

我国高压物理领域

唯一专业期刊

高压物理学报

CHINESE JOURNAL OF HIGH
PRESSURE PHYSICS

高压合成新材料

2018

中国物理学会
高压物理专业委员会 主办

高压物理学报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2018 年主题专刊

• 高压合成新材料 •

目 次

透明陶瓷的超高压制备研究进展	邓佑睿, 刘方明, 刘银娟, 刘 进, 贺端威
高硬度超导三元碳化物的高温高压合成	郜浩安, 马帅领, 包 括, 朱品文, 崔 田
立方聚合氮(cg-N)的高温高压合成	雷 力, 蒲梅芳, 冯雷豪, 戚 磊, 张雷雷
亚微米级聚晶金刚石的高温高压合成	
..... 卢景瑞, 寇自力, 刘 腾, 张雷雷, 丁 未, 张 强, 王 强, 杨 鸣, 龚红霞, 贺端威	
纯 PCBN 高压烧结行为与工艺规律	
..... 邓雯丽, 邓福铭, 张 鹏, 周蕾蕾, 席沛尧, 马向东	
爆速对纳米铝粉爆炸烧结性能的影响	
..... 桑圣军, 郭浩哲, 李 斌, 王永旭, 王志平, 解立峰	
爆轰合成氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒	王小红, 孔令杰, 闫鸿浩
五羰基铁气相爆轰法合成纳米碳胶囊	李雪琪, 李晓杰, 闫鸿浩, 王小红, 潘训岑
《高压物理学报》2018 年主题专刊名录	《高压物理学报》编辑部
2018 年“高压合成新材料”主题专刊论文引用信息	封 三



官方网站: www.gywlxb.cn

官方邮箱: gaoya@caep.cn

联系电话: 0816-2490042

透明陶瓷的超高压制备研究进展*

邓佑睿, 刘方明, 刘银娟, 刘 进, 贺端威

(四川大学原子与分子物理研究所高压科学与技术实验室, 四川 成都 610065)

摘要: 透明陶瓷是一种具有广阔应用前景的新一代无机非金属材料。本文介绍一种非传统的透明陶瓷制备方法——超高压烧结。相对于传统的制备方法, 超高压烧结具有烧结温度低、烧结时间短、致密度高、抑制晶粒长大等特点, 对制备纳米结构透明陶瓷具有独特的优势。着重介绍了近年来超高压烧结透明陶瓷的研究成果和进展, 包括钇铝石榴石(YAG)、镁铝尖晶石、氧化铝等常见透明陶瓷的超高压低温烧结, 以及纳米聚晶金刚石(NPD)、B-C-N、 Si_3N_4 等超硬透明陶瓷的高温高压制备, 并对透明陶瓷的高压烧结机理进行分析和总结。

关键词: 透明陶瓷; 纳米陶瓷; 超高压; 烧结

中图分类号: O521.2; O521.3

文献标识码: A

所谓透明陶瓷, 就是能透过可见光的陶瓷。普通的多晶陶瓷材料, 因其各向异性, 低对称晶体结构体系的晶粒之间产生消光因素, 加之其内部杂质和气孔吸收和散射可见光, 所以一般是不透明的。透明陶瓷既具有陶瓷材料所共有的高熔点、高强度、高绝缘、耐腐蚀、耐高温等性能, 又具备良好的透光性, 相较于普通的光学材料拥有许多优势, 因此可制成多种用途的电-光、电-机军民两用器件, 在空间科学、医学、激光、红外探测、新型光源、检测、勘探等方面具有广阔的应用前景。

在传统的陶瓷制备工艺中, 气孔、晶界、杂质等很难消除和调控, 因此 20 世纪 90 年代以前透明陶瓷制备技术发展缓慢。近年来, 随着材料科学和制备技术的进步, 人们在透明陶瓷的制备、表征和应用方面取得了一系列突破。例如: 采用 Nd:YAG 激光陶瓷成功实现激光运转, 输出功率接近 $10\text{ W}^{[1-2]}$; MgAl_2O_4 透明陶瓷在国防和民用领域均得到应用^[3]。透明陶瓷的制备方法最初主要采用无压(常压)烧结, 随后发展出热等静压烧结、放电等离子烧结等。这些方法各有特点, 但均存在烧结温度过高、烧结过程中晶粒长大的缺点。为了得到性能更优异的透明陶瓷, 一些陶瓷专家开始与高压研究者合作, 利用超高压(超过 1 GPa)抑制晶粒生长, 从而得到具有纳米结构的透明陶瓷, 开辟了透明陶瓷制备的新途径, 同时发现了与常压及低压烧结不同的烧结机理, 加深了对陶瓷材料的认识。

本文着重介绍近年来超高压烧结透明陶瓷的研究成果和进展, 包括钇铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)、镁铝尖晶石、氧化铝等透明陶瓷的超高压制备和机理研究, 并对制备方法的优劣进行总结。

1 超高压制备透明陶瓷的发展历史和现状

世界上第一块透明陶瓷是由美国陶瓷学家 Coble^[4] 于 1957 年制造的氧化铝陶瓷。经过多年发展, 到目前为止人们已成功研制出数十种透明陶瓷, 从 Al_2O_3 ^[4-7]、 Y_2O_3 ^[8-11]、 ZrO_2 ^[12-13]、 MgO ^[14] 等氧化物透明陶瓷, 发展到 MgAl_2O_4 ^[15-26]、 AlON ^[27]、 AlN ^[28]、 PLZT ^[29-31] 透明光电陶瓷, YAG 透明激光陶瓷^[32-34] 以及 YGO^[35]、GGG^[36]、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ^[37] 透明闪烁陶瓷等非氧化物透明陶瓷。透明陶瓷的制备方法也不断创

* 收稿日期: 2017-06-24; 修回日期: 2017-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51472171, 11427810)

作者简介: 邓佑睿(1990—), 男, 博士研究生, 主要从事透明陶瓷的超高压制备研究. E-mail: dengrave@qq.com

通信作者: 贺端威(1969—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高压物理、超硬材料、大腔体静高压技术研究. E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

新和完善^[38-40],从最初的无压(常压/真空)烧结,发展到后来的热压烧结、放电等离子烧结等,制备出的样品在尺寸和透明度上也有明显的进步。

近年来随着纳米技术的发展,纳米陶瓷所具有的不同于传统陶瓷的独特性能^[41-50],使纳米透明陶瓷技术受到前所未有的重视和发展。然而,虽然透明陶瓷制备方法不断完善,但是从原理上看,却与传统制备方法大同小异,都是利用高温促使晶粒结合。这些方法要求烧结温度达到材料熔点的80%,超过其再结晶温度,因此对于熔点很高的陶瓷材料,烧结温度一般不低于1000℃,导致烧结过程中晶粒长大,无法得到纳米结构的多晶陶瓷。国内外越来越多的研究团队致力于发展纳米结构的透明陶瓷,并利用多种制备技术在超高压下得到了纳米透明陶瓷。2003年,日本爱媛大学的Irifune课题组^[51]利用极高的温度和压力,将石墨直接转化成纳米聚晶金刚石,样品高度致密且透明,是力学性能非常优异的透明陶瓷。2006年,四川大学的卢铁城课题组^[52]与四川大学高压科学与技术实验室合作,首次利用超高压在2~5 GPa、500~700℃条件下制备出具有纳米微结构的MgAl₂O₄透明陶瓷。2007年,波兰的Hreniak等^[53-55]报道了利用超高压低温技术在8 GPa、450℃条件下保温保压1 min制备出直径为4 mm的纳米结构YAG透明陶瓷,研究了其结构、红外和拉曼光谱性质,并制备和探讨了稀土离子掺杂的Nd:YAG、Re:YAG、Ce:YAG和Yb:YAG纳米透明陶瓷的发光性能。2010年,四川大学高压科学与技术实验室与四川大学卢铁城课题组^[15]再次合作,利用超高压烧结方法成功制备出MgAl₂O₄纳米晶透明陶瓷,并首次提出纳米结构透明陶瓷的高压烧结机理;并在2011年和2012年,通过超高压方法成功制备出羟基磷灰石纳米透明陶瓷^[56]和YAG纳米透明陶瓷^[57],发现多种氧化物陶瓷粉体在压力为5 GPa左右、温度达到熔点的1/3时即可烧结成透明块体。2013年,日本爱媛大学的Irifune课题组^[58]采用超高压方法在7.7 GPa、800℃条件下得到了纳米透明氧化铝陶瓷;2016年他们利用超高压技术从非晶直接合成出纳米结构的钙铝石榴石透明陶瓷^[59];随后在15.6 GPa、1600~1800℃条件下成功地将 α -Si₃N₄转化为 γ -Si₃N₄透明陶瓷^[60]。

在利用超高压制备多种纳米透明陶瓷的同时,超高压对透明陶瓷烧结机制的影响成为一个值得关注的问题。2013年,Liu等^[61]对超高压下陶瓷的塑性变形机理进行了系统研究,发现利用超高压烧结陶瓷时,压力使氧化铝陶瓷晶粒产生不同于金属的塑性形变,排除气孔并促进晶粒间的键合,使样品高度致密且透明;同年,Wollmershauser等^[62]对MgAl₂O₄透明陶瓷进行了冷压实验,结果表明在超高压烧结透明陶瓷过程中压力在一定程度上可以取代温度的作用。

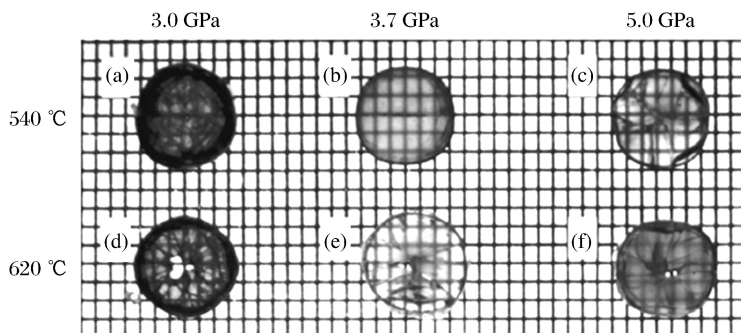
2 高压低温烧结透明陶瓷

目前,利用超高压制备透明陶瓷的最常见方法是将高纯粉末原料在超高压(超过1 GPa)下直接烧结成块状陶瓷。由于超高压环境可以抑制晶粒生长,降低烧结温度,因此如果初始材料为纳米粉末,就能得到纳米结构的透明陶瓷。这种方法的优点在于烧结时间短、烧结温度低、晶粒大小可控,并且所得样品高度致密,透光性能优异,是一种很有应用潜力的制备手段。

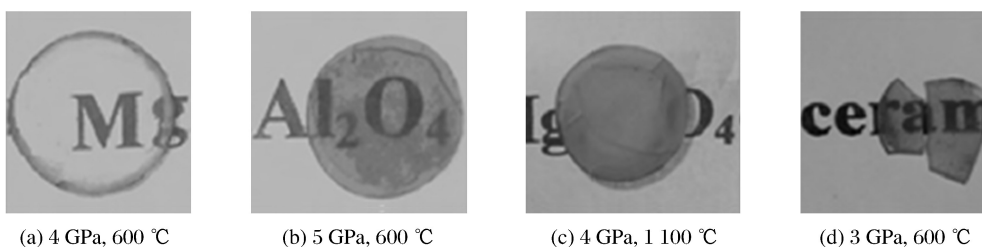
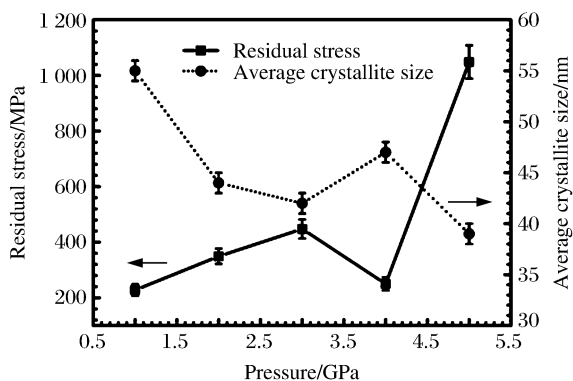
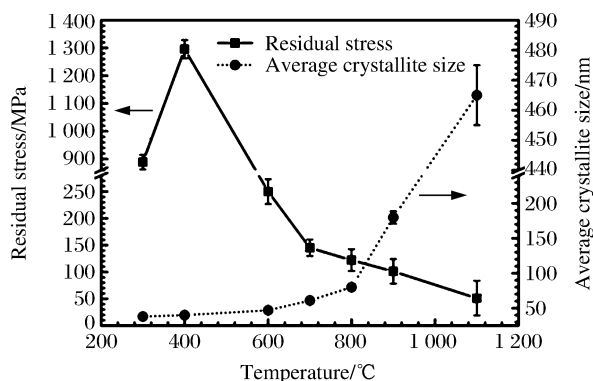
2.1 纳米MgAl₂O₄透明陶瓷的超高压烧结

镁铝尖晶石(MgAl₂O₄)单晶在紫外约5 μm波段有很高的透过率,但是制备大尺寸单晶的成本很高,因而限制了其应用范围,于是人们考虑用MgAl₂O₄透明陶瓷代替。尖晶石为立方结构,具有各向同性,不会产生双折射以及非立方结构材料固有的散射,因而具有较高的理论透过率。MgAl₂O₄透明陶瓷为多晶材料,具备加工可控性,故在窗口材料、导弹球罩,以及高温、高压或强辐照下工作的照相机镜头等领域有着良好的应用前景^[63];此外,MgAl₂O₄透明陶瓷还具有良好的物理性能、机械性能、抗辐照、耐腐蚀和良好的电绝缘性能,是很好的军用和民用材料^[64]。

近年来,国内外已有大量关于MgAl₂O₄透明陶瓷的研究报道,但是关于其超高压研究却寥寥无几,直到2006年四川大学Lu等^[52]首次实现纳米结构MgAl₂O₄透明陶瓷的超高压烧结。图1所示为Lu等^[52]在不同温度及压力条件下烧结的MgAl₂O₄样品的光学图像。可以看出,超高压烧结样品存在严重的开裂问题,并且随着压力和温度的波动,透明度受到严重影响。

图 1 MgAl_2O_4 样品光学图像^[52]Fig. 1 Optical images of MgAl_2O_4 samples^[52]

2010 年, Zou 等^[15]利用大腔体静高压技术, 成功制备出 MgAl_2O_4 纳米结构透明陶瓷, 通过改进超高压烧结工艺, 在 4 GPa、600 °C 条件下获得了高透明度且无裂纹样品, 如图 2 所示。可见, 当压力高于或低于 4 GPa 时, 样品的透明度都会降低; 当温度超过 600 °C 达到 1 100 °C 时, 样品甚至变得完全不透明。Zou 等^[15]还对不同温压条件下烧结的样品进行 XRD(X-Ray Diffraction)分析, 根据 XRD 谱计算残余应力和晶粒尺寸(见图 3 和图 4), 通过分析不同温压条件下晶粒尺寸和残余应力的变化, 首次对超高压烧结纳米结构透明陶瓷机理进行详细解释: 纳米材料独特的核-壳(Shell-Core)结构^[65-66]使其在烧结过程中表现出独特的性质。(1) 烧结温度恒定为 600 °C 时: 若烧结压力较低(约 1 GPa), 则颗粒相互挤压, 颗粒之间的孔洞闭合, 在接触点开始出现微观/局部屈服; 当压力增加到 4 GPa 左右时, 纳米颗粒表面壳层间的微观/局部屈服演变成样品的宏观/体屈服; 由于材料强度随环境压力的升高而升高, 而温

图 2 在不同温压条件下烧结的 MgAl_2O_4 陶瓷图像^[15]Fig. 2 Images of sintered MgAl_2O_4 ceramics samples at various pressures and temperatures^[15]图 3 在烧结温度 600 °C 下 MgAl_2O_4 陶瓷样品的晶粒尺寸及残余应力与烧结压力的关系^[15]Fig. 3 Residual stress and crystallite size vs. sintering pressure at a desired temperature of 600 °C^[15]图 4 在烧结压力 4 GPa 下 MgAl_2O_4 陶瓷样品的晶粒尺寸及残余应力与烧结温度的关系^[15]Fig. 4 Residual stress and crystallite size vs. sintering temperature under a desired loading pressure of 4 GPa^[15]

度的作用则恰好相反,因此当压力更高(约 5 GPa)时,需要更高的环境温度使样品内的晶粒产生塑性形变及晶界气孔闭合,同时更高的压力促使晶粒破碎,晶粒尺寸变得不均匀,样品中的残余应力增加,这些因素都可能降低陶瓷的透明度。(2) 烧结压力恒定为 4 GPa 时:若烧结温度过低(小于 300 °C),则纳米粉体素坯无法烧结成块;随着烧结温度的升高(300~500 °C),陶瓷渐渐烧结成型,应力主要集中在外表面层处;高压烧结结束后,原来闭合的孤立孔洞/气孔可能重新变成连通的网状气孔而降低样品的透过率;当烧结温度过高(700~1100 °C)时,晶粒异常长大,更多的杂相渗透到样品中或与样品反应,从而降低其透明度。

随后 Wollmershauser 等^[62]也对 MgAl_2O_4 纳米结构透明陶瓷开展了超高压低温烧结实验研究。他们将 MgAl_2O_4 纳米粉末在室温、5 GPa 条件下保压 20 h,最终得到的样品虽然垂直开裂,但高度致密且透明,如图 5 所示。实验表明,即使在温度很低(室温)的情况下,高压也能使 MgAl_2O_4 晶粒在一定程度上相互结合,使 MgAl_2O_4 陶瓷致密化。因此他们认为,在超高压制备 MgAl_2O_4 纳米结构透明陶瓷过程中,压力起主导作用,外部加热只是加速该致密化过程,从而解释了为什么超高压烧结相比传统烧结方法能大幅降低烧结温度和烧结时间。

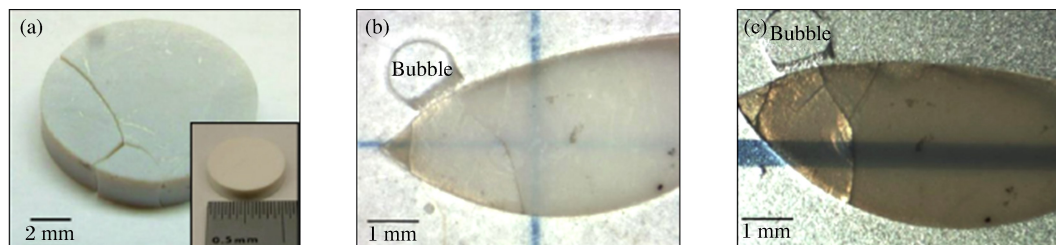


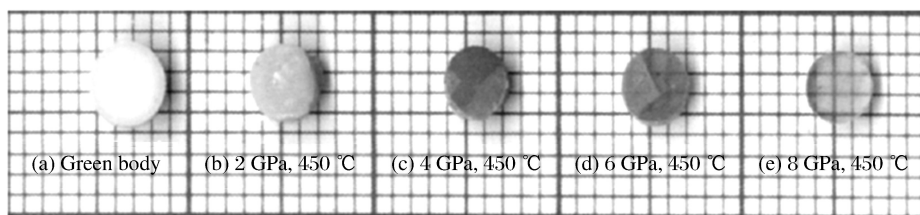
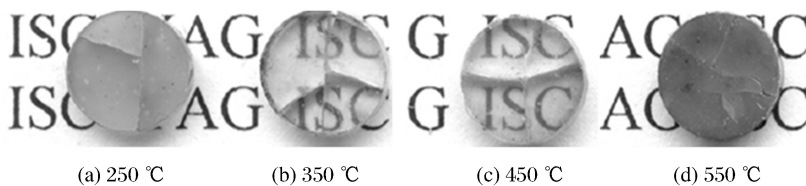
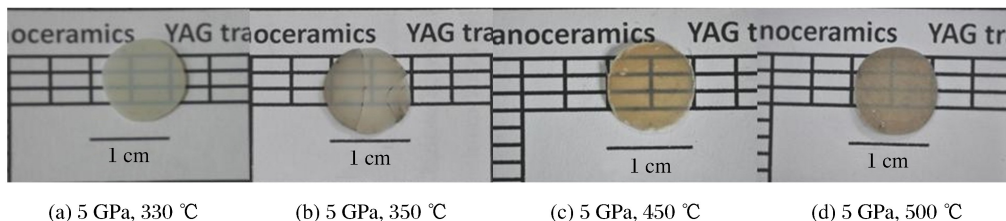
图 5 (a)超高压处理后的样品照片(插图为素坯);(b)切薄、抛光后的样品在反射光下能看见蓝十字;(c)切薄、抛光后的样品在透射光下能看见蓝线^[62]

Fig. 5 (a) Image of high pressure compacted spinel after recovery from high pressure cell (The inset shows the green impact.); (b) image of blue cross-hair visible below thinned and polished spinel using reflected light; (c) image of blue line below thinned and polished spinel using transmitted light^[62]

2.2 纳米结构 YAG 透明陶瓷的超高压烧结

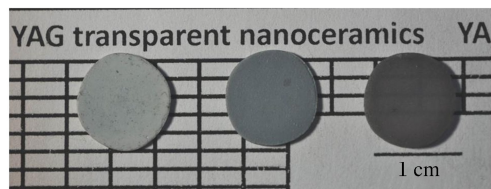
YAG 属于立方晶系,熔点高达 1950 °C,对可见光和红外光有良好的透光性,并且强度和热导率高,热膨胀系数低(仅 $7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),无论作为结构材料,还是功能材料,均显示出极佳的应用前景^[67];此外,YAG 还具有优良的光学性能,在光学应用领域被广泛用作激光及其他发光基质材料。掺入 Nd、Ho、Er、Cr、Tm 等稀土离子或过渡金属离子的 YAG 单晶是性能优异的激光晶体,其中掺 Nd 的 YAG (Nd:YAG)具有较高的热导率和抗光损伤阈值,并且 Nd^{3+} 取代 YAG 中的 Y^{3+} 时无需电荷补偿即可提高激光输出效率,是目前用量最多、使用最成熟的固体激光材料^[68]。

早在 1995 年日本学者 Ikesue 等^[69]就以高纯氧化铝和氧化钇为原料,采用高温固相反应法制备出高透明度的 Nd:YAG 透明陶瓷,测试结果表明 Nd:YAG 透明陶瓷与 Nd:YAG 单晶相似,甚至某些发光性能优于高品质单晶。2007 年 Alaniz 等^[70]利用超高压低温技术在 8 GPa、450 °C 条件下保温保压 1 min 制备出直径为 4 mm 的纳米结构 YAG 透明陶瓷,图 6 显示了在 450 °C、不同压力下烧结样品的照片。2009 年 Vovk 等^[71-72]采用低温高压烧结方法,在压力范围为 6.0~7.7 GPa、温度范围为 250~550 °C、保温保压时间为 30~60 s 条件下获得了直径为 6 mm 的纳米结构 YAG 透明陶瓷,平均晶粒尺寸为 38.5 nm。Lu 等^[73]在压力为 7.7 GPa、不同温度条件下烧结出纳米结构 YAG 透明陶瓷,如图 7 所示。从图 6 和图 7 可以看出,到目前为止采用高压低温方法制备的 YAG 纳米透明陶瓷仍存在一定的问

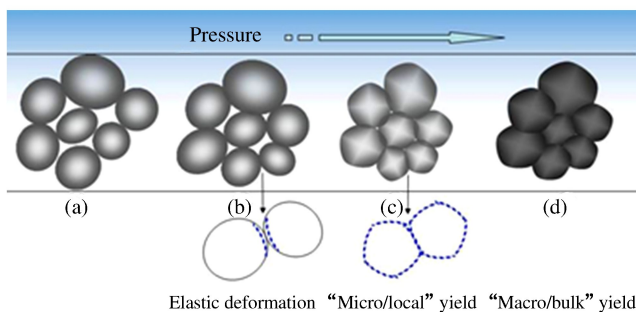
图 6 不同压力条件下烧结的 Nd:YAG 照片^[70]Fig. 6 Images of Nd:YAG sintered under different pressures^[70]图 7 7.7 GPa、不同温度条件下烧结的 YAG 照片^[73]Fig. 7 Images of YAG sintered at 7.7 GPa and different temperatures^[73]图 8 5 GPa、不同温度条件下烧结的 YAG 照片^[57]Fig. 8 Images of YAG sintered at 5 GPa and different temperatures^[57]

刘科^[74]在邹永涛等工作的基础上,对超高压烧结 YAG 纳米透明陶瓷机理进行了详细解释,并设计了一个简单模型以描述晶粒在高压下的烧结过程,如图 10 所示。当压力较小(小于 2 GPa)时,坯体的致密度较低,多晶样品的晶粒之间为点接触(见图 10(a)),晶粒间存在大量气孔,对可见光起散射作用,所以烧结样品不透明;随着压力的增加(2~3 GPa),颗粒间的距离缩短(见图 10(b)),晶粒间的接触面积明显增大,晶粒开始发生弹性形变;当压力增加到 3 GPa 时,晶粒发生塑性形变(见图 10(c));当压力继续增至 5 GPa 时,晶粒间因塑性变形而紧密结合在一起,达到致密化(见图 10(d)),此时样品由于排除了气孔,透明度明显提高。

在上述解释中,刘科认为超高压下陶瓷材料内部晶粒相互挤压发生形变并排除气孔是透明陶瓷在高压下短时间内变得致密、透明的主要原因。关于陶瓷材料塑性形变与透明度关系的详细介绍见 2.3 节。



(a) 2 GPa, 450 °C (b) 3 GPa, 450 °C (c) 4 GPa, 450 °C

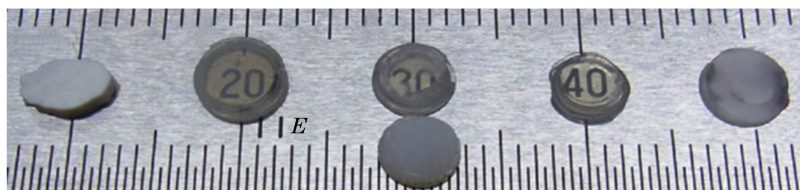
图 9 450 °C、不同压力条件下的 YAG 照片^[57]Fig. 9 Images of YAG sintered at 450 °C and different pressures^[57]图 10 高压作用下晶粒形状随压力的变化^[74]Fig. 10 Transformation of grain shape under high pressures^[74]

2.3 氧化铝透明陶瓷的超高压烧结

氧化铝陶瓷是生活中最常见的氧化物陶瓷,具有一系列优良性能,广泛应用于电子、化工、机械、建筑、医学等高科技领域^[75-76]。如果将氧化铝陶瓷烧结得致密且具有良好的透光性,还能应用于节能灯具、透明装甲等民用和国防领域,是一种性能优异的透明陶瓷。

目前,低压(小于 1 GPa)制备透明氧化铝陶瓷的方法有很多种,包括:超高温烧结^[77]、真空无压烧结^[78]、微波烧结^[79]、热等静压烧结^[80-81]、晶粒定向烧结^[82]、放电等离子烧结^[83-84]等。这些方法均采用晶粒尺寸为亚微米的氧化铝粉末作为初始材料,在较高的烧结温度(超过 1 000 °C)下通过添加 MgO 等物质抑制烧结过程中的晶粒长大,从而减少气孔,提高样品致密度,由此制备出高透明度的氧化铝陶瓷样品。然而,传统低压烧结方法的烧结温度过高,无论采取何种手段都无法完全控制晶粒长大,所以均不能成功制备出纳米结构的氧化铝透明陶瓷。

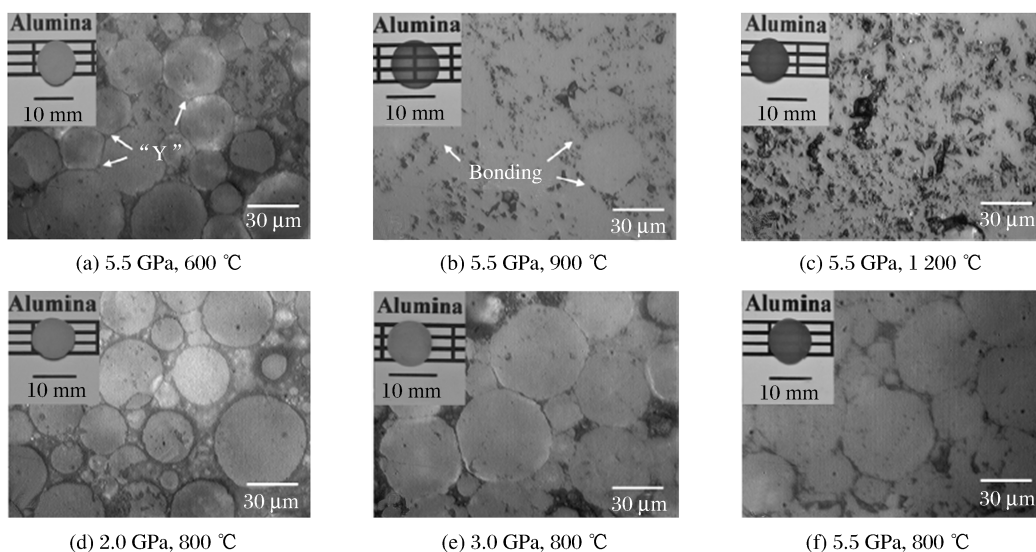
2013 年日本爱媛大学的 Irifune 课题组^[58]利用超高压方法,在 7.7 GPa、800 °C 条件下将平均晶粒尺寸为 0.1 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末烧结成高透明度的氧化铝陶瓷(见图 11),其平均晶粒尺寸约 150 nm,并且具有优良的力学性能(维氏硬度 25.5 GPa,断裂韧性 2.9 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。同年,Liu 等^[61]也利用微米球形氧化铝粉末,在 5.5 GPa、900 °C 条件下制得透明氧化铝陶瓷样品,如图 12 所示。氧化铝陶瓷是典型的离子晶体,其化学键的价电子呈局域化分布,且离子键的键能高;金属材料的价电子呈非局域化分布,所以金属键在断裂后很容易与自由运动的电子重新成键,在室温下发生各种形状的塑性变形。氧化铝陶瓷在常温下几乎没有塑性,其变形表现为脆性断裂,只有在高温下才发生塑性变形^[85-88]。而 Liu 等^[61]通过实验发现:压力能够大大降低陶瓷发生塑性变形所需的温度;如图 12(a)所示,在 5.5 GPa、600 °C 时,氧化铝陶瓷已经开始发生塑性变形。



(a) 400 °C, 180 min (b) 600 °C, 60 min (c) 700 °C, 60 min (d) 800 °C, 30 min (e) 1000 °C, 10 min

图 11 7.7 GPa、不同温度条件下烧结的氧化铝陶瓷照片^[58]

Fig. 11 Images of alumina ceramic sintered at 7.7 GPa and different temperatures^[58]



(a) 5.5 GPa, 600 °C

(b) 5.5 GPa, 900 °C

(c) 5.5 GPa, 1200 °C

(d) 2.0 GPa, 800 °C

(e) 3.0 GPa, 800 °C

(f) 5.5 GPa, 800 °C

图 12 不同温度和压力条件下烧结的氧化铝陶瓷金相显微图像及光学图像^[61]

Fig. 12 Metallographic and corresponding optical images of alumina ceramic sintered at different pressures and temperatures^[61]

2016 年 Liu 等^[89]将纳米和微米氧化铝粉末混合,利用超高压方法成功制备了透明度很高的氧化铝陶瓷,如图 13 所示。他们在球形微米氧化铝颗粒(尺寸为 $1\sim 38\ \mu\text{m}$,质量分数为 85%)中均匀混入高烧结活性的纳米氧化铝粉末(尺寸为 80 nm,质量分数为 15%),使球形颗粒在高压和较低温度下发生塑性变形而挤压纳米粉体,使之有效填充球形颗粒之间的孔隙,提高样品致密度;并且高烧结活性的纳米氧化铝可作为一种良好的“黏结剂”(球形颗粒之间的纳米晶粒处于高应力状态,在较低温度下就能将球形颗粒很好地结合起来),大幅减少球形颗粒界面处的缺陷(气孔、晶粒的异常长大),促进晶粒结合,从而达到强化晶界、提高样品透明度和硬度的效果。通过微米-纳米氧化铝混合粉末的烧结实验,进一步验证了高压能够大大降低高熔点陶瓷材料的烧结温度,促进晶粒之间的键合,从而在较低温度下提高烧结样品的性能。

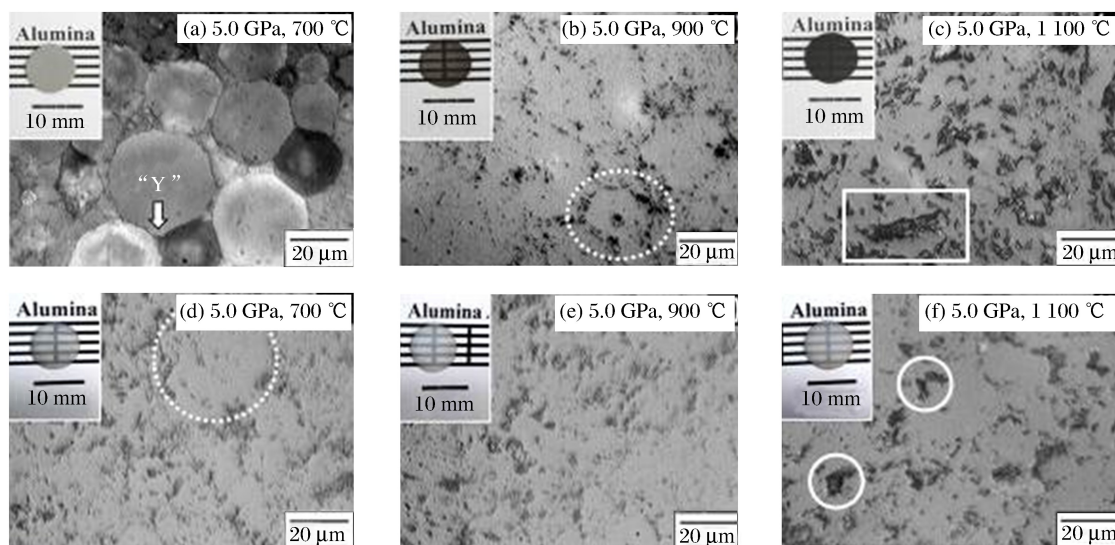


图 13 在 5.0 GPa、不同温度下烧结的氧化铝陶瓷样品金相显微图像及光学图像(样品厚度为 0.6 mm;(a)、(b)、(c)为纯微米球形粉体烧结样品,(d)、(e)、(f)为混合粉体烧结样品;(a)和(d)的烧结条件为 5.0 GPa、700 °C;

(b)和(e)的烧结条件为 5.0 GPa、900 °C;(c)和(f)的烧结条件为 5.0 GPa、1100 °C)^[89]

Fig. 13 Metallographic and corresponding optical images of alumina ceramic sintered at 5.0 GPa and various temperatures (The sample thickness is 0.6 mm;(a), (b) and (c) are samples sintered with pure spherical powder, and (d), (e) and (f) are samples sintered with mixed powder;(a) and (d) are samples sintered at 5.0 GPa and 700 °C, (b) and (e) are samples sintered at 5.0 GPa and 900 °C;(c) and (f) are samples sintered at 5.0 GPa and 1100 °C.)^[89]

3 高压高温制备透明陶瓷

烧结是制备透明陶瓷最关键的环节。所谓烧结,是指成型后的陶瓷坯体在一定的温度和压力条件下通过坯体颗粒黏结、物质传递、体积收缩、气孔排除等过程形成一定的几何形状,并获得一定程度的密度、强度以及其他物理性能提升的过程^[74]。通常意义上的烧结并不会使样品的化学组分或物质结构发生变化。对于透明陶瓷的超高压烧结而言,大多选用两步法:先制备出纯相粉末,再将粉末烧结成型,在此过程中不发生化学反应(不产生新物质),即纯相烧结,如 2.1 节和 2.2 节介绍的 MgAl_2O_4 纳米透明陶瓷和 YAG 纳米透明陶瓷均通过纯相烧结得到。然而,纯相烧结并不是超高压制备透明陶瓷(甚至纳米透明陶瓷)的唯一手段,下面介绍一些高温高压合成透明陶瓷的研究成果。

3.1 石墨在高温高压下转化成纳米聚晶金刚石

金刚石作为已知的硬度最高的物质,其多晶材料也属于陶瓷。金刚石拥有多种优异性能,例如高热导率($33.2\ \text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$)、高熔点(约 4000 °C)、高体弹模量(442 GPa)、高硬度(70~100 GPa)等^[90-108],被广泛应用于各种领域。金刚石单晶的尺寸小,具有各向异性,所以工业上常用多晶金刚石,即金刚石

陶瓷。金刚石陶瓷与人们熟知的钻石虽然是同一种物质,但是工业上常用的金刚石陶瓷却远不如宝石级钻石那么闪亮。这既是因为人们对金刚石力学性能的要求远高于其他,也是因为目前的制备工艺很难制造出透明的金刚石陶瓷。

2003年日本的 Irifune 等^[51]合成了纳米结构的金刚石透明陶瓷,如图14所示。与纯相烧结不同,他们将石墨作为初始材料,在12~25 GPa、2300~2500 °C条件下直接合成出直径为1 mm、厚度约0.3 mm的金刚石,因为晶粒尺寸只有10~50 nm,所以称之为纳米聚晶金刚石(Nano-Polycrystalline Diamond, NPD)。这种 NPD 的物相单一,结构均匀,晶粒尺寸为10~50 nm,不仅具备高致密度、高硬度和高热稳定性,而且具有很高的断裂韧性、各向同性和耐磨性,并可加工成各种形状^[109-110]。

2013年许超^[111]采用高能球磨的石墨和结晶度良好的石墨作为碳源,利用自行研制的基于国产铰链式六面顶压机的二级增压装置,在国内首次合成出 NPD 块体材料,并在16 GPa、2500 °C的条件下成功合成出透明的 NPD(见图15),同时系统研究了 NPD 合成的热动力学过程。

相关研究小组^[112-113]也对石墨及无定形碳在高温超高压条件下直接转变成 NPD 的机理进行了探讨。Irifune 等^[112]通过实验发现,晶化程度很好的石墨转变为 NPD 时的微结构存在两种形态:一种是金刚石层状堆叠结构,另一种是金刚石颗粒粒度均一化结构。他们认为:在极端温压条件下,石墨通过两步马氏体相变转变成层状堆叠的金刚石结构,通过扩散-成核-长大过程形成 NPD 的均匀细粒度结构(在此期间伴随着石墨化学键断裂以及大量碳原子重排等)。

利用高温高压将石墨转化为 NPD 必须同时满足热力学和动力学两方面条件,这与高压低温烧结透明陶瓷机理完全不同,意味着想要制备纳米透明陶瓷,不止纯相烧结这一种方法。

3.2 高温高压合成纳米透明陶瓷机理研究

在超高压高温条件下烧结的材料往往更致密,并且具有一些独特的性质。2015年, Wang 等^[114]在20 GPa、2500 K条件下烧结出金刚石-立方氮化硼复合材料(见图16),性能测试显示它兼具金刚石和立方氮化硼的优点,是一种更加优秀的切削材料。实际上,在高温高压下烧结多晶材料,不仅要考虑晶粒变化,还要考虑材料是否发生相变,例如氮化硅(Si_3N_4)陶瓷在高压下从六方相转化为立方相。

Si_3N_4 陶瓷是一种优异的高温工程材料,具有高强度、低密度、耐高温等特点,在工业上广泛应用于往复式发动机、滚珠轴承和刀具^[115]。常见的

Si_3N_4 陶瓷有 α 相和 β 相两种六方相,后者的合成温度比前者高;而立方相 Si_3N_4 (c- Si_3N_4)陶瓷则是尖晶石结构的高压相,合成压力超过13 GPa,被预测为新的超硬材料^[116-117]。2012年 Wang 等^[118]将石墨和六方 Si_3N_4 粉末混合,在18 GPa、2000 °C条件下得到了纳米结构的金刚石-立方氮化硅复合材料(见图17),其维氏硬度为41~42 GPa,明显高于纯相 c- Si_3N_4 陶瓷硬度(约31 GPa)。2017年 Irifune 等^[60]



图14 NPD的光学图像^[51]

Fig. 14 Optical image of synthesized NPD^[51]

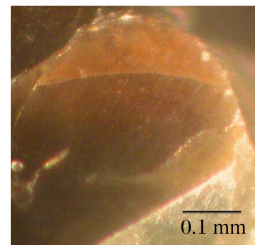


图15 NPD的光学照片^[111]

Fig. 15 Optical image of NPD^[111]

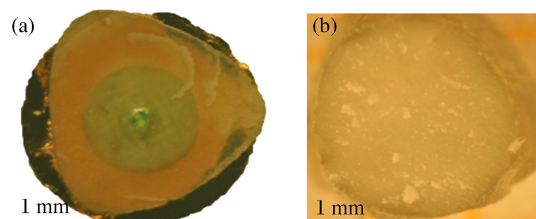


图16 在20 GPa、2500 K条件下合成的金刚石-cBN复合材料^[114]

Fig. 16 Image of diamond-cBN alloy synthesized at 20 GPa, 2500 K^[114]

在 15.6 GPa、1 800 °C 条件下将 α - Si_3N_4 转化为 c- Si_3N_4 纳米透明陶瓷(如图 18 所示),研究发现:在 15.6 GPa、1 600 °C 条件下合成的 c- Si_3N_4 陶瓷中仍含有 α 相和 β 相,样品并不致密,因而不透明;直到 1 700 °C,在样品中仅存立方相的情况下,才开始变得透明。

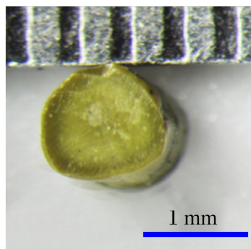


图 17 在 18 GPa、2 000 °C 条件下合成的
纳米金刚石-立方氮化硅复合材料^[118]

Fig. 17 Nanocrystalline diamond+c- Si_3N_4 composites
synthesized at 18 GPa and 2 000 °C^[118]

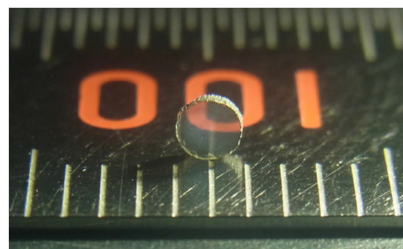


图 18 在 15.6 GPa、1 800 °C 条件下合成的
c- Si_3N_4 纳米透明陶瓷^[60]

Fig. 18 Nanocrystalline form of c- Si_3N_4
synthesized at 15.6 GPa and 1 800 °C^[60]

目前来看, α - Si_3N_4 在高温高压下直接转变成 c- Si_3N_4 纳米透明陶瓷现象与石墨转化成 NPD 有相同之处:(1) 都是利用高温超高压极端条件将物质的非立方相转变成立方相;(2) 最终得到的样品都是纳米结构。虽然从表面上看利用高温高压将六方 Si_3N_4 转化为 c- Si_3N_4 与石墨转化成 NPD 的机理相似,但是并没有更有力的证据证明两者的烧结机理相同。

2016 年,Irifune 等^[59]在 15 GPa、1 400 °C 条件下由非晶直接合成出纳米结构的钙铝石榴石透明陶瓷(如图 19 所示),并对非晶在高温高压下转化为纳米晶的机理进行了解释。当压力恒定为 15 GPa 时:如果温度刚好超过玻璃相转化温度(1 150 °C),则成核非常缓慢,只有少量晶粒产生,晶体生长时很容易形成大晶粒;随着温度的升高(1 300~1 500 °C),成核速度快速提升,导致大量石榴石晶体瞬时形成,但是无水和高压条件会抑制晶粒生长,使生长速度变缓,晶粒尺寸维持在很小的状态,从而得到纳米多晶陶瓷;如果温度再高些(1 600 °C),则晶体生长速度将急剧加快,此时高压已无法抑制晶粒长大,最终样品的晶粒尺寸将超过 200 nm。也就是说,只有在某个特定的温压区间内(成核速度快,但晶体生长被抑

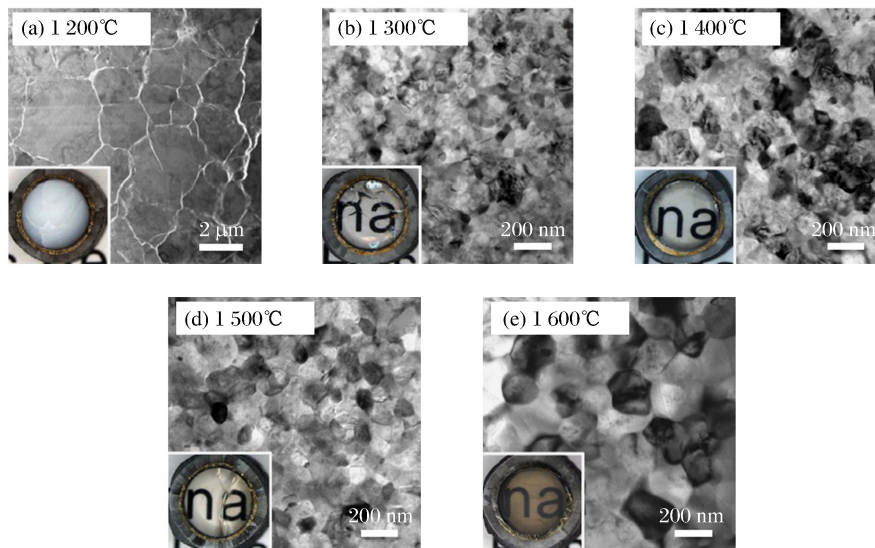


图 19 在 15 GPa、不同温度条件下合成的钙铝石榴石纳米透明陶瓷的透射电镜和光学图像^[59]

Fig. 19 Transmission electron microscope and optical microscope images of polycrystalline
grossular samples synthesized at 15 GPa and different temperatures^[59]

制),才能利用非晶直接转化为纳米多晶材料。该解释与石墨转化成 NPD 的原理类似:在超高压极端条件下,石墨化学键断裂以及大量碳原子重排使碳原子扩散后重新成核、生长,而晶粒在生长过程中受到压力抑制,导致最终的金刚石为均匀细粒度的纳米聚晶^[112-113]。

从目前看来,无论初始材料是非晶还是其他相,想要在高温超高压极端条件下制备出纳米结构的透明陶瓷,需要样品在烧结过程中重新成核、结晶,然后将温度和压力控制在一个合适的区间,使晶粒长大得到控制。

4 总结与展望

在透明陶瓷领域,超高压作为一种新兴的制备手段,有着烧结时间短、烧结温度低、样品致密度高、可抑制晶粒长大等独特优势,具有很高的应用潜力。随着超高压在陶瓷制备领域的逐步应用,人们对陶瓷超高压烧结机理的研究不断深入。在超高压低温烧结透明陶瓷方面,提出了一种与金属不同的陶瓷塑性形变观点,对纯相烧结透明陶瓷机理给出了合理的解释;在高温高压合成透明陶瓷方面,提出了“重新成核—晶粒生长—高压抑制”的观点,对“不同相转化纳米透明陶瓷”制备方法具有重要的指导意义。

尽管近年来超高压制备透明陶瓷方法取得了长足进步,但是依然存在一些难以解决的技术瓶颈。

(1) 样品尺寸太小

随着我国高压科学技术的发展,国内的大腔体静高压技术越来越完善,利用超高压手段制备的样品尺寸也逐渐增大。四川大学高压科学与技术实验室通过对 6×2500 t 铰链式六面顶压机进行自主设计与改造,于 2014 年设计出压力发生效率高、样品腔达到厘米级的组装,利用该组装配合成出样品尺寸达厘米级的 NPD 块体材料,有力推动了国内大腔体静高压技术向国际顶尖水平靠拢。然而尽管如此,厘米级尺寸对于大部分透明陶瓷而言仍然太小,一些成熟的陶瓷企业能制备出直径超过 1 m 的透明陶瓷,而透明陶瓷作为极具潜力的窗口材料,只有大尺寸产品才具备较高的军用和民用价值。

(2) 样品开裂

受超高压技术的限制,在高压烧结实验中很难实现理想的静水压环境,并且陶瓷材料本身的脆性也使超高压制备的透明陶瓷面临开裂问题。如果是小尺寸样品,可以通过改进烧结工艺适当减少裂纹;若要获得尺寸较大(直径超过 2 cm)的样品,在超高压烧结过程中不可避免地会遇到压力梯度和温度梯度问题,像透明陶瓷这样对烧结环境极其敏感的材料,很难在压力和温度不均匀的情况下得到合格样品。

总的来说,即使面临着样品尺寸小、容易开裂的问题,超高压制备透明陶瓷仍然是一种值得尝试的新途径。相信随着高压科学技术的进步和发展,透明陶瓷将成为继超硬材料后另一种被高压领域研究者所青睐的材料。解决超高压烧结中存在的问题,探索陶瓷在超高压下各种现象背后的机理是今后的主要研究方向。

感谢西南技术物理研究所谢修敏和四川大学物理学院黄章益博士的讨论!

参考文献:

- [1] 潘裕柏,徐军,吴玉松,等. Nd:YAG 透明陶瓷的制备与激光输出 [J]. 无机材料学报,2006,21(5):1278-1280.
PAN Y B, XU J, WU Y S, et al. Fabrication and laser output of Nd:YAG transparent ceramic [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(5): 1278-1280.
- [2] 吴玉松,潘裕柏,李江,等. Yb:YAG 透明陶瓷的制备和激光输出 [J]. 无机材料学报,2007,22(6):1086-1088.
WU Y S, PAN Y B, LI J, et al. Fabrication and laser output of transparent Yb:YAG ceramic [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(6): 1086-1088.
- [3] 雷牧云,黄存新,闻芳,等. 透明尖晶石陶瓷的研究进展 [J]. 人工晶体学报,2007,36(2):319-322.
LEI M Y, HUANG C X, WEN F, et al. Development of transparent ceramic spinel [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(2): 319-322.

- [4] COBLE R L. Preparation of transparent ceramic Al_2O_3 [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1959, 38(10): 507-510.
- [5] KRELL A, KLIMKE J, HUTZLER T. Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 275-281.
- [6] DANG K Q, TAKEI S, KAWAHARA M, et al. Pulsed electric current sintering of transparent Cr-doped Al_2O_3 [J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 957-963.
- [7] KIM B N, HIRAGA K, MORITA K, et al. Spark plasma sintering of transparent alumina [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(7): 607-610.
- [8] LI W, ZHOU S, LIU N, et al. Effect of additives on optical characteristic of thulium doped yttria transparent ceramics [J]. Optical Materials, 2010, 32(9): 971-974.
- [9] HE M S, LI J B, LIN H, et al. Fabrication of transparent polycrystalline yttria ceramics by combination of SPS and HIP [J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(1): 222-224.
- [10] ZHANG J, AN L, LIU M, et al. Sintering of Yb^{3+} : Y_2O_3 transparent ceramics in hydrogen atmosphere [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 305-309.
- [11] JIN L, ZHOU G, SHIMAI S, et al. ZrO_2 -doped Y_2O_3 transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(10): 2139-2143.
- [12] YAMASHITA I, TSUKUMA K. Light scattering by residual pores in transparent zirconia ceramics [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2011, 119(1386): 133-135.
- [13] PEUCHERT U, OKANO Y, MENKE Y, et al. Transparent cubic- ZrO_2 ceramics for application as optical lenses [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 283-291.
- [14] ITATANI K, TSUJIMOTO T, KISHIMOTO A. Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(4): 639-645.
- [15] ZOU Y T, HE D W, WEI X K, et al. Nanosintering mechanism of MgAl_2O_4 transparent ceramics under high pressure [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123(2): 529-533.
- [16] WANG C, ZHAO Z. Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering [J]. Scripta Materialia, 2009, 61(2): 193-196.
- [17] DERICIOGLU A F, KAGAWA Y. Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl_2O_4 [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(6): 951-959.
- [18] MORITA K, KIM B N, HIRAGA K, et al. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing [J]. Scripta Materialia, 2008, 58(12): 1114-1117.
- [19] CHEN Q Y, MENG C M, LU T C, et al. Enhancement of sintering ability of magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) ceramic nanopowders by shock compression [J]. Powder Technology, 2010, 200(1): 91-95.
- [20] MORITA K, KIM B N, YOSHIDA H, et al. Densification behavior of a fine-grained MgAl_2O_4 spinel during spark plasma sintering (SPS) [J]. Scripta Materialia, 2010, 63(6): 565-568.
- [21] MORITA K, KIM B N, YOSHIDA H, et al. Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(6): 1208-1216.
- [22] MAZZONI A D, SAINZ M A, AGLIETTI E F, et al. Carbon coating and reaction on magnesia-alumina spinel [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 101(1): 211-216.
- [23] ZHANG H J, JIA X L, LIU Z J, et al. The low temperature preparation of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel by citrate sol-gel process [J]. Materials Letters, 2004, 58(10): 1625-1628.
- [24] LI J G, IKEGAMI T, LEE J H, et al. Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(2): 139-148.
- [25] GRANON A, GOEURIOT P, THEVENOT F. Aluminum magnesium oxynitride: a new transparent spinel ceramic [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15(3): 249-254.
- [26] AL-SHARAB J F, COSANDEY F, SINGHAL A, et al. TEM characterization of nanostructured MgAl_2O_4 synthesized by a direct conversion process from $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(7): 2279-2285.
- [27] WANG Y, LU T, GONG L, et al. Light extinction by pores in AlON ceramics: the transmission properties [J].

- Journal of Physics D, 2010, 43(27): 275403.
- [28] KURAMOTO N, TANIGUCHI H. Transparent AlN ceramics [J]. Journal of Materials Science Letters, 1984, 3(6): 471-474.
- [29] YEH T S, SACKS M D. Low-temperature sintering of aluminum oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(10): 841-844.
- [30] BIRINGER R, GLEITER H, KLEIN H P, et al. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? [J]. Physics Letters A, 1984, 102(8): 365-369.
- [31] ZHANG L D, MO C M, WANG T, et al. Structure and bond properties of compacted and heat-treated silicon nitride particles [J]. Physica Status Solidi, 1993, 136(2): 291-300.
- [32] ZHOU J, ZHANG W, LI J, et al. Upconversion luminescence of high content Er-doped YAG transparent ceramics [J]. Ceramics International, 2010, 36(1): 193-197.
- [33] WU Y, LI J, QIU F, et al. Fabrication of transparent Yb, Cr: YAG ceramics by a solid-state reaction method [J]. Ceramics International, 2006, 32(7): 785-788.
- [34] LUPEI V, LUPEI A, IKESUE A. Transparent polycrystalline ceramic laser materials [J]. Optical Materials, 2008, 30(11): 1781-1786.
- [35] KANG Y C, ROH H S, PARK S B. Sodium carbonate flux effects on the luminescence characteristics of $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_2O_3$: Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(2): 447-449.
- [36] WANG G, LI X, GENG Y. Preparation of gadolinium gallium garnet polycrystalline powders for transparent ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(1): 213-216.
- [37] GOROKHOVA E I, DEMIDENKO V A, ERON'KO S B, et al. Spectrokinetic characteristics of the emission of Gd_2O_3 : Tb (Ce) ceramics [J]. Journal of Optical Technology, 2005, 72(1): 53-57.
- [38] GAZZA G E. Hot-pressing of $LiAl_5O_8$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(3): 172-173.
- [39] ROY D W, HASTERT J L, COUBROUGH L E, et al. Method for producing transparent polycrystalline body with high ultraviolet transmittance: US5244849 [P]. 1993-09-14.
- [40] BARJ M, BOCQUET J F, CHHOR K, et al. Submicronic $MgAl_2O_4$ powder synthesis in supercritical ethanol [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(8): 2187-2192.
- [41] 戴遐明. 纳米陶瓷材料及其应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [42] 曾令可, 李秀艳. 纳米陶瓷技术 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2006.
- [43] 史琳琳, 曾令可, 王慧, 等. 纳米陶瓷的性能及其应用 [C]//中国纳微粉体制备与技术应用研讨会, 2003: 288.
- [44] 施锦行. 纳米陶瓷的制备及其特性 [J]. 中国陶瓷, 1997, 33(3): 36-38.
- SHI J X. The production and characteristic of nanocrystalline ceramics [J]. China Ceramics, 1997, 33(3): 36-38.
- [45] 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [46] 高濂, 李蔚. 纳米陶瓷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [47] YEH T S, SACKS M D. Low-temperature sintering of aluminum oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(10): 841-844.
- [48] BIRINGER R, GLEITER H, KLEIN H P, et al. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? [J]. Physics Letters A, 1984, 102(8): 365-369.
- [49] ZHANG L D, MO C M, WANG T, et al. Structure and bond properties of compacted and heat-treated silicon nitride particles [J]. Physica Status Solidi, 1993, 136(2): 291-300.
- [50] 倪文. 硅钙石型硅酸钙保温材料的特点与发展趋势 [J]. 新材料产业, 2002(11): 32-35.
- [51] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Materials: ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. Nature, 2003, 421(6923): 599-600.
- [52] LU T C, CHANG X H, QI J Q, et al. Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline $MgAl_2O_4$ ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(21): 213120.
- [53] HRENIAK D, FEDYK R, BEDNARKIEWICZ A, et al. Luminescence properties of Nd: YAG nanoceramics prepared by low temperature high pressure sintering method [J]. Optical Materials, 2007, 29(10): 1244-1251.

- [54] PAZIK R, GLUCHOWSKI P, HRENIAK D, et al. Fabrication and luminescence studies of $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent nanoceramic [J]. *Optical Materials*, 2008, 30(5): 714-718.
- [55] FEDYK R, HRENIAK D, LOJKOWSKI W, et al. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics [J]. *Optical Materials*, 2007, 29(10): 1252-1257.
- [56] TAN N, KOU Z, DING Y, et al. Novel substantial reductions in sintering temperatures for preparation of transparent hydroxyapatite bioceramics under ultrahigh pressure [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(9): 819-822.
- [57] LIU K, HE D, WANG H, et al. High-pressure sintering mechanism of yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) transparent nanoceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(6): 319-322.
- [58] NISHIYAMA N, TANIGUCHI T, OHFUJI H, et al. Transparent nanocrystalline bulk alumina obtained at 7.7 GPa and 800 °C [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(5): 362-365.
- [59] IRIFUNE T, KAWAKAMI K, ARIMOTO T, et al. Pressure-induced nano-crystallization of silicate garnets from glass [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13753.
- [60] NISHIYAMA N, ISHIKAWA R, OHFUJI H, et al. Transparent polycrystalline cubic silicon nitride [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44755.
- [61] LIU F M, HE D W, LIU P P, et al. Plastic deformation and sintering of alumina under high pressure [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(23): 233504.
- [62] WOLLMERSHAUSER J A, FEIGELSON B N, QADRI S B, et al. Transparent nanocrystalline spinel by room temperature high-pressure compaction [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(4): 334-337.
- [63] 施剑林, 冯涛. 无机光学透明材料: 透明陶瓷 [M]. 上海: 上海科学普及出版社, 2008.
- [64] БЫДРИК Г А. 透明陶瓷 [M]. 陈婉华, 译. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- [65] PALOSZ B, STEL'MAKH S, GRZANKA E, et al. High pressure X-ray diffraction studies on nanocrystalline materials [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(5): S353.
- [66] PALOSZ B, STELMAKH S, GRZANKA E, et al. Origin of macrostrains and microstrains in diamond-SiC nanocomposites based on the core-shell model [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(7): 074303.
- [67] 李霞, 刘宏, 王继扬, 等. 钇铝石榴石透明激光陶瓷的研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(4): 485-489.
- LI X, LIU H, WANG J Y, et al. Progress in transparent polycrystalline aluminum-yttrium garnet laser ceramic [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(4): 485-489.
- [68] 李适民, 黄维玲. 激光器件原理与设计 [M]. 第 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [69] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(4): 1033-1040.
- [70] ALANIZ J E, PEREZ-GUTIERREZ F G, AGUILAR G, et al. Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia [J]. *Optical Materials*, 2009, 32(1): 62-68.
- [71] VOVK E A, DEINEKA T G, DOROSHENKO A G, et al. Production of the $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent nanostructured ceramics [J]. *Journal of Superhard Materials*, 2009, 31(4): 252-259.
- [72] YAVETSKIY R P, VOVK E A, DOROSHENKO A G, et al. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ translucent nanostructured ceramics-obtaining and optical properties [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(7): 2477-2484.
- [73] LU J, YAGI H, TAKAICHI K, et al. 110 W ceramic $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ laser [J]. *Applied Physics B*, 2004, 79(1): 25-28.
- [74] 刘科. YAG 纳米透明陶瓷的高压烧结机理及第一性原理物性研究 [D]. 成都: 四川大学, 2012: 36-37.
- LIU K. High-pressure sintering mechanism of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent nanoceramics and its properties from first-principles [D]. Chengdu: Sichuan University, 2012: 36-37.
- [75] 张小锋, 于国强, 姜林文. 氧化铝陶瓷的应用 [J]. *佛山陶瓷*, 2010, 20(2): 38-43.
- [76] 朱志斌, 郭志军, 刘英, 等. 氧化铝陶瓷的发展与应用 [J]. *陶瓷*, 2003(1): 5-8.
- [77] COBLE R L. Transparent alumina and method of preparation: US3026210 [P]. 1962-03-20.
- [78] ZHANG X, LIANG S, ZHANG P, et al. Fabrication of transparent alumina by rapid vacuum pressureless sintering technology [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(7): 2116-2119.
- [79] CHENG J, AGRAWAL D, ZHANG Y, et al. Microwave sintering of transparent alumina [J]. *Materials Letters*,

- 2002,56(4):587-592.
- [80] HAYASHI K, KOBAYASHI O, TOYODA S, et al. Transmission optical properties of polycrystalline alumina with submicron grains [J]. Materials Transactions JIM, 1991, 32(11):1024-1029.
- [81] APETZ R, BRUGGEN M P B. Transparent alumina: a light-scattering Model [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(3):480-486.
- [82] MAO X, WANG S, SHIMAI S, et al. Transparent polycrystalline alumina ceramics with orientated optical axes [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(10):3431-3433.
- [83] KIM B N, HIRAGA K, MORITA K, et al. Spark plasma sintering of transparent alumina [J]. Scripta Materialia, 2007, 57(7):607-610.
- [84] GRASSO S, YOSHIDA H, PORWAL H, et al. Highly transparent α -alumina obtained by low cost high pressure SPS [J]. Ceramics International, 2013, 39(3):3243-3248.
- [85] WACHTMAN J B, MAXWELL I H. Plastic deformation of ceramic-oxide single crystals [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1954, 37(7):291-299.
- [86] KRONBERG M I. Dynamical flow properties of single crystals of sapphire, I [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1962, 45(6):274-279.
- [87] YOSHIZAWA Y, SAKUMA T. Improvement of tensile ductility in high-purity alumina due to magnesia addition [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1992, 40(11):2943-2950.
- [88] WARSHAW S I, NORTON F H. Deformation behavior of polycrystalline aluminum oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1962, 45(10):479-486.
- [89] LIU F M, HE D W, WANG Q, et al. Bimodal transparent alumina ceramics prepared with micro/nano-particles under high pressure [J]. Scripta Materialia, 2016, 122:54-58.
- [90] MCMILLAN P F. New materials from high-pressure experiments [J]. Nature Materials, 2002, 1(1):19-25.
- [91] MCMILLAN P F. Chemistry of materials under extreme high pressure-high-temperature conditions [J]. Chemical Communications, 2003(8):919-923.
- [92] MCMILLAN P F. Chemistry at high pressure [J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(10):855-857.
- [93] LIU A Y, COHEN M L. Prediction of new low compressibility solids [J]. Science, 1989, 245(4920):841-843.
- [94] VEPREK S. The search for novel, superhard materials [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1999, 17(5):2401-2420.
- [95] LIU A Y, WENTZCOVITCH R M. Stability of carbon nitride solids [J]. Physical Review B, 1994, 50(14):10362.
- [96] MA H A, JIA X P, CHEN L X, et al. High-pressure pyrolysis study of $C_3N_6H_6$: a route to preparing bulk C_3N_4 [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(44):11269.
- [97] FANG L, OHFUJI H, SHINMEI T, et al. Experimental study on the stability of graphitic C_3N_4 under high pressure and high temperature [J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(5):819-825.
- [98] HUBERT H, DEVOUARD B, GARVIE L A J, et al. Icosahedral packing of B_{12} icosahedra in boron suboxide (B_6O) [J]. Nature, 1998, 391(6665):376-378.
- [99] HE D W, ZHAO Y S, DAEMEN L, et al. Boron suboxide: as hard as cubic boron nitride [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(4):643-645.
- [100] CHEN C, HE D W, KOU Z L, et al. B_6O -based composite to rival polycrystalline cubic boron nitride [J]. Advanced Materials, 2007, 19(23):4288-4291.
- [101] SOLOZHENKO V L, KURAKEVYCH O O, ANDRAULT D, et al. Ultimate metastable solubility of boron in diamond: synthesis of superhard diamondlike BC_5 [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(1):015506.
- [102] ZININ P V, MING L C, KUDRYASHOV I, et al. Raman spectroscopy of the BC_3 phase obtained under high pressure and high temperature [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38(10):1362-1367.
- [103] BADZIAN A R. Cubic boron nitride-diamond mixed crystals [J]. Materials Research Bulletin, 1981, 16(11):1385-1393.
- [104] SASAKI T, AKAISHI M, YAMAOKA S, et al. Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride

- from the graphite relative boron carbide nitride (BC_2N) under high pressure/high temperature conditions [J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5(5): 695-699.
- [105] SOLOZHENKO V L, ANDRAULT D, FIQUET G, et al. Synthesis of superhard cubic BC_2N [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(10): 1385-1387.
- [106] ZHAO Y, HE D W, DAEMEN L L, et al. Superhard B-C-N materials synthesized in nanostructured bulks [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(12): 3139-3145.
- [107] SOLOZHENKO V L. High-pressure synthesis of novel superhard phases in the B-C-N system; recent achievements [J]. *High Pressure Research*, 2009, 29(4): 612-617.
- [108] KNITTLE E, KANER R B, JEANLOZ R, et al. High-pressure synthesis, characterization, and equation of state of cubic c-BN solid solutions [J]. *Physical Review B*, 1995, 51(18): 12149-12156.
- [109] Diamond [EB/OL]. [2016-09-20]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond>.
- [110] HARANO K, SATOH T, SUMIYA H. Cutting performance of nano-polycrystalline diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 24: 78-82.
- [111] 许超. 纳米聚晶金刚石的高温高压合成与表征 [D]. 成都: 四川大学, 2014: 91-92.
- XU C. High pressure and high temperature synthesis and characterization of nano polycrystalline diamond [D]. Chengdu: Sichuan University, 2014: 91-92.
- [112] SUMIYA H, IRIFUNE T, KURIO A, et al. Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(2): 445-450.
- [113] SUMIYA H, IRIFUNE T. Microstructure and mechanical properties of high-hardness nano-polycrystalline diamonds [J]. *SEI Technical Review*, 2008, 66: 85-92.
- [114] WANG P, HE D W, WANG L P, et al. Diamond-cBN alloy; a universal cutting material [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(10): 101901.
- [115] RILEY F L. Silicon nitride and related materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(2): 245-265.
- [116] TANAKA I, OBA F, SEKINE T, et al. Hardness of cubic silicon nitride [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(4): 731-733.
- [117] ZERR A, KEMPF M, SCHWARZ M, et al. Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(1): 86-90.
- [118] WANG W D, HE D W, TANG M J, et al. Superhard composites of cubic silicon nitride and diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 27: 49-53.

Progress in Preparation of Transparent Ceramics under High Pressure

DENG Jirui, LIU Fangming, LIU Yinjuan, LIU Jin, HE Duanwei

(*Institute of Atomic and Molecular, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: Transparent ceramics is a novel kind of inorganic non-metallic materials with a prospect of broad applications. In the present paper we present a novel method—ultra-high pressure sintering—for fabricating transparent ceramics, characterized by its low sintering temperature, short sintering time, high density and inhibition of grain growth which, compared with the sintering methods traditionally adopted, offers unique advantages in the preparation of nano-structured transparent ceramics. We reviewed the latest progresses made in the ultra-high pressure sintering of transparent ceramics, including the ultra-high pressure sintering of YAG, spinel and alumina under low temperature, and the ultra-high pressure synthesis of nano polycrystalline diamond (NPD), B-C-N, Si_3N_4 under high temperature, and analyzed and summarized the high pressure sintering mechanism of transparent ceramics.

Keywords: transparent ceramics; nanoceramic; ultra-high pressure; sintering

高硬度超导三元碳化物的高温高压合成^{*}

郜浩安^{1,2}, 马帅领¹, 包 括¹, 朱品文¹, 崔 田¹

(1. 吉林大学物理学院超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012;

2. 东北师范大学附属中学, 吉林 长春 130021)

摘要: 采用高温高压合成手段, 以纯度均在 99.8% 以上的钼粉、钨粉和石墨粉作为合成原料, 在压强 5.0 GPa、温度 2000 K、保温时间 60 min 的条件下成功制备出 MoWC₂ 样品。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、显微硬度仪、综合物性测量系统和热重-差热分析仪对合成样品进行了物性表征。结果表明: 合成的 MoWC₂ 晶体为六角结构, 其空间群为 *P6-m2*; 晶粒大小为 1~4 μm, 结晶质量良好; MoWC₂ 的收敛硬度值为 15.3 GPa; 氧化温度为 450 °C; 温度低于 6.8 K 时体现超导电性。MoWC₂ 的轨道杂化很强, 因而具有较高的硬度和抗氧化性。同时, MoWC₂ 费米面处态密度和德拜温度较高, 使其成为一种超导材料。由此可知, MoWC₂ 是一种兼具超导性、耐热性和较高硬度的硬质超导多功能材料。

关键词: 高温高压; 过渡金属碳化物; 超导电性; 维氏硬度; 抗氧化性

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

近年来, 凭借优异的力学性质, 良好的导电性、催化特性、超导性质和磁学性质以及较好的热稳定性和化学稳定性, 由过渡金属和轻元素(B、C、N 等)组成的化合物日益受到材料科学、凝聚态物理等领域研究者的关注^[1]。由于过渡金属具备很高的价电子浓度, 因此其体弹模量很高。然而, 过渡金属中金属键方向性较弱, 其剪切模量通常较低, 使过渡金属单质的硬度相比于金刚石等超硬材料有很大差距。轻元素原子(如 B、C、N)可以形成方向性极强的共价键, 提高材料中成键的方向性, 进而提高材料的剪切模量和硬度, 因此在过渡金属中引入轻元素可以得到具有较强抗压缩能力与抗剪切能力的化合物^[2]。由于过渡金属化合物中成键有共价键特性, 所以其化学键的强度及键能较大, 硬度一般高于过渡金属单质, 同时其耐热性也较强^[3]。从微观角度讲, 过渡金属化合物的内部成键方式复杂, 包括共价键、离子键及金属键, 并且其价电子数目较多, 电子排布形式复杂, 因此, 该类材料是寻找具有超硬、超导、磁性、耐高温及催化等特性的多功能材料的富矿, 其中不乏用途极为广泛并兼具多种优良特性的材料^[4-5]。例如, MoC、WB、YB₆、ZrB₁₂ 和 NbN 等具有超导特性^[6-9], Fe₃C、MnB 和 FeB 等表现出铁磁性^[10-12], MoC、WC 和 MoB₂ 等具有优异的催化性质^[13-15]。

在过渡金属化合物中, 有关过渡金属碳化物的研究相对较少。其设计思路主要是通过过渡金属与碳原子之间的电子杂化形成强共价键。目前, 过渡金属碳化物已经成为比较重要的研究方向^[1]。过渡金属碳化物具备很多优异性质, 例如三元过渡金属碳化物 Ta₄HfC₅ 是熔点最高的物质^[16]。另外, 过渡金属碳化物同时还具有高硬度(一般在 10 GPa 以上)以及优良的电导率、热导率、催化性质、耐腐蚀性、热稳定性及化学稳定性等优点, 被广泛地应用于各种耐高温、耐腐蚀和耐摩擦的机械工程领域。在石油

^{*} 收稿日期: 2017-08-21; 修回日期: 2017-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(51632002, 11674122, 51572108, 11204100, 11504127, 11634004, 11714121); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT_15R23); 中学生科技创新后备人才培养计划(“英才计划”)

作者简介: 郜浩安(2000—), 男, 中国科协和教育部分中学生科技创新后备人才培养计划学员, 主要从事凝聚态物理与材料科学研究. E-mail: 3268007866@qq.com

通信作者: 包 括(1978—), 男, 博士, 教授, 主要从事新型高硬度多功能材料的设计与合成、高压下强关联体系研究. E-mail: baokuo@jlu.edu.cn

工程、降解毒害物质(一氧化碳、硫化氢)和燃料电池中,过渡金属碳化物具有与贵金属相比拟的催化活性和选择性^[17-18]。相比于二元过渡金属轻元素化合物,三元过渡金属轻元素化合物的性质更加优异。例如,WB₃的维氏硬度不到30 GPa,若将一部分W替换为Mo,可以将维氏硬度提高到30 GPa以上^[19]。由于不同的价电子浓度、不同的原子半径及复杂的电子杂化形式对成键特性的影响,三元过渡金属轻元素化合物具备很多新的优良性质,成为了材料学科研究中的热点问题^[20-21]。合成微观结构上高致密度的过渡金属轻元素化合物是该类材料研究中的核心问题,由于过渡金属化合物的扩散激活能较高,使得烧结高致密度的过渡金属化合物较为困难。传统的制备方法制备过渡金属化合物需要较长的烧结时间和较高的烧结温度,通常还需要加入黏结剂。因此,选择合适的合成方法对于合成高致密度的硬质多功能过渡金属化合物至关重要^[22-23]。

本工作根据过渡金属 *p*、*d* 电子与轻元素 *s*、*p* 电子的强杂化作用,应用分散增强机制,在物质内部形成共价键网络框架,增加键的强度,合成硬质多功能过渡金属化合物。选取 Mo-W-C 三元体系作为研究对象,应用高温高压方法合成高质量的 MoWC₂ 样品,并通过对合成样品的超导、硬度、耐热性等性质的表征发现,MoWC₂ 是一种兼具超导性、高硬度、耐高温的新型多功能过渡金属轻元素化合物,具备非常广阔的应用前景。

1 实验过程

1.1 MoWC₂ 高温高压合成

将纯度为99.9%的钼粉、99.95%的钨粉和99.8%的石墨粉作为合成原料(其质量比为1:1:2),在玛瑙研钵中研磨3 h,使原料混合均匀,有利于其在高温高压合成过程中充分反应。将混合好的实验原料冷压成直径为4.0 mm、高度为2.5 mm的圆柱形。利用SPD-6×600型六面顶压机进行高温高压合成。高压实验组装如图1所示。样品装于六角氮化硼腔内,阻止样品和其他物质反应。六角氮化硼置于石墨管中,利用氧化镁封装保温。石墨管通过电流产生热量加热样品。利用金属Bi、Ba的高压相变(Bi元素在2.55 GPa发生I-II相变,Ba元素在5.5 GPa发生I-II相变)得到油压与腔体中心压力的对应关系,由此对腔体中心的压力进行压力标定。同时,利用镍铬热电偶(其测量温度可达1500 K)进行温度标定,得到加热功率与腔体中心处温度的关系,并据此外推得到1500 K以上的温度值,其误差在±50 K范围内。实验时,首先升压至5.0 GPa,再升温至2000 K,保温保压60 min。在压强5.0 GPa、温度1500~2100 K、保温时间60 min的条件下制取样品,卸压后取出合成的样品,并对合成的样品进行一系列物性测量。

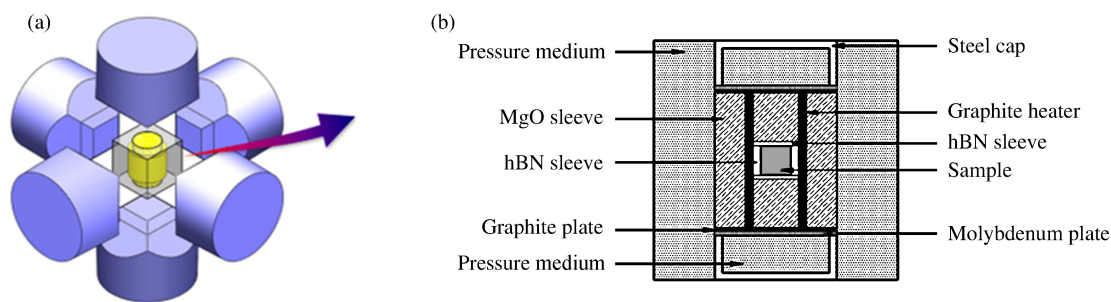


图1 高压合成实验的样品组装示意图

Fig. 1 Sample assembly for high pressure synthesis experiment

1.2 MoWC₂ 的表征

采用日本生产的12 kW X射线衍射仪对MoWC₂进行X射线衍射(XRD)测试,衍射靶为Cu靶,射线为K_α射线,步长0.02°,波长为0.15406 nm。利用GSAS软件处理X射线衍射数据确定晶体参数。本实验采用JSM-6480LV型扫描电子显微镜(SEM)和JEM-2200FS型透射电子显微镜(TEM)对样品

进行微观形貌分析。SEM 测试前先将样品表面反复打磨,去除表面可能存在的杂质,再观察样品的微观形貌。TEM 测试前,将样品机械粉碎成粉末,与酒精混合放置在离心管之中进行超声处理;然后利用毛细管将少量上层浊液滴在铜网上,利用 TEM 观察铜网上附着的样品。利用上海光学精密机械研究所制造的 HV-1000ZDT 型显微维克斯硬度计测量样品的硬度。为了进行硬度测试,首先需要对合成样品进行抛光处理,将样品固定在研磨盘上,使用棉布和金刚石研磨膏对样品的表面进行抛光处理,直至样品表面足够平整,以便确定压痕的长度,提高维氏硬度值测量的准确性。采用由德国 Linseis 公司生产的 STAPT 1750 热重-差热(TG-DTA)分析仪在空气气氛下对样品的耐高温和抗氧化性质进行表征,升温速率为 5 K/min。采用美国 Quantum Design 公司推出的 PPMS-16 综合物性测量系统(PPMS)对样品进行迈斯纳效应测试,测量磁化率随温度的变化曲线,测量温度区间为 5~300 K,磁场强度大小为 10 Oe。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

利用如图 1 所示的高温高压组装,对三元过渡金属碳化物 MoWC_2 进行高温高压合成,发现当温度低于 2000 K 时,合成的样品当中始终存在一定量的 Mo_2C 和 W_2C 杂质。在 5.0 GPa、2 000(50) K、60 min 的条件下制备出了单一相的 MoWC_2 。利用 X 射线衍射仪得到了 MoWC_2 多晶粉末的 X 射线衍射图谱,如图 2 所示。由图 2 可知,X 射线衍射峰尖锐,说明合成的样品具有良好的结晶性。同时,粉末衍射结果与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)的 65-8770 卡片符合非常好,不存在其他物质的杂峰。结构拟合结果表明:合成 MoWC_2 样品的晶体结构为六角结构,空间群为 $P6-m2$ 。 MoWC_2 晶胞参数为: $a=b=0.29010\text{ nm}$, $c=0.28424\text{ nm}$,晶胞体积为 0.020646 nm^3 。 MoWC_2 的晶体结构见图 3。由图 3 可知,三元化合物 MoWC_2 、 WC 和 $\gamma\text{-MoC}$ 具有相同的晶体结构, MoWC_2 由金属原子层和碳原子层相间排列而成,晶体结构中只存在过渡金属钼原子、钨原子与碳原子之间形成的化学键,碳原子与碳原子之间没有形成化学键。

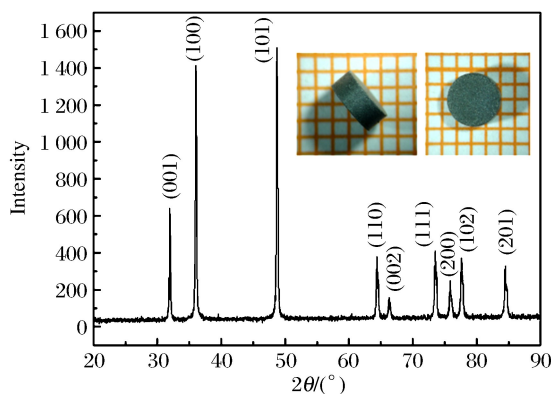


图 2 MoWC_2 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD Spectrum of the MoWC_2 sample

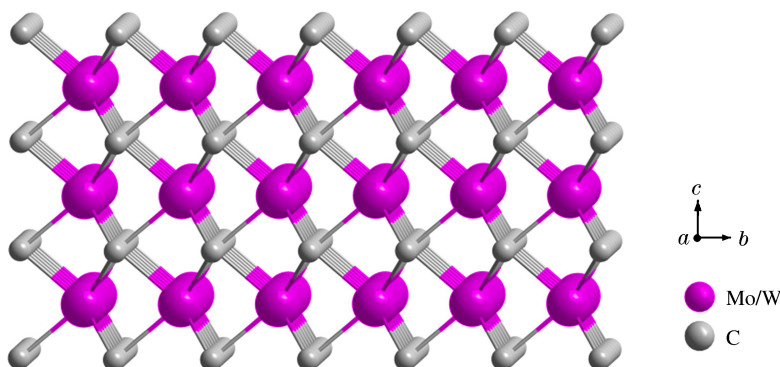


图 3 MoWC_2 的结构示意图

Fig. 3 Structural representation of MoWC_2

本研究利用高温高压方法确定了三元化合物 MoWC_2 的最佳合成条件,制备了高致密度的块体微米级多晶 MoWC_2 体材料,证明了高温高压合成技术是合成低扩散系数过渡金属碳化物的有效手段。与常压方法合成相比,高温高压合成法合成过渡金属碳化物具有反应快、样品致密度高、杂质少、不需要其他黏结剂、直接合成块材、合成产量高、原料简单等优点。

2.2 微观形貌分析

材料的导电性、力学性质等均与材料的致密度存在较大的关联^[24],因此,在研究材料的其他性质之前,有必要首先测定合成 MoWC_2 块体材料的微观形貌与致密度。利用 SEM、TEM 与密度仪测量了高温高压条件下烧结样品的致密度。图 4(a)和图 4(b)分别为在低倍和高倍下 MoWC_2 的 SEM 测试结果。由图 4(a)和图 4(b)可知: MoWC_2 晶体生长状态良好、晶粒规则;利用高温高压技术合成的样品晶体为微米级,晶粒大小大部分在 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间;样品当中几乎不存在气孔与裂纹,说明样品具有较高的致密度,与阿基米德密度测试结果相吻合。经过多次打磨,没有晶粒脱离,说明晶粒之间结合紧密,可以基于此研究具备更高强度、更耐磨的碳化物硬质材料。选区电子衍射(SAED)图像如图 4(c)所示,电子衍射斑排列呈现出空间点阵的特点,证明采用高温高压方法合成的样品内部结晶性良好。TEM 的高分辨率测试结果如图 4(d)所示,晶面间距测量结果与晶体(100)晶面的晶面间距匹配较好,晶格条纹清晰,说明材料内部结晶性良好。从 MoWC_2 的高分辨图像还可以看出,制取的样品晶体内部没有位错、原子缺失等缺陷,再次证明了合成的样品具有良好的结晶性。综合以上致密性与结晶性的测试结果可以发现,合成的样品具有较高的质量,适合进行硬度与导电性的研究。

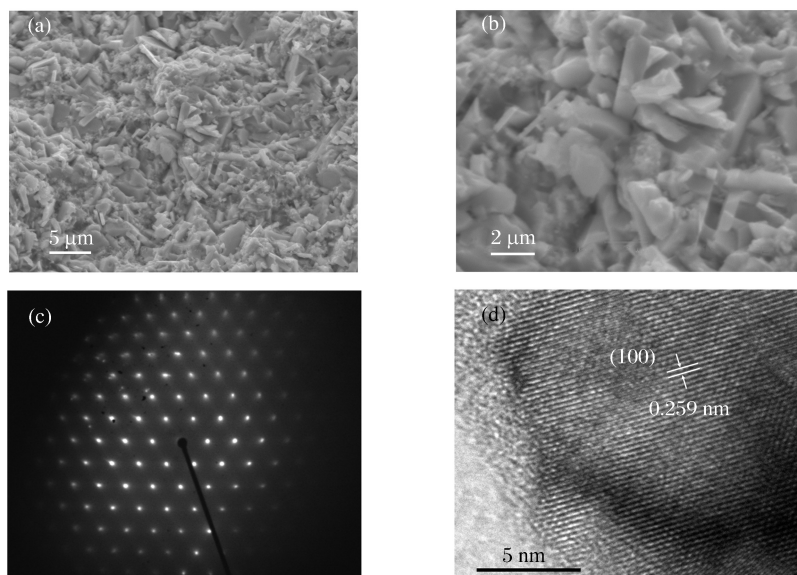


图4 合成 MoWC_2 样品的 SEM、SAED 和 TEM 图像

Fig. 4 SEM, SAED and TEM images of MoWC_2 sample

2.3 显微维氏硬度分析

硬度是检验过渡金属化合物力学性质的标准之一,维氏硬度是国内外科技工作者普遍应用的一种硬度测试标准。在硬度测试过程中,在相同载荷下需要至少进行 5 次压痕测试,数据取平均值,以最大限度减少样品内晶界及气孔等其他因素对维氏硬度测量结果的影响。在 4.9 N 载荷下得到压痕如图 5 所示,由此可以计算得到样品的硬度值为

$$H_v = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

式中: F 为施加力, d 为压痕对角线长度, H_v 为材料维氏硬度值。由(1)式计算可得: MoWC_2 的收敛硬度值为 15.3 GPa,比 MoC 的 12.1 GPa 提高了近 26.5%。由微观形貌分析结果可知,合成 MoWC_2 样品的晶粒尺寸为微米级,材料中不存在晶格失配等微观结构,因此不需要考虑非本征因素及纳米霍尔佩

奇效应对样品硬度的影响。W 原子与 Mo 原子的原子半径相似,由于镧系收缩效应,W 原子作为 5d 区过渡金属,其 *d* 轨道相对扩张,与 C 原子杂化时,W—C 键较 Mo—C 键强;另一方面,MoWC₂ 与 MoC 结构相似。因此,与 MoC 相比,MoWC₂ 具有更强的电子轨道杂化,其力学性质比 MoC 更加优异,证明了电子杂化增强导致硬度增强的推断。

虽然 MoWC₂ 具有很高的体弹模量^[25],但是由于 MoWC₂ 具有较强的金属性,导致其剪切模量较低,因此,MoWC₂ 只达到硬质材料的标准,没有达到超硬材料 40 GPa 的标准,是一种新型的硬质过渡金属轻元素化合物材料。

2.4 热重-差热分析

硬质材料作为切割、磨削工具使用时,由于摩擦会产生大量的热量,引起温度升高,如果材料不具备较高的氧化温度,则容易发生氧化,因此硬质材料需要有较高的抗氧化温度。采用热重-差热测试分析进一步表征合成的 MoWC₂ 多晶材料的氧化温度。MoWC₂ 具有键强较强的 *s-p-d* 杂化的 Mo—C 键和 W—C 键,由此可以推测 MoWC₂ 具备优良的耐热性能。

图 6 给出了常温至 1000 °C 范围内样品的差热(TDA)和热重(TG)曲线,由图 6 中热重曲线可知,在 450 °C 以下,随着温度的升高,材料质量相对稳定。差热曲线变化情况也表明 MoWC₂ 在 450 °C 以下可以保持稳定。从 450 °C 左右开始,样品的质量出现大幅度增加的现象,与之相对,差热曲线在 450 °C 也出现了大范围放热现象,说明样品开始氧化。在 550 °C 时差热曲线出现放热峰,说明该温度附近样品发生了剧烈氧化。由于 MoO₃ 与 WO₃ 在温度低于熔点时也可以发生升华现象,MoO₃ 升华温度约为 550 °C^[26],推测其放热量减少是由于 MoO₃ 吸热升华所致。800 °C 之后,放热速度减慢,并在 875 °C 再次出现放热量急剧减少的现象。在 800 °C 以上,由于 WO₃ 也开始升华^[27],推测放热速度再次减慢的原因是 WO₃ 开始升华,质量减少的原因是固态氧化物升华与气态氧化物 CO₂ 散发到空气中。MoWC₂ 在 450 °C 以下可以保持性质稳定,MoWC₂ 的氧化温度大体上与 WC 及金刚石类材料接近,可以保证在大多数应用情况下材料性能不受影响。由此可见,MoWC₂ 是一种耐高温、耐氧化的硬质材料。

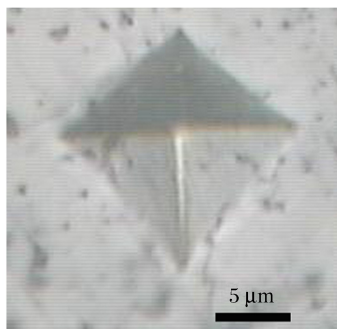


图 5 4.9 N 载荷下 MoWC₂ 样品压痕的光学显微照片

Fig. 5 Optical micrograph of MoWC₂ sample's indentation under load of 4.9 N

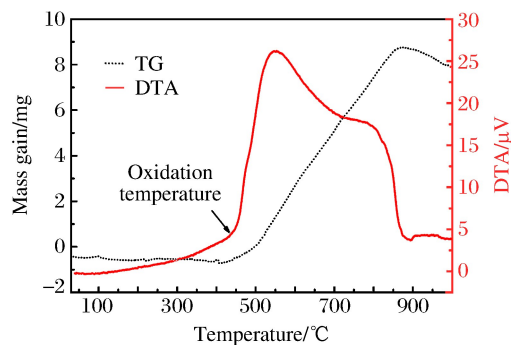


图 6 MoWC₂ 热重-差热分析

Fig. 6 TG and DTA analysis of synthesized MoWC₂ sample

2.5 超导电性分析

由于铁基、铜基超导材料和各种氧化物超导体的硬度较低、质地较脆,因此它们通常不易加工,使用寿命较短,使超导材料的大规模应用受到了限制,因此亟需寻找易加工并具有超导性与高硬度的材料。日本科学家发现掺硼金刚石具备超导性质,开启了硬质超导研究的序幕^[28-29]。但是掺硼金刚石中硼元素含量难以超过 5%,载流子浓度较低,因而其超导转变温度较低,难以进行大规模应用。过渡金属轻元素化合物费米面处态密度和德拜温度较高,符合高硬度超导材料的基本判据,因此被看作一种潜在的高温高硬度超导材料,具有非常广泛的应用前景。

由于过渡金属轻元素化合物通常具有丰富的最外层电子排布,过渡金属轻元素化合物常常会表现

出各种优异的物理化学性质,如超导电性^[30-31]。采用 Quantum Design 公司生产的 DynaCoolTMVSM 测量系统对样品进行迈斯纳效应测试,温度范围为 5~300 K,磁场强度为 10 Oe。图 7 给出了 MoWC₂ 样品磁化率(χ)随温度的变化曲线。由图 7 可知,当温度为 6.8 K 时,MoWC₂ 的磁化率突变为负值,即样品表现出抗磁性,由此可以确定 6.8 K 以下样品进入超导态,MoWC₂ 是一种具有超导电性的过渡金属轻元素化合物。与之相比,ZrB₁₂ 的超导转变温度为 6.4 K^[4],WB 的超导转变温度为 4.3 K^[6],WC 的超导转变温度为 1.28 K^[7]。MoWC₂ 的超导转变温度比三者都高,是过渡金属硼、碳、氮化合物中超导转变温度相对较高的一种物质。

由于过渡金属钼、钨原子的 *d* 轨道电子与碳原子的 *p* 轨道电子杂化,在过渡金属与碳原子之间形成了较强的化学键,较强的化学键会导致较高的硬度值,所以 MoWC₂ 的硬度值较高,是一种典型的硬质材料。另一方面,较强的化学键导致 MoWC₂ 样品的声子频率较高,有利于形成强的电声耦合作用,从而形成库伯对。同时,过渡金属碳化物费米面附近电子的态密度通常较高,也有利于库伯对的形成^[32]。本研究中,MoWC₂ 样品电阻率的测试结果为 $2.34 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$,较低的电阻率也说明 MoWC₂ 费米面处态密度较高,因此可以推断 MoWC₂ 的超导转变温度较高。综上所述,MoWC₂ 同时具有较高的硬度值与较高的超导转变温度,有利于扩大超导材料在极端条件下的应用。

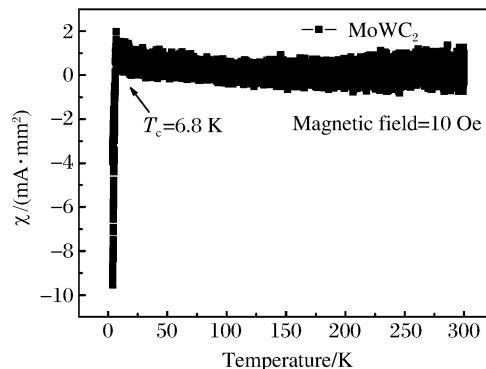


图7 MoWC₂ 的磁化率与温度的关系曲线
Fig. 7 Relationship of magnetic susceptibility of MoWC₂ sample and temperature

3 结 论

采用高温高压合成方法,在压强 5.0 GPa、温度 2000 K、保温时间 60 min 条件下成功制备出高致密度的 MoWC₂ 块体材料。由于过渡金属与碳原子之间的轨道杂化形成了较强的化学键,所以其硬度值较高;同时,较高的声子频率和费米面处态密度使 MoWC₂ 材料表现出较高的超导转变温度。因此,MoWC₂ 具备较高的硬度、较强的抗氧化性和超导电性,是一种优异的高硬度超导电性材料。

感谢中国科协和教育部中学生科技创新后备人才培养计划提供的培养机会,感谢刘波高级工程师在样品测试上提供的帮助!

参考文献:

- [1] 包括,马帅领,徐春红,等. 过渡金属轻元素化合物高硬度多功能材料的设计 [J]. 物理学报,2017,66(3):036104. BAO K, MA S L, XU C H, et al. Design of ultra-hard multifunctional transition metal compounds [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(3): 036104.
- [2] 陶强. MoB₂ 和 WB₃ 的高温高压合成及其结构和硬度性质研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015: 27-40, 61-63. TAO Q. Exploring the structures and hardness of MoB₂ and WB₃ synthesized by high pressure and high temperature [D]. Changchun: Jilin University, 2015: 27-40, 61-63.
- [3] QI Q, LIU Y, WANG L J, et al. One new route to optimize the oxidation resistance of TiC/hastelloy (Ni-based alloy) composites applied for intermediate temperature solid oxide fuel cell interconnect by increasing graphite particle size [J]. Journal of Power Sources, 2017, 362: 57-63.
- [4] MA T, LI H, ZHENG X, et al. Ultrastrong boron frameworks in ZrB₁₂: a highway for electron conducting [J]. Advanced Materials, 2017, 29(3): 1-6.

- [5] ZHANG G T,GAO R,ZHAO Y R,et al. First-principles investigation on crystal structure and physical properties of HfB_4 [J]. *Journal of Alloys & Compounds*,2017,723:802-810.
- [6] KAYHAN M,HILDEBERT E,FROTSCHER M,et al. Neutron diffraction and observation of superconductivity for tungsten borides, WB and W_2B_4 [J]. *Solid State Sciences*,2012,14(11/12):1656-1659.
- [7] GASPAROV V,SHEIKIN I,OTANI S. Electron transport and superconducting properties of ZrB_{12} , and YB_6 [J]. *Physica C:Superconductivity & Its Applications*,2007,460:623-625.
- [8] KAVITHA M,PRIYANGA G S,RAJESWARAPALANICHAMY R,et al. Structural stability,electronic,mechanical and superconducting properties of CrC and MoC [J]. *Materials Chemistry & Physics*,2016,169:71-81.
- [9] HWANG T J,KIM D H. Variation of superconducting transition temperature by proximity effect in NbN/FeN bilayers [J]. *Physica C:Superconductivity & Its Applications*,2017,540(15):16-19.
- [10] BOI F S,GUO J,XIANG G,et al. Cm-size free-standing self-organized buckypaper of bucky-onions filled with ferromagnetic Fe_3C [J]. *RSC Advances*,2017,7(2):845-850.
- [11] MA S L,BAO K,TAO Q,et al. Manganese mono-boride,an inexpensive room temperature ferromagnetic hard material [J]. *Scientific Reports*,2017,7:43759.
- [12] ZHDANOVA O V,LYAKHOVA M B,PASTUSHENKOV Y G. Magnetic properties and domain structure of FeB single crystals [J]. *Metal Science & Heat Treatment*,2013,55(1/2):68-72.
- [13] VAARMETS K,NERUT J,SEPP S,et al. Accelerated durability tests of molybdenum carbide derived carbon based Pt catalysts for PEMFC [J]. *Journal of the Electrochemical Society*,2017,164(4):338-346.
- [14] XU Y T,XIAO X,YE Z M,et al. Cage-confinement pyrolysis route to ultrasmall tungsten carbide nanoparticles for efficient electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*,2017,139(15):5285.
- [15] MAKOTA O,WOLF J,TRACH Y,et al. Epoxidation of cyclooctene with hydroperoxy sultams catalyzed by molybdenum boride [J]. *Applied Catalysis A:General*,2007,323(5):174-180.
- [16] SIMONENKO E P,IGNATOV N A,SIMONENKO N P,et al. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta_4ZrC_5 ,and tantalum-hafnium carbide Ta_4HfC_5 ,via sol-gel technology [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*,2011,56(11):1681-1687.
- [17] SCANLON M D,BIAN X,VRUBEL H,et al. Low-cost industrially available molybdenum boride and carbide as “platinum-like” catalysts for the hydrogen evolution reaction in biphasic liquid systems [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*,2013,15(8):2847-2857.
- [18] HUNT S T,NIMMANWUDIPONG T,ROMAN-LESHKOV Y. Engineering non-sintered,metal-terminated tungsten carbide nanoparticles for catalysis [J]. *Angewandte Chemie*,2014,53(20):5131-5136.
- [19] MOHAMMADI R,TURNER C L,XIE M,et al. Enhancing the hardness of superhard transition-metal borides: molybdenum-doped tungsten tetraboride [J]. *Chemistry of Materials*,2016,28(2):632-637.
- [20] YEUNG M T,LEI J,MOHAMMADI R,et al. Superhard monoborides:hardness enhancement through alloying in $\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{B}$ [J]. *Advanced Materials*,2016,28(32):6993-6998.
- [21] EMAMIAN A,FARSHIDIANFAR M H,KHAJEPOUR A. Thermal monitoring of microstructure and carbide morphology in direct metal deposition of Fe-Ti-C metal matrix composites [J]. *Journal of Alloys & Compounds*,2017,710:20-28.
- [22] HU Y F,JIA G,MA S L,et al. Hydrogen evolution reaction of $\gamma\text{-Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{C}$ achieved by high pressure high temperature synthesis [J]. *Catalysts*,2016,6(12):208-215.
- [23] 崔田,冯小康,朱品文,等. 氮化铬的高温高压制备方法:CN 106517111A [P]. 2017-03-22.
CUI T,FENG X K,ZHU P W,et al. Preparation of chromium nitride at high temperature and high pressure:CN 106517111A [P]. 2017-03-22.
- [24] KURLOV A S,GUSEV A I. Density and particle size of cubic niobium carbide NbC_y ,nanocrystalline powders [J]. *Physics of the Solid State*,2017,59(1):184-190.
- [25] MA S L,BAO K,TAO Q,et al. An ultra-incompressible ternary transition metal carbide [J]. *RSC Advances*,2014,4(108):63544-63548.
- [26] KUMAR P,SINGH M,SHARMA R K,et al. Effect of plasma voltage on sulfurization of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanostructured

- thin films [C]//International Conference on Condensed Matter & Applied Physics, AIP Publishing, 2016; 2320-2325.
- [27] YANG Y A, MA Y, YAO J N, et al. Simulation of the sublimation process in the preparation of photochromic WO_3 film by laser microprobe mass spectrometry [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 272(1): 71-74.
- [28] 李峰. 日本研制出新型超导材料——含硼金刚石薄膜 [J]. 功能材料信息, 2004, 1(3): 61.
LI F. Japan developed a new superconducting materials-boron-containing diamond film [J]. Functional Materials Information, 2004, 1(3): 61.
- [29] SHAKHOV F M, ABYZOV A M, KIDALOV S V, et al. Boron-doped diamond synthesized at high-pressure and high-temperature with metal catalyst [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2016, 103: 224-237.
- [30] GOU H, DUBROVINSKAIA N, BYKOVA E, et al. Discovery of a superhard iron tetraboride superconductor [J]. Physical Review Letters, 2013, 111(15): 157002.
- [31] WANG S, ANTONIO D, YU X, et al. The hardest superconducting metal nitride [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 13733.
- [32] PADUANI C. Electronic structure and Fermi surfaces of transition metal carbides with rocksalt structure [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(22): 225014.

Synthesis of Hard Superconductive Ternary Transition Metal Carbide under High Pressure and High Temperature

GAO Hao'an^{1,2}, MA Shuailing¹, BAO Kuo¹, ZHU Pinwen¹, CUI Tian¹

(1. State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics,
Jilin University, Changchun 130012, China;

2. High School Attached to Northeast Normal University, Changchun 130021, China)

Abstract: In the present work MoWC_2 was successfully fabricated under 5.0 GPa/2000 K with a holding time of 60 min using, as the synthetic raw material, molybdenum, tungsten and graphite powder (whose purity are more than 99.8%). Then the physical properties of the synthesized samples were characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, micro-hardness test, physical property measurement system and thermo gravimetric-differential thermal analyzer (TG-DTA). The results show that the MoWC_2 crystal thus synthesized has a hexagonal structure with a space group of $P6-m2$. It is highly crystalline with an average grain size of 1-4 μm . Its convergence hardness value, oxidation temperature and the superconducting temperature are 15.3 GPa, 450 $^\circ\text{C}$ and 6.8 K, respectively. In addition, this MoWC_2 has a high hardness and oxidation resistance owing to its strong orbital hybridization. Furthermore, it is a superconducting material with a relatively high transition temperature since it has a higher density of states at the Fermi surface and Debye temperature, thereby making it a versatile material that is superconductive, highly heat-resistant, and superhard.

Keywords: high pressure and high temperature; transition metal carbide; superconductivity; Vickers hardness; oxidation resistance

立方聚合氮 (cg-N) 的高温高压合成^{*}

雷 力, 蒲梅芳, 冯雷豪, 戚 磊, 张雷雷

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 以共价 N—N 单键结合的三维网状聚合氮 (cg-N) 是一种理想的高能量密度材料。在室温下将分子态氮加压至 135.6 GPa, 观测到了氮的一系列“固体分子态-固体分子态”转变 (β - δ - ϵ - ζ - η); 且在不引入任何激光吸收材料的情况下, 直接对红色的非晶 η 氮进行双面金刚石压砧激光加热, 在 133.9 GPa、2 000 K 的条件下成功地合成出透明 cg-N, 并测量得到 cg-N 在 134 GPa 附近拉曼 A 模频率对压力的变化率为 $1.56 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。

关键词: 聚合氮; 高能量密度材料 (HEDM); 高温高压; 拉曼散射; 激光加热金刚石压砧

中图分类号: O521.2; O522.2

文献标识码: A

氮叁键 ($\text{N}\equiv\text{N}$) 是最稳定的双原子分子键, 其平均键能高达 946 kJ/mol , 超过氮双键 ($\text{N}=\text{N}$) 平均键能 419 kJ/mol 的 2 倍, 约为氮单键 ($\text{N}-\text{N}$) 平均键能 159 kJ/mol 的 6 倍。由于巨大的键能差, 以氮单键结合的晶体氮在转变为稳态的叁键分子氮 N_2 时将释放接近 800 kJ/mol 的能量, 因此, 仅含有共价 N—N 单键的全氮化合物被认为是一种理想的高能量密度材料 (High Energy Density Material, HEDM)。另一方面, 由于常温常压下的氮气和氢气皆为经典的双原子分子, 且高压下两者具有相似的行为特性, 因此高压氮的理论实验研究一直是高压物理的重要课题之一。1985 年, 美国 Lawrence Livermore 国家实验室的 McMahan 和 Los Alamos 国家实验室的 Lesar^[1] 预测, 氮分子中的氮叁键在高温高压下会发生解离, 转变为氮双键或氮单键, 分子 (态) 氮会转变为一种晶态的聚合氮 (Polymeric Nitrogen)。1992 年, 该实验室的 Mailhot 等^[2] 进一步指出, 含能最高的稳定聚合氮应该具有空间群为 $I2_13$ 的独特立方体偏转结构, 并将该化合物取名为 Cubic Gauche Nitrogen (cg-N)。次年, 同实验室的 Barbee^[3] 计算了 cg-N 的高压声子谱, 得出了 cg-N 在高压下的拉曼振动频率。随后高压实验物理学家不断尝试, 试图在实验上找到这种以氮单键结合的高能量密度材料 cg-N^[4-12]。

经过近 20 年的努力, 德国 Max Plank 研究所的 Eremets 等^[10] 于 2004 年率先合成出了理论预测的 cg-N 材料。他们借助激光加热金刚石压砧 (Laser Heating Diamond Anvil Cell, LHDAC) 技术, 以硼片作为近红外激光的吸收材料, 在 110 GPa 条件下对高压氮进行激光加热, 产生 2 000 K 以上的高温, 成功制备首个 cg-N 样品。实验发现, 高波数 2400 cm^{-1} 左右的氮分子振动模在激光加热后消失, 取而代之的是出现在低波数 830 cm^{-1} 附近的 cg-N 晶格振动模。Eremets 等的拉曼测试结果与 Barbee^[3] 的声子计算结果基本一致, 佐证了其对于聚合氮的预测。2007 年, 美国 Lawrence Livermore 国家实验室对高压氮直接进行激光加热, 在 $120\sim130 \text{ GPa}$ 、2 000 K 的条件下成功合成了透明的 cg-N^[13]。同年, 英国爱丁堡大学的 Gregoryanz 等^[14] 也在 150 GPa 、2 000 K 条件下制备了 cg-N。此外, 2014 年美国华盛顿州立大学的 Tomasino 等^[15] 在 150 GPa 、3 000 K 下载获了另外一种聚合氮, 取名为 LP-N。

可以看出, 超高压 LHDAC 技术对聚合氮的研究起着至关重要的作用, 聚合氮的实验研究很大程度上依赖于极端条件光谱平台的能力。国际上能够有效开展聚合氮实验研究的机构并不多, 报道 cg-N

^{*} 收稿日期: 2017-11-06; 修回日期: 2017-11-17

基金项目: 四川大学优秀青年学者自然科学基金 (2015SCU04A04); 国家自然科学基金 (11774247, 21301122)

作者简介: 雷 力 (1980—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事极端条件光散射谱学和高压物理化学研究。

E-mail: lei@scu.edu.cn

合成的实验室也很少,国内目前尚无相关实验研究的工作报道。聚合氮是极端条件物理和高能量密度物理的重要研究课题,目前仍有不少工作值得进一步开展,如聚合氮的温压稳定区边界的精确确定、氮键的高压解离行为、聚合氮的高压声子行为、新型聚合氮的探索、聚合氮的常压截获等等。本工作主要报道最近我们基于自行搭建的极端条件光谱平台合成的国内首个 cg-N 样品。

1 实验设计

超高压拉曼散射实验与双面 LHDAC 实验均在四川大学综合极端条件光谱平台上完成,实验配置如图 1 所示。超高压实验采用的 DAC 砧面直径为 $80\ \mu\text{m}$ 。将 $250\ \mu\text{m}$ 厚的 Re 压砧封垫预压至 $40\ \mu\text{m}$ 左右,在预压封垫中央激光切割 1 个直径约 $20\ \mu\text{m}$ 的圆形样品腔。DAC 样品封装在液氮中进行,DAC 高压实验的压力标定采用金刚石一阶拉曼峰的边沿法^[16-17],并参考已报道分子氮拉曼频率 ν_1 与压力的关系^[4,7,9,18]。微区拉曼光谱采用 532 nm 激发光源 (RGB, Nova Pro 300 mW),光谱仪 (Andor SR-303i-B) 耦合 EMCCD (Andor DU970P-UVB),狭缝宽设为 $50\ \mu\text{m}$,选用 $1800\ \text{g/mm}$ 全息光栅,分辨率为 $0.5\ \text{cm}^{-1}$ 。双面 LHDAC 实验采用 SPI-50W YAG 1064 nm 近红外激光进行加热,为了避免潜在化学反应的发生,LHDAC 实验未引入任何激光吸收材料作为加热体。1064 nm 激光沿着压砧加载的方向对样品直接加热;激光加热 (Laser Heating, LH) 光斑在 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ 范围内可调,激光加热时将激光光斑调整到被加热样品尺寸的大小;加热时间约为 $20\sim 30\ \text{min}$ 。温度测量采用普朗克黑体辐射法,通过收集激光加热发出的辐射光,利用普朗克黑体辐射关系拟合热辐射的 $600\sim 800\ \text{nm}$ 波段信号,得出辐射场的温度。由于 LHDAC 存在较大的温度梯度与温度波动,测量的温度为近似值。

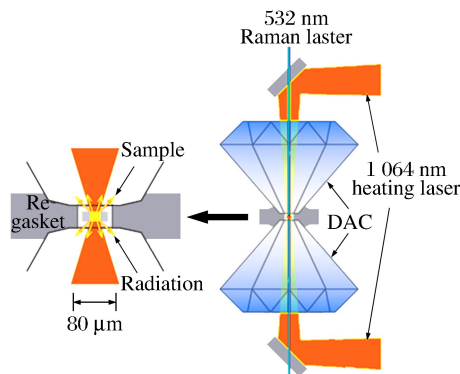


图1 高压拉曼与双面 LHDAC 实验示意图

Fig. 1 Scheme of high-pressure Raman and double-side LHDAC experiments

2 结果与讨论

氮的分子态-聚合态相转变存在较大的能量壁垒(约 $0.86\ \text{eV}$)^[11],立方聚合氮 cg-N 合成至少需要 $110\ \text{GPa}$ 和 $2000\ \text{K}$ 以上的高温高压条件^[10]。本工作首先在常温条件下压缩分子态氮至 $135.6\ \text{GPa}$,接着在最高压力下对高压氮进行激光加热,然后对激光加热后的样品进行拉曼光谱测量。图 2 给出了高温高压合成实验的压力-温度(p - T)路径。由于热效应导致高压样品结构弛豫,释放了部分内应力,激光加热后样品腔体的压力略有降低。第一次激光加热 ($1000\ \text{K}$) 后,相同样品腔位置的压强为 $134.3\ \text{GPa}$;第二次激光加热 ($2000\ \text{K}$) 后,样品腔压强进一步降低到 $133.9\ \text{GPa}$ 。

根据已报道氮的高温高压相图(见图 2)^[19-20],在室温下随着压力的增加,固态氮会经历一系列分子态-分子态相变: β - δ - ϵ - ζ - η 。微区激光拉曼光谱是研究极端条件下低 Z 物质(如氮、氢等)行为的有力手段。如图 3(a)所示,分子态氮的拉曼峰全部位于

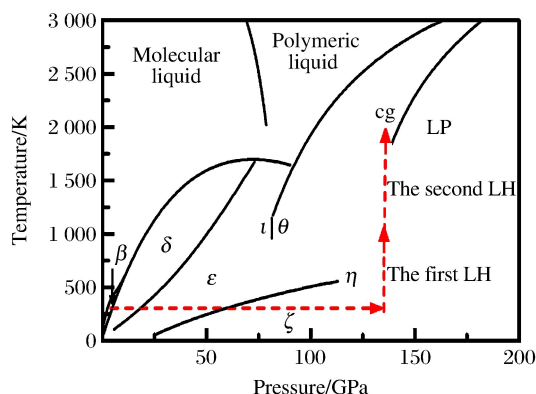


图2 氮的温度-压力相图以及 cg-N 的合成实验路径

Fig. 2 p - T diagram of nitrogen and the synthetic path for cg-N

2 300~2 500 cm^{-1} 区间。 β 相分子氮仅有一个拉曼振动模(ν_1),它是由两个以氮叁键结合的氮原子伸缩振动而引起的。随着压力的增加, ν_1 模朝高波数方向移动。值得注意的是,在所有观测到氮的拉曼峰中, ν_1 振子(Vibron)的频率一直是最高。在压力较低(小于 100 GPa)的条件下,可利用 ν_1 振子频率与压力的固定关系进行简易压力标定^[4];而在压力较高(大于 100 GPa)的条件下,由于氮叁键的解离, ν_1 的拉曼峰由强变弱。

氮的高压相具有较复杂的结构,随着压力的增加,低压相的拉曼峰发生劈裂,因此高压相往往具有更多的拉曼峰数,如图 3(a)所示。由图 3(a)可知: δ 相氮具有 2 个拉曼峰(ν_1 和 ν_2); ϵ 相氮的 3 个拉曼振动峰(ν_1 , ν_{2a} 和 ν_{2c}),来自于 1 个 E_g 和 2 个 A_g 模; ζ 相氮有 5 个拉曼峰(ν_1 , ν_{2a} , ν_{2b} , ν_{2c1} 和 ν_{2c2}),对应于 $3A_g$ 、 B_{1g} 和 B_{3g} 振动模^[14]。从图 2 可以看出,压力大于 120 GPa 的区域是 η 相的热力学稳定区。 η 相是一种非晶态相,呈暗红色,其拉曼信号与 X 射线衍射信号都很弱^[6]。在 135.6 GPa 条件下,氮的拉曼峰强度明显减弱,仅能观察到一个较弱的拉曼鼓包峰(见图 3(a)),这来自于由于相变弛豫而未完全转变的部分 ζ 相的贡献^[6,9]。稍微对该样品加热(约 1 000 K),无论是低波数区间还是高波数区间都无法检测到拉曼信号(见图 3(a)),表明样品已完全转变成非晶态的 η 相。本工作通过采集样品腔的透射光学照片观测高压样品腔内的形态变化。图 3(b)显示了经过第一次激光加热(约 1 000 K)后所生成的红色非晶 η 相的显微光学照片,样品尺寸约为 $35 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ 。

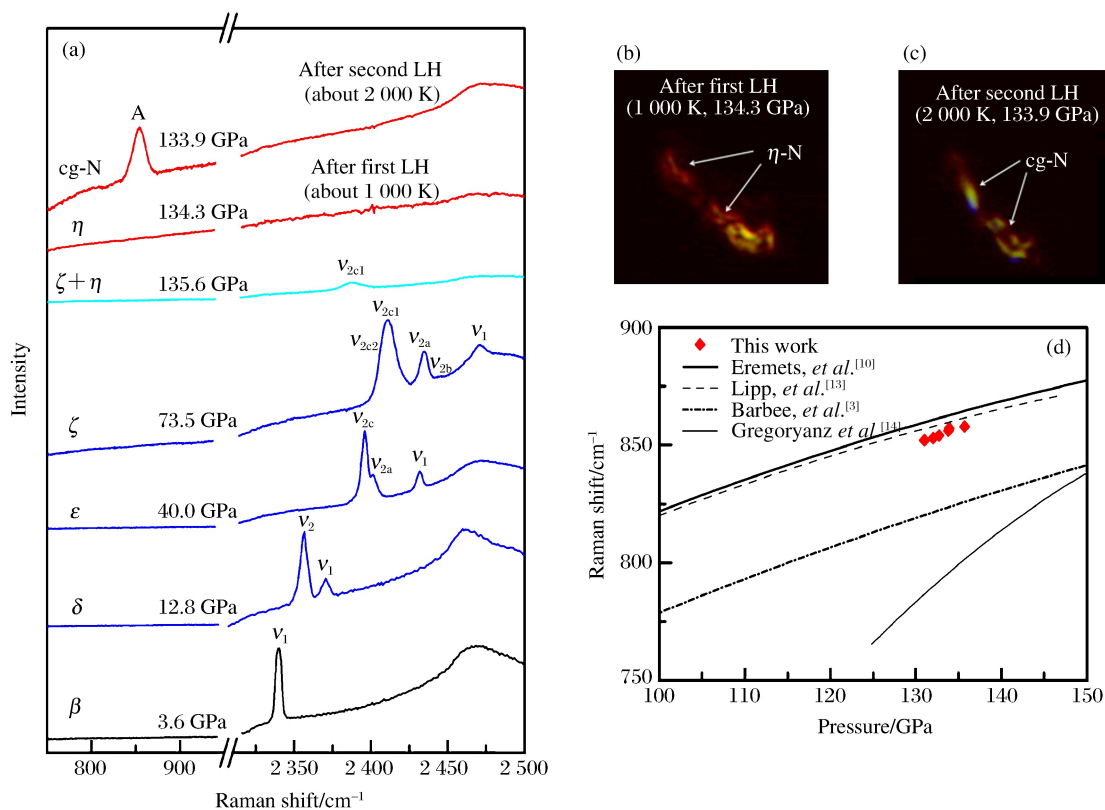


图 3 (a) 不同压力下以及激光加热前、后氮的拉曼光谱;(b) 第一次激光加热(134.3 GPa、约 1 000 K)后样品的光学照片;(c) 第二次激光加热(133.9 GPa、约 2 000 K)后样品的光学照片;(d) cg-N 拉曼 A 模频率与压力的关系,作为比较,先前报道过的理论与实验值也一同给出

Fig. 3 (a) Raman spectra of nitrogen under various pressures and after LHDAC experiments;
(b) Optical photograph of nitrogen after the 1st LHDAC experiment (134.3 GPa and about 1 000 K);
(c) Optical photograph of nitrogen after the 2nd LHDAC experiment (133.9 GPa and about 2 000 K);
(d) Comparison of the relation between Raman shift of A mode of cg-N and applied pressure

对 η 相进行第二次激光加热(约 2 000 K)后发现,样品不再显红色,而是变得更透明,并显现出明暗的晶态纹理,如图 3(c)所示。拉曼低波数段 850 cm^{-1} 处出现了 1 个明显拉曼峰,它正是 cg-N 的指纹拉曼峰。根据 I_{213} 的空间群分析,cg-N 的布里渊中心区声子 $T=A+E+3F^{[14]}$ 。 850 cm^{-1} 拉曼峰对应的是拉曼活性 A 模。由于高压合成的 cg-N 样品具有一定尺寸($35\text{ }\mu\text{m}\times 7\text{ }\mu\text{m}$),样品不同部位的压力是不同的。我们采集了不同样品位置的拉曼信号,并将 A 模的拉曼频率随压力关系绘制于图 3(d)中。本工作获得的 cg-N 拉曼 A 模频率与之前 Eremets 等^[10]、Lipp 等^[13]、Gregoryanz 等^[14]和 Tomasino 等^[15]的结果基本一致,仅略低于 Eremets^[10]等的测量值,十分接近 Lipp 等^[13]的实验值,高于 Barbee^[3]的计算值和 Gregoryanz 等^[14]的实验值。本工作得到的 cg-N 拉曼 A 模波数随压力变化率为 $1.56\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$,与 Eremets 等^[10]、Lipp 等^[13]的结果($1.53\sim 1.57\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$)相一致。

采用不同超高压下压力标定方法以及不同的 cg-N 的合成条件是导致拉曼 A 模测试值出现差异的两个主要原因。实验时未引入任何激光吸收加热材料(如铂、铼等),而是采用对高压氮直接激光加热的方式,通过在高压样品腔中产生 2 000 K 高温合成立方聚合氮 cg-N,表明高压 η 氮对近红外激光(如波长为 $1\,064\text{ nm}$ 的激光)有较好的吸收能力。此外,我们也排除了高温高压条件下氮与封垫材料铼的可能化学反应。Yakub 等^[19]研究发现在 cg-N 合成的温压条件下(高于 110 GPa,约 2 000 K),N 不与 Re 发生反应,本实验中也未检测出任何铼氮化合物的拉曼信号,且透明的样品不可能是铼氮化合物^[21]。

3 结 论

基于自行搭建的极端条件光谱平台,在 134 GPa、2 000 K 的高温高压条件下,成功合成了国内首个 cg-N 样品。实验发现:氮在室温下随着压力的增加会经历一系列分子态-分子态相变(β - δ - ϵ - ζ - η);在第一次激光加热后,样品完全转变为无拉曼信号的红色非晶 η 氮;第二次激光加热后,红色非晶 η 氮转变为立方聚合氮 cg-N。对 850 cm^{-1} 附近出现的 cg-N 拉曼指纹 A 模进行高压拉曼声子行为表征,得到其拉曼频率对压力的变化率为 $1.56\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。

参考文献:

- [1] MCMAHAN A K, LESAR R. Pressure dissociation of solid nitrogen under 1 Mbar [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 54(17): 1929-1932.
- [2] MAILHIOT C, YANG L H, MCMAHAN A K, et al. Polymeric nitrogen [J]. *Physical Review B*, 1994, 46(22): 14419-14435.
- [3] BARBEE T W. Metastability of atomic phases of nitrogen [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(13): 9327-9330.
- [4] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P. Vibrational dynamics of isotopically dilute nitrogen to 104 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(2): 332-335.
- [5] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, MAO H K, et al. Optical evidence for a nonmolecular phase of nitrogen above 150 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(6): 1262-1265.
- [6] GREGORYANZ E, GONCHAROV A F, HEMLEY R J, et al. High-pressure amorphous nitrogen [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(5): 052103.
- [7] EREMETS M I, HEMLEY R J, MAO H K, et al. Semiconducting non-molecular nitrogen up to 240 GPa and its low-pressure stability [J]. *Nature*, 2001, 411(6834): 170-174.
- [8] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, MAO H K, et al. Vibrational dynamics of solid molecular nitrogen to megabar pressures [J]. *Low Temperature Physics*, 2001, 27(9): 866-869.
- [9] GREGORYANZ E, GONCHAROV A F, HEMLEY R J, et al. Raman, infrared, and X-ray evidence for new phases of nitrogen at high pressures and temperatures [J]. *Physical Review B*, 2002, 66(22): 224108.
- [10] EREMETS M I, ALEXANDER G, GAVRILIUK I, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen [J]. *Nature Materials*,

- 2004, 3(8):558-563.
- [11] EREMETS M I, GAVRILIUK A G, SEREBRYANAYA N R, et al. Structural transformation of molecular nitrogen to a single-bonded atomic state at high pressures [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121(22):11296-11300.
- [12] GONCHAROV A, GREGORYANZ E. Solid nitrogen at extreme conditions of high pressure and temperature: UCRL-BOOK-203536 [R]. Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), 2004.
- [13] LIPP M J, KLEPEIS J P, BAER B J, et al. Transformation of molecular nitrogen to nonmolecular phases at megabar pressures by direct laser heating [J]. Physical Review B, 2007, 76(1):014113.
- [14] GREGORYANZ E, GONCHAROV A F, SANLOUP C, et al. High P - T transformations of nitrogen to 170 GPa [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(18):184505.
- [15] TOMASINO D, KIM M, SMITH J, et al. Pressure-induced symmetry-lowering transition in dense nitrogen to layered polymeric nitrogen (LP-N) with colossal Raman intensity [J]. Physical Review Letters, 2014, 113(20):205502.
- [16] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: method for pressure determination in the multimegabar pressure range [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(7):3748-3751.
- [17] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 310 GPa [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(4):043516.
- [18] REICHLIN R, SCHIFERL D, MARTIN S, et al. Optical studies of nitrogen to 130 GPa [J]. Physical Review B, 1985, 55(14):1464.
- [19] YAKUB L N. Polymerization in highly compressed nitrogen [J]. Low Temperature Physics, 2016, 42(1):1-16.
- [20] GONCHAROV A F, CROWHURST J C, STRUZHNIKIN V V, et al. Triple point on the melting curve and polymorphism of nitrogen at high pressure [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(9):095502.
- [21] EREMETS M I, GAVRILIUK A G, TROJAN I A. Single-crystalline polymeric nitrogen [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(17):171904.

Synthesis of Cubic Gauche Nitrogen (cg-N) under High Pressure and High Temperature

LEI Li, PU Meifang, FENG Leihao, QI Lei, ZHANG Leilei

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: Three-dimensional polymeric cubic gauche nitrogen (cg-N) combined with covalent N—N single bonds is an ideal high energy density material (HEDM). A series of solid molecular state-to-solid molecular state transitions (β - δ - ϵ - ζ - η) in nitrogen were observed in experiment upon pressurizing the molecular nitrogen up to 135.6 GPa in ambient condition. Under 133.9 GPa and at 2000 K, the transparent cg-N was successfully synthesized using the double-side laser heating diamond-anvil cell (LHDAC) without any laser absorbing material. In addition, the pressure coefficient of the Raman A mode for cg-N is $1.56 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ at about 134 GPa.

Keywords: polymeric nitrogen; high energy density material (HEDM); high pressure and high temperature; Raman scattering; laser heating diamond-anvil cell (LHDAC)

亚微米级聚晶金刚石的高温高压合成^{*}

卢景瑞,寇自力,刘 腾,张雷雷,丁 未,张 强,
王 强,杨 鸣,龚红霞,贺端威

(四川大学原子与分子物理研究所,四川 成都 610065)

摘要:聚晶金刚石作为超硬材料具有很广泛的应用,常用于油气钻探、切削刀具、耐磨零件等领域。目前,工业上合成聚晶金刚石的内部晶粒尺寸一般都在微米量级以上,而合成微米级以下的聚晶金刚石则要面临很多困难。本工作使用熔渗法在高温高压的条件下合成了亚微米级聚晶金刚石,并对合成的样品进行了 X 射线衍射、扫描电子显微镜、电子背散射衍射、能谱、硬度等分析测试,结果表明:在 5.5 GPa、1500 °C、保温 15 min 的情况下成功合成了维氏硬度高达 57.0 GPa 的亚微米级聚晶金刚石;分层组装的方法可以使 Co 均匀地分散在聚晶金刚石样品中,呈现出圆孔状,从而保证样品具备均匀、优异的性能。同时,通过对烧结工艺的探索发现,温度和保温时间在亚微米级聚晶金刚石的合成过程中起着非常重要的作用。

关键词:亚微米;合成;维氏硬度;高温高压;黏结剂;聚晶金刚石

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

聚晶金刚石(Polycrystalline Diamond, PCD)是人造金刚石的一种。利用高温高压条件合成的 PCD 通常分为两种:一种是含黏结剂的 PCD;另一种是不含黏结剂的纯相 PCD。含黏结剂的 PCD 因需要的合成条件较低(5.0~6.0 GPa、1600 °C)而普遍应用于工业生产中,纯相 PCD 的合成则需要很高的温压条件(约 15.0 GPa、2300 °C)。在研究探索新型超硬材料^[1-9]的同时,人们也非常关注在工业上大量使用的 PCD 材料。自 20 世纪 50 年代以来,利用 Co 作为黏结剂,采用高温高压的方法合成的 PCD 已经广泛应用于工业生产中^[10-14]。Hall^[15]首次报道在压力为 6.5 GPa、温度为 1726~2226 °C 条件下烧结得到了多晶金刚石。Katzman 等^[16]以 1~5 μm 的金刚石微粉为原料,金属钴作为黏结剂,在压力为 6.2 GPa、温度为 1600 °C 条件下烧结 20 min 成功制得多晶金刚石材料。

PCD 在工业上的应用越来越广泛,其合成工艺也基本定型,人们已经习惯使用触媒在压力为 5.0~5.5 GPa、温度为 1600 °C 的条件下左右进行 PCD 的合成,合成出的 PCD 硬度约为 50 GPa^[17]。但是,目前市场上流通的合成 PCD 往往存在一些问题,例如:当含 Co 量不同时,烧结所得 PCD 的性能也不同;添加的黏结剂容易聚集在一起,使合成出的 PCD 存在一定的缺陷;直接混合黏结剂烧结时,存在混料不均匀的问题;采用熔渗法合成 PCD 时,尺寸在微米以下的黏结剂不容易渗透进来等^[18-19]。这些问题的存在在很大程度上影响了 PCD 产业的发展,再加上国外合成 PCD 的大公司对于技术的保密,使得 PCD 行业每研发一种新产品都要花费很长的时间,既浪费了大量的人力物力,又在一定程度上打击了整个行业的积极性。因此,迫切需要发展一种既能够满足对合成条件要求较低,又能够获得性能优异的 PCD 材料的方法。

^{*} 收稿日期: 2017-05-03; 修回日期: 2017-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(11372143)

作者简介: 卢景瑞(1988—),男,硕士研究生,主要从事高温高压下超硬材料的合成与物性研究。

E-mail: lujingrui1988@163.com

通信作者: 寇自力(1962—),男,研究员,硕士生导师,主要从事高压下新材料的合成和新型超硬材料研究。

E-mail: kouzili@scu.edu.cn

本研究采用分层组装^[20]的方法对亚微米级 PCD 的合成方法进行探索,成功合成出性能优异的亚微米级 PCD,并对合成 PCD 样品进行系统的表征和分析,以期获得既能保证合成样品优异性能、又具备可重复性的亚微米级 PCD 烧结条件。

1 亚微米级 PCD 合成的实验过程

1.1 初始粉末的预处理

初始金刚石粉末购买自河南亚龙超硬材料有限公司,该粉末通过爆轰法制得,并经过多次粒度筛选。金刚石微粉的粒度分别为 0.5、10 μm ,纯度为 99.99%。基底选取 WC-16%Co(16%为质量分数)。金刚石微粉在生产过程中虽然已经经过了提纯处理,但微粉不可避免地会与空气接触,因此颗粒表面可能还会附着金属触媒、油脂等物质。特别是对于爆轰法合成的金刚石微粉而言,由于生产过程中涉及到爆轰环节,会使产物中可能残留原料石墨,同时也会混入新的杂质。因此,对金刚石微粉原料进行净化处理是非常必要的。首先采用强酸(HF、HCl)处理,除去混入金刚石微粉原料中的金属、硅及其氧化物等杂质,并用去离子水洗涤至中性,然后通过烘箱将金刚石粉体烘干。此外,金刚石粉体表面会吸附大量有害气体,这些含有其他元素的气体对 PCD 的合成影响很大,可以采用真空高温的方法(真空度至 4.0×10^{-3} Pa,温度为 800 $^{\circ}\text{C}$,并在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1.5 h 后降温至室温)除去有害气体。

对经过酸和真空处理的金刚石粉末进行 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析。采用丹东方圆 DX2500 型 X 射线衍射仪,工作电压 40 kV,工作电流 25 mA, Cu K α 辐射($\lambda=0.15406$ nm),步长为 0.02 $^{\circ}$,采样时间设置为 3~5 s,扫描角度为 10 $^{\circ}$ ~100 $^{\circ}$ 。图 1 为金刚石微粉的 XRD 图,图 2 为金刚石微粉的 SEM 图像。从图 1 中可以看出,处理后的金刚石微粉展示出立方结构的金刚石相,其衍射峰与 PDF 卡片库中的立方结构金刚石 PDF # 06-0675 的(111)、(220)和(311)衍射峰均吻合很好。初始粉末的 SEM 图像表明,粒径大小分布均匀,经过晶粒统计软件计算之后可以确认平均晶粒大小和标识的一样,即为 0.5 和 10 μm 。

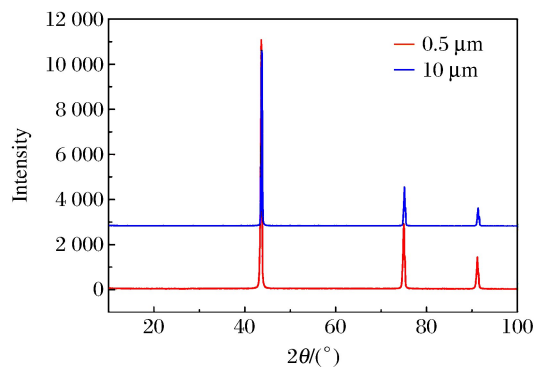


图 1 初始粉末的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of starting material

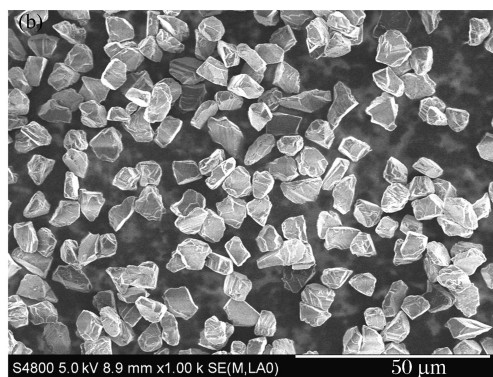
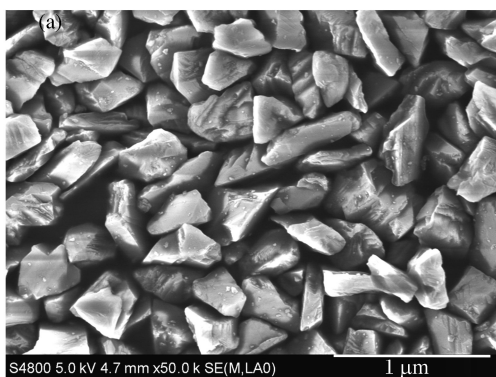


图 2 初始粉末的 SEM 图 ((a) 0.5 μm 金刚石粉, (b) 10 μm 金刚石粉)

Fig. 2 SEM image of starting material ((a) 0.5 μm diamond powder, (b) 10 μm diamond powder)

1.2 高温高压合成实验

本实验采用国产铰链式 6 $\times$ 1 400 t 大腔体静高压装置,六面顶压机形成一个封闭的正方体大压腔,

每个顶锤的锤面为正方形,边长为 23.5 mm。选用叶蜡石(一种含水的铝硅酸盐: $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)作为传压介质,白云石作为内层保温材料,碳管碳片作为加热装置,盐管盐片形成一个类静水压腔包裹着样品。图 3 为实验装置示意图。

图 4 为实验温压变化曲线,其中压力 p 为六面顶压机油压。在进行实验之前,选取 Bi、Tl、Ba、ZnTe 材料,根据其相变点对样品腔进行压力标定实验^[21],测出样品腔内实际压力与压机油压的关系并拟合成曲线。同理,利用 B 型热电偶标出加热功率(P)和实际温度之间的关系并拟合成曲线。样品腔内取粒度为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的金刚石粉 0.3 g,粒度为 $10\ \mu\text{m}$ 的金刚石粉 0.2 g,WC-16%Co 基底厚度为 3 mm。实验中选取油压为 45 MPa,加热功率为 2.1 kW,对应的实际压力和实际温度分别为 5.5 GPa 和 $1500\ ^\circ\text{C}$ 。经过升压—保压—加热—保温—降温—卸压等过程之后,从压机中取出合成好的实验样品。

使用金刚石磨盘对合成的 PCD 样品进行表面抛光处理,然后对其进行硬度测试。实验所用硬度计为日产 FV-700 型维氏硬度计,加载压力 49.0 N,压头压入样品之后保压时间为 15 s。每个样品均选取边缘 4 个点和中心 1 个点进行测试。

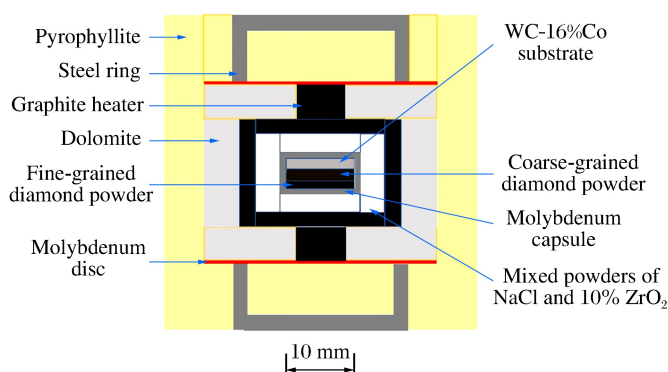


图 3 实验分层组装

Fig. 3 Bi-layered assembly of experiment

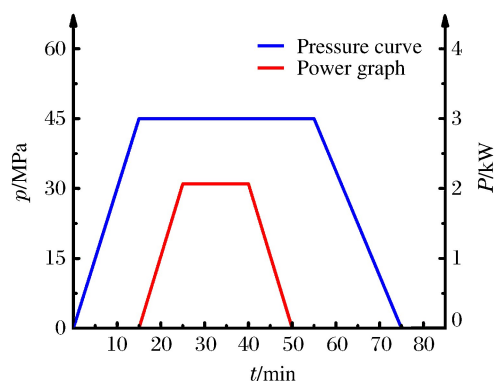


图 4 实验温压条件曲线

Fig. 4 Temperature and pressure condition

2 实验结果分析及讨论

实验合成的 PCD 样品直径约为 8 mm,高约为 5 mm(其中亚微米层高约为 0.8 mm)。对合成的亚微米级 PCD 层进行系统的分析测试,根据检测结果表征合成 PCD 样品的性能,并由此反向探索合成 PCD 样品的最佳工艺条件。

2.1 硬度测试

硬度是反映超硬材料性能的重要指标。对不同温压条件下合成的 PCD 样品进行维氏硬度测试后发现,当压力为 5.5 GPa、温度为 $1500\ ^\circ\text{C}$,保温 15 min 时,合成样品的维氏硬度测试结果表现优异。在此条件下重复进行多次实验,结果显示,加载力为 49.0 N 时,合成样品的硬度稳定在 $(57.0 \pm 2.0)\text{ GPa}$,说明此条件为稳定、可重复的合成工艺条件。

表 1 为不同压力、温度和保温时间条件下测得所得合成 PCD 样品的维氏硬度。从表 1 可以看出,在实验温压条件确定的情况下,保温时间对所合成样品硬度的改善有着重要作用。

$$H_v = 1854.4F/L^2 \quad (1)$$

式中: H_v 为维氏硬度, F 为加载力, L 为压痕对角线长度。硬度测试过程中存在读数误差,通过(1)式并结合误差分析理论可以计算硬度测试结果存在的误差。

将表 1 中压力为 5.5 GPa、保温时间为 15 min、不同温度条件下测得的维氏硬度绘制于图 5 中。从图 5 可以看出:在一定的压力条件下,温度对于 PCD 的合成也起到了重要的作用;当温度为 $1500\ ^\circ\text{C}$ 时,合成 PCD 样品的硬度达到最大值。

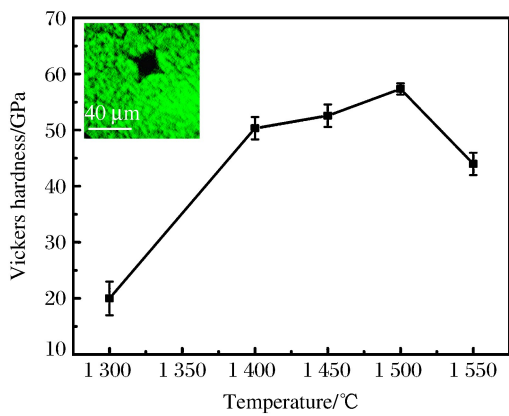


图 5 不同温度下合成 PCD 样品的维氏硬度
Fig. 5 Vickers hardness of sintered PCD samples at different temperatures

表 1 合成 PCD 样品的维氏硬度			
Table 1 Vickers hardness of PCD samples			
$T/^{\circ}\text{C}$	t/min	H_v/GPa	
		$p=5.0\text{ GPa}$	$p=5.5\text{ GPa}$
1300	5	15—22	15—22
	15	15—22	15—22
1400	5	53.03	32.14
	15	47.08	50.33
1450	5	19.22	18.36
	15	30.84	52.56
1500	5	21.22	42.97
	15	39.95	57.03
1550	5	23.40	39.14
	15	48.40	43.97

2.2 XRD 物相分析

对实验合成的 PCD 样品进行镶嵌抛光处理,然后对样品进行 XRD 分析。图 6 为合成 PCD 样品的 XRD 图谱。由图 6 可知,合成 PCD 样品中存在立方相金刚石、碳化钨、钴 3 种成分。该样品合成压力为 5.5 GPa,温度为 1500 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 15 min。图 7 为实验合成 PCD 样品的断面图,其中可以清晰地看到 3 层不同的颜色区域。由图 3 可知:区域 1 为 0.5 μm 金刚石微粉,其厚度约为 0.8 mm;区域 2 为 10 μm 金刚石微粉,厚度约为 1.4 mm;区域 3 为 WC-16%Co 基底,厚度约为 2.9 mm。

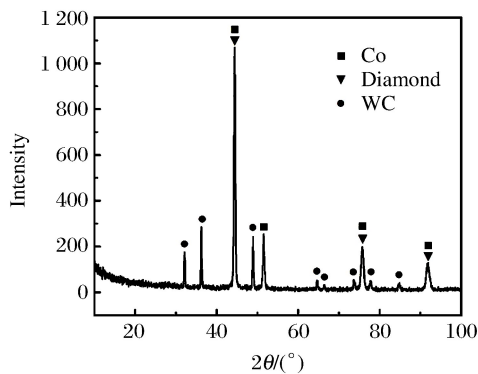


图 6 5.5 GPa、1500 $^{\circ}\text{C}$ 下合成 PCD 样品的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD spectrum of sintered PCD at 5.5 GPa and 1500 $^{\circ}\text{C}$

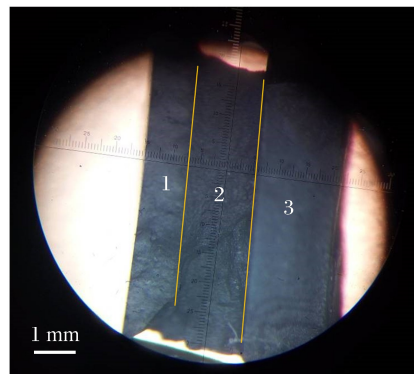


图 7 合成 PCD 样品断面图
Fig. 7 Fracture surface of the sintered PCD sample

2.3 SEM 形貌和电子背散射衍射(EBSD)分析

D—D 键键合情况对于判定烧结 PCD 样品质量的好坏有着重要作用^[22]。为了观察合成 PCD 样品中 D—D 键的键合情况,首先对实验合成的 PCD 样品进行 24 h 表面酸处理,然后对酸处理后的样品进行 SEM 测试,如图 8 所示。对图 8(a)进行粒径统计可得,合成的 PCD 样品晶粒尺寸平均为 326 nm。此外,图 8 中可以看到许多的细小颗粒,说明在高压的条件下部分金刚石颗粒发生了破碎。进一步分析图 8 可知,合成 PCD 样品中存在大量的 D—D 键。对样品进行电阻测量显示,在 5.5 GPa、1500 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间为 15 min 条件下,合成 PCD 样品的电阻可达 1.553 Ω ,由此也可以判定合成 PCD 样品中存在着大量 D—D 键键合的情况。

Co 作为黏结剂存在于样品中,其分布情况对于烧结样品的好坏具有非常重要的参考价值。对未经酸处理的 PCD 样品进行 EBSD 分析,以观察 Co 在样品中的分布情况。图 9 为合成 PCD 的背散射图像,图像中白色部分为 Co,可以看出,Co 在样品中分布比较均匀,以孔形存在于金刚石颗粒之间,没有

出现大量聚集在一起的情况。对图片放大后(见图 9(b))发现,Co 存在于金刚石颗粒之间,并充满金刚石颗粒之间形成的圆形孔隙。

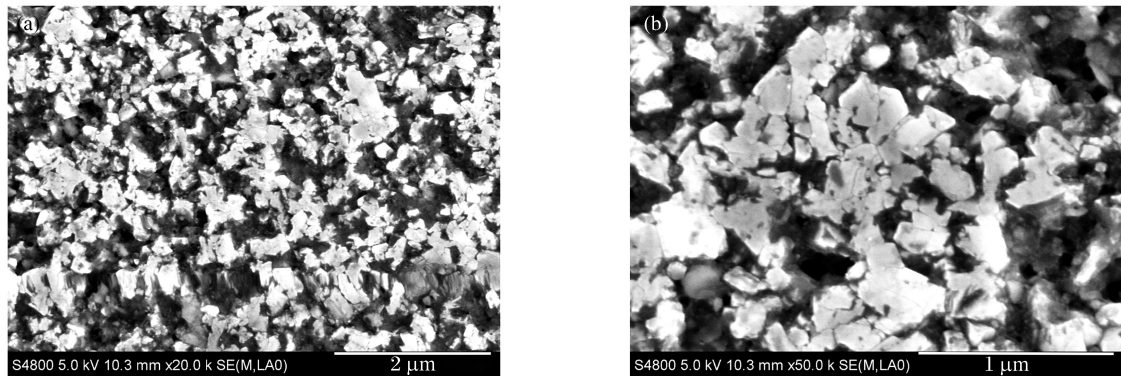


图 8 5.5 GPa、1500 °C 下合成亚微米 PCD 样品经过酸处理后的 SEM 图

Fig. 8 SEM image of sub-micron PCD sample sintered at 5.5 GPa and 1500 °C after acid treatment

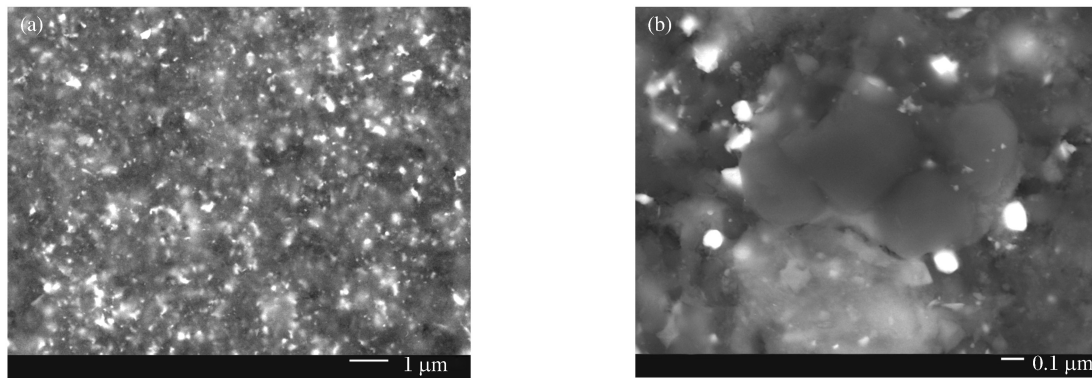


图 9 5.5 GPa、1500 °C 下合成亚微米 PCD 样品的 EBSD 图

Fig. 9 EBSD image of sub-micron PCD sample sintered at 5.5 GPa and 1500 °C

2.4 能谱(EDS)分析

为了获得 Co 在合成 PCD 样品中的含量,对合成的 PCD 样品进行 EDS 能谱分析。图 10 为合成 PCD 样品的表面能谱图,其中表面白色条状物为抛光未彻底钨杯剩余的残屑。表 2 为通过 EDS 分析得到的 PCD 样品中表层各元素的含量,其中 w 和 χ 分别为质量分数和物质的量分数,由表 2 可知,Co 的质量分数为 13.84%。

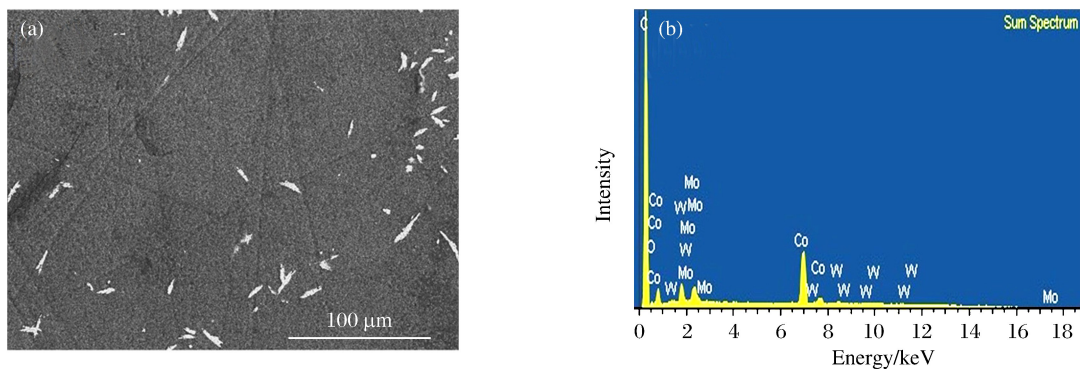


图 10 5.5 GPa、1500 °C 下合成亚微米 PCD 样品 EDS 图

Fig. 10 EDS image of sub-micron PCD sample sintered at 5.5 GPa and 1500 °C

表 2 5.5 GPa、1500 °C 合成的亚微米 PCD 样品中各元素的含量

Table 2 Element content of sub-micron PCD sample at 5.5 GPa and 1500 °C

Element	$w/\%$	$\chi/\%$	Element	$w/\%$	$\chi/\%$	Element	$w/\%$	$\chi/\%$
C (K)	77.70	92.80	Co (K)	13.84	3.37	W (M)	2.69	0.21
O (K)	3.69	3.31	Mo (L)	2.08	0.31			

3 结 论

以 0.5、10.0 μm 金刚石微粉为初始粉料,以 WC-16%Co 为基底材料,利用国产铰链式 $6 \times 1400 \text{ t}$ 大腔体静高压装置,以分层组装的方法对 PCD 的合成工艺进行了探索性实验,并对合成的样品进行了一系列的分析和检测,主要结论如下。

(1) 性能优异的亚微米级 PCD 稳定、可重复的合成工艺为:压力 5.5 GPa,温度 1500 °C,保温时间 15 min。实验合成的亚微米级 PCD 样品硬度达到 57 GPa,远超工业产品性能。

(2) 使用分层组装的方法可以使 Co 均匀地分散在 PCD 样品中,并充满金刚石颗粒之间形成的圆形孔隙,从而保证样品具备均匀、优异的性能。

(3) 温度和保温时间对合成 PCD 样品性能具有很大的影响,通过选取合理的温度和保温时间可以合成出性能较好的 PCD 样品。

参考文献:

- [1] KANER R B, GILMAN J J, TOLBERT S H. Designing superhard materials [J]. Science, 2005, 308(5726): 1268-1269.
- [2] HUANG Q, YU D L, XU B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability [J]. Nature, 2014, 510(7504): 250.
- [3] ZHAO Y, HE D W, DAEMEN L L, et al. Superhard B-C-N materials synthesized in nanostructured bulks [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(12): 3139-3145.
- [4] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Materials: ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. Nature, 2003, 421(6923): 599-600.
- [5] CHUNG H Y, WEINBERGER M B, LEVINE J B, et al. Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure [J]. Science, 2007, 316(5823): 436-439.
- [6] DUBROVINSKAIA N, SOLOZHENKO V L, MIYAJIMA N, et al. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: noncarbon material has reached diamond hardness [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(10): 101912.
- [7] QIN J Q, HE D W, WANG J H, et al. Is rhenium diboride a superhard material? [J]. Advanced Materials, 2010, 20(24): 4780-4783.
- [8] TIAN Y J, XU B, YU D L, et al. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride [J]. Nature, 2013, 493(7432): 385-388.
- [9] TANG H, WANG M Z, HE D W, et al. Synthesis of nano-polycrystalline diamond in proximity to industrial conditions [J]. Carbon, 2016, 108: 1-6.
- [10] BUNDY F P, HALL H T, STRONG H M, et al. Man-made diamonds [J]. Nature, 1955, 176(4471): 51-55.
- [11] SKURY A L D, BOBROVNITCHII G S, MONTEIRO S N. The graphitization process and the synthesis of diamonds from a C-Ni-Mn system [J]. Carbon, 2004, 42(12/13): 2369-2373.
- [12] HONG S M, AKAISHI M, KANDA H, et al. Dissolution behaviour of fine particles of diamond under high pressure sintering conditions [J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 10(3): 164-166.
- [13] YAO B, WANG A M, DING B Z, et al. Study on structure of a new binding phase in polycrystalline diamond [J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14(13): 931-933.

- [14] HONG S M, AKAISHI M, KANDA H, et al. Behaviour of cobalt infiltration and abnormal grain growth during sintering of diamond on cobalt substrate [J]. *Journal of Materials Science*, 1988, 23(11): 3821-3826.
- [15] HALL H T. Sintered diamond: a synthetic carbonado [J]. *Science*, 1970, 169(3948): 868-869.
- [16] KATZMAN H, LIBBY W F. Sintered diamond compacts with a cobalt binder [J]. *Science*, 1971, 172(3988): 1132-1134.
- [17] WILKS J, WILKS E. Properties and applications of diamond [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [18] AKAISHI M, OHSAWA T, YAMAOKA S. Synthesis of fine-grained polycrystalline diamond compact and its microstructure [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(1): 5-10.
- [19] BOVENKERK H P, KIBLER G M. Diamond and cubic boron nitride abrasive compacts using size selective abrasive particle layers: US 4311490 A [P]. 1982-01-19.
- [20] ZHANG Y, KOU Z, LI Y, et al. High pressure and high temperature sintering of fine-grained PCD using bi-layered assembly [J]. *High Pressure Research*, 2009, 29(2): 325-334.
- [21] XU C, HE D W, WANG H K, et al. Nano-polycrystalline diamond formation under ultra-high pressure [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2013, 36(1): 232-237.
- [22] 洪时明, 罗湘捷, 陈叔鑫, 等. D—D 结合型金刚石聚晶的高压合成研究 [J]. *高压物理学报*, 1990, 4(2): 105-113.
HONG S M, LUO X J, CHEN S X, et al. Experimental on sintering diamond with direct bonding between diamond particles [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1990, 4(2): 105-113 .

Sub-Micron Polycrystalline Diamond Synthesis under High Temperature and High Pressure

LU Jingrui, KOU Zili, LIU Teng, ZHANG Leilei, DING Wei, ZHANG Qiang,
WANG Qiang, YANG Ming, GONG Hongxia, HE Duanwei

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: Due to its wide range of applications as a superhard material, polycrystalline diamond (PCD) has been used in oil- and gas-drilling, tool cutting, making of wear-resistant parts. At present, the average size of industrial synthetic PCD is above the micron dimension, but synthesizing the PCD with a size below the micron dimension remains a tough challenge. In this work, we succeeded synthesizing sub-micron polycrystalline diamond under high temperature and high pressure using the infiltrating technique. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), electron backscatter diffraction (EBSD), energy dispersive spectrometer (EDS) and hardness test. These results show that the hardness of the PCD thus synthesized is 57.0 GPa under 5.5 GPa and 1500 °C when the hold time of temperature is 15 min; that the Co can disperse uniformly in PCD as a round hole used the bi-layered assembly so that the PCD demonstrates uniform and excellent performance; and that it is found from its sintering process that the temperature and holding time play an important role in its synthetic process.

Keywords: sub-micron; synthesis; Vickers hardness; high temperature and high pressure; binder; polycrystalline diamond

纯 PCBN 高压烧结行为与工艺规律^{*}

邓雯丽^{1,2,3}, 邓福铭^{1,2,3}, 张 鹏^{1,2,3}, 周蕾蕾^{1,2,3}, 席沛尧^{1,2,3}, 马向东^{1,2}

(1. 中国矿业大学(北京)超硬刀具材料研究所, 北京 100083;

2. 中国矿业大学(北京)高压新材料研发中心, 北京 100083;

3. 焦作天宝恒祥机械科技有限公司, 河南 焦作 454150)

摘要:采用粒度为 10 μm 的纯 cBN 微粉在不同的高压烧结工艺参数(烧结压力、温度和时间)下制备了纯聚晶立方氮化硼(PCBN)烧结体。利用扫描电镜观察了 PCBN 烧结体的微结构,并测试了其耐磨性和抗压强度,进而讨论了压力、温度和烧结时间对纯 PCBN 烧结体性能的影响规律。结果表明:对纯 PCBN 烧结体性能影响最大的因素是烧结压力,其次是烧结温度和烧时间;在本实验条件下,当压力为 9 GPa、温度为 1700 $^{\circ}\text{C}$ 和烧时间为 240 s 时,高压烧结得到的纯 PCBN 烧结体样品性能最优,其磨耗比为 10 200,抗压强度为 2.52 GPa。

关键词:立方氮化硼(cBN);纯 PCBN 烧结体;高压高温;耐磨性;抗压强度

中图分类号: O521.2;O521.9;TG74

文献标识码: A

聚晶立方氮化硼(Polycrystalline Cubic Boron Nitride, PCBN)是 20 世纪 70 年代初发展起来的一种新型超硬复合材料,由于其具有较高的硬度与耐磨性,同时具有比金刚石更优的耐热性和化学惰性^[1-4],因此特别适用于淬硬钢、铸铁及其他高硬度材料的切削加工。目前使用的 PCBN 刀具材料主要有含黏结剂的金属型^[5-6]、陶瓷型^[7-9]和金属-陶瓷混合型^[10-11]。金属结合剂会降低 cBN(Cubic Boron Nitride)的耐热性^[2-3];含碳化物、氮化物、碳氮化物等陶瓷结合剂的 PCBN 适合于基于“金属软化效应”的硬态干切削,然而,当陶瓷黏结相含量过高时,不仅会使 PCBN 的硬度降低、刀具的使用寿命缩短,而且其抗热冲击性也变差,高速切削过程中容易产生崩刃,难以胜任高速硬态干切削的使用性能要求^[3-4]。上述情况中,含黏结剂 PCBN 中的非 cBN 组分降低了 cBN 烧结体的硬度和强度,直接导致了其耐磨性和耐热性降低,因此纯 PCBN 烧结体已经成为近年来国内外研究的热点^[12-16]。目前纯 PCBN 的制备方法主要有两种:一种是首先将 hBN 高压高温烧结成 cBN,然后将 cBN 粉末经高温高压烧结成纯 PCBN^[14-15];另一种是由 hBN^[16]或 gBN^[17]作为原料,直接经高温高压合成为纯 PCBN。纯 PCBN 与含黏结剂 PCBN 材料的高压烧结工艺特点完全不同,其中纯 PCBN 材料的高温高压合成条件十分苛刻,要求更高的烧结压力、烧结温度及 cBN 颗粒表面洁净度,因此迫切需要研究烧结压力、烧结温度和时间等因素对纯 PCBN 烧结体性质的影响。

为了揭示纯 cBN 的高压烧结行为和工艺规律,本工作通过研究高压烧结工艺参数对纯 PCBN 烧结体微结构与性能的影响,得到较优的高压烧结工艺参数,以期研制开发出高性能的纯 PCBN 刀具材料,为促进我国纯 PCBN 刀具材料的推广应用奠定理论和技术基础。

^{*} 收稿日期: 2017-07-17; 修回日期: 2017-07-23

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20120023110016);北京市自然科学基金与北京市科学技术研究院联合基金(L150012);国家自然科学基金(51172278)

作者简介: 邓雯丽(1990—),女,博士研究生,主要从事聚晶立方氮化硼超硬复合材料研究。

E-mail: 393454753@qq.com

通信作者: 邓福铭(1963—),男,博士,教授,主要从事金刚石、立方氮化硼及其他超硬复合材料研究。

E-mail: dfm@cumt.edu.cn

1 实验过程与方法

实验采用由富耐克公司生产的、型号为 M-850 的纯 cBN 微粉,其粒度为 10 μm,纯度为 99.5%。因为获得 cBN-cBN 结合需要 cBN 表面足够洁净,所以实验前先对 cBN 粉末进行高温真空处理。处理后的 cBN 粉末组装到钼杯里,然后和其他材料组装到一起进行高压高温烧结实验。

由于本实验要求的压力很高,因此使用了腔体增压技术,在充分考虑高压合成安全性和稳定性的条件下,通过改进传统高压腔体结构和组装方式,如改变顶锤结构设计和合理优化合成腔体结构,使高压烧结腔体的最高压力达到 10 GPa。为了实验安全起见,本实验采用的最高压力低于设备的极限压力,为 9 GPa。另外,本实验中的最高烧结温度达到 1 800 ℃,对烧结腔体加热方式也提出了更高的要求。实验时采用间接加热方式,依靠腔体内部的发热体加热 cBN 粉末,并采用了腔体保温措施,以加强高压烧结系统的安全性和腔体烧结温度的均匀性。实验过程中,利用 Bi、Ba、Ti 金属丝的高压相变点标定腔体内部的实际压力,采用双铂铑 B 型热电偶标定腔体内实际温度,并根据标定结果确定实验表压和加热功率对应的腔体压力与温度。

高压烧结实验完成后,首先在普通平面磨床上利用金刚石砂轮将各烧结的纯 PCBN 样品磨平,然后在 BDMT-JP903 型镜面抛光机上抛光至镜面光泽,最后采用丙酮清洗、烘干,从而获得用于测试分析的样品。采用 HITACHI S-3400N 型扫描电镜(SEM)对抛光后的样品进行显微形貌观察及 EDS 能谱分析;采用日本理光 D/max-rA 12 kW 型 X 射线衍射仪分析高压烧结纯 PCBN 样品中的物相及组成;采用法国 JY 公司生产的 HR800 显微共焦拉曼光谱仪(激发光源为 Ar 激光器,波长为 514.5 nm,功率为 25 mW)进一步分析确定高压烧结 cBN 材料中是否存在 hBN 相;采用 JS2000 型金刚石烧结体磨耗比仪,按照 JB/T3235—2013 标准,在砂轮转速为 5 000~5 500 r/min,工作台摆动频率为 35~40 min⁻¹,进给压力为 2~4 N 的条件下,通过烧结样品与标准砂轮对磨进行纯 PCBN 样品的磨耗比测定,并参照国家标准测试烧结纯 PCBN 样品的抗压强度。高压烧结实验设计方案及测试结果见表 1,其中 *p* 为烧结压力,*T* 为烧结温度,*t* 为烧结时间,*Q* 为磨耗比,*S* 为压缩强度。

表 1 纯 PCBN 高压烧结实验设计方案与测试结果

Table 1 Design of the sintering experiment and measurement results of sintered pure PCBN samples

No.	<i>p</i> /GPa	<i>T</i> /℃	<i>t</i> /s	<i>Q</i>	<i>S</i> /GPa	No.	<i>p</i> /GPa	<i>T</i> /℃	<i>t</i> /s	<i>Q</i>	<i>S</i> /GPa
1	9	1 500	240	4 560	1.46	6	9	1 700	270	9 620	2.46
2	9	1 600	240	5 390	1.68	7	6	1 700	240	1 030	0.95
3	9	1 800	240	8 370	2.41	8	7	1 700	240	4 760	1.78
4	9	1 700	180	5 050	1.55	9	8	1 700	240	7 570	2.36
5	9	1 700	210	6 390	1.68	10	9	1 700	240	10 200	2.52

2 实验结果与讨论

2.1 烧结温度对纯 PCBN 烧结体微结构与性能的影响

表 1 为 cBN 粒度为 10 μm 时,在不同烧结条件下制备的纯 PCBN 烧结体性能测试结果。由表 1 可知,在烧结压力为 9 GPa、烧结时间为 240 s、不同烧结温度条件下,纯 PCBN 烧结体的性能随着温度的升高先升高后降低(见图 1)。当烧结温度为 1 700 ℃时,10 号烧结样品的性能最佳,其磨耗比为 10 200,抗压强度为 2.52 GPa。温度进一步升高,PCBN 烧结体的性能反而下降。当温度为 1 500 ℃时,1 号样品的性能最低,其磨耗比和抗压强度分别为 4 560 和 1.46 GPa,与 10 号样品相比,其磨耗比和抗压强度分别降低了 55.3%和 42.1%。这是因为当烧结温度过低时,cBN 晶粒塑性变形不充分,cBN 晶粒间不易产生粘连,导致烧结体中原始颗粒形貌依然可见,从而使烧结体性能变差,如图 2(a)所示。当达到适当的烧结温度时,在压力作用下 cBN 晶粒碎化和塑性变形充分,使碎化的新鲜晶面之间 cBN-cBN 直接

结合变得容易,由于晶粒变得更细小,cBN 晶粒得以形成广泛的空间骨架结构,如图 2(b)所示,即可能形成了 cBN-cBN 的直接键合,烧结纯 PCBN 样品的性能得以提高。当烧结温度过高时,可能导致烧结体中的晶粒再结晶长大,烧结样品的性能变差。

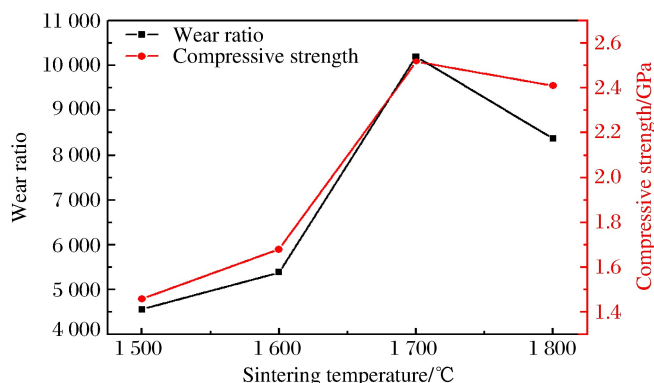


图 1 不同烧结温度下所得纯 PCBN 烧结体的磨损比和抗压强度

Fig. 1 Wear ratio and compressive strength of sintered pure PCBN samples at different sintering temperatures

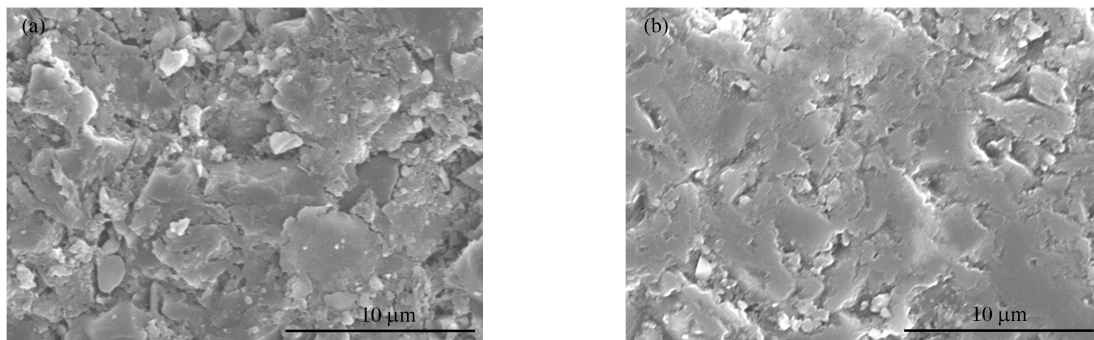


图 2 不同烧结温度下纯 PCBN 烧结体的 SEM 形貌照片:(a) 1500 °C,(b) 1700 °C

Fig. 2 SEM images of the pure PCBN sintered bodies at different temperatures:(a) 1500 °C,(b) 1700 °C

2.2 烧结时间对纯 PCBN 烧结体微结构与性能的影响

图 3 给出了烧结压力为 9 GPa、烧结温度为 1700 °C、不同烧结时间条件下烧结纯 PCBN 样品的耐磨性和抗压强度的变化。从图 3 可以看出:随着烧结时间从 180 s 增加到 240 s,纯 PCBN 烧结体的磨损比由 5 050 增加到 10 200,提高约 102.0%;抗压强度从 1.55 GPa 增至 2.52 GPa,提高了约 62.6%。之后随着烧结时间的延长,纯 PCBN 烧结体的性能反而下降。其原因是随着烧结时间的延长,cBN 晶粒塑性流动充分,cBN 晶粒间的直接结合增多,使 PCBN 烧结体的耐磨性和抗压强度增加,如图 4(a)和图 4(b)所示;但烧结时间过长时,cBN 晶粒通过回复再结晶长大使 PCBN 烧结体的性能下降。

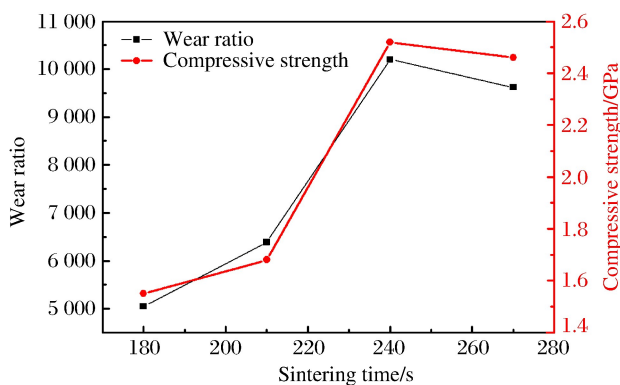


图 3 不同烧结时间下所得纯 PCBN 烧结体的磨损比和抗压强度

Fig. 3 Wear ratio and compressive strength of sintered pure PCBN samples at different sintering times

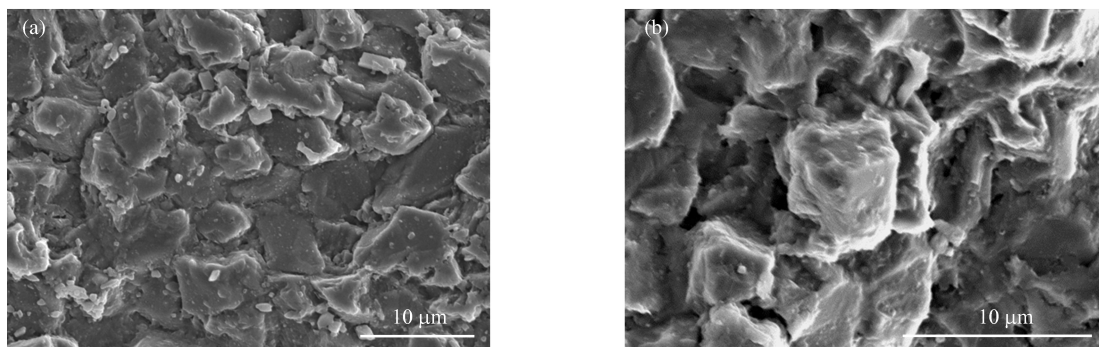


图4 不同烧结时间下纯 PCBN 烧结体的 SEM 形貌照片:(a) 240 s,(b) 270 s

Fig. 4 SEM images of the pure PCBN sintered bodies at different sintering times:(a) 240 s,(b) 270 s

2.3 烧结压力对纯 PCBN 烧结体微结构与性能的影响

图5给出了烧结温度为1700℃、烧结时间为240 s、不同烧结压力条件下纯 PCBN 烧结体磨耗比和抗压强度的变化曲线。由图5可知,纯 PCBN 烧结样品的磨耗比和抗压强度均随着烧结压力的增加而增加。当烧结压力为6 GPa时,7号样品的磨耗比和抗压强度均很低,分别为1030和0.95 GPa,说明在此烧结压力下,cBN晶粒难以塑性流动形成cBN-cBN直接结合;从6 GPa升压到8 GPa,烧结样品的磨耗比和抗压强度随着压力增加而增加的速率加快;之后再继续升压,烧结样品的磨耗比和抗压强度随压力增加而增加的速率也并不降低。当烧结压力升至本实验设计的最高压力9 GPa时,烧结样品的磨耗比和抗压强度均达到最大值,分别为10200和2.52 GPa,相比于6 GPa压力下烧结样品的磨耗比和抗压强度分别提高了890.3%和165.3%。这表明烧结压力是影响烧结纯 PCBN 性能的主要因素,其作用机制主要是通过cBN晶粒在高压下的逆转化和高压塑性流变进行。

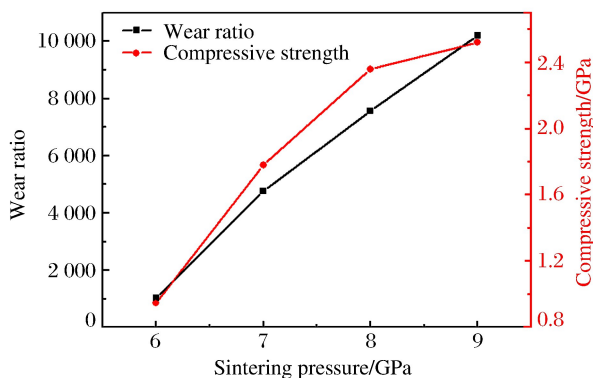


图5 不同烧结压力下所得纯 PCBN 烧结体的磨耗比和抗压强度

Fig. 5 Wear ratio and compressive strength of sintered pure PCBN samples at different sintering pressures

图6为不同烧结压力条件下烧结纯 PCBN 样品的XRD图谱。由图6可知:当压力为7 GPa时,烧结cBN样品中出现了hBN相,说明在此压力下cBN晶粒发生了逆转化;当压力为9 GPa时,烧结样品中未出现hBN相,说明cBN晶粒并未发生cBN逆转化。烧结纯 PCBN 样品中hBN相的出现将大大降

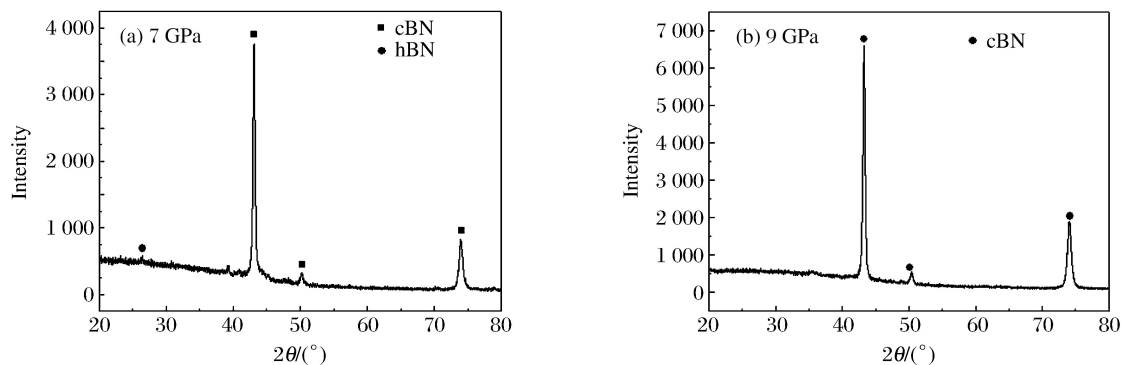


图6 不同烧结压力下纯 PCBN 烧结体的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectra of the pure PCBN sintered bodies at different sintering pressures

低其力学性能。压力通过塑性流变影响烧结纯 PCBN 烧结体性能的作用可能更大,尤其是在比本实验更高压力的情况下。文献[18]采用亚微米的 cBN 合成了具有纳米结构性能的亚微米纯 cBN 聚晶,并指出在超过 cBN 本身屈服强度的超高压高温条件下,cBN 晶粒将发生强烈的塑性变形,产生大量的位错、滑移带、层错及孪晶等晶体缺陷,起到类似于纳米晶界的作用,提高材料的强度和硬度;另一方面,超高压高温条件可以提供实现材料致密化和键合所需的塑性变形。综上可知,纯 PCBN 高压烧结过程中,最关键的影响因素是压力,其次是烧结温度,最后是烧结时间。

3 结 论

(1) 随着烧结压力、温度、时间增加,纯 PCBN 烧结体的耐磨性和抗压强度均有所提高,但以烧结压力影响最显著,其次是烧结温度,最后为烧结时间。

(2) 烧结压力是通过高压下 cBN 逆转化、晶粒碎化及塑性流动起作用的。压力越高,晶粒碎化越严重,小颗粒充填大颗粒间隙,压力均衡作用越强,cBN 逆转化可能性越小;同时晶粒碎化和塑性变形越严重,cBN-cBN 直接键合的可能性越大。

(3) 烧结压力过低时,cBN 处于亚稳态,导致 cBN 发生逆转化;只有当压力足够高、cBN 处于稳态时,烧结温度和烧结时间才能通过回复再结晶影响烧结体性能。

(4) 本实验条件下较优工艺参数为烧结压力 9 GPa、烧结温度 1700 °C、烧结时间 240 s,在此条件下 10 μm cBN 烧结的纯 PCBN 样品性能最优,其磨耗比为 10 200,抗压强度为 2.52 GPa。

参考文献:

- [1] 彭进,侯永改,董企铭,等. 聚晶立方氮化硼(PCBN)的制备及应用研究进展 [J]. 金刚石与磨料磨具工程,2008,28(4):81-86.
PENG J, HOU Y G, DONG Q M, et al. Progress in preparation and application of polycrystalline cubic boron nitride [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2008, 28(4): 81-86.
- [2] 王光祖,张相法. 立方氮化硼 [M]. 郑州:河南科技出版社,1995.
WANG G Z, ZHANG X F. Cubic boron nitride [M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1995.
- [3] 刘献礼. 聚晶立方氮化硼刀具及其应用 [M]. 哈尔滨:黑龙江科技出版社,1999.
LIU X L. Polycrystalline cubic boron nitride cutting tool and its application [M]. Harbin: Heilongjiang Science and Technology Press, 1999.
- [4] 屠厚泽. 聚晶立方氮化硼切削刀具的研究现状及其发展 [J]. 探矿工程,1995,22(2):14-16.
TU H Z. Research situation and its development of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool [J]. Drilling Engineering, 1995, 22(2): 14-16.
- [5] RONG X Z, YANO T. TEM investigation of high-pressure reaction-sintered cBN-Al composites [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(14): 4705-4710.
- [6] BENKO E, KLIMCZYK P, MORGIEL J, et al. Electron microscopy investigations of the cBN-Ti compound composites [J]. Materials Chemistry & Physics, 2003, 81(2): 336-340.
- [7] GARBUZ T O, BEZHENAR M P, BOZHKO S A, et al. Physico-mechanical and physicochemical interaction at sintering of cBN-TiB₂ composites under high pressure [J]. Functional Materials, 2007, 14(1): 130-133.
- [8] 王庆明. 对陶瓷粘结相立方氮化硼刀具材料的物理机械性能和加工性能的研究 [J]. 工具技术, 1985, 29(8): 44-46.
WANG Q M. Study on physical-mechanical and processing properties of PcBN cutting tool with ceramic binders [J]. Tool Engineering, 1985, 29(8): 44-46.
- [9] 刘进,姜伟,李丹,等. AlN 基 CBN 整体烧结体的研究 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2006(5): 57-61.
LIU J, JIANG W, LI D, et al. Study on the solid sintering of cBN-AlN composites [J]. Diamond Abrasives & Engineering, 2006(5): 57-61.
- [10] 刘一波,彭先奇,屠厚泽,等. Al+TiC_{0.47}+B 系掺杂制备多晶立方氮化硼烧结过程分析 [J]. 粉末冶金工业, 1998,

- 8(2):15-20.
- LIU Y B, PEMG X Q, TU H Z. Analysis for sintering process of PcBN with dopants $\text{Al}+\text{TiC}_{0.47}+\text{B}$ [J]. Powder Metallurgy Industry, 1998, 8(2):15-20.
- [11] BEZHENAR M P, BOZHKO S A, GARBUZ T O, et al. Titanium/aluminum diborides in composites produced in the cBN-TiC-Al system by reaction sintering under high pressure [J]. Journal of Superhard Materials, 2008, 30(5):317-325.
- [12] FLEMING M A, BOSSOM P K. PCBN-performance goals for the 21st century [J]. Industrial Diamond Review, 2000, 60(4):259.
- [13] OHASHI T, YAMAMOTO K, HAMADA Y, et al. Some properties and cutting performance of polycrystalline cubic boron nitride with no additives [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1998, 16(16):403-407.
- [14] D'EVELYN M P, TANIGUCHI T. Elastic properties of translucent polycrystalline cubic boron nitride as characterized by the dynamic resonance method [J]. Diamond & Related Materials, 1999, 8(8/9):1522-1526.
- [15] TANIGUCHI T, AKAISHI M, YAMAOKA S. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(1):162-169.
- [16] SUMIYA H, UESAKA S, SATOH S. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(5):1181-1186.
- [17] DUB S N, PETRUSHA I A. Mechanical properties of polycrystalline cBN obtained from pyrolytic gBN by direct transformation technique [J]. High Pressure Research, 2006, 26(2):71-77.
- [18] LIU G D, KOU Z L, YAN X Z, et al. Submicron cubic boron nitride as hard as diamond [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(12):121901.

Sintering Behavior and Technical Rule of Pure PCBN Synthesized under High Pressure

DENG Wenli^{1,2,3}, DENG Fuming^{1,2,3}, ZHANG Peng^{1,2,3}, ZHOU Leilei^{1,2,3},
XI Peiyao^{1,2,3}, MA Xiangdong^{1,2}

(1. *Institute of Superhard Cutting Tool Materials, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;*

2. *Research Center of High Pressure Materials, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;*

3. *Jiaozuo Tianbao Huanxiang Machinery Technology Co. Ltd., Jiaozuo 454150, China)*

Abstract: In the present work, pure polycrystalline cubic boron nitride (PCBN) sintered bodies were synthesized under different high pressure sintering conditions using 10 μm -sized cBN grains. The microstructure of the sintered pure PCBN bodies were investigated using the scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The wear ratio and compressive strength of the sintered pure PCBN bodies were tested, and the effects of the sintering pressure, temperature and holding time on the microstructure and properties of sintered pure PCBN bodies were examined. The results show that the factors exerting the most significant influence on the properties of the sintered samples are the pressure, the sintering temperature and the holding time, in order of their degrees of influence. When they are 9 GPa, 1700 °C and 240 s, respectively, the optimal properties of the pure PCBN are achieved, *i. e.* with the wear ratio as 10 200 and the compressive stress as 2.52 GPa.

Keywords: cubic boron nitride (cBN); sintered pure PCBN body; high pressure and high temperature; wear ratio; compressive strength

爆速对纳米铝粉爆炸烧结性能的影响^{*}

桑圣军¹, 郭浩哲¹, 李 斌¹, 王永旭¹, 王志平², 解立峰¹

(1. 南京理工大学安全工程系, 江苏 南京 210094;

2. 四平市高斯达纳米材料设备有限公司, 吉林 四平 136001)

摘要: 为了掌握纳米金属粉烧结成型技术, 将纳米铝粉置于改良设计的可泄压式爆炸烧结装置中, 得到了密实度达 98% 以上的纳米铝棒。通过改变铵梯炸药和木粉的比例调节炸药的爆速, 研究了不同爆速下烧结铝棒的性能。利用金相显微镜观察烧结棒的微观结构, 并对烧结棒的密实度、硬度等性能进行测量。结果表明: 通过降低爆速可以减小马赫孔的产生, 但爆速过低, 会导致烧结棒的密实度和硬度等性能降低; 当采用爆速为 2 158 m/s 的炸药时, 可制得无马赫孔、高硬度、高密实度、晶粒细小的均质烧结棒。

关键词: 爆炸烧结; 纳米铝粉; 爆速; 马赫孔

中图分类号: O389; TG392

文献标识码: A

近年来关于纳米材料的研究表明, 相对于传统材料, 纳米材料具有很多优良的物理化学特性, 如较高的强度、硬度、磁学性能和耐腐蚀性等^[1-2]。爆炸烧结纳米金属粉末是利用炸药爆轰产生的激波作用于粉末颗粒, 使颗粒表面在极短时间内发生高温热熔和高压压实成型^[3]的一种新型纳米材料加工技术。与传统的热压烧结和热等静压烧结等方法相比, 爆炸烧结纳米金属粉具备独特的优点。(1) 具备高压性, 可以烧结出密实度较高的金属材料。目前国内外有关非晶钴基合金、微晶铝及其合金的烧结密度均已超过理论密度的 98%^[4-5]。(2) 具备快速升温、瞬间冷却的特性。李晓杰等^[6]研究表明, 由于激波加载的瞬时性, 爆炸烧结时颗粒从常温升至熔点温度所需的时间极短, 通常为微秒级, 使温升仅限于金属粉末颗粒表面, 而颗粒内部仍然保持温度相对较低的状态。爆炸烧结成型后颗粒内部的低温状态将对颗粒表面起冷却“淬火”作用, 可以防止晶粒“长大”, 使其微观结构维持在纳米级。因此, 爆炸烧结成型制备的纳米级金属棒材微观粒径达到纳米级, 仍可以保持其在纳米粉末状态下的优良特性。

目前, 爆炸烧结制备工艺上的主要难题在于如何排出粉末颗粒间存在的气体。气体受到挤压会形成高压气体, 使烧结的材料更容易出现马赫孔、不规则孔洞等, 从而对材料的性能产生极大的影响^[7]。传统的爆炸烧结工艺大多通过高温预热排出粉末颗粒间的气体, 减小气体对烧结性能的影响, 例如 Vesenjok 等^[8]在纳米 γ -Al₂O₃ 陶瓷粉末的预热爆炸压实实验中使用了这一方法。但是, 在预热过程中, 粉末颗粒可能发生团聚现象, 不易保持粉末颗粒的微观形态^[9-11]。为了解决该问题, 本研究使用了一种可泄压式爆炸烧结装置, 在爆炸烧结成型瞬间排出粉末中的气体。

铝及其合金材料由于密度小、导电性优良和表面氧化层耐腐蚀等优点被广泛应用于工业生产和日常生活中, 但传统铝材的硬度普遍较低, 使用寿命及安全性得不到有效保证, 因此, 本实验以纳米铝粉作为研究对象, 研究炸药爆速对爆炸烧结棒性能的影响。根据陈代贵等^[12]的工作, 通过调节木粉的比例控制炸药爆速, 以期制取无马赫孔、高硬度、高密实度和晶粒细小的均质烧结棒。

^{*} 收稿日期: 2017-05-15; 修回日期: 2017-05-21

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(2013DFR0080); 江苏省科技支撑计划项目(BE2014735)

作者简介: 桑圣军(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事工程力学研究. E-mail: ssjiphx@sina.cn

通信作者: 解立峰(1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事爆炸力学应用研究. E-mail: xielifeng319@sina.com

1 实验方法

1.1 爆炸烧结过程分析

使用炸药爆炸产生的爆轰波将铝粉压实烧结成型,主要涉及4个过程:(1)炸药爆炸后产生爆轰波挤压打击管,使其被压缩、变形甚至断裂;(2)打击管在爆轰波加载的作用下打击包套,使包套产生压缩、变形,挤压铝粉;(3)当包套被压缩至相对静止状态后,沿着包套向内形成透射冲击波,使铝粉被瞬间压实到密实状态;(4)当冲击波传播到铝棒的中心区域时,若冲击波仍具有较高的能量,四周的冲击波会发生碰撞,形成反射冲击波,对铝棒的中心区域产生破坏,形成马赫孔^[13]。

由于打击管的强度相对于强爆轰波而言可以忽略,因此第1个过程可以简化成冲击波与自由面的相互作用。根据瞬时爆轰的CJ理论可知:在冲击波到达自由面时,波面压力立即下降为零,打击管开始膨胀并向前飞散,获得一个速度增量

$$u_1 = \frac{2D'}{k-1} \sqrt{\frac{k}{2(k+1)}} \quad (1)$$

式中: u_1 为打击管的运动速度, D' 为炸药爆轰波波速, k 为炸药的多方指数。第2个过程可以简化成两物体高速碰撞产生透射冲击波的过程。由于打击管和包套采用相同的材质,由“速度减半规则”可知

$$u_2 = u_1/2 \quad (2)$$

式中: u_2 为打击管和包套发生高速碰撞产生的透射冲击波的波速。根据(1)式和(2)式可知,由于透射冲击波的波速大小 u_2 正比于爆轰波波速 D_j ,而冲击波波速与炸药的爆速正相关,因此,爆速对爆炸烧结效果的影响实际上是冲击波加载波速对粉末压实的影响。

第3个过程为冲击波在粉末介质中的传播过程,可以将粉末介质当作流体计算。由于冲击波在压实粉末过程中,波后会产生同向追赶的稀疏波,使冲击波发生衰减。根据冲击波衰减理论^[14]

$$D = c_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{x_1}{t_1} - c_0 \right) \left(\frac{t_1}{t} \right)^{1/2} \quad (3)$$

式中: D 为冲击波传播过程中的波速, c_0 为粉末中的声速, x_1 为冲击波被稀疏波追赶上的交点位置, t_1 为稀疏波追赶上冲击波的时间, t 为到达所求位置时冲击波的传播时间。

第4个过程为冲击波加载到粉末中心后发生的反射过程,可以简化成冲击波的对撞过程。若前一过程中在冲击波到达铝棒中心前波速已降为零,则不存在第4个过程,这是由于冲击波到达中心区域前已完全耗散,中心区域的铝粉不会被压实。若冲击波传播至中心区域时,仍然具有较高的波速,此时会发生正规碰撞(碰撞冲击大小相等且方向相反)和非正规斜碰撞(碰撞冲击波呈一定角度斜碰撞,也称为马赫碰撞),马赫碰撞形成的斜激波会对已压实的铝棒造成毁伤,形成马赫孔^[15]。因此,可以通过调节爆速有效控制冲击波的波速,减小甚至消除马赫孔,从而制备出具有高硬度、高密实度的纳米铝棒。

1.2 爆炸烧结装置及参数

本实验采用改良的可泄压式爆炸烧结装置,如图1所示。该装置使用了打击管与包套的双层管设计,与单层打击管相比,爆轰波加载更为稳定,因此烧结出的金属材料性能更加优良。与传统烧结装置相比,该装置基座上开有尺寸为 $\varnothing 10 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ 的柱状孔,柱状孔上装有薄铁片和开孔垫片,以达到泄压的目的。另外,打击管和包套的外径分别为45和30 mm,长度分别为160和140 mm,两者厚度均为2 mm。外层的装药厚度为13 mm。

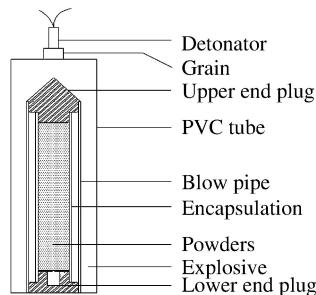


图1 爆炸烧结装置

Fig. 1 Device of explosive sintering

1.3 实验原料及方案设计

本实验研究的对象是纳米铝粉,由四平市高斯达纳米材料设备有限公司提供,纯度达99.9%。通

过 QUANTA 250 FEG 扫描电镜(Scanning Electron Microscope,SEM) (FEI Ltd. ,America)分析其微观形貌,如图 2 所示。可以看出,实验用的铝粉粒径基本均匀一致,达到了纳米级。

实验过程中,为了防止铝粉氧化和吸潮,将烧结装置与纳米铝粉一起放入充满氩气保护气氛的干燥密闭手套箱内。在包套内装入约 100 g 的纳米铝粉(约 50%理论密度)并压实密封,从手套箱内取出烧结装置,在外套管和打击管之间加入炸药,用雷管引爆药柱起爆,获得烧结棒材,通过线切割机等加工设备切割打击管和包套,从而获得所需的纳米铝棒。

使用铵梯炸药作为烧结用药,通过改变铵梯炸药中的木粉比例调节炸药的爆速,研究爆速对烧结棒性能的影响。实验中共配置 6 组铵梯炸药,其木粉质量分数分别为 0%、5.0%、7.5%、10.0%、12.5% 和 15.0%,并通过 ZBS-10 型十段智能爆速仪测量 6 组炸药的爆速。查阅文献[14]可知,爆速与装药直径、密度、粒度、外界的约束条件和起爆条件等因素有关,通常随着装药直径的增加而增大,直径增加爆速不再增加的最小装药直径称为极限直径(Limiting Diameter)。通过多次实验测得不同木粉比例条件下,铵梯炸药的极限直径均不超过 12 mm,而爆炸烧结装置的装药虽然不是实心圆柱体,但是药层厚度为 13 mm,通过取相同的截面积计算得出的当量直径达到了 40 mm,远超极限直径。因此,为了测量方便,本实验中均采用表 1 参数下的塑料管进行装药测量。爆速测试实验结果如表 1 所示,其中 L 为装药长度, d 为装药直径, w 为木粉质量分数。

表 1 爆速测试实验结果
Table 1 Experiment results of the detonation velocity

No.	L/mm	d/mm	$w/\%$	$D'/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	No.	L/mm	d/mm	$w/\%$	$D'/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
1	200	20	0	3 015	4	200	20	10.0	2 158
2	200	20	5.0	2 460	5	200	20	12.5	2 016
3	200	20	7.5	2 278	6	200	20	15.0	1 832

将配置好的炸药分别装入待烧结的装置中,由于木粉和铵梯炸药密度相近,压实后的炸药密度均约为 $0.9\text{ g}/\text{cm}^3$,不同木粉含量下的炸药质量均约为 400 g。装好药后将装置依次带入安全性较高的半封闭式泥土地面试验场地,如图 3 所示,在顶端连接好药柱和雷管,起爆雷管后即可得到烧结铝棒。由于炸药的起爆以及爆轰波的传播过程始终是自上而下沿轴向传播的,因此烧结棒在冲击载荷的作用下只会往泥土地面下深钻,而不会飞出,可以方便地找到烧结棒材。

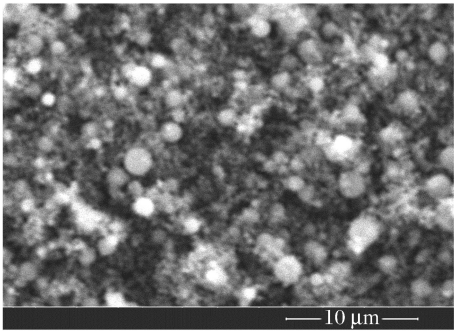


图 2 纳米铝粉扫描电镜图
Fig. 2 SEM image of nano aluminum powders



图 3 爆轰烧结实验场地
Fig. 3 Experiment field of explosive sintering

2 实验结果分析

图 4 为通过爆炸烧结所得不同爆速下烧结棒的初成品。由图 4 可知,当炸药爆速为 $3\,015\text{ m}/\text{s}$ 时,炸药爆速过高,冲击波能量过大,对套管造成明显毁伤,基本无法得到完整的烧结棒。当炸药爆速降低至 $2\,460\text{ m}/\text{s}$ 时,对套管的毁伤明显减小,棒材基本完整,但会有较少的包套碎片嵌在铝棒的边缘,表明

此时爆速依然偏高,较高的冲击波能量使包套碎片嵌入铝棒边缘。此外,铝棒的中心区域会存在一个明显的小孔,这是因为冲击波加载到铝棒中心区域时,冲击波的能量过大,形成马赫反射,因此铝棒的中心部位存在马赫孔,且马赫孔从底部一直贯穿到顶部。当炸药爆速为 2 016~2 278 m/s 时,套管基本完整,从外观看,铝棒基本为规则的圆柱体。当爆速降低到 1 832 m/s 时,烧结后的套管完整,铝棒基本成型,但是底部会有大量的碎屑和较大的孔洞,如图 4(f)所示。这是因为炸药爆速过低,导致铝粉未被完全压实,而铝粉中的气体在泄压时会携带部分底部的铝粉飞洒出去,形成孔洞。由此可知,当炸药爆速超过 2 278 m/s 或低于 2 016 m/s 时,均不能得到成型较好的烧结铝棒。

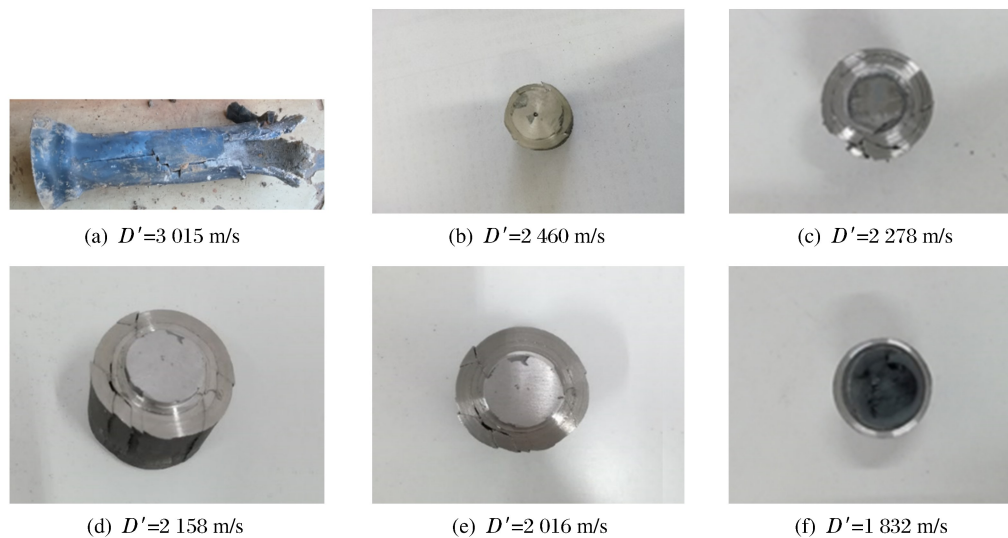


图4 爆炸烧结铝棒初成品

Fig. 4 Initial aluminium bar of explosive sintering

对 2 278、2 158、2 016 m/s 3 种爆速下制得的烧结棒进行去皮、截面切割、打磨和抛光后,分别测得铝棒的密度,并计算其密实度,结果如表 2 所示。经过电解腐蚀后,使用蔡司材料显微镜中国总代理北京普瑞赛司仪器有限公司生产的 ZEISS Axio Vert. A1 型金相显微镜进行观察和分析,得到烧结棒截面的金相显微图,如图 5 所示。由图 5(a)可知,当爆速为 2 278 m/s 时,烧结出的铝棒中心存在明显的圆形结构缺陷以及少部分沿着中心发散的裂纹,表明此时炸药的爆速偏高。与图 4(b)中 2 460 m/s 爆速下烧结的铝棒相比,虽然中心区域没有形成肉眼可见的马赫孔,但冲击波的马赫反射依然较为明显,马赫反射使得中心区域产生了较明显的结构缺陷。当炸药爆速降为 2 158 m/s 时,由图 5(b)可知,中心区域的裂纹等结构缺陷基本消失,除极少部分颗粒发生团聚现象外,基本保持了铝棒的纳米级微观结构。当爆速为 2 016 m/s 时,图 5(c)中可以观察到少量的腐蚀坑,表明由于爆轰波能量偏低,铝棒内部存在少量未被完全压实的孔洞,导致烧结出的铝棒密实度较低,测得的密度也偏低。

再次对截面进行精细打磨和抛光后,使用上海钜惠仪器制造有限公司生产的 HVS-000Z 型显微硬度计测量其截面任意直径段上不同位置的维氏硬度(H_V)。实验参数为 HV0.5/10,设置金相显微镜的步距为 0.5 mm,共测量 31 个点,测量长度为 15 mm,最终得到爆炸烧结的铝棒硬度变化曲线,如图 6 所示。可以看出,爆炸烧结铝棒的维氏硬度达到 1.2 GPa,约为传统工业制造纯铝维氏硬度的 4 倍,表明爆炸烧结工艺可以制备出微观晶粒为纳米级的铝棒,具备纳米材料高硬度的特征。

表2 不同爆速下爆炸烧结铝棒的密度和密实度

Table 2 Density and dense degree of sintered aluminum bar with different explosive velocities

$w/\%$	$D'/(m \cdot s^{-1})$	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	Dense degree/%	$w/\%$	$D'/(m \cdot s^{-1})$	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	Dense degree/%
7.5	2 278	2.671	98.9	12.5	2 016	2.652	98.2
10.0	2 158	2.692	99.7				

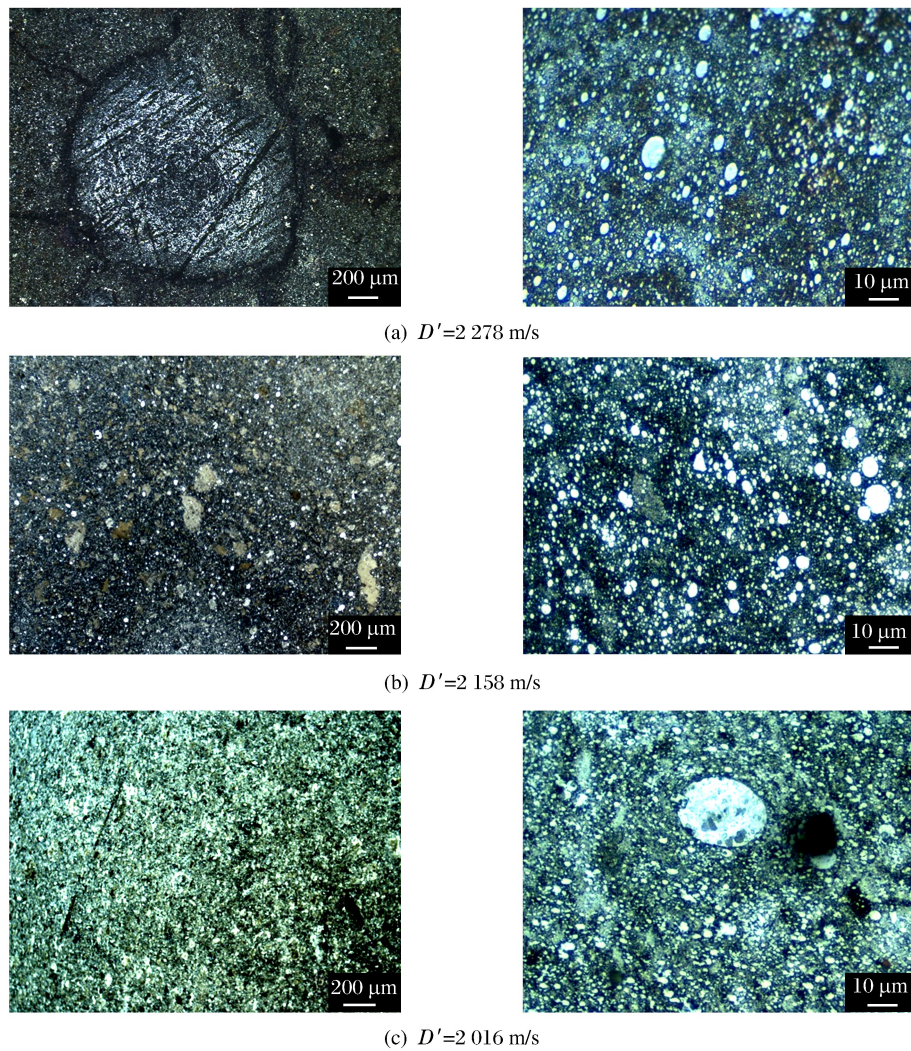


图 5 金相显微图

Fig. 5 Metallographic micrograph

通过对比不同爆速下爆炸烧结铝棒的微观硬度发现,当炸药爆速为 2 278 m/s 时,在铝棒圆心处及其附近 3 个测量点的硬度明显略低。结合图 5(a)的金相显微图分析可知,在此实验条件下,由于炸药爆速相对较高,在铝棒中心区域存在较强的马赫反射,容易形成结构缺陷,该结构缺陷对金相形貌和硬度等力学性能具有明显的影响。

当炸药爆速降为 2 158 m/s 时,烧结出的铝棒中心仍然存在 1 个硬度较低的测量点,与 2 278 m/s 爆速下烧结出的铝棒相比,中心点的硬度相对较高,且仅存在一个硬度较低的测量点,而在图 5(b)的金相显微图中,并未找到明显的结构缺陷,表明结构缺陷的范围极小,以至

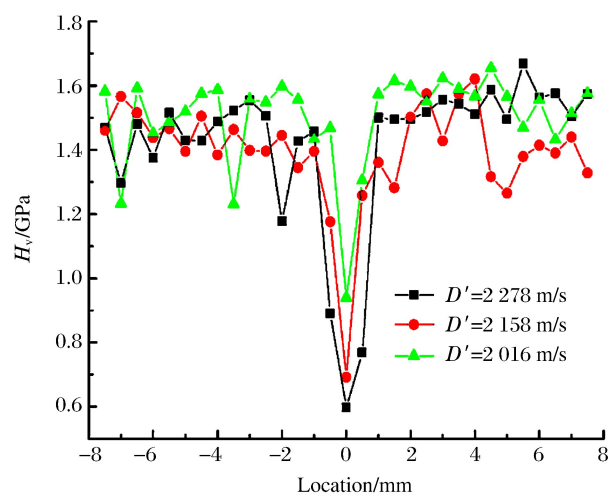


图 6 维氏硬度测量

Fig. 6 Measurements of Vickers hardness

于金相显微镜无法观测到,但中心的马赫反射还是存在的,对烧结棒中心点性能的不良影响也依然存在,但此条件下的整体性能基本达到最佳。

当炸药爆速达到 2016 m/s 时,烧结出的铝棒中也存在 1 个硬度较低的测量点,与 2158 m/s 的爆速相比,中心点的硬度更大,与周围材质的硬度更为接近。但在图 5(c)的金相显微图中,可以观测到存在少量的腐蚀坑,表明烧结的铝棒存在部分未被完全压实的细小孔洞,但测量硬度时,由于仅测量了任意一条直径上的维氏硬度,可能并未测量到未被压实区域孔洞所在位置的硬度值,而且与之前相比,中心区域硬度较低不是因为马赫反射,而主要由于冲击波压实不完全造成的。

3 结 论

(1) 通过调节爆炸烧结所用炸药的爆速,可以制备出密实度达 98%、微观粒径为纳米级且硬度为普通工业铝材 4 倍以上的纳米铝棒材料。

(2) 木粉比例对炸药爆速的调节具有明显作用,在炸药量、药粉比等参数不变的情况下,通过降低爆速可以减少甚至消除马赫孔的产生,但过低的爆速会使烧结出的铝棒材料中存在细小的孔洞,对密实度具有不良影响。

(3) 在本实验条件下,当炸药量为 400 g,爆速为 2158 m/s 时,可以制备出微观下晶粒分布均匀、无马赫孔、无结构缺陷且粒径达纳米级的铝棒,综合性能达到最优。

参考文献:

- [1] 张中太,林元华,唐子龙,等. 纳米材料及其技术的应用前景 [J]. 材料工程,2000(3):42-48.
ZHANG Z T, LIN Y H, TANG Z L, et al. Nanometer materials & nano technology and their application prospect [J]. Journal of Materials Engineering, 2003(3):42-48.
- [2] 陈海英,冯凤,张飞,等. 铜纳米材料的制备、应用及安全性研究进展 [J]. 化工新型材料,2016(10):11-13.
CHEN H Y, FENG F, ZHANG F, et al. Preparation, application, and safety of copper nanoparticle [J]. New Chemical Materials, 2016(10):11-13.
- [3] 李晓杰,赵铮,曲艳东,等. 爆炸烧结制备 CuCr 合金 [J]. 爆炸与冲击,2005,25(3):251-254.
LI X J, ZHAO Z, QU Y D, et al. Producing CuCr alloy by explosive sintering [J]. Explosion and Shock Waves, 2005,25(3):251-254.
- [4] HOKAMOTO K, SHIMOMIYA K, NISHI M, et al. Synthesis of unidirectional porous-structured aluminum through explosive compaction using cylindrical geometry [J]. Journal of the Japan Society for Technology Plasticity, 2017,673(58):156-160.
- [5] VOROZHTSOV S, VOROZHTSOV A, KUDRYASHOVA O, et al. Structural and mechanical properties of aluminium-based composites processed by explosive compaction [J]. Powder Technology, 2017,313(15):251-259.
- [6] 李晓杰,王金相,闫鸿浩. 爆炸粉末烧结机理的研究现状及其发展趋势 [J]. 稀有金属材料与工程,2004,33(6):566-570.
LI X J, WANG J X, YAN H H. The survey and development trend of the research for the mechanism of explosive consolidation of powders [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004,33(6):566-570.
- [7] 刘麒峰,赵捍东,王金虎. W-Cu 复合药型罩 EFP 的形成及其聚能破甲效应研究 [J]. 兵器材料科学与工程,2015,38(6):102-105.
LIU Q F, ZHAO H D, WANG J H. EFP formation of W-Cu double layered charge liners and its peed penetration effect [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2015,38(6):102-105.
- [8] VESENJAK M, HOKAMOTO K, MATSUMOTO S, et al. Uni-directional porous metal fabricated by rolling of copper sheet and explosive compaction [J]. Materials Letters, 2016,170(1):39-43.
- [9] ZELEPUGIN S A, IVANOVA O V, YUNOSHEV A S, et al. Problems of solid-phase synthesis in cylindrical ampoules

- under explosive loading [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, 127(1): 012057.
- [10] 王占磊, 王慧萍, 王岭渠, 等. 爆炸压实 W-Cu 粉末的数值模拟与实验验证 [J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(8): 1997-2001.
- WANG Z L, WANG H P, WANG L Q, et al. Numerical simulation of explosive compaction of W-Cu powder and experiment validation [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(8): 1997-2001.
- [11] 孟松鹤, 李金平, 韩杰才. 粉末的爆炸压实工艺 [J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(4): 404-407.
- MENG S H, LI J P, HAN J C. Explosive compaction of powders [J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(4): 404-407.
- [12] 陈代贵, 王成合. 木粉、硝酸铵的水分、细度对铵梯炸药的殉爆和爆速的影响 [J]. 宝鼎科技, 2003(3): 22-23.
- CHEN D G, WANG C H. The effect of wood powder, moisture of ammonium nitrate and fineness to the sympathetic detonation and detonation velocity of the ammonium nitrate explosive [J]. BAODING Technology, 2003(3): 22-23.
- [13] 李晓杰, 王金相, 陈浩然, 等. 金属粉末爆炸烧结颗粒间结合细观机制研究 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2005, 13(1): 58-66.
- LI X J, WANG J X, CHEN H R, et al. Research of microcosmic bonding mechanism of particles in explosive consolidation of metal powders [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2005, 13(1): 58-66.
- [14] 李维新. 一维不定常流与冲击波 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 250-300.
- LI W X. One-dimensional nonsteady flow and shock waves [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2003: 250-300.
- [15] 王占磊. 爆炸压实 W-Cu 纳米合金及其聚能破甲应用研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012: 38-42.
- WANG Z L. Research on explosive of W-Cu nanoalloy and the application to shaped charge liner [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012: 38-42.

Influence of Detonation Velocity on Sintering Performance of Nano-Aluminum Powders

SANG Shengjun¹, GUO Haozhe¹, LI Bin¹, WANG Yongxu¹,
WANG Zhiping², XIE Lifeng¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing 210094, China;

2. Siping GaoSiDa Nanometer Materials Equipment Co. Ltd., Siping 136001, China)

Abstract: An aluminum bar with a dense degree of over 98% was fabricated using nano-aluminum powders in an improved sintering device capable of pressure relief to study the sintering molding of nanometer metal powders. First, the performance of the sintering aluminum bar at different detonation velocities were obtained by adjusting the ratio of the ammonium nitrate explosive to the wood powder. Then the microstructures of the aluminum bars were observed using metallurgical microscopy, and such mechanical properties as the density and hardness were measured. The results show that the Mach-hole can be reduced by reducing the detonation velocity. However, the excessively low detonation velocity decreases the mechanical properties such as the density and the hardness. Moreover, the sintering aluminum bar that is free from any Mach-hole, of higher hardness, higher dense degree and finer grain size can be fabricated from nano-aluminum powders whose detonation velocity reaches 2 158 m/s.

Keywords: explosive sintering; nano-aluminum powders; detonation velocity; Mach-hole

爆轰合成氧化亚铁掺杂的 二氧化硅包覆铁纳米颗粒^{*}

王小红, 孔令杰, 闫鸿浩

(大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 用一定比例的硝酸铁盐、硅酸钠盐、无水乙醇与黑索金混合制成塑性炸药。在密闭容器中以氩气为保护气, 通过爆轰合成氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)及振动样品磁强计(VSM)对爆轰产物的组成成分、形态结构以及磁性进行测试。实验结果表明, 爆轰产物以金属颗粒为核、二氧化硅为包覆层的壳/核结构形式出现, 颗粒尺寸在 60 nm 左右。通过分析爆轰产物的磁性曲线可知, 在室温下爆轰产物具有较高的剩磁比和矫顽力, 表现出弱的铁磁性, 是优良的储磁材料。

关键词: 爆轰合成; 二氧化硅包覆; 氧化亚铁掺杂; 储磁材料

中图分类号: O389

文献标识码: A

纳米磁性材料作为新兴的材料, 在多个领域得到广泛的应用。尤其纳米铁颗粒在电子、航空、吸波以及污水处理等方面的作用逐渐引起人们的重视^[1-5]。但由于其在自然条件下易氧化团聚, 因此需要在其晶核外层包覆惰性介质, 目前常用的包覆层介质为 C、SiO₂ 等^[6-9]。Jeong 等^[10]采用溶胶-凝胶法制备得到了尺寸为 100~150 nm 的 SiO₂ 包覆铁颗粒, 其外壳尺寸为 40~60 nm。Santini 等^[11]采用层状双金属氢氧化物(LDH)离子交换法成功制备出颗粒粒径约为 1.4 nm 的 Al₂O₃-ZnO 包覆的铁纳米颗粒。Srikanth 等^[12]采用微波等离子体聚合技术, 以五羰基铁和苯乙烯单体为前驱体, 在等离子体强烈的热作用下生成纳米铁颗粒和苯乙烯自由基, 自由基在颗粒表面聚合, 最终形成粒径为 15~20 nm 的包覆型纳米铁颗粒。以此形成的壳核结构不仅保护了内部的晶核, 同时也使纳米颗粒具备其他特性^[13]。

向纳米颗粒中掺杂其他金属或氧化物可改变其性质^[14]。李晓杰等^[15]利用爆轰法合成了碳包覆铁镍合金纳米颗粒, 通过改变铁镍源的比例发现, 随着铁镍比的减小, 纳米颗粒的饱和磁化强度增大而其矫顽力却减小。李振湖等^[16]利用油酸盐高温热解法制备出钴掺杂的磁性氧化铁纳米颗粒, 发现纳米颗粒的磁性与钴铁比以及反应时间等有关。

目前关于氧化亚铁纳米颗粒的研究较少, 主要是由于铁在氧化过程中很难控制氧化的程度, 很容易被氧化成氧化铁而非氧化亚铁。本实验利用硝酸铁(含水)和硅酸钠(含水)制成的复合炸药前驱体, 在以氩气为保护气的密闭容器中爆轰, 利用爆轰过程产生的高温高压条件合成具有氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆的纳米铁颗粒, 并对纳米颗粒的形貌特征、结构组成及磁性行为进行分析。

1 实 验

实验中以硝酸铁(含水)和硅酸钠(含水)为铁源和硅源, 以无水乙醇和黑索金为碳源。在进行原料

^{*} 收稿日期: 2017-03-07; 修回日期: 2017-03-30

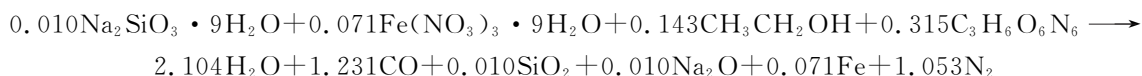
基金项目: 国家自然科学基金(10902023, 10972051, 11272081)

作者简介: 王小红(1980—), 男, 博士, 副教授, 主要从事特种炸药与特种爆破研究。E-mail: wangxh_yy@sina.com

通信作者: 闫鸿浩(1975—), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事爆炸理论以及爆炸效应研究。

E-mail: honghaoyan@vip.sina.com

配方时,首先利用控制变量法假定纳米颗粒的壳核尺寸以及爆轰反应所经历的过程,即预先假定爆轰反应方程式。在实验中假设所制得的纳米颗粒的晶核直径为 50 nm,包覆层的厚度为 5 nm,以及参与爆轰的黑素金质量为 70 g,最终得到的含铁晶核的质量为 4 g,根据 B-W 法其对应的爆轰反应方程式为



通过计算得到上述原料的质量比依次为 0.267 : 0.025 : 0.061 : 0.647,然后在烧杯中混合均匀制成塑性混合炸药。在密闭容器中抽真空并通入氩气至常压作为保护气,利用起爆器引爆雷管使复合炸药爆轰,待爆轰灰沉淀完全后,用脱脂棉收集容器内壁的爆轰灰,然后在实验室中用无水乙醇对脱脂棉进行洗涤并将洗涤液过滤,最后将滤纸上黑色固体颗粒在烘干箱中干燥得到灰黑色灰粉,即目标纳米颗粒。

利用 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)、透射电镜(Transmission Electron Microscope, TEM)及振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)对目标纳米颗粒的组成、形貌特征及磁性进行分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

金属纳米颗粒的相结构可由 XRD 图谱得出,图 1 是爆轰产物的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出,在 $2\theta=10.0^\circ$ 左右出现二氧化硅的衍射峰,对应于衍射卡(JCP DS NO. 45-0112),在图 1 中用“*”标识。在 $2\theta=26.2^\circ$ 附近未出现石墨的衍射峰,同时图谱中曲线的背底线幅较小,说明在爆轰反应中碳基本完全被氧化。在 $2\theta=36.1^\circ, 41.9^\circ, 60.8^\circ, 72.5^\circ$ 和 76.5° 附近出现 5 条明显的衍射峰,对照衍射卡片,与氧化亚铁的衍射峰(JCP DS NO. 06-0615)相对应,在图 1 中用“•”标识。在 $2\theta=42.3^\circ$ 和 49.5° 左右出现两条不十分明显的衍射峰,与铁的衍射峰(JCP DS NO. 34-0529)相一致,在图 1 中用“♦”标识,铁峰不明显可能与爆轰反应过程中铁与氧结合形成氧化亚铁从而使铁的晶形不完整有关。在爆轰产物中存在氧化亚铁而非氧化铁,主要由于爆轰反应过程中提供的高温高压反应条件,并且有碳源作为还原剂将氧化铁还原成氧化亚铁以及铁。利用 Scherrer 公式计算氧化亚铁掺杂的铁晶核平均直径,即

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中: D 为平均晶粒直径; k 为形状因子, $k=1.05$; λ 为铜靶波长, $\lambda=0.154060\text{ nm}$; β 为半高宽; θ 为衍射峰对应的半衍射角度。计算得到氧化亚铁掺杂的铁晶核平均直径 $D=53.20\text{ nm}$ 。

2.2 TEM 表征与分析

利用 TEM 扫描纳米颗粒可以观察其微观形貌结构,图 2 是爆轰产物的 TEM 图。从图 2(a)中可以看出,纳米颗粒的尺寸多数分布在 30~60 nm;从图 2(b)中可以看到,纳米颗粒金属核呈规则的正球体,不同于任蓉等^[5]用水解法制得的椭球形结构,金属核的外部被一层浅色的二氧化硅所包覆,厚度大约为 5 nm,由于磁性材料在电镜下“跑动”使得晶核不是十分清晰。在实验设计配方之初,利用编写的程序计算时,假定纳米晶核的尺寸为 50 nm,其包覆层的厚度为 5 nm。通过 TEM 图可以看出,所得结果与事先假定基本一致,说明在实验时可以事先假定需要合成的纳米颗粒的尺寸,然后计算所需的原料比例,这对爆轰合成包覆型纳米材料具有指导意义。由图 2(c)可看出明显的晶格且壳/核界限清晰,说明晶体结构完好。

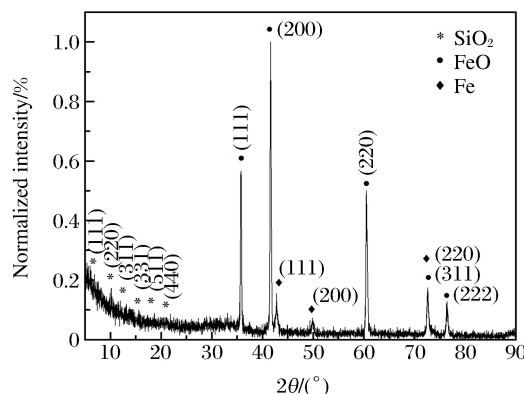


图 1 爆轰产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of detonation products

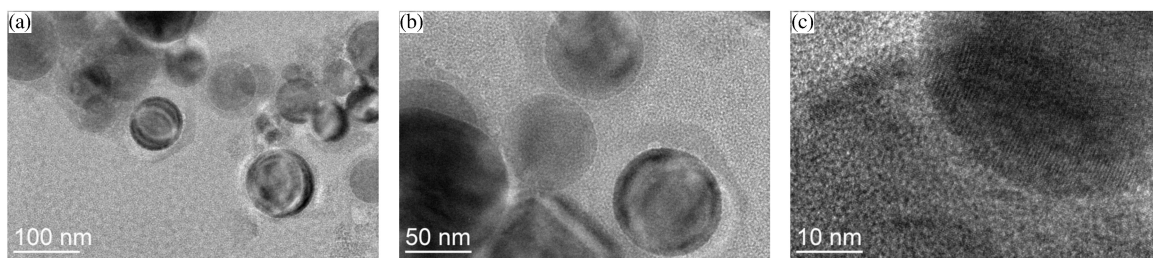
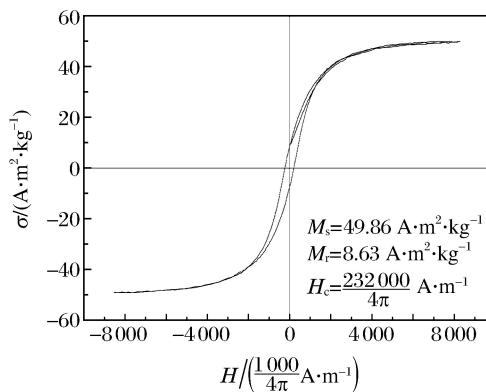


图 2 爆轰产物的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of detonation products

2.3 磁性分析

对于磁性材料,可以用磁滞回线的形状和大小显示其性能的优劣。并且只有铁磁性和铁氧体磁性材料拥有磁滞现象,从而具有研究和应用价值。在实验中,用 VSM 测定爆轰产物在室温条件下的磁滞回线,并对其磁性进行分析。图 3 为爆轰产物的磁滞回线,可以看出,氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒表现出独特的磁学性能。对 VSM 数据进行分析得出,纳米颗粒的饱和磁化强度 $M_s = 49.86 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,剩余磁化强度 $M_r = 8.63 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$,矫顽力 $H_c = \frac{232\,000}{4\pi} \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$,纳米颗粒的剩磁比 $M_r/M_s = 0.173$ 。在磁记录媒介的应用方面^[17-18], M_s 越大表示能记录的资料越多,存取密度也越大;较高的 M_r 能提高存储信号的灵敏度; H_c 的大小与磁记录材料的保存行息息相关, H_c 越大则越不易受到外界磁场的影响。因此高矫顽力、高剩磁比在常温下表现出弱的铁磁性。这种弱铁磁性的纳米材料在储磁^[19]方面具有一定优势。

图 3 爆轰产物的磁滞回线 (H : 磁场强度; σ : 磁化强度)Fig. 3 Magnetic hysteresis loop of detonation products
(H : Magnetic field intensity; σ : Magnetization)

3 结 论

(1) 采用金属硝酸盐为金属核,硅酸盐为其壳,乙醇及黑索金作为碳源以还原金属盐,混合形成塑性炸药;在以氩气为保护气的密闭容器中爆轰,成功合成了具有壳核结构的氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒。

(2) 采用 TEM、XRD、VSM 等手段对爆轰产物进行表征,发现爆轰产物呈规则的正球形且分散均匀,其中氧化亚铁掺杂的晶核尺寸分布在 50 nm 左右,二氧化硅包覆层的厚度在 5 nm 左右。同时在 XRD 图谱中未发现石墨等碳的衍射峰,说明碳在爆轰反应过程中几乎完全被氧化。利用 B-W 法书写爆轰反应方程式时未考虑铁未能被完全还原,说明此方法还有欠缺。从爆轰产物的磁滞回线中可以看出,其具有高剩磁比、高矫顽力,表现出弱的铁磁性,是良好的储磁材料。

(3) 从 TEM 图可以看出,爆轰法合成的纳米材料呈规则的球形。主要原因是在颗粒聚集形成过程中爆轰反应释放出大量的热,在密闭容器中形成高温高压环境,使颗粒外围受力均匀,并且合成时间短,几乎在瞬间完成。因此爆轰合成法具有其他方法所不具备的优势。

参考文献:

- [1] 刘炳晶,金朝晖,李铁龙,等. 包覆型纳米铁的制备及对三氯乙烯的降解研究 [J]. 环境科学,2009,30(1):141-145.
LIU B J, JIN Z H, LI T L, et al. Preparation of coated iron nanoparticles for reduction of trichloroethylene [J]. Environmental Science, 2009, 30(1): 141-145.
- [2] 黄园英,王倩,刘斯文,等. 纳米铁快速除去水下多种重金属研究 [J]. 生态环境学报,2014,23(5):847-852.
HUANG Y Y, WANG Q, LIU S W, et al. Rapid removal of heavy metals from groundwater using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(5): 847-852.
- [3] 陈芳艳,陆敏,唐玉斌. 纳米铁在水污染控制中的应用研究进展 [J]. 工业安全与环保,2007,33(2):18-19.
CHEN F Y, LU M, TANG Y B. Research on the application of nano-scale iron in water pollution control [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2007, 33(2): 18-19.
- [4] 王登科,黄昊,俞快,等. 氧化硅包覆铁“壳/核”型纳米复合粒子的制备及其吸波特性研究 [J]. 无机材料学报,2009,24(2):340-344.
WANG D K, HUANG H, YU K, et al. Synthesis and microwave absorption of the silica-coated Fe nanocomposites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(2): 340-344.
- [5] 任蓉,万金泉,马邕文. 二氧化硅包覆型纳米零价铁/厌氧污泥协同降解 2,4,6-三氯苯酚 [J]. 中国造纸,2013,32(1):9-13.
REN R, WAN J Q, MA Y W. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol treated with nanoscale zero-valent iron/anaerobic sludge system [J]. China Pulp and Paper, 2013, 32(1): 9-13.
- [6] NOLAN P E, SCHABEL M J, LYNCH D C, et al. Hydrogen control of carbon deposit morphology [J]. Carbon, 1995, 33(1): 79-85.
- [7] 罗宁,李晓杰,闫鸿浩,等. 爆轰合成碳包覆钴、镍磁性纳米颗粒的探索 [J]. 高压物理学报,2009,23(6):415-419.
LUO N, LI X J, YAN H H, et al. Detonation synthesis of carbon encapsulated cobalt/nickel nanoparticles [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2009, 23(6): 415-419.
- [8] SUN X C, GUTIERREZ A, YACAMAN M J, et al. Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni [J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 28(6): 157-160.
- [9] 罗驹华,张振忠,张少明. 包覆型纳米铁颗粒的制备新进展 [J]. 科技通报,2006,22(4):558-561.
LUO J H, ZHANG Z Z, ZHANG S M. New developments in the preparation of coated iron nanoparticles [J]. Bulletin of Science and Technology, 2006, 22(4): 558-561.
- [10] JEONG U, SHIN H H, KIM Y. Functionalized magnetic core-shell Fe@SiO₂ nanoparticles as recoverable colorimetric sensor for Co²⁺ ion [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 281: 428-433.
- [11] SANTINI O, MOSCA D H, SCHREINER W H, et al. Microstructure and magnetism of Fe nanoparticles embedded in Al₂O₃-ZnO matrix [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, 36: 428-433.
- [12] SRIKANTH H, HAJNDEL R, CHIRINOS C, et al. Magnetic studies of polymer-coated Fe nanoparticles synthesized by microwave plasma polymerization [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(21): 3503-3505.
- [13] CHEN X H, SONG H H. Structural features and magnetic property of nano-sized transition metal dispersed carbons from naphthalene by pressure [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(20): 8738-8744.
- [14] 王小红,李晓杰,张越举,等. 爆轰法制备纳米 MnFe₂O₄ 的实验研究 [J]. 高压物理学报,2007,21(2):173-177.
WANG X H, LI X J, ZHANG Y J, et al. The preparation of nano-MnFe₂O₄ by detonation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007, 21(2): 173-177.
- [15] 李晓杰,罗宁,闫鸿浩,等. 爆轰法制备碳包覆铁镍合金纳米颗粒及其表征 [J]. 稀有金属材料与工程,2010,39(增刊1):429-433.
LI X J, LUO N, YAN H H, et al. Preparation of carbon-encapsulated ferronickel nanoparticles by detonation method and its characterization [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(Suppl 1): 429-433.
- [16] 李振湖,马玉荣,齐利民. 钴掺杂的磁性氧化铁纳米粒子的可控合成 [J]. 物理化学学报,2012,28(10):2493-2499.
LI Z H, MA Y R, QI L M. Controlled synthesis of cobalt-doped magnetic iron oxide nanoparticles [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(10): 2493-2499.

- [17] ZHANG X F, DONG X L, HUANG H, et al. Microstructure and microwave absorption properties of carbon-coated iron nanocapsules [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(17): 5383-5387.
- [18] 李芳. 尺寸形貌可控磁性纳米粒子的制备及表征 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
LI F. Fabrication and characterization of size and shape-controllable magnetic nanoparticles [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2011.
- [19] 宛德福. 磁学原理及应用 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 1996.
YUAN D F. Theory of magnetism and applications [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 1996.

Detonation Synthesis of Ferrous Oxide Doped Silica Coated Iron Nanoparticles

WANG Xiaohong, KONG Lingjie, YAN Honghao

(*State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment*,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In present experiments, nitrate salts, sodium silicate, anhydrous ethanol and RDX were mixed with a certain proportion, and the detonation synthesis of FeO doped silica coating iron nano particles was completed in a closed container with argon as the protection gas. The composition, morphology and magnetic properties of the detonation products were tested by XRD (X-Ray Diffraction), TEM (Transmission Electron Microscope) and VSM (Vibrating Sample Magnetometer), respectively. Experimental results indicate that the metal particles are the core of the detonation products, and the silicon dioxide is the coating of the shell/core structure with the particle size of about 60 nm. And the analysis of the magnetic curve shows that the detonation products present weak ferromagnetism, high remanence and coercivity at room temperature, which should be regarded as an excellent magnetic storage material.

Keywords: detonation synthesis; silica coated; ferrous oxide doped; magnetic storage material

五羰基铁气相爆轰法合成纳米碳胶囊^{*}

李雪琪, 李晓杰, 闫鸿浩, 王小红, 潘训岑

(大连理工大学工程力学系, 辽宁 大连 116024)

摘要:采用气相爆轰法,以乙炔气体、氧气和五羰基铁为原料成功地合成了比表面积为 $253.857\text{ m}^2/\text{g}$ 的胶囊状碳纳米材料。对反应的前置实验九羰基二铁的热分解反应的研究表明,在 $60\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,九羰基二铁热分解为五羰基铁和十二羰基三铁。对爆轰产物进行了XRD、TEM和BET物理吸附实验,结果表明:产物XRD图谱石墨峰明显,产物主要为具有石墨化倾向的薄层胶囊状无定形碳结构;实验产物比表面积为 $253.857\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.940\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 2.731 nm ;吸附-脱附曲线回滞环类型为H3型,孔结构主要为颗粒堆积而形成的狭缝孔;爆轰产物比表面积较大,具有较强的吸附能力。证实了同样采用铁作为触媒,乙炔在不添加惰性气体作为缓冲剂的情况下,由于爆速过高而无法用于合成碳纳米管。

关键词:气相爆轰合成;纳米材料;胶囊状碳;比表面积

中图分类号:O389

文献标识码:A

随着人类对世界研究的进一步深入,科学研究从宏观走向微观,自1861年胶体化学体系问世开始,研究人员开始对直径为 $1\sim 100\text{ nm}$ 的粒子体系进行研究,已经认识到纳米材料具有一般材料不具有的各种优良的物理化学性质。由于纳米材料的尺寸已经接近电子的相干长度,纳米粒子表面原子与原原子数之比随着粒径的变小而急剧增大后,比表面积和表面能都迅速增加,由于表面的原子数越多,表面原子周围缺少相邻的原子,形成许多悬空键从而表现出很大的化学和催化活性^[1]。碳元素是自然界中存在的与人类最密切相关、最重要的元素之一,具有 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化的多样电子轨道特性,且 sp^2 的异向性导致晶体的各向异性和其他排列的各向异性^[2]。因此,以碳元素为唯一构成元素的碳素材料具有各式各样的性质,并且新碳素相和新碳素材料还不断被发现和人工制得。事实上,没有任何元素能像碳这样作为单一元素可形成像三维金刚石晶体、二维石墨层片、一维卡宾碳、碳纳米管和零维富勒烯分子等如此之多的结构与性质完全不同的物质。目前,碳纳米材料已经成为当前各大研究领域的前沿课题,多种纳米碳材料等着人们进一步开发应用。碳纳米材料具有传统材料不具有的良好物理化学性质,在不同领域和行业都有较多的应用。虽然现在合成纳米材料的方法很多^[3-7],但是都有不同程度的缺点,比如制备过程不连续,产物纯度低,合成所需要的时间非常长以及后处理较繁琐等,一定程度上限制了纳米材料的发展以及各种纳米材料的工业化生产。而气相爆轰法是通过引爆可燃气体和含氧气体的混合气体来制备纳米材料^[8-9],很好地解决了传统制备方法的缺点,为制备纳米材料提供了一种新思路^[10-11]。因此,本研究主要是利用气相爆轰法,寻找制备颗粒大小均匀、合成产物纯净、反应过程容易控制并且重复性较好的纳米材料的制备方法。

1 实验过程

选择羰基金属作为纳米碳的催化剂,由于五羰基铁在常温下是有毒气体^[12],无法直接利用五羰基铁气体进行实验,而常温下是粉末状的无毒的九羰基二铁经过加热可以分解产生五羰基铁气体,为此创

^{*} 收稿日期:2018-05-14;修回日期:2018-06-08

基金项目:国家自然科学基金(11272081,11672067,11672068)

作者简介:李雪琪(1992—),女,博士研究生,主要从事爆轰法合成纳米材料研究. E-mail:348379150@qq.com

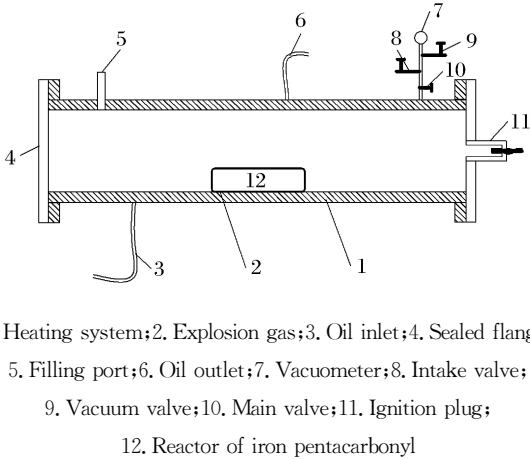
通信作者:李晓杰(1963—),男,博士,教授,主要从事爆轰及其效应研究. E-mail:Lixq@mail.dlut.edu.cn

新性地采用了自制的汽化容器,将九羰基二铁置入汽化容器中,并将汽化容器置入气相爆轰管中,加热气相爆轰管,使九羰基二铁在汽化容器中受热分解产生五羰基铁气体供实验所用,由文献可知九羰基二铁有两种热分解形式^[13],为了弄清楚在实验中九羰基二铁究竟具体按照哪种方式分解,进行了九羰基二铁的热分解反应实验,并将其作为本研究的前置实验。

实验原料为:(1) 九羰基二铁,纯度≥95%,江苏天一超细金属粉末有限公司;(2) 高纯乙炔,浓度≥99.99%,填充压力 10 MPa,钢瓶体积 8 L,大连大特气体有限公司;(3) 氧气,浓度≥99.99%,填充压力 10 MPa,钢瓶体积 40 L,大连大特气体有限公司。

实验在气相爆轰专用压力容器中进行:长度 1 m,体积 7.9 L,管外有加热保温装置,最高加热温度 150 ℃。设备简图如图 1 所示。

实验过程如下:首先将特制五羰基铁反应器放入气相爆轰管中,采用机械真空泵将爆轰管抽真空至 5 kPa 并加热爆轰管至 400 K,每隔 10 min 记录气压表示数,当示数保持不变后充入一定比例的乙炔气体和氧气,以电火花引爆混合气体;待爆轰完成后打开排气阀,充入适量空气静置钝化;然后,打开爆轰管并收集产物,得到轻质深黑灰色粉末状产物,在化学反应中须保证负氧,便于余碳产生。前驱体各组分用量及起爆温度见表 1。



1. Heating system;2. Explosion gas;3. Oil inlet;4. Sealed flange;
5. Filling port;6. Oil outlet;7. Vacuum;8. Intake valve;
9. Vacuum valve;10. Main valve;11. Ignition plug;
12. Reactor of iron pentacarbonyl

图 1 气相爆轰管的示意图

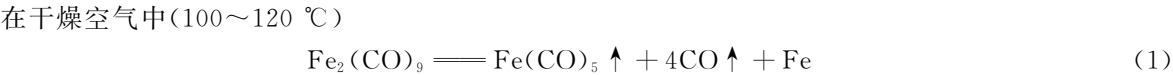
Fig. 1 Schematic of gaseous detonation tube

表 1 实验的主要参数
Table 1 Major experimental parameters

Experiment No.	Initial temperature/K	$n(\text{C}_2\text{H}_2) : n(\text{O}_2)$	Partial pressure of acetylene/kPa	Partial pressure of oxygen/kPa	Mass of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/\text{g}$
1	400	4 : 1	40	10	0.5
2	400	3 : 1	45	15	0.5
3	400	2 : 1	40	20	0.5
4	400	3 : 1	60	20	0.5

2 九羰基二铁的热分解反应

由文献[14]可知,九羰基二铁在干燥空气中稳定,加热至 100~120 ℃时分解为五羰基铁、铁和一氧化碳;在有机溶剂存在下于 60 ℃分解成五羰基铁和十二羰基三铁^[13]。即有如下两种分解方式:



为此,在 125 ℃下采用 4 组不同质量的九羰基二铁的热分解反应实验,以确定九羰基二铁的热解形式。具体实验过程如下:在五羰基铁反应器中置入一定量的九羰基二铁,抽取真空至-0.97 MPa;加热装有九羰基二铁的反应器至 125 ℃并保温,每隔 10 min 记录真空表的读数,直到连续 3 次读数不变化,认为九羰基二铁已经全部分解完毕,得到的数据见表 2。

表 2 九羰基二铁分解实验参数

Table 2 Various parameters in the experiment of nonacarbonyldiiron decomposition

Experiment No.	Mass of Fe ₂ (CO) ₉ /g	Initial reading/kPa	Final reading/kPa	Pressure change Δ <i>p</i> ₀ /kPa
1	2	2.00	4.11	2.11
2	4	2.00	6.29	4.29
3	8	2.00	10.52	8.52
4	12	2.00	14.44	12.44

通过对实验结果进行计算,可以发现,在真空中九羰基二铁在 125 ℃ 的热分解反应主要按(2)式进行,并有少量(1)式的副反应发生,通过资料和实验,可以认为加热分解九羰基二铁时,反应(2)应该先于反应(1)发生。在隔绝氧化气氛时(有机溶剂中、真空和非氧化性气氛),九羰基二铁主要按(2)式反应,先生成十二羰基三铁(也称四羰基铁),继续加热至 140 ℃ 以上时,十二羰基三铁继续分解为铁和一氧化碳(十二羰基三铁在熔点 140 ℃ 处分解)。在氧化气氛时加热九羰基二铁,主要反应依然会按(2)式进行,生成十二羰基三铁,而(1)式作为副反应发生。在常压下,(2)式反应在 100 ℃ 以下生成的少量一氧化碳排出,此时的五羰基铁为液态(沸点 103 ℃ 左右),液态五羰基铁会吸附在十二羰基三铁和新生的纳米铁表面,隔除了空气中氧对纳米铁的氧化。当加热温度在 100~120 ℃,大于五羰基铁沸点时,五羰基铁蒸发,隔氧作用消失,空气开始氧化纳米铁并放热。由于十二羰基三铁和铁质都是固态粉末,散热不良,就会造成粉末中温度升高,进而超过十二羰基三铁的分解温度,使十二羰基三铁分解并产生新的纳米铁,而新生的纳米铁进一步被空气氧化,就产生了(1)式反应。由此可见,(2)式九羰基二铁分解为五羰基铁、铁和一氧化碳的反应,空气中的氧起到了“触媒”作用。而在隔绝氧化时(在有机溶剂、真空和非氧化性气氛中),即便九羰基二铁按(1)式发生少量副反应,新生的纳米铁颗粒不会被氧化放热,所以在 60~140 ℃ 之间按(2)式反应,可以认为在实验所需的 125 ℃ 的情况下,九羰基二铁都按(2)式发生分解反应。

3 爆轰参数的计算及产物表征

3.1 产物爆轰参数的计算

根据爆轰产物 C-J 模型,对 4 组实验进行了爆速 *D*、爆热 *Q_v* 和爆压 *p_J* 的计算,并采用内插法计算理论爆温 *T*^[15],爆轰参数结果见表 3,其中各组实验爆速均较高,与高速摄影计算结果 2 900 m/s^[16] 接近,计算结果与实际符合良好。

表 3 实验爆轰参数

Table 3 Detonation parameters of experiments

Experiment No.	<i>Q_v</i> /(kJ·g ⁻¹)	<i>D</i> /(m·s ⁻¹)	<i>p_J</i> /MPa	<i>T</i> /K
1	10.3	2 751.33	1.43	4 295.47
2	10.6	2 799.19	1.79	4 498.55
3	11.2	2 874.60	1.92	4 815.61
4	10.6	2 799.19	2.39	4 498.55

3.2 产物 XRD 表征

对爆轰产物进行了 XRD 衍射实验,图 2 是实验 1~实验 4 的 XRD 图谱,其中实验 1、实验 2 选用了 Cu 靶,Cu 靶的靶波长为 λ=0.154 06 nm,而实验 3、实验 4 选用了 Co 靶,Co 靶的靶波长 λ=0.178 897 nm。这是因为 Cu 靶不适合于分析有 Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 这些元素的物质,样品中的主要组成元素受激发而产生强烈的荧光 X 射线,荧光 X 射线的强度将叠加在衍射图的背景上,造成很高的背景,会对这些元素的某些衍射峰造成影响。由于实验 1 和实验 2 前驱体含铁量较低,Cu 靶对于铁的衍射峰影响十分显著,所以在实验 1、实验 2 的 XRD 图谱中,在 44°附近只能观察到一个衍射峰,而采用了 Co 靶的实验 3、实验 4 的图像中,可以清楚地 在 43.5°、44.1°附近观察到 γ-Fe 和 α-Fe 的衍射峰。

在实验1~实验4的XRD图谱中,26.5°附近都有一个尖锐的大鼓包(Co靶对应在30°附近),对应着石墨结构的(002)晶面,且衍射背底浮动较大,说明产物是以无定形碳为主的,并且其中一些无定形碳已经具有了石墨化的特征。对比这4组实验的图像可以发现,实验4在26°附近的峰最为尖锐,说明该产物石墨化程度最高。可见这几组实验中主要是石墨化的无定形碳,而其具体形貌以及特性,还需要其他实验来确定。

3.3 产物TEM表征

通过前面XRD分析可知,爆炸产物的主要成分是 α -Fe、 γ -Fe和碳,由于碳纳米材料的种类非常多,因此需要通过TEM直接观察其形貌来进一步确定所形成的是哪种碳纳米材料,爆炸产物的TEM图像见图3。

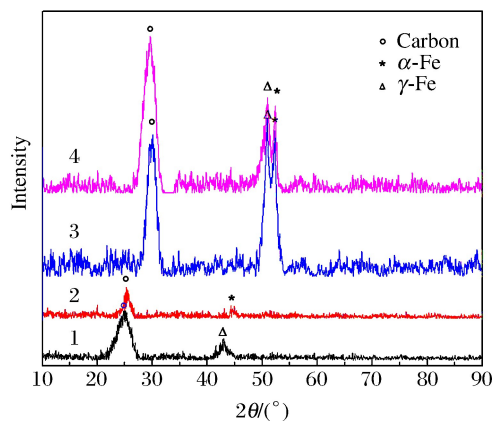


图2 爆炸产物的XRD图谱

Fig. 2 XRD spectrums of detonation products

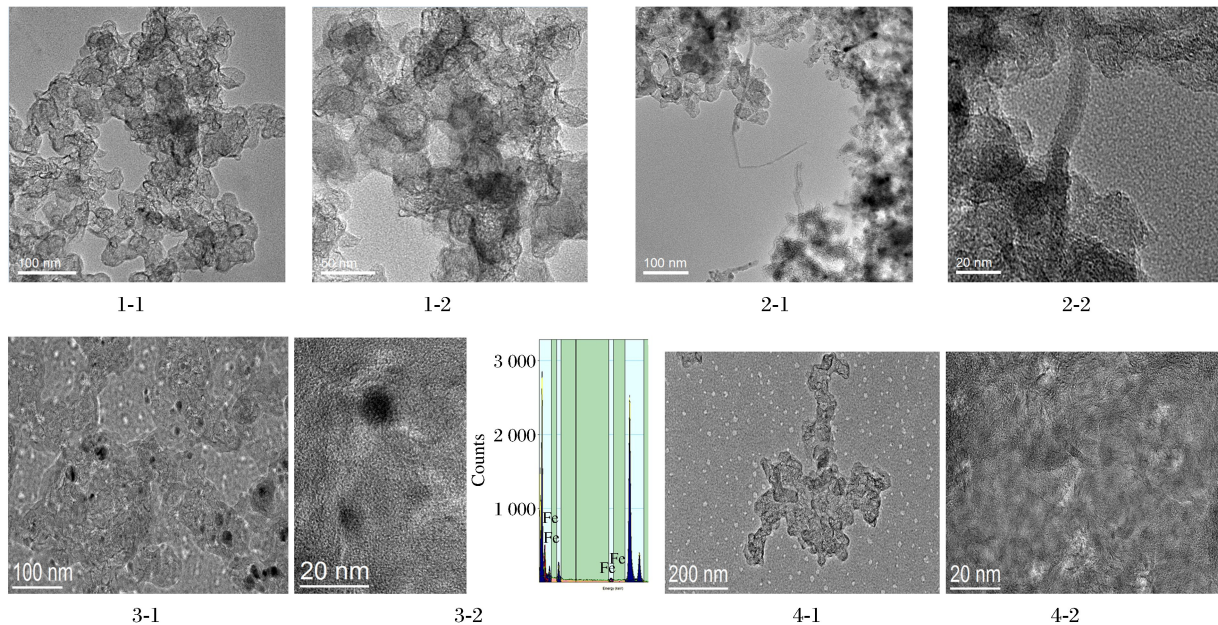


图3 爆炸产物的TEM图像

Fig. 3 TEM images of detonation products

在爆炸产物的TEM图像中,广泛存在一种类似胶囊状的碳层结构,而且图像较为模糊,与碳背底相比对比度不高,说明产物碳层十分薄,在这4组实验的TEM图像中少数能观察到圆球状黑色碳包铁纳米颗粒,这是因为这4组实验中均采用了极少量的九羰基二铁, $n(\text{Fe}_2(\text{CO})_9)/n(\text{C}_2\text{H}_2) \approx 1\%$,在球形颗粒外侧的碳层已有文献证实是石墨。在这几组实验中,九羰基二铁分解产生的纳米铁均充当了催化剂的角色,因为铁在常温是体心立方结构,而在高温情况下是面心立方结构,其(111)晶面相邻的3个原子中心连成的等边三角形边长为0.248 nm,经计算与石墨六方格子的内接正三角形边长(0.246 nm)十分接近。当碳与铁晶体在高温时,铁晶体的原子与石墨层中相对应的单号原子对得很准,所以铁可以成为碳石墨化的触媒。在图3(2-1)中,存在部分黑色区域,仔细观察可以发现这些区域大部分是空壳碳层叠加形成的。

在本研究中采用乙炔爆炸产生的碳产物多为胶囊状的碳结构,而在本课题组,同样以铁作为触媒进

行气相爆轰的对比实验中,以甲烷作为碳源时爆轰产物为碳纳米管^[17],以乙炔为碳源时虽在 TEM 图像中观测到管状碳的存在,但产物主体均为胶囊状的碳。碳纳米管的生长时间虽然十分短暂,但是生长依旧需要周围稳定的流场环境^[18-19],有研究表明通过 CVD 法制备碳纳米管时,碳纳米管也是在贴近设备管壁的地方才可以生长^[20-21],由于设备管壁的存在,牛顿流体在黏度的作用下靠近壁面的位置流速低,流场接近稳定,为碳纳米管的生长提供了必要条件。计算爆速接近 3 000 m/s,乙炔爆热较甲烷爆热高,爆速快(甲烷理论爆速在 1 773 m/s 左右^[22-23]),在乙炔爆轰产生的冲击波的作用下,没有足够的时间供碳纳米管生长,所以在前驱体中没有加入缓冲气体的情况下,乙炔在铁触媒的作用下爆轰产生的是具有石墨化特点的胶囊状碳,而不是碳纳米管。在图 3(2-1)中,可以观察到碳纳米管的结构,所以可以预测的是,在前驱体中加入氮气或氩气等惰性气体作为缓冲气体从而降低爆速,乙炔在铁触媒的作用下爆轰产物也将主要是碳纳米管。

3.4 产物的 BET 分析

在收集产物的过程中发现周围空气稍有抖动就会引起产物在空气中飘散,据此推测产物的密度较小,通过 TEM 图像可以预测产物的比表面积巨大,而比表面积大的物质具有良好的吸附能力;产物具有高比表面积、高孔隙率、低密度且具有稳定性较好的网络结构,因而可以成为优秀的催化剂载体^[24]。为此我们采用了 BET 物理吸附仪对产物进行了表征。

对实验 4 产物进行了物理吸附实验分析, N_2 吸附-脱附等温线和其相应的孔径分布如图 4 所示。

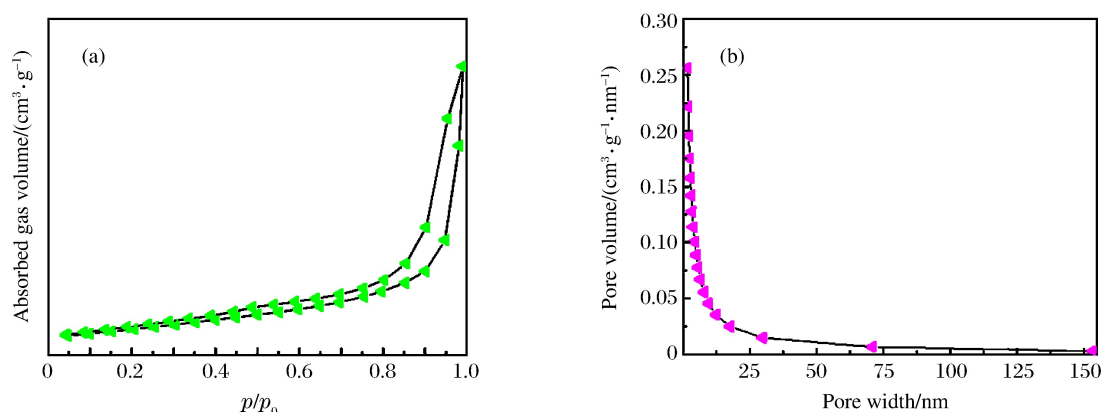


图 4 产物吸附-脱附等温线和其相应的孔径分布图

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherms of product and their corresponding pore size distributions

可以看出,样品等温线是 IUPAC 分类中的典型的 V 型等温线,这是样品存在介孔结构的明显特征。此外,样品的吸附-脱附等温线的回滞环为 H3 型,表明样品的孔结构主要为颗粒堆积而形成的狭缝孔。从 BJH 方法^[25-26]得到的孔径分布图可以看出,在样品中最可几孔径均分布在 2~6 nm 之间。经测试,样品的比表面积为 253.857 m²/g,孔体积为 0.940 cm³/g,平均孔径为 2.731 nm,与 TEM 观察到的情况符合良好,样品的比表面积较大(现世界上最轻材料炭气凝胶比表面积为 600~1 100 m²/g)。

4 结 论

采用九羰基二铁作为铁源,通过控制反应物的配比、浓度以及初始条件,可以获得具有较大比表面积纳米碳胶囊结构,由 XRD 图谱分析可知产物主要为具有石墨化倾向的无定形碳。

TEM 分析结果表明,少铁情况下产物多为空壳状的碳,颜色很浅,在产物当中观察到碳纳米管结构存在,但是由于乙炔爆速过大,在没有缓冲气体的情况下,较难形成碳纳米管。

实验产物比表面积为 253.857 m²/g,孔体积为 0.940 cm³/g,平均孔径为 2.731 nm,孔结构主要为颗粒堆积而形成的狭缝孔,比表面积较大,具有较强的吸附能力。

在 60~140 ℃ 之间,九羰基二铁按照按 $3Fe_2(CO)_9 \longrightarrow 3Fe(CO)_5 \uparrow + Fe_3(CO)_{12}$ 进行热分解反应。

参考文献:

- [1] CAO G, WANG Y. Nanostructures and nanomaterials [M]. Seattle, WA: World Scientific Publishing, 2015.
- [2] WU G. Raman spectroscopy—the information in the peak strength [M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [3] LI X, LI X, WANG X, et al. Characterization of carbon-encapsulated permalloy nanoparticles prepared through detonation [J]. Materials Research Express, 2017, 4(7): 075024.
- [4] PRAMANIK A, BISWAS S, KOLE A K, et al. Template-free hydrothermal synthesis of amphibious fluorescent carbon nanorice towards anti-counterfeiting applications and unleashing its nonlinear optical properties [J]. RSC Advances, 2016, 6(101): 99060-99071.
- [5] TIWARY C S, MUDAKAVI R J, KISHORE S, et al. Magnetic iron nanoparticles for *in vivo* targeted delivery and as biocompatible contrast agents [J]. RSC Advances, 2016, 6(115): 114344-114352.
- [6] PRAMANIK A, KOLE A K, KRISHNARAJ R N, et al. A novel technique of synthesis of highly fluorescent carbon nanoparticles from broth constituent and *in-vivo* bioimaging of *C. elegans* [J]. Journal of Fluorescence, 2016, 26(5): 1541-1548.
- [7] SUVARNAPHAET P, TIWARY C S, WETCHARUNGSRI J, et al. Blue photoluminescent carbon nanodots from limeade [J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 69(1): 914-921.
- [8] 闫鸿浩, 吴林松, 李晓杰, 等. 颗粒长大模型在气相爆轰合成纳米材料中的应用 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(5): 1144-1148.
- YAN H H, WU L S, LI X J, et al. Application of particles growth model in gaseous detonation of SnO_2 nanoparticles [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(5): 1144-1148.
- [9] 吴林松. 气相爆轰法制备 TiO_2 基纳米光催化材料的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- WU L S. Study on TiO_2 -based nano photocatalysts prepared by gaseous detonation method [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [10] 杨瑞, 李晓杰, 闫鸿浩, 等. 二茂铁质量对气相爆轰法合成碳纳米管的影响 [J]. 高压物理学报, 2017, 31(4): 389-395.
- YANG R, LI X J, YAN H H, et al. Effect of ferrocene precursor mass on gaseous detonation synthesis of carbon nanotubes [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2017, 31(4): 389-395.
- [11] 欧阳欣. 气相爆轰与爆轰法制备纳米二氧化钛颗粒研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- OUYANG X. Research on synthesis of titanium dioxide nanoparticles gas-phase deflagration and detonation method [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [12] 王新星, 张宝林, 王行展, 等. 雾化热分解—氧化五羰基铁制备磁性氧化铁纳米粒子 [J]. 材料工程, 2014(8): 51-54.
- WANG X X, ZHANG B L, WANG X Z, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles prepared by spray pyrolysis-oxidation of iron pentacarbonyl [J]. Journal of Materials Engineering, 2014(8): 51-54.
- [13] 郭锴, 唐小恒, 周绪美. 化学反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- GUO Y, TANG X H, ZHOU X M. Chemical reaction engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [14] 周公度. 化学辞典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- ZHOU G D. Chemical dictionary [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [15] 徐士明. 理想气体状态方程在计算炸药爆炸参数上的应用 [J]. 沈阳工业学院学报, 1994, 13(3): 55-61.
- XU S M. Application of ideal gas state equation in calculation of explosion parameters of explosives [J]. Journal of Shenyang Institute of Technology, 1994, 13(3): 55-61.
- [16] 杨瑞. 气相爆轰(燃)法合成碳纳米管及纳米碳球的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- YANG R. Synthesis of carbon nanotubes and carbon nanospheres by gaseous detonation (burning) method [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [17] 杨瑞, 李晓杰, 闫鸿浩, 等. 初始温度及碳源对碳纳米管气相爆轰法合成的影响 [J]. 强激光与粒子束, 2017, 29(2): 56-60.
- YANG R, LI X J, YAN H H, et al. Influence of initial temperature and carbon source on carbon nanotubes prepared by gaseous detonation [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2017, 29(2): 56-60.
- [18] SONKAR S K, SAXENA M, SAHA M, et al. Carbon nanocubes and nanobricks from pyrolysis of rice [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(6): 4064-4067.
- [19] 赵铁军, 闫鸿浩, 李晓杰, 等. 多壁碳纳米管的爆轰改性 [J]. 高压物理学报, 2017, 31(4): 403-408.
- ZHAO T J, YAN H H, LI X J, et al. Detonation modification of multi-walled carbon nanotube [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2017, 31(4): 403-408.
- [20] DECK C P, VECCHIO K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams [J]. Carbon, 2006, 44(2): 267-275.

- [21] 尹昊. 碳基纳米材料的爆炸合成及其机理研究 [D]. 北京:北京理工大学,2014.
YIN H. Study on the explosive synthesis and mechanism of carbon-based nanomaterials [D]. Beijing:Beijing Institute of Technology,2014.
- [22] 曲志明,王育德. 甲烷煤尘爆轰参数计算及实验研究 [J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2013,32(3):330-335.
QU Z M, WANG Y D. Experimental study and numerical calculation of methane and coal dust detonation parameters [J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science),2013,32(3):330-335.
- [23] 曲志明,王育德,侯玮. 甲烷浓度对甲烷燃烧爆炸特性影响的实验研究 [J]. 煤炭工程,2013(10):89-91.
QU Z M, WANG Y D, HOU W. Experiment study on methane concentration affected to combustion and explosion features of methane [J]. Coal Engineering,2013(10):89-91.
- [24] MOCHALIN V N, SHENDEROVA O, HO D, et al. The properties and applications of nanodiamonds [J]. Nature Nanotechnology,2011,7(1):11-23.
- [25] 刘培生. 多孔材料比表面积和孔隙形貌的测定方法 [J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(增刊 2):25-29.
LIU P S. Method for measuring specific surface area and pore morphology of porous materials [J]. Rare Metal Materials and Engineering,2006,35(Suppl 2):25-29.
- [26] ROUQUEROL J, ROUQUEROL F, LLEWELLYN P, et al. Adsorption by powders and porous solids:principles, methodology and applications [M]. 2nd ed. New York:Academic Press,2012.

Synthesis of Nanocarbon Capsules by Vapor Detonation of Pentacarbonyl Iron

LI Xueqi, LI Xiaojie, YAN Honghao,
WANG Xiaohong, PAN Xuncen

(*Department of Engineering Mechanics, Dalian University
of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: In this study, the capsular carbon nanomaterials with large specific surface area are synthesized using gas phase detonation method doped with acetylene gas, oxygen and pentacarbonyl iron. The pre-experimental of the reaction for the thermal decomposition reaction of carbonyldiiron showed that the iron octacarbonyl diketones were thermally decomposed according to nine carbonyldiiron decomposed into iron pentacarbonyl and tricarbonyl dodecylcarbonyl between 60 and 140 °C. The morphology and components of the synthesized nanoparticles were characterized through X-ray diffraction studies, transmission electron microscopy and physical adsorption instrument analyses. Results showed that the graphite peaks can be clearly observed in XRD pattern and the product is mainly with a structure that capsular amorphous carbon with thin layer which has graphitization tendency. The experimental product has a specific surface area of 253.857 m²/g, a pore volume of 0.940 cm³/g and an average pore size of 2.731 nm, type of the hysteresis loop of the adsorption & desorption curve is H3. The pore structure is mainly formed by the accumulation of granules and has a large specific surface area and a strong adsorption capacity. The article confirms that iron is also used as a catalyst. Acetylene cannot be used to synthesize carbon nanotubes without adding an inert gas as a buffering agent due to its high detonation velocity.

Keywords: gaseous detonation synthesis; nanomaterials; capsular carbon; specific surface area



《高压物理学报》2018 年主题专刊名录

- ❖ 氢
- ❖ 高压物性实验研究
- ❖ 高压物性第一性原理计算
- ❖ 高压合成新材料
- ❖ 高压地球科学
- ❖ 静高压实验技术
- ❖ 动高压实验技术
- ❖ SHPB 实验技术
- ❖ 高压下材料和结构的力学性能和动态响应
- ❖ 界面不稳定性
- ❖ 高压科学应用——炸药起爆及安全性
- ❖ 高压科学应用——水下爆炸
- ❖ 高压科学应用——侵彻与防护
- ❖ 高压科学应用——破片
- ❖ 高压科学应用——爆燃及燃烧
- ❖ 高压科学应用——高压食品科学

★ 获取地址：<http://www.gywlxb.cn/topics>

2018 年“高压合成新材料”主题专刊论文引用信息

- ☆ 邓佑睿,刘方明,刘银娟,等. 透明陶瓷的超高压制备研究进展 [J]. 高压物理学报,2018,32(1):010104.
DENG J R,LIU F M,LIU Y J,et al. Progress in preparation of transparent ceramics under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(1):010104.
- ☆ 郜浩安,马帅领,包括,等. 高硬度超导三元碳化物的高温高压合成 [J]. 高压物理学报,2018,32(2):023301.
GAO H A,MA S L,BAO K,et al. Synthesis of hard superconductive ternary transition metal carbide under high pressure and high temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(2):023301.
- ☆ 雷力,蒲梅芳,冯雷豪,等. 立方聚合氮(cg-N)的高温高压合成 [J]. 高压物理学报,2018,32(2):020102.
LEI L,PU M F,FENG L H,et al. Synthesis of cubic gauche nitrogen (cg-N) under high pressure and high temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(2):020102.
- ☆ 卢景瑞,寇自力,刘腾,等. 亚微米级聚晶金刚石的高温高压合成 [J]. 高压物理学报,2018,32(2):023302.
LU J R,KOU Z L,LIU T,et al. Sub-micron polycrystalline diamond synthesis under high temperature and high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(2):023302.
- ☆ 邓雯丽,邓福铭,张鹏,等. 纯 PCBN 高压烧结行为与工艺规律 [J]. 高压物理学报,2018,32(2):023303.
DENG W L,DENG F M,ZHANG P,et al. Sintering behavior and technical rule of pure PCBN synthesized under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(2):023303.
- ☆ 桑圣军,郭浩哲,李斌,等. 爆速对纳米铝粉爆炸烧结性能的影响 [J]. 高压物理学报,2018,32(2):023401.
SANG S J,GUO H Z,LI B,et al. Influence of detonation velocity on sintering performance of nano-aluminum powders [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(2):023401.
- ☆ 王小红,孔令杰,闫鸿浩. 爆轰合成氧化亚铁掺杂的二氧化硅包覆铁纳米颗粒 [J]. 高压物理学报,2018,32(2):023402.
WANG X H,KONG L J,YAN H H. Detonation synthesis of ferrous oxide doped silica coated iron nanoparticles [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(2):023402.
- ☆ 李雪琪,李晓杰,闫鸿浩,等. 五碳基铁气相爆轰法合成纳米碳胶囊 [J]. 高压物理学报,2018,32(6):063401.
LI X Q,LI X J,YAN H H,et al. Synthesis of nanocarbon capsules by vapor detonation of pentacarbonyl iron [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(6):063401.

征 稿 简 则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物。征稿内容包括：动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力、热、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程，高压地学，材料动态断裂，冲击和爆轰现象等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。

自1987年创刊以来，《高压物理学报》取得了较大成就。2001年，《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为“中国期刊方阵”双效期刊。国际主要检索系统Scopus、JSTChina、CA长期收录《高压物理学报》发表的文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续七版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在1个月甚至更短时间内刊出。欢迎广大专家学者向《高压物理学报》投稿！



官方网站：www.gywlxb.cn

官方邮箱：gaoya@caep.cn

联系电话：0816-2490042