

国外人造金刚石的发展情况 及钻头研制的新进展

杨志达

(冶金部第一地质勘探公司探矿技术研究所)

文中综述了世界金刚石的生产情况,分析了人造金刚石产量增长的原因,介绍了国外在人造金刚石合成技术、金刚石的提纯、提高金刚石强度的方法,以及钻头用金刚石的粒度和钻头设计等方面的最新进展。

关键词: 金刚石; 合成技术; 提纯; 强度; 钻头设计



钻探技术

当前,人造金刚石工业继续以惊人的速度向前发展,超高压设备加快更新换代,生产能力成倍增长,新的合成技术层出不穷,高寿命、高效率金刚石钻头的研制技术有新的进展,金刚石的应用领域不断扩大。

世界金刚石的生产

1986年天然金刚石的产量为8960万克拉,1987年其产量比1986年增长4%。其中,5个金刚石主要生产国的产量(克拉)为:澳大利亚—3100万,扎伊尔—2100万,博茨瓦纳—1300万,苏联—1200万,南非—1000万。

1987年世界人造金刚石的产量尚未见确切的报道。据悉,De Beers公司每年大约销售2亿克拉人造金刚石,相当于西方国家产量的一半,加上苏联(1987年产量为7000万克拉)、中国和其他国家的产量,估计目前人造金刚石的世界年产量大约是5亿克拉。

人造金刚石生产之所以发展如此迅速,其原因是:

1. 对人造金刚石的需求量迅速增长。据欧洲金刚石销售中心组织(CSO)宣布,1987年金刚石销售总额达30.75亿美元,比1986年增长近20%,比金刚石销售的高峰年1980年(27.20亿美元)增长13%,但仍不能满足需要。

1987年10月,美国G.E.公司经理巴斯克先生透露,世界金刚石消耗量的分布情况如下:建材加工—37%,混凝土切割—23%,墓碑石料加工—17%,高速公路和机场跑道切割—12%,钻头—15%,耐火砖切割—3%,修磨工具—3%。也就是说,石材加工和混凝土切割即消耗掉89%的金刚石,而当前石材加工工业每年仍以20~30%的增长速度发展。需要指出的是,目前钻头用金刚石所占比例恐不止巴斯克所称的5%,1984年以前估计为8~10%,1987年下半年,随着世界矿业的复苏,仅煤炭的钻探量就增长了30%,估计目前钻探用金刚石约占总消耗量的7%。

2. 对宝石的需求量不断增长。宝石不仅是结婚的信物和生日礼物,而且是一种保值的硬通货。以往不能当作宝石的低质、有瑕疵的宝石料(包括天然金刚石),经过加

工也可以作为宝石出售。1987年宝石的销售
额达300亿美元,日本为2兆日元(金刚石
进口量比1986年增长149.9%),香港宝石销
售额增加1倍。这样以来,原先使用天然金
刚石的工业部门,就不得不用人造金刚石来
代替。

3. 科学技术的进步为人造金刚石的生产
提供越来越先进的设备,生产能力不断扩
大。De Beers公司1987年投产的第10号高压
系统,比原设备的生产能力提高1倍,而且生
产的SDA产品成本大幅度下降。更先进的
第11号高压系统目前正处于最后设计阶段,
可望于1989年投产,其生产能力比第10号系
统又提高1倍。

4. 金刚石价格上涨。1986年天然金刚
石共提价14.5%,1987年继续提价10%,
1988年5月再提价13.5%。而人造金刚石,
在产品成本不断下降、产量不断增加的情况
下,从1988年3月1日起提价15%,目前价
格为0.5~5美元/克拉。De Beers公司近年
出售的人造金刚石价格平均2美元/克拉。

5. 人造金刚石基础理论和技术工艺研
究有进展。美国生产出重约6g重的人造金
刚石,并可重复生产。美国生产的最大单晶
达11.14克拉。澳大利亚的David Mckenzie
博士研制的人造金刚石硬度很大,能刻划天
然金刚石。新型功能材料——人造金刚石薄
膜的生产受到各国的普遍重视。它在电子、
光学等高新技术领域具有重要意义。

人造金刚石合成技术

近年来,对人造金刚石合成技术的研究
有重大进展,主要表现在以下几方面。

(1) 合成金刚石的高压设备不断完
善,设备更新换代步伐加快。如前述De
Beers公司投产的第10号和即将投产的第11
号高压系统,都促进了人造金刚石生产能力
的大幅度提高。同时,国外还注意生产高
强、粗粒的人造金刚石。扩大腔体,加大压

力是解决上述问题的重要途径。为此,就要
解决高压腔体压缸材料的强度和弹塑性,以
及顶锤的合金材质问题,并改进压缸与顶锤
结构的设计。

(2) 在原材料碳石墨质量的选择方
面,国外的评价指标是:石墨的结构、石墨
化程度、孔隙度、密度、含碳量、灰份、温
度,以及挥发份、铁、硫、铜、硅和硼等杂
质的含量等。其中,石墨化程度是影响合
成金刚石质量和数量的一个重要因素,因为
石墨晶体是金刚石结晶的中心源。结晶好
的明质石墨,对合成金刚石极为有利。

(3) 金属触媒对降低金刚石合成工
艺的压力和温度有重要作用。它可溶解碳,
加速成核,促使金刚石形状和结构的完善
成长。现已查明,适合作触媒的金属,都有
其金刚石的形成区和最低压力、最低温度
限,合成不同物理和机械性能的金
刚石(强度、热稳定性、脆性、形状、单
位晶面和自锐能力等)。根据金属的熔
点和溶解碳的能力,首先应考虑的是Fe、
Co、Ni、Mn。据悉,美国G.E.公司采用
镍基金属作触媒,英国De Beers公司
采用钴基金属作触媒,苏联采用的是
Ni-B、Ni-Mn-B触媒,我国则用
Ni-Mn-Co作触媒。

金刚石合成的几个技术问题

(1) 关于合成金刚石晶体中的杂质
(连晶、包裹体)、气泡和微裂纹。金
刚石晶体中的杂质、气泡和微裂纹的
产生,主要与下列因素有关:

① 与金刚石结晶过程中大量攫取
金属触媒有关。例如,苏联生产的AC15
型人造金刚石,30%含金属包裹体
0.0010~0.0030mm,65%含金属包
裹体0.0031~0.0050mm,65%含
金属包裹体0.0051~0.0070mm。

② 与金刚石的传压介质在高压下
向金刚石晶体渗透有关。在压力超过
25kb的高温条件下,叶蜡石转变为
蓝晶石和石英。为防止这种情况发生,
最好用镁或铝制成屏障,将

叶蜡石与金属触媒和石墨片隔开。

③与合成时间的长短有关。金刚石中的氮浓度是测定最佳合成时间的因素之一，时间越长，晶体中顺磁氮的浓度越小。

④与合成环境条件和原材料烘干处理情况及保护措施有关。

(2) 关于合成金刚石的粒度 合成较粗粒的优质金刚石，应采用较低超饱和和碳，这种碳接近石墨—金刚石的相平衡线，会使石墨转化为金刚石时，保持较小密度的成核率。

金刚石的粒度与晶体的生长速度有关：生产速度越快，晶体粒度越小，同时也与石墨的质量有关，生产粗粒金刚石，以选用结构规则性较差、因而成核结晶点少的石墨为宜。

合成温度对晶粒规格和外形有很大影响。据报道，在恒压下，合成温度由1050℃增至1270℃，晶粒由立方体变为八面体。在该区间的中间温度下，则形成诸如立方八面体等中间形态。

金刚石的提纯方法

将合成晶体中的石墨与金刚石分离开，目前主要是采用化学方法。一般情况下，石墨是稳定相，而金刚石是碳的亚稳定相。后者在试剂作用下可形成氧、氯和氢。我国通常采用机械破碎和多次高氯酸清洗法分离石墨与金刚石。苏联则采用硫酸和铬酸酐进行处理。据介绍，国外采用了一种有效的处理方法，即粗粒(1~5mm)破碎和短时间的硫氮混合剂处理。但此法需烘干金刚石，而且对环境有污染。

提高金刚石强度的方法

据介绍，金刚石如有一个大包裹体，其强度可降低28%；一个大的裂隙可降低强度45%。平滑晶体比粗糙晶体的强度平均提高50%。因此，合成的金刚石需要整形并清除晶

体内的杂质和裂隙。其方法有破碎、椭圆化、抛光、热处理、辐射、镀敷和粒状化等。

(1) 氧流冲击法：这是美国专利。把金刚石放在两股交叉的惰性气流中相互碰撞，气流速度为60~270m/s。

(2) 高压脉冲放电法：在周围介质中产生压力脉冲(破坏源)，其冲击强度对金属和矿物不构成破坏力量。

(3) 椭圆化：其实质是敲落金刚石的锐边，对其表面进行粗磨处理。例如，苏联研制的YOA-3型装置，借助于压缩空气把金刚石晶粒吹跑，使之相互碰撞，并与圆筒壁摩擦。还有一种类似的机械椭圆化方法，是让金刚石经过两个滚筒端面形成的交错剖面，滚筒上的激励磁场驱动金刚石。金刚石的椭圆化程度分级有：加工表面积20~50%时为初级；50~80%时为中级；80%以上为高级。在上述圆化程度下，其静压强度分别提高46%、61%和73%。

(4) 热处理可提高金刚石强度50~80%。热处理的效率与外部介质的性质密切相关。

(5) 苏联正在推广液氮浸泡金刚石钻头技术，可使钻头寿命提高10~20%，机械钻速提高10~15%。

(6) 用离子轰击或中子辐射金刚石，使其网格形状发生变化，以阻止金刚石微裂隙的产生或扩展。经中子辐射的金刚石平均冲击强度可提高35%。

(7) 镀敷预处理金刚石，也有助于金刚石强度的提高。镀敷层与金刚石相互作用，封闭了已有的裂隙，并使金刚石与钻头胎体的粘结力增强。金刚石金属镀层，普遍采用的是气相沉积化学法，而火焰金属化法，由于镀速较快而更引人注目。如在10V/cm的功率强度和700~900℃温度下，进行火焰金属化处理，速度要比气相沉积法快4倍。火焰化学金属化法能在5分钟内，在较

低的温度下,使金刚石的强度提高20~60%。

(8) 扩散金属化镀敷方法:苏联乌克兰科学院超硬材料研究所用点源热扩散浸染方法,对AC15人造金刚石镀铁,其工艺参数为:温度550~600℃,持续时间45~60分钟, NH_4Cl 含量3%,容器转速40转/分,配料中金刚石的体积含量为20~25%,铁粉粒度40 μm 。

(9) 粘附镀敷:通过粘附活性合金来强化金刚石,例如借助于铬真空扩散,愈合晶粒中的裂隙。当金刚石与含铬和碱性或碱土元素氟化物一起加热时,铬层与金刚石粘附强度达160兆帕。

(10) 在高温高压下,在金刚石晶粒上镀敷金刚石粉,是一种很有希望的镀敷技术,它可以得到热膨胀系数相同的物质构成的复合材料。这对金刚石钻头有重要意义。

(11) 把金刚石晶粒包上胎体成分的金属粉末,使其粒状化,是提高钻头性能的最有前途的方法之一。全苏金刚石研究所研制的Граналит就是一种粒状化的金刚石,其上包一层0.2~0.5mm厚的硬质合金皮,加压后二者牢固地结合在一起。皮层厚度视钻头工作层的金刚石浓度而定。Граналит是用包糖衣机给金刚石挂上一层硬质合金粉末皮,经热压机加压烧结而成的。碾压破碎试验表明,每块破碎的金刚石晶粉仍与硬质合金皮牢固粘结。每克拉Граналит磨料的生产成本为2~4戈比。用它制做的钻头,寿命提高0.2~1.1倍,机械转速提高0.7倍。

(12) 美国碳化硅(Carborundum)公司是在含氯化烷化合物气相中,采用碳化硅镀敷金刚石,温度为1300~1500℃。

(13) 西德是将金刚石与硼或硅在卤化物、氢化硼或氢化硅介质中,加热到400~1100℃,在0.10~0.15兆帕压力下进行镀敷。

(14) 金刚石粉的TiN金属化和Cu-Sn-Ti合金化,可使金刚石的强度提高25%。

钻头用金刚石的粒度与复合材料

目前,在地质钻探用的金刚石钻头当中,苏联有75%、美国和西欧各为50%是天然金刚石的。钻头用金刚石的质量和钻头胎体的耐磨性要一致,否则金刚石容易脱落。等轴状天然金刚石最适于制造钻头,但资源有限,据说只占世界金刚石产量的6%。

国外正在探索钻头中使用粒度较小的金刚石的可能性。瑞典Indiamant公司生产的表镶钻头,采用的是150粒/克拉(25目)金刚石;美国杜邦公司的表镶钻头,用的是250粒/克拉(30目)金刚石;Diadrill、Atlas Copco、Asahi Dian等西方公司,推出了3000粒/克拉(60目)金刚石的孕镶钻头。苏联批量生产的КАП型钻头,所用金刚石为2000~3000粒/克拉(50~60目)。

我国多年来一直使用70~80目的金刚石制造钻头,在硬岩钻进中取得了较好的效果。

发展金刚石粉与金属结合剂混合的复合材料,也是一个值得注意的方向。例如,苏联的斯拉乌契奇、美国G.E.公司的Geoset,以及De Beers公司的Syndax3均属此类。

斯拉乌契奇所用的金刚石粉为1000/800~250/200 μm 粒度,碳化物为0.5~1.0 μm 粒度,金刚石浓度75~150%。其耐磨性取决于金刚石与胎体硬质合金结合的牢固程度,同时还取决于复合材料的设计。

Geoset是用1~10 μm 金刚石粉末,在钻或硅的参与下,经高温高压合成的聚晶。Syndax3则是用15~30 μm 的金刚石,在碳化硅的参与下,经高温高压合成的聚晶。用Syndax3和SDA-100金刚石单晶制做的钻头的钻进效果对比见下表。

Geoset钻头打硬岩的效果也很好。在机械转速为18.1m/h的情况下,钻头寿命为73m,而天然金刚石表镶钻头,在机械转速为10.8m/h时,钻头寿命仅60m;天然金刚

指 标	花岗岩-苏长岩		斜 长 岩	
	Syndax 3	SDA- 100	Syndax 3	SDA- 100
钻头寿命, m	107	90	41	50
机械钻速, m/h	14.4	5.4	6.5	2.4
钻头成本, 美元	700	450	700	450
每m钻进成本, 美元	15.3	25.9	32.5	50.7

石孕镶钻头在机械钻速为13m/h时为92m。

苏联还在大力发展以立方氮化硼为基础的超硬聚晶材料。打Ⅹ~Ⅺ级的硬岩,用的就是这种材料制做的钻头。

金刚石钻头的设计、制造

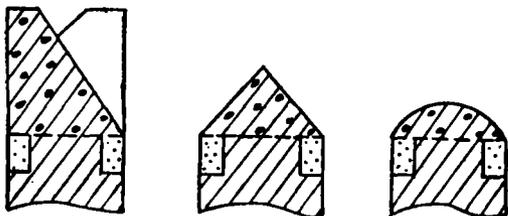
钻头的费用约占整个人造金刚石钻探成本的40%。提高钻头的使用寿命,增加机械转速,是降低钻探成本的一个重要环节。为适应各种钻探条件的需要,目前苏联生产有700余种不同型号的金刚石钻头。

金刚石钻头的设计包括外形结构参数、内部结构参数和物理参数的确定三个方面。

1. 外形结构(几何结构参数)参数

(1) 有一种设计思想是着重考虑钻头寿命,并保证一定的钻进时效。这里主要应考虑钻头唇面的形状,因为它对负荷的分配、岩粉消除效果和钻头制做工艺均有影响。

(2) 另一种设计思想是着重考虑时效,同时保证一定的钻头寿命,目的是取得最高的生产效率。比较流行的钻头唇面为半楔形,在磨损过程中逐渐变为圆形(见图)。



钻头唇面在磨损过程中的变化

瑞典的Craelius公司用恒定钻速测定钻头,以每分钟20cm或每小时12m的进尺速度

为基准,它有利于反映孕镶钻头的性能特点。恒压钻进工艺很难保持孕镶钻头的自锐性,为此在初级钻进阶段通常应高效钻进,一旦金刚石被磨掉,钻速就会下降。

(3) 打硬岩用的钻头,应着重考虑金刚石钻头扇形块的最佳尺寸和形状,解决钻头排岩粉和冷却问题,并缩小钻头与孔底的接触面。有人提出扇形块长与水口长之比应为3:1。为提高钻头强度和机械钻速,苏联有人提出扇形块的前后刃面应是斜的。

2. 内部结构参数

内部结构参数包括胎体的内部结构和各种成分在胎体体积中的分布。

美国生产的孕镶钻头,其切削面上常镶有大的刀具和金刚石,分布在扇形块的前部,而较小的金刚石放在后部。

有人用孕镶块制做钻头,有人按旋转方向划分前后工作层,前层金刚石浓度比厚层高0.55~0.85倍。

近年来,国外重视改进金刚石钻头的胎体成分,以适应高速钻进和先进钻进工艺的需要。为保持钻头自锐,孕镶钻头的胎体一般要比表镶钻头的软。多数孕镶人造金刚石钻头胎体,是用无钨或低钨、熔点较低的元素制成。生产比较耐磨但硬度不超过HRC20的孕镶钻头胎体,建议采用碳化钛基和镍锰合金。为了强化对岩石的破碎作用,需在金刚石钻头结构中加入含研磨剂的特殊元素。例如,加进胎体成分里的金刚石研磨粉,在钻进中脱落后会破坏胎体,保证金刚石不断出露。

3. 物理参数

钻头的物理参数包括提高金刚石强度和预防金刚石机械超负荷和热超负荷的各种结构因素。为了预防金刚石的机械损伤,钻头应具有特殊的防护结构,如双保护层等,其外层和内层分别由易磨损和耐磨材料制成。

在钻头设计方面,国外正在探索人造金

金刚石钻头钻探性能的新方法,采用非机械方法,使金刚石的损失达到最小。不断改进金刚石的性能,使用以前不曾使用过的金刚石品种。依据对岩石破碎过程和钻头磨损规律

的研究,确立钻头主要几何参数的理论依据。在钻头的设计中,采取金刚石和胎体的保护措施,以减少机械和热的超负荷影响。

Present Development in Man-made Diamond Synthetic Technique and New Achievements of Drilling Bit Making in Other Countries

Yang Zhida

The author gives a summary of the World man-made diamond production and makes an analysis of the reason for its output increasing. New synthetic technology, purification and hardness strengthening of the man-made diamond, grain size requirement of diamond for making bit and new designs of drilling bits are also briefly summarized.

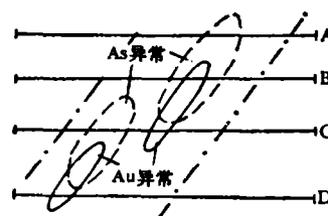
甘南上卡加地区金、砷异常组合形式与金矿体剥蚀程度

甘南上卡加地区已知金矿体都产于石英闪长岩中,属热液石英脉型金矿床。矿体分布受南北及东西向两组断裂控制,在矿带上矿体呈雁行排列。成矿具多期性,可见矿脉穿插和重叠现象。主要蚀变有钾化、铁染、硅化、高岭土化、绢云母化等。

化探样品分析了As、Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Sb、Sn 8个元素,结果表明,As与Au的关系最密切,二者相关系数为0.71,镜下可见金颗粒镶嵌在毒砂矿物中,说明在热液活动中Au、As形影相伴,并在有利条件下产生共沉淀。

钻孔原生晕表明,As在金矿化体头部及前缘显示宽阔且高浓度的异常。在老豆村及拉布在卡两个已知矿点的相应水系中,都有明显的分散流As异常。次生晕发现有4种形式的Au、As异常:单Au异常;单As异常;Au、As组合同心异常;Au、As组合异心异常(Au、As异常靠的很近,甚致重叠,但不同心)。Au、As异常的不同组合形式可能

是金矿体埋深和剥蚀水平不同所致(见图);当剥蚀到A水平时,只显示单As异常;当剥蚀到B水



不同剥蚀面的Au、As异常组合图

平时,就会出现Au、As同心组合异常;当剥蚀到C水平时,则有Au、As异心组合异常;当剥蚀到D水平时就只有单Au异常了。因此,可根据Au、As异常的分布形式判断矿体剥蚀程度并预测盲矿体。

[甘肃省有色地质3队物探分队李金尧供稿]