第11卷 第2期 复合材料学报 Vol.11 No.2
1994年 6月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA June. 1994

高温超高压条件对Si中介结合的聚晶金刚石(PCD)组织与耐磨性的影响

王艳辉 王明智 李宝余

(燕山大学，秦皇岛066004)

摘 要 本文在一系列不同高温（1100～1650℃）超高压（4.5～6.25GPa）条件下制备了Si中介结合的聚晶金刚石，并用XRD分析，SEM观察及磨耗比测定对其组织与耐磨性进行了研究，结果表明：在PCD组织的P-T图上，有三类组织特征，其中对应最佳磨耗比的组织由金刚石和SiC组成。在较低压力、温度下有游离Si存在；高温低压条件下，金刚石发生石墨化转变，均使PCD的耐磨性降低。对获得金刚石和SiC相组织的压力、温度条件进行了分析讨论。

关键词 PCD，Si，SiC，组织，磨耗比

1 前 言

将金刚石微粉和适量的Si粉混合，在高温超高压装置中施以高温（>1200℃）超高压（>4GPa），Si熔化并浸渍在金刚石颗粒间隙中，并与金刚石反应形成SiC，这样得到的Si（SiC）中介结合的聚晶金刚石（Polycrystalline diamond，简写PCD)属于金刚石-陶瓷复合材料，其特点是1）具有和单晶金刚石相近的硬度和耐磨性；2）各向同性，强度、韧性高，可制成大尺寸，异形，这是单晶金刚石所不及的；3）这样的复合材料充分利用了SiC的耐热性及金刚石的高硬耐磨性，由于Si与金刚石浸渍反应形成的SiC包裹在微晶金刚石的表面，PCD的热稳定性可达1300℃，而单晶金刚石常压下热稳定性<800℃。因此，PCD在机加工具，石油地质钻头，流体喷嘴，电气散热片等领域有广泛应用前景[1][2][3]。

本文在一系列不同的压力、温度下制备了Si中介结合的PCD，并进行XRD物相分析及显微结构分析，耐磨性试验，结合理论分析给出了PCD组织性能的P-T图，为PCD组织、性能的优化提供了理论依据。

2 实验材料和方法

采用精选的金刚石微粉，为获得最大装填密度，粒度级配为vol%：40μm 50%，20μm

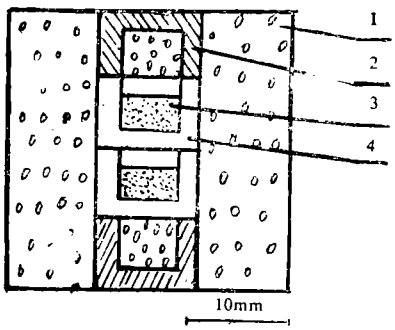
本文1992年3月31日收到

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

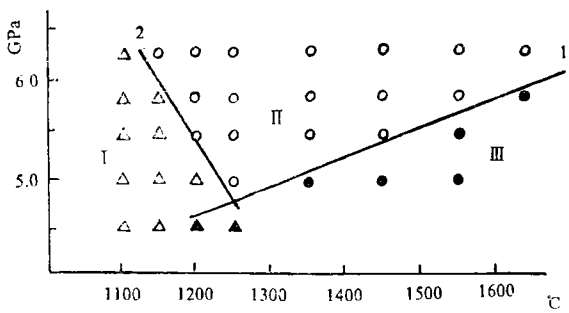
10%，10μm40%。Si粉粒度<10μm，金刚石与硅粉的体积比为85:15，配料混匀后装填在φ6mm×4mm的柱型石墨腔体中，预压并按图1所示组装。此组装块于10^{-3} Pa，600℃真空处理一小时后置于DS-029B型六面顶压机上升至预定压力后，在导电钢圈两端通直流电对组装块加热一分钟，靠输入功率的大小控制加热温度，先降温后降压，并从组装块中取出聚合的PCD。

输入功率的标定用对压力不敏感的双铂铑PtRh6-PtRh30电偶测量腔体内试样的温度。

各温度压力条件下聚合的PCD经研磨抛光用理光D/max-rB衍射仪进行物相分析，以20m/s的线速度对中级硬度的SiC砂轮进行磨耗比测定，用KYKY-1000B扫描电镜对磨损面微观分析，并用选择性侵蚀剂区分不同类型PCD的结构特征。



1—叶腊石；2—导电钢圈；
3—金刚石+Si粉；4—石墨模
图1 PCD合成块组装图



●金刚石+SiC+石墨；○金刚石+SiC；
▲金刚石+石墨+Si+SiC；△金刚石+SiC+Si
图2 PCD组织的*P-T*图

3 实验结果及分析讨论

金刚石和中介相Si粉在高温超高压下，Si熔化成液相渗入金刚石颗粒形成的毛细孔中，并与金刚石反应生成SiC从而形成牢固结合的金刚石-Si（SiC）复合体。这样的复合体中物相构成取决于Si的熔化浸渍及与金刚石反应形成SiC的过程，还与金刚石在合成PCD时工艺条件下的稳定性有关。Si+C→SiC进行不充分将使PCD中残留游离Si，合成PCD时的压力、温度条件处于金刚石不稳定区将出现石墨相，游离Si及金刚石石墨化一方面自身的强硬性低耐磨性差，另一方面影响PCD整体结合能力，易于使金刚石粒子脱落从而使PCD耐磨性下降。显然，合成PCD的温度、压力和时间对Si的熔化浸渍、形成SiC的反应及金刚石的稳定性有关。由于Si熔化浸渍及SiC形成是受物质传输及扩散控制的过程，温度的作用远大于时间的影响，且在超高压下这些过程迅速进行，所以本试验采用1分钟的合成时间以获得高生产效率并减少由于长时间加热对金刚石造成热损伤[4]。

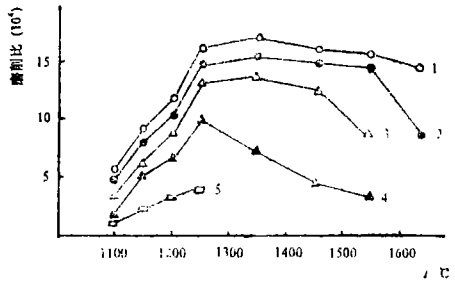
超高压下Si的熔点有很大变化，由于Si是共价结合的金刚石型结构，其间隙体积接近原子位置体积，所以熔化后液相中Si原子不受定向成键的约束利于致密化，则Si的熔点随压力升高大幅度下降。李明阳等[4][1]测定了高压下Si的熔点，如6GPa时为1080℃，2.5GPa时为1260℃。这表明高压有利于Si的熔化浸渍过程及形成SiC的反应。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

最后指出，在PCD的制备过程中，由于高温是对组装块通电并控制输入功率获得的，石墨发热体材质变化，工艺参数的波动，可导致合成块内温度出现较大波动。因此适当提高PCD合成压力不仅使PCD更加致密，而且由于控温不准所造成的合成条件偏离出金刚石和SiC区域（图2 Ⅱ区）的危险性大为减小。



1—6.25GPa；2—5.8GPa；3—5.4GPa；4—5.0GPa；5—4.5GPa

图6　不同P、T条件下制备的PCD磨耗比

4 结　论

1．在1100～1650℃，4.5～6.25GPa的高温、超高压范围内制备的Si中介结合PCD有三类组织特征：Si＋SiC＋金刚石；SiC＋金刚石；SiC＋石墨＋金刚石。其中具有SiC＋金刚石类组织的PCD有最佳耐磨性。

2．获得SiC＋金刚石组织的上限温度由金刚石-石墨的平衡边界所决定：T_{D-G}（℃）$=370P$(GPa)-530；下限温度即Si＋C→SiC反应的完成温度：T_{SiC}(℃)$=-82P$(GPa)$+1645$；则不同压力下获得SiC＋金刚石组织PCD的温度范围ΔT(℃)$=T_{D-G}-T_{SiC}=452P$ (GPa) -2175。

3．适当提高PCD合成压力，可使获得SiC＋金刚石组织的温度范围增大，有利于生产工艺参数的控制，以获得良好耐磨性的PCD制品。

参 考 文 献

1 焦魁一．国外金刚石聚结体研制技术．磨料磨具与磨削，1988．4：43—47
2 Hong S M. Behaviour of cobalt infiltration and abnormal grain growth during sintering of diamond on cobalt substrate. J Mater Sci, 1988; 6: 3821—3826
3 Hall H T. Sintered Diamond — A synthetic carbonado. Science, 1970; 28: 868—869
4 王光祖编著．超硬材料合成．机电部机床局，1988；418—420
5 叶瑞伦编．无机材料物理化学．建筑工业出版社，1986；218

（2）对巴统及环境问题等的适应对策；

（3）实施官学产有关CF-GF混杂复合材料的CFRP试验方法等问题的共同研究；

（4）通过学会、展示会、讲习会、出版等进行宣传；

（5）对有关学会、协会的讲演会、研讨会等进行赞助等。

（日本）碳纤维协会的现有会员单位有：

吴羽化学工业、新旭化成碳纤维、新日本制铁、住化HARCULES、东邦人造丝、东丽、东燃、DONARC、日本碳、日本石油、PETOCA、三菱人造丝、三菱化成。

（下转第6页）

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

THE INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURE AND ULTRAHIGH PRESSURE ON STRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF Si BOND POLYCRYSTALLINE DIAMOND (PCD)

Wang Yanhui Wang Mingzhi Li Baoyu
(Yanshan University, Qinhuangdao, China)

Abstract A series of PCD (polycrystalline diamond) samples with Si binder are produced at various high temperatures (1100℃—1650℃) and ultra-high pressures (4.5—6.25GPa). Their structures and wear resistance are investigated by x-ray diffraction analysis, SEM observation and abrasion test. The results are shown that there are three zones on the P-T graph corresponding to various PCD structure. G-ratio of PCD which consists of diamond and SiC is optimum. Si is retained at lower pressure and lower temperature and diamond graphitization occurs at lower pressure and higher temperature. Thus, the wear resistance of these PCD is lower. The pressure and temperature conditions for PCD consisting of diamond and SiC are discussed.

Key words PCD, Si, SiC, structure, G-ratio

日本第7次复合材料研讨会

——对新用途的期待

碳纤维问世已经有四十多年，欧美以飞机为中心，日本及东南亚则以体育用品为中心，逐渐确立起作为工业产品的地位。今后更进一步的目标是希望扩展到一般产业，这是长期以来所期待的。

在一般产业应用领域，特别重要的是价格与性能的关系，而复合材料有竞争力的成型技术和批量生产技术的确立则会起决定性作用。这一次讲演的题目有复合材料先行者GFRR业界已经实用化的 SMC 成型技术、拉挤成型技术等，同时也有期待大量需要碳纤维的天然气汽车用压力容器等。

以前每年召开的复合材料学术会议（Symposium）从这次开始改为复合材料研讨会（Seminar）。

这次研讨会的主办者（日本）碳纤维协会于1978设立，目的在于为碳纤维产业的健全发展作贡献。为达到这一目的，举办了以下活动：

(1) 与碳纤维相关用语和试验方法等的标准化（在制订JIS 草案的基础上为国际标准化而积极努力）；

（下转前页末）

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net