

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 。

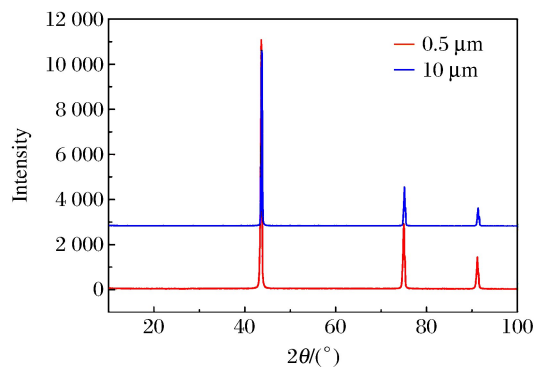


图 1 初始粉末的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of starting material

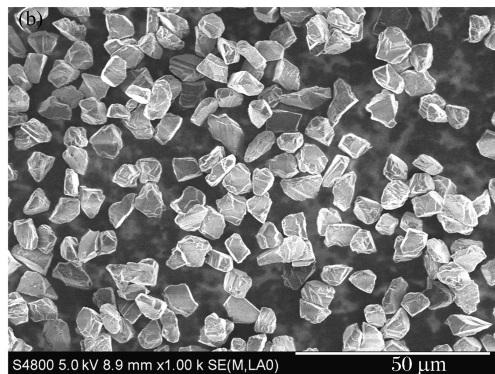
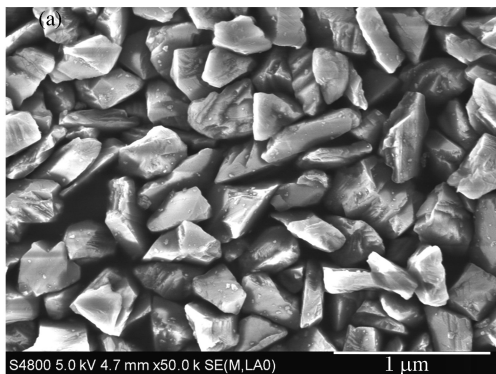


图 2 初始粉末的 SEM 图 ((a) 0.5 μm 金刚石粉, (b) 10 μm 金刚石粉)

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。

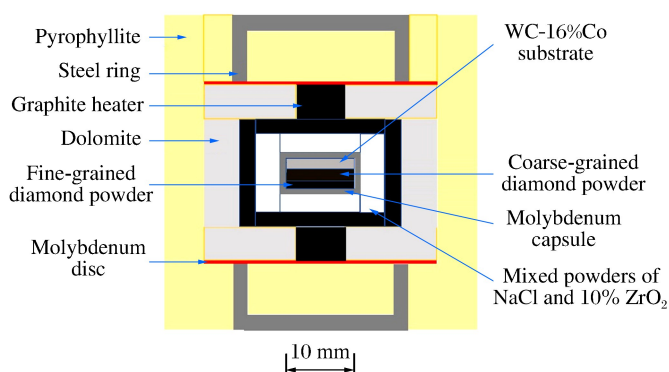


图 3 实验分层组装

Fig. 3 Bi-layered assembly of experiment

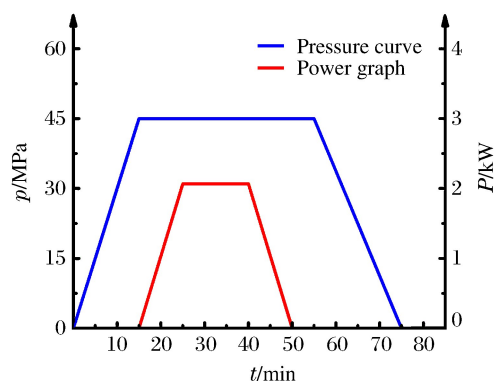


图 4 实验温压条件曲线

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。

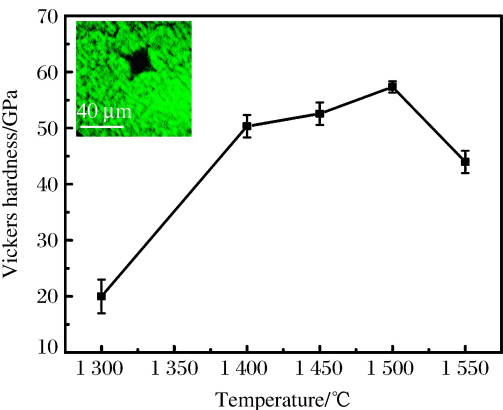


图 5 不同温度下合成 PCD 样品的维氏硬度
Fig. 5 Vickers hardness of sintered PCD samples at different temperatures

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 ℃,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。

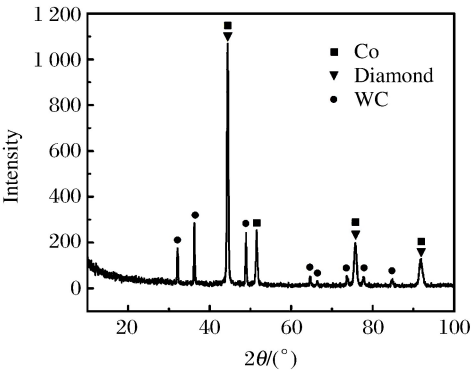


图 6 5.5 GPa、1500 ℃下合成 PCD 样品的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD spectrum of sintered PCD at 5.5 GPa and 1500 ℃

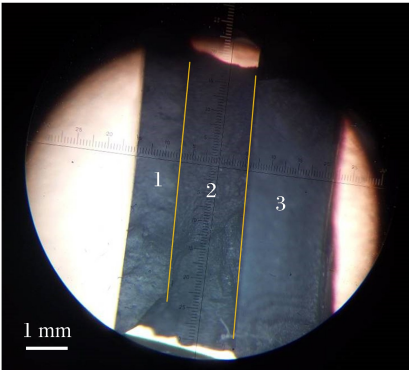


图 7 合成 PCD 样品断面图
Fig. 7 Fracture surface of the sintered PCD sample

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 ℃、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。

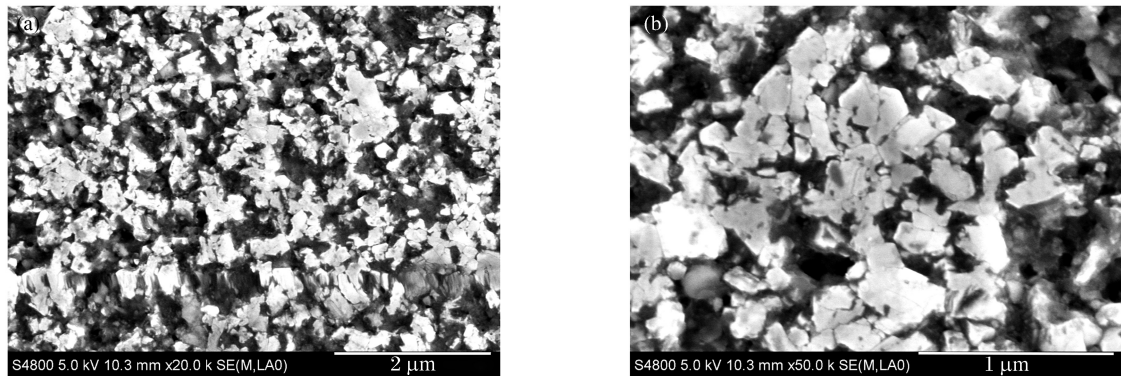


图 8 5.5 GPa、1500 °C 下合成亚微米 PCD 样品经过酸处理后的 SEM 图

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

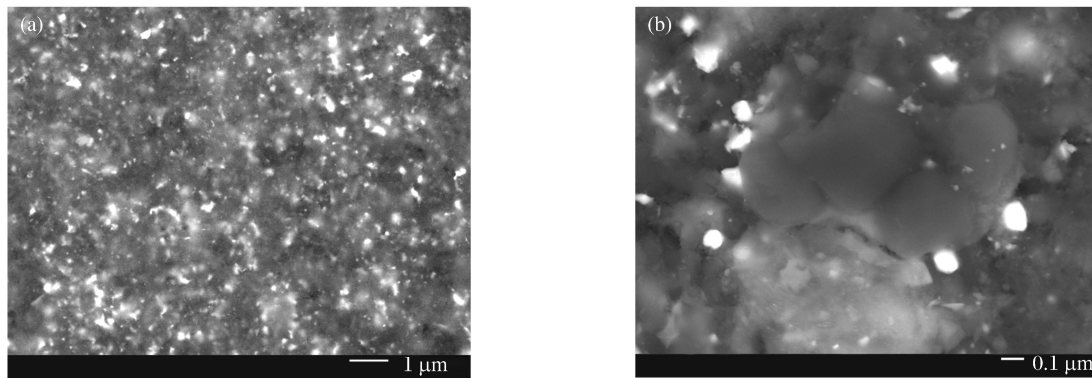


图 9 5.5 GPa、1500 °C 下合成亚微米 PCD 样品的 EBSD 图

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%。

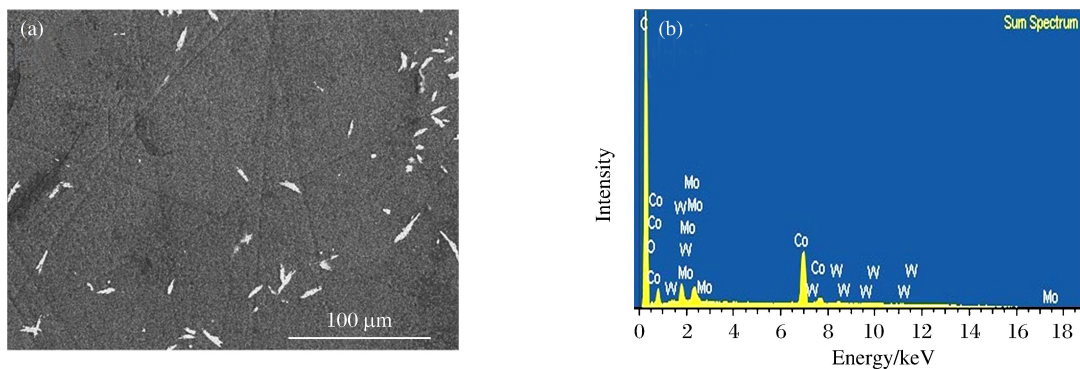


图 10 5.5 GPa、1500 °C 下合成亚微米 PCD 样品 EDS 图

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