

各种烧结金刚石的新技术

唐毕生

(北京市粉末冶金研究所)

该文着重介绍了：①提高金刚石烧结体强度；②使烧结体耐高温；③复合烧结体加热时不剥落；④烧结体大型化；⑤以石墨为烧结体原料；⑥烧结体的后续加工；⑦特殊形状的烧结体等各种烧结金刚石新技术。

关键词：金刚石烧结体；新技术

工业用的天然或人造金刚石一般是细小的颗粒或粉末。1973年美国GE公司首先将粉状金刚石研制成烧结金刚石工具。近几年来，由于各种烧结金刚石技术的不断发展，

使某些机械性能相当于或超过单晶金刚石(表1〔1〕)。由于超精密、超高速、超硬材料(特别是精密陶瓷)等切削加工的客观需要，使金刚石工具产量迅速增加(表2〔2〕)。

各超硬材料性能对比

表 1

材 料	硬度 (HV) kg/mm ²	抗 弯 强 度 kg/mm ²	纵弹性模量 kg/mm ²
烧结金刚石	7000	130	8400
精密陶瓷	2500	70	—
硬质合金	1600	240	6300

日本金刚石工具产值 (单位: 百万日元)

表 2

种 类	1982年	1983年	1984年	1985年	1986年
修整工具	3723	3348	4034	5667	5309
刀 头	2893	2886	2900	3094	3261
模 具	2557	2843	3872	4407	3440
磨 轮	18410	19171	23969	22370	21514
切削、锯削扇形体	23293	24075	29238	32067	34972
其 他	3537	3638	5174	7174	7472
合 计	54413	55961	69137	74779	75968
与上年之比 (%)	114.7	102.8	123.6	108.1	101.6

本文在叙述烧结金刚石的一般工业生产方法的基础上，着重叙述各种新技术。

工业生产方法

1. 原料

(1) 金刚石 一般使用粒度小于100 μm 的天然或人造金刚石。粒度大则容易烧

结，但作为工具使用时，由于劈开裂纹而使刀刃的破损率高，因此用做耐磨等的材料。为了提高表面加工精度，目前广泛使用5~10 μm 粒度的细微金刚石。

因为金刚石粒度越小烧结越困难，需要增加烧结促进剂的量。因此，不可避免降低烧结制品的硬度。解决的方法可以用粒度不

1.5kg, 喷射头旋转启动流量 40L/min, 启动压力 3 kg/cm²。

2. 工作原理

水泵将冲洗液泵入钻杆, 并通过锚头内水道进入喷射头, 经 3 个小而互成 120° 角度的喷射孔高速喷射出, 其反力带动喷射头高速旋转, 使之形成旋转高速喷射水流, 从而有效地清除结垢。

3. 操作方法

当需打捞岩心时, 将主动钻杆提至井口, 卡住下部绳钻杆, 卸开接头, 用油缸将主动钻杆顶上移 300mm, 然后将绳钻杆上部内壁上的结垢刮去 300mm, 再放入清洗器, 尔后合车开泵送冲洗液, 即可达到清除垢层之目的。

① 清洗泵量选择: 该清洗器泵量为 40L/min 即可有效工作, 但为了加快清洗速度可选用较大泵量。

② 清洗时间计算: 清洗时间与垢层厚薄、孔深、孔斜有一定关系, 同时与选用泵量有重要关系。一般可按下式计算:

$$t = H/V$$

式中: H 为孔深, V 为钻杆内冲洗液流速 $V = Q/\pi R^2$, 其中 Q 为泵量, R 为钻杆内径。

结垢部位一般是在井口至下 60m 左右一段钻杆内, 故清洗器在结垢段下行速度较慢, 在 60m 以后非结垢段下行速度因受重力加速度作用且无垢层阻滞, 故下行速度较快。

试验情况

1. 试验岩层

所钻岩层为厚层绢云母绿泥石千枚岩, 岩层极易水化剥落, 富造浆性。

2. 试验设备

钻机: XY—4 油压立轴式钻机; 水泵: JL—I 变量泵; 钻杆钻具为 YB—Φ60S 系列标准。

3. 冲洗液

原浆为浓度 0.25% 半乳甘露聚糖类的 TG 植物胶, 加 0.2% 皂化油。

4. 钻进参数

转速: 1190~819rpm; 钻压: 750kg/cm²; 泵量: 40L/min。

5. 试验结果 (见表)

试验钻孔表

孔号	开孔倾角	开孔方位	孔深 (m)
1204	78°	8°	570
405	78°	188°	500
407	80°	198°	550
9505	81°	210°	650

上述 4 孔在 0~300m 孔段钻进时, 钻杆内壁严重结垢, 打捞器无法下入。采用水力旋喷清洗器则成功地将结垢清除干净, 保证了打捞器顺利投入和内管总成顺利提升。

当孔深超过 300m 后, 转速改为 574rpm, 此时钻杆内壁不结或少结垢, 无需使用水力旋喷清洗器。

总 结

水力旋喷清洗器虽不能彻底根除结垢的内在原因, 即泥浆固相成分净化, 但作为解决钻杆内壁结垢物的清除, 确保打捞工序的顺利进行则是成功的。该清洗器结构简单、加工容易、操作方便、清洗效果理想, 颇受施工现场欢迎。尤其是该清洗器小而轻, 不需要单设装置及动力装置, 适合各种条件下的人造金刚石绳索取心钻进。存在的问题主要是, 要停车开泵清洗, 因清洗器下部无打捞钩, 故需两次打捞, 增加了辅助时间, 这些问题有待进一步研究。

析出,减少全部的金属量,从而获得致密的烧结体。

将金刚石颗粒与表面石墨化的金刚石颗粒混合,通过熔融烧结金属促进剂的熔渗烧结,可获得致密、而且金刚石颗粒不会粗大化的烧结体。

用蒸镀等方法,使金刚石表面包覆非金刚石的碳涂层,能够用 $10\mu\text{m}$ 以下的细微金刚石颗粒制成以往用这种原料和熔渗法所不能制成的大型烧结体。

将细微金刚石与石墨粉混合,石墨可促进金刚石颗粒再次排列,提高充填密度,同时容易使烧结促进剂渗透,促进金刚石之结合。金属的渗透性良好,可减少烧结促进剂的金属量,提高烧结体的强度。非金刚石碳不经溶于熔融金属的过程而发生变为金刚石的反应,造成金刚石之结合。

改善对金刚石颗粒渗透性的方法可以用铜等,其熔点较烧结促进剂金属低,即在烧结温度下,其粘度较小的金属,首先在颗粒之间熔渗,然后导入烧结促进剂。在这种情况下,低熔点金属促进金刚石重新排列,同时去掉颗粒间的杂质,促进致密化。

(3) 防止颗粒的粗大化 一般细微粉末的液相,容易发生颗粒异常长大的粗大化;用钴作为烧结促进剂,当金刚石的粒度小于 $10\mu\text{m}$ 时,需要防止粗大化。

为防止金刚石颗粒烧结的粗大化,周期表中4a、5a、6a族元素的碳化物、氮化物、硼化物(如TaC、TiC、 TiB_2 、WC)起着有效的作用。即这些元素的细微粉末作为杂质,可以抑制金刚石长大。

金属硼作为颗粒长大阻止剂也很有效。此外,还有含Ti或Zr的合金,这是由于Ti-C或Zr-C的作用。

将 $1\mu\text{m}$ 以下粒度的超细金刚石弥散于粘结相中,可发挥用粗粒金刚石作为骨材的耐磨性与粘结相中细微金刚石的韧性的优点。在这种情况下,可用铁族金属中添加WC类

的碳化物作为粘结相。

(4) 减少烧结促进剂 这是提高烧结体强度的方法之一。

将几种粒度不同的金刚石按一定容积比配合,可以提高金刚石的充填密度,从而使烧结促进剂的金属量减少到5%(容积比)以下。

将粒度为 $0.03\mu\text{m}$ 的超细金属粉作为烧结促进剂,可以做到弥散良好;在7.7千帕、 $1800\sim 2000^\circ\text{C}$ 的烧结条件下,获得接近单晶金刚石的电、热特性,已用作高硬度的工具材料。

正在研究将烧结促进剂金属以蒸镀膜的形式粘附于金刚石颗粒的表面,使金属弥散均匀,从而使金属量减到1%以下。

合成金刚石时,利用合成时的溶媒金属作为金刚石晶体的夹杂物;结晶速度越快,夹杂量越多。将此种夹杂作为烧结促进剂,可以获得金属量低于1%(重量比,体积比约为0.4%)的烧结体。

将作为烧结促进剂供给源金属与金刚石粉末分别充填到反应容器内,用熔渗法使烧结促进剂溶液渗入金刚石颗粒间隙中,利用设置折流板可以控制两部分之间溶液的流动,从而减少烧结促进剂的量。

(5) 使用高硬度金刚石颗粒 用大压力压实金刚石颗粒时,金刚石塑性变形,由于加工硬化而处于较硬的状态。金刚石粒度较大时,这种现在较为显著。因此,有人提出用粒度超过 $250\mu\text{m}$ 的粗颗粒。由于塑性变形所产生的应变在高温下硬度会缓慢降低,因此,用熔点较低的Ni-Cr系作为烧结促进剂,以保持金刚石经加工硬化的特性。

2. 耐高温的烧结体

普通金刚石烧结体由于金刚石晶体间有烧结促进剂金属,使用时刃部所产生的热扩散差,而且铁族金属在常压下促使金刚石石墨化,石墨的膨胀,会破坏金刚石颗粒间的结合,因此使用温度不能超过 700°C 。

(1) 去掉烧结促进剂金属相 将铁族金属制成的烧结体浸渍于强酸中,使金刚石颗粒间的金属溶解、去掉。这种技术已用于穿岩钻头。由于工具的韧性有所降低,因此,在孔隙中充填铜、银族金属或玻璃,以防止孔隙成为工具破坏之源。

用少量钴作为烧结促进剂的同时,还使用WC、TiC等碳化物,烧结后进行酸处理以去掉钴,但孔隙少,而且金刚石颗粒之间所残留的碳化物的热膨胀系数与金刚石接近。

(2) 使用对石墨化不活性的烧结促进剂 在无钴等铁族金属的烧结体中,金刚石的石墨化温度超过1000℃。因此使用铁族金属与Zr或Ta等的金属间化合物。

使用以铜为主要成分的合金,可以克服铁族金属的缺点,同时,控制烧结时金刚石颗粒的粗大化。

铜族元素与Ti、V、W等组合,成为石墨向金刚石转化反应的溶媒,因此可利用其反向反应的惰性。

用各种碳化物或形成稳定碳化物的金属,烧结金刚石。这些碳化物与金刚石具有良好的粘结性,与其说是烧结促进剂,还不如说是粘结剂。例如,用硅或SiC,在碳过剩的条件下发生高温反应,硅可全部转变成SiC。有的进一步添加镍,形成与SiC组成的以硅化镍为粘结剂的方法。其他碳化物有的用B₄C、TiC或MoC等,或用渗碳体(Fe₃C),或(Fe-Cr)的碳化物。

立方氮化硼(CBN)与金刚石的结晶组织很相似,而且硬度仅次于金刚石,因此用金刚石与CBN混合的烧结体或用CBN为粘结相的烧结体。即用金刚石粉与六方晶系细粉通过高温高压反应,使后者转变成立方氮化硼,并与金刚石结合。有的为了提高粘结强度而对金刚石进行包覆TiC或TiN的预处理,或添加这些化合物作为粘结相。

有的用CBN与TiC等同时作为粘结

剂^[6]。

3. 加热时不剥落的复合烧结体

在接合处用碳化物系化合物作为中间层,提高金刚石层与硬质合金基板的强度,缩小热膨胀率之差。即在接合处预先用钛或锆进行烧结反应,形成接合用的中间层。有的将Ti或Ta等的碳化物或氮化物层作为中间层,或用SiC与CBN组成中间层。

有的设置金刚石与硬质合金之间的比例不断变化的过渡层,或在基板上形成比WC容易变形的MoC系合金的复合烧结体。

4. 烧结体的大型化

随着金刚石烧结体用途的扩大,要求制品较大、强度较高。为了提高强度,要求金刚石粒度低于10μm,尽可能低于5μm。但是粒度越细,烧结促进剂在颗粒之间的熔渗越困难。因此,在承受载荷较大处使用较细的金刚石,其余部分用较粗的颗粒。

有的采取将金刚石烧结层与金属相结合的多层制品

5. 以石墨为原料的烧结体

以石墨为原料制成烧结体,不但简化工序,而且能制成形状复杂的烧结体。促使石墨通过反应转变为金刚石的溶媒金属量为石墨的20%(重量比)以下。

为了控制晶粒长大,有的用时间极短(~10s)的脉冲加热法烧结。有的为了加速转变成金刚石而在烧结促进剂金属与石墨的界面放置金刚石子晶,同时使用晶粒长大阻止剂铟或铝系细微粉末。所使用的压力比普

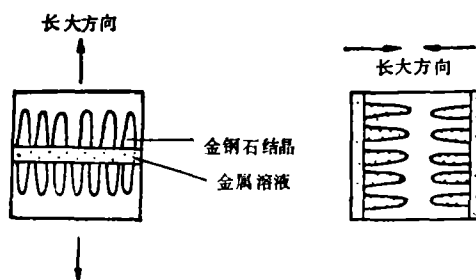


图2 散热用的烧结体,以石墨为原料的
金刚石的晶粒长大

通烧结的高。

为了使石墨迅速转变为金刚石，并保持高反应压力（图2），按一定方向排列合成细长形的金刚石，可制成具有连续金刚石相、导热率高的烧结体。

6. 易于后续加工的烧结体

制成在金刚石烧结体外圆固结着金属的烧结体，利用此金属部分进行精加工或焊接。图3-a表示将复合烧结体切割后，利用金刚石部分作为刀刃。图3-b表示只是在需要切削的圆周配置金刚石，其余部分为硬质合金，从而减少金刚石的耗用量和对烧结体的研削加工量。图3-c表示用硬质合金基体

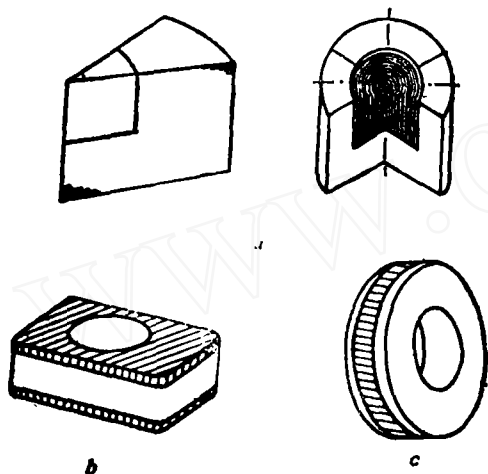


图3 各种复合烧结体的应用

a—带金属支承的车刀；b—机夹刀片；c—切削轮

制成滑轮状，然后在滑轮的沟槽形成金刚石烧结体，以制成切削轮毛坯，中心轴孔和外圆出刃的加工很容易。

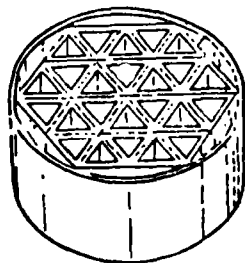


图4 用分隔板制成刀头

为了便于将圆粒状金刚石烧结体切断，以加工成切削具的刀头，采用图4所示的分隔板，在各区段内制成金刚石烧结体，然后将整体进行酸处理，使分隔板溶解，于是制成刀头。

为了制成薄板状金刚石烧结体，可以制成在硬质合金中夹着的烧结体，然后将硬质合金层切削去掉。

为了用电火花加工切断金刚石烧结体，要求烧结体具有导电性，因此采取在金刚石原料中添加硼或铝，以合成为导电性金刚石〔1〕。

7. 形状特殊的金刚石烧结体

为了制成直径在2 mm以下的小钻头，在厚的硬质合金基板上制成金刚石烧结层，然后加工成图5a所示的小棒。在烧结体的两侧合成可以钎焊的金属板，以制成如图5b所示大直径的钻头。图5c表示用高压反应制成用硬质合金包覆的，以增强棒状钻头的复合烧结体。图5d表示上下用硬质合金制成复合烧结体后，再加工成所要求形状〔8、9〕。

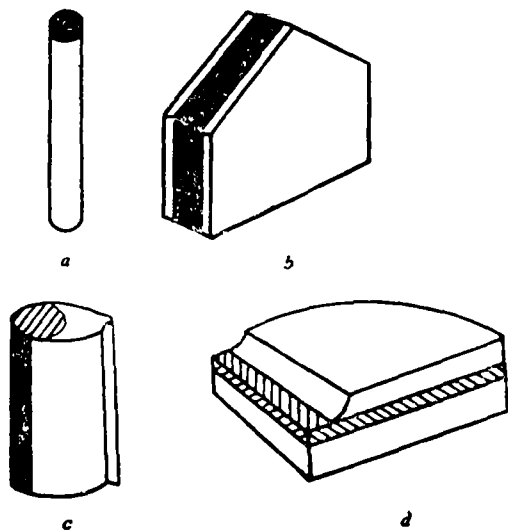


图5 各种专用的复合烧结体

a—小型钻头；b—钻头镶片；c—钻头；d—车刀

J.C.Davis和J.Aitchison教授在京举行数学地质讲座

为加强国际学术交流和了解数学地质发展的最新动态,国际数学地质协会主席、美国堪萨斯地调所新技术研究室主任、堪萨斯大学教授J.C.Davis和香港大学统计学系J.Aitchison教授应邀来京并于1988年9月23日~30日在北京科技大学地质系进行了学术讲座。这次讲座筹办单位除北京科技大学地质系外,还有中国金属学会冶金地质学会、中国有色金属工业总公司数学地质中心、中科院地质研究所、地矿部计算中心、核工业部遥感遥测中心和地质学会数学地质专业委员会。参加讲座的人员来自冶金、有色、地矿、石油、煤炭、核工业等部门及中科院、有关高校的专家和青年数学地质工作者,共45名。

J.C.Davis教授,近年为国际数学地质的发展作出了重要贡献,他曾荣获1987年数学地质最高荣誉奖——Krumbein奖章。他的专著《Statistics and Data Analysis in Geology》深受世界数学地质界的关注。这次讲授的课题是:

1. 国际数学地质研究的现状及动态;
2. 人工智能钻孔对比系统;
3. 地质制图的分辨率及不确定性;
4. 石油勘探成功率的统计预测及石油勘探中的概率;
5. 全奥地水利水系沉积物地球化学数据的统计分析;
6. 地球化学数据的数字特征及偏倚对比。

J. Aitchison教授在统计学领域是很有造诣的,他的诸多专著在教学和研究中发挥了重要作用。他创立的成分数据统计分析方法,于1988年获得英国皇家学会荣誉奖章。他讲授的主要题目是成分数据的统计分析方法。成分数据是自然科学和社会科学中常见的数据类型,例如地质学中的岩石全分析结果、沉积物粒度数据、重矿物分析数据以及化石种属比例等。这些数据的特点是拥有多个变量

(即具多维数),并且这许多变量的观测值之和为1(或为100%),而成分数据的后一特点常给数据本身带来应用常规统计方法进行研究产生谬误的闭合效应。为解决这一问题,J.Aitchison教授自70年代就开始研究成分数据统计分析,他这次讲课就是从以下几个方面阐述这一问题。

1. 成分数据中闭合效应的表现:①由闭合效应派生出成分之间的负相关;②伪相关;③由于闭合造成的基与成分、母成分与子成分之间协方差结构的不一致性。

2. 为研究和解决上述问题,提出了三种基本矩阵:①对数比协方差阵;②中心化对数比协方差阵;③成分变异阵。

3. 成分数据的对数比变换提供了从单形空间向实数空间的映射,从而可在成分数据的统计分析中来使用实数空间内的概念和方法(尤其是与正态分布有关的方法)。

讲课过程中,J.Aitchison列举了大量地质学、生物学、社会学的实例来说明成分分析法的实际应用。

讲座期间,与会专家与J.C.Davis和J.Aitchison教授就数学地质的现状、某些具体的数学地质问题及今后共同协作前景进行了磋商。与会者一致认为,数学地质是一门新兴学科,为使其尽快发展和在经济开发中发挥更大效益,加强各国数学地质学者之间的学术交往是完全必要的。中国是国际数学地质领域内较活跃的一个地区,因此,中国的数学地质专家应对国际数学地质学科的发展作出贡献。

北京科技大学副校长李静波教授和地质系负责人与J.C.Davis和J.Aitchison教授进行了热情地交谈,并就数学地质的发展方向等问题广泛地交换了意见。

[侯景儒 张树泉]

主要参考文献

- [1] 平野光男, ツールエン지니어, 1987, 5月号, pp. 88~84
- [2] セチミックス, 1987, 22(9), p.792.
- [3] 木村景一, 精密机械, 1985, 51(8), p. 8~11
- [4] 细见晓等, 机能材料, 1987, 2月号, p.5~11.

- [5] 上原一仁等, 机能材料, 1987, 2月号, p.58~45
- [6] 吉田勇夫等, 压力技术, 1987, 25(3), 38~45
- [7] Laurence, A. Dillon, Cutting Tool Eng ting, 1987, June, p.46~49
- [8] 伊藤秀章等, 《ダイヤモンドの反応焼結過程と種子効果》, 粉体昭和61年秋季大会, 1986, p.138~139
- [9] 赤石実等, 《低金属含有ダイヤモンド焼結体の作製》, 第27回高压讨论会講演要旨集, 1986, 146~147