

56-60

PDC 超硬复合材料的研究

TB 39

邓福铭

(中南工业大学·长沙·410083)

陈启武

黄培云

(长沙矿冶研究院·长沙·410083)

在总结前人 PDC 复合材料研究工作基础上,论述了 PDC 材料复合途径及合成过程中几个关键技术问题,阐明了大直径优质 PDC 复合材料合成中存在的问题及其应采取的措施。

关键词 金刚石聚晶 复合材料 合成技术

PDC 复合材料



自本世纪 70 年代初,美国 G. E 公司成功制造金刚石聚晶复合体 Compax 以来,引起了世界各国的广泛注意,掀起了世界范围内的 PCD (Polycrystalline Diamond) 和 PDC (Polycrystalline Diamond Compact) 及其复合材料的研究热潮。二十多年来已研制生产出 Strata-pax (美)、Syndite (英)、DA-400 (日本)、ДАН (前苏联) 等一批优良的 PDC。PDC 材料在石油地质勘探、机械加工等许多工业领域中有广泛应用,特别是在难加工材料(如钛合金、陶瓷、复合材料等)加工领域展示了无限的发展前景。国内从 80 年代开始 PDC 材料的研究和开发引进工作,目前少数单位的某种型号产品已接近或赶上国外同类产品的性能,部分地替代了进口。PDC 超硬复合材料是能充分发挥不同材料优良特性的理想材料,其性能和应用潜力很大,因此,进一步系统深入地开展 PDC 复合材料的研究,充分利用国产六面顶超高压高温技术和设备,研制具有较高综合性能指标的大直径 PDC 复合材料,就成为超硬材料研究中的一个重要课题。

1 PDC 材料的复合途径及问题

人造金刚石聚晶(PCD)一出现就因其比

金刚石单晶更优异的性能而显示了其强大的生命力。但是,由于它虽然具有较高的弹性模量,因而也具有相对低的抗冲击韧性。早期的研究人员^[1]一开始就认识到了这一点。他们在许多应用中发现:PCD 的磨损不是由于原子层间的磨蚀,而是在宏观和微观上发生的破裂和劈裂产生的。并曾试图将 PCD 烧结在钢或其它铁合金衬片上。因为钢具有低的弹性模量,从而适应某些应用,如凿岩钻头以及类似的受高冲击力的地方,同时钢衬片还具有其它的优点,如易焊接以及可以采用简单的压装过盈配合,且钢比硬质合金要易于加工。因此钢本应是一种很好的衬底材料,但是试验证明:将 PCD 烧结到钢或其它铁合金衬底是很困难的,因为铁会强烈地促使金刚石石墨化^[2];由于碳化硅耐磨,原材料丰富、价格低廉以及超高压高温条件下烧结性能优异,因此人们自然想到将它作为基底与 PCD 烧结在一起。国内外曾对此进行过广泛而深入的研究^[3,4]。但是,由于碳化硅基底可焊接性差且收缩太大,难以烧结成高耐磨度的多晶复合体,因而也限制了其应用;硬质合金作为衬体材料既有好的韧性和一定的硬度,同时与 PCD 材料又有某些兼容性。首批商业提供的 Compax 产品就是沿着这种认识而设计的。它是将金刚石微粉在超高压高温下一次性烧结在硬质合金基底上。

本文 1997 年 3 月收到,王梅编辑。

而早期的 Syndite 产品是从另一途径寻求解决问题的办法的,即采用过渡层作中介的复合方法^[5],这就是沿用至今的高温钎焊和二次烧结工艺。目前的高温钎焊法是利用某些高活性、高粘附性的特殊焊料作中介进行高温钎焊将 PCD 与硬质合金粘结在一起。而二次烧结法是在高压下完成的,它利用中介过渡层的粘结剂熔融后扩散到 PCD 和硬质合金表面,并粘附其上,然后借助于压力使 PCD 与硬质合金牢固的结合。高压有利于熔融焊剂的扩散与渗透,同时也有利于焊接面的紧密接触。尽管这两种方法具有效率高、成本低、生产量大、便于推广等优点,但由于其焊接或烧结工艺难以控制,烧结时 PCD 层金刚石难免石墨化,严重时甚至破坏 PCD 的整体结构。因此,近年来 DeBeers 公司的 Syndite 产品已取消了过渡层的做法,接近 Compax 产品了。

带硬质合金衬底或类似支撑衬片的这种结构,对 PCD 层的附着依托确实赋予了许多优点,但它仍会出现一些问题。一是 PDC 在制造成工具或使用过程中要经受很高的温度,而硬质合金有比金刚石高得多的热膨胀系数,因此冷却时,硬质合金比 PCD 层的收缩要大得多,于是就产生了应力,常在 PCD 与 WC—Co 层的界面形成裂隙,严重时会产生分层脱落。二是 PCD 层的厚度受到限制。原因之一是依靠衬底来提高 PCD 抗冲击性时,金刚石层最好相对薄一些,以使金刚石不会距支撑体太远;原因之二是由“架桥”问题引起。所谓的“架桥”就是受压颗粒在多向受压时形成“桥、拱、球、壳”等硬物,从而妨碍了局部地区的充分受压,导致 PCD 层转化的中断,从而导致 PCD 层结构的不均匀致密。上述两方面的原因都会大大降低 PDC 的使用寿命,这自然是我们所不希望的。对上述问题,美国的 David. R. Hall^[6]提出了一种改进的 PDC 复合材料的制造方法。它是在金刚石料层与硬质合金之间增加一层含碳化物的

金刚石过渡层,这种过渡层的存在,首先是使过渡层与硬质合金衬底的热膨胀系数更为接近,界面应力减小;其次是使分散在过渡层中的碳化物未明显受压,从而改善了合成腔中的压力分布,减小了因“架桥”导致的问题,改进后的 PDC 复合材料可以更好地被压成较厚的 PCD 层。当然,这种改进的 PDC 由于碳化物的加入使得耐磨性降低了。但总的来说这种为取得韧性而牺牲耐磨性的折衷处理方法在某些用途如岩石钻进中是可取的。美国 Smith 国际公司^[7]近年来生产的多层复合 PDC 就是 David. R. Hall 产品的发展。该产品 PCD 层顶部金刚石浓度 100%,往下逐层减少,而硬质合金逐层增加的,到基底全为硬质合金。据介绍这种 PDC 材料具有良好的抗冲击韧性、热稳定性和耐磨性。

2 PDC 材料合成中的关键技术

2.1 粘结金属 Co 的均匀扩散渗透

利用硬质合金层中的 Co 扩散扫越再结晶法合成 PDC 材料,要解决的关键技术之一是如何实现催化金属的均匀扩散渗透,其实质是如何控制实现金刚石再结晶的动力学条件问题。解决办法是:①在金刚石料中添加石墨;②在烧结前进行金刚石表面预石墨化处理;③在烧结过程中有效地控制金刚石表面石墨化,利用石墨溶解度与金刚石溶解度之差,使石墨不断地溶解于钴液中,并不断地以金刚石的方式再结晶生长,以此推动钴液向石墨方向扩散迁移,扫越整个金刚石层从而获得均匀致密的 PDC。实践证明,在原料中添加石墨,烧结后 PCD 层难免夹杂石墨,影响其耐磨性。国外的许多学者都认为金刚石初始原料的石墨化对改善 PDC 的品质是必要的。人工晶体研究所的王春生^[8]也提出可采用金刚石原料预先石墨化处理,以期在以下几个方面情况得到改善:①均匀活化金刚石表面,有利于均匀粘接,从而在金刚石颗粒间形成 D—D 键;②在高压条件下,有

利于金刚石颗粒密集排列—实现致密化;③有利于保护金刚石颗粒的完整性,免遭高压破损;④可望缩短烧结时间;⑤在烧结过程中有利于粘结金属在金刚石颗粒间的广泛疏通。在烧结过程中金刚石表面的石墨化,对完成烧结过程具有重要的作用。国内外许多学者^[9,10]对此曾进行过深入的研究。作者认为目前重要的是如何提高超高压高温合成控制技术,通过烧结条件的精确控制,达到有效地控制金刚石表面石墨化的目的,从而实现钴液的均匀扩散移动。

为了提高 PCD 的强度和耐磨性,同时也为了某些特殊用途如精密切削,通常要求采用细粒度的金刚石微粉作原料。Compax 实践证明^[11]:当粒度细于 $10\mu\text{m}$ 时,液相催化金属 Co 很难渗透或穿越金刚石层,导致烧结不良,出现软弱点;当金刚石层的厚度超过 1mm 时,其影响就更为明显。H. P. Bovenkerk 在文献^[12]中提出了用分层投料解决上述问题。即把金刚石粉料按粒度分层装填,靠近硬质合金层用粗料,以后逐层变细。分层投料的结果改善了钴液在金刚石中的穿透能力,加强了 PCD 的整体性,消除了其软弱点,使其制造厚度提高到 4mm 甚至更多。Paul·D·Gigl 等人在文献中^[13]也重申了这种观点,并提出了改进办法。它让一种与催化金属具有亲和性,但又不影响其催化作用的低熔点金属如铜带领催化剂扫越金刚石料层。实施办法是在 PCD 层与 WC—Co 层之间夹一层 $25\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ 的铜片。铜片的作用是在催化剂到达以前驱赶金刚石表面和粒间的杂质;或在烧结之前起“润滑”作用以帮助金刚石重新排列组合,使之更加均匀,避免搭接现象,而在烧结之后,大部分铜的余渣被催化金属扫越到 PCD 层的外端,并逐步向内构成一个浓度梯度。该法的缺点是 PCD 层中残留金属较多。近年来进一步的研究表明^[14],当粒度小于 $0.5\mu\text{m}$ 时,采用上述办法无法从根本上解决问题,只有在金刚石表面

均匀地分布某种添加物,才能实现硬质合金层 Co 的均匀扩散移动。

2.2 特殊界面结构问题

上述用 Co 液扩散浸渍烧结的 PCD 材料,PCD 层钴含量一般占体积的 $10\% \sim 15\%$,是导体,可以用放电装置如电火花切削加工成工具,作为非铁金属和类似材料的切削刀具具有广泛的实际用途。但是,一方面由于该材料 PCD 层中残留金属钴,高温时在金刚石颗粒界面上易产生石墨化;另一方面由于金刚石与钴的热膨胀系数相差很大(相差一个数量级),因而常会在 PCD 层中颗粒界面或 PCD 层与 WC—Co 层界面产生热应力。因此这种 PDC 材料有着明显的缺点——热稳定性差。这就在某种程度上限制了 PDC 的应用范围,如无法用高温焊接,也难于用热压烧结制造表镶钻头等。H·P·Bovenkerk^[15]在文献中叙述了用酸溶法处理提高 Compax 热稳定性的办法,即用酸液滤除去 PCD 层中的金属相。这种方法在除金属相的同时形成了孔隙,PCD 层的强度势必下降。同时也增加了 PCD 层中金刚石与空气的接触面积,增加了 PCD 的氧化机会,特别是在高温时容易氧化。另外,金属被除掉以后,PCD 层的导电性减小,用放电机械难于加工的缺点就表现出来了。Megadiamond 公司的 Horton 等人^[16]为解决上述问题提出了用硅合金浸渍的热稳定性 PDC 生产方法,并认为镍和硅是最合适的合金组份。浸渍后的 PDC 热稳定性和抗冲击韧性提高。其作用机理被解释为:①通常硅合金比催化金属有更低的热膨胀系数;②被处理后的 PCD 层的孔隙被硅合金充填后可使裸露的金刚石表面积减少;③硅不起催化作用,硅镍合金同样也不起催化作用;④硅与金刚石表面接触,加热到非常高的温度时就产生了 SiC,理论上 SiC 的形成在某种程度上有助于浸渍合金结合到 PCD 层中的孔洞或裂隙中去;⑤镍硅能增加 PCD 的韧性;⑥硅合金有

较低的熔点,它可以在低于 PCD 结构将发生损坏的温度下流动和浸渍。

G·E 公司的研究人员^[17]在研究纯金刚石的固相烧结时,提出用含硼金刚石可以促进金刚石的自身结合。其促进机制被解释为,由于硼已掺杂到金刚石晶格中,在某种程度上削弱和软化了金刚石颗粒,以致于这些颗粒在超高压高温下能挤得更紧,增加自身的结合能力,减少气孔的存在,从而提高 PCD 的强度。近年来的研究还表明,用含硼金刚石或在金刚石原料中添加硼,烧结时硼原子将扩散到晶界与金刚石表面石墨化的碳原子反应生成耐高温相 B_4C ,它一方面强化了晶界;另一方面硼能降低钴的熔点并与碳产生活性较好的混合物,混合物有利于浸润金刚石并形成钴的硼化合物,减少了 PCD 层中金属钴的存在,从而改善提高 PCD 层的热稳定性。另外,用含硼金刚石或原料中添加硼烧结 PDC 时,PCD 层的导电能力将大大增加,有利于用电火花切削加工^[18]。因此,作者认为含硼金刚石或在原料中添加硼是合成优质 PDC 材料的有效途径之一。

上述讨论的问题实质上就是要寻求 PCD 层中特殊界面结构问题。国内有些学者^[19,20]曾对此进行过研究,并得到了一些有用的结论,但需进一步深入研究。我们认为研究 PDC 材料的晶界界面、结构和效应,加强界面微观性能的测试技术以及界面微观结构和性能的控制,是今后 PDC 超硬复合材料研究亟待解决的一个重要课题。

2.3 抑制异常晶粒成长问题

对 PCD 层中的断面及表面用光学显微镜观察表明,PCD 层的周边及靠近 WC—Co 层界面处常有部分金刚石异常长大,PCD 层端面的中心部位未烧结的现象^[14]。导致这种现象的原因,一是与合成腔体的温度场直接相关。目前普遍采用的碳管加热方式,温度场的温度是周边高,两端和中间低,在两端增加发热体,能提高两端和中心的温度,但很

难造成一个比较理想的温度场,温度较高的地方,粘结金属扩散较充分,温度较低处粘结金属难以扩散到达。二是与加热时间有关,时间短了扩散反应不充分,时间长了金刚石晶粒有长大的趋势。前苏联学者 ЛФ·СТАСЮК 等人^[21]的试验研究也表明,PDC 的性能、PDC 层粘结金属的分布与温度场温度的分布直接相关,温度场的均匀性是影响 PCD 性能均一性的最大因素之一。为了获得没有异常粒长大的 PDC 材料,国内外曾做了大量的研究。日本住友公司^[22]在进行半液相烧结实验时发现,在金刚石与钴的混料中添加碳化物粉,有助于减少液相存在,遏制晶粒生长,从而获得均匀致密的 PCD。成都科技大学的洪时明^[23]在三种典型配方体系的烧结实验中发现,烧结温度越高,时间越长,原料粒度越粗,其界面异常粒成长现象就越明显。他认为异常粒的成长过程是金刚石在金属熔液中的熔解再结晶过程,在金属较多的地方较容易发生,在 Fe—金刚石体系烧结中, Fe_3C 的形成在某种程度上抑制了异常粒的成长过程。作者最近的研究^[24]表明,在金刚石原料中添加 Fe、W 等助烧剂,能活化颗粒表面,促进颗粒间的结合,并能有效地抑制金刚石二次颗粒的形成。

3 发展前景、问题及对策

目前国内外 PDC 超硬复合材料正朝尺寸大型化,质量不断优化方向发展。PDC 尺寸规格的大型化是超高压高温技术发展的必然产物,合成腔体的不断扩大,为大直径 PDC 复合材料的制造创造了必要条件。与此同时,PCD、PDC 材料本身制造技术的发展,PDC 材料研究的不断深入,其性能指标不断提高,质量不断优化,反过来为超高压高温技术及装备提出了更高的要求,为促进其发展提出了新的研究课题。我国超硬材料的发展走的是一条六面顶超高压技术发展道路,设备普遍采用铰链式六面顶压机,与国外

年轮式两面顶压机相比,腔体扩大要困难得多。因此我国 PDC 复合材料的制造尺寸一直停留在 $\Phi 13\text{mm}$ 水平上,目前最大尺寸仅为 $\Phi 19\text{mm}$ 。近三年来冶金部长沙矿冶研究院一直从事 $\Phi 28.5\text{mm}$ 腔体合成试验研究工作,合成工艺日臻成熟,为大直径 PDC 复合材料的研制开发提供了可靠的保证。目前该院正在积极开展大直径优质 PDC 复合材料的开发研究。随着腔体的扩大,复合片尺寸的增大,上文所讨论的合成中的三个问题的影响将更加明显,更难于控制和解决。毫无疑问,如果合成腔体扩大以后腔体中的各点仍都处于同样的烧结条件,那么整个 PDC 的性能才可能保持均匀一致。这是烧结大直径优质 PDC 材料的关键。要实现这一目标,必然会对超高压高温技术及设备提出更高的要求,如提高合成系统的稳定性;提高合成腔体内部温度、压力场的均匀性和稳定性;提高烧结条件的控制精度等,这些问题的解决必将促进我国超硬材料走向新台阶。

参考文献

1. Diamond tools for machine. Wentorf. U. S. 3,745,623
2. Diamond and Cubic boron nitride abrasive compacts and conglomerates. U. S. 4,219,339
3. Amer. Ceram. Soc. Bull. 2(1973), 52
4. 胡本权,等. 人工晶体. 1986. 15(1), 52
5. Abrasive compacts. B. 1,588,483
6. David. R. Hall. U. S. 600,399
7. David. R. Hall. U. S. 4,604,106
8. 李伯勋,等. 四川大学学报. 1986. 2, 63
9. 张兴栋,等. 高压物理学报. 1989. 3(2), 125
10. Reaction Vessel for high pressure apparatus. U. S. 3,609,818
11. H. P. Bovenkerk. U. S. 4,311,490
12. Sweep through process for making polycrystalline compacts. Poul D. Gigg. U. S. 4,518,659
13. 日本专利. 平 2—167666
14. Temperature resistant abrasive compact and method for making the same. H. P. Bovenkerk. U. S. 4,288,248
15. Horton, etc. Megadiamond. U. S. 4,664,705
16. 焦彪一. 磨料磨具与磨削. 1984. 6(4), 43
17. Shuji Yazu, etc. U. S. 4,610,699
18. 于鸿昌,等. 高压物理学报. 1989. 3(3), 221
19. 沈主同,等. 高压物理学报. 1988. 2(2), 104
20. Липецкий,等. 工业金刚石. 1996. 21
21. Diamond sintered body and the method for producing the same. U. S. 4,303,442
22. 邓福铭,陈启武,黄培云. 矿冶工程. 1997. 17(2), 64

A STUDY ON THE POLYCRYSTALLINE DIAMOND COMPACT MATERIAL

Deng Fuming, Huang Peiyun, Cheng Qiwu

Based on the research results by the predecessors, several key technical problems in the synthesizing process of Polycrystalline Diamond Compact material and some ways of combining the two layers of Polycrystalline Diamond Compact and Wc-Co substrate were discussed. The problems in the manufacture of qualified big block of Polycrystalline Diamond Compact material and the ways to solve these problems were analyzed.

Key Words Polycrystalline Diamond, compact material, combining

《中国大陆科学钻探先行研究》一书出版

由中国大陆科学钻探研究中心许志琴院士和耿瑞伦、肖庆辉、张伟主编,有 39 位专家、教授参加撰写的我国第一部大陆科学钻探论文集——《中国大陆科学钻探先行研究》于 1996 年底由冶金工业出版社出版。

全书分三部分。第一部分《总编》,论述了世界大陆科学钻探 35 年来所取得的举世瞩目的科学成就,以及开展此项工作所孕育的巨大理论意义,并科学客观地评述了在我国开展此项工作的可行性与必要性;第二部分《中国大陆科学钻探选区(域)各论》,由全国地质和地球物理专家教授就我国初步选出的十多个具有重大意义的预选区开展科学钻探研究的可行性及意义进行了论证;第三部分《中国在陆科学钻探实施技术现状与技术条件》,对我国实施大陆科学钻探施工可行性、测井技术、测试等进行了较全面的评估。

全书包括 31 篇论文,40 余万字。该书对从事大陆科学钻探研究人员、管理人员以及地球科学研究、教学人员都有参考价值。