

文章编号:1001-8948(2004)02-0021-03

用含硼 T641 石墨炭源合成耐热性金刚石

王松顺

(郑州磨料磨具磨削研究所, 郑州 450007)

摘要:介绍了含硼 T641 石墨炭源合成耐热性高、抗氧化性好与化学惰性强的高热稳定性金刚石及其性质。讨论了含硼金刚石高热稳定性的形成及其氧化机理。指出了进一步提高质量、耐热性、抗氧化性与化学惰性金刚石的合成途径及方法。

关键词:含硼金刚石; 耐热性; 抗氧化性

中图分类号: TQ⁺163 **文献标识码:** A

USE TO CONTAIN THE BORON T641 GRAPHITE CARBON SOURCE SYNTHESIZE THE HEAT PROOF DIAMOND

WANG Song-shun

(Zheng zhou Grinding Material, Grinding Apparatus, Grinding Research Institute, Zheng zhou 450007, China)

Abstract: Introduced the effect and the property for contain boron T641 graphite carbon source synthesized diamond with high heat proof, good anti-oxidation, strong chemic inertia. Discussed to the formation and oxidized mechanism of high heat proof for contain boron diamond. Point out diamond synthesizes path and method for further increase the quality, heat proof, anti-oxidation and chemic inertia.

Key words: contain boron diamond; heat-proof; anti-oxidation;

1 前言

石墨材料是合成金刚石的主要原料,其性能直接影响合成金刚石的性质,而且影响较为显著。一般的 T621A-与光谱纯石墨合成的普通金刚石在发展现代工业、新型高新科学技术领域和现代国防工业等的应用中,已显现出耐热性、抗氧化性与化学惰性不够理想,这已被研究者所重视。经过实验方案论证,认为用哈碳所研制的新型炭源含硼 T641 石墨材料,可以合成耐高热性、抗氧化性好与化学惰性强

的金刚石。通过合成实验,得到了高耐热性、抗氧化性好与化学惰性强的高热稳定性优质含硼金刚石。这种金刚石及其工具在工业应用中有很好的效果,且成本又不高,是发展人造金刚石品种,扩大人造金刚石应用范围和提高工业生产技术及经济效益的优质炭源,具有广阔的发展前景。

2 实验

2.1 实验技术与方法

2.1.1 设备

收稿日期:2003-09-15

作者简介:王松顺,男,高级工程师,郑州磨料磨具磨削研究所,多年从事合成金刚石的研究工作(已退休)。

实验是在铰链式 6×6MN 液压机上完成的。压机是进行实验的基础条件,其性能直接影响着实验的效果,因此要求它具有良好的同步、对中、能长时间保压稳定、加热稳定与通水冷却的性能,以利于调整合成腔的温差,降低硬质合金顶锤的使用温度,延长寿命降低损耗,保证实验顺利完成,得到好的实验效果。

2.1.2 传压介质

采用自制的粉压叶蜡石块,比重 2.5g/cm^3 ,经 380°C 的温度焙烧,烧后块硬度均匀,应立即使用,以避免再受潮而影响使用。

2.1.3 原料

炭源选择含硼 T641 石墨,石墨化程度 92%,气孔率 24%,电阻率 $15\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。要求石墨片的厚度与直径均匀,表面完整干净无污染,以利于合成实验。

触媒为镍锰钴合金,晶格常数为 0.357nm ,熔点 1220°C ,密排晶面为 (111),相结构单相 γ 固溶体。片的直径一致,厚度均匀,表面结构完好无夹层,光洁。

导电钢圈为 45# 钢板冲制成,其高度一致,壁厚均匀,光洁无锈,保证导电良好。而且内填叶蜡石密实,可减少形变和高压爆炸现象的产生。

2.1.4 实验块组装

合成腔采用横片结构。将原料含硼 T641 石墨与镍锰钴合金触媒沿轴向分层装入叶蜡石腔体内组成实验块,经 110°C 烘干后合成。组装时注意了实验块的组装质量。

2.1.5 实验工艺

实验时的压力为 1300MPa ,温度约为 $1400\sim 1450^\circ\text{C}$,加热时间为若干分钟。采用高强度金刚石合成工艺,用功率控制合成温度。温度控制在金刚石热力学稳定区的优晶生长的温度区里,对合成温度可随时进行适当的调整,以满足生长优质晶体的需要。

3 实验结果与样品分析

实验中所得合成料,经酸碱提纯处理,晶体整形、粒度分级、晶体选形、抗压强度测定等工序,得到了纯净的合格的高耐热性金刚石,且单产提高 1 克拉以上,晶体的抗压强度提高 $2\sim 3.5$ 公斤,粗粒度也明显提高。

样品通过光谱定量分析结果表明,颜色不同晶体的硼含量也不同,其中黑亮晶体的硼含量高。晶体

中的硼含量为 $0.001\%\sim 0.024\%$,分布于整个晶体中,这是与普通金刚石晶体结构有所不同和物理化学性质较优的原因。

样品耐热性的测定是在热天平上进行的。将样品置于铂金坩埚中加热,升温速度每分钟 10°C ,测定结果表明,含硼金刚石晶体表面的氧化起始温度比普通金刚石晶体表面的氧化起始温度提高 $200\sim 250^\circ\text{C}$,其中黑色完整晶体的表面氧化起始温度较高。样品在电炉中经过 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 的温度处理后,晶体仍保持较高的抗压强度,而且重量损失不大。用这种金刚石在高压下烧结成的镍硅结合剂多晶的耐热温度比普通金刚石多晶的耐热温度高 200°C ^[1]。样品在空气中经受过 1000°C 、保温 30 分钟的处理,普通金刚石多晶的磨耗比下降 $3/5$,而含硼金刚石多晶的磨耗比下降 $1/3$,失重值仍然较小。可见,含硼金刚石及其多晶具有高的耐热性、抗氧化性与化学惰性,明显优于普通金刚石。上述样品的耐热性、抗氧化性与化学惰性均受其硼含量、晶体质量的影响。相同质量样品的耐热性有可比性。

通过实验应用表明,含硼金刚石工具在加工高硬度的淬硬钢、渗硼钢等材料的过程中,与铁的亲和力小,粘连现象少,不粘刀,不形成切削瘤,不烧伤工件^[1]。而普通金刚石工具,在加工过程中与铁有粘连现象。上述现象表明,含硼金刚石具有优异的化学惰性。

4 讨论

用含硼 T641 石墨炭源合成出了具有耐热性高、抗氧化性好与化学惰性强等特殊优异性质的金刚石,得到了较好的实验效果。而且这种炭源在合成时,工艺易控制好操作,比较稳定,利于达到高产优质。而且发展了人造金刚石的品种,扩大了人造金刚石应用的范围和提高了人造金刚石工具应用的效果。可见,这种新型炭源石墨材料是合成特殊类型金刚石的优质炭源。

试样分析与工具应用的结果表明,含硼 T641 石墨炭源合成的含硼金刚石的耐热性、抗氧化性与化学惰性都是比较好的,明显优于普通金刚石。这与它晶体中含有的高压硼杂质原子有关。因为,硼分布于整个晶体中,晶体表面的硼形成了厚度不同的硼原子层,且与金刚石晶面上的碳结合形成硼碳结构^[2],覆盖着整个晶体表面,晶面无悬挂键处于稳定状态,无多余的价电子,外来的氧原子与它接触时,

不能相互结成共价键产生氧化作用,改变了普通金刚石晶体的表面状态;从而具有新的表面化学结构,使之具有高的耐热性、抗氧化性与化学惰性等一系列优异的特殊物理与化学性质,也是与普通金刚石晶体性质不同及其较优的原因。由于性质较优,所以其工具的耐热性、抗氧化性、导热性、化学惰性、自锐出刃性、与结合剂牢固的结合性及质量等技术性能也较优,故工具在应用中金刚石不脱粒,切削力强,能提高切削量,有高的生产率。工具的耐磨性高研磨能力强,降低了工具的使用温度与磨损量,使工具有长的寿命、高的机械转速,有好的生产经济效益。比如:含硼金刚石磨具,在磨削曲面 K₉ 光学玻璃的效率比普通金刚石磨具高 2 倍以上,珩磨 45[#] 渗硼钢 (HRC70~75)、Cr15 钢 (HRC62~66) 与渗碳 18NiCrWA 钢 (HRC58) 针阀体的效率比普通金刚石磨具高 1~5 倍以上,比 CBN 磨具也高 3 倍以上;含硼金刚石多晶刀具,在加工共晶硅铝合金、高硬度淬火钢、玻璃钢与粉末钛合金等材料中,很少崩刀,不粘刀,不形成切削瘤,不烧伤工件;切削效率比普通金刚石多晶刀具高几倍,比硬质合金刀具高 50~280 倍^[3];含硼金刚石孕镶钻头在钻进 7~9 级白云大理岩和云母石英片岩、8~9 级黑云母片岩与花岗闪长岩、铁矿与钨矿中的成本比普通金刚石钻头便宜 30% 左右^[4];胜利油田用含硼金刚石多晶刮刀石油钻头,单只钻头一次下井,钻穿砾石和硬灰岩等 7 组岩层,创进尺 3 138.87 米的世界纪录,机械转速比普通金刚石多晶钻头提高 1 倍以上^[5];含硼金刚石锯片切割 K₉ 与 ZK₁₀ 光学玻璃的效率比普通金刚石锯片高 15.6% 与 66.7%。切割大理石与花岗石的成本比普通金刚石降低 15%~30% 左右,粗粒度 (40/50) 锯片有高的切割速度和生产率。上述现象表明,含硼金刚石及其工具的技术应用性能和使用效果已明显优于普通金刚石,是一种进行改善加工工艺和提高生产率的优质新型工具。

含硼金刚石的耐热性、抗氧化性与化学惰性与石墨炭源的硼含量、晶体完整程度、晶体形态与颜色有关。当石墨炭源的硼含量低时,对改善和提高金刚石晶体的结构与性质不明显;当石墨炭源的硼含量高时,会使金刚石晶体的某些性质变差,效果也不理想;只有石墨炭源的硼含量合适时,才能生长产高质优的含硼金刚石。由于硼原子与位错的作用能稳定

位错中心的悬键电子和阻碍位错的运动,增强了晶体的晶界,结构更加完整,氧化速度降低,使晶体的耐热性、抗氧化性、化学惰性与机械物理性质得到提高,晶体性质较优。可见,石墨炭源的硼含量应该合适、过高或过低都不利于金刚石晶体质量的提高。另外,结构完整的晶体多时,晶体的耐热性、抗氧化性与化学惰性较好。因此,要合成高耐热性、抗氧化性好与化学惰性强的人造金刚石,首先选择硼含量合适的石墨炭源,满足合成工艺的要求。其次是采用合适的合成工艺也是重要的。实验表明:合成工艺对金刚石的硼含量、晶体形态、耐热性、抗氧化性等性质有重要的影响。因此在合成工艺上,不采用六、八面体聚形晶体的合成工艺,而选择生长八面体晶体的合成工艺,能得到 (111) 晶面上的硼原子与金刚石表面上碳原子结合最强的 (111) 晶面的晶体。这种金刚石具有更好的耐热性、抗氧化性与化学惰性^[2],以及硼分布均匀、导电性与颜色一致的特殊性质与用途的优质金刚石。这是进一步提高含硼人造金刚石质量的合成途径,给进一步研制完整的硼质金刚石指明了方向。

5 结论

用含硼 T641 石墨炭源合成了高耐热性金刚石,得到了较好的效果。这不仅提高了合成金刚石的工艺及其质量,而且还提高了金刚石工具制造的技术、质量与应用效果,使生产有好的效益。

致谢:含硼 T641 石墨炭源是哈尔滨电碳研究所提供的,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 苟清泉. 人造金刚石合成机理研究[M]. 成都科技大学出版社, 1986.
- [2] 苟清泉, 刘履华, 张清福. 高压物理学报[N]. 1987, (3): 18-19.
- [3] 杨天慧. 我国超硬材料工具的现状 & 展望 [C]. 中国超硬材料发展战略研讨会论文集, 1993(深圳).
- [4] 吴洪明, 王裕兴. 探矿工程[J]. 1981, (5): 50-51.
- [5] 吉洪章. PCD 在石油钻头上的应用现状及前景 [C]. 中国超硬材料发展战略研讨会论文集, 1993(深圳).