

聚晶金刚石复合片

Polycrystalline Diamond Compact

供稿|贾成厂¹, 李尚劫² / JIA Cheng-chang¹, LI Shang-jie²

内 容 导 读

聚晶金刚石复合片采用金刚石微粉与硬质合金衬底在超高压高温条件下烧结而成。聚晶金刚石复合片既具有金刚石的高硬度、高耐磨性与导热性, 又具有硬质合金的强度与抗冲击韧性, 是制造切削刀具、钻井钻头及其他耐磨工具的理想材料, 也是功能材料的新突破。

聚晶金刚石复合材料是将聚晶金刚石薄层附着黏结在硬质合金衬底上的复合材料。聚晶金刚石复合片兼有聚晶金刚石极高的耐磨性以及硬质合金的高抗冲击性。金刚石层刃口锋利而且具有自锐性, 能够始终保持切削刃的锐利, 因此非常适用于石油和地质钻探中的软地层直至中硬地层的勘探, 效果非常好。聚晶金刚石复合片中的金刚石含量高达99%, 故金刚石层硬度极高、耐磨性极好, 其努氏硬度为 $6.5 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4$ MPa, 甚至更高^[知识小贴士1]。硬质合金基体克服了聚晶金刚石硬而脆的不足, 大大提高了产品整体的抗冲击韧性。硬质合金的易焊接性则解决了聚晶金刚石很难通过焊接方法与其他材料结合的难题, 可以使聚晶金刚石复合片竖直镶焊在钻头上。聚晶金刚石复合片因自身性能优越, 国内外竞相研制和生产, 从而品种规格日益繁多, 如图1所示。

主要特性

1) 具有极高的硬度。聚晶金刚石的硬度为HV7500~9000, 仅次于天然金刚石。而且其硬度和

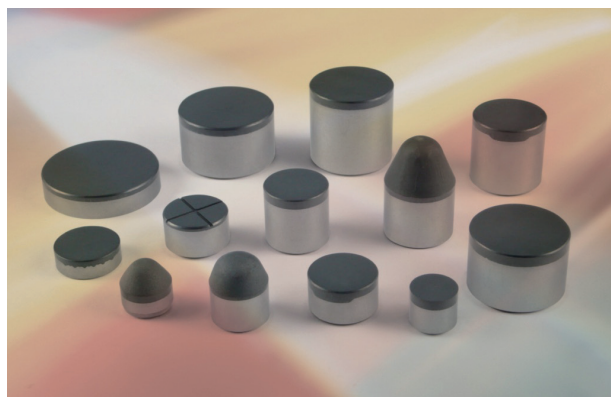


图1 聚晶金刚石复合片

耐磨性各向同性, 不需选向。其强度由于有韧性较高的硬质合金支撑, 复合抗弯强度可达1500 MPa。

2) 具有很高的耐磨性。聚晶金刚石的耐磨性一般为硬质合金的60~80倍。在切削硬度较高(>HV1500)的非金属材料时, 耐用度极高。

3) 具有较低的摩擦因数。聚晶金刚石与有色金属的摩擦因数为0.1~0.3, 而硬质合金与有色金属的摩擦因数是0.3~0.6。由聚晶金刚石(简称PCD)材料制

作者单位: 1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 深圳市海明润超硬材料股份公司, 深圳 518128

作的PCD刀具，与硬质合金刀具相比可降低切削力和切削温度约1/2~1/3。

4) 具有很高的导热性。聚晶金刚石的导热系数是硬质合金的1.5~7倍，可以大大降低切削区的温度，提高刀具耐用度。

5) 具有较小的膨胀系数。聚晶金刚石的线膨胀系数很小，约为一般钢的1/10。另外，因为刀刃锋利，已加工表面加工硬化程度仅为硬质合金刀具的1/3左右，所以加工精度高。

6) 可以根据需要制作成各种尺寸和形状。

7) 表现出比单晶金刚石明显优越的韧性和抗冲击性能，在一定程度上弥补了单晶金刚石脆性大、易解理破裂的缺点。

发展简史

人们对制造聚晶金刚石的设想大概来源于对天然“卡布纳多”金刚石的认识——这种金刚石由无数微小的金刚石颗粒组成，含有少量的杂质，颗粒呈无序排列、无解理面，具有很高的硬度、强度和耐磨性，在自然界很稀少。从20世纪60年代起，美国与前苏联的科学家就尝试人工合成“卡布纳多”。1964年GE公司的Delai首次以“某些金属添加剂能使金刚石与金刚石之间产生直接结合”申请了美国专利。1966年Blainley等人提出用亲和性金属为结合剂制取金刚石聚结体。1967年前苏联斯拉乌季契的金刚石与硬质合金的混合烧结体以及由石墨相变聚结的人造“巴拉斯”和人造“卡布纳多”的报告相继发表。1970年美国Hall和Stromberg完成烧结金刚石的试验。1971年katzman公布金刚石微粒通过钴熔融再结晶聚结的报告。1971年GE公司发明了由硬质合金支撑的聚晶金刚石复合片(简称PDC)；1972—1973年正式用于商品化生产，起初应用于机械加工刀具；1976年正式向市场提供石油、地质钻头专用系列产品；1981年该产品获美国近海技术工程特别贡献奖。

在英国，De Bees公司于1977年研制成功适合于机械加工用的PDC，1983年向市场出售石油、地质钻头专用系列PDC产品。而美国的合成公司于1983年才进入PDC市场，经过卓有成效的研发工作及坚持不懈的努力，使其产品的耐磨性、抗冲击性大为提高，从而在1997年成为了钻井PDC市场份额

的领先者。另外美国的梅加金刚石公司、丹尼斯工具以及凤凰晶体公司也分别向钻头公司及其他钻井工具服务公司或一些定向的终端用户提供PDC、牙轮钻头专用的一些异形PDC齿及轴承用PDC。多年来PDC在诸多应用领域的卓越表现证明，这无疑是材料科学领域具有划时代意义的发明^[1-6]。

主要分类

结合剂类型的不同导致聚晶金刚石的显微组织结构中金刚石相的结合方式及其性能出现明显差异。划分聚晶金刚石类型对实际应用具有重要意义。从合成工艺、产品宏观特性及显微结构特点的角度出发，聚晶金刚石可以分为三种类型。

1) 生长-烧结型聚晶金刚石。

金刚石颗粒被烧结在一起，晶粒之间界面上以金刚石-金刚石键合方式结合，金刚石相形成整体的刚性骨架结构。作为烧结助剂的铁族金属或合金则以孤岛形态弥散分布在骨架内。该类聚晶金刚石常用的结合剂是Co或Co合金、Ni或Ni合金。烧结过程中以金刚石颗粒长大和颗粒间烧结颈的生长为主，该种聚晶金刚石具有耐磨性好、硬度高等特点，但其热稳定性较差，耐热温度一般在700℃左右。图2为生长-烧结型聚晶金刚石的显微组织示意图。

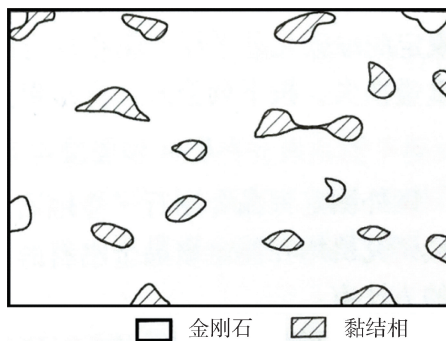


图2 生长-烧结型聚晶金刚石的显微组织

2) 烧结型聚晶金刚石。

结合相主要是碳化物相，它将金刚石颗粒包络结在一起，形成典型的粉末冶金液相烧结材料的显微组织结构，见图3。常用的结合剂有Si、Ti、Si-Ti、Si-Ni、Si-Ti-B等。烧结型聚晶金刚石有很好的耐热性，耐热温度可达1200℃。与生长-烧结型聚晶

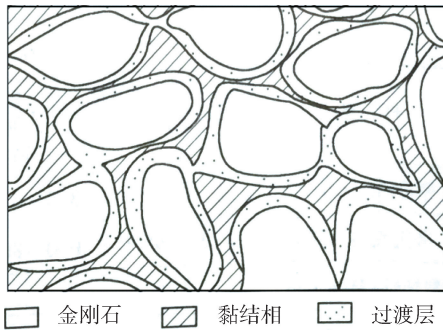


图3 烧结型聚晶金刚石的微观组织

金刚石相比，其耐磨性较差，但成本低，对于一些对耐磨性要求不高或对耐热性要求较高的应用场合烧结型聚晶金刚石有其优势。

3) 生长型聚晶金刚石。

以石墨和触媒金属为原料，在超高压高温条件

下使石墨转变为金刚石，并依靠金刚石的生长使金刚石颗粒烧结在一起。由于石墨不能完全转变，聚晶金刚石的性能很难控制。该种类型的聚晶金刚石仅限实验室试制，还未见商品化产品。

制造工艺

聚晶金刚石和金刚石复合片一般由静态超高压-高温方法制造，所用设备主要有六面顶金刚石专用液压机和年轮式两面顶压机，这些超高压设备与合成人造金刚石单晶所用设备完全相同。

1) 聚晶金刚石和金刚石复合片生产工艺流程，见图4和图5。

2) 静态超高压设备。

目前生产聚晶金刚石和金刚石复合片的静态超

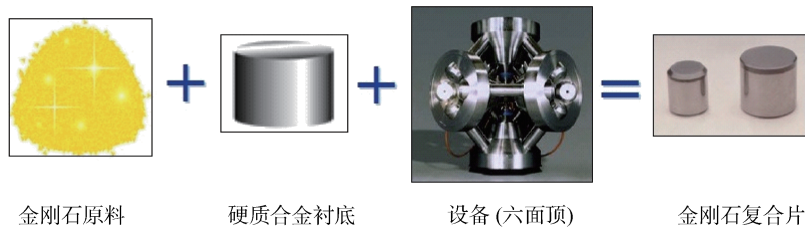


图4 聚晶金刚石复合片生产示意图

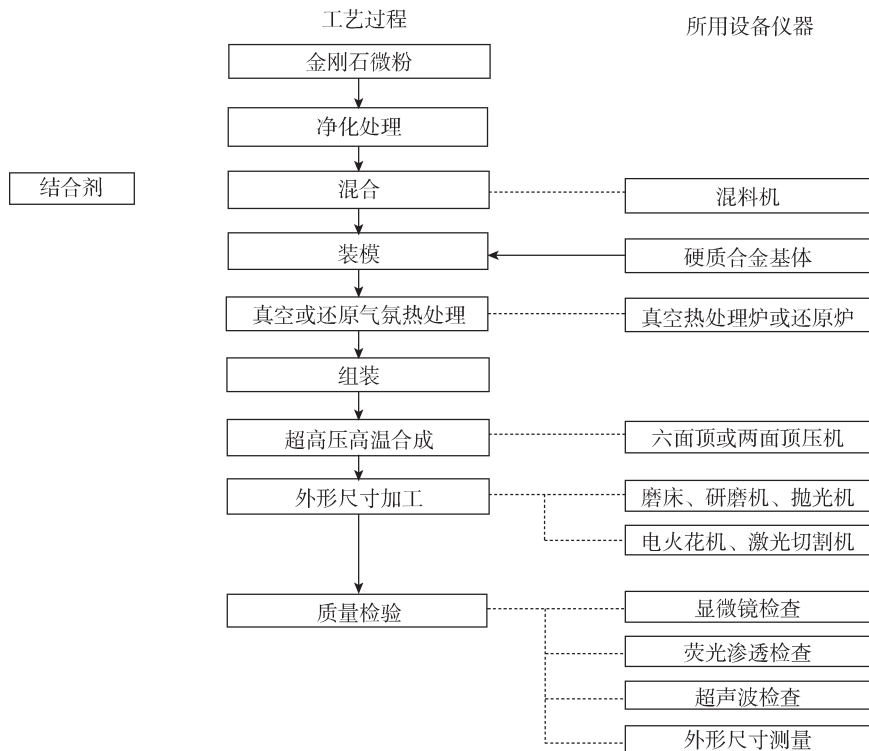


图5 聚晶金刚石和金刚石复合片生产工艺流程

高压设备有两种类型：中国(包括少部分国外厂家)普遍采用铰链式六面顶超高压设备(或称作六面顶压机)作为主要设备；国外则主要采用年轮式两面顶超高压设备(或称作两面顶压机)。

六面顶超高压设备生产聚晶金刚石或金刚石复合片的优点是：产生的压力场更接近水静压力，合成腔内的应力场状态更为合理；机器工作效率高，设备造价相对低廉。缺点是合成腔体大型化困难。

两面顶超高压设备生产聚晶金刚石或金刚石复合片的优点是：压力和温度的控制精度较高；合成腔体大型化易于实现，适合于生产大尺寸产品或单次合成多个产品。缺点是设备运行成本高。

性能指标

1) 耐磨性。

聚晶金刚石作为切削或钻削工具材料使用时，其耐磨性与工具的寿命具有直接的对应关系，因此耐磨性成为聚晶金刚石最重要的性能指标。聚晶金刚石的耐磨性通常用磨耗比来表示。目前聚晶金刚石磨耗比的测定方法采用的是行业标准“人造金刚石烧结体磨耗比测定方法”。

2) 热稳定性。

热稳定性也被称为耐热性，一般用耐热温度表示，是指聚晶金刚石要保持性能基本不变所能承受的最高热处理温度。热稳定性是聚晶金刚石重要的性能指标之一，它涉及到制作聚晶金刚石工具的工艺过程以及工具的使用环境，是工具制造者必须重点考虑的性能参数。加工制造时所用温度过高或工具在过高温下使用，都会使聚晶金刚石工具使用效果变差。

3) 抗冲击韧性。

抗冲击韧性是指聚晶金刚石或金刚石复合片在冲击载荷作用下不发生破坏的最大能力。该性能指标对于聚晶金刚石工具能否发挥其具有硬度高、耐磨性好、寿命长等特点至关重要。

4) 抗弯强度。

采用三点弯曲试验测定聚晶金刚石的抗弯强度。聚晶金刚石试样可以制成棒状，也可以是圆片状。

5) 硬度。

聚晶金刚石的硬度值很高，仅次于单晶金刚石，一般用努氏(Knoop)硬度来测量。

6) 导电性。

一般来讲，聚晶金刚石导电性不是很好，电阻值很大。普通的电火花加工设备很难胜任对聚晶金刚石的加工，必须有专用的电火花加工电源才能够获得可以接受的加工速度。即使如此，专用电火花设备加工聚晶金刚石仍比普通电火花设备加工金属材料要慢很多。

7) 耐腐蚀性。

生长-烧结型聚晶金刚石在酸液或碱液中长时间加热处理后，其力学性能(硬度、耐磨性等)基本保持不变。生长-烧结型聚晶金刚石在强酸处理后，由于作为结合剂的金属相与酸反应后从聚晶金刚石(简称PCD)中被浸出，PCD的导电性明显下降。

烧结型聚晶金刚石的主相金刚石和结合相碳化物都具有耐酸碱腐蚀的特性。聚晶金刚石在酸液或碱液中长时间加热处理后，其力学性能和物理性能基本保持不变。

应用领域

1) 聚晶金刚石钻头。

适用于石油钻探、地质勘探的小直径聚晶金刚石钻头(图6)成本相比于天然金刚石非常低廉，且耐磨性高。

2) 聚晶金刚石喷嘴。

目前五金和机械行业进行喷砂喷丸加工时普遍使用的是氧化铝陶瓷喷嘴、硬质合金喷嘴和碳化硼喷嘴。由聚晶金刚石材料制成的喷嘴比普通材料喷嘴的寿命提高了10~200倍，获得了前所未有的长使用寿命。采用聚晶金刚石喷嘴能够大幅降低材料消耗，明显提高工作效率，还可以大大减少市场对陶瓷磨料和碳化物的需求，具有明显的节能和环保的社会效益。

聚晶金刚石喷嘴具有性能可靠、寿命极长的特点，适用于很多耐磨性要求高的场合。同时因为具有耐酸、耐碱、耐腐蚀的特点，聚晶金刚石喷嘴还适用于水切割、酸碱液喷口、泥浆喷射口等场合，市场和应用前景极为可观。

3) 金刚石复合片止推轴承。

螺杆钻具是石油钻井中以泥浆为动力的一种井下动力钻具。新型螺杆钻具的传动轴总成采用了硬质合金径向轴承和金刚石复合片的平面止推轴承(图7)，使



图6 聚晶金刚石钻头



图7 金刚石复合片止推轴承

其寿命更长承载能力更高。

4) 石材加工。

将钻探用金刚石复合片切割成四方形或长条形应用于软石材的开采和切割工具，可以得到更高的加工效率。

5) 其他耐磨器件的应用。

聚晶金刚石用于电子元器件贴片封装贴片机的吸嘴、要求高耐磨的V形槽表面、要求高耐磨或低粗糙度的模具或夹具部件等都取得了好的使用效果。

未来发展方向

1) 聚晶金刚石和金刚石复合片的尺寸大型化。

随着生产技术的进步和应用领域的不断拓展，可能对聚晶金刚石和金刚石复合片工具或刀具的尺寸大型化要求会越来越强烈。

目前，某些国外公司可批量生产直径达50.8~80.0 mm的规格产品。甚至有国外厂家声称已制造出可以商品化的直径120 mm的金刚石复合片。

近年来，国内刀具用金刚石复合片生产技术研究也取得了长足的进步，目前市场上已可提供最大直径尺寸达40~50 mm规格的质量优良的产品。

聚晶金刚石和金刚石复合片的尺寸大型化能够

扩大其应用范围，加工出更多或形状更复杂的小单元。更重要的是对于刀具和拉丝模这类用途，大直径产品可以大大降低聚晶金刚石和金刚石复合片小单元的成本，将更受欢迎。

2) 聚晶金刚石和金刚石复合片的晶粒细化。

金刚石晶粒细化可以显著提高材料的抗弯强度，同时使金刚石复合片工具获得更低的加工表面粗糙度。目前的切削刀具用金刚石复合片和拉拔工具用聚晶金刚石的金刚石晶粒度都在微米级水平。对亚微米级甚至更细的聚晶金刚石的研究已有二、三十年历史，大部分研究采用的是爆炸法。虽有一定的研究成果，但整个研究水平未见明显提高。另外，因为其制作的高难度和性能的局限，至今还未出现广泛的应用。

晶粒的细化会给聚晶金刚石带来更好、更特别的性能，因此它仍然是未来聚晶金刚石发展的方向。近十几年来纳米技术的蓬勃发展，也促使专家学者关注并投入到纳米晶粒度多晶金刚石的研究中。工业应用也一直期待着由稳定的制造工艺得到稳定的纳米聚晶金刚石产品。

3) 金刚石复合片层间内界面的新型结构设计。

非平面结合是指硬质合金基体与聚晶金刚石层间采用波浪形、锯齿形等曲面结合，后来又进一步发展为台阶形、同心圆、螺旋、间断的圆弧或其他更复杂的立体几何形式结合。这些措施在一定程度上提高了复合片的机械结合强度，降低了硬质合金基体与聚晶金刚石层间的残余应力，提高了钻齿的整体抗冲击强度，取得了很好的使用效果。通过有限元计算可以得到不同形状层间内界面下金刚石复合片的残余应力分布，从而判断所设计的层间内界面结构是否合理。从20世纪90年代起，金刚石复合片石油钻齿出现了非平面结合的革命性改变。因

此,如何设计出更合理更有效的界面结构,是改进和提高金刚石复合片性能质量的重要技术,也是未来金刚石复合片的研究发展方向之一。

4) 金刚石复合片表面状态的改性研究。

20世纪90年代中后期,开始大量采用镜面抛光的钻探用金刚石复合片钻齿。经过抛光的金刚石表面被认为更有利于金刚石复合片钻齿的排屑,降低了金刚石复合片钻头发生泥包的概率,能够明显提高钻进速度,延长钻头使用寿命。

将金刚石复合片中的钻去除可以提高耐热性的研究早在20世纪80年代已有报道。美国NOV公司重新利用该成果近几年推出脱钻金刚石复合片,并得到专利保护。脱钻金刚石复合片是将金刚石复合片表面深约0.3 mm的钻相从金刚石相间去除,消除了金刚石复合片工作在较高温度下钻的危害作用,大大提高了金刚石复合片钻齿的耐磨性,据称可以比未脱钻的金刚石复合片寿命提高三倍。

5) 异型端面金刚石复合片技术研究。

钻探用外齿型金刚石复合片钻齿是将金刚石复合片钻齿的金刚石端面由平面改为齿面,齿面可以是波浪形、锯齿形或梯形。焊接金刚石复合片钻头时应使金刚石端面上异型沟槽指向岩石面,在岩石钻探工作中带沟槽钻齿的工作部位(刃口)逐渐形成了一排“牙齿”,这排齿的切岩能力和效果要远胜过平面无齿的金刚石复合片钻齿,而且这种效果基本上可以一直保持到整个钻齿失效。用这种新型钻齿制作成钻头,可以明显改进金刚石复合片钻齿的破岩效率,特别是对付软弱型岩层,解决了金刚石复合片易打滑的技术难题。

6) 少添加或无添加黏结相聚晶金刚石技术的研究。

在少添加乃至无添加黏结相的条件下,将金刚石烧结在一起,是超高压合成聚晶金刚石(PCD)研究领域专家学者长期以来要实现的目标。自从透明的聚晶立方氮化硼研制成功以来,一直期待着纯的、一定厚度的透明PCD能够诞生。因为纯PCD不但会在工具材料的性能上产生飞跃,也会在功能材料上迎来广阔的应用空间。

参考文献

[1] 赵云良. 金刚石复合片及其石油、天然气钻头发展概况. 超硬材料工程, 2009, 21(2): 23

[2] 赵云良, 赵爽之, 闫森. 金刚石烧结体(PCD与PDC)的发展概况(一). 超硬材料工程, 2013, 25(4): 24

[3] 徐国平. 钻探用聚晶金刚石复合体高压合成、性能表征与优化研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2010

[4] 张献振. 土壤动物爪趾仿生PDC钻头研制与试验研究[学位论文]. 沈阳: 吉林大学, 2012

知识小贴士

努氏硬度是以发明人美国的Knoop命名的。过去又称克氏硬度、克努普硬度、努普硬度。在我国列为小负荷硬度试验,也可称其为显微硬度。它与显微维氏硬度实验一样,使用较小的力以特殊形状的压头进行实验。测量压痕对角线求得硬度值。努氏硬度实验主要用于金属学、金相学研究。它特别适于测试硬而脆的材料,常被用于测试珐琅、玻璃、人造金刚石、金属陶瓷及矿物等材料。还可用于表面硬化层有效深度的测定,用于细小零件、小面积、薄材料、细线材、刀刃附近的硬度、电镀层及牙科材料硬度的测试。努氏硬度实验没有专门的硬度计,通常是共用显微维氏硬度计,只要更换压头并改变硬度值的算法即可。努氏硬度是作为绝对数值而测得的硬度,主要在加工方面使用该数值。一般来说,天然金刚石的努氏硬度为 $7.0 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^4$ MPa。聚晶金刚石复合片中的金刚石含量高达99%,故金刚石层硬度极高,其努氏硬度为 $6.5 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4$ MPa,甚至更高,仅次于天然金刚石。

作者简介:

贾成厂,男,日本TOHOKU大学博士,日本神奈川科技园博士后,北京科技大学教授、博士生导师,联系电话:010-62334271, E-mail: jcc@ustb.edu.cn。主要社会兼职:中国复合材料学会理事,中国金属学会粉末冶金分会副理事长兼秘书长,《粉末冶金技术》副主编兼编辑部主任,《复合材料学报》、《粉末冶金工业》等期刊的编委,《金属世界》特约撰稿人。主编、参译学术专著12本,获国家发明专利30余项。发表学术论文200余篇,其中被SCI检索76篇,被EI检索127篇,被他引150余次。获教育部科技进步二等奖、中国冶金教育协会优秀教材一等奖、中国有色金属学会优秀期刊二等奖、中国金属学会优秀工作者、“挑战杯”全国大学生科技竞赛优秀指导教师、复合材料学会《复合材料学报》杰出编委等多项奖励。

李尚劫,男,硕士,高级工程师。1985年起一直从事超硬材料相关工作:1985—1993年在郑州磨料磨具磨削研究所从事聚晶金刚石的研究;1993—2002年主持建立了石油钻探用金刚石复合片生产线项目。现任深圳市海明润超硬材料股份公司董事长、总经理,指导并参与公司研发及生产技术相关工作,是公司的技术带头人。个人共获得发明专利6项、实用新型专利7项。1988年公派赴日本科技厅无机材料研究所研修,完成“超因瓦合金作助剂金刚石烧结的研究”;1991年负责完成机电部课题“微米级金刚石烧结技术的研究”,课题获机电部科技进步奖;1998年负责完成“金刚石复合片的研制”项目;2002年至今依靠卓越的研究开发能力领导深圳市海明润超硬材料股份公司成为金刚石复合片的先进企业。