

碳纳米管对 PDC 热稳定性及力学性能的影响

高中堂¹, 段迪¹, 彭腊梅², 丰德友², 王斌奇², 高志明¹

(1. 西安科技大学 机械工程学院, 陕西 西安 710054)

(2. 陕西太合智能钻探有限公司, 陕西 西安 712000)

摘要: 由于现代石油、煤田开采的环境愈加复杂, 对钻头的耐热性与抗冲击韧性提出了更高的要求。而聚晶金刚石复合片 (polycrystalline diamond compact, PDC) 作为钻头工作的核心零部件, 会直接影响钻头的使用寿命。在实际的工况中, PDC 往往会以断裂和耐热性差的形式失效。碳纳米管具有优异的力学性能、化学稳定性和热稳定性, 将碳纳米管引入 PDC 层中, 可以解决 PDC 中抗冲击韧性差、热稳定性差的问题。本研究采用碳纳米管作为 PDC 的增强相, 在高压和高温 (5.5 GPa 和 1300 °C) 的条件下制备 PDC 复合材料, 烧结时间为 90 s。对 PDC 复合材料的微观结构、元素分布、相组成进行了表征, 分析了碳纳米管对复合材料力学性能和热稳定性的影响。结果表明, 碳纳米管添加量为 1.4% (质量分数) 的 PDC 抗冲击韧性从 400 J 提升到 550 J, 比原始 PDC 的抗冲击韧性高 37.5%, PDC 复合材料抗冲击韧性的提高归因于碳纳米管在裂纹偏转过程中的拔出和桥接。碳纳米管添加量为 1.6% 的 PDC 耐热性从原始的 704 °C 提高至 813 °C, 摩擦系数从 0.064 降低到了 0.048, 磨损比达到 159.69×10^4 , 比原始 PDC 提高了 59.64×10^4 。

关键词: 聚晶金刚石复合片; 碳纳米管; 抗冲击韧性; 热稳定性; 摩擦系数

中图分类号: TF12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2321-10

如今, 随着石油、煤田开采的深度不断增加, 钻探时遇到的工况越来越复杂。由此, 对开采设备核心零部件聚晶金刚石复合片 (PDC) 钻头的性能与寿命提出了新的要求。聚晶金刚石复合片是由金刚石在高温高压下与 WC 基体烧结而成的一种超硬合金金刚石^[1]。PDC 具有较高的硬度、强度、抗冲击韧性与耐磨性^[2-4], 因此被广泛应用于精密仪器、推力轴承、加工刀具、钻头等设备的制造过程^[5-7]。但随着现代石油、煤田开采设备使用性能的要求不断提高, 如何进一步增强 PDC 的韧性与耐热性已经成为学者们研究的热点。近些年, 行业内的学者运用不同的方法增强 PDC 的韧性与耐热性。Zhao^[8]等制备出 10% 碳化硅晶须添加的 PDC, 其 PDC 的断裂韧性达到 $7.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比未添加碳化硅晶须的 PDC 高 $4.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 其中在空气环境中的初始氧化温度为 968 °C, 未添加碳化硅晶须的 PDC 初始氧化温度只有 714 °C。Sha^[9]等用硼元素对金刚石进行包覆, 硼元素包覆制备的 PDC 初始氧化温度为 780 °C, 而未包覆硼元素的 PDC 初始氧化温度为 750 °C, 硼的包覆层避免了 PDC 层中的钻粘结剂与金刚石直接接触, 从而提高了 PDC 的热稳定性。

最近研究表明, 在复合片合成的过程中, 添加钻粘结剂对增强 PDC 力学性能有着至关重要的作用^[10-11]; Huang^[12]等的研究表明, 钻可以催化 PDC 中的原始金刚石颗粒的晶界之间生成“金刚石-金刚石”键, 同时作为粘结剂将聚晶金刚石和碳化钨基体固定在一起。但在 700 °C 时, 钻粘结剂将会催化 PDC 石墨化, 进而降低 PDC 的热稳定性与抗冲击韧性。而在实际工程的应用上, 往往需要同时提高 PDC 的韧性与热稳定性。

Qi^[13]等将碳纳米管 (CNTs) 引入铜基与钨基金属作为粘结剂烧结而成的 PDC, 当碳纳米管添加质量分数为 1.5% 时, PDC 的断裂韧性从 $5.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提高到 $9.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 然而并未深入探讨碳纳米管添加对 PDC 热稳定性的影响。碳纳米管中的碳原子杂化方式为 sp^2 , 架构成独特的石墨状层状结构, 使得碳纳米管具有优异的热学、力学、化学性能, 其抗拉强度约为 800 GPa, 弹性模量大约为 1 TPa, 耐热性约为 3000 K^[14-16]。碳纳米管作为增强相, 能够提高基体的韧性、自润滑性与热稳定性^[17-20]。

以上研究表明碳纳米管改性 PDC 复合片研究主

收稿日期: 2023-08-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51804251, 52104384); 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室基础研究开放课题 (AMGM2021F04); 西安市科学计划项目 (21XJZZ0041); 中国博士后基金 (2020M683675XB); 陕西省重点研发计划项目 (2023-YBGY-343); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放课题 (SKLTKF20B07)

作者简介: 高中堂, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 西安科技大学, 陕西 西安 710054, 电话: 029-85583159, E-mail: zhongtangao@xust.edu.cn

要集中于断裂韧性,而碳纳米管提高 PDC 复合片热稳定性、摩擦性能和冲击韧性的研究较少。因此,本工作研究碳纳米管添加对 PDC 热稳定、冲击韧性与摩擦性能的影响。在高温高压条件下使用 WC-16%Co (质量分数) 基体,采用渗钴法烧结制备碳纳米管增强的 PDC。同时对 PDC 微观组织、元素分布和相组成等方面进行分析,揭示碳纳米管增强 PDC 热稳定、冲击韧性与摩擦性能的机理。

1 实验

金刚石微粉为中南杰特有限责任公司生产,其金刚石粒度如图 1 所示,由图 1 可以看出,金刚石微粉的平均粒径为 16 μm。碳纳米管型号为 TNM5 的多壁碳纳米管由中科时代纳米生产,其直径为 20~30 nm,长度为 10~30 μm,纯度大于 99%。金属钴粉粒径为 3~5 μm,纯度大于 99.99%,WC-16%Co 的硬质合金基体由中南钻石有限公司生产。将金刚石颗粒和氢氧化钠固体以 1:3 的比例与适量的去离子水混合,并将其混合物在马弗炉中在 500 °C 下加热,然后用盐酸中和并洗涤至中性。通过超声处理 1 h,将所得碳纳米管充分分散在 0.5% 的十二烷基磺酸钠乙醇溶液中。

将预处理后的金刚石颗粒与超声处理后不同含量的碳纳米管 (0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%,质量分数) 混合。使用行星磨磨机在无水乙醇介质中用 ZrO₂ 研磨球研磨起始材料的混合物,球与粉末的质量比为 3:1,速度为 500 r/min,每 30 min 进行反向旋转,持续 4 h。真空干燥后,将混合物在 H₂ 环境中 (3.0×10⁻³ Pa 的压力) 中 380 °C 下处理 24 h,以此来避免金刚石发生氧化。烧结过程使用多砧装置产生高温高压 (HT/HP) 条件 (1300 °C 和 5.5 GPa),烧结时间为 90 s,保温时间为 20 min。烧结时的气氛环境以及冷却方式具体是在真空炉内气压 3×10⁻⁴ Pa 以下,温度升至

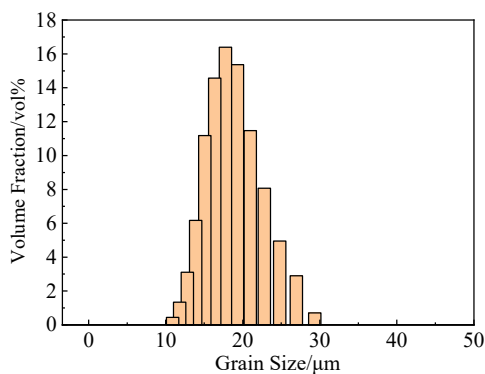


图 1 金刚石粒径分布

Fig.1 Size distribution of diamond

1200 °C, 间歇式充入氢气,随炉冷却至 700 °C,强制冷却至室温,其金刚石的质量分别为 2、1.976、1.972、1.968、1.964 g,对应的金刚石的质量分数分别为 100%、98.8%、98.6%、98.4%、98.2%;碳纳米管的质量分别为 0、0.024、0.028、0.032、0.036 g,对应的碳纳米管的质量分数分别为 0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%。采用渗钴法进行烧结,在烧结过程中,根据浓度梯度原理 Co 元素由高浓度区域的硬质合金层向低浓度区域的金刚石颗粒与碳纳米管混合粉末渗透,这将有助于 PDC 层的形成,如图 2 所示。最后,形成含有金刚石颗粒、碳纳米管与 Co 粘结剂组成的聚晶金刚石层,完成 PDC 的制备。

采用配备有能谱分析仪 (EDS, 牛津仪器) 的场发射扫描电子显微镜 (FSEM, MAIA3, 国仪量子) 对试样的表面元素成分和微观形貌进行显微组织观察。使用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker-D8 Advance) 分析 PDC 的物相组成。采用高速往复磨损摩擦试验机 (MFT-R4000),以直径 6 mm 的 Si₃N₄ 球为研磨介质,研究 PDC 层的摩擦学性能。磨损时间为 30 min,负载为 30 N,往复频率为 2 Hz,磨损长度为 10 mm。使用德国 Netzsch 耐驰 STA 449F5 同步热分析仪在空气氛围中对 PDC 进行热重分析和差示扫描量热分析。使用 Al₂O₃ 坩埚,加热速率为 10 °C/min,最高温度为 1200 °C,以测定样品的抗氧化性能。采用长春彼特福科技有限公司的金刚石磨耗比试验机 (BTF-607) 测试 PDC 的磨耗比,深圳万测试验设备有限公司的落锤冲击试验机 (DIT152Z) 测量 PDC 的抗冲击韧性 (钢块为 HRC 60~62,钢种为 D2 模具钢;冲击角度为 70°)。

2 结果与讨论

2.1 预处理后粉末的微观结构和相组成分析

图 3a、3b 分别是预处理后的金刚石微粉与碳纳米

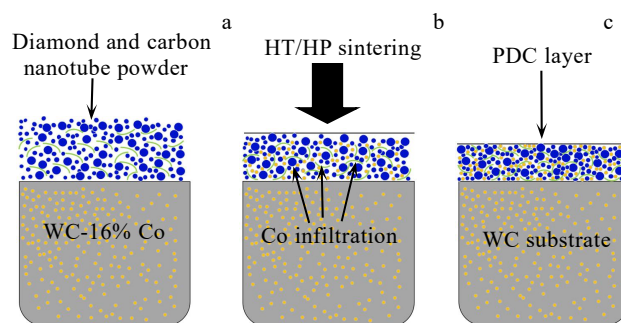


图 2 PDC 的制备过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of PDC preparation process

管的微观形貌。如图 3a 所示, 金刚石颗粒表面光滑, 表面无孔隙和裂纹, 说明金刚石颗粒的致密性比较好。金刚石颗粒棱角比较明显, 粒度分布上比较均匀。图 3b 中的碳纳米管无明显团聚现象, 表明碳纳米管分散的比较均匀。

图 4 是混合原料与碳纳米管的 XRD 图谱, 由图 4 可以发现原始粉末的 XRD 图谱中只存在碳纳米管衍射峰与金刚石衍射峰, 未出现其它相的衍射峰, 这说明原始粉末纯度较高, 未被其它杂质所污染。

2.2 PDC 试样的渗钴分析

图 5 是对 PDC 横截面进行 EDS 面扫描分析, 观察到 PDC 与 WC-16%Co 基体的结合区, 在 PDC 结合区界面附近的 PDC 区域出现了高浓度的钴元素, 根据扩散原理, Co 由浓度高的 WC-16%Co 基体向浓度低的 PDC 层扩散, 在 PDC 结合区界面高浓度钴上方的区域, 明显地发现碳元素分布得较为均匀, 而钴元素则沿着金刚石颗粒间的界面分布, 且浓度分布大体一致, 说明采用渗钴法烧结制备出的 PDC, WC-16%Co 基体中的 Co 元素已经完全扩散到整个 PDC 层。与此同时, 发现钨元素在 PDC 层中的分布也与钴元素的分布大致上重合, 这是因为在液压烧结的过程中 WC-16%Co 基体中的碳化钨的浓度高于 PDC 层中, 因此在 PDC 层中发现了钨元素。

2.3 添加不同比例碳纳米管 PDC 的物相分析

对烧结制备后形成的 PDC 进行 XRD 物相分析如图 6 所示, 发现添加碳纳米管含量分别为 1.2%、1.4% 的 XRD 图谱中未发现碳纳米管的衍射峰, 这是由于试样中的碳纳米管含量较低, 而过高的金刚石衍射峰可能掩盖了碳纳米管的衍射峰。另一个原因是过低的碳纳米管含量, 其衍射峰低于检测范围的极限。

由图 6a 发现 WC 的衍射峰, 此时为了验证 WC 的来源, 对 PDC 层与基体进行了 XRD 衍射峰分析, 图 6b 发现了 WC 的衍射峰与 WC-16%Co 中 WC 的峰位置保持一致, 因此, PDC 中的碳化钨与基体中的碳化钨

的晶型相同。但在 PDC 层中碳化钨衍射峰的强度低于基体中的 WC 衍射峰强度, 这是因为基体中碳化钨的含量高于 PDC 层中的 WC。在烧结制备成 PDC 前, 图 4 对混合粉末进行了 XRD 物相表征, 发现在混合粉

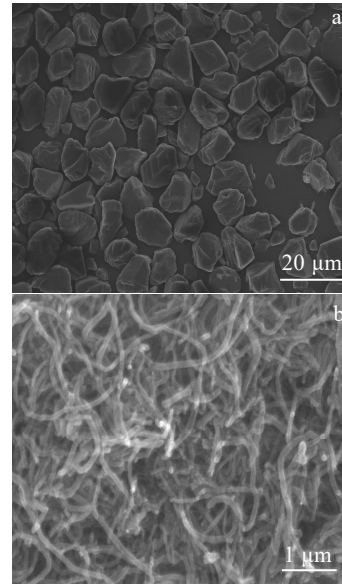


图 3 预处理后金刚石微粉与碳纳米管微观组织

Fig.3 Microstructures of diamond powder (a) and carbon nanotubes (b) after pretreatment

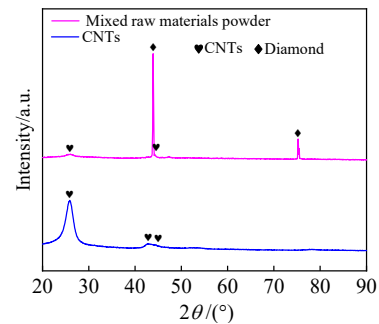


图 4 混合原料粉末与碳纳米管的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of mixed raw material powder and carbon nanotube

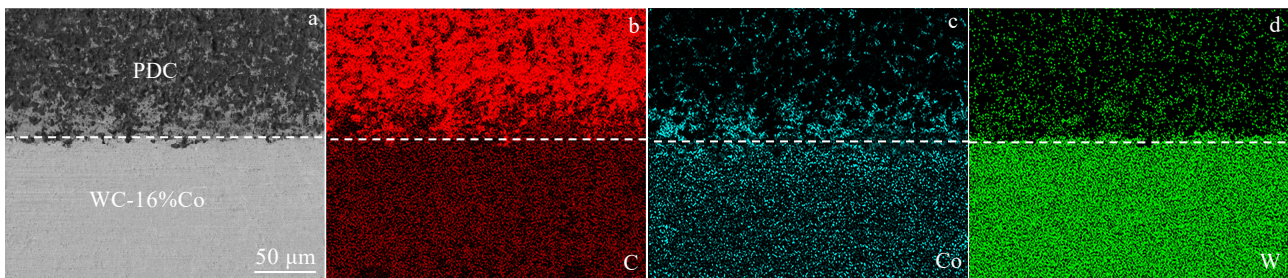


图 5 PDC 试样横截面形貌及 EDS 面扫描

Fig.5 Morphology (a) and EDS mappings (b-d) of cross section of PDC sample

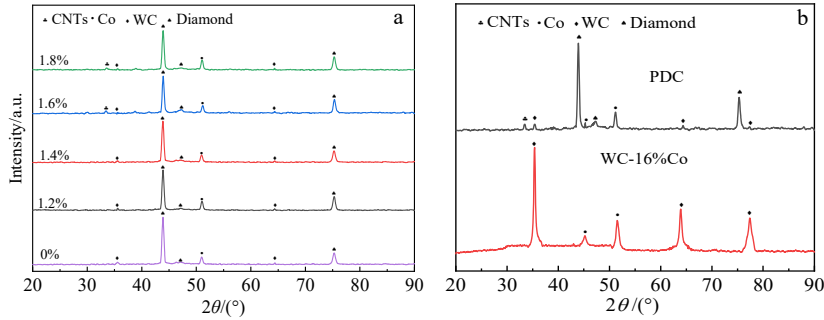


图 6 不同碳纳米管含量 PDC 试样, WC-16%Co 基体与 PDC 层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of PDC samples with different carbon nanotube contents (a), WC-16%Co matrix and PDC layer (b)

末中并没有 WC 的存在, 在烧结后 PDC 的 XRD 物相表征中发现了 WC 的衍射峰, 这说明了 PDC 中 WC 相是从 WC-16%Co 基体中扩散上去的。扩散至上层的 WC 硬质相填充在金刚石的晶粒之中, 从而增强了 PDC 硬度。扩散到 PDC 层中的 WC 有助于获得均匀致密的 PDC, 同时 WC 抑制了金刚石晶粒的异常生长。

2.4 添加不同比例碳纳米管 PDC 的组织 and 元素分析

对不同添加比例碳纳米管含量的 PDC 进行 EDS 面扫描分析, 由图 7a 看出, 碳纳米管添加量为 0% 时, 金刚石周围出现了部分钴聚集的状态, 在高温情况下使得金刚石石墨化, 进而影响 PDC 的力学性能。图 7b、7c 是碳纳米管含量分别为 1.2%、1.4% 时的微观组织, 观察到金刚石颗粒能够均匀地分布, 在金刚石颗粒之间有良好的界面结合。图 7b₂、7c₂ 所示钴元素更加均匀地分布在金刚石的晶界处, 在烧结过程因为钴粘结剂的存在, 使得金刚石表面重结晶, 在金刚石与金刚石之间形成牢固“金刚石-金刚石”键, 重结晶具体过程是在合成 PDC 层的阶段, 液态 Co 会将金刚石颗粒卷入其中, 随后溶解金刚石表面的碳至液态 Co 中, 在烧结时, 溶解在液态 Co 中的碳从溶液中析出, 重新沉淀出来, 在金刚石颗粒之间形成了“金刚石-金刚石”键。使得原本分散的金刚石, 通过“金刚石-金刚石”键形成了连续的金钢石骨架。图 7d、7d₂ 是添加碳纳米管含量为 1.6% 的微观组织以及 Co 的面扫描分析, 7e、7e₂ 是添加碳纳米管含量为 1.8% 的微观组织以及 Co 的面扫描分析, 由图 7d、7e 观察到金刚石之间未形成良好的界面结合, 并且金刚石没有均匀地分布。由 7d₂、7e₂ 看出, 大量的钴元素随机分布, 没有处于金刚石的晶界处, 这将会影响金刚石与金刚石之间形成的“金刚石-金刚石”键, 从而降低金刚石之间的结合强度。在渗钴的过程中, 过量碳纳米管的加入降低了金刚石颗粒分布的均匀性, 增强了 Co 基粘结剂的不均匀性, 通过图 7a₃、7b₃、7c₃、7d₃、7e₃ 看到 W 元素都均匀地分布在金刚石的晶界处,

基本上都与图 7a₂、7b₂、7c₂、7d₂、7e₂ 的 Co 元素重合, 从侧面证明了制备 PDC 时渗钴法的有效性。

为了进一步研究添加不同比例碳纳米管的 PDC 中的金刚石石墨化, 将添加不同比例碳纳米管的 PDC 试样在 800 °C 下进行热处理, 将热处理后的试样采用拉曼光谱进行分析, 分析结果如图 8 所示, 结果表明添加碳纳米管含量分别为 0% 与 1.8% 的 PDC 光谱大约在 1550 cm⁻¹ 处呈现出尖锐且对称的峰值, 这一特征被称为 G 峰, G 峰的面积表示了 PDC 的石墨化程度, 可以看到添加碳纳米管含量分别为 0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8% 的 PDC, 其拉曼光谱大约在 1332 cm⁻¹ 处呈现出尖锐且对称的峰值, 此处的峰为金刚石的峰值。能够发现, 在添加碳纳米管含量分别为 1.2%、1.4%、1.6% 时, 其光谱在 1550 cm⁻¹ 处的没有 G 峰, 说明添加碳纳米管含量分别为 1.2%、1.4%、1.6% 的 PDC 在 800 °C 下没有发生石墨化。

2.5 抗冲击韧性分析

图 9a~9e 分别是添加碳纳米管含量为 0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8% 的 PDC 试样, 可以看出, 添加不同碳纳米管比例的 PDC 试样已经被落锤冲击完全冲裂。

图 10 为不同碳纳米管含量 PDC 试样的冲击韧性。从图 10 中可以得出冲击功分别为 400、450、550、400、360 J。碳纳米管含量的变化直接影响 PDC 的抗冲击韧性。碳纳米管的添加量为 1.4% 时的冲击韧性最大, 这是因为添加的碳纳米管含量过少时难以形成增韧效果, 添加的碳纳米管过多时, 碳纳米管容易团聚, 也无法起到增强 PDC 性能的作用。

从图 11 不同含量碳纳米管 PDC 的微观组织分析可知, 添加 PDC 中碳纳米管含量为 1.6% 时, 在金刚石之间的碳纳米管桥接密度大于添加碳纳米管含量为 1.2% 时, 但是在添加碳纳米管含量为 1.6% 时, 金刚石之间产生的孔隙, 使得“金刚石-金刚石”键的连接明显少于添加碳纳米管含量为 1.2% 的 PDC。因此在测量抗冲击功时, 添加碳纳米管含量为 1.6% 的 PDC 试样的冲击

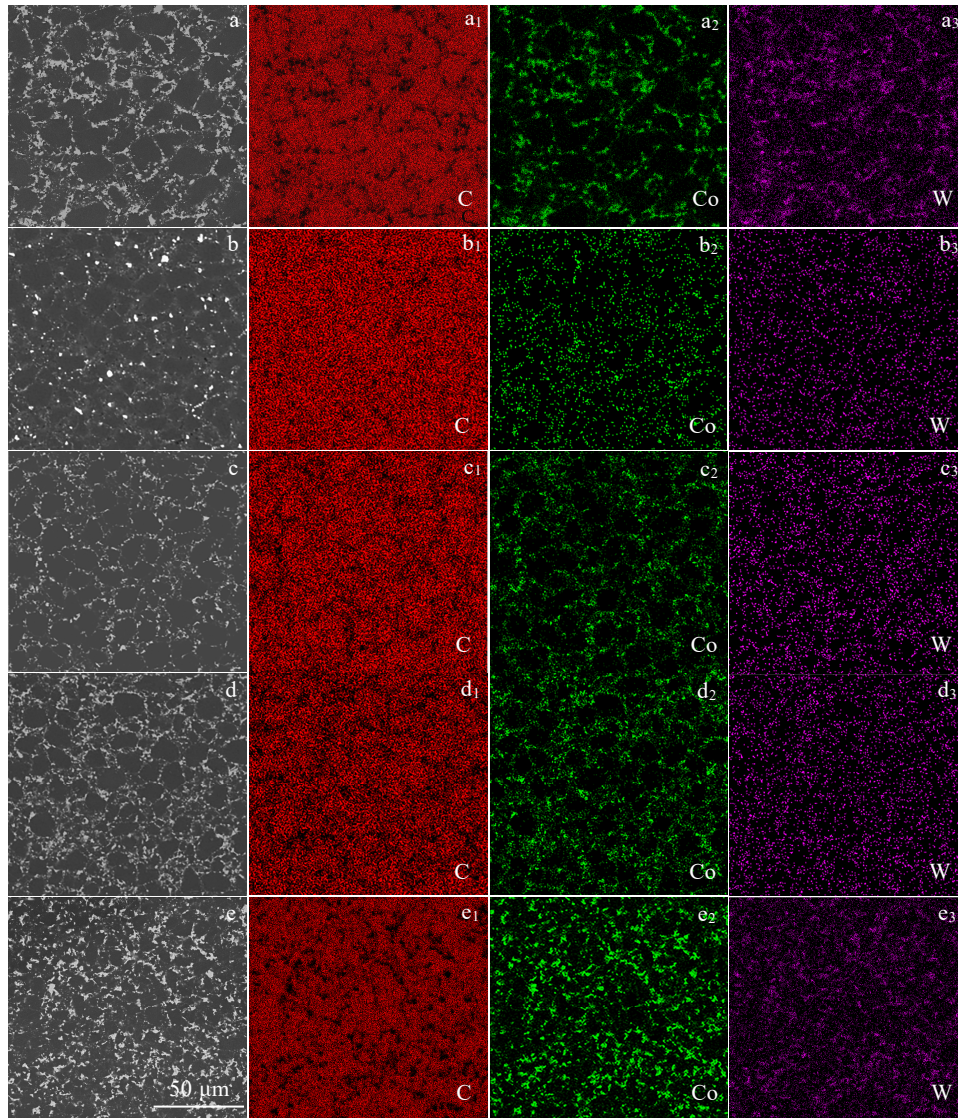


图 7 不同含量碳纳米管 PDC 的微观组织及 EDS 元素扫描

Fig.7 Microstructures and EDS element mappings of carbon nanotube PDC with different carbon nanotube contents: (a) 0%, (b) 1.2%, (c) 1.4%, (d) 1.6%, and (e) 1.8%

功小于添加碳纳米管含量为 1.2%的 PDC 试样。

2.6 碳纳米管增韧机制分析

图 12 为不同含量碳纳米管的 PDC 断面形貌。图 12a 表明当碳纳米管添加含量为 0%时, 可以看到 PDC 断面没有形成任何的桥接, 导致了裂纹的迅速扩展, 因此可承受的冲击功较小。图 12b 表明当添加碳纳米管为 1.2%时, 在 PDC 断面处有少量的碳纳米管桥接在裂纹处。图 12c 表明当添加碳纳米管为 1.4%时, 碳纳米管与金刚石颗粒紧密结合, 在 PDC 断面处有大量的碳纳米管桥接在裂纹处, 因此其冲击韧性最好, 冲击功达到了 550 J。图 12d 表明当添加碳纳米管为 1.6%时, 相对添加碳纳米管量为 1.2%的 PDC, 桥接密度较大。图 12e 是在添加比例为 1.8%时, 其冲击韧性最低, 并且在断

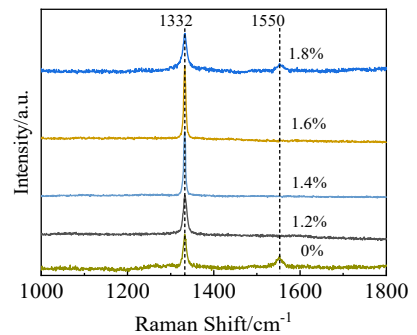


图 8 不同含量碳纳米管 PDC 的拉曼光谱

Fig.8 Raman spectra of PDC with different carbon nanotube contents



图 9 冲击后不同碳纳米管含量 PDC 试样的宏观形貌

Fig.9 Macro-morphologies of PDC samples with different carbon nanotube contents after impact: (a) 0%, (b) 1.2%, (c) 1.4%, (d) 1.6%, and (e) 1.8%

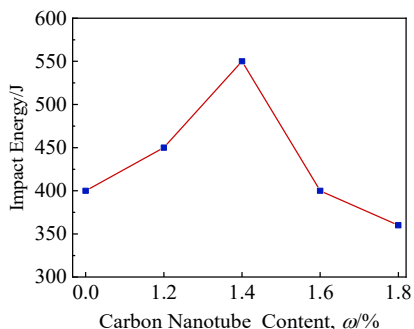


图 10 不同碳纳米管含量 PDC 试样的抗冲击韧性

Fig.10 Impact toughness of PDC samples with different carbon nanotube contents

口处未发现任何碳纳米管,这是因为出现了碳纳米管的团聚现象。碳纳米管在 PDC 中分布不均匀,降低了 PDC 的冲击韧性。

冲击韧性随着碳纳米管的含量的增加而增强,在其含量为 1.4%时达到最高值 550 J,比不添加碳纳米管的情况(360 J)高 37.5%。增韧机制主要是基体和碳纳米管的内部应力不均匀,界面和裂纹相互作用产生裂纹偏转,从而实现增韧^[21]。图 13 为 1.4%的碳纳米管增韧机理的 SEM 图像。图 13a 所示,冲击韧性与断裂处的裂纹长度有密切的关系,在引入碳纳米管之后,它改变了裂纹的生长模式,并且一定程度地导致了裂纹的偏转。图 13b 所示,金刚石颗粒和引入的碳纳米管紧密连接在裂纹处,在冲击的过程中,复合片裂纹延展时,将碳纳米管从中拉断,消耗了一定的能量;同时,由于碳纳米管在金刚石颗粒与钴基粘结剂的热膨胀系数不匹配产生了负载转移效应,使得负载的承载能力变得更大。图 13c 所示,碳纳米管拉出会消耗断裂处扩展的能量,它的桥接可以连接金刚石之间的裂纹并且在间隙表面加以闭合应力,从而进行增韧。

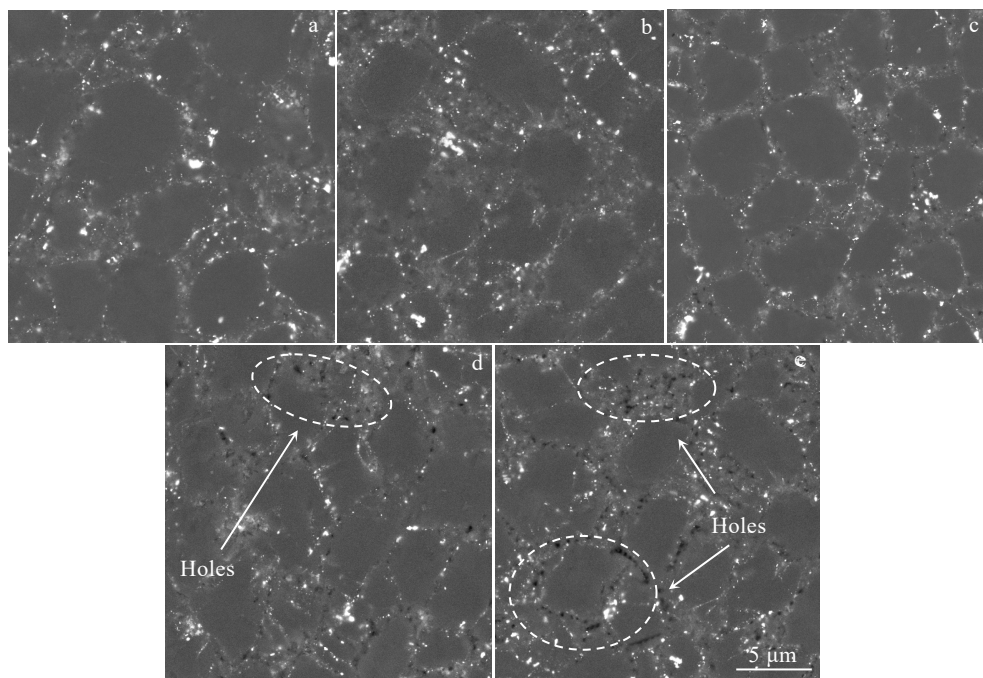


图 11 不同含量碳纳米管 PDC 的微观组织

Fig.11 Microstructures of PDC with different carbon nanotube contents: (a) 0%, (b) 1.2%, (c) 1.4%, (d) 1.6%, and (e) 1.8%

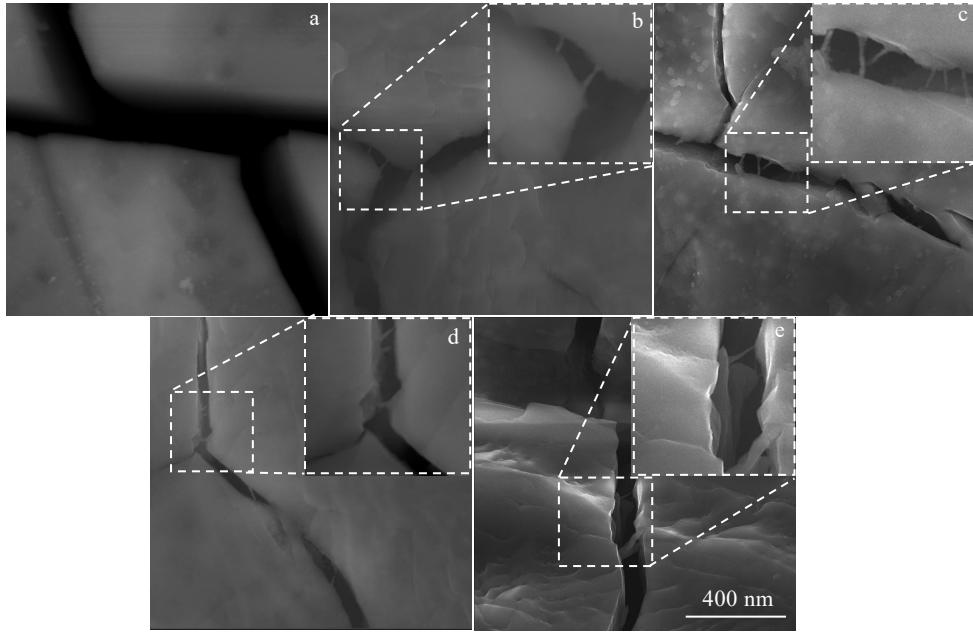


图 12 不同含量碳纳米管的 PDC 断面形貌

Fig.12 Cross section microstructures of PDC with of with different carbon nanotube contents: (a) 0%, (b) 1.2%, (c) 1.4%, (d) 1.6%, and (e) 1.8%

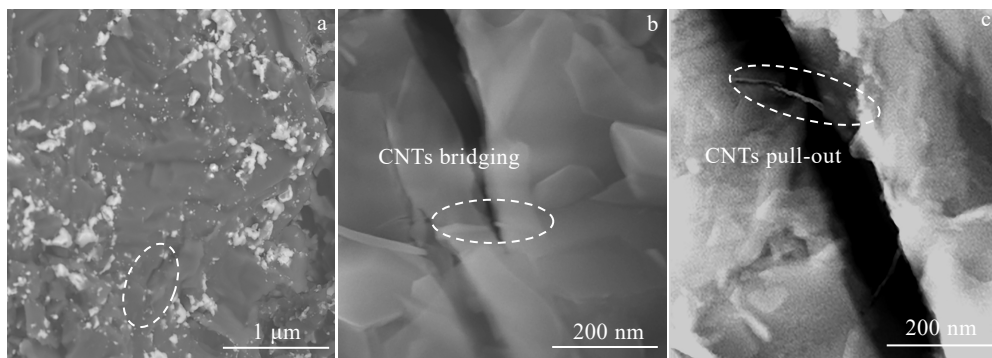


图 13 1.4%碳纳米管增韧 PDC 的 SEM 照片

Fig.13 SEM images of 1.4% carbon nanotube toughened PDC: (a) crease deflection, (b) carbon nanotube bridging, and (c) carbon nanotube pulling out

2.7 摩擦磨损结果分析

试样的摩擦和磨损性能可以通过材料的摩擦系数来判断。在恒定实验条件下，摩擦系数较小的材料具有更好的耐磨性^[22]。不同碳纳米管添加量的金刚石复合片的摩擦系数如图 14a 所示。在稳定磨损试验条件下，磨损过程曲线可由磨合阶段曲线和稳态磨损阶段曲线组成^[23]。添加 0%、1.2%碳纳米管的 PDC 在摩擦 10 min 时，由磨合阶段到稳态磨损阶段，摩擦系数发生了向上突变，这是因为金刚石在磨合阶段到稳态磨损阶段发生了小金刚石颗粒的剥落^[24]，从而导致摩擦系数的上升。添加 1.4%、1.6%碳纳米管的 PDC 的摩擦系数小于另外 3 个摩擦曲线的原因是由于使用碳纳

米管作为固体润滑剂，所以添加碳纳米管越多，PDC 的摩擦系数要小于添加 0%、1.2%碳纳米管 PDC。在稳态磨损阶段，添加 1.8%碳纳米管的 PDC 具有高摩擦系数和大的波动范围。其原因是过多的碳纳米管加入会使碳纳米管在烧结制备试样时更容易发生团聚，从而无法在金刚石之间形成碳纳米管的桥接，导致在稳态磨损阶段金刚石容易剥落，前面 PDC 断面 SEM 分析了这个现象。

根据图 14b 的平均摩擦系数结果可知，不添加碳纳米管的 PDC 摩擦数为 0.064，含有 1.6%碳纳米管 PDC 具有最小的摩擦系数 0.048，因此其具有良好的耐磨性^[25]。

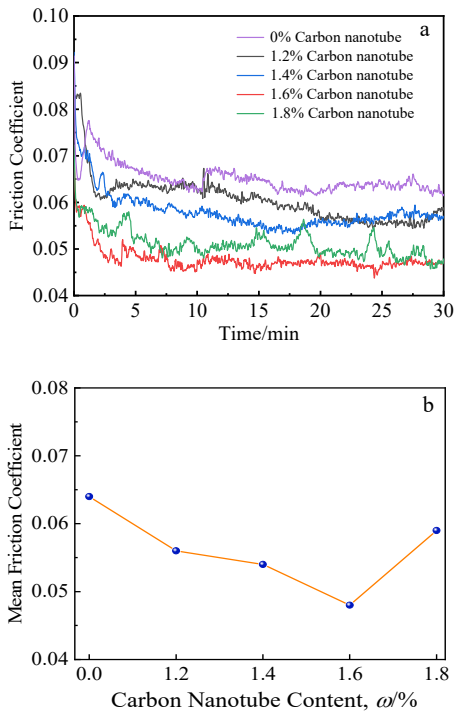


图 14 不同碳纳米管含量 PDC 试样的摩擦曲线及平均摩擦系数
Fig.14 Friction curves (a) and average friction coefficient (b) of PDC samples with different carbon nanotube contents

2.8 磨耗比结果分析

耐磨性是衡量 PDC 的重要指标，图 15 可以直观的看出添加不同比例的碳纳米管 PDC 耐磨性的差异，其中添加碳纳米管含量为 1.6% 的 PDC 的磨耗比最高，达到 159.69×10^4 ，比原始 PDC 提高了 59.64×10^4 。碳纳米管作为一种优良的润滑剂，添加到 PDC 中，从而降低了 PDC 的摩擦系数，提高了 PDC 的耐磨性。

添加碳纳米管含量为 1.8% 的 PDC 试样，磨耗比出现大幅度下降的原因是金刚石之间的孔隙明显多于添加其他碳纳米管比例的 PDC，故而使得其金刚石之间存在相对较少的“金刚石-金刚石”键，导致 PDC 层中的金刚石之间的连接强度较低，如图 11e 所示，这就造成了在测量磨耗比时，碳纳米管含量为 1.8% 的 PDC 试样特别容易在实验过程中出现崩缺，从而降低了其磨耗比。相反，添加碳纳米管含量为 1.6% 的 PDC，出现了少部分的孔隙，但是，在磨耗比实验中，添加碳纳米管含量为 1.6% 的 PDC 并没有出现崩缺，碳纳米管作为良好的润滑剂，从而提升了其耐磨性。

2.9 耐热性分析

TG-DSC 是一种抗氧化性能测试，用试样的初始氧化温度来确定其抗氧化性能^[26-28]。图 16 显示了添加

碳纳米管含量为 0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8% 的 PDC 的 TG-DSC 曲线。如图 16a 所示，对于添加碳纳米管含量为 0% 的 PDC，大约在 620 °C 时发生 1% 的质量损失，这是因为在试样制备的过程中，吸收了外界的水分，因此在升温的过程中水分蒸发所导致。当温度上升到 770 °C 时，质量分数曲线迅速下降，与此同时，试样由于急速氧化，在 DSC 曲线中产生了强烈的放热峰，这说明了在高温环境中金刚石相在与氧气反应形成了 CO 或者 CO₂^[29]。添加碳纳米管含量为 0% 的 PDC 初始氧化温度为 704 °C（图 16a）。对于碳纳米管含量为 1.2%、1.4%、1.6%、1.8% PDC 的 TG-DSC 曲线，烧结良好的 PDC 的初始氧化温度分别为 804、806、813、738 °C，如图 16b~16e 所示。得到这种结果的原因是碳纳米管的高温抗氧化性能强和热稳定性强，由于碳纳米管密集的填充在金刚石晶界之间，很大程度上阻碍了金刚石与氧气之间的接触，延缓了金刚石的氧化。

从 TG-DSC 曲线实验中可以得出，添加碳纳米管含量为 0% 的 PDC，其初始氧化温度为 704 °C，而添加碳纳米管含量为 1.6% 的 PDC 初始氧化温度为 813 °C，提高了 15.48%。其中对于热稳定性最低的添加碳纳米管含量为 0% 的 PDC 与热稳定性最高的添加碳纳米管含量为 1.6% 的 PDC，在 800 °C 进行热处理，对其组织进行观察如图 17 所示。由图 17a 所示，添加碳纳米管含量为 0% 的 PDC 的金刚石被氧化程度极高，而添加碳纳米管含量为 1.6% 的 PDC，如图 17b，其金刚石颗粒较为饱满，仅仅在金刚石边缘能够观察到少许石墨化，但在其周围的碳纳米管有明显的缺陷，这是因为附着在金刚石上的碳纳米管受热后，结构上发生了变化，从而一定程度上阻碍了 PDC 的石墨化。

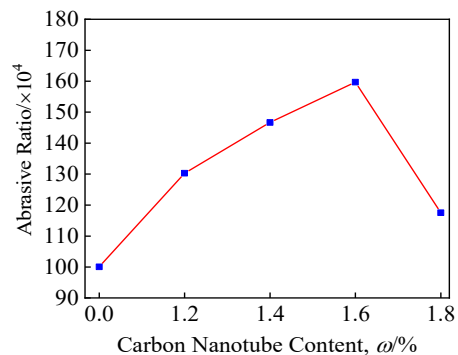


图 15 不同碳纳米管含量 PDC 试样的磨耗比
Fig.15 Abrasive ratio of PDC samples with different carbon nanotube contents

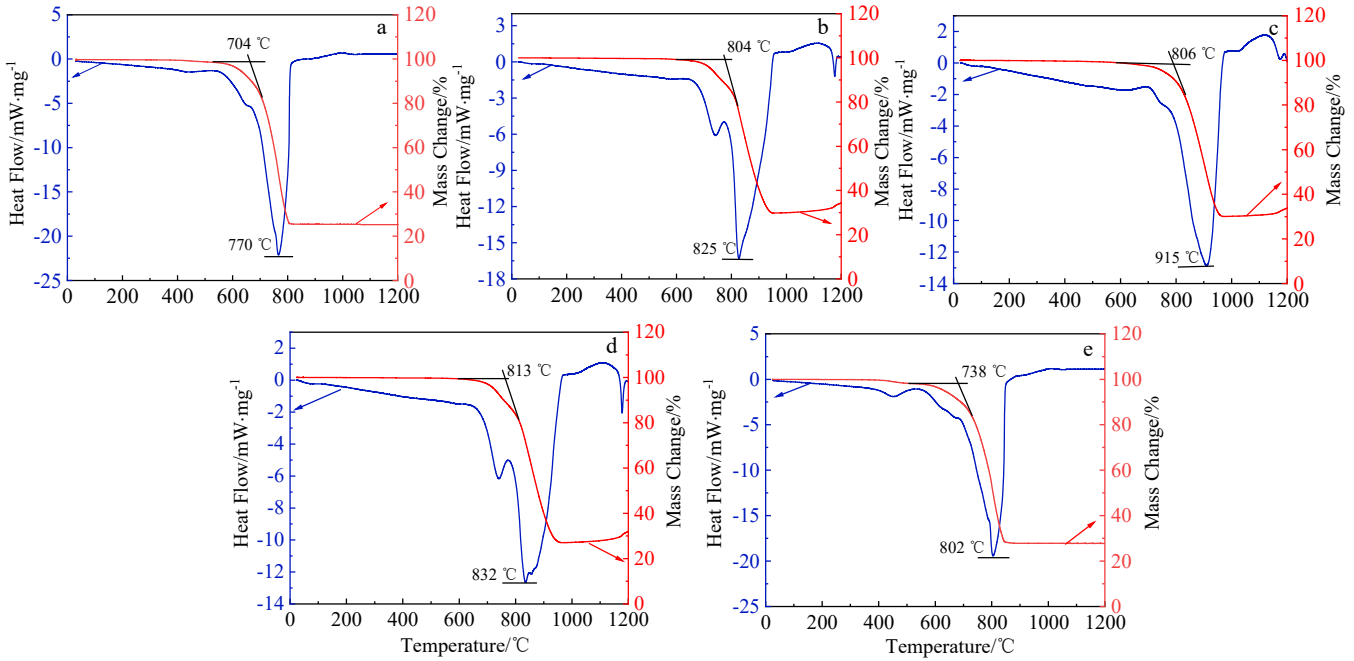


图 16 不同碳纳米管含量 PDC 试样的 TG-DSC 曲线

Fig.16 TG-DSC curves of PDC samples with different carbon nanotube contents: (a) 0%, (b) 1.2%, (c) 1.4%, (d) 1.6%, and (e) 1.8%

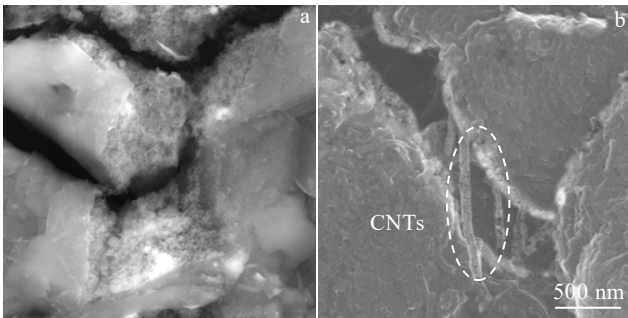


图 17 800 °C 热处理后不同含量碳纳米管 PDC 的微观组织

Fig.17 Microstructures of PDC with different carbon nanotube contents heat treated at 800 °C: (a) 0% and (b) 1.6%

3 结 论

1) 碳纳米管的增韧机制主要是碳纳米管在金刚石断口处的桥接。碳纳米管的桥接连接了间隙, 消耗了裂纹扩展和裂纹偏转的能量。在碳纳米管含量添加为 1.4% 时, PDC 的冲击韧性为 550 J, 比原始 PDC 提高 37.5%。

2) 碳纳米管添加提高了 PDC 的耐磨性能, 并且降低了 PDC 的摩擦系数。在碳纳米管含量添加为 1.6% 时, PDC 的具有最小的摩擦系数 0.048, 其磨损比达到 159.69×10^4 , 比原始 PDC 提高了 59.64×10^4 。

3) 含有 1.2%、1.4%、1.6%、1.8% 碳纳米管的 PDC 耐热性均有不同程度的提高。其中当碳纳米管含量添加为 1.6% 时, PDC 的热稳定性即初始氧化温度高达 813 °C, 相比原始 PDC 的热稳定性提高了 15.48%。

参考文献 References

- [1] Jiang B, Kou Z L, Wang C Q *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2022, 122: 6
- [2] Philbin P, Gordon S. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 162: 665
- [3] Wang Y G, Liu B, Song J Y *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2012, 381: 16
- [4] Lin T P, Michael H, Cooper G A *et al.* *Wear*[J], 1992, 156(1): 133
- [5] Hao C, Deng F M, Guo Z H *et al.* *Thin Solid Films* [J], 2023, 771: 10
- [6] Yu J. P, Zou D Y, Liu X A *et al.* *International Journal of Simulation Modelling*[J], 2021, 20(1): 87
- [7] Miyazaki K, Ohno T, Karasawa H *et al.* *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*[J], 2016, 87: 1
- [8] Zhao Y B, Li L Q, Ji H L *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2018, 90: 54
- [9] Sha X H, Yue W, Zhang H C *et al.* *Diamond and Related*

- Materials*[J], 2020, 104: 11
- [10] Yahiaoui M, Gerbaud L, Paris J Y *et al.* *Wear*[J], 2013, 298-299: 32
- [11] Li Kaishen(李开深), Cao Ruijun(曹瑞军), Xie Xingcheng(谢兴铖) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3835
- [12] Huang H F, Zhao B, Wei W L *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* [J], 2020, 92: 8
- [13] Qi J, Jiang Z L, Han Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(13): 21527
- [14] Ahmad K, Wan C L, Zong P A. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47: 466
- [15] Zhou C, Lu X, Jia C C *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2019, 48(4): 1249
- [16] Yuan J H, Huang W H, Shi X H *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(2): 297
- [17] Patil A, Walunj G, Ozdemir F *et al.* *Materials*[J], 2021, 14(13): 17
- [18] Zhang W, Ma G J, Wu C W. *Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2014, 36(1): 75
- [19] Gu Y Q, Ma L B, Yan M H *et al.* *Tribology International*[J], 2023, 179: 1
- [20] Zou Q, Wu H Y, Li Y G *et al.* *Diamond and Related Materials* [J], 2022, 128: 8
- [21] Li M, Sun Y. H, Dong B *et al.* *Materials Research Innovations*[J], 2015, 19: 59
- [22] Zhou J Z, Xu J L, Huang S *et al.* *Surface & Coatings Technology* [J], 2017, 309: 212
- [23] Gao Z T, Geng H M, Qiao Z H *et al.* *Ceramics International*[J], 2023, 49(4): 6409
- [24] Gao Z T, Li J Z, Ke L C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 966: 171560
- [25] Gao Z T, Ren C C, Li J Z *et al.* *Coatings*[J], 2023, 13(5): 14
- [26] Chen Z R, Ma D J, Wang S M *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2020, 92: 9
- [27] Liu S Q, Han L, Zou Y T *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(11): 1386
- [28] Khabashesku V N, Filonenko V P, Bagramov R K *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2021, 112: 10
- [29] Sha X H, Yue W, Zhang H C *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 43: 64

Effect of Carbon Nanotubes on Thermal Stability and Mechanical Properties of PDC

Gao Zhongtang¹, Duan Di¹, Peng Lamei², Feng Deyou², Wang Binqi², Gao Zhiming¹
 (1. School of Mechanical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)
 (2. Shaanxi Taihe Intelligent Drilling Co., Xi'an 712000, China)

Abstract: The higher requirements are proposed for the thermal stability and impact toughness of drill bits due to the increasingly complex environment of modern oil and coal mining. Polycrystalline diamond composite sheet (PDC) is the core parts of the drill and has a direct impact on the service life of the drill. The PDC always fails in actual working conditions owing to poor thermal stability and fracture. Carbon nanotubes have excellent mechanical properties, chemical stability and thermal stability. Carbon nanotubes are introduced into PDC layer, which can solve the problems of poor impact toughness and poor thermal stability of PDC. Carbon nanotubes were used as the reinforcing phase and added into PDC. PDC composites were prepared under high pressure and high temperature (5.5 GPa and 1300 °C), and the sintering time was 90 s. The effects of carbon nanotubes on mechanical properties and thermal stability of PDC composites were analyzed, and the microstructure, element distribution and phase composition of PDC composites were characterized. The results show that the impact toughness of PDC with 1.4wt% carbon nanotubes increases from 400 J to 550 J, which is 37.5% higher than that of original PDC. The increase in impact toughness of PDC composites is attributed to the removal and bridging of carbon nanotubes during crack deflection. The thermal stability of PDC with 1.6wt% carbon nanotubes increases from 704 °C to 813 °C, and the friction coefficient decreases from 0.064 to 0.048. The wear ratio reaches 159.69×10^4 , which is 59.64×10^4 higher than that of the original PDC.

Key words: polycrystalline diamond compact; carbon nanotube; impact toughness; thermal stability; friction coefficient

Corresponding author: Gao Zhongtang, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, P. R. China, Tel: 0086-29-88583159, E-mail: zhongtanggao@xust.edu.cn