧损或失去某些优异的性能,直接影响工业上的某些应用,因而金刚石的抗氧化性能一直引起人们的关注.本文报道动高压法合成的金刚石微粉的抗氧化性能研究的某些初步结果.研究表明金刚石的抗氧化能力不但直接与比表面积有关,而且受金刚石中杂质的类型和数量等的影响.

实验中所用的样品是本实验室用动高压法合成的金刚石微粉<sup>[1]</sup>.为了对比,实验中还用到了静压金刚石,它是在国产DS-029六面顶压机上,在60kb,1650°C的条件下用Ni-Cr-Fe为触媒合成的.

热分析实验是在热天平分析仪上进行的.实验时,称样品50—100mg,装在铂坩埚中.在空气气氛下,以每分钟6°的速度升温,至980°C左右,保温10—20分钟.在整个升温、恒温过

程中,同时自动记录样品重量的变化和环境温度度的关系.

图1是几种金刚石微粉的氧化性能曲线.由图1的a, b, c三条热分析曲线可以看到,同是爆炸合成的金刚石,其热性能差别很大.以石墨为原料爆炸合成的金刚石的热性能较差(图1-a),不但起始氧化温度低(550°C左右),而且氧化速度快;而以球墨铸铁和生铁为原料爆炸合成的金刚石热性能优异(图1-b, c).静压金刚石虽然起始氧化温度高些,但氧化速度还是相当快的(图1-d).

我们知道,颗粒大小对热性能有直接的影响,为此我们测量了同一种类型而粒度不同的爆炸合成金刚石微粉的抗氧化能力,如图2所示.由图2可知,粒度对热性能有显著影响.粒度愈细,愈易于氧化(图2-a),这是可以理解

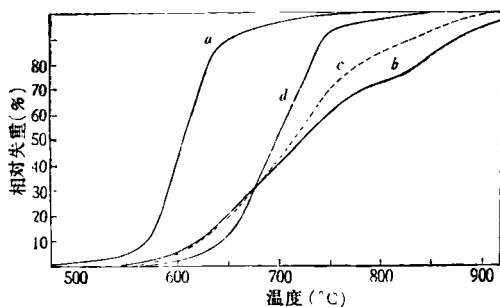


图1 几种金刚石微粉的热分析曲线

- a——以石墨为原料爆炸合成的金刚石;
- b——以球墨铸铁为原料爆炸合成的金刚石;
- c——以生铁为原料爆炸合成的金刚石;
- d——静压法合成的金刚石(颗粒度为2.5 $\mu\text{m}$ )

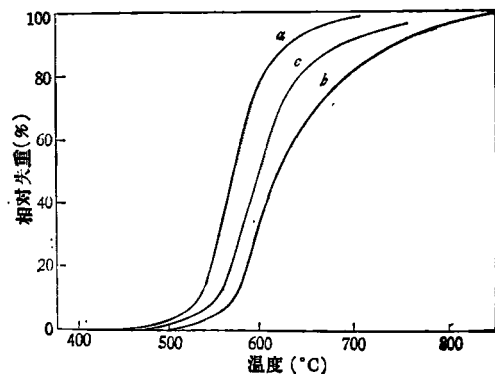


图2 以SD-1型石墨为原料爆炸合成的金刚石的热分析曲线

- a——颗粒度为1—2.5 $\mu\text{m}$ ; b——颗粒度为2.5—5 $\mu\text{m}$ ; c——颗粒度大于10 $\mu\text{m}$

的；但大于  $10\mu\text{m}$  的金刚石的热性能反而下降(图 2-c)是何道理？实际上，和热性能直接相关的并不是粒度，而是比表面积。表 1 是不同粒度金刚石的比表面积的测量结果。由表 1 可知，对于微米尺寸的人造金刚石来说，当粒度小到一定程度，其比表面积反而变大。这是由于人造金刚石，特别是动高压法瞬间合成的晶体中存在各种缺陷(如空洞、裂纹等)造成的。因而图 2-c 中，热性能下降的“反常”现象，是十分正常的。

表 1 爆炸合成金刚石比表面积和粒度的关系  
(以 SD-1 型石墨为原料)

粒度 ( $\mu\text{m}$ )	5	7	14	20
比表面积 ( $\text{M}^2/\text{g}$ )	$\sim 25.0$	3.52	1.20	2.06

大量实验表明，以球墨铸铁和生铁为原料爆炸合成的金刚石对氧的热稳定性比其它类型的爆炸金刚石强，也比同粒度的静压金刚石好。值得注意的是，静压金刚石的比表面积仅为同粒度爆炸金刚石的几分之一。可见，对不同类型金刚石来说，决定热性能好除了比表面积大小外，还有另一重要因素。

由图 1-b, c 可以看到，热性能优异的以球墨铸铁和生铁为原料的金刚石在不同温度区域氧化速度不同：在约  $700^\circ\text{C}$  以下氧化速度较快，而在此温度以上氧化速度减慢。为了深入探讨

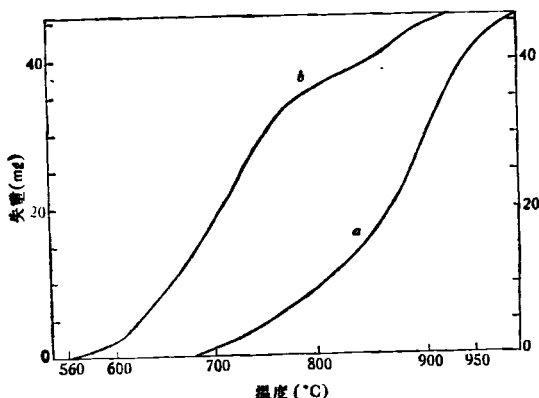


图 3 以球墨铸铁为原料爆炸合成金刚石的热分析曲线  
a——在  $700^\circ\text{C}$  下进行 3 小时热处理；  
b——未进行热处理

这一现象，我们对以球墨铸铁为原料的爆炸金刚石作了进一步研究。考虑到  $750^\circ\text{C}$  左右是氧化速度变化的拐点，因而先在  $700^\circ\text{C}$  空气环境下把金刚石预热处理 3 小时。处理后的样品做热分析天平实验和 X 射线结构分析，将其结果与未经热处理样品的结果对比，如图 3, 4 所示。

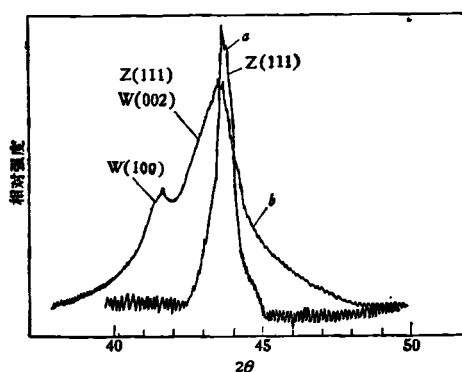


图 4 X 光衍射图谱  
(样品同图 3, Cu 靶,  $K_\alpha$  辐射,  $40\text{kV}$ ,  $20\text{mA}$ )  
Z——立方型金刚石；W——六方型金刚石

由图 3, 4 可以看到，未进行预热处理样品的热分析曲线的两种氧化速度对应于两种晶体结构(六方型和立方型)的金刚石；而在  $700^\circ\text{C}$  下进行 3 小时预热处理后，金刚石中的六方型结构不存在了，低温区的氧化现象也不明显。这表明，低温区的氧化过程基本上是六方型金刚石的氧化过程，而高温区的氧化特性则对应立方型金刚石的氧化特性。由此我们可以得出结论：在以球墨铸铁为原料爆炸合成的金刚石中，就抗氧化性能来说，立方型金刚石明显优于六方型金刚石。

对比图 1 中 b, d 两条曲线，可以明显看出其热性能差别相当大，但无法从上面的研究中得到相应的答案。因为粒度为  $2.5\mu\text{m}$  的静压金刚石是仅由立方型结构组成，而且比表面积也小得多。这表明，对不同类型的金刚石来说，影响其热性能除了比表面积大小和晶体结构类型外，还有另外的因素。我们认为它可能就是杂质。为此设计了下述实验，研究杂质类型对金刚石热性能的影响。

(下转第 28 页)