文章编号:1000-5773(2011)03-0200-07

聚晶金刚石复合片超高压烧结过程的实验研究*

徐国平[1,2],尹志民[1],陈启武[2],黄继武[1]

(1. 中南大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410083;
2. 长沙矿冶研究院,湖南长沙 410012)

摘要:采用 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析(EDX)等方法,对在压力 5.6 GPa、温度 1460 ℃条件下,加热时间分别为 2、3、4、6、8、10 min 的聚晶金刚石复合片(PDC)样品进行了分析。结果表明:PDC 的烧结经历了金刚石的石墨化过程,而且在烧结过程中金刚石层表面的 XRD 图谱出现了 WC 衍射峰,强度由弱到强,再由强到弱,直至消失;进一步的研究发现,PDC 中助烧结剂 Co 的晶格常数因 C 和 W 原子的固溶会变大,并随 PDC 加热时间的延长出现一个峰值;从硬质合金基体扩散到金刚石层的 Co 由于扩散通道各异、所受阻力不同,使得其分布不均匀。

关键词:金刚石复合片;超高压;烧结
中图分类号:O521.2;TQ164.9 **文献标识码**:A

1 引 言

聚晶金刚石复合片(Polycrystalline Diamond Compact,简称 PDC)是由金刚石微粉、钴粉与硬质合金基体在高温超高压(1350～1500 ℃、5～7 GPa)条件下烧结而成的一种复合超硬材料。该产品既有金刚石的高硬度、高耐磨性,同时又具有硬质合金的良好冲击韧性和可焊接性,并可用电火花或激光切割成任意形状,因而作为切削元件在钻探工具和有色金属、非金属机械加工领域得到广泛应用。

自 1973 年美国 G. E. 公司合成 PDC 以后,由于它独特的性能,人们对它的烧结机理产生了浓厚的兴趣。许多学者[1-6]曾对 PDC 烧结过程中的金刚石石墨化现象、钴在金刚石层中的扩散熔迁机制、金刚石晶粒间的结合形式等进行过研究,但以往的研究注重不同加热温度对 PDC 烧结的影响,而对在某一加热温度下持续不同时间对 PDC 烧结情况的研究则未见报道。实际上因为 PDC 高压合成腔的体积很小,通常在加热数十秒内即可达到设定的烧结温度,烧结过程的变化主要发生在达到烧结温度以后。目前商业化生产的高品质 PDC 的烧结时间一般在 10 min 左右,因此研究一定温度下烧结时间对 PDC 烧结过程的影响更具有实际意义。本研究借助 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析(EDX)等检测手段,对在相同烧结温度、不同烧结时间下快速冷却固化的 PDC 样品进行了分析,以考察金刚石-硬质合金系统超高压烧结过程中金刚石的变化及金刚石与钴、硬质合金基体的相互作用过程,从而深入了解金刚石-硬质合金系统超高压烧结机理。

* **收稿日期**:2010-03-09;**修回日期**:2010-07-19
基金项目:高校博士点基金项目(20070533113)
作者简介:徐国平(1962—),男,博士,教授级高级工程师,主要从事复合超硬材料高压合成方面的研究.
E-mail:xuxiexr@163.com

2　实 验

PDC 烧结实验在 6×20 MN 国产六面顶超高压高温设备上进行。PDC 的组装结构如图 1 所示,金刚石层添加有 10%(质量分数)的纯钴粉作为助烧结剂,硬质合金基体的牌号为 YG15,烧结后 PDC 金刚石层厚 1.5 mm。由于实验采用的超高压高温腔体很小,因而整个反应系统也很小,如果采用停热卸压快速冷却工艺来终止实验,烧结的样品就可能保持因急冷而被冻结下来该条件下烧结形成的各物相成分以及晶粒大小、结合状态等信息,并可以利用 X 射线衍射和扫描电镜等分析测试技术得到这些信息,从而了解金刚石超高压烧结过程中发生的一系列变化。

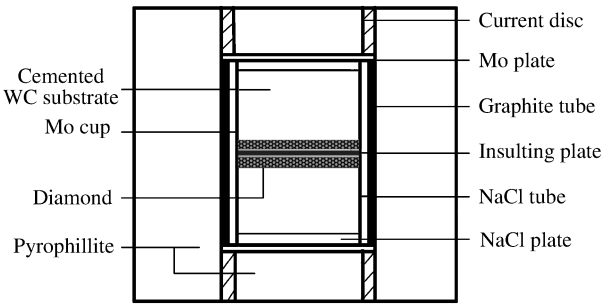


图 1　PDC 组装结构图

Fig. 1　Chamber assembly for sintering of PDC

本实验采用的金刚石微粉粒度为 28 μm,并经过严格的净化处理,烧结压力固定在 5.6 GPa,温度为 1 460 ℃,加热时间分别为 2、3、4、6、8、10 min,样品编号依次为 A、B、C、D、E、F。采用先升压到合成压力再升温的烧结工艺,当加热到设定时间时立即停热、卸压、快速冷却,制得不同烧结时间的实验样品。高压高温腔体中的压力和温度采用文献[7]的标定方法进行实际标定。由于从加热开始至达到设定的烧结温度约需 80 s 时间,因此,加热时间为 2 min 的样品实际上在烧结温度(1 460 ℃)下只维持了 40 s 的时间,余类推。对烧结后的 PDC 样品先磨外缘,然后再对 PDC 金刚石层表面研磨抛光,制得测试样品。X 射线衍射分析在日本 Rigaku-D/Max2550 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu 靶 K_α 辐射(40 kV,250 mA),扫描范围 20°～100°,扫描部位为 PDC 的金刚石层上表面。SEM 采用日本 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜。能谱分析使用美国 EDAX 公司的 Neptune XM4 型能谱仪 。

3　结果与讨论

将加热时间分别为 2、3、4、6、8、10 min 的 PDC 样品的 XRD 图谱通过软件整合得到图 2。由图 2 可见:

(1) 在加热时间为 2 min 的 A 样品中出现了(002)石墨衍射峰,其它烧结时间延长的样品则未见有石墨峰,说明 PDC 在烧结初期经历了金刚石的石墨化。金刚石石墨化是因为在高压状态下,金刚石晶粒间存在着间隙,由于金刚石颗粒的支撑作用,压力加不进去,使得间隙中的金刚石表面接近于常压状态。随着温度的升高,间隙中的金刚石处于热力学石墨稳定区,故其表面将产生石墨化。

在金刚石-钴系统超高压烧结过程中,金刚石表面石墨化对实现金刚石的高压液相烧结具有十分重要的作用,国内一些学者曾对金刚石表面石墨化过程进行了研究,但其研究结论却不一致。文献[8]的研究结果表明:即使是在石墨-金刚石平衡线以上的金刚石稳定区(5.8 GPa,1 400 ℃),且在未添加任何添加剂的情况下,金刚石表面仍发生了石墨化。而文献[9]的实验证明:在钴浸渍之前,某些金刚石表面即使处于低压高温状态,由于烧结作用时间很短,金刚石表面仍不会发生石墨化。金刚石表面石墨化发生在溶媒金属扩散浸渍之后,高压液相建立之前。据文献[10]的报道,常压下纯金刚石粉末(粒度 20 μm)在 1 000 ℃加热 10 s 未见石墨衍射峰,而在有钴存在的情况下,相同的金刚石粉末在 800 ℃加热相同时间,石墨化率可达到 3.4%(体积分数)。因此,金刚石石墨化不仅与加热温度、时间有关,而且还与其所处环境相关。本研究采用 XRD 定量分析测得 A 样品的石墨含量约 0.5%(质量分数)。当然,这一含量不一定能代表烧结过程中金刚石石墨化的最高含量,因为根据前面的分析,本实验中石墨化的高峰可能在加热时间不足 2 min 时就已经出现了,由于烧结温度已超过钴-碳共晶温度(在 5.6 GPa 压力下钴-碳的共晶点为 1 336 ℃[10]),部分石墨可能已溶入钴液中去了。

(2) A 样品中有一个微弱的碳化钨(100)晶面衍射峰,随加热时间延长,衍射峰强度增加,并出现了

碳化钨(001)、(101)、(110)、(111)、(102)、(201)晶面的衍射峰。加热时间 4 min 的 C 样品,碳化钨衍射峰的强度达到最高。此后,碳化钨峰逐渐减弱,在加热 8 min 的 E 样品和加热 10 min 的 F 样品中,碳化钨的所有衍射峰均消失。以往的研究文献未见有对此现象的报道,笔者认为,由于在烧结进行之前,金刚石中并未添加 W 或 WC,PDC 金刚石层出现的 WC 应来源于 PDC 的硬质合金基体。根据 W-Co-C 相图可知,常温下 WC 在钴中的溶解度小于 1%(摩尔分数),在出现液相以前,WC 在钴中的溶解度随温度的升高而增大,1 000 ℃时至少为 4%(摩尔分数),而达到共晶温度则为 10%(摩尔分数)左右(质量分数约 22%[11])。通常的硬质合金是由 WC 和 Co 粘结相(实际上是 WC 与 Co 形成的 γ 固溶体相[12])组成的,在 PDC 烧结温度下,由于浓度梯度和超高压的作用,硬质合金基体中的 Co 粘结相将通过金刚石晶粒间隙渗入到 PDC 的金刚石层中。

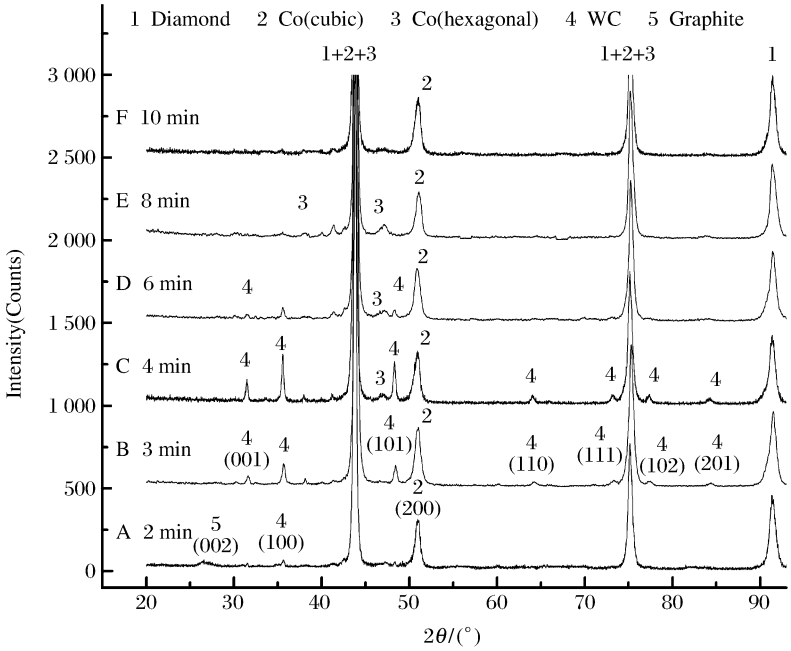


图 2 不同加热时间的 PDC 样品 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PDC samples with different heating times

邓福铭等人[2]的计算表明:1 500 ℃时,钴在金刚石层中的理论扩散速度可达到 0.2 mm/s。但实际情况是,由于金刚石粉末的形状与粒度、钴熔体在熔渗过程中与金刚石表面的相互作用等因素,使得钴的扩散时间会长一些。笔者在实验中曾发现,在 1 460 ℃的烧结温度下,基体扩散的 Co 在 40 s 内可以扫越 2 mm 厚的金刚石层。样品在冷却过程中,由于 WC 在 Co 中的溶解度降低,在钴相的晶界或缺陷部位会析出 WC,这样在 A 样品中出现 WC 峰就不奇怪了,只是由于烧结时间短,固溶于 Co 而随 Co 从基体扩散到金刚石层表面的 WC 量很少,因而只看到一个微弱的碳化钨主衍射峰。

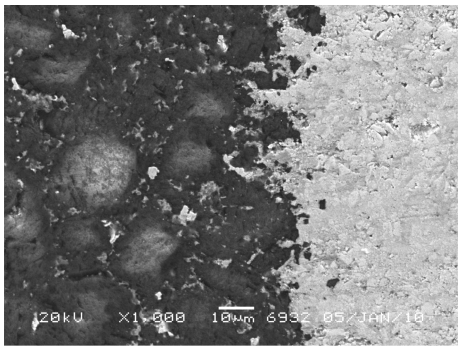


图 3 E 样品截面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM of the section of Sample E

随着加热时间延长,来自基体的 Co 和 WC 量也随之增加。加热 6 min 的 D 样品的 WC 峰开始减弱,直至 E 样品、F 样品中的 WC 衍射峰消失。这是因为随着烧结的进行,金刚石颗粒间开始产生广泛的直接键合(见图 3,左边深色区域为金刚石层,右边浅色区为硬质合金基体),来源于基体的固溶有 WC 的 Co 液扩散通道受到阻碍,而已扩散至

金刚石层表面的 Co 由于与周围的屏蔽金属 Mo 形成固溶体(Co-Mo 相图表明,在本实验条件下,Mo 能吸收大量 Co 原子形成固溶体)[13]而逐渐减少,剩余部分 Co 因其中固溶的 WC 未达到饱和或因为降温太快来不及析出 WC,使得烧结的 E 样品、F 样品中只存在金刚石和钴的衍射峰。

(3) 图 2 中未发现文献[4-5] 提到的谱线分离现象,可能是实验条件差异所致。作者对各样品 XRD 图谱中强度最高的钴峰——立方钴(200)晶面的晶格常数进行了测定,由立方晶系的面间距公式[14]

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{1}$$

和布拉格方程

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{2}$$

可得立方钴(200)晶面的晶格常数计算公式:

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \times \sqrt{2^2} = \frac{1.54056}{\sin\theta} \tag{3}$$

根据图 2 中立方 Co(200)晶面衍射角,按照(3)式计算出各样品的晶格常数值并列入表 1。由表 1 中的结果可得到加热时间与立方 Co 晶格常数变化的关系(见图 4)。

表 1　不同加热时间的 PDC 样品中钴的晶格常数

Table 1　Cell parameters of cobalt with different heating times

Heating time/(min)	Cell parameter a/(nm)
2	0.3585
3	0.3590
4	0.3591
6	0.3602
8	0.3596
10	0.3593

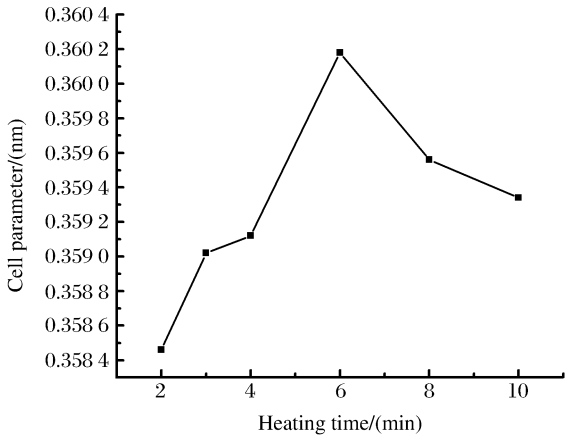


图 4　Co 晶格常数随 PDC 加热时间的变化

Fig. 4　Variation of cell parameter of cobalt with the heating time of PDC

由图 4 可见,在加热 6 min 以前,钴的晶格常数随加热时间的延长而变大;继续加热,钴的晶格常数开始变小。这一现象可以这样解释:在烧结初期,金刚石晶粒间存在着许多间隙及部分已石墨化的金刚石,这给 Co 的扩散溶渗提供了便利条件,使基体中的 Co 相(含 WC)能顺利地扩散至 PDC 金刚石层表面,随着烧结的进行,间隙被熔融的钴(一部分为配料时添加的,一部分是从基体扩散上来的)所填充。熔融的 Co 和石墨化的金刚石互相扩散、溶解,由于 Co 中不满 d 电子轨道及高温高压的作用,石墨(002)面之间结合较弱的 π 键受破坏,而使已石墨化的金刚石以层状碳原子团溶解进入钴中,形成不稳定的间隙固溶体,从而使 Co 的晶格常数变大。此过程可表示为

$$\mathrm{Co} + x\mathrm{C}(\text{碳原子团}) \longrightarrow \mathrm{CoC}_x$$

当 Co 中的碳浓度达到一定值(过饱和)时,在金刚石稳定区,亚稳态固溶体将发生分解,溶入钴中的层状碳原子团以金刚石结构析出[15],从而使金刚石颗粒实现直接键合。这一过程表示为

$$\mathrm{CoC}_x \longrightarrow \mathrm{Co} + x\mathrm{C}(\text{金刚石})$$

在此过程中,Co 的晶格常数将变小。实际上,在本实验条件下,这两种过程可能同时发生,只是在烧结初期以第一过程为主,随着烧结时间的增加,第二反应过程占据主导地位并最终完成 PDC 的烧结。当然,WC 在 Co 中的融入和析出也会造成 Co 晶格常数的增大和缩小。WC 是以 W 和 C 单原子形式固溶于钴中的[12],通常 W 原子为置换固溶,C 原子为填隙固溶[16]。一般认为,PDC 烧结完成后充填于金刚

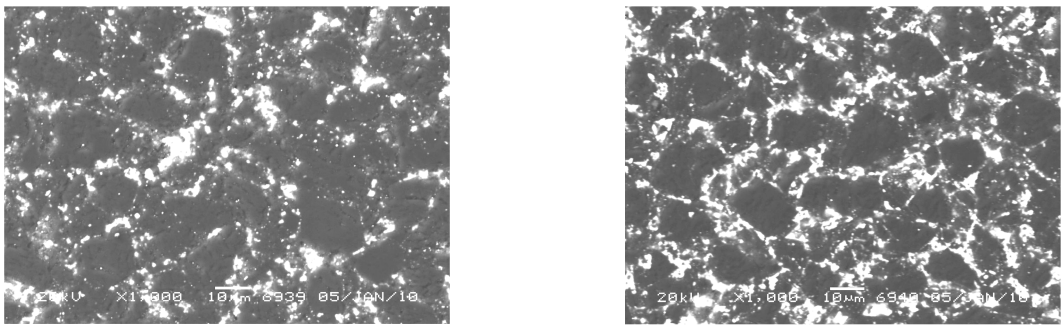
石晶粒间隙的钴熔体中不再含有固溶碳(已以金刚石形式析出),但 F 样品的晶格常数为 0.3593 nm(见表 1),仍然大于纯钴的晶格常数(0.3544 nm),这表明此时 Co 中还固溶有 W,后面的能谱分析和 W 面扫描结果也证明了这点。

(4) 纯金属 Co 有两种同素异型体,即于 427 ℃以下稳定的六方 Co 和 427 ℃以上稳定的立方 Co[12]。我们对 PDC 烧结前作为助烧结剂加入金刚石粉末中的纯 Co 粉所做的 XRD 定量分析发现,其中六方 Co 和立方 Co 的含量(质量分数)分别为 60.42%和 39.58%;但从图 2 中发现,样品中的 Co 衍射峰主要是立方 Co 的(200)晶面,只有烧结时间分别为 4、6、8 min 的 C、D、E 样品有微弱的六方 Co(100)、(101)晶面的衍射峰,说明 PDC 金刚石层中的 Co 绝大多数是立方型的。这可从两方面解释:一是由于高压烧结实验采用的停热后迅速降温工艺(从烧结温度降至室温约 120 s)使得立方 Co 的相变来不及完成;另一原因是 W 在 Co 中的固溶对 Co 从立方相向六方相的相变起了抑制作用[12],从而保存了钴的高温相。

图 5 是 F 样品和 C 样品金刚石层表面的背散射电子像,由图可见,烧结完好的 F 样品(图 5(a))中许多金刚石晶粒间界变得模糊甚至消失,助烧结剂 Co 呈不连续分布,表明 PDC 实现了金刚石晶粒间的直接结合;而 C 样品(图 5(b))中金刚石晶粒大部分被 Co 所隔开,且 Co 的含量明显高于 F 样品,说明烧结尚未完成。

分别对 C 样品和 F 样品中的 Co、W 进行了能谱分析,结果(见表 2)表明:F 样品中的 W、Co 含量比值较 C 样品中的低 33.7%,这与图 2 中的 XRD 分析结果是一致的。

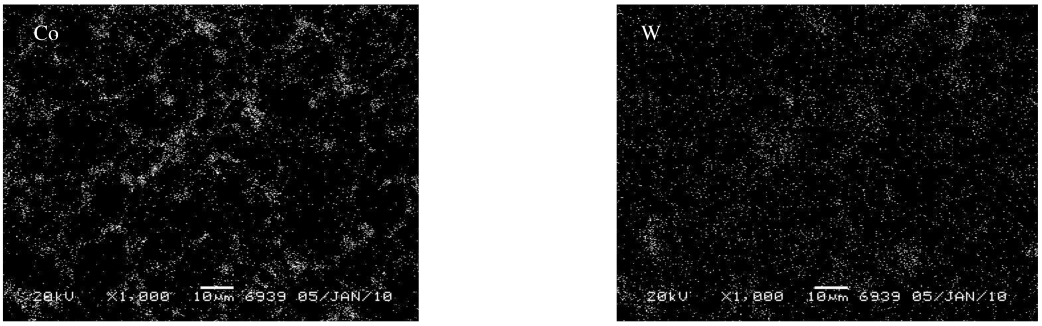
对 F 样品如图 5(a)所示的位置进行了 W、Co 元素的面扫描,结果见图 6。



(a) BEI of Sample F (b) BEI of Sample C

图 5 F 样品、C 样品的背散射电子像

Fig. 5 BEI of Sample F and Sample C



(a) Scanning for Co of Sample F (b) Scanning for W of Sample F

图 6 F 样品的 W、Co 面扫描

Fig. 6 Scanning for W and Co of Sample F

从图 6 可看出:(1) W 和 Co 都是沿金刚石的晶界分布的;(2) Co 浓度高的地方 W 浓度不一定高。由于只有从基体扩散来的 Co 才含有 W,这可以说明来源于基体的 Co 由于扩散通道各异、所受阻力不同,使得其分布难以均匀。所以,如果在 PDC 的生产中不预先添加部分助烧结剂,仅靠基体扩散来的 Co 进行烧结,产品性能的均匀化是很难保证的。

表 2　C 样品和 F 样品的 Co、W 能谱分析结果

Table 2　The results of EDX for Co and W of Sample C and F

Sample	Co	W
C	86.18	13.82
F	90.37	9.63

4　结　论

(1) PDC 的烧结经历了金刚石的石墨化过程;在烧结过程中,金刚石层表面的 XRD 图谱会出现 WC 衍射峰,强度由弱到强,再由强到弱,直至消失。

(2) 如果选择 Co 作为助烧结剂,烧结完好的 PDC 的 XRD 图谱只有金刚石与立方钴的衍射峰,因此可以通过 PDC 产品的 XRD 图谱来判断 PDC 的烧结是否完成。

(3) PDC 中助烧结剂 Co 的晶格常数因 C 和 W 原子的固溶会变大,并随 PDC 加热时间的延长出现一个峰值。

(4) 从硬质合金基体扩散到金刚石层的 Co 由于扩散通道各异、所受阻力不同,使得其分布不均匀,如果不添加助烧结剂,仅靠基体扩散上来的 Co 进行烧结,产品性能的均匀化很难保证。

References:

[1] Hong S M, Akaishi M. Behavior of Cobalt Infiltration and Abnormal Grain Growth during Sintering of Diamond on Cobalt Substrate [J]. J Mater Sci, 1988, 23: 3821-3826.

[2] Deng F M, Chen Q W. Diffusion and Infiltration Mechanisms of Cobalt through Diamond Layer during the Sintering of Polycrystalline Diamond Compacts [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(1): 53-58. (in Chinese)
邓福铭,陈启武. PDC 材料烧结过程中钴在金刚石层中的扩散熔渗迁移机制 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(1): 53-58.

[3] Feng S Y, Qiu S Z, Li B X. Graphitization of Diamond Surface during the Sintering of Polycrystalline Diamond [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1987, 16(3): 238-242. (in Chinese)
冯时雍,邱淑蓁,李伯勋. 多晶烧结过程中金刚石表面石墨化研究 [J]. 人工晶体, 1987, 16(3): 238-242.

[4] Deng F M, Chen Q W, Lu X J, et al. X-Ray Diffraction Study on HP/HT Sintering Process of Diamond on the Substrate of Cobalt-Tungsten Carbide [J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(4): 205-209. (in Chinese)
邓福铭,陈启武,卢学军,等. 金刚石-硬质合金系统超高压烧结过程的 X 射线衍射研究 [J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(4): 205-209.

[5] Tomlison P N. Recent Progress of Diamond and Cubic Boron Nitride Composite [J]. Industries Diamond Review, 1983, 4: 234-241.

[6] Hong S M, Luo X J, Chen S X, et al. Experimemt on Sintering Diamond with Direct Bonding between Diamond Particles. [J] Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(2): 105-113. (in Chinese)
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.

[7] Fu H F, Zhu C M. The Measurement of Temperature and Pressure in Static Superhigh Pressure Vessel [J]. Physics, 1979, 9(3): 193.
傅慧芳,朱成民. 静态超高压容器中温度、压力等参数的测试 [J]. 物理, 1979, 9(3): 193.

[8] Akaishi M, Kanda H. Sintering Behavior of the Diamond-Cobalt System at High Temperature and Pressure [J]. J Mater Sci, 1982, 17: 193-198.

[9] Zhang X D, Peng Y C, Qiu S Z, et al. The Surface Graphitization of Diamond Grains in the Process of Sintering

Polycrystalline Diamond [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1989, 3(2): 125-131. (in Chinese)
张兴栋, 彭应聪, 邱淑蓁, 等. 多晶金刚石烧结中晶粒表面石墨化的实验研究 [J]. 高压物理学报, 1989, 3(2): 125-131.

[10] Deng F M, Chen Q W. Manufacturing, Properties and Applications of PDC Cutting Tool Material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
邓福铭, 陈启武. PDC 超硬复合刀具材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[11] Huang P Y. Principles of Powder Metallurgy [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008. (in Chinese).
黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2008.

[12] Liu S R, Liu Y. Quantitative Phase Analysis by X-Ray for γ-Phase Structure in WC-Co Cemented Carbide [J]. Cemented Carbide, 1997, 14(3): 134-138. (in Chinese)
刘寿荣, 刘 宜. WC-Co 硬质合金 γ 相的 X 射线结构分析 [J]. 硬质合金, 1997, 14(3): 134-138.

[13] Gale W F, Totemeier T C. Smithells Metals Reference Book [M]. 8th ed. Amsterdam: Elsevier, 2004.

[14] Zhou Y, Wu G H. X-Ray Diffraction and Electron Microscopy in Materials [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998. (in Chinese)
周 玉, 武高辉. 材料分析测试技术-材料 X 射线衍射与电子显微分析 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.

[15] Yi J H. Nonequilibrium Interval Solid Solution Mechanism of Diamond Synthesis [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallargy, 1999, 4(3): 175-177.
易建宏. 人造金刚石合成的亚稳定间隙固溶体机制 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1999, 4(3): 175-177.

[16] Liu S R, Hao J M, Chu L Q. The Specific Coercive Force of Cemented Carbide [J]. Cemented Carbide, 2000, 17(1): 48-51. (in Chinese)
刘寿荣, 郝建民, 褚连青. 硬质合金的比矫顽磁力 [J]. 硬质合金, 2000, 17(1): 48-51.

Sintering Process of Polycrystalline Diamond Compact under High Pressure

XU Guo-Ping[1,2], YIN Zhi-Min[1], CHEN Qi-Wu[2], HUANG Ji-Wu[1]

(1. *School of Materials Science & Engineering, Central South University, Changsha* 410083, *China*;
2. *Changsha research institute of mining and metallurgy, Changsha* 410012, *China*)

Abstract: The polycrystalline diamond compact (PDC) samples sintered at 1 460 ℃, 5.6 GPa and at varied sintering time were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and EDX. In the XRD patterns, graphite (002) peak was found in the sample sintered for 40 s. It was also found that the WC (100) peaks in different samples change from weak to strong and then to weak, and finally disappear with the increase of the sinter time of PDC. Furthermore, the calculated results from the XRD data show that the magnitude of the cell parameter of the cobalt in the diamond layer of PDC increases with the sinter time due to the solution of the W or C. It was observed that the distribution of the cobalt diffusing from the substrate of WC is uneven.

Key words: polycrystalline diamond compact; high pressure; sintering