

PCD(聚晶)和PDC(复合体)的合成与应用

张平占

(长春地质学院)

探讨了PCD(金刚石聚晶)和PDC(金刚石复合体)的制做技术、合成机理、提高强度的途径、主要性能的测试方法及其在钻头上的镶焊技术。指出,随着PCD和PDC性能的不断完善,必将导致钻探切削具的新发展。

关键词: 金刚石聚晶; 金刚石复合体; 合成机理; 添加剂; 石墨化; 耐高温性; 断裂韧性; 钎焊角



钻探技术

概述

如所周知,1955年美国通用电器公司(GE)首次成功合成人造金刚石,被誉为材料科学的一次革命。而聚晶金刚石及其复合体的研制成功,则是金刚石应用技术发展的新的里程碑。

PCD源于“Polycrystalline Diamond”,即聚晶金刚石。它是在一定条件下,以金刚石单晶体为主要成分(体积含量不低于50%)的金刚石聚结体。PDC源于“Polycrystalline Diamond Compact (Composite)”,即聚晶金刚石复合片。它是以硬质合金或其他超硬材料为衬基,在高温高压下烧结上一层聚晶金刚石而成。尽管两者有差别,但在文献中仍有许多混用现象。笔者建议,将PCD应指聚晶金刚石, PDC则指金刚石复合片,在探工专业中应予规范化和准确化。

PCD和PDC材料的发展已有20多年的历史,其发展的重大事件有^①:

● 1964年,GE公司Delai首次申请粘

结金刚石用的金属添加剂专利。

● 1966年,De Beers公司Blainloy用亲和性金属添加剂合成PCD。

● 1967年,苏联超硬材料所合成了斯拉乌季契;高压物理所合成了人造巴拉斯和人造卡布纳多金刚石。

● 1971年,Katzman用钴熔融聚结金刚石微粒。

● 1970年公布,于1972~1973年投产的GE公司的COMPAX复合片,具有划时代的意义。

● 1976年,GE公司的STRATAPAX完善了COMPAX性能,使复合片正式用于地质勘探行业。

● 1980年,GE公司Minyoung Lee等用Si浸渍合成PCD。

● 1984年,De Beers 研制出SYNDR-ILL及SYNDAX 3。其主要突破在于使SYNDAX 3的耐热上限达到1200℃以上,超过了COMPAX(耐热上限650~700℃)及STRATAPAX(耐热上限为750~800℃。温度超过此限,其耐磨性下降85%)超过900℃,机体开始裂缝)的上限值。

① 参考熊魁一先生的总结。

PCD与PDC的特点

苏联高压物理所用X-射线及传动电子显微镜观察人造巴拉斯、人造卡布纳多金刚石及其他PCD的显微结构,发现有如下特性:

1. 晶粒无序排列,故硬度均匀,无方向性,且硬度高。

2. 强度高,如抗压、抗冲击强度(α_k)等。

3. 耐磨性高,车削Si-Al合金的平均耐用度是硬质合金的100倍,是天然金刚石的10倍。

4. 断裂韧性(K_{IC})高,在高强材料中, K_{IC} 比 σ_c 显得更重要些。

5. 可预制特定形状,满足工艺要求。在地质勘探中,可根据碎岩机理选制工具形状。

6. 可预测力学性能,满足特定用途。例如,对于冲击回转选用的PCD,可通过调节配方、烧结工艺等达到要求的性能指标——增大抗冲击强度 α_k 及断裂韧性 K_{IC} 。

而PDC由于结构上的特点,既具有PCD的性质,又兼有硬质合金的韧性,且易于焊接。

PCD与PDC的合成技术

一、基本方法

1. 碳素的生长聚结 碳素系指金刚石粉、石墨或二者的混合。利用六面顶或两面顶,在金属催化剂的作用下,合成多晶金刚石聚集体。在合成中,选用增压传压介质,如 Al_2O_3 、 BeO 、 MgO 等,这些介质受压后自身产生相当高的内压(图1),以补偿石墨在转化为金刚石的过程中所造成的压力损失,使体系的压力保持在石墨—金刚石平衡线以上(图2)。为此,介质的选择应满足下式:

$$\text{产生的内压} = \frac{3 \times \text{平均线膨胀系数} \times \text{温差}}{\text{平均压缩系数}};$$

$$\text{压缩系数} = \frac{3 \times (1 - 2 \times \text{泊松比})}{\text{杨氏模量}};$$

以 Al_2O_3 为例,其杨氏模量 3.2×10^{10} kg/cm²,泊松比0.2,热胀系数 9×10^{-6} ,代入上式。在1000℃时,内压力4.8万大气压。

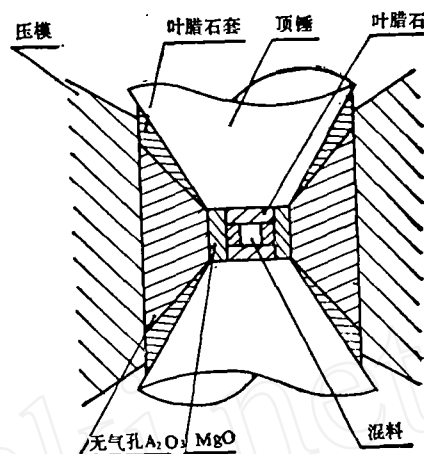


图1 PCD合成装置示意图

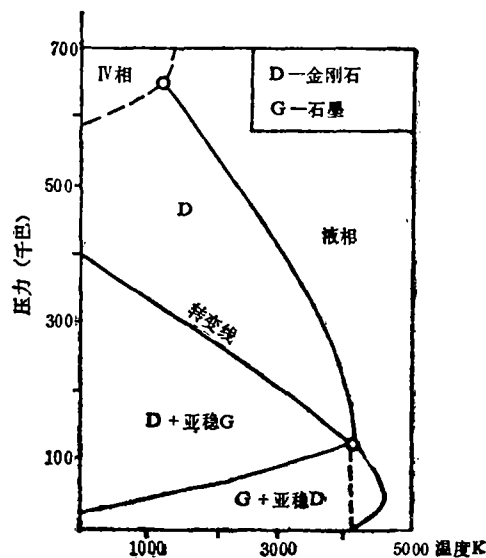


图2 碳的相图

2. Co、Ni或Ni合金的液相烧结方法 金刚石粉+Co的双相烧结,类似于硬质合金制法。Co可有效地粘结金刚石,使其聚结。加利福尼亚大学曾在62千巴和1590℃左右获得成功,X-光衍射图表明,除金刚石外,只有面心立方或 β -Co,没有六方 β -

Co或 α -Co, 热稳定性为450℃; 最佳配方为: 20% Co + (1~5 μ m) 金刚石粉(表1)。

钴的体积含量对PCD硬度的影响 表 1

配方 (D—金刚石)	克氏显微硬度 (kg/mm ²)
20% Co + (1~5 μ m) D	3000 $\pm$ 300
20% Co + (0~2 μ m) D	2900 $\pm$ 300
25% Co + (10~20 μ m) D	2200 $\pm$ 200
16% Co + (1~5 μ m) D	2100 $\pm$ 100
WC + 15% Co	1700 $\pm$ 50

3. Si、B及其亲合性金属的聚结方法
在Si、B等加金刚石粉的聚结中, Si粉转化为 β -SiC。 β -SiC的硬度及耐磨性高, 化学性能稳定, 实现聚晶的聚结。它占产品质量的16.5%, 体积的18.9%。该法最早由Blainley提出, 到1984年6月为止, 该方面专利达16件, 包括SiC, SiN及PDC, 如SYNDAX 3即用此法。

4. 爆炸合成法 该法类似于单晶爆炸合成。金刚石粉与粘结剂压成的坯料密度, 应为金刚石晶体密度的40%。低于此限, 空隙分布不均, 被冲击波摧溃, 因高温而引起石墨化; 密度太高, 需增大冲击压力, 而过高的冲击压力也导致石墨化。

5. PDC的合成技术 PDC金刚石层配方多为: 金刚石粉 + (Co、Fe、Ni、Si等) 或无其他元素粉末。因高温高压, 衬基的液相渗入金刚石粉; 而金刚石表面石墨化形成的石墨附在粘结金属上, 又结晶成金刚石形态。新品与原晶搭接后, 形成所谓的D-D (金刚石-金刚石) 键, 粘结金属有部分残留。

为便于使用, 图3是带散热作用的加长PDC衬基的焊接示意图, 它可提高焊接温度, 而保持金刚石层的受热低于700℃, 铜焊处1050℃, 有利于增加焊接强度及耐磨能力。

二、合成机理的分析

合成机理大致分三类 (图4): ①生长聚

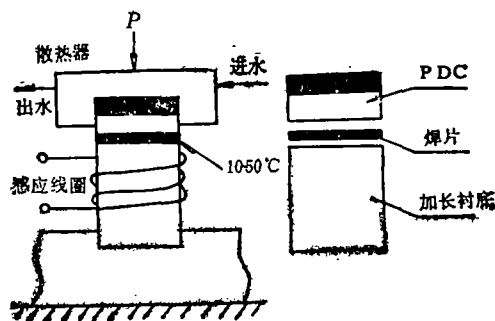


图 3 带散热器的焊接示意图

结。石墨或石墨与金刚石粉, 在催化剂作用下转变成金刚石, 在成核与生长过程中交互聚结。如合成单晶时, 偶尔发生的乱晶晶族。即属此列。②固相烧结或自身结合。在固相条件下, 受温度、压力作用, 离子表面能减小, 总面积趋于收缩, 在接触处相互聚结, 如梅加金刚石。③液相烧结。通过碳的溶剂, 如Co、Ni等实现金刚石的再结晶聚结。

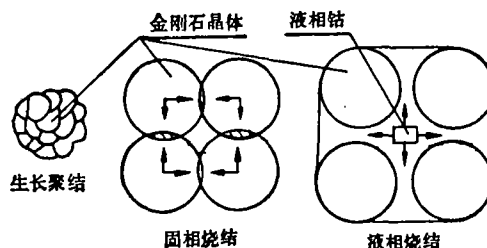


图 4 PCD聚结机理示意图

三、提高PCD、PDC性能的途径

进一步分析合成机理可知, 金属添加剂有利于合成, 但并不利于工具制造及使用。即使在石墨的热力学稳定区中, 常压, 700℃左右, Co、Fe、Ni等即能逐渐溶解, 使金刚石石墨化, 降低产品性能, 为此采取下列措施。

1. 金刚石粉粒表面的预处理 可用酸或碱处理、低温真空处理、低压惰性气氛热处理 (600℃), 以及低压 (小于1atm) 的惰性气氛的阳离子轰击处理 (图5)。

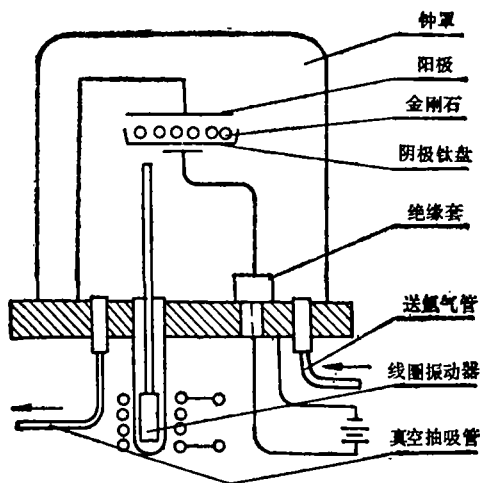


图5 阳离子轰击净化金刚石装置

2. 合理选择金属添加剂 选择金属添加剂的原则是：①尽可能地减少或剔除其在PCD、PDC中的残留。②选用较高熔点的添加剂，即使有少量残留，但会使产品的热稳定性得到提高。③尽可能地形成D-D键或类D-D键，如Si-D键也较好，因为Si与C的价电子相同，可形成牢固的共价键。④适量的Si、B能起到脱氧作用，形成热稳定性好、硬度与耐磨性高的碳化物，包括在金刚石表面隔绝Fe、Co的侵蚀，防止石墨化。

3. 防止石墨化和氧化 在空气中，金刚石表面石墨化温度为700℃，在真空中为1500℃。石墨化的危害甚于氧化，它存在于金刚石的内部和外部。尤其是内部的石墨化会伴随体积变化，产生内应力，加速裂纹的产生与分层。PDC金刚石与硬质合金界面上富集的Co，最容易产生石墨化。对此，可加入Si、B进行调节。

4. 注意热膨胀的影响 金刚石的热胀系数是硬质合金层的两倍。受热时产生的热应力会导致分层，影响产品质量。

PCD、PDC的性能测试

PCD、PDC的耐磨性、耐热性、冲击韧性是与钻探工作关系密切的三大主要性能。

能。

一、耐磨性的测试

耐磨性的测定有两种方法：耐磨系数法和磨削比法。前者是用PDC车刀切削充满砂的硬橡胶棒或填满硅的环氧树脂棒或均质的花岗岩棒，根据刀刃磨损面宽达0.10英寸时所耗的时间来表示耐磨性（表2）；磨削比法是用PCD切削Z₁或Z₂硬度的SiC砂轮，以砂轮失重与切刃失重之比来衡量（图6）。

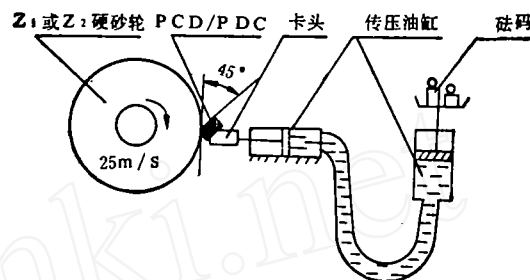


图6 磨削比测试原理图

耐磨性测试值 表2

品 种	耐磨系数（分钟）
STRATAPAX	200~300
天然金刚石	90~245
C-2硬质合金	2

二、耐热性的测试

它是指在空气或保护气氛中加热而保持耐磨性基本不变所承受的温度和时间（图7）。当然，也可在马弗炉中用焙烧后的相对失重及磨削比的减少程度来衡量（表3）。

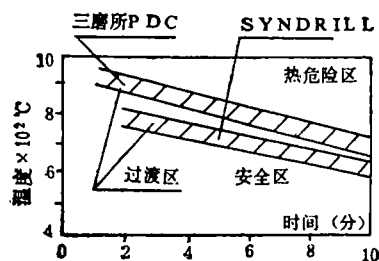


图7 PDC在空气中的耐热性

PCD耐热性能测试值 表 3

聚品种类	起始温度 (℃)	烧结温度 (℃)	焙烧时间 (分)	相对失重 (%)
黑色	720	1050	20	4.1
黄色(含硼)	970	1050	20	2.9

三、抗冲击强度的测定

用PCD、PDC车刀切削有轴向沟槽的花岗石棒料,根据车刀不发生崩刃、分层、破裂时所经受的冲击次数来确定(图8)。但对PDC的抗冲击强度测定,目前仍无统一标准。

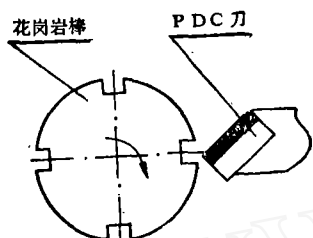


图 8 抗冲击性能测试示意图

四、压痕硬度测试

它是指受压头作用,试样抵抗局部破坏的能力。由于压头与试样硬度差不多,所以不易测定。而努氏(Knoop)硬度的压模是在平行四边形的对角形上产生楔形压模,一般认为适用超硬材料的测试(表4)。

努氏硬度测试值 表 4

试样品种	努氏硬度 10^9Pa
金刚石	55.9~102.0
SYNDITE	49.8
CBN	44.2
硬质合金	17.9
刚玉	17.0

五、抗压、抗弯强度的测试

系指试样抵抗整体破坏的能力,在受力状态上有别于压痕硬度,其试样处于二向应力状态;而压痕硬度测试的试样处于局部的三向应力状态,通常大于抗压强度值(图9,表5)。

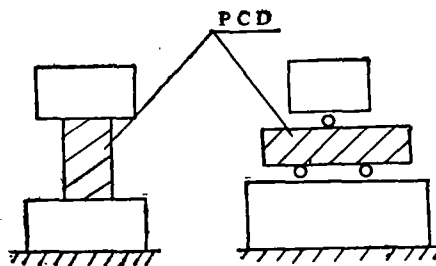


图 9 抗压及抗弯强度测试示意图

抗弯强度测试值 表 5

试样品种	抗弯强度 10^9Pa
SYNDITE010	1.15
刚玉	0.32
硬质合金	2.29

其他测试包括弹性模量、刚性模量、泊松比、热胀系数、密度等。建立PCD、PDC性能测试标准,有助于人们比较和选用产品。

PCD及PDC在地质勘探中的应用

PCD多用于表镶钻头及扩孔器的保径与补强。应注意的是,必须根据岩石的研磨性把金刚石体安放到适合位置(图10)。但PDC钻头,尤其是PDC岩心钻头的设计、制造与应用,目前尚不多见。

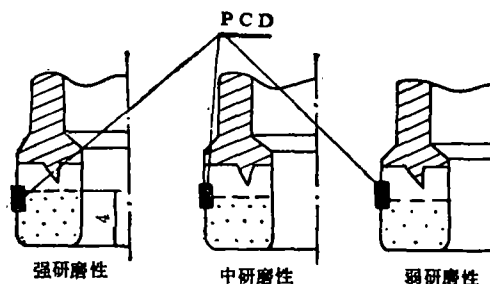


图 10 不同岩层PCD的安放位置

一、PDC钻头的设计与制做方法

1. 钎焊法 一般有两种方法:一是焊接法,适用于PDC与合金胎体的连接(图11),所用焊片牌号:AWS BAg-1:成分

45%Ag, 24%Cu, 16%Zn, 15%Cd, 熔点605℃, 流动温度620℃, 焊温低于750℃(700~735℃);另一种是压入法,适于把复合片压入钢体的紧配合连接,过盈量取0.001~0.003英寸。

2. 有关的参数设计 PDC金刚石层厚一般是0.5~1毫米,但GE公司证明厚度为0.5毫米时,耐磨性和抗冲击性能最佳。

切具在钻头上的镶焊角度,也是钻头的重要参数之一。如图12所示,负前角镶焊后,合力 F_R 垂直于PDC作用面,可得到衬基的良好支撑,金刚石机体不致断裂,而且后角的磨损会使刀角变得锋利。试验表明,随岩层从软到硬的变化,镶焊角应取 $- (5^\circ \sim 25^\circ)$,而以 -15° 所需的钻压、扭矩、功率最小,磨损也最小(图13)。

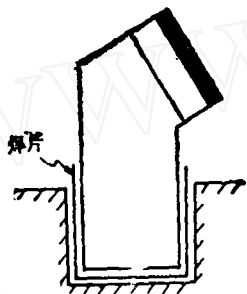


图 11 钻头镶焊

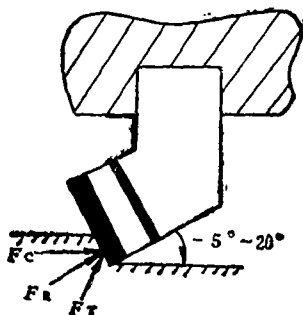


图 12 PDC钻头的负前角镶焊

二、PDC钻头的特点及存在的问题

1. 特点 ①自始至终保持锋锐,抗钝作用明显。②所需钻压与比能均小。③出刃大,流阻小,冷却充分。④适于软、中硬

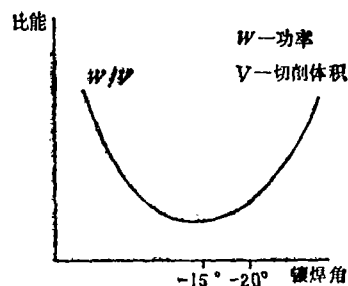


图 13 镶焊角与比能的关系曲线

层,切削的岩屑块大,效率高,经济效益最显著,在这一点上,远远优于单晶金刚石及硬质合金钻头,图14是Amoco Production公司研制的HSDS (High Speed Drilling System)快速钻进系统使用PDC的效果。⑤兼有金刚石和硬质合金的力学性能,适用于冲击回转,工程及水井钻探等。

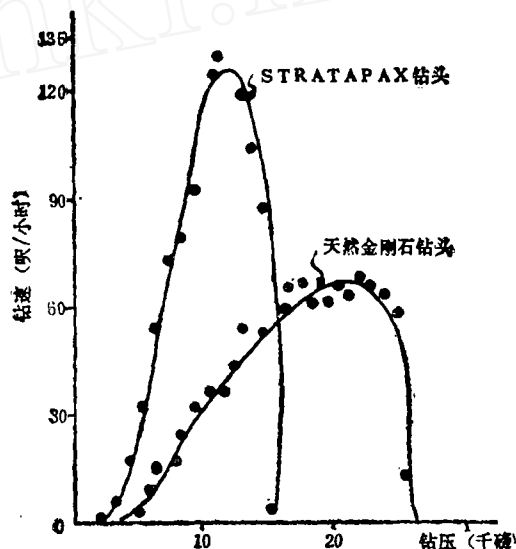


图 14 不同钻头的钻压钻速关系曲线

2. 存在的问题 国内PDC产品的金刚石层与基衬易开裂,寿命短、多为一次性使用。因此,应加强以下研究工作:①研制低熔点、高强焊料;②研究PDC钻头设计、制造工艺;③从根本上提高PDC自身的力学性能——耐热性、耐磨性、抗冲击韧性。

三、应用前景

PDC材料已在许多技术领域推广使用,

其所及范围正在迅速扩大。特别是SYNDA-X3的耐高温性能更引人注目。就目前的钻探技术基础而言,以下几个方面的应用应给予注意:①世界范围内的工程施工、大口径基础施工、水井钻探等工作量日益增长。PDC的优良特性,必将在这些工程中发挥愈来愈大的作用。②冲击回转等钻探新方法正在快速推广,但其专用切削具尚未妥善解决,而PDC材料在这方面确有很大的技术潜力。③随着PDC性能的不断改善,将其用于硬岩钻进,前景是乐观的。④十来年的实践已证明,PDC在石油钻井方面已获得迅速的推广,今后,在深度和广度方面,还将继续扩大PDC的市场。

不难想象,如果说金刚石曾导致钻探切削具及整个材料科学的革命,那么,随着

PDC的完善发展。金刚石钻进技术面貌必将产生飞跃性的变化。

本文在写作中,受到导师张祖培教授的指导,还得到了蒋荣庆副教授、耿瑞伦高级工程师的帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 焦魁一:磨料磨具与磨削,1987,第2,3期。
- [2] 赵云良等:人工晶体,1987,第16卷,第3期。
- [3] 王裕兴:柱状金刚石聚晶性能及其在地质勘探中的应用,《联合国亚太地区经济社会委员会钻、采、测研讨会论文集》,1985年。
- [4] Shafto, G.R.: IDR, 1985, №6.
- [5] Tomlinson, P. N., et al., IDR, 1985, №5
- [6] Roberts, D. C.: IDR, 1979, №7.
- [7] Tommy, M. Warren et al.: Drilling, Mar 1Apr., 1987.

The Synthetic Mechanism of PCD and PDC

Zhang Pingzhan

The development technology of PCD and PDC including their synthetic mechanism, testing and property measurement and the diamond setting technique on the bit, are introduced in this paper. The author trpthat diamonds of such types will play an important role to the development of drilling technique.

应重视“锰帽”对找金银矿的指示意义

“铁帽”金矿现已尽人皆知。“锰帽”(主要指非锰矿锰帽、次生堆积锰矿或锰土等)对找Au、Ag矿的指示意义,似乎还未充分引人注意。

“锰矿”中发现Au、Ag矿已不是个别现象。我国某些地方“黑土型”金银矿的发现,表明了“锰帽”的找矿指示意义。如大坊“黑土型”金矿,Au平均可达1.51g/t、Ag167g/t;七宝山锰土中含Au1.9g/t,Ag44.5g/t。栖霞山也是从氧化锰矿床开始,发现了Pb—Zn矿床,后又发现了伴生Au—Ag矿及单独Au矿体。在冷水坑铅锌银矿田中,从花岗斑岩体接触带向外,大致依次出现铁锰铅锌银

矿体→铁锰铅锌矿体→铁锰矿体的递变现象,在深部出现铜硫金矿体。

在我国各地、尤其是南方及东南一带,往往存在不少“无根”的堆积锰矿、铁锰土,有的含有Pb、Zn、Cu元素,甚至含Au、Ag元素异常;但过去“见锰找锰”,成效不大。对上述“锰帽”、尤其是受断裂带控制的复杂“铁锰帽”,对寻找Au、Ag矿或Au、Ag多金属矿的指示意义,是值得注意的。

(汪国栋)