DOI: 10.11858/gywlxb.20240715

压力环境对纳米晶金刚石石墨化的影响

于少楠,王文丹,何 强,杨雨滔,唐名轩,马小娟,李星翰

(西南交通大学物理科学与技术学院, 四川 成都 610031)

摘要: 高压下纳米金刚石石墨化对多晶金刚石烧结体的性能具有非常重要的影响。为此,在 5～9 GPa、600～1 500 ℃ 的压力温度范围,分别对平均晶粒尺寸为 50 nm 的纯纳米金刚石粉末和 NaCl-纳米金刚石混合粉末的石墨化温度进行了研究。结合粉末 X 射线衍射的物相定量分析方法,分析了非静水压(纯金刚石粉末)和准静水压(NaCl-纳米金刚石混合粉末)下纳米金刚石在不同压力和温度下的石墨化程度。结果表明:5 GPa 时,纯纳米金刚石粉末石墨化的起始温度在 800 ℃ 以上,9 GPa 时则在 1 000～1 300 ℃ 之间;在约 7 GPa 的压力下,较短的保温时间内纳米金刚石的石墨化温度由非静水压环境中的 1 000 ℃ 提高到准静水压环境中的 1 500 ℃ 以上。

关键词: 纳米金刚石;高温高压;石墨化;准静水压;非静水压

中图分类号: O521.2; P619.241 **文献标志码:** A

目前广泛用于机械加工、石油钻探等工业领域的金刚石制品仍然以聚晶金刚石(polycrystallin diamond, PCD)烧结块体为主。含触媒的多晶金刚石烧结体通常以微米晶金刚石粉末为原料,混合铁、钴、镍[1]、碳酸盐[2] 等触媒物质,在高于 5 GPa、1 400 ℃ 的温压条件下烧结而成,提高含触媒多晶金刚石烧结体的力学性能具有重要的实际意义和工业应用前景。在高压条件下,当温度高于金刚石-石墨的相平衡条件时,金刚石发生相变转变成石墨相[3],石墨相的存在会严重降低聚晶金刚石烧结体的力学性能[4]。另外,晶粒纳米化可显著提高材料的力学性能[5−6],如采用直接转化法由石墨合成的纳米聚晶金刚石块就具有非常优异的力学性能[7]。基于此,在保证金刚石未石墨化的前提下,尽量减小金刚石晶粒尺寸是提高聚晶金刚石烧结体力学性能的有效途径之一。研究高压下金刚石石墨化的温度和影响因素对于提升聚晶金刚石烧结体的力学性能尤为重要。

数十年来,关于金刚石石墨化过程的研究从未停止。早在人造金刚石合成之前[8],Vogel 和 Tamman 便报道了金刚石在 1 000 ℃ 开始转变成石墨[9]。随后,Phinney[10] 研究了晶粒尺寸约 1 mm 的工业级金刚石在氦气中的石墨化情况,发现温度升至 1 300 ℃ 时,金刚石表面开始石墨化。Seal[11] 报道了粒径小于 1 μm 的金刚石粉末在真空中开始石墨化的温度约为 1 200 ℃。Davies 等[12] 在高真空环境中于 4.8 GPa 的高压下研究了天然金刚石在 1 850～2 000 ℃ 温度范围内的石墨化过程,发现常压下金刚石 (111) 晶面的石墨化速度最大,(100) 晶面的石墨化速度最小,而高压下 (111) 和 (100) 晶面具有相同的激活体积(激活体积也称为高活化体积,是指材料在相变过程中发生相变的体积范围)。Xu 等[13] 以爆轰法合成的纳米金刚石(nano-crystalline diamond, NCD)为原料,分别在氩气和大气环境中观察纳米金刚石在室温至 1 200 ℃ 温度范围内的石墨化情况,发现纳米金刚石在氩气中石墨化的起始温度约为 670 ℃,在大气中的石墨化温度更低,约 496 ℃。很明显,随着金刚石晶粒尺寸的减小,金刚石石墨化的

* **收稿日期:** 2024-01-18; **修回日期:** 2024-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(41674008, 11902276);四川省自然科学基金(2022NSFSC0340, 2022NSFSC1802);西南交通大学原创性科研仪器设备研制项目(XJ2021KJZK052, 2682023ZTPY009)

作者简介: 于少楠(1999—),男,硕士研究生,主要从事高温高压下超硬材料合成与物性研究. E-mail: ysnan0@163.com

通信作者: 王文丹(1981—),男,博士,副教授,主要从事高压下新材料合成及物性测试、新型超硬材料合成研究. E-mail: wendan.wang@swjtu.edu.cn

起始温度也快速降低。此后，Qian 等[14] 分别研究了温度和压力对不同尺寸（5 nm～40 μm）金刚石石墨化的影响。他们在 2 GPa 的高压环境中对 5、50、250 nm 和 40 μm 的纯金刚石粉末进行了不同温度的加热处理，另外在 1 200 ℃、2～8 GPa 的温度压力下对 5 nm 和 40 μm 的纯金刚石粉末进行高温高压处理，结果表明：在 2 GPa 的压力下，5 nm 金刚石的石墨化起始温度约为 727 ℃，略高于常压下的石墨化起始温度；当压力升至 8 GPa 时，即使温度升至1 200 ℃，5 nm 的金刚石仍未发生石墨化[14]。

此外，近年来的研究表明，金刚石晶粒所处的应力环境对金刚石在高温高压条件下的石墨化也具有明显的影响。Guan 等[15] 报道了在 35.1 GPa 的非静水压下，微米尺寸的金刚石晶粒内部的应力分布极不均匀，最大应力可达 69.5 GPa，而最小应力仅为 18.8 GPa。Li 等[16] 发现：10 μm 的金刚石在 5 GPa 的准静水压下的石墨化起始温度约为 1 600 ℃，比非静水压下的石墨化起始温度高约 300 ℃；在 10 GPa 的压力下，纯金刚石粉末（非静水压环境）在 1400 ℃ 即出现石墨化现象，而在准静水压环境下，即使温度升至 2 300 ℃，也未见金刚石发生石墨化。

上述关于微米金刚石石墨化研究的温度压力上限已达到 2 300 ℃、10 GPa[16]，而纳米金刚石石墨化的温度压力上限则达到 1 200 ℃、8 GPa[14, 17]。高压下纳米金刚石在更高温度下的石墨化，尤其在聚晶金刚石烧结所需的高温条件（高于 1 400 ℃）下的石墨化还鲜见报道。本工作将利用纯纳米金刚石粉末以及 NaCl-纳米金刚石混合粉末，在 600～1 500 ℃、5～9 GPa 的温度压力范围内研究非静水压和准静水压两种不同压力环境下纳米金刚石的石墨化情况，以期为纳米晶粒的聚晶金刚石烧结合成提供参考。

1　实验方法和过程

1.1　原料及高温高压实验

本实验选用的高纯度纳米金刚石粉末原料购自深圳市金质金刚石磨料磨具有限公司，纯度为 99.9%，平均晶粒尺寸约为 50 nm。该纳米金刚石粉末由微米金刚石破碎而成。透射电镜（transmission electron microscope, TEM）结果显示，金刚石颗粒尺寸主要分布在 10～200 nm 区间，尺寸大于 100 nm 的金刚石颗粒布满裂纹，被分解成多个小金刚石晶粒，如图 1(a) 所示。粉末 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）结果显示，该纳米金刚石粉末为纯相金刚石，如图 1(b) 所示。

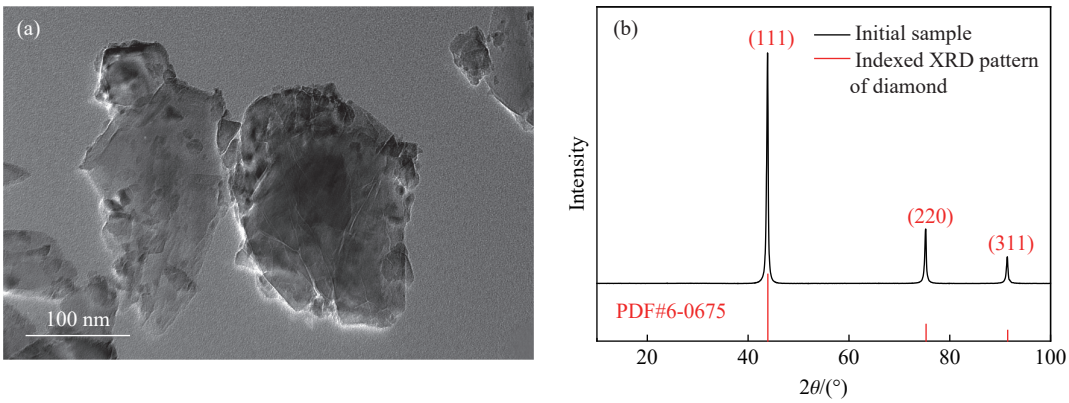


图 1　真空热处理后纳米金刚石粉末的 TEM 图像 (a) 和 XRD 谱 (b)

Fig. 1　TEM image (a) and XRD pattern (b) of the nano-diamond powder after vacuum heat treatment

NaCl-纳米金刚石混合粉末的制备过程：首先，将购买的平均晶粒尺寸约 50 nm 的高纯金刚石粉末（纯度 99.9%，深圳市金质金刚石磨料磨具有限公司）与 NaCl 粉末（纯度大于 99.5%，科龙化工有限公司）按体积比 1∶1 混合作为初始原料；然后，将初始原料放入马弗炉中，于 200 ℃ 烘干 4 h，以去除金刚石和 NaCl 粉末中的吸附水；最后，将混合粉末装入球磨罐中，使用全方位行星球磨机（QXQM-0.4，长沙天创粉末技术有限公司）球磨 8 h，使其混合均匀。

高温高压实验前，将纯纳米金刚石粉末或 NaCl-纳米金刚石混合粉末预装入钽包裹管中，采用真空

气氛炉在 3.5×10^{-3} Pa、500 ℃ 的压力温度条件下加热 2 h, 以去除纳米粉体吸附的大部分气体和有机杂质。

高温高压实验在西南交通大学滑块式六含八超高压实验装置[18] 上完成。实验中, 使用了八面腔压机中的 18-11 组装(样品直径约 5 mm)和 14-8 组装(样品直径约 3 mm), 以叶蜡石八面体为传压介质, 石墨管为加热元件, 用金属钽包裹样品。实验组装的腔体压力与加载压力的关系通过 Bi、ZnTe 和 ZnS 等物质的室温相变压力进行标定, 实验组装的腔体温度由 W3%Re-W25%Re 热电偶(D 型)进行原位测量和加热功率标定, 具体细节见文献 [19]。在所有实验中, 腔体压力与加载压力、温度与功率的标定曲线都具有较高的重复性, 腔体压力的误差范围约为±0.5 GPa, 腔体温度的误差范围约为±50 ℃。

高温高压实验时, 先将腔体压力升至预设压力(5、7、9 GPa)并保压, 在保压阶段进行加热。为使实验数据贴近实际应用, 参考硅烧结多晶金刚石的加热曲线[4]。加热腔体, 使腔体温度在 5 min 内升至 650 ℃, 保温 1 min; 然后, 在 2 min 内将腔体温度升至预设温度(800、1 000、1 300、1 500 ℃)并保温 0.5 min; 最后, 在 2 min 内将腔体温度降至室温, 卸压并取出样品。尽管最高温度的保温时间只有 0.5 min, 但是整个加热过程中纳米金刚石温度超过 667 ℃(常压下纳米金刚石在氩气中石墨化的起始温度[13])的时间约为 3 min, 完全满足金刚石石墨化所需时间。高温高压处理后回收样品, 经打磨、去离子水多次清洗去除表面杂质后, 重新磨碎成粉末样品, 以开展后续的 XRD、TEM 等测试。

1.2　样品测试

采用 X 射线衍射仪(Empyrean, 荷兰)对高温高压处理后的样品进行粉末 XRD 测试, 具体参数为: X 射线波长 λ=1.540 56 Å(Cu-K$\alpha_{1,2}$), 2θ 的范围 10°～100°, 步长 0.013°, 每步采集时间 1 s, 环境温度 21 ℃。使用 Jade 9.0 软件对采集的 XRD 谱进行分析, 根据 XRD 峰的位置、强度等信息得到样品的物质组成及其质量分数。在金刚石与石墨的混合样品中, 石墨的质量分数(w_g)的计算公式[20] 为

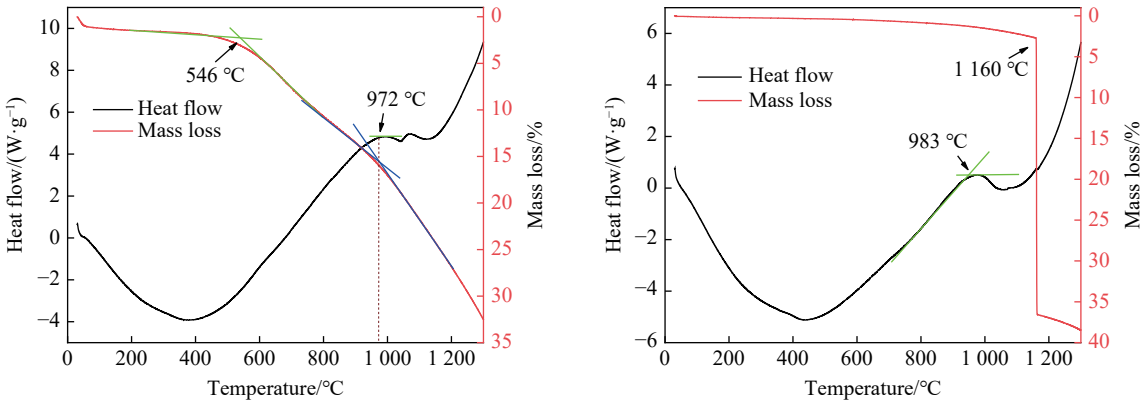
$$w_g = \frac{I_g}{K_g\left(\frac{I_g}{K_g}+\frac{I_d}{K_d}\right)} \tag{1}$$

式中: I_g 和 I_d 分别为石墨和金刚石 XRD 峰的强度, K_g 和 K_d 分别为石墨和金刚石的强度比(掺比强度)。利用场发射透射电镜(JEM-2100F, 日本电子株式会社)对回收样品的形貌和显微结构进行观察与分析。使用同步热分析仪(TGA/DSC3+, 梅特勒-托列多)对初始纳米金刚石粉末进行差热和差示扫描量热(thermogravimetric-differential scanning calorimetry, TG-DSC)测试, 具体测试参数为: 氮气气氛, 温度范围 20～1 300 ℃, 升温速率 10 ℃/min。以上分析测试均在西南交通大学分析测试中心完成。

2　实验结果与讨论

2.1　常压下纳米金刚石粉末的石墨化

为探究纳米金刚石在常压下的石墨化情况, 对纳米金刚石粉末初始样品进行了 TG-DSC 测试, 如图 2(a) 所示。作为对比, 对微米金刚石粉末也进行了 TG-DSC 测试, 结果如图 2(b) 所示。从纳米金刚石的 TG-DSC 测试结果可以观察到: 随着温度的升高, 纳米金刚石粉末在 546 ℃ 附近出现质量降低现象, 这是由于金刚石粉末中残存吸附的氧气, 在 600 ℃ 附近, 金刚石发生氧化生成 CO_2 气体; 当温度高于 600 ℃ 时, 纳米金刚石粉末质量继续降低, 可能是晶粒较小(小于 5 nm)的金刚石石墨化后脱离粉末所致; 热流曲线在 972 ℃ 附近才出现明显的吸热平台, 说明纳米金刚石粉末石墨化过程主要发生该温度附近, 相较于 Xu 等[13] 得到的纳米金刚石在常压氩气环境中的石墨化起始温度(670 ℃)偏高, 这是由于 Xu 等所用的纳米金刚石粉末尺寸在 5 nm 左右, 而本实验的纳米金刚石粉末的平均晶粒尺寸为 50 nm, 且由微米金刚石破碎而成, 粒径分布范围较宽(5～200 nm)。从图 2(b) 中可以观察到微米金刚石的热流曲线的吸热平台出现在 983 ℃ 附近, 质量损失主要发生 1 160 ℃ 附近, 此时样品处于完全石墨化状态, 部分表面石墨高温脱离, 导致质量直线下降。



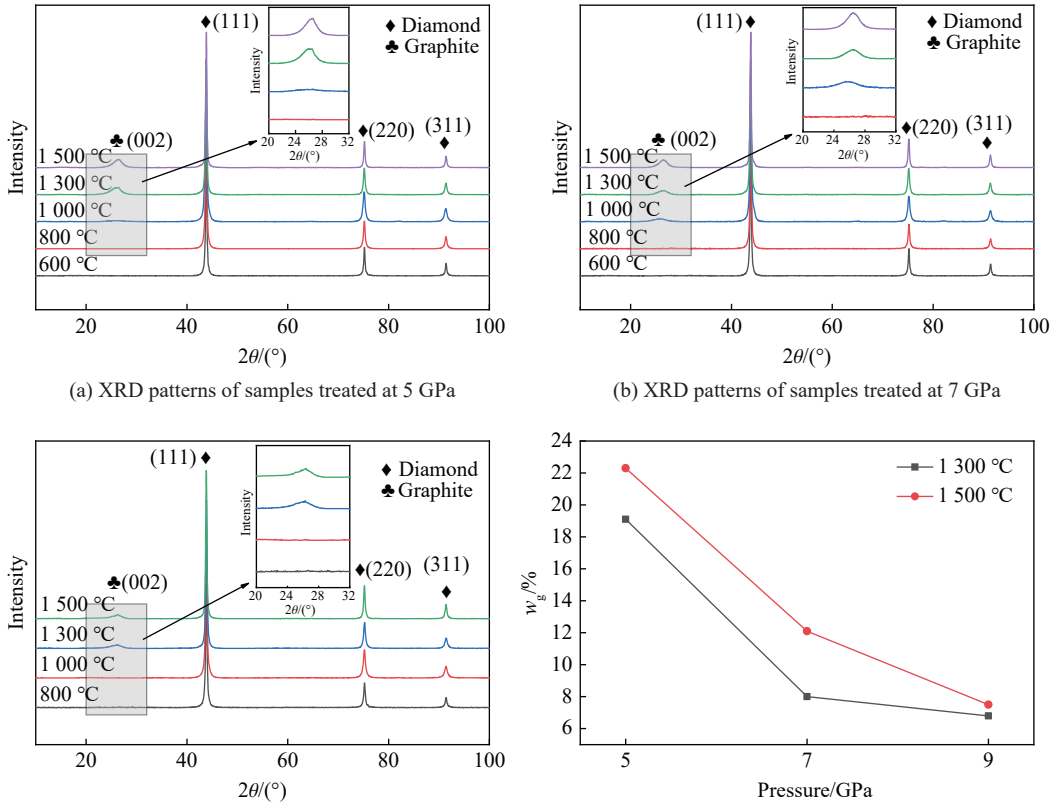
(a) Nano-diamond　　(b) Micro-diamond

图 2　纳米金刚石和微米金刚石的 TG-DSC 曲线

Fig. 2　TG-DSC curves of nano-diamond and micro-diamond

2.2　纯纳米金刚石粉末的石墨化

分别在 5、7、9 GPa 压力下对纯纳米金刚石粉末进行高温高压处理，所得样品的 XRD 谱分别如图 3(a)、图 3(b) 和图 3(c) 所示。5、7 GPa 压力下经 800 ℃ 处理的纳米金刚石的 XRD 谱中均未出现除金刚石以外的其他衍射峰或鼓包，而经 1 000 ℃ 处理的纳米金刚石的 XRD 谱中开始出现较小的石墨 (002) 衍射峰(鼓包)；在 9 GPa 压力下经 1 000 ℃ 处理的纳米金刚石的 XRD 谱中未出现石墨的衍射峰。当温度升至 1 300 和 1 500 ℃ 时，3 个压力条件下处理的纳米金刚石的 XRD 谱中均出现了明显的石墨



(a) XRD patterns of samples treated at 5 GPa　　(b) XRD patterns of samples treated at 7 GPa

(c) XRD patterns of samples treated at 9 GPa　　(d) Mass fraction of graphite

图 3　不同压力下 600～1 500 ℃ 处理 0.5 min 后实验样品的 XRD 谱以及石墨的质量分数

Fig. 3　XRD patterns of the samples treated at different pressures and temperatures from 600 to 1 500 ℃ for 0.5 min and the mass fraction of graphite in the samples recovered from different pressure and temperature conditions

(002) 衍射峰，说明在 5、7 GPa 压力下纳米金刚石石墨化的起始温度在 800～1 000 ℃ 之间，9 GPa 压力下纳米金刚石石墨化的起始温度提升至 1 000 ℃ 以上。对比图 3(a)～图 3(c) 可以看出，相同压力和加热时间条件下，更高温度处理的样品中的石墨 (002) 衍射峰强度更高，说明相同压力下更高的温度会促使纳米金刚石发生更严重的石墨化。

不同压力及温度条件下回收样品中的石墨质量分数如图 3(d) 和表 1 所示，其中：p 为压力，T 为温度，w_g 为石墨的质量分数。可见，5、7 GPa 压力下经 1 000 ℃ 处理的样品中存在极少量的石墨，石墨的质量分数 w_g 为 (3.0±0.4)%。5 GPa 压力下，经 1 300 和 1 500 ℃ 处理的样品中 w_g 分别约为 19.1% 和 22.3%，温度升高200 ℃，w_g 增加 3.2%。7 GPa 时，经 1 300 和 1 500 ℃ 处理的样品中的 w_g 分别约为 8.0% 和 12.1%，温度升高 200 ℃，w_g 增加 4.1%，与 Qian 等[14] 在 2 GPa 压力下开展的纳米金刚石石墨化实验得到的结果类似。

表 1　高温高压处理后回收样品中石墨的质量分数

Table 1　Mass fraction of graphite in the recovered samples after high-temperature and high-pressure treatment

Raw material	Pressure environment	p/GPa	T/℃	w_g/%
Pure NCD powder	Non-hydrostatic pressure	5	1 000	2.6
			1 300	19.1
			1 500	22.3
		7	1 000	3.3
			1 300	8.0
			1 500	12.1
		9	1 000	0
			1 300	6.8
			1 500	7.5
NaCl-NCD powder	Quasi-hydrostatic pressure	5	1 000	0
			1 300	3.8
			1 500	17.6
		7	1 000	0
			1 300	0
			1 500	0

图 3(d) 和表 1 中的数据还显示，在同一加热温度下，随着压力的升高，纳米金刚石的石墨化程度降低，例如：加热温度为 1 300 ℃ 时，回收样品的 w_g 由 5 GPa 时的 19.1% 降为 7 GPa 时的 8.0% 和 9 GPa 时的 6.8%，说明高压力对纳米金刚石石墨化具有显著的抑制作用。但是，在 9 GPa 压力下，1 300 和 1 500 ℃ 处理后回收样品的 w_g 非常接近，分别为 6.8% 和 7.5%。分析认为，在 9 GPa 压力下金刚石相比石墨相更加稳定，在此压力下金刚石不会向石墨转变，而回收样品中的少量石墨产生于非静水压环境中的低应力区域。图 4 显示了 7 GPa、1 300℃ 处理后样品的 TEM 高分辨图像。从图 4 可以清晰地观察到，在金刚石晶粒边缘出现了层状的石墨结构，说明纳米金刚石石墨化从晶粒表面开始，与 Seal[21] 观察到的现象一致。

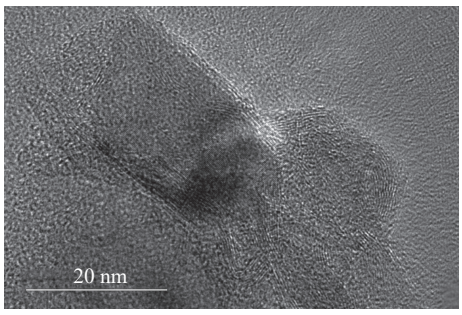


图 4　7 GPa、1 300 ℃ 处理后样品的 TEM 图像

Fig. 4　TEM image of the sample recovered from 7 GPa and 1 300 ℃

2.3　准静水压环境中纳米金刚石的石墨化

通过在纳米金刚石粉末中添加 NaCl 粉末，使金刚石在高温高压实验中处于准静水压环境[16]。用去离子水多次清洗回收样品，以去除样品中的 NaCl。图 5(a) 和图 5(b) 分别为 NaCl-纳米金刚石混合粉末经 5 GPa、800～1 500 ℃ 和 7 GPa、1 000～1 500 ℃ 的压力温度处理后回收样品的 XRD 谱。图 5(a) 显示，当纳米金刚石处于 5 GPa 的准静水压环境，加热温度为 1 000 ℃ 时，XRD 谱中没有石墨的衍射峰，只有当温度升至 1 300 ℃ 时，XRD 谱中才显示有少量石墨出现，说明此时金刚石石墨化的起始温度在 1 000～1 300 ℃ 之间。在同一压力下，纯纳米金刚石粉末（非静水压环境）石墨化的起始温度在 800～1 000 ℃ 之间。此外，在 5 GPa、1 300 ℃ 的压力温度条件下，NaCl-纳米金刚石混合粉末的回收样品中 w_g 约为 3.8%，明显小于纯纳米金刚石粉末回收样品的 w_g（19.1%），说明同一压力温度下准静水压环境比非静水压环境更有效抑制纳米金刚石向石墨转化。根据图 5(b)，在 7 GPa 的准静水压环境中，在 1 000～1 500 ℃ 的温度范围内保温 0.5 min 后均未观察到纳米金刚石石墨化，说明在 7 GPa 的准静水压下较短的保温时间内纳米金刚石向石墨转变的起始温度在 1 500 ℃ 以上，相较于非静水压条件下（纯纳米金刚石粉末）的石墨化起始温度至少提高 500 ℃ 以上。

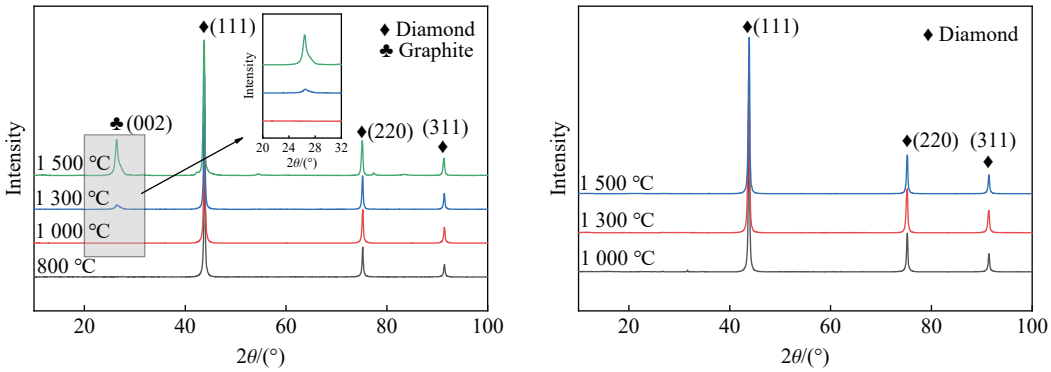


图 5　准静水压下高温处理后回收样品的 XRD 谱

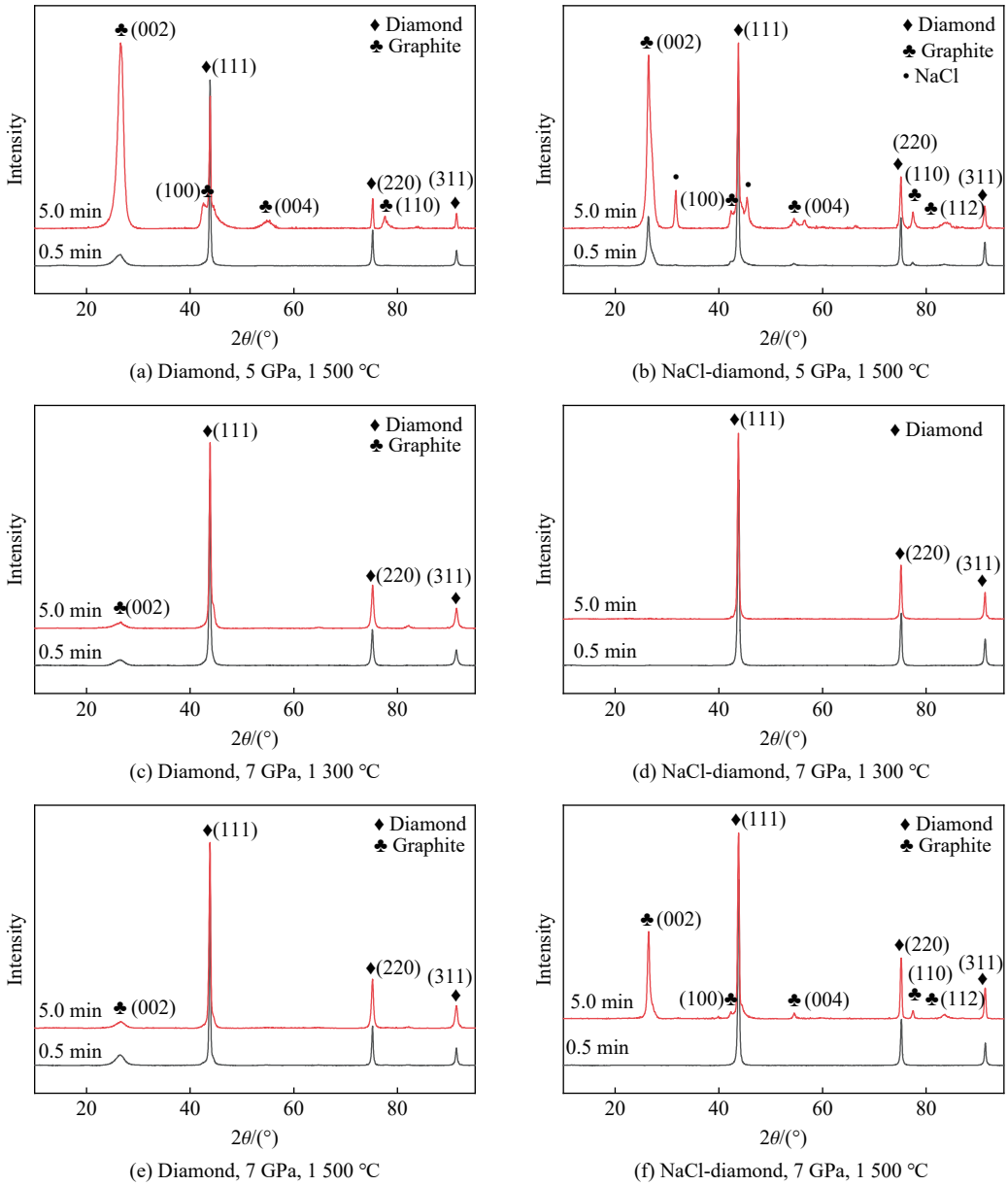
Fig. 5　XRD patterns of the samples treated at high temperature under quasi-hydrostatic pressure

与微米金刚石石墨化受环境应力影响的机理相同[16]，纳米金刚石石墨化也会受到环境应力的影响，这是造成上述现象的原因。金刚石具有较高的强度和硬度，纯金刚石粉末的外载荷集中在金刚石颗粒接触点，应力无法在金刚石颗粒内与颗粒间均匀传递，金刚石颗粒之间未发生接触的三角形区域形成低应力区[22]。对纯金刚石粉末样品施加 5 GPa 的外加载压力时，Guan 等[15] 指出，高应力区的最大应力可达 10 GPa 左右，低应力区的应力接近大气压。而在 NaCl-金刚石混合粉末中，NaCl 作为传压介质，大大地降低了金刚石颗粒间的压力梯度和摩擦[23]，所以准静水压力下金刚石石墨化的起始温度高于非静水压环境。在 5 GPa、1 500 ℃ 条件下，2 种压力环境下处理的回收样品的 w_g 接近，非准静水压时为 22.3%，准静水压时为 17.6%，推测出现该结果的原因是加热时间较短，在 0.5 min 的保温时间内，金刚石向石墨的转变量有限。

2.4　加热时间对纳米金刚石石墨化的影响

通过改变保温时间（0.5 和 5.0 min），探讨加热时间对纳米金刚石石墨化的影响。图 6 显示了纯纳米金刚石粉末（非静水压环境）和 NaCl-纳米金刚石混合粉末（准静水压环境）在不同温压条件下经不同保温时间处理后回收样品的 XRD 谱。需要说明的是，图 6(b) 所示的 XRD 谱中出现了 NaCl 的衍射峰，这是由于回收样品的研磨不到位，后续的清洗无法去除剩余 NaCl，但是残存的 NaCl 对统计回收样品中金刚石和石墨的质量分数几乎不产生影响。回收样品的 w_g 如表 2 所示，其中 t 为保温时间。结合图 6 和表 2 可以看出，在 5 GPa、1 500 ℃ 的压力温度条件下，保温 5.0 min 后非准静水压和准静水压环

境下的纳米金刚石生成的石墨的质量分数分别为 93.8% 和 58.9%，相较于保温 0.5 min，石墨的质量分数急剧增加，准静水压环境中石墨的生成量明显低于非静水压环境，表明准静水压环境对金刚石石墨化具有显著的抑制作用，与之前保温 0.5 min 的实验结果相同。



(a) Diamond, 5 GPa, 1 500 ℃　　(b) NaCl-diamond, 5 GPa, 1 500 ℃

(c) Diamond, 7 GPa, 1 300 ℃　　(d) NaCl-diamond, 7 GPa, 1 300 ℃

(e) Diamond, 7 GPa, 1 500 ℃　　(f) NaCl-diamond, 7 GPa, 1 500 ℃

图 6　不同温度压力条件下经不同加热时间处理后样品的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of the samples treated under various temperatures, pressures and holding time

在 7 GPa 的非静水压环境（纯纳米金刚石）中，5.0 min 的保温时间同样也会导致回收样品中石墨含量增加，1 300 和 1 500 ℃ 下回收样品的 w_g 分别从保温 0.5 min 时的 8.0% 和 12.1% 升高到 15.6% 和 17.1%。相较于 5 GPa 压力下的实验结果，7 GPa 压力下长时间的高温烧结可以显著抑制纳米金刚石向石墨转变。另外，图 6(d) 表明，在 7 GPa、1 300 ℃ 的压力温度下，准静水压环境（NaCl-纳米金刚石）中纳米金刚石在经过 5.0 min 的加热后依然没有生成石墨，证明在 7 GPa 的准静水压下纳米金刚石石墨化的起始温度提高到 1 300 ℃ 以上，与 2.3 节所示实验结果相同。但是，观察图 6(f) 发现，准静水压下经 7 GPa、1 500 ℃、5.0 min 处理后回收样品中出现了大量石墨，w_g 为 34.2%，与相同条件下保温 0.5 min 后无石墨化现象呈现巨大差异。该现象也与相同条件下非静水压环境中的石墨化明显不同（非静水压环

境中保温 0.5 和 5.0 min 时金刚石石墨化程度的差异不大)，表明当超过一定温度时，保温时间也是触发石墨化的关键因素之一。

表 2　不同保温时间处理后回收样品中石墨的质量分数

Table 2　Mass fraction of graphite in the recovered samples after different holding time treatment

Raw material	Pressure environment	p/GPa	T/℃	t/min	w_g/%	Raw material	Pressure environment	p/GPa	T/℃	t/min	w_g/%
Pure NCD powder	Non-hydrostatic pressure	5	1 500	0.5	22.3	NaCl-NCD powder	Quasi-hydrostatic pressure	5	1 500	0.5	17.6
			1 500	5.0	93.8				1 500	5.0	58.9
		7	1 300	0.5	8.0			7	1 300	0.5	0
			1 300	5.0	15.6				1 300	5.0	0
			1 500	0.5	12.1				1 500	0.5	0
			1 500	5.0	17.1				1 500	5.0	34.2

3　结　论

在准静水压和非准静水压环境下研究了纳米金刚石粉末在 5～9 GPa、600～1 500 ℃ 压力和温度范围内的石墨化情况。结果表明：在非静水压环境中，压力对纳米金刚石石墨化的抑制效果有限，即使处在 9 GPa 的高压下，纳米金刚石石墨化的起始温度也在 1 000～1 300 ℃ 之间，并没有达到聚晶金刚石所需的烧结温度(高于 1 400 ℃)，并且，延长保温时间会大幅提高石墨的产出；在准静水压环境中，5 GPa 的加载压力对纳米金刚石石墨化的抑制效果也不明显，只有当加载压力提高至 7 GPa 时，在较短的保温时间内可将纳米金刚石石墨化的起始温度提高至 1 500 ℃ 以上，延长加热时间时，1 500 ℃ 的温度也会使准静水压环境中的纳米金刚石发生石墨化，保温时间成为是否石墨化的影响因素之一。因此，想要获得力学性能良好、不含石墨相的纳米聚晶金刚石烧结体，需在 7 GPa 的准静水压环境中进行较短保温时间的烧结合成。

感谢西南交通大学分析测试中心胡张梅老师和郑晓柯老师在样品分析测试中提供的帮助。

参考文献：

[1] BOVENKERK H P, BUNDY F P, HALL H T, et al. Preparation of diamond [J]. Nature, 1959, 184(4693): 1094–1098.

[2] AKAISHI M, YAMAOKA S, UEDA F, et al. Synthesis of polycrystalline diamond compact with magnesium carbonate and its physical properties [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(1): 2–7.

[3] BUNDY F P, BOVENKERK H P, STRONG H M, et al. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond [J]. The Journal of Chemical Physics, 1961, 35(2): 383–391.

[4] QIAN J, VORONIN G, ZERDA T W, et al. High-pressure, high-temperature sintering of diamond-SiC composites by ball-milled diamond-Si mixtures [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(8): 2153–2160.

[5] HANSEN N. Hall-Petch relation and boundary strengthening [J]. Scripta Materialia, 2004, 51(8): 801–806.

[6] ARMSTRONG R W. The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials [J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(5): 1169–1176.

[7] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. Nature, 2003, 421(6923): 599–600.

[8] BUNDY F P, HALL H T, STRONG H M, et al. Man-made diamonds [J]. Nature, 1955, 176(4471): 51–55.

[9] NAGENDRA NATH N S. The dynamical theory of the diamond lattice [J]. Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Section A, 1935, 2(2): 143–152.

[10] PHINNEY F S. Graphitization of diamond [J]. Science, 1954, 120(3114): 393–394.

［11］ SEAL M. Graphitization of diamond [J]. Nature, 1960, 185(4712): 522–523.
［12］ DAVIES G, EVANS T, DITCHBURN R W. Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure [J]. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical and Physical Sciences, 1972, 328(1574): 413–427.
［13］ XU N S, CHEN J, DENG S Z. Effect of heat treatment on the properties of nano-diamond under oxygen and argon ambient [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(2): 249–256.
［14］ QIAN J, PANTEA C, HUANG J, et al. Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure-high temperature [J]. Carbon, 2004, 42(12): 2691–2697.
［15］ GUAN S X, PENG F, LIANG H, et al. Fragmentation and stress diversification in diamond powder under high pressure [J]. Journal of Applied Physics, 2018, 124(21): 215902.
［16］ LI Q, ZHANG J W, LIU J, et al. Effect of stress state on graphitization behavior of diamond under high pressure and high temperature [J]. Diamond and Related Materials, 2022, 128: 109241.
［17］ QIAN J, PANTEA C, VORONIN G, et al. Partial graphitization of diamond crystals under high-pressure and high-temperature conditions [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(3): 1632–1637.
［18］ 吕世杰, 罗建太, 苏磊, 等. 滑块式六含八超高压实验装置及其压力温度标定 [J]. 物理学报, 2009, 58(10): 6852–6857.
LYU S J, LUO J T, SU L, et al. A slide-type multianvil ultrahigh pressure apparatus and calibrations of its pressure and temperature [J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(10): 6852–6857.
［19］ 戴逸, 王文丹, 法志湘, 等. 八面腔压机中一定尺寸的二级压砧上运行的最大组装 [J]. 物理学报, 2021, 70(14): 144702.
DAI Y, WANG W D, FA Z X, et al. Maximum multianvil cell assembly running on WC anvils with certain size [J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(14): 144702.
［20］ 黄继武, 李周. 多晶材料 X 射线衍射 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 95–116.
［21］ SEAL M. Graphitization and plastic deformation of diamond [J]. Nature, 1958, 182(4645): 1264–1267.
［22］ LIU J, ZHAN G, WANG Q, et al. Superstrong micro-grained polycrystalline diamond compact through work hardening under high pressure [J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(6): 061901.
［23］ EDMOND J M, PATERSON M S. Strength of solid pressure media and implications for high pressure apparatus [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1971, 30(2): 141–160.

Effect of Pressure Environment on Graphitization of Nano-Crystalline Diamond

YU Shaonan, WANG Wendan, HE Qiang, YANG Yutao, TANG Mingxuan, MA Xiaojuan, LI Xinghan

（*College of Physical Science and Technology*, *Southwest Jiaotong University*, *Chengdu* 610031, *Sichuan*, *China*）

Abstract: The graphitization process of nano-crystalline diamond (NCD) under high pressure significantly influences the performance of sintered polycrystalline diamond bulks. Here, we investigated the graphitization temperature of both pure nano-diamond, with an average grain size of 50 nm, and a mixture of NaCl and nano-diamond powder in a pressure and temperature range of 5−9 GPa and 600−1 500 ℃, respectively. With a quantitative analysis method employing powder X-ray diffraction, we analyzed the graphitization degree of NCD under different pressures and temperatures, examining both non-hydrostatic pressure conditions (pure NCD powder) and quasi-hydrostatic pressure conditions (NaCl-NCD mixed powder). Our findings indicate that the initial graphitization temperature of pure NCD powder exceeds 800 ℃ at 5 GPa, and ranges between 1 000 and 1 300 ℃ at 9 GPa. Notably, under quasi-hydrostatic pressure conditions at about 7 GPa, the graphitization temperature of NCD increases from 1 000 ℃ in non-hydrostatic pressure conditions to 1 500 ℃ or higher within a short holding time.

Keywords: nano-diamond; high temperature and high pressure; graphitization; quasi-hydrostatic pressure; non-hydrostatic pressure