

高压熔渗生长法制备金刚石聚晶中碳的转化机制研究

胡强 贾晓鹏 李尚升 宿太超 胡美华 房超 张跃文 李刚 刘海强 马红安

Research on mechanism of carbon transformation in the preparation of polycrystalline diamond by melt infiltration and growth method under high pressures

Hu Qiang Jia Xiao-Peng Li Shang-Sheng Su Tai-Chao Hu Mei-Hua Fang Chao Zhang Yue-Wen Li Gang Liu Hai-Qiang Ma Hong-An

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 068101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.068101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温高压下氮氢协同掺杂对{100}晶面生长宝石级金刚石的影响

Effects of nitrogen and hydrogen co-doped on {100}-oriented single diamond under high temperature and high pressure

物理学报.2015, 64(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.228101>

温度对Ib型和IIa型金刚石大单晶(100)表面特征的影响

Effect of temperature on the (100) surface features of type Ib and type IIa large single crystal diamonds

物理学报.2015, 64(19): 198103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198103>

添加 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 合成氢掺杂金刚石大单晶及其表征

Crystal growth and characterization of hydrogen-doped single diamond with $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ additive

物理学报.2015, 64(12): 128101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.128101>

高质量高取向(100)面金刚石膜的可控性生长

Preparation of the high-quality highly (100) oriented diamond films with controllable growth

物理学报.2015, 64(2): 028101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.028101>

锌添加对大尺寸金刚石生长的影响

Effect of additive zinc on larger diamond crystal growth

物理学报.2014, 63(24): 248104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248104>

高压熔渗生长法制备金刚石聚晶中 碳的转化机制研究*

胡强¹⁾²⁾ 贾晓鹏¹⁾ 李尚升²⁾ 宿太超²⁾ 胡美华²⁾ 房超¹⁾
张跃文¹⁾ 李刚¹⁾ 刘海强¹⁾ 马红安^{1)†}

1) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

(2015年11月14日收到; 2015年12月18日收到修改稿)

在6 GPa和1500 °C的压力和温度范围内, 利用高压熔渗生长法制备了纯金刚石聚晶, 深入研究了高温高压下金刚石聚晶生长过程中碳的转化机制. 利用光学显微镜、X-射线衍射、场发射扫描电子显微镜检测, 发现在熔渗过程中金刚石层出现了石墨化现象, 在烧结过程中金刚石颗粒表面形貌发生了变化. 根据实验现象分析, 在制备过程中存在三种碳的转化机制: 1) 金属熔渗阶段金刚石颗粒表面石墨化产生石墨; 2) 产生的石墨在烧结阶段很快转变为填充空隙的金刚石碳; 3) 金刚石直接溶解在金属溶液中, 以金刚石形式在颗粒间析出, 填充空隙. 本文研究碳的转化机制为在高温高压金属溶剂法合成金刚石的条件下(6 GPa和1500 °C的压力和温度范围内) 工业批量化制备无添加剂、无空隙的纯金刚石聚晶提供了重要的理论指导.

关键词: 纯金刚石聚晶, 高压熔渗生长法, 碳转化

PACS: 81.05.ug, 81.20.Ev, 07.35.+K

DOI: 10.7498/aps.65.068101

1 引言

众所周知, 金刚石是集诸多优异性能于一体的多功能超硬材料, 具有许多极限物理性质和化学性质, 因而得到了科研工作者的广泛研究^[1–15]. 近年来, 国外研究人员发现在极端的高温高压条件(13 GPa的压力和2000 °C以上)下, 多种碳材料在无添加剂的情况下可直接转变成纯金刚石聚晶^[16–20]. 其中国内四川大学贺端威课题组^[16]在压力16 GPa和温度2100–2500 °C条件下采用高能球磨石墨和高结晶石墨直接转化制备了金刚石聚晶; 日本爱媛大学在压力16 GPa和温度2300 °C条件下将高纯石墨直接转化为透明金刚石聚晶^[20]. 纯金刚石聚晶在硬度、弹性模量、热稳定性和抗冲击韧性方面比金刚石单晶性能更好, 具有广阔的应

用前景^[21]. 但现有工业大腔体高压设备尚不能满足此类纯金刚石聚晶的烧结条件, 为了实现此类产品在工业应用领域的产业化, 研究相对较低的压力和温度条件下纯金刚石聚晶烧结技术, 已成为国际上的研究热点, 受到世界各国科学家和工程人员的高度重视. 1955年, 美国GE公司在《Nature》上发表文章, 宣布在明显低于石墨直接转化为金刚石的条件下, 用金属溶剂法实现了金刚石单晶合成^[13]. 随后大量研究表明在6 GPa和1500 °C的压力和温度范围内金属溶剂可使碳以金刚石形式析出, 生长为金刚石单晶^[22–26]. 因此, 只要使碳以金刚石形式在金刚石颗粒间的溶液中析出生长, 就具有合成纯金刚石聚晶的可行性. 国内部分学者对溶剂法制备此类生长型金刚石聚晶过程中颗粒的粘接情况、生长驱动力等方面进行了研究, 但系统研究其中碳的转化机制较少^[27–29].

* 国家自然科学基金(批准号: 51172089)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: maha@jlu.edu.cn

本文在相对较低的压力和温度条件下 (6 GPa 的压力和 1500 °C 温度范围内), 采用金属溶剂层向纯金刚石层熔渗生长的技术来制备纯金刚石聚晶, 并对金刚石聚晶生长过程中碳的转化机理进行了深入研究. 相对传统的粉末混合技术制备金刚石聚晶的方法, 本文采用的高压熔渗生长法更有利于制备高致密度、高耐磨性的纯金刚石聚晶. 通过对高压熔渗法制备金刚石聚晶的技术和聚晶生长过程中碳的转化机理的研究, 为在高温高压金属溶剂法合成金刚石的条件下工业批量化制备无添加剂、无空隙的纯金刚石聚晶提供了重要的理论指导.

2 实验部分

2.1 实验组装、样品处理

本实验在国产 SPD6 × 1200 六面顶压机上进行, 图 1 为烧结组装示意图. 实验使用的主要原材料为经过净化处理的 400 目金刚石粉和 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 金属片. 在按照图 1 组装好实验块后, 放入 120 °C 烘箱内烘制 1 h 后取出上压机. 实验结束后取出样品柱, 为了方便观察制备效果, 将样品柱沿轴线砸成两半, 一半用来做成分分析, 另一部分放入混合酸液 (硫酸 : 硝酸 = 3 : 1) 中进行长时间 (10 h 以上) 加热除去金属和残存的石墨, 由于熔渗法制备金刚石聚晶的过程中金属是从金刚石颗粒层的一侧熔化后在压力差的作用下进入金刚石层并完成渗透的, 这种熔渗的方式建立了从样品表

面到内部的金属微通道, 便于样品内部的金属和酸液接触并发生化学反应, 经长时间酸处理后可获得几乎没有金属的纯金刚石聚晶.

根据测量铼、钼和铱在高压下的相变点所对应的油压, 对实验压力进行标定; 根据测定 Pt6%Rh—Pt30%Rh 热电偶的输入功率与温度的对应曲线进行温度标定 [30].

2.2 样品表征

制备的金刚石聚晶样品利用光学显微镜观察质地, 通过 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 拍摄微观形貌的 SEM 图片和元素分布的能谱面扫描 (EDS) 图片. 通过日本 Rigaku-max rA12kW 转靶 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对金刚石层进行成分分析.

在多功能万用磨床上对制备的纯金刚石聚晶和目前商业化金刚石聚晶进行了耐磨性的对比研究, 分别将两种聚晶和标准耐磨性测试 SiC 砂轮对磨 5 min, 砂轮转速 1430 r/min, 聚晶给进速度为 0.01 mm/5 s. 通过测量两种聚晶样品的失重量来衡量样品的耐磨性.

3 结果与讨论

3.1 金刚石聚晶的烧结现象

图 2 为压力、烧结时间一定 (5.8 GPa, 3 min), 不同烧结温度下制备的金刚石样品的截面光学照片和其相对应的质地示意图, 并结合之后的酸处理和耐磨性测试结果, 在质地示意图中对金刚石层的质地进行了标示.

在 5.8 GPa, 1240 °C, 烧结时间 3 min 的条件下制备的金刚石聚晶层整体有光泽, 无分层现象; 而在相同条件下, 1200 °C 和 1380 °C 制备的样品都在临近金属层处形成一定厚度的聚晶层, 在远离金属层的一端出现有一定厚度的黑色层. 经过酸处理除掉金刚石层中的金属后, 黑色层松散、脱粒, 聚晶层无脱粒现象, 这说明黑色层中的金刚石颗粒间没有形成聚晶层中颗粒间的结合力. 黑色层和聚晶层的初始原材料和熔渗金属都是一致的, 而为了分析两者性能的巨大差异, 需对其成分进行进一步的表征.

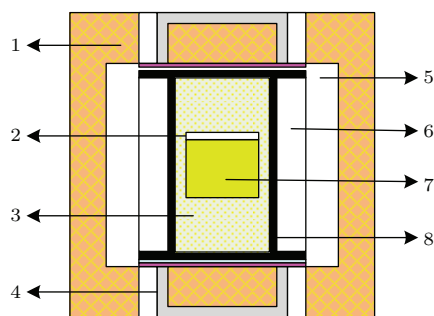


图 1 组装示意图 1, 叶腊石; 2, 合金触媒; 3, 绝缘材料; 4, 导电钢圈; 5, 白云石; 6, 保温材料; 7, 金刚石微粉层; 8, 石墨加热管

Fig. 1. Assembly diagram: 1, pyrophyllite; 2, catalytic alloys; 3, insulator; 4, conductive steel ring; 5, thermal insulation material; 6, dolomite; 7, diamond powder; 8, graphite heater.

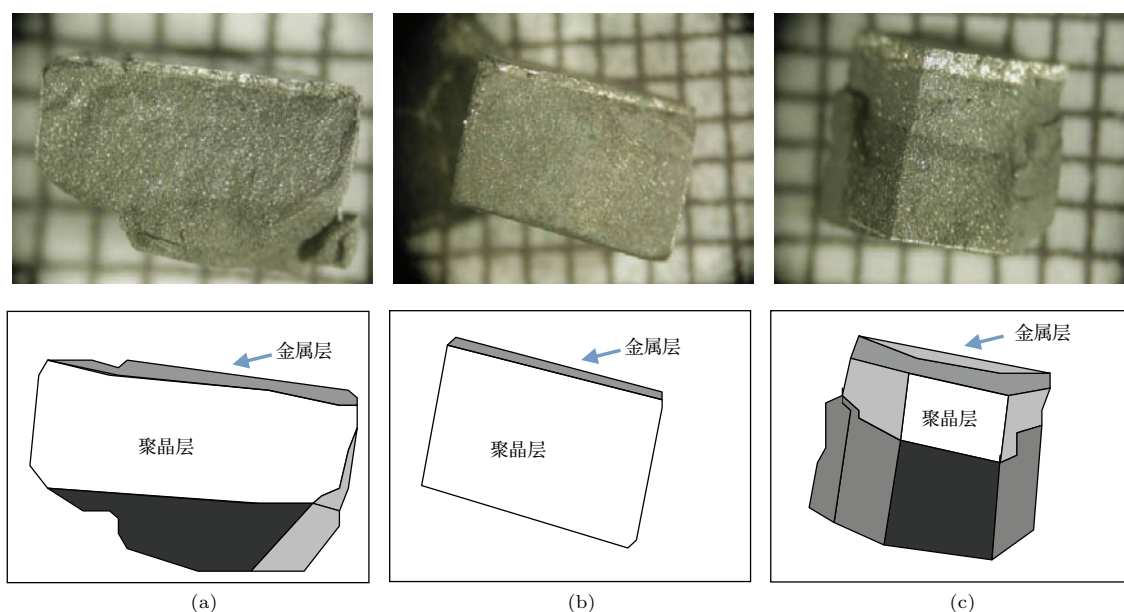


图2 压力 5.8 GPa, 烧结时间 3 min, 不同温度烧结样品的截面光学照片和质地示意图 (a) 1200 °C; (b) 1240 °C; (c) 1380 °C

Fig. 2. Optical images and the corresponding texture maps of the cross sections of samples synthesized at 5.8 GPa for 3 min with different sintering temperature: (a) 1200 °C; (b) 1240 °C; (c) 1380 °C.

3.2 金刚石层的XRD表征

通过XRD对1200 °C, 1240 °C和1380 °C制备样品的金刚石层进行成分分析, 图3(a)和(d)分别对应1200 °C和1380 °C制备样品中黑色层的XRD曲线, 由曲线可知, 黑色层中不但含有金刚石和熔

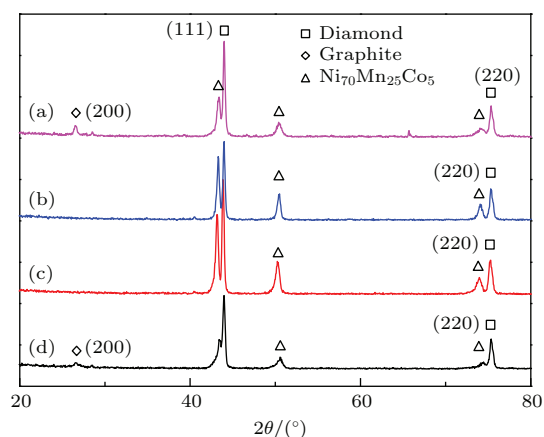


图3 压力 5.8 GPa, 烧结时间 3 min, 不同温度烧结样品的XRD: (a) 1200 °C样品的黑色层; (b) 1200 °C样品的聚晶层; (c) 1240 °C样品的截面; (d) 1380 °C样品的黑色层

Fig. 3. XRD patterns of the cross section of samples synthesized at 5.8 GPa for 3 min with different sintering temperature: (a) Black layer of the sample sintered at 1200 °C; (b) polycrystalline diamond layer of the sample sintered at 1200 °C; (c) the cross section of the sample sintered at 1240 °C; (d) black layer of the sample sintered at 1380 °C.

渗的触媒金属, 而且均含有石墨. 1200 °C烧结样品的聚晶层(图3(b))和1240 °C烧结样品截面的XRD曲线(图3(c))中没有发现石墨的存在. 酸处理后黑色金刚石层和聚晶层性能的差异说明石墨化是引起金刚石层发黑、黏接差的原因.

3.3 样品元素分布和耐磨性表征

为了分析样品中的各元素分布情况和制备效果, 我们对在压力5.8 GPa, 温度1240 °C, 烧结3 min条件下制备的生长型金刚石聚晶样品进行了EDS和耐磨性表征.

从样品的截面EDS图(图4)中可以看出镍、锰、钴均匀地分散在金刚石聚晶层中, 说明高压熔渗生长法能够使金属有效地填充金刚石层的空隙, 使金刚石颗粒暴露在空隙中的表面能够接触到金属溶液, 在温度压力条件适合时, 相邻颗粒能够被析出的金刚石黏接, 这有利于金刚石聚晶层形成均匀的性能.

在多功能万用磨床上进行的耐磨性实验检测结果表明, 经过5 min对磨, 我们在5.8 GPa, 1240 °C, 烧结3 min条件下制备的优质纯金刚石聚晶的失重为0.12 mg, 商业化金刚石聚晶的失重为0.16 mg, 我们制备的样品耐磨性比商业化金刚石聚晶的耐磨性提高了33%. 这归因于一方面我们制备的纯金刚石聚晶中金刚石颗粒之间形成了很强

的D—D直接成键;另一方面由于黏接剂金属的存在,降低了金刚石的石墨化温度,从而使金刚石聚晶的热稳定性和耐磨性下降,经过酸处理后得到的纯金刚石聚晶的热稳定性和耐磨性较含粘接剂的聚晶有所提高^[31].

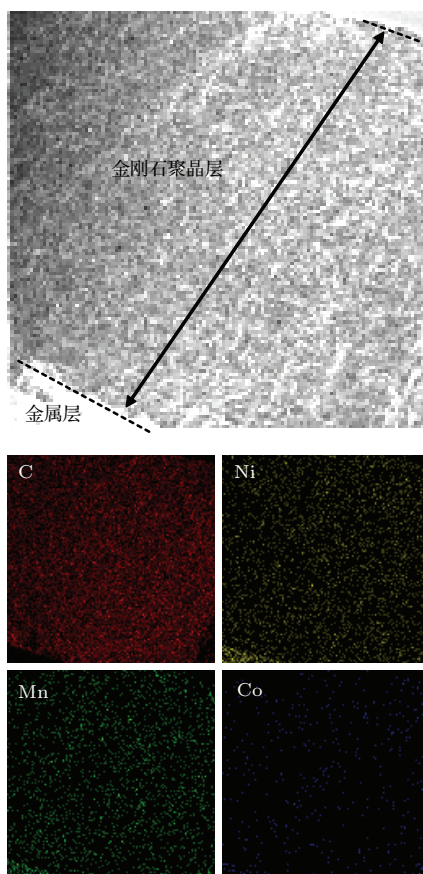


图4 (网刊彩色) 在5.8 GPa, 1240 °C条件下, 烧结3 min 样品截面的EDS图

Fig. 4. (color online) EDS images of the cross section of sample sintered at 5.8 GPa and 1240 °C for 3 min.

3.4 制备过程中碳的转化机制

结合金刚石颗粒空隙中的 P - T 相图(图5), 分析高压熔渗生长法制备金刚石聚晶过程中碳的转化机制.

图5中虚线1代表金刚石-石墨相平衡线; 虚线2代表金刚石-金属溶剂共晶线; 区域A表示空气环境下金刚石表面石墨化的大致区域; 区域B表示金属溶液中金刚石表面石墨化区域; 区域C表示金刚石相的稳定生长V形区; 红色横线表示熔渗前空隙中某点从零压低温向零压高温转变; 蓝色和黄色斜线共同组成的直线段表示金属熔渗填充到该点时, 该点压力得到迅速的升高, 达到腔体内的最终压力条件, 其中蓝色斜线表示在区域B中的升温升温过

程, 黄色斜线表示之后的升温升温过程; 橙色横线代表熔渗结束后压力不变, 温度继续升高达到终温的过程. 下面依序分析在高压熔渗生长法制备金刚石聚晶过程中碳的转化机制.

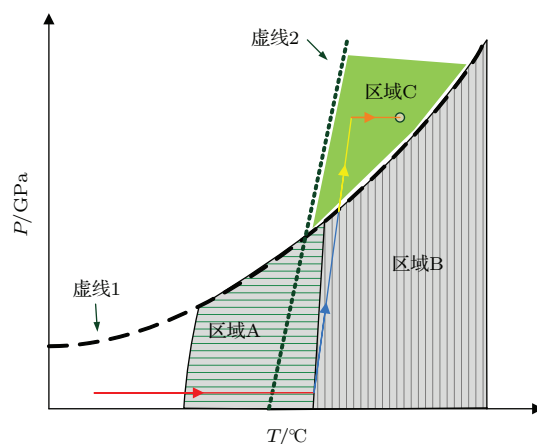


图5 (网刊彩色) 制备过程中颗粒空隙间的 P - T 相图

Fig. 5. (color online) P - T phase diagram of gap between particles in the preparation process.

3.4.1 金刚石石墨化

初始体系中碳以金刚石形式存在, 而石墨的出现说明腔体内出现了低压高温的石墨稳定区.

在金属溶液填充空隙前(图5中红色直线), 空隙中为0压区, 始终处于金刚石与石墨的相平衡线以下, 属于石墨相的稳定区. 随着温度的上升, 空隙中状态进入到图5区域A中, 金刚石表面发生石墨化.

当金属溶液熔渗进入空隙, 金属从5.8 GPa的高压状态迅速进入0压的低压状态, 液体压力得到迅速的释放, 在此低压高温状态(图5中蓝线)下, 空隙中进入了石墨相稳定区(图5区域B), 金刚石颗粒表面在金属作用下迅速石墨化. 由于这一过程是伴随熔渗进行的, 所以整个金刚石层都会在金属熔渗时进入到石墨相的稳定区间, 并产生石墨化.

3.4.2 石墨转化金刚石

金属熔渗进入到空隙中, 空隙压力迅速上升, 熔渗结束时金刚石层的空隙被填满, 由于液体传压的特性, 整个腔体达到压力均一. 根据溶剂理论, 压力高于金刚石与石墨的相平衡压力时会产生过剩压, 过剩压和金刚石转变的驱动力成正比. 当压力温度条件达到金刚石与石墨的相平衡条件后(图5中黄线), 空隙中达到了金刚石的稳定区, 随着空隙中压力的升高, 过剩压增大, 金属溶液中的碳向金刚石转变的驱动力随之增大.

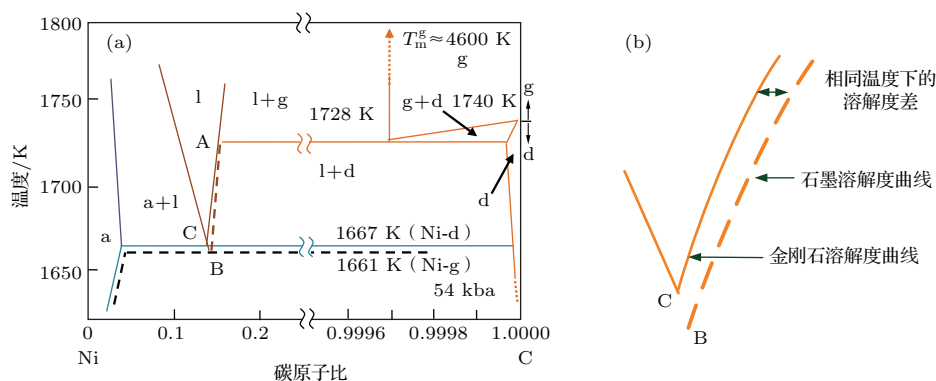


图6 压力5.4 GPa下的Ni-C相图 (a) 原图; (b) B、C点附近的碳溶解度曲线放大图

Fig. 6. Ni-C phase diagram at 5.4 GPa: (a) Original drawing; (b) partial enlarged detail of carbon solubility curve near B and C spot.

图6为5.4 GPa下的Ni-C相图^[32], 黑色虚线代表石墨、金属和液体的共晶状态, AC线段表示金刚石的溶解度曲线, AB虚线是亚稳态石墨的溶解度曲线. 图中小写符号代表相关元素的各相, a代表a相镍, l代表液态相镍, g代表石墨相, d代表金刚石相. 从图6中可以看出, 在高压环境下, 相同温度下金刚石的溶解度要低于石墨的溶解度, 当溶液中的碳浓度达到金刚石的溶解度时, 溶液仍然是石墨的不饱和溶液, 溶液会继续溶解石墨. 但作为金刚石的饱和溶液, 碳会以金刚石形式持续析出, 溶解的石墨为金刚石的析出提供了碳源, 溶解度的差异驱动石墨向金刚石转变, 直到石墨被消耗完.

3.4.3 金刚石溶解析出

图7为相同条件下不同烧结时间的金刚石聚晶样品截面的电镜照片, 样品微观形貌差异很大. 图7(a)中出现了大量颗粒的黏接, 断裂面平整, 穿晶断裂现象明显. 同时可观察到在大颗粒的断面上存在一些封闭的圆孔, 这些孔是溶液中的碳以金刚石形式在颗粒间的夹角处析出、堆积填充后留下的痕迹. 这些现象说明金刚石形式的碳在颗粒间析出, 通过D—D直接成键将相邻颗粒黏接成一体, 样品受力断裂时断裂面没有沿着原颗粒间的晶界发展, 而是在颗粒内部延伸, 也证明了颗粒间的D—D成键具有很强的作用力. 当烧结时间延长到30 min时, 样品截面虽不平整, 但颗粒断面平整, 颗粒边界和空隙不明显. 这是因为原有的空隙被析出的金刚石大量填充.

结合图3不同温度烧结样品的XRD可知, 在压力5.8 GPa, 温度1240 °C, 烧结3 min的样品曲线中碳只有金刚石相, 并且在金刚石相稳定的生长

V形区内(图5区域C), 金属溶液中的碳只以金刚石形式析出. 形貌变化和XRD分析证明在高温高压下熔渗生长法制备金刚石聚晶中存在金刚石相碳向金刚石相转变的机制.

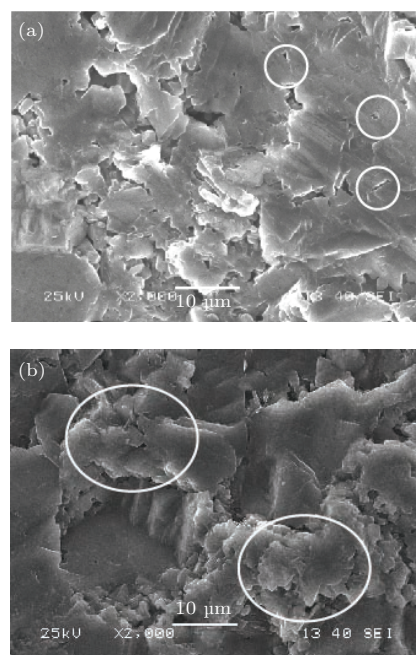


图7 压力5.8 GPa, 1240 °C不同烧结时间的样品截面电镜照片 (a) 3 min; (b) 30 min

Fig. 7. SEM images of the cross section of samples sintered at 5.8 GPa and 1240 °C with different sintering time: (a) 3 min; (b) 30 min.

4 结 论

本文研究了高压熔渗生长法制备金刚石聚晶中碳的转化机制. 实验结果证明在此过程中存在三种碳的转化机制: 1) 熔渗过程中造成的低压高温环境引起了金刚石碳的石墨化; 2) 熔渗过程中产生的

石墨在金刚石的稳定区间内转化成金刚石; 3) 在金刚石的稳定区间内金刚石颗粒表面的金刚石相碳溶解在金属溶液中, 再以金刚石相在空隙中析出. 通过本文研究发现, 高压熔渗生长法制备金刚石聚晶的过程中, 碳可以在空隙中以金刚石相析出起到填充空隙的作用, 这为在高温高压金属溶剂法合成金刚石的条件下工业批量化制备无添加剂、无空隙的纯金刚石聚晶提供了重要的理论指导.

参考文献

- [1] Chrenko R M, Mcdonald R S, Darrow K A 1967 *Nature* **213** 474
- [2] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, Inoue T, Sumiya H 2003 *Nature* **421** 599
- [3] Huang Q, Yu D L, Xu B, Hu W T, Ma Y M, Wang Y B, Zhao Z S, Wen B, He J L, Liu Z Y, Tian Y J 2014 *Nature* **510** 250
- [4] Kunuku S, Sankaran K J, Tsai C Y, Chang W H, Tai N H, Leou K C, Lin I N 2013 *Appl. Mater. Interfaces* **5** 7439
- [5] Kim Y D, Choi W, Wakimoto H, Usami S, Tomokage H, Ando T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3219
- [6] Zhang W J, Meng X M, Chan C Y, Wu Y, Bello I, Lee S T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2622
- [7] Zhang Z F, Jia X P, Liu X B, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2012 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **55** 781
- [8] Yan B M, Jia X P, Qin J M, Sun S S, Zhou Z X, Fang C, Ma H A 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048101 (in Chinese) [颜丙敏, 贾晓鹏, 秦杰明, 孙士帅, 周振翔, 房超, 马红安 2014 物理学报 **63** 048101]
- [9] Fang C, Jia X P, Chen N, Zhou Z X, Li Y D, Li Y, Ma H A 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 128101 (in Chinese) [房超, 贾晓鹏, 陈宁, 周振翔, 李亚东, 李勇, 马红安 2015 物理学报 **64** 128101]
- [10] Zhou Z X, Jia X P, Li Y, Yan B M, Wang F B, Fang C, Chen N, Li Y D, Ma H A 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 248104 (in Chinese) [周振翔, 贾晓鹏, 李勇, 颜丙敏, 王方标, 房超, 陈宁, 李亚东, 马红安 2014 物理学报 **63** 248104]
- [11] Fang L G, Qin G P, Kong C Y, Ruan H B, Huang G J, Cui Y T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117501
- [12] Strong H M, Hanneman R E 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 3668
- [13] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, Wentorf R H 1955 *Nature* **176** 51
- [14] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, Inoue T, Sumiya H, Funakoshi K 2004 *Phys. Ear. Plan. Inter.* **143–144** 593
- [15] Xu C, He D W, Wang H K, Wang W D, Tang M J, Wang P 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 5251
- [16] Xu C, He D W, Wang H K, Guan J W, Liu C M, Peng F, Wang W D, Kou Z L, He K, Yan X Z, Bi Y, Liu L, Li F J, Hui B 2013 *Int. J. Reconst. Met. H.* **36** 232
- [17] Sumiya H, Irifune T 2004 *Diam. Relat. Mater.* **14** 1771
- [18] Dubrovinskaya N, Dubrovinsky L, Langenhorst F, Jacobsen S, Liebske C 2005 *Diam. Relat. Mater.* **14** 16
- [19] Yusa H 2002 *Diam. Relat. Mater.* **11** 87
- [20] Sumiya H, Harano K 2012 *Diam. Relat. Mater.* **24** 44
- [21] Harano K, Saton T, Sumiya H, Kukino S 2012 *Diam. Relat. Mater.* **24** 78
- [22] Li Y, Jia X P, Feng Y G, Fang C, Fan L J, Li Y D, Zeng X, Ma H A 2015 *Chin. Phys. B* **24** 088104
- [23] Hu M H, Bi N, Li S S, Su T C, Zhou A G, Hu Q, Jia X P, Ma H A 2015 *Chin. Phys. B* **24** 038101
- [24] Li Z C, Jia X P, Huang G F, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2013 *Chin. Phys. B* **22** 014701
- [25] Li Y, Jia X P, Hu M H, Liu X B, Yan B M, Zhou Z X, Zhang Z F, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058101
- [26] Zhang Z F, Jia X P, Liu X B, Hu M H, Li Y, Yan B M, Ma H A 2012 *Chin. Phys. B* **21** 038103
- [27] Deng F M, Wang Q, Lu S D, Zhao D, Zhao X K 2013 *Superhard Mater. Eng.* **25** 49
- [28] Hong S M, Luo X J, Chen S X, Jiang R Z, Gou Q Q 1990 *Chin. J. High Pressure Phys.* **4** 105
- [29] Hong S M 2005 *Superhard Mater. Eng.* **1** 1
- [30] Ma H A, Jia X P, Chen L X, Zhu P W, Guo W L, Guo X B, Wang Y D, Li S Q, Zou G T, Zhang G, Philip B J 2002 *Phys.: Condens. Matter* **14** 11269
- [31] Shao H L, Wang H K, Xu S K, Chen Y J, Li Y, Peng J, Zou W J 2015 *Mater. Rev.* **29** 81
- [32] Strong H M, Hanneman R E 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 3668

Research on mechanism of carbon transformation in the preparation of polycrystalline diamond by melt infiltration and growth method under high pressures*

Hu Qiang¹⁾²⁾ Jia Xiao-Peng¹⁾ Li Shang-Sheng²⁾ Su Tai-Chao²⁾ Hu Mei-Hua²⁾
Fang Chao¹⁾ Zhang Yue-Wen¹⁾ Li Gang¹⁾ Liu Hai-Qiang¹⁾ Ma Hong-An^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

(Received 14 November 2015; revised manuscript received 18 December 2015)

Abstract

Recently, a variety of carbon materials can be turned into pure polycrystalline diamond directly without any additives under extreme high pressures and high temperatures (pressure above 13 GPa and temperature above 2000 °C). Polycrystalline diamond shows a broad application prospect because of its superior performance. However, it is difficult to realize the industrialization of pure polycrystalline diamond on current high pressure equipment due to the high synthetic conditions. The focus of our work is that the synthesis of pure polycrystalline diamond can be realized in the same synthesis range of single diamond produced from the solvent metal (pressure below 6 GPa and temperature below 1500 °C). The carbon materials can precipitate from the solution in a form of diamond, and fill into the gaps between the diamond particles. According to some domestic scholars' researches on polycrystalline diamond, the solvent method can reduce the high temperature and high pressure conditions on which carbon may transform into diamond directly, and precipitate from the solution in the form of diamond into the gaps between diamond particles. Through a deep study of the approach, the low addition content, even pure polycrystalline diamond without gaps can be prepared. In this paper we have prepared pure polycrystalline diamonds under relatively lower conditions (the pressure being below 6 GPa and the temperature below 1500 °C) by the method that the metal solution layer infiltrates into the gaps between the pure diamond particles and then the diamond particles will grow up. We also carry out a research on the mechanism of carbon transformation in the preparation of polycrystalline diamond. Compared with the traditional method of powder mixing technology, the melt infiltration and growth method is more advantageous to prepare high abrasive resistance and high density pure polycrystalline diamond.

In order to prepare pure flawless polycrystalline diamonds without additives by China-type large volume cubic high-pressure apparatus (CHPA) (SPD-6 × 1200), we study thoroughly on the melt infiltration and growth method under high pressures; and this provides a theoretical guidance for pure polycrystalline diamond synthesis. In this paper, polycrystalline diamond is prepared by melt infiltration and growth method at pressures below 6 GPa and temperatures below 1500 °C. Mechanism research of carbon transformation is made under high pressure and high temperature (HPHT). Through the analyses of optical microscope, X-ray diffraction, and field emission scanning electron microscope measurements, graphitization occurs on the surface of diamond in the procedure of metal solution infiltrating, and then the generated graphite quickly change into diamond-like carbon under HPHT. Meanwhile, the morphology of diamond particles changes distinctly in the syntheses process. From the analysis of experimental phenomena, carbon may undergo three transformations in the preparation: 1) graphite is generated due to the graphitization on the surface

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172089).

† Corresponding author. E-mail: maha@jlu.edu.cn

of diamond particles, which is caused by the metal solution infiltrating; 2) the generated graphite quickly fills into the gap with the form of diamond-like carbon during the sintering stage; 3) the diamond-like carbon is dissolved in a metal solution, and then precipitates between particles in the form of diamond. The mechanism research on carbon source transformation plays an important guiding role in the industrialization of no-additive, no-gap pure polycrystalline diamond preparation.

Keywords: pure polycrystalline diamond, melt infiltration and growth method under high pressure, carbon transformation

PACS: 81.05.ug, 81.20.Ev, 07.35.+K

DOI: [10.7498/aps.65.068101](https://doi.org/10.7498/aps.65.068101)