

冲击波合成氮化硼的形貌及热稳定性

谭 华 韩钧万 贺红亮 王小江

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆轰物理实验室, 成都 610003)

摘要 报告了冲击波合成的纤锌矿型氮化硼(wBN)微粉颗粒的细观特征, 包括形貌、比表面积、微密度、晶粒度及硼、氮原子数之比等的测量结果, 反映 wBN 晶体中存在很高的微观缺陷密度。并对在大气、氮气及氩气氛中 wBN 微粉的热稳定性进行了分析。

关键词 冲击波 纤锌矿型氮化硼 细观形貌 差热分析

中图法分类号 O613.810.3

1 引言

众所周知, 石墨型氮化硼(gBN)在炸药爆炸产生的强冲击波压缩作用下, 会转变成纤锌矿型氮化硼(wBN)、闪锌矿型氮化硼或立方氮化硼(zBN 或 cBN)。研究表明, 结晶好的 gBN 通常在冲击压缩作用下转变为 wBN^[1~3]。wBN 在晶体结构上与 zBN 不同, 物理-化学性质极其相似。但是, 冲击波合成的 wBN 具有一些不同于静压方法合成的 cBN 的独特性质, 比如粒度细、纯度高、烧结活性优良等等, 使它成为制造新型 wBN 超硬刀具、砂轮的优良材料。

关于冲击波合成 wBN 微粉的技术已有专文发表^{[1][4]}。本文报导 wBN 的细观特性及热稳定性的一些研究结果。

2 wBN 颗粒形貌

2.1 比表面和颗粒度

图1是用国产 gBN 原料合成的 wBN 微粉的 TEM 照片, 显示出极不规则的粒子外形, 既有类球形的粒子, 也有其它不规则形状和少数针形和杆形粒子。这种不规则的外形使它具有较大的比表面积。用 BET 方法测量图1中样品的比表面积为 $18.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。如果按球形粒子计算, 相应的粒子平均直径为 $0.1 \mu\text{m}$, 差不多比 TEM 照片所示的结果小5至8倍。实际上, 我们用粒度分析仪初步测量得到的平均粒径为 $2 \mu\text{m}$ 。总之, wBN 不规则的外形使它具有过于“偏大”的比表面积。图2是在高倍放大率(4万倍)下单个粒子的形貌。它的形状十分不规则, 表面沟壑纵横, 凹凸不平。加上 wBN 本身呈扁平外形, 是造成比表面积“偏大”的重要原因。

极不规则的外形造成了严重“偏大”的比表面积, 这种现象在冲击波合成的金刚石中

图 1 wBN 的 TEM 照片($\times 4000$)

Fig. 1 TEM picture of typical wBN powders synthesized from domestic gBN powders ($\times 4000$)

图 2 wBN 微粒的典型形貌($\times 4000$)

Fig. 2 Typical morphology of a wBN particle under high magnification ($\times 4000$)

也同样存在。Bergmann 发现冲击波合成的粒度为 $6\mu\text{m}$ 的金刚石的比表面积比天然金刚石大 3 倍,比静压合成的人造金刚石大 2 倍^[5]。

wBN 微粉的比表面积既与初始 gBN 原料有关,也与具体的冲击波合成过程有关。在使用液体添加剂的条件下,合成出来的 wBN 微粉的颗粒度(或比表面积)随使用添加剂量的不同而显著变化(表 1)。液体添加剂在这里起了“缓冲”介质的作用,降低冲击压缩加载的速率,减小了 gBN 在压缩过程中的破碎。因此随着液体添加剂含量的增加,比表面积变小,粒子平均直径变大。图 3 是在上述条件(表 1)下相应的 wBN 微粉的照片。有趣的是,没有液体添加剂时的 wBN 微粉含有较多的杆状或条形粒子。这种情冲同爆炸合成金刚石有些类似^[6]。对于这种 wBN 条形粒子,在实际应用中需要进行整形。图 4 是经过整形后用液体沉降法分选出来的粒度在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的 wBN 微粉的 TEM 照片。

表 1 wBN 微粉的比表面积与液体添加剂的关系

Table 1 A relation of the specific surface area of wBN powders with the contents of the liquid additives in the raw materials

Additive content (wt. %)	0	15	40
Specific surface area of wBN synthesized (m^2/g)	23	14.7	8.9

(a) No additives ($\times 67000$)(b) With 15 wt. % ($\times 5000$)(c) With 40 wt. % ($\times 4000$)

图3 在原材料(gBN)中加入不同量的液体添加剂时,对合成wBN形貌的影响

(a) 不加添加剂($\times 67000$)

(b) 添加剂含量为 15wt. % ($\times 5000$)

(c) 添加剂含量为 40wt. % ($\times 4000$)

Fig. 3 Influence of liquid additive content in the raw materials to the morphology of wBN powders

2.2 微观缺陷

大量的研究表明,冲击波作用会在脆性材料中产生大量的微观缺陷^[7],包括位错、高级缺陷、点缺陷及微裂纹等等。由于条件限制,我们没有对这些缺陷进行详细的观测和研究。但是,晶体内高密度微观缺陷的存在,必然能从它的宏观物理-化学性质上表现出来。

用氨密度法测量 wBN 微粉的微密度(microdensity)约为 $3.30\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,比 Akira B. Sawaoka 等人根据 X 光衍射数据给出的理论值 $3.454\text{g}/\text{cm}^3$ 约低 4.6%。密度的这种偏差与晶体内的微观缺陷有一定的联系。

用 X 光电子能谱(XPS)分析测量得到氮原子与硼原子数之比 B/N 约为 48/52 至 49/51 之间。表明冲击波合成的 wBN 微粉是富硼负氮的。我们检测了样品中的 B_2O_3 杂质,检测灵敏度为 0.1%。结果,没有检测到 B_2O_3 杂质的存在。根据硼氮原子数之比可以算出氮元素的空缺率为 5.25%。因此不能用 wBN 微粉中可能存在 B_2O_3 来解释硼氮原子比的严

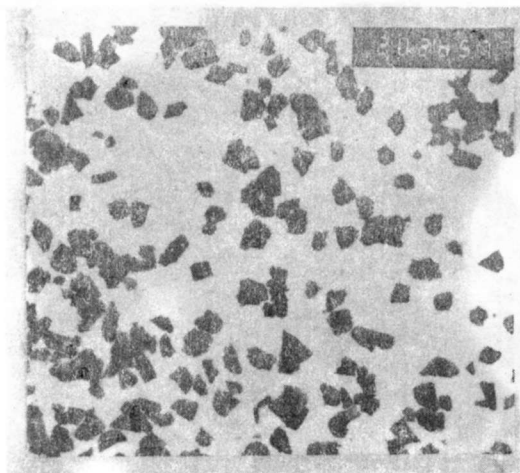


图4 粒度为1~2 μm 的wBN微粉的TEM照片($\times 2000$)

Fig. 4 A TEM picture ($\times 2000$) of wBN powders with particle size of 1~2 μm

重失配。如果假设氮原子空缺,则根据B/N比计算由氮空缺引起的wBN的密度下降为

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 4.6\% \times \frac{14}{24.8} \sim 2.6\%$$

这是一个合理的结果。

冲击波合成的wBN微粉是典型的多晶体,用X光衍射法(单晶硅内标)由Sherrer公式得到它的晶粒度为20nm。

大量微观缺陷的存在,使这种微粉具有良好的烧结活性。被称为“活性粉末”。在目前的技术条件下,静压合成的金刚石微粉或cBN微粉不用粘结剂就不能烧结。用冲击波方法合成的wBN微粉,在5.5GPa以上的压力和1300 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度条件下,就能烧结成非常坚硬的烧结体。其硬度足以与金刚石相比,而其韧性远远高于金刚石和cBN烧结体^[8]。

3 常压高温下的热稳定性

对wBN微粉(粒度为亚微米量级)作了大气、氮气及氩气条件下,从室温到1500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的热重(TG)及差热(DTA)分析,升温速率为15 $^{\circ}/\text{min}$,结果如图5所示。

图5(a)是空气中的TG及DTA曲线。放热反应峰的起始温度为780 $^{\circ}\text{C}$,峰顶温度为1000 $^{\circ}\text{C}$,表征了wBN在空气中的氧化反应

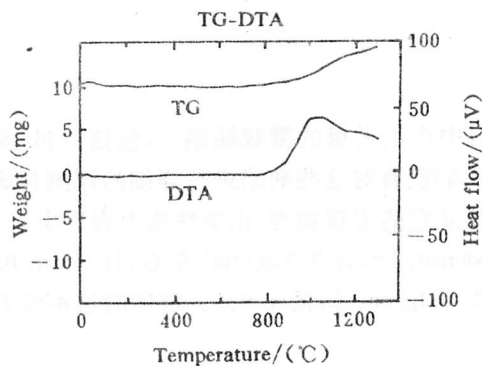
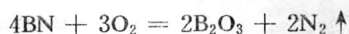


Fig. 5 (a) In air

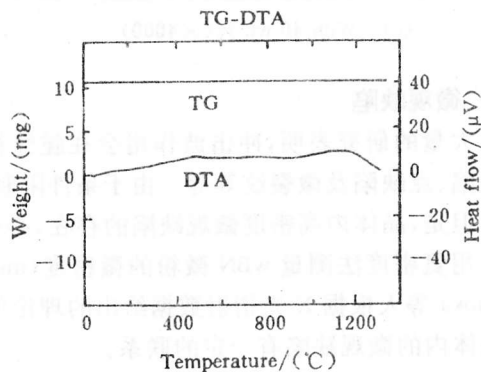


Fig. 5 (b) In Ar gas

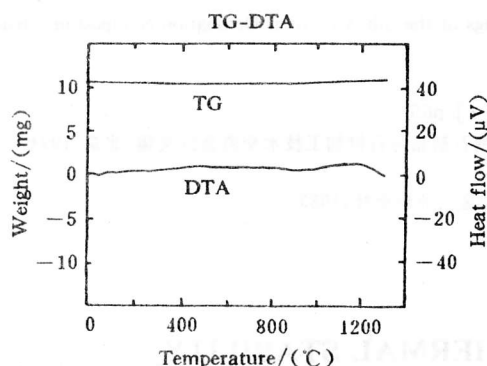
(c) In N_2 gas

图5 wBN在空气、氩气或氮气气氛中的TG及DTA分析结果

Fig. 5 TG and DTA analysis of wBN in air, Ar gas or N_2 gas

从反应式可知,放热反应同时应伴随着增重。图5(a)中,TG曲线的上升部分恰好对应着DTA曲线上放热反应的开始,而TG上升最快的部分基本与放热反应的峰顶相对应。当反应终止时,TG曲线的增重达到最大值9.64%。当然,如果wBN全部被氧化,则可算出最大增重为40%。

在氩气条件下的观测结果如图5(b)所示。相应的放热峰非常平缓,TG曲线上没有观测到相应的增重。放热反应的起始温度约为1000°C,峰顶1120°C。这一放热反应可以解释为,在氩气环境中wBN在高温下向gBN的逆转变,类似于金刚石在高温下的石墨化。

wBN在氮气气氛中的热重特性颇为特别(图5(c))。虽然此时放热反应的起始温度与氩气中几乎相同,放热反应比氩气中显得略强一些,但它却伴随着约0.73%的增重。我们认为这种增重很可能与wBN的晶格缺陷密切相关。由于这种wBN微粉是富硼负氮的,在富氮环境中欠缺的氮可以通过高温烧结得到补充,导致TG曲线上有轻微的增重。

金刚石微粉在空气中的氧化反应起始温度约为600°C,cBN微粉约为1000°C。由此可知,wBN微粉的化学稳定性好于金刚石微粉。

4 结论

冲击波合成wBN是一种粒度分布在亚微米至微米量级范围内的、形状极不规则的、晶粒度仅几十纳米的多晶微粉,且具有很高的微观缺陷密度。这些可以从它的形貌、晶粒度、密度、比表面特性及硼氮原子比严重失配得到反映。由于它的粒度细,又存在很高的微观缺陷密度,因而具有良好的烧结活性。

常压高温下的差热分析及热重分析,显示wBN比金刚石微粉的化学稳定性好,但不如cBN。

参 考 文 献

- 1 Akashi Tamotsu, Sawaoka Akira B. In: Graham R A, Sawaoka Akira B ed. High Pressure Explosive Processing of Ceramics, Chapter 6. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1987. 87

- 2 谭华,等. 高压物理学报,1991,5(4):241
- 3 Borimchuk N I, Kurdyumov A B, Yarosh B B. Proceedings of the 5th All Union Detonation Symposium. Russian, 1991. 4
- 4 谭华,王龙书,等. 高压物理学报,1993,7(3):197
- 5 Bergmann O R, Bailey N F. In the same book as in ref[1]. p65
- 6 邵丙璜,等. 爆炸合成金刚石原理及其应用. 见:94 国际金刚石制品与石材加工技术交流会论文集. 北京,1994
- 7 Beauchamp E K. In the book as in ref [1]. 139
- 8 石川欣造,等编. 开拓未来的新材料. 王魁汉,等译. 北京:冶金工业出版社,1989

MORPHOLOGY AND THERMAL STABILITY OF SHOCK SYNTHESIZED wBN POWDERS

Tan Hua, Han Junwan, He Hongliang, Wang Xiaojiang

(Southwest Institute of Fluid Physics, P. O. Box 523, Chengdu 610003, China)

ABSTRACT We reported some main features of shock synthesized wBN ceramic powders by its morphology, specific surface area, microdensity, crystallite size as well as the B to N atomic ratio. These will reflect, from another side, the unique high defect density which exists in the wBN crystals. We also analysed the observed behavior of wBN powders under ambient pressure and high temperature (up to 1500°C) by TG and DTA observation in air, N₂ and Ar gas.

KEY WORDS shock wave, wurtzite-type boron nitride, micro-morphology, differential thermal analysis.