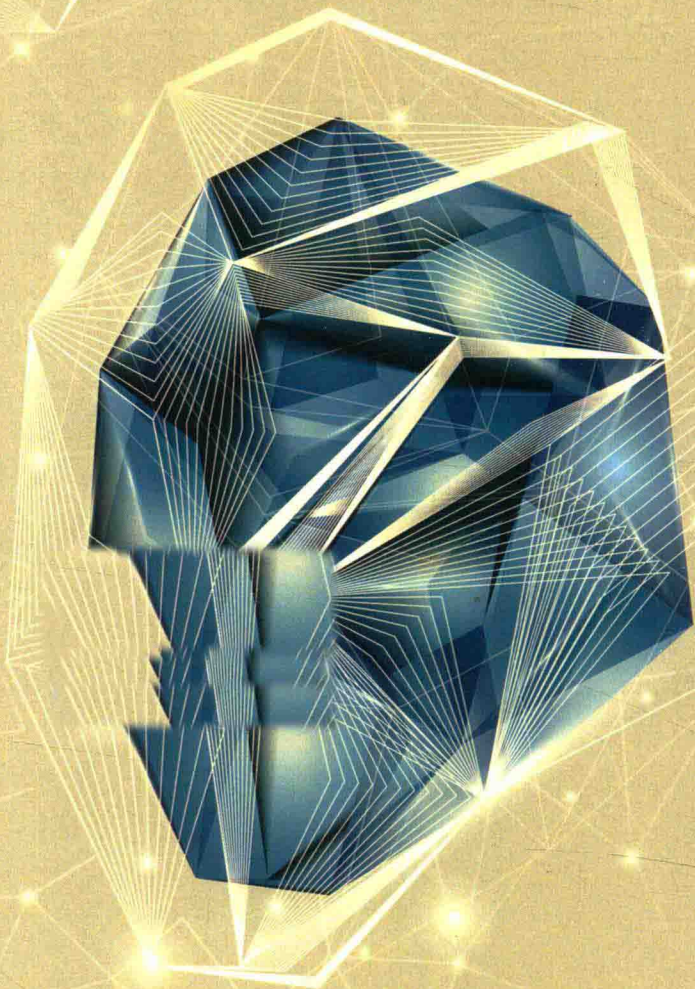


HIGH-PRESSURE PREPARA
TION TECHNOLOGY OF PDC
WITH LOW STRESS

贾洪声 著

低应力金刚石复合片的高压制备技术



低应力金刚石复合片的高压制备技术

贾洪声 © 著



 江苏凤凰科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

低应力金刚石复合片的高压制备技术 / 贾洪声著
-- 南京: 江苏凤凰科学技术出版社, 2016.3
ISBN 978-7-5537-6205-0

I. ①低… II. ①贾… III. ①金刚石—复合材料—高压—制备 IV. ①TQ164.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 044563 号

低应力金刚石复合片的高压制备技术

著 者	贾洪声
责 任 编 辑	祝萍
助 理 编 辑	冼惠仪
责 任 校 对	郝慧华
责 任 监 制	曹叶平 周雅婷

出 版 发 行	凤凰出版传媒股份有限公司 江苏凤凰科学技术出版社
出版社地址	南京市湖南路 1 号 A 楼, 邮编: 210009
出版社网址	http://www.pspress.cn
经 销	凤凰出版传媒股份有限公司
照 排	武汉市弦动力信息技术有限公司
印 刷	武汉市洪林印务有限公司

开 本	880mm×1230mm 1/32
印 张	4.5
字 数	123 千字
版 次	2016 年 3 月第 1 版
印 次	2016 年 3 月第 1 次印刷

标 准 书 号	ISBN 978-7-5537-6205-0
定 价	26.00

图书如有印装质量问题, 可随时向我社出版科调换。

内 容 简 介

工具的发展是人类文明进步的动力，金刚石工具的诞生具有划时代的意义。金刚石复合片（Polycrystalline Diamond Compact, PDC），是在高温高压条件下使金刚石颗粒之间生长粘结，形成高强度致密结构的生长型金刚石聚晶（D-D 结合）。同时依靠聚晶层与硬质合金基体（WC-Co）的烧结复合，形成一体的复合材料。该材料具有金刚石的耐磨性和强度，以及硬质合金基体材料的韧性和可焊接性，是一种优良的切削工具与耐磨材料，广泛应用于机械加工工具、石油与地质钻头、砂轮修整工具等。自 20 世纪 70 年代初以来，由于 PDC 材料具有一系列优异的性能和巨大的应用市场，国内外学者对其进行了广泛深入的研究。

PDC 材料因制造方法、烧结复合途径及机理不同，其产品性能也将表现出明显的差异。从应用现状可以看出，各种体系的 PDC 产品的耐磨性能是满足应用要求的基本指标，自锐性和抗冲击韧性这两个指标也提升到了重要位置。目前，PDC 工具残余应力的大小已经成为评价其性能品质好坏的重要因素之一。PDC 产生残余应力主要是由于金刚石与粘结剂之间的热膨胀系数差别较大，同时 PDC 烧结经过卸压和停温过程，应力会残留在 PDC 中。较大残余应力致使 PDC 工具出现复合界面脱层等失效问题，严重影响其性能。Lin et al. 检测到 PDC 内部有巨大的残余应力（1.4GPa），Catledge et al. 测试金刚石层不同区域的残余应力为 0.87 ~ 1.3GPa。另外，制备 PDC 的过程中合成参数（温度、金刚石粒径、粘结剂金属含量）对样品残余应力也会有影响，而鲜有这方面规律及机理的研究。针对于测试残余应力的方法，由

于 Raman 光谱测试应力具有无损样品、无需制样、聚焦尺寸小 ($1\mu\text{m}$) 等优势,得到了人们广泛的应用。目前已经成功地计算出 CVD 金刚石薄膜的残余应力,而对高压烧结的金刚石体材料的应用还较少。

因此,如何充分利用国产六面顶超高压技术和设备之优势,进一步优化反应腔体,更深入发展六面顶超高压技术和优化 PDC 合成工艺、界面及复合机理方面的研究,研制具有优异性能指标的低应力 PDC 材料,将成为超硬材料研究领域的一个重要方向。

本书利用国产六面顶压机,在高温高压条件下 (HTHP, $5.0 \sim 5.6\text{ GPa}$, $1350 \sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$),开展了生长型优质低残余应力 PDC 的制备和性质研究。

首先,采用金属合金 (镍基、铁基合金) 的高压熔渗技术成功制备了生长型 PDC,并设计优化了高温高压下 PDC 样品的组装制备工艺,比采用传统制备 PDC 的混合粉末法工艺,金属溶剂比例更容易控制,可操作性强,PDC 性能也有很大的改善。结合制备 $\Phi 8$ 、 $\Phi 15\text{mm}$ 规格的 PDC,通过 OM、SEM、EDS、XRD、Raman 等测试手段,考察了不同合成参数 (压力、温度、时间、金刚石原料粒径等) 对 PDC 样品中金刚石聚晶 (PCD) 层的生长及结合界面的组织结构特征的影响,对比研究了高压下不同金属溶媒制备 PDC 的特征。

在实验研究的范围内,得到如下结论:较高的合成压力有助于高致密度 PDC 样品的合成;过高或过低的合成温度会使部分区域的金刚石石墨化或烧结不充分,造成金刚石层不能完整地粘接在一起。制备 PDC 的烧结温度区间随金刚石初始粒度的减小变窄;延长合成时间,有助于烧结充分,而烧结时间过长,容易出现“过烧”现象,即表面严重石墨化现象;金刚石层中会出现碳的不同烧结形态,有无定形碳,“低压高温区”及“温度积累”效应造成的表面石墨化的碳,PDC 结合界面有完整晶形的金刚石微晶。铁基烧结的 PDC 样品金刚石间粘结成键的致密度高,金属粘结剂的分布较均匀,合成样品的温度区间比镍基窄,烧结时间较镍基

短；在烧结过程中易出现金刚石聚晶层石墨化、氧化等负面现象。

其次，讨论了 PDC 耐磨性能的影响因素及规律，重点考察了不同合成参数（压力、温度、金刚石粒径等）及 PCD 层厚度对合成 PDC 样品耐磨性能的影响，并把优质的 PDC 样品加工成刀具。

在实验研究范围内得到以下结论：

(1) 较高合成压力下合成的 PDC 样品具有高耐磨性。

(2) 过高或过低的合成温度都会使 PDC 耐磨性下降，合适的合成温度是保持高耐磨性的关键因素之一。

(3) 初始粗粒度金刚石微粉制备的 PDC 耐磨性较高。

(4) PDC 金刚石层的厚度在 0.7mm 左右能保持高耐磨性，厚度过高则耐磨性下降。

(5) 合适的金属粘结剂配比制备的 PDC 样品耐磨性较高。

(6) 在耐磨性能最高峰值的比较中，铁基制备的 PDC 样品耐磨性较镍基样品略高。

再次，采用微区拉曼光谱（micro-Raman spectroscopy）的双轴应力模型、流体静应力模型及 X-ray diffraction (XRD) 对 PDC 样品金刚石层的残余应力分布特征及形式进行了表征，研究了不同合成参数对 PCD 层残余应力的影响规律。同时针对 PDC 组装腔体稳定性的影响因素，给出了制备优质低应力 PDC 的基本原则。金属合金的熔渗相比于单质粘结剂的烧结方法，有效地降低了金刚石与粘结剂之间的热膨胀差别，同时相比混合粉末法能够按需提供适量的粘结剂比例含量，对制备低应力 PDC 起到了积极作用。制备 PDC 样品的应力在轴、径向上分布较均匀，残余应力形式为压应力。低应力 PDC 样品的金刚石层组织结构致密，物相成分有金刚石、金属合金、WC、 $\text{Co}_x\text{W}_x\text{C}$ 特征峰的存在，没有金刚石石墨化碳的衍射峰。关于残余应力的实验结果及规律如下：

(1) PDC 金刚石聚晶层表面的残余应力值最大，且中心部位的应力略高于边缘，其数值范围在 200 ~ 250 MPa。结合界面附近的残余应力次之，应力值范围在 75 ~ 232 MPa。

(2) 金刚石聚晶层表面应力值随着初始金刚石粒径的增大而

增大，其规律得到了 XRD 测试验证。

(3) 应力值随着烧结温度的升高而增大。

(4) 残余应力随着粘结剂含量的变化规律为先降低后升高，在合适的金属粘结剂含量下，有较低的应力值。

最后，提出了熔渗法烧结 PDC 的熔渗驱动力模型，通过 XRD、SEM、EDS、Raman 等测试手段研究了金刚石粘结生长（D-D 成键）机制，并结合烧结 PDC 中高压物理化学反应研究其界面生长形式及复合机理，为金刚石复合片的烧结理论提供了参考依据。并得到以下实验结果：

(1) 熔融的金属与金刚石颗粒的孔隙之间存在着巨大的压力差，即为熔融金属向金刚石微粉及基体内部熔渗的驱动力。溶媒合金具有较好的浸润作用及较低的粘滞性，触媒型金属合金制备 D-D 成键的生长型 PDC 结构致密均匀；PDC 形成了高强度的粘结复合。

(2) SEM、EDS 扫面结果表明，通过合金片高温高压条件下的熔渗扩散，各成分比较均匀地分布在 PDC 样品中，部分合金化合物补充到 WC 基体中，有效地提高了基体韧性。

(3) 在近 PCD 层附近形成一定厚度的过渡层，能被酸蚀处理掉，XRD 结果表明结合界面附近形成了金属强碳化物 M_xC 、 M_xW_xC 等固溶体，是 PDC 界面复合的主要机制。

综上，采用高压熔渗技术制备了优质高耐磨、低应力的 PDC，这种制备技术不仅对提高 PDC 材料的性能有理论指导作用，还对改善其他类体材料的烧结工艺有促进意义。

目 录

第一章	绪 论	/1
1.1	金刚石的结构和性质 /3	
1.1.1	金刚石的结构 /3	
1.1.2	金刚是的性质 /4	
1.2	金刚石复合片（PDC）的研究概况及发展趋势 /7	
1.3	金刚石复合片（PDC）的优势特征及分类 /13	
1.4	本书研究的技术背景及意义 /14	
第二章	高温高压设备及超高压技术	/17
2.1	高压合成设备简介 /17	
2.2	铰链式六面顶高温高压装置 /21	
2.3	高压腔体中压力及温度的标定 /22	
2.3.1	压力定标 /22	
2.3.2	温度定标 /23	
2.4	高压腔体介质材料的选择 /27	
2.5	本章小结 /32	
第三章	生长型金刚石复合片（PDC）制备方法及其组装工艺 /33	
3.1	实验原料的净化处理 /34	
3.1.1	金刚石原料微粉 /34	
3.1.2	基体、粘结剂等材料 /37	
3.1.3	组装辅助材料 /38	
3.2	PDC 的高温高压制备 /38	

3.2.1 PDC 制备方法 /38	
3.2.2 合成块组装工艺 /39	
3.2.3 超高压合成流程及工艺 /41	
3.3 本章小结 /43	
第四章 镍基合金熔渗法制备生长型 PDC 及其表征	/45
4.1 合成压力对 PDC 的影响 /45	
4.1.1 PDC 的组织形貌 /45	
4.1.2 PDC 的合成温度区间 /47	
4.1.3 PDC 的耐磨性 /48	
4.2 合成温度对 PDC 的影响 /49	
4.2.1 PDC 的组织形貌 /49	
4.2.2 PDC 的耐磨性 /51	
4.3 烧结时间对 PDC 的影响 /51	
4.4 金刚石粒径对 PDC 的影响 /53	
4.4.1 PDC 的组织形貌 /53	
4.4.2 PDC 的合成温度区间 /54	
4.5 金刚石聚晶 (PCD) 层厚度对烧结体耐磨性的影响 /55	
4.6 金刚石烧结形态的 Raman 表征 /56	
4.7 不同烧结方法对制备 PDC 的影响 /59	
4.7.1 原位烧结法 /59	
4.7.2 混合粉末法 /60	
4.8 本章小结 /62	
第五章 铁基合金熔渗法制备生长型 PDC 及其表征	/65
5.1 合成温度对 PDC 的影响 /65	
5.2 金刚石粒径对 PDC 的影响 /68	
5.2.1 PDC 的组织形貌 /68	
5.2.2 PDC 的耐磨性 /69	
5.3 PCD 层厚度对烧结体耐磨性的影响 /70	
5.4 不同铁基合金触媒制备 PDC 的形貌表征 /71	

- 5.5 PDC 烧结体氧化表征 /73
- 5.6 PDC 烧结体石墨化表征 /74
- 5.7 本章小结 /77

第六章 PDC 残余应力的表征方法及其影响因素 /79

- 6.1 金刚石材料残余应力的测试方法及特点 /80
 - 6.1.1 X 射线衍射 $\sin^2 \psi$ 法 /81
 - 6.1.2 Raman 光谱测试法 /83
- 6.2 不同类型 PDC 制品残余应力的测试表征 /84
- 6.3 PDC 残余应力的影响因素 /87
 - 6.3.1 PCD 层残余应力的分布特征 /87
 - 6.3.2 合成参数对 PDC 残余应力的影响 /90
 - 6.3.3 PDC 残余应力的 Raman 及 XRD 表征 /92
- 6.4 本章小结 /95

第七章 优质生长型低应力 PDC 的制备及其表征 /97

- 7.1 PDC 的合成稳定性及其缺陷的解决方案 /97
 - 7.1.1 腔体压力温度场稳定均一性的调整 /97
 - 7.1.2 PDC 缺陷的改善 /99
- 7.2 不同组装方式对 PDC 烧结的影响 /101
 - 7.2.1 触媒合金片位置对 PDC 烧结的影响 /101
 - 7.2.2 PDC 界面位置对烧结的影响 /102
- 7.3 优质低应力 PDC 的形貌及成分表征 /103
 - 7.3.1 PDC 的微观组织形貌 /103
 - 7.3.2 PDC 的物相成分 /104
- 7.4 PDC 烧结样品的电阻率测试 /106
- 7.5 PDC 刀具的制备 /107
- 7.6 本章小结 /108

第八章 熔渗法制备生长型 PDC 的烧结机理研究 /109

- 8.1 金属溶媒的熔渗驱动力模型 /109

8.2	PCD 层金刚石粘结 (D-D 成键) 机制 /111	
8.3	PDC 界面烧结复合机制 /113	
8.3.1	PDC 结合界面形貌的电镜扫描分析 /113	
8.3.2	PDC 结合界面成分的能谱扫描分析 /114	
8.3.3	PDC 物相成分的 X-ray 衍射分析 /116	
8.4	本章小结 /117	
第九章	结论与展望	/119
9.1	结论 /119	
9.2	展望 /121	
参考文献		/123
致 谢		/131

第一章 绪 论

本章主要介绍了金刚石的结构、性质及其优异性能，人工合成金刚石复合片（PDC）的研究历史概况和技术背景，结合 PDC 的合成特点及发展趋势，对其进行了科学分类，最后提出了本论文的研究方向及意义。

金刚石具有多种优异的性能，诸如最大的硬度、最高的热导率、最宽的透光波段、声速最快、抗强酸强碱、抗辐射、击穿电压高、介电常数小、载流子迁移率大等 [1-3]。纯净的金刚石是电的绝缘体，掺杂后金刚石又可成为宽带隙 P 型或 N 型半导体，或低温超导体 [4]。因此，它已被广泛应用到科技、国防、医疗卫生、工业等众多领域（如图 1.1），例如：大规模地应用到轴承的耐磨涂层、精细研磨材料、高硬切割工具、各类钻头、拉丝模、半导体激光器和高功率激光武器等的散热片、热交换器、热沉器件、红外分光用的窗口材料、声学传感器及高保真扬声器涂层、金刚石对顶砧压机的压头等 [5-7]。



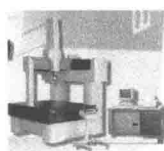
航空航天



国防军事



医疗卫生



精密测量



工 业



日常生活

图 1.1 金刚石应用所涉及的领域

工具的发展是人类文明进步的推动力，金刚石工具的诞生具有划时代的意义。其中生长型金刚石复合片（Polycrystalline Diamond Compact, PDC），是在超高压高温条件下将独立的金刚石颗粒依靠颗粒之间的生长粘结，使金刚石粉末层成为高强度致密结构的生长型金刚石聚晶（D-D 成键结合）。同时依靠聚晶层与硬质合金（WC-Co）基体的烧结复合，形成一体的超硬复合材料。如图 1.2 所示。

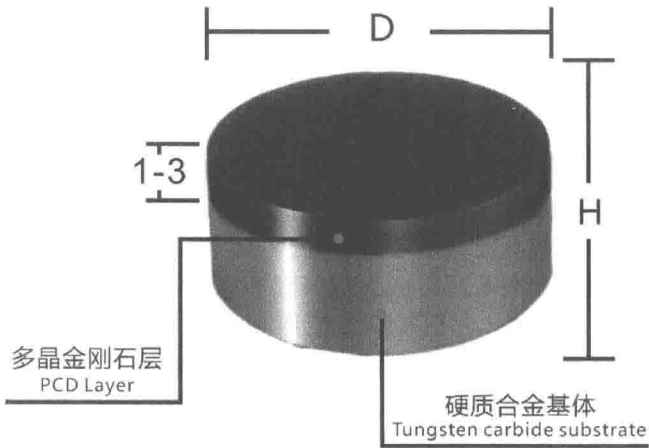


图 1.2 金刚石复合片 OM 照片

该材料充分利用并有效发挥了金刚石本身超硬、超耐磨、耐高温、耐腐蚀等优异的综合工具材料性能，以及硬质合金基体材料的韧性和可焊接性，并且可根据应用需要制备各种形状，是一种优良的切削工具与耐磨材料，广泛应用于机械加工工具、石油与地质钻头、砂轮修整工具等 [8-12]，如图 1.3 所示。

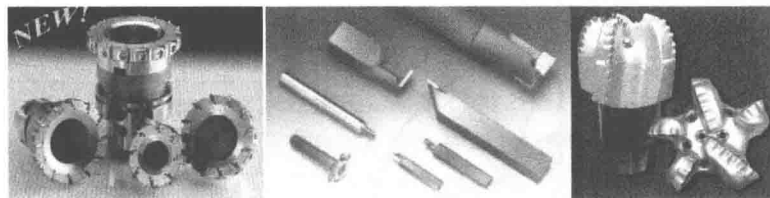


图 1.3 PDC 应用实物图

1.1 金刚石的结构和性质

1.1.1 金刚石的结构

金刚石矿物晶体构造属等轴晶系同极键四面体型构造。碳原子位于四面体的角顶及中心，具有高度的对称性。图 1.4 为金刚石空间晶格的一个晶胞，晶胞点阵为面心立方点阵（FCC），晶格常数为 $a=3.5667\text{\AA}$ ，空间群为 $Fd3m$ （见图 1.5）。

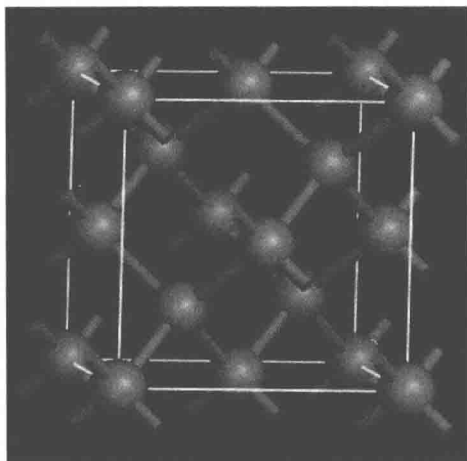


图 1.4 金刚石结构示意图

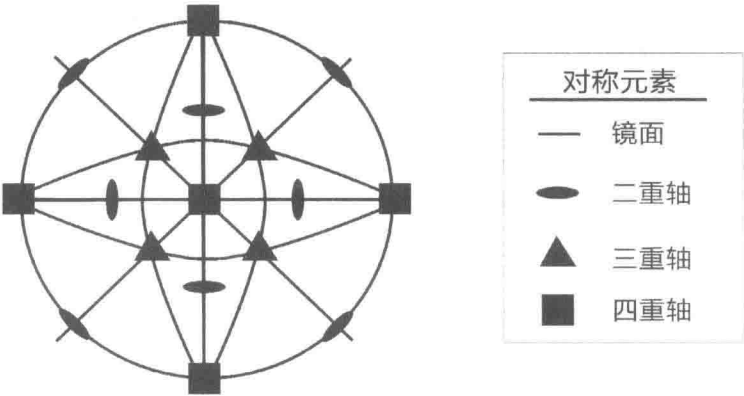


图 1.5 $m\bar{3}m$ 点群的极射赤道面投影图 [13]

在现有已知的材料中，金刚石具有最大的原子密度（176 atoms/nm³），最大可能的单位原子共价键数目（4），极强的原子键合能（7.4eV），正是金刚石的结构特点决定了其特殊性质。

1.1.2 金刚石的性质

1. 金刚石的力学和热学性质

金刚石作为一种极限功能材料，具有独特的金刚石晶胞特点。与其他材料比较具有明显的性能优势。金刚石的物理性质及各性能参数见表 1.1 所示。由于我们将要研究的是金刚石的一种实用型工具——金刚石复合片（PDC），涉及金刚石的硬度和热膨胀系数，所以我们材料给出了金刚石这两方面参数与其它物质的比较，如图 1.6 及 1.7 所示。

表 1.1 金刚石的性质参数

硬 度	已知材料中最硬的，莫氏硬度为 10，显微硬度为 98654.9MPa (100060kg/mm^2)，绝对硬度大于石英的 1000 倍，大于刚玉的 150 倍
热导率	常温下天然金刚石达 $20\text{W/cm} \cdot \text{K}$ ，为所有物质中最高者，比 SiC 大 4 倍，比 Si 大 13 倍，比 GaAs 大 43 倍，是 Cu 和 Ag 的 4 ~ 5 倍。金刚石还有很好的温度特性，在高温下的热导率远远大于铜
摩擦系数	接近聚四氟乙烯 (Teflon)，空气中为 0.05 ~ 0.10，一般润滑用金属和石墨为 0.1
杨氏模量	$10.5 \times 10^{11} \text{N/m}^2$ ，为物质中最高，是 W 的 3 倍，最优质钢的 5.25 倍， Al_2O_3 的 2 倍。其体模量为 $4.42 \times 10^{11} \text{Pa/m}^2$
声学性质	传声速度最快，为 18.2km/s ，是 Al_2O_3 的 6 倍
热膨胀系数	193K 时为 $0.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，293K 时为 $0.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，400 ~ 1200K 时为 $(1.5 \sim 4.8) \times 10^{-6}/\text{K}$ ，可抗温度的剧烈变化。与其它物质相比，体积随温度变化率如图 1.7 所示
Debye 温度	$T > 600\text{K}$ 时，1880K
等压摩尔热容 C_p	1800K 时， $24.7\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ；3000K 时， $26.3\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。
石墨向金刚石转变 (298K)	焓变为 $\Delta H = 1.895\text{kJ/mol}$ ，自由能变为 2.900kJ/mol ，熵变为 $-3.363\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$
2000K 时平衡压力	6.4GPa，该温度下相变体积变化为 $1.4\text{cm}^3/\text{mol}$

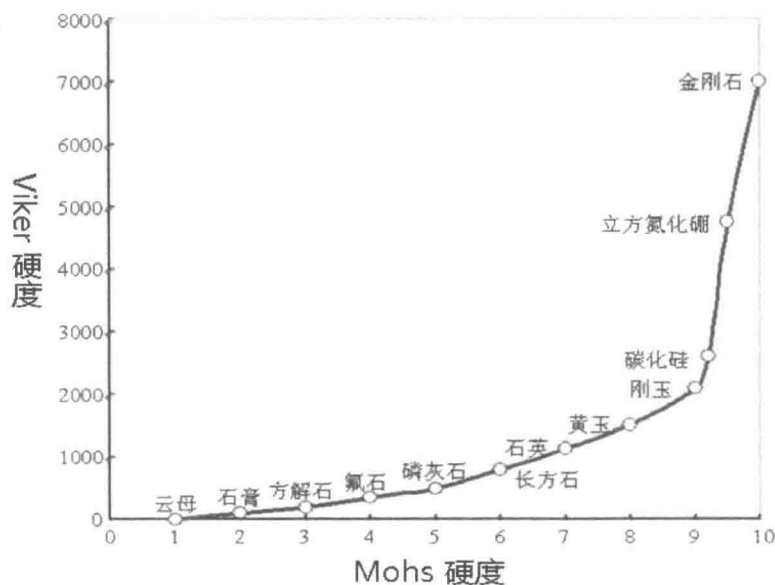


图 1.6 金刚石与其它物质的硬度比较 [13]

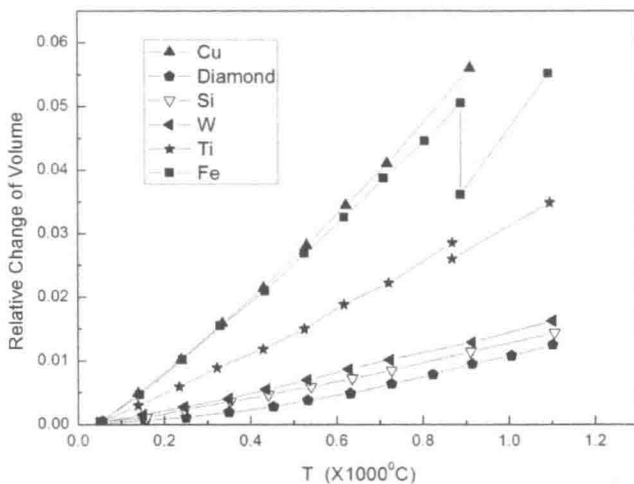


图 1.7 金刚石与其他物质的热膨胀率比较 [14]