

界面生长型小尺寸金刚石聚晶研制

岳吉祥, 刘衍聪, 陈勇

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 东营 257061)

摘要: 在分析国内外钻探用金刚石聚晶应用及性能的基础上, 研制开发方形 $1 \times 1 \times 1$ 界面生长型金刚石聚晶, 具体采用 0.05 mm 钴片或钴铁片(5%铁)扩散工艺, 对工艺组装制备及合成工艺条件进行较详细分析论证, 建立一种类似美国 GE 公司产品性能的界面生长型金刚石聚晶合成工艺, 采用强酸处理方法进行去除残余金属钴, 对合成产品进行电子探针、转靶 X 射线衍射等分析, 研究证明其结构基本是 D-D 键结合的高晶体, 金刚石晶粒之间是 D-D 键错综连接形成多孔网状结构, 产品具备高自锐性和热稳定性, 是取代大颗粒天然和人造单晶理想选择, 最后对生长机理进行初步分析, 并提出界面生长机理, 金刚石颗粒在金属 Co 作用下在晶体界面处以 D-D 键结合生长过程。

关键词: 金刚石聚晶; 工艺研究; 界面生长; 生长机理; 热稳定性

中图分类号: TQ164 文献标识码: A 文章编号: 0253-6099(2006)01-0085-03

Development of Small-sized Interfacially Grown Polycrystalline Diamond

YUE Ji-xiang, LIU Yan-cong, CHEN Yong

(College of Machinery and Electronic Engineering, China University of Petroleum (East China), Dongying 257061, Shandong, China)

Abstract: Based on the analyses of current applications and performances of the polycrystalline diamonds used in drilling at home and abroad, a type of $1 \times 1 \times 1$ interfacially grown polycrystalline diamond has been developed. In view of the diffusion technique of 0.05 cobalt disc or cobalt-iron disc(5% Fe), a detailed analysis and discussion were made on the technological assembly, technological preparation and synthesis conditions. A synthesizing process was established for the interfacially grown polycrystalline diamond with performance similar to that of the products of General Electronics. In the process strong acid method was used to remove the residue cobalt. The results of electronic probe and X-ray diffraction analyses of the synthesized product show that the structure of the product is basically D-D crystal. Among the crystal grains there is a porous net structure formed by complicated D-D bonding. The product has a good self-sharpness and heat stability so that it is an ideal substitute of the natural and artificial big-sized diamond. At last, the growth mechanism was discussed and the interface growth mechanism was presented.

Key words: polycrystalline diamond; technological research; interface growth; growth mechanism; heat stability

我国对金刚石聚晶(PCD, 本文所述金刚石聚晶不含硬质合金基底)的研究与开发从 1969 年开始立项, 经历几十年的发展后, 工艺基本成熟, 在油田和地质钻探中得到广泛应用, 为中国石油和地质钻探工作作出积极贡献。

目前, 金刚石聚晶主要分为 3 类^[1]: ① 美国 GE 公司生长型金刚石聚晶, 在自锐性和冲击韧性方面有较大优势, 磨耗比并不特别高; ② De Beer 公司微粉金刚石聚晶, 以 Si 为结合剂, 在抗冲击韧性和磨耗比方面有优势; ③ 国内 Ti-Si-B 和 Ni-Si-B 为结合剂系列金刚石聚晶, 采用混合粒度, 在热稳定性和磨耗比方面有

优势。

目前, 国内已有类似 De Beer 公司产品, 在抗冲击韧性有独到优势; 但在研究类似美国 GE 公司生长型金刚石聚晶方面, 进展甚微, 由于产品内部残留一定量 Co, 无法彻底清除, 致使合成金刚石聚晶热稳定性大受影响, 无法满足高温制造钻头需要。目前, 国内金刚石聚晶在自锐性方面明显落后 GE 公司产品, 导致钻头钻井速度低, 对取芯钻头来说, 除钻头钻井速度低外, 影响岩芯收获率。

本文在分析国内外钻探用金刚石聚晶应用及性能的基础上, 研制开发方形 $1 \times 1 \times 1$ 界面生长型金刚

① 收稿日期: 2005-07-18

作者简介: 岳吉祥(1971-), 男, 山东阳信人, 工学硕士, 高级工程师, 研究方向为超硬材料、机械电子工程。

石聚晶,目的为:①该规格聚晶市场潜力大,取代天然、人造大颗粒金刚石作为金刚石钻头切削齿、钻头保径等,在可焊性、各向异性等方面具有优势,市场潜力大;②小规格金刚石聚晶易于去除残留金属钴。

1 工艺制备

组装工艺是合成关键,由于采用工艺是界面生长,采用钴片或钴铁片(5%铁)扩散,本工艺采用0.05 mm 钴片/钴铁片,钴片/钴铁片必须进行还原净化处理,必须进行有效屏蔽,否则钴片/钴铁片若和碳片接触将发生反应。

1.1 钼模设计

所需 $1.1 \times 1.1 \times 1.1$ 金属模具应具备耐高温,性能稳定,延展性好,金属钼符合之一特性。由于钼模尺寸小,直角过渡方形,不便于采用冲压工艺,故在先期试验及小批量生产过程采用手工制作。

1.2 金刚石粒度选择

本工艺采用单一粒度,利于扩散,保持高自锐性。一般在其它相同条件下,粒度越细,磨耗比较高,但试验验证,粒度超过 $5 \mu\text{m}$ 以后,金属钴扩散困难,本工艺采用 $7 \mu\text{m}$ 和 $15 \mu\text{m}$ 2种粒度分别制作。

1.3 组装工艺设计

采用工艺见图1,其中硬质合金片起增压和保持产品形状功能,经喷砂处理后可回用。钼片和钼管起到屏蔽作用,设计组装工艺做到严格屏蔽,碳管作为加热源,同时起到设置合理温度梯度。

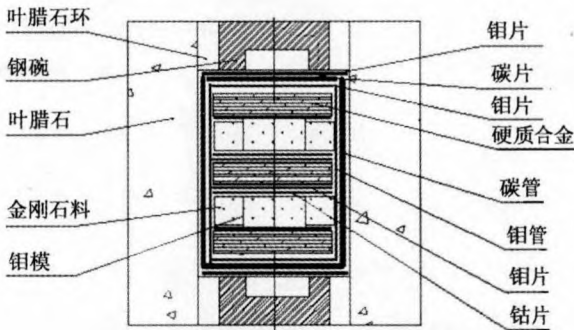


图1 组装工艺示意

常用叶腊石和碳管均为圆形,而钼模为方形,对组装不利,多余空间只能用金刚石料填充,给后期处理带来不便,同时是很大浪费,叶腊石和碳管改为方孔,对组装极为有利,对温场分布影响不大,经实验证明是可行的。

1.4 压制合成工艺

通过加热组装方式和控制升温升压程序,建立适宜的温度、压力场,使纵向温度梯度和压力梯度方向一

致。径向梯度尽量小,使金属钴充分融化均匀扩散,且使产品微观组织结构致密,性能均匀。

反应腔温度要达到钴熔点以上,金属钴常温熔化熔点 1768 K ,代入高压平衡方程,计算钴熔点的平衡压力:

$$P_c = 1.26 + T(\text{K})/400 = 1.26 + 1768/400 = 5.68 \text{ GPa}$$

聚晶合成压力应高出平衡点 1 GPa ,应为 6.68 GPa ,合成腔温度应高出钴熔点 $50 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$,即合成温度在 $1450 \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

在扩散合成前,金刚石表面要适当石墨化,以提供石墨溶解于钴中。为此升温升压曲线必须经过热力学石墨稳定区,而且时间适当以便为金刚石局部石墨化提供碳源,然后进入金刚石稳定区,完成扩散生长。

1.5 残余金属钴去除处理

前面提到,残余钴去除是一难题,本工艺采用王水($\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$,体积比,浓酸),高温煮沸,温度 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,时间一般在 $48 \sim 96 \text{ h}$ 之间,中间多次换酸。

经酸处理后,存在局部连接在一起的聚晶颗粒,需进行破碎处理。

本工艺产品对形状要求不严格,所开发产品尺寸介于常用小尺寸和大颗粒高强度金刚石单晶之间,主要用来取代天然、人造大颗粒单晶,与单晶相比,具有价格低,各向同性,自锐性高,易于加工处理等优点。不同于常用金刚石聚晶,以“克拉”计量,而非以“粒”计量。

2 合成机理分析

本工艺采用液相烧结工艺,类似金刚石聚晶复合片生长机理,已有多篇文章进行过研究探讨,并提出了不同的观点^[2-3],作者认为:在合成过程中金刚石表面首先石墨化,此阶段发生在低压和低温石墨稳定区,随着温度和压力迅速升高,进入金刚石稳定区,但从微观看,金刚石颗粒不均匀受压,在晶粒接触处压力高,即所施加的压力会在金刚石颗粒间某些部位产生局部高压点,加热温度达到碳/熔剂金属的低共熔点后,将导致局部高压点的金刚石晶体熔融,碳源在金属钴触媒作用下在晶粒接触面处优先生长,沿相邻金刚石的某些优先晶面外延生长石墨化和金刚石化是一同时并存互逆过程,只是在金刚石稳定区金刚石化过程速度大于石墨化速度,表现为金刚石化。同时,在生长过程中,相邻金刚石晶粒之间在超高压作用下会在产生接触面处产生塑性变形,使相邻金刚石晶粒接触表面产生有塑性流动,产生一种近似“冷焊接”过程从而加速形成D-D键结合聚晶结构。这些过程促使金刚石晶

体间产生真正的 D-D 键结合, 形成连续的金刚石网络^[3]。从电子探针图片看出(见图 2, 粒度 15 μm , 强酸处理 96 h), 在金刚石晶粒接触处, 明显扩散生长长大, 探针图片显示金刚石颗粒称“孤岛状”既是一个明显证明。多个“孤岛状”错综连接形成多孔网状结构, 颗粒之间是 D-D 结合, 具有高结合强度, 结合强度远高于国内常规 Ti-Si-B 系列依靠 TiC、SiC 等高强度碳化物连接强度, 同时多孔结构是高自锐性保证。把这一明显表现为金刚石颗粒结合面处 D-D 键结合生长过程称为“界面生长”。

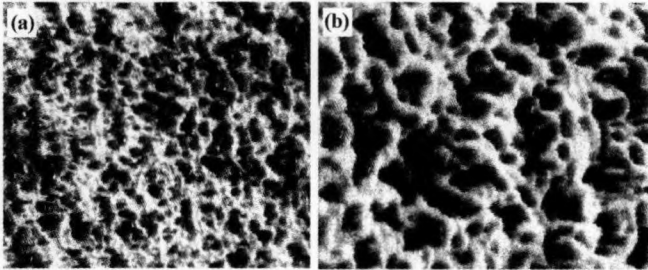


图 2 产品断口形貌

3 微观结构检测和性能测试

3.1 微观结构检测

对合成产品进行电子探针分析, 见图 3(合成聚晶金刚石粒度 7 μm , 强酸处理 12 h)。从元素面分析, 金刚石颗粒之间完全均匀连接, 即金刚石颗粒向完全由 D-D 键结合成, 金刚石颗粒环绕呈现“孤岛状”存在。端口形貌观察, 微观组织类似蜂窝状, 空隙分布均匀, 晶粒细小而交错生长连接, 无异常长大现象。这一结构是保持自锐性根本。

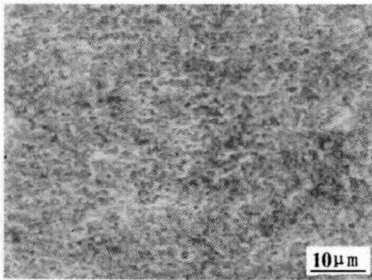


图 3 电子探针分析

从转靶 X 射线衍射分析曲线可以看出, 强酸处理 12 h 后只有金刚石特征峰存在, 从这一角度看出产品是 D-D 键结合的高晶体。钴峰虽不明显, 但仍存在,

若强酸处理时间延长, 钴峰将进一步减小, 同时也说明残余钴去除处理仍存缺陷, 需进一步改进 Co 残余处理工艺, 在目前情况下, Co 含量低, 对其性能影响不大。

3.2 耐磨性能

在 JS71-A 磨耗比测定仪上测定, 选用 ZY2 标准专用砂轮, 测试 15 μm 和 7 μm 2 种样品, 结果为 5.7×10^4 和 6.4×10^4 , 参见表 1。测试过程由于样品太小, 容易产生夹持断裂, 存在误差, 磨耗比测试时须作保护处理。

3.3 热稳定性

本产品 1200 $^{\circ}\text{C}$ 保护气氛保温 20 min, 磨耗比由 5.7×10^4 和 6.4×10^4 分别降为 5.5×10^4 和 6.2×10^4 , 降幅低于 4% 后磨耗比无明显降低, 其热稳定性不低于国内常用 Ti-Si-B 系列聚晶。表 1 为 $1 \times 1 \times 1$ 金刚石聚晶磨耗比测试前后对比数据。

表 1 $1 \times 1 \times 1$ 金刚石聚晶磨耗比测试数据(单位 10^4)

聚晶型号	测试前					测试后						
	1	2	3	4	5	平均	1	2	3	4	5	平均
$1 \times 1 \times 1$ (7 μm)	7.1	5.7	6.9	7.2	5.1	6.4	7.2	5.5	6.4	7.1	4.8	6.2
$1 \times 1 \times 1$ (15 μm)	4.9	5.5	6.7	6.9	4.5	5.7	4.5	5.2	6.6	7.0	4.2	5.5

4 结 论

本工艺在合成 $1 \times 1 \times 1$ 方形界面生长型金刚石聚晶性能完全可以取代大颗粒天然和人造单晶, 在自锐性和热稳定性方面有优势, 磨耗比满足使用要求, 结构基本是 D-D 键结合的高晶体, 组装工艺合理可行, 具有较强实用性。

在残余钴去除处理方面仍存缺陷, 需进一步改进, 以便利用本工艺向制备大尺寸金刚石聚晶扩展, 残余钴去除处理在合成大尺寸金刚石聚晶界面生长型金刚石聚晶仍是主要障碍。

参考文献:

- [1] 吕智, 劳善东, 林峰. 我国钴探用金刚石聚晶材料的工艺研究[J]. 矿产与地质, 1995(4): 139-143.
- [2] 陈石林, 彭振斌, 陈启武. 聚晶金刚石复合片研究进展[J]. 矿冶工程, 2004, 24(4): 85-89.
- [3] 邓福铭, 陈启武, 黄培云. D-D 结合型金刚石聚晶晶界结构及其生长模式[J]. 矿冶工程, 1999, 19(3): 63-68.