

聚晶金刚石复合体超高压液相烧结理论研究^{*}

邓福铭^{1,2}, 赵国刚^{1,2}, 王振廷^{1,2}, 郭 港¹, 刘晓慧¹, 陈启武¹

(1. 中国矿业大学(北京校区)材料科学与工程系, 北京 100083;

2. 黑龙江科技学院, 黑龙江哈尔滨 150027)

摘要:在对前人有关聚晶金刚石超高压烧结机理的综合分析与评价的基础上,通过对金刚石与不同组分的钴熔体相互作用规律,及金刚石从钴熔体中的结晶热力学与动力学的理论研究,提出了石墨优先金刚石“溶解”和金刚石石墨化“溶解”的观点,阐明了钴熔体的性质对金刚石(石墨)的浸润扩散溶解过程,以及金刚石再结晶析出过程的影响,认为在金刚石-钴烧结系统中存在三种主要烧结机构:颗粒重排,溶解-析出和聚晶固架形成机构。不同温度条件下不同碳含量钴熔体在烧结过程中,对于促进金刚石表面石墨化,进一步引起颗粒重排,实现 sp^3 结构碳原子在金刚石颗粒间的有效迁移传递以及D-D直接结合等方面起到了十分重要的作用。根据上述金刚石超高压液相烧结理论的基本观点,可较合理地解释聚晶金刚石复合体(PDC)在超高压烧结过程中观察到的一些基本现象和实验事实。

关键词:聚晶金刚石复合体(PDC);石墨化;液相烧结;溶解-析出

中图分类号: O521.9

文献标识码: A

1 引言

在硬质合金基体上超高压烧结一层金刚石粉末,是目前烧结聚晶金刚石复合体(Polycrystalline Diamond Compact,简称PDC)超硬复合材料最常用的一种方法。由于该方法在烧结过程中影响的工艺因素很多,如烧结压力、烧结温度、时间,原料粉末粒度、形状、表面状态以及组装工艺等,长期以来人们关注的是这些因素对烧结PDC材料性能的影响,以致对金刚石聚晶结构的形成机制、烧结机理方面的研究难以深入下去,迄今为止尚未有专门论述的文献报导。尽管国内外一些学者曾根据各自烧结产品提出过有关形成机制的看法^[1~7],但由于彼此说法不一,观点难以统一。作者在对前人有关聚晶金刚石烧结机理综合分析评价的基础上,分析了PDC材料超高压烧结过程中金刚石与钴的相互作用过程及其规律,探讨了有关PDC材料超高压液相烧结的理论问题。

2 对前人有关聚晶金刚石超高压烧结机理的分析与评价

纵观前人对聚晶金刚石超高压烧结机理问题的看法,作者认为大致可分为两类不同的观点,其争论的焦点在于金刚石聚晶的形成机制问题。固相烧结理论^[1,2]认为,在超高压高温条件下,金刚石晶粒的尖角和边棱向相邻的金刚石晶粒表面施加压力,由于接触面积小,以致产生极高的局部压力,加上接近石墨化的温度使接触点软化,产生有限的塑性流动,由于金刚石尖锐,得以插入软化的表面,产生一种“冷焊接”过程,从而形成金刚石聚晶固架结构。添加剂的加入有助于烧结系统生成部分液相促进烧结,但它仅起助烧结作用,在烧结完成之后作为充填剂存在于颗粒间隙处。这一理论观点最有力的实验支

^{*} 收稿日期: 2003-10-15; 修回日期: 2004-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(50342017);北京市自然科学基金(2042019)

作者简介: 邓福铭(1963—),男,博士,副教授,主要从事金刚石及相关材料、碳纳米管及其复合材料的研究开发工作。

E-mail: dfm@cumtb.edu.cn

持就是纯金刚石粉末在超高压高温条件下(10 GPa、2 000 °C 以上)的自烧结产品^[2,8]。固相烧结理论也能解释其它烧结产品观察到的一些现象和实验事实,如:

(1) 烧结产品金刚石聚晶结构为纵横交错的网状固架结构^[9]。

(2) 聚晶金刚石中存在“嵌镶”结构及“亚嵌镶”结构^[10]。

(3) 金刚石聚晶晶粒发生了塑性变形^[11,12],大多数晶界结构呈小角度倾斜晶界结构^[11]。

但是固相烧结理论在解释金刚石-触媒金属系统烧结过程中观察到的下列实验现象时遇到了困难。

(4) 金刚石-钴系统烧结 PDC 材料,烧结温度只有在钴-碳共晶点以上才能烧结成团,否则难以烧结成功^[13]。亦即在没有钴液的情况下金刚石聚晶不能形成。

(5) 在金刚石-钴系统烧结产品中发现,聚晶晶界有低密度位错的微晶金刚石存在,在部分微晶金刚石中还发现有钴和石墨包裹体^[11]。

(6) 同一烧结条件下纯金刚石粉末的烧结实验表明,纯天然金刚石粉末几乎很难烧结成团,而不添加任何添加剂的人造金刚石粉末则可以烧结成功,并且发现在金刚石粉末原料中含有的微量触媒元素,烧结后聚集在聚晶晶粒间界^[14]。

(7) 许多材料的固相烧结温度在其熔点(T_m)的一半即可进行,由于金刚石的共价键力和方向性都很强,固相烧结温度应在 $(0.6 \sim 0.7)T_m$ 即 2 400~2 800 K。在有掺杂剂参与条件下,由于烧结温度低(1 650~1 800 K),不能激活金刚石晶格空隙及填隙原子,因此烧结过程中金刚石原子体积扩散不可能发生。又由于烧结作用时间短(1~3 min),金刚石烧结颈难以形成。但在烧结产品中常常发现有烧结颈长大的现象^[15]。

(8) 在烧结完好的产品中,金刚石聚晶为纵横交错的网状固架结构,钴被排挤在三叉晶粒间界,其组织为金刚石+钴,无任何游离碳存在;在未烧结完好的产品中,钴存在于金刚石晶粒间界,晶粒常被粘结金属钴所包围,其组织为金刚石+钴+石墨,有游离石墨碳存在^[7]。

(9) 在烧结的聚晶金刚石中,曾观察到有异常长大晶粒和异常细小晶粒的相间层状分布现象,与此相应存在钴的低浓度区和高浓度区的层状分布现象^[16,17]。

据此,Katzman 和 Libby^[18]提出了金刚石-钴系统的液相烧结理论。该理论认为金刚石-钴系统的超高压烧结类似于 WC-Co 系统的烧结,是典型的液相烧结。这种液相烧结理论的核心就是金刚石从触媒金属-碳熔体中结晶的溶剂学说^[19,20]。根据溶剂学说可以推导出石墨和金刚石在钴熔体中溶解度与系统中的压力、温度以及化学势差之间的关系,并以此来阐明金刚石从钴熔体中的析晶原理;此外该理论还把整个结晶过程所克服的势垒问题,简单地划为只涉及到碳以原子方式形成触媒金属-碳熔体,并以动力学关系来推导压力、温度对金刚石成核与生长的影响。这样虽然便于处理烧结过程中金刚石从触媒金属熔体中的结晶动力学问题,有其合理性的一面,但由于溶剂学说并没有考虑到系统中碳源的不同形式、不同碳源与触媒金属熔体相互作用的规律,以及高压高温下熔媒金属-碳熔体的结构特征问题;也没有进一步考虑在熔媒金属-碳熔体中,各种原子或原子团的相互作用问题;特别是对碳原子或原子团在触媒金属熔体扩散过程,以及从金属熔体中析晶生长过程的细节缺乏深入的了解。因此以这种溶剂学说为核心的液相烧结理论,虽然也能唯象地解释上述烧结实验现象(4)~(6),但却难以解释实验现象(7)~(9),特别是难以从本质上阐明诸如金刚石是如何进入熔体的,以及聚晶金刚石骨架的形成机制等一系列问题。

因此,D. Kenneth^[3],W. I. Wilson^[4],福长修^[5]等提出了存在上述两种兼而有之的烧结机理。作者认为这种把固相烧结与液相烧结理论同时纳入一个大口袋的思想,并没有找到解决问题的关键,克服上述以溶剂学说为核心的液相烧结理论的局限性。因为在金刚石-钴系统烧结条件下(5.8 GPa, 1 773 K),由于烧结温度低,金刚石体积扩散不可能发生,固相烧结难以进行。

作者在系统考察分析了金刚石-钴系统超高压烧结的一般特征之后,认为金刚石-钴系统的超高压烧结虽然本质上仍属于液相烧结的范畴,但它同时又具有与一般液相烧结过程不同的显著特点。表现在:(1) 金刚石在常温常压下是亚稳态,只有在超高压高温条件下,即必须在 D/G 平衡线以上的金刚石稳定区,金刚石超高压液相烧结才能进行;(2) 从热力学观点看,粉体的烧结是一个高能态向低能态自

发转变的过程,温度和压力等外界条件起着激发原子扩散和流动,促进烧结过程的作用。因此对一般的粉体来说,由于原子间结合较弱,可以通过接触面原子的扩散运动而产生相互结合。尽管在高压高温下,金刚石也像其它晶体一样发生塑性变形^[11,12],但由于金刚石共价键结合力和方向性都很强,即使在高温下其扩散系数也很小。因此金刚石固相烧结的压力温度条件很高,在金刚石-钴系统烧结条件(5.8 GPa, 1773 K)下,由于烧结温度低,金刚石体积扩散不可能发生,因而固相烧结难以进行;(3) 发生在金刚石-钴系统中的溶解再结晶析出过程与一般溶液中的溶解析晶过程不一样。一般溶液中的溶解析晶过程在物质迁移传递过程中不发生相变,而在金刚石-钴系统超高压烧结时的物质迁移传递过程中,同时存在金刚石 $\leftrightarrow$ 石墨互为可逆的两种相变过程,使烧结过程变得十分复杂。

基于上述金刚石超高压液相烧结的不同特点,作者进一步分析后认为,在金刚石-钴体系中,超高压烧结理论上要解决以下三个主要问题:(1) 金刚石与不同组分钴熔体的相互作用及其规律;(2) 金刚石在钴熔体中的结晶热力学和动力学;(3) 金刚石聚晶骨架形成机制与生长机理。

3 金刚石超高压液相烧结过程中相关问题的理论分析

3.1 钴熔体对金刚石(石墨)的浸润性及其相互作用规律

在高温下金属钴熔体对金刚石(石墨)的浸润性取决于钴熔体与金刚石(石墨)之间的浸润角 θ ,它由下式决定

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (1)$$

液相烧结满足的条件就是浸润角 $\theta < 90^\circ$,如果 $\theta \geq 90^\circ$,即使液相生成也会很快地被挤出烧结体外。钴熔体只有具备完全或部分湿润金刚石的条件,才能渗入颗粒中的微孔、裂隙和晶粒间界,形成二面角 Φ 。此时钴熔体能否挤入金刚石固相颗粒间界,取决于金刚石与钴熔体间界面张力 γ_{SL} 与金刚石-金刚石之间的界面张力 γ_{SS} 的相对大小,平衡时有

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos(\Phi/2) \quad (2)$$

从(2)式可以看出,如果 $0^\circ \leq \Phi \leq 60^\circ$,钴熔体便会渗入金刚石(石墨)固相颗粒间,在三晶粒交叉处形成三棱柱体;如果 $60^\circ < \Phi \leq 120^\circ$,钴熔体便会在金刚石(石墨)晶粒交角处部分地渗入;如果 $\Phi > 120^\circ$,此时钴熔体已不能渗入晶粒间界,已渗入晶粒间的钴熔体将被挤出界面,在晶粒间隙处形成孤立袋状液体。由于在理想状态下,金刚石固-固界面能 γ_{SS} 为一定值,实际上只有金刚石-钴熔体间的固-液界面能 γ_{SL} 愈小,亦即钴熔体与金刚石浸润角 θ 越小,金刚石才越容易被钴熔体浸润。

文献[21]的研究表明,当金属熔体与金刚石(石墨)表面接触浸润到一定程度时,就形成稳定的碳化物或碳被大量溶解,不与碳形成碳化物或不溶解碳的金属熔体是不能够浸润金刚石(石墨)表面的。与非渗碳纯 Fe、Co、Ni 熔体浸润性相比,熔体中碳的存在大大地降低了它们对金刚石(石墨)的浸润性。作者将文献[21,31]中的有关数据整理在一起,将不同温度下不同碳含量的钴熔体对金刚石的浸润性列于表 1 中。虽然文献数据并不全,但仍可以得出如下结论:(1) 随着温度升高,钴熔体对金刚石(石墨)表面的浸润性提高, θ 角减小;(2) 随着钴熔体含碳量的升高,钴熔体对金刚石(石墨)表面的浸润性降低, θ 增大;(3) 在某一温度条件下当钴熔体中的含碳量达到一定值时, $\theta = 90^\circ$,超过这一值,钴熔体就不再浸润金刚石(石墨),作者将钴熔体这一碳含量称之为临界碳浓度。

由于金刚石与石墨有着相似的表面状态,过去人们一直认为,一种金属若能浸润石墨也就能够浸润金刚石。这样虽然对研究金刚石的浸润性提供了方便,可直接将金属熔体对石墨的浸润性就当作金刚石的浸润性。但对于金刚石-钴烧结系统中同时存在金刚石和石墨源时,这种处理显然不利于对烧结过程的分析,应当考虑对金刚石和石墨分别进行处理。从公式(1)可以看出,在更换被浸润固体的情况下,若保持 γ_{LV} 与 γ_{SL} 恒定,则当 γ_{SV} 增加时浸润角将变小。作者根据共价结合晶体之表面能 γ_{SV} 等于把 1 cm^2 面积上全部共价键被打断而需要之能量 E_C 的一半的原理,由金刚石、石墨中单位面积碳原子数分别为 $0.345 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 和 $0.26 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ ^[21],以及金刚石 sp^3 键能为 347 kJ/mol 和石墨(σ +大 π)键能 360 kJ/mol ^[22],计算得出金刚石表面能($\gamma_{SVD} = 1.9879 \text{ mJ/cm}^2$)比石墨表面能($\gamma_{SVG} = 1.5543 \text{ mJ/cm}^2$)大。由此推断在相同条件下钴熔体对金刚石的浸润性比石墨好就不再是臆断的了^[21]。

表1 钴熔体温度、含碳量对金刚石浸润性的影响

Table 1 Effect of temperature and carbon content of cobalt melt on wet ability of diamond

Metal melt	$T/(^{\circ}\text{C})$	Atmosphere	$\theta/(^{\circ})$	Ref.
Co	1 425	Vaccum	82	[21]
Co	1 495	Vaccum	35	[21]
Co+1.8%C	1 450	Vaccum	58	[23]
Co+2.7%C	1 495	Vaccum	130	[21]
Co+(3.3%~3.7%)C	1 550	Vaccum	120	[21]

3.2 石墨、金刚石在钴熔体中的溶解过程及其作用方式

在金刚石-钴系统中,超高压烧结金刚石表面经历了石墨化过程^[5,24,25],研究还表明,在这一过程中还伴随着无定形碳的形成^[24]。为解决烧结过程中钴的扩散动力问题,常在金刚石粉末中添加石墨作为碳源,因而使整个烧结系统中不仅存在金刚石和石墨,而且还有无定型碳。正如上文所指出,在所研究的金刚石-钴系统中,在固-液界面上的浸润作用结果将导致碳源向钴熔体的溶解和扩散。不同碳源由于其结构不同,与钴熔体相互作用的程度不一样,从而使它们进入熔体的过程及其作用方式也不一样。

在只有石墨的情况下,由于非石墨结构和非完整石墨晶体的溶解速度较大^[26],它们将首先被溶解,随着溶解过程的进行,钴熔体开始沿着结构较完整的石墨晶体表面的缝隙、微孔或石墨六角网层之间向内层扩散浸润渗透,使大晶粒逐渐变成许多小晶粒,小晶粒进而被钴熔体所包围溶解,晶粒逐渐变小。钴熔体对非金刚石碳源不断扩散渗透溶解的结果,使系统中非金刚石碳全部溶解进入钴熔体中。溶解的方式可能是以碳原子状态通过扩散方式进入钴熔体近程有序的点阵中,形成填隙固溶体或间隙相;也可能是以碳原子团形式如一维原子链、二维六角网、三维原子集团方式进入钴熔体,形成不稳定间隙相 Co_xC ^[26]。

在只存在金刚石源的情况下,关于金刚石是如何进入熔体的,刘光照等人^[20]根据原子的价电子结合状态发生变化时,低原子序数元素的 K 系谱线会出现波长漂移和形态畸变这一性质,用人造金刚石和光谱纯石墨作标样,分别研究了在以石墨、金刚石作碳源的品种法生长体系中,金属合金熔体碳原子外层价电子的结合状态的变化和金属熔体中碳的存在状态。结果表明,在合金熔体中,碳 K_{α} X射线的波长值和非对称系数与石墨一致,其价电子结合状态也与石墨一致。这就是说,虽然在熔体中碳的起始状态不同(一种呈金刚石结构,另一种为石墨结构),但他们进入熔体后却得到了同一种碳的溶液。据此作者认为钴熔体与金刚石表面相互作用,使金刚石溶解于钴熔体中,实质上是通过金刚石表面碳原子 sp^3 结构被破坏、解体,解体后的 sp^2 状态碳原子进入熔体的过程,金刚石的“溶解”是通过金刚石表面石墨化这一中间环节实现的^[25]。至于金刚石表面石墨化 sp^2 状态碳原子究竟以何种方式进入熔体,作者认为它取决于烧结体系中金刚石表面石墨化速率与石墨化溶解速率的相对大小。当钴熔体溶解速率大于金刚石石墨化速率时,石墨化 sp^2 状态碳原子极有可能直接以原子状态扩散进入钴熔体,形成间隙固溶体或间隙相;当溶解速率小于表面石墨化速率时,由于被解体后的 sp^2 状态碳原子来不及进入钴熔体中,也可能再聚结形成石墨,此时碳原子进入熔体的方式,与上述石墨情况下的溶解过程相同。

3.3 碳原子及其原子团在钴熔体中的相互作用与扩散

在高压高温下,钴熔体与金刚石表面碳原子相互作用发生金刚石石墨化,石墨化碳原子通过溶解、扩散等途径进入钴熔体,形成填隙式固溶体或间隙相。溶解于钴熔体中的碳原子或原子团,在钴熔体碳浓度梯度和温度梯度作用下发生扩散过程。其扩散输运率取决于钴熔体中的温度梯度 dT/dZ 和浓度梯度 dC/dZ ,即

$$J = D(dC/dZ) = D(dC/dT) \cdot (dT/dZ) \quad (3)$$

由于熔体中碳原子或离子将迅速扩散,在扩散过程中进一步与钴原子 $3d$ 带空穴和加热电场发生相互作用,根据溶媒学说观点^[26],在这一过程中将产生如下变化过程:首先使溶解的非石墨结构的碳原子转化为石墨结构 sp^2 结构碳原子;其次使熔媒钴原子与石墨结构 sp^2 结构碳原子的键合而呈离子状态,具

有离子-共价键的性质,这样有利于钴熔体激发它们形成过渡型 sp^3 杂化状态;同时使溶解过程中形成具有 dsp 特殊配位键的不稳定间隙相 Co_xC 六角面网上的碳原子发生皱折,使一部分碳原子绕单键与另一部分碳原子扭动,键距和键角发生变化,从而有利于形成过渡式 sp^3 杂化状态碳原子集团;最后,这些过渡式 sp^3 杂化状态碳原子及原子团,在钴熔体中的扩散过程中相互碰撞、键合,以及在钴熔体近程有序晶格点阵热电场作用下进一步活化,其活化程度与系统中的 p 、 T 条件有关。这种具有过渡式 sp^3 结构的碳原子或原子团即是金刚石再结晶析出生长的合适碳源。

3.4 金刚石从钴熔体中析晶生长热力学与动力学分析

钴熔体中具有过渡式 sp^3 金刚石结构的碳原子或原子团能否以再结晶金刚石方式析出生长,完全取决于金刚石-钴烧结系统中的热力学条件。对石墨向金刚石转变的金刚石成核与生长的热力学条件,前人已做了大量的研究工作^[19,22,27]。对于金刚石-金属熔体系统,在平面固态基体上形成球状晶核的临界形核能^[19]

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 f(\theta)/3\Delta\mu^2 \quad (4)$$

式中: θ 为金刚石晶核与异质固态物质的接触角, $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$; σ 为金刚石晶核与钴熔体界面相间能; $\Delta\mu$ 为石墨→金刚石相变时的化学位差。

对于金刚石在金属熔体中的结晶动力,即石墨→金刚石相变时的化学位差^[19]

$$\Delta\mu = -RT\ln(c/c_d) = -RT\ln(c/c_g)(1 - \Delta V\Delta p/RT) \quad (5)$$

从(4)式和(5)式可以看出:(1) 由于在金刚石-钴烧结系统中的基底物质为金刚石,故 $\theta = 0^\circ$, $\sin\theta = 0$, $f(\theta) = 0$ 。这就是说,通常在金刚石-钴体系中,金刚石完全是外延长大的,一般不需要三维成核;(2) 在金刚石-钴系统中,临界形核能 ΔG^* 不仅与钴熔体中碳浓度有关,而且与烧结体系的压力和温度密切相关。温度 T 越高(过冷度 ΔT 越小)、过压度 Δp 越小,即 p 、 T 离 D/G 平衡线越近,钴熔体中金刚石平衡溶解度 C_d 越大,石墨→金刚石相变时的化学位差 $\Delta\mu$ 越小,临界形核能 ΔG^* 越大,金刚石成核生长越困难。反之, p 、 T 离 D/G 平衡线越远,相变驱动力 $\Delta\mu$ 越大,越有利于 G→D 相变发生,因而越有利于金刚石从钴熔体中的稳定成核生长。这与文献[28]分析得出的结论相一致。

4 PDC 材料超高压液相烧结机理

在烧结开始阶段,当烧结温度低于钴-碳共晶点时,金刚石颗粒由于超高压作用而产生剧烈的挤压破碎,使晶粒细化^[29]引起颗粒重排;金刚石表面石墨化石墨的存在增加了颗粒接触表面间的相对滑动性^[14],也将导致颗粒间的相对移动使颗粒重排。在钴-碳共晶点以上温度烧结时,金刚石颗粒首先在钴熔体的超高压差 Δp 和毛细管作用力的驱使下,发生相对滑动和重排。在钴熔渗结束后,在金刚石颗粒间隙中,大部分气相被钴熔体排挤到金刚石层的外端,固-气界面逐渐消失,但某些颗粒间隙的气相由于钴熔体尚未浸入渗透到,也可能被暂时残留下来。由于液相作用在气相上的应力为 $\sigma = -2\gamma_{LV}/r$ (r 为气孔半径)随孔径大小而异,因此作用在大小不同气孔上的压力差,将驱使液相在这些气相之间产生液相粘性流动,再次引起颗粒重排。当钴熔体刚刚完全饱和和充填满颗粒间隙时,此时钴熔体由于碳浓度低,对金刚石的浸润作用强,将挤入、浸润互相接触的金刚石晶粒之间,使颗粒在液相中近似于悬浮状态,原颗粒接触面之间的液相由于毛细管张力 γ_L 而产生使颗粒间相互靠拢的分力。由于金刚石颗粒在大小和表面形状上的差异,毛细管内液相凹面的曲率半径 ρ 不同,使作用于每一颗粒及各方向上的毛细管力及其分力不等,从而导致金刚石颗粒在钴熔体中继续漂移和液相流动^[30],进一步完成颗粒重排。

尽管在烧结开始阶段,金刚石颗粒由于超高压作用而产生剧烈的挤压破碎,使晶粒细化引起颗粒重排;同时由于超高压高温作用而产生剧烈的挤压塑性变形^[11,12],产生空穴、位错等缺陷,大大提高了金刚石固相烧结物质扩散迁移速率,然而在金刚石-钴烧结系统的压力温度条件下,烧结过程中主要物质的迁移并不是由各种扩散传质机构而是由溶解-析出机构完成的。因此 PDC 材料烧结温度只有在钴-碳共晶点温度以上才能烧结成团,否则难以烧结成功^[13]。

由于在硬质合金中,钴熔体向金刚石层熔渗,优先溶解烧结初期金刚石石墨化碳,使钴熔体中碳的扩散方向恰好与之相反,即不断向 WC-Co 界面附近区域扩散;此外,由于合成腔体温度梯度一般组装

设计为沿金刚石层到硬质合金方向,WC-Co 界面钴-碳熔体相对压力高、温度低,离 D/G 平衡线远,相变驱动力 $\Delta\mu$ 大,容易导致该区域钴-碳熔体碳浓度最先达到过饱和,使界面区域金刚石再结晶成核几率大于金刚石层内部,金刚石析出生长过程将首先在此区域发生。相反在远离 WC-Co 界面区域,钴-碳熔体由于相对压力低、温度高,离 D/G 平衡线近,相变驱动力 $\Delta\mu$ 小,析晶生长过程将难以发生。虽然也可能由于该区域过压度、过冷度及组元浓度起伏等原因,造成金刚石从熔体中析出,但由于晶体生长驱动力 $\Delta\mu$ 小,常常会发生析出的金刚石再次溶解,使析出金刚石微晶难以长大。只有界面附近由于 $\Delta\mu$ 足够大,才使晶体生长能正常稳定进行。因此,聚晶金刚石生长是从 WC-Co 界面开始,逐渐向金刚石层外端推移。在烧结初期,由于钴-碳熔体中碳浓度低,与金刚石表面之间的浸润性好,钴原子与碳原子之间相互作用强烈,金刚石层中不仅烧结初期石墨化(或添加)石墨被优先溶解,而且那些表面能较高的金刚石表面如细粒金刚石或金刚石尖锐表面,也将发生金刚石石墨化溶解,以不断地向 WC-Co 界面附近扩散。因此在烧结完好的样品中,不会存在残留烧结时产生的石墨化(或添加)碳^[7]。

在金刚石-钴系统中一般不需三维成核,从钴熔体中析出的 sp^3 结构碳原子可直接在原始金刚石晶面上外延生长。因为实际上原始金刚石表面并非理想完整光滑表面,金刚石表面由于超高压作用发生了塑性变形、产生位错,生长表面几乎处处是扭折和台阶,吸附原子在这种“粗糙”界面的任何位置上都具有相同的位能,因而界面上所有的位置均为生长位置,其生长机制不是依靠台阶的横向伸展,而是随机的直接在晶格座上“堆砌”,即 sp^3 结构碳原子从生长界面附近钴-碳熔体析出,直接吸附结合在生长位置。这在法向沉积生长面之间易于形成小角度晶界。如果在两生长面之间的钴熔体由于过冷度、过压度及组元浓度起伏等原因一旦形成三维晶核,此时三维晶核上的碳原子捕获几率与原始金刚石晶面二维生长是相同的,已形成的三维晶核也能够生长长大。由于新生的金刚石晶面是完整光滑表面,此时晶体生长中碳原子的扩散途径是体扩散→表面吸附→表面扩散,即通过间接扩散机制进行,晶体之所以生长是靠台阶的横向推移、层层铺展。这在再结晶金刚石横向生长面之间或与法向沉积生长面之间有可能形成大角度晶界。由于在金刚石-钴体系中金刚石一般是外延长大的,三维成核生长再结晶金刚石较少,因此大多数 D-D 结合晶界结构呈小角度倾斜晶界结构^[11]。

当生长面附近金刚石颗粒间钴熔体碳浓度大于该温度压力条件下的金刚石饱和溶解度,但又不超过临界碳浓度(钴-碳熔体能浸润金刚石的最大碳浓度)时, $\theta \leq 90^\circ$ 。此时若 $0^\circ \leq \Phi \leq 60^\circ$, 钴熔体将挤入晶粒间,形成与单晶金刚石生长时类似的溶媒金属包覆膜结构,金刚石从钴-碳熔体中析出生长过程能正常进行;若 $60^\circ < \Phi \leq 120^\circ$, 晶粒间的钴熔体渐渐地被挤出晶粒间界。当两生长面附近钴-碳熔体中碳浓度超过临界碳浓度时,由于 $\theta \geq 90^\circ$ ($\Phi \geq 120^\circ$)、 $\gamma_{LS} \geq \gamma_{SS}$, 钴-碳熔体将完全被挤出晶粒界面充填于晶粒交界处,使生长面之间产生直接接触。由于这时在两金刚石生长面刚析晶沉积的碳原子 sp^3 悬键之间容易发生键合,从而产生 D-D 直接结合,形成金刚石聚晶固架结构。显然,这种 D-D 结合晶界的组成,具有再结晶生长特征,金刚石总会含有钴和石墨包裹体^[11]。

在生长面附近钴-碳熔体中, sp^3 结构碳原子或原子团从熔体中析晶“堆砌”到生长面上的同时,析晶脱融后的钴液被反向排挤到生长面的外端,形成类似合金结晶时在固-液相界处的溶剂高浓度区一样的高钴浓度峰。当 WC-Co 界面附近区域聚晶金刚石形成后,与之毗邻的金刚石晶粒间也随着发生上述相同的析晶生长过程,这样不断向金刚石外层推移的结果,不仅使整个金刚石层形成纵横交错 D-D 结合的网络结构^[9],而且会产生高钴浓度峰在金刚石层中的“波浪式”推移^[16]。在聚晶金刚石生长推移过程中,由于已键合的金刚石之间的颈部表面曲率不同,表面能也不一样,充填于晶粒交界处的钴-碳熔体还可以通过金刚石石墨化溶解对其颈部进行修整^[15]。但由于此时充填于晶粒交界处的钴熔体中碳浓度很低,因此在冷却固化过程中不会从钴熔体析出再结晶石墨^[7]。在正常烧结过程结束之前,由于压力低或突然停止烧结,此时在尚未生长完好的金刚石层中,钴-碳熔体具有一定的碳浓度,但又还能浸润金刚石,所以在冷却后钴熔体不仅会析出再结晶石墨,还会残留在金刚石界面^[7]。

在烧结过程中,钴熔体也将浸润渗透金刚石由于高压挤压而产生的裂纹和裂隙中,通过溶解与析出烧结机构使之逐渐生长弥合,从而在晶粒中产生“嵌镶”结构或“亚嵌镶”结构^[10],这种亚结构与纯金刚石固相烧结产品不同,不是由形变微孪晶引起的。由于在人造金刚石中存在天然金刚石中不存在的溶

媒金属包裹体等杂质,这些杂质在烧结过程中会扩散聚集在晶粒间界,可形成一定的金属熔体,同样可通过溶解与析出烧结机构使晶粒间形成 D-D 直接结合。因此在同样的烧结条件下,不添加任何添加剂的人造金刚石粉末可以烧结成团,而纯天然金刚石粉末却难以烧结成团^[14]。

之后继续在更高温度下烧结,界面附近已烧结好的聚晶晶粒间隙处的钴-碳熔体将继续再结晶析出 sp^3 结构碳原子,并沉积在已形成的烧结颈上,按 Ostwald 方式生长使聚晶晶粒长大^[15]。同时将金刚石析晶脱融后反向排出的钴液推移到相邻晶粒间隙,使该区域钴含量增高、碳含量相对降低,钴熔体与金刚石表面相互作用增强,使得该区域的晶粒优先发生石墨化溶解,从而导致聚晶晶粒细化,形成异常晶粒和钴浓度的层状分布现象^[16,17]。这一烧结过程称之为非正常烧结阶段。一般来说金刚石超高压烧结应尽可能避免这一过程发生。

综上所述,在金刚石-钴系统超高压液相烧结过程中存在以下三种烧结机构:(1) 颗粒重排机构;(2) 溶解-析出机构;(3) 聚晶固架形成机构。其中颗粒重排机构有利于促进烧结过程致密化;溶解-析出机构实现了 sp^3 型碳原子在金刚石颗粒间的有效迁移传递;聚晶形成机构通过晶粒间的钴熔体被排挤出界面而产生直接接触,使金刚石生长面上刚结晶析出沉积的碳原子 sp^3 悬键互相键合,而实现 D-D 直接结合,最终形成金刚石聚晶固架结构。

5 结 论

根据上述理论分析,作者提出 PDC 材料超高压液相烧结理论的基本观点如下:

(1) 在高压高温钴熔体中,石墨优先金刚石溶解;所谓的金刚石“溶解”是通过金刚石表面石墨化这一中间环节实现的。

(2) 钴熔体中具有过渡式 sp^3 结构的固溶间隙碳原子或间隙相 Co_xC 碳原子团,本质上仍然是 sp^2 结构碳原子或原子团,只有当系统被温度、压力条件激活,析出的碳原子或原子团才激发转变 sp^3 杂化状态或形成金刚石结构雏形。

(3) 在金刚石-钴烧结系统中,实际上存在石墨 $\longleftrightarrow$ 金刚石两种可逆的相变过程。推动体系相变的驱动力就是 $G \rightarrow D$ 相变化学位差 $\Delta\mu$ 。体系中温度压力条件离 D/G 平衡线越远,相变驱动力 $\Delta\mu$ 越大,因而越有利于金刚石的稳定成核生长。然而在金刚石-钴体系中,烧结金刚石一般不需要三维成核,金刚石完全可以外延长大;

(4) 在金刚石超高压液相烧结过程中,钴熔体的性质不仅决定着对金刚石(石墨)的浸润性,影响石墨的浸润扩散溶解过程以及金刚石的“石墨化”溶解过程,同时还决定着金刚石从熔体中再结晶析出以及金刚石烧结固架结构形成。

(5) 金刚石-钴烧结系统中存在以下三种主要烧结机构:颗粒重排、溶解-析出和固架形成机构。其中颗粒重排机构有利于促进烧结初期致密化;溶解-析出机构可实现 sp^3 状态碳原子在金刚石颗粒间的有效迁移传递;固架形成机构通过钴熔体被排挤出晶粒间界,产生直接接触,使结晶析出沉积的碳原子 sp^3 悬键互相键合,而实现 D-D 直接结合。

根据上述 PDC 材料超高压液相烧结的基本理论观点,可以比较合理地解释 PDC 材料超高压烧结过程观察所发生的基本现象和实验事实。

References:

- [1] Delai, Diamond Compact Abrasive [P]. US Pat, 3,141,746, 1964.
- [2] Hall H T. Sintered Diamond: A Synthetic Carbonado [J]. Science, 1970, 169: 868.
- [3] Darrow K A. Method for the Production of Diamond Compact Abrasives [P]. US Pat, 3,306,702, 1965.
- [4] Wilison W I. Diamond and Cubic Boron Nitride Abrasive Compacts and Conglomerates [P]. US Pat, 4,219,339, 1967.
- [5] ダイセモドの焼結にする研究 [R]. 日本:无机材料研究所, 1984. 3-15.

- [6] Shen Z T, Wang L J, Yang Y J, et al. High Pressure Sintering Mechanism of Polycrystalline Diamond [J]. Acta Physica Sinica, 1978, 27(3): 344—347 (in Chinese)
沈主同, 王莉君, 杨奕娟, 等. 高压下多晶体金刚石的烧结机制 [J]. 物理学报, 1978, 27(3): 344—347.
- [7] Zhao Y L, Zhao S Z. A Study on the Sintering Mechanism of Diamond [A]. Chen Q W. Theses of Conference on Superhard Materials in 2001 [C]. Changsha: Superhard Materials Association of Hunan Province, 2001. 10—24 (in Chinese)
赵云良, 赵爽之. 金刚石烧结机理的探讨 [A]. 陈启武. 超硬材料论文集 [C]. 长沙: 湖南省超硬材料协会, 2001. 10—24.
- [8] Hall H T. Diamond-Nondiamond Carbon Polycrystalline Composite [P]. US Pat, 3,816,085, 1966.
- [9] Lammer A. Mechanical Properties of Polycrystalline Diamonds [J]. Materials Science and Technology, 1988, 4: 949—955.
- [10] Bex P A, Wilson W I. Syndite—The New Isotropic Diamond [J]. Industrial Diamond Review, 1977, 1: 10—16.
- [11] Walmsley J C, Lang A R. Characteristic of Diamond Regrowth in a Synthetic Diamond Compact [J]. J Mater Sci, 1988, 23: 1829—1834.
- [12] Davey S T, Evans T, Robertson S H. An Investigation of Plastic Deformation in Sintered Diamond Compacts Using Photoluminescence Spectroscopy [J]. J Mater Sci Lett, 1984, 3: 1090—1092.
- [13] Akaishi M, Kanda H. Sintering Behavior of the Diamond-Cobalt System at High Temperature and Pressure [J]. J Mater Sci, 1982, 17: 193—198.
- [14] Shen Z T, Sun G X, Chi Y Q, et al. Study on Bonding of the Interface of Sintered Diamond and the New Type of Polycrystalline Diamond [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1988, 2(2): 104—111. (in Chinese)
沈主同, 孙帼显, 池用谦, 等. 高压下金刚石烧结体系中的界面结合问题和新型多晶金刚石的研究 [J]. 高压物理学报, 1988, 2(2): 104—111.
- [15] Naka S, Itho H, Tsutsui T. Reaction Sintering of Diamond Using a Binary Solvent-Catalyst of the Fe-Ti System [J]. J Mater Sci, 1987, 22: 1753—1757.
- [16] Hong S M, Akaishi M, et al. Behavior of Cobalt Infiltration and Abnormal Grain Growth During Sintering of Diamond on Cobalt Substrate [J]. J Mater Sci, 1988, 23: 3821—3826.
- [17] Deng F M, Chen X H, Chen Q W. Research on the Abnormal Growth of Diamond Crystal and Restraining Mechanism of the Same during HP/HT Sintering of PDC [J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2001, 122(2): 5—9. (in Chinese)
邓福铭, 陈小华, 陈启武. PDC 材料超高压烧结中聚晶金刚石晶粒异常生长及其抑制机制 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2001, 122(2): 5—9.
- [18] Katzman H K, Libby W F. Sintered Diamond Compacts with a Cobalt Binder [J]. Science, 1971, 172: 1132—1134.
- [19] Санжал Н Г. Цинкий, докл. АН СССР, 1981, 259(5): 1106—1109.
- [20] Liu G Z, Fong C D, Xue Z L. The Mechanism of Synthetic Diamond Growth from Solution [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 1984, 12(1): 91—95. (in Chinese)
刘光照, 冯楚德, 薛志麟. 人造金刚石的溶液生长机制 [J]. 硅酸盐学报, 1984, 12(1): 91—95.
- [21] Найдич Ю В, Колеченко Г А. Взаимодействие Металлических Раеплавов С Поверхностью Алмаза и Графита (in Russian. Interpreted by Lu Z T) [J]. J Synthetic Crystals, 1978, 11(1): 71—79. (in Chinese)
奈基奇 Ю В, 科列斯尼钦科 Г А. 熔融金属与金刚石(石墨)表面的相互作用(卢照田译) [J]. 人工晶体, 1978, 11(1): 71—79.
- [22] Xie Y Z. Synthesizing Theory and Technology of Diamond [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1993. 9. (in Chinese)
谢有赞. 金刚石理论与合成技术 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1993. 9.
- [23] Allen B C, Kingery W D. Surface Tension and Contact Angles in Some Liquid Metal-Solid Ceramic System at Elevated Temperatures [J]. Trans AIME, 1959, 30: 215.
- [24] Feng S Y, Qiu S Z, Li B X. On the Graphitization of Diamond Surfaces during the Sintering of Polycrystalline Diamond [J]. J Synthetic Crystals, 1987, 16(3): 238—242. (in Chinese)
冯时雍, 邱淑葵, 李伯勋. 多晶烧结过程中金刚石表面石墨化研究 [J]. 人工晶体学报, 1987, 16(3): 238—242.

- [25] Deng F M. Graphitization Process of Diamond Surfaces during the Sintering of Diamond-Cobalt System under HP/HT [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 235—239. (in Chinese)
邓福铭. 超高压高温烧结中金刚石表面石墨化过程再研究 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 235—239.
- [26] Shen Z T. The Effect of Molten Catalyst in the Process of Synthesizing Diamond [J]. J Synthetic Crystals, 1986, 15(4): 288. (in Chinese)
沈主同. 人造金刚石过程中的熔媒效应 [J]. 人工晶体, 1986, 15(4): 288.
- [27] Wang S Q. Research on Nucleation Control during the Synthesis of Diamond under HP/HT [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1997. 29—32. (in Chinese)
王四清. 金刚石高压合成中的控制形核研究 [D]. 长沙: 中南工业大学粉末冶金研究所, 1997. 29—32.
- [28] Lin M X, Li Y H. Thick-Grain Diamond's Growth and Ascertainment of Its Thermodynamic Conditions [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1994, 8(1): 36—42. (in Chinese)
林铭西, 李英华. 粗粒金刚石的生长及热力学的条件的确定 [J]. 高压物理学报, 1994, 8(1): 36—42.
- [29] Deng F M, Chen Q W, Huan P Y. On the Crushing Rule of Diamond Powder under High Pressure [J]. J Superhard Materials and Engineering, 1998, 4: 9—15. (in Chinese)
邓福铭, 陈启武, 黄培云. 金刚石粉末超高压挤压破碎规律研究 [J]. 超硬材料与工程, 1998, 4: 9—15.
- [30] Huang P Y. On the Principle of Powder Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1982. 308—309. (in Chinese)
黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 308—309.

Theoretical Study on High Pressure Liquid Sintering of Polycrystalline Diamond Compact

DENG Fu-Ming^{1,2}, ZHAO Guo-Gang^{1,2}, WANG Zhen-Ting^{1,2},
GUO Gang¹, LIU Xiao-Hui¹, CHEN Qi-Wu¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing Campus), Beijing 100083, China;

2. Heilongjiang Institute of Science and Technology, Haerbin 150027, China)

Abstract: Based on the theoretical analysis of the interaction between diamond and melted cobalt under HP/HT conditions, the effect of temperature and carbon content of the melted cobalt on the sintering process of diamond dissolution and polycrystalline diamond growth are discussed. It is suggested that the diamond is preferable to graphite to dissolve in the melted cobalt under HP/HT and there are three sintering mechanisms in the diamond-cobalt sintering system, that is, the mechanism of diamond rearrangement, dissolution and precipitation and formation of the direct bonding of diamond to diamond. The melted cobalt with different carbon content and temperature can play an important role to weak or cease the covalent bond of diamond at its surfaces, to promote the rearrangement of diamond, to realize the transportation of diamond atoms and finally to form the diamond to diamond bonding structure of polycrystalline diamond. According to the high pressure liquid sintering theory of diamond proposed in this paper, some experimental phenomena found during the HP/HT sintering process of polycrystalline diamond compacts could be explained rationally.

Key words: polycrystalline diamond compacts (PDC); graphitization; liquid sintering; dissolution and precipitation