

聚晶金刚石薄膜合成工艺的研究

江文清, 骆忠良

(九江职业技术学院 机械工程学院, 江西 九江 332007)

摘要: **目的** 优化聚晶金刚石(PDC)薄膜的合成工艺参数。**方法** 以保温时间、冷却时间、烧结温度为变量,设计PDC薄膜合成正交实验,以旁热式组装合成块进行烧结,测定PDC烧结成品的硬度、磨耗比、电阻值,确定每组烧结品的完整数,并通过综合平衡法对正交实验结果进行分析。**结果** 保温时间、冷却时间、烧结温度在不同程度上影响PDC的综合质量。**结论** 最佳工艺参数为:合成温度1350℃,加热时间5 min,冷却时间11 min。

关键词: 聚晶金刚石薄膜; 合成工艺; 正交实验

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0114-04

Research on Synthesis Process of Polycrystalline Diamond Film

JIANG Wen-qing, LUO Zhong-liang

(College of Mechanical Engineering, Jiujiang Vocational and Technical College, Jiujiang 332007, China)

ABSTRACT: **Objective** To optimize the parameters for the synthesis process of polycrystalline diamond (PDC) films. **Methods** Using the holding time, cooling time and sintering temperature as variables, orthogonal experiments were designed for the synthesis of PDC film. The side-assembling block was used for thermal sintering, the hardness, wear ratio and the resistance value were measured for the sintered finished PDC, and the amounts of intact products were determined for each group of sintered products, and the orthogonal experimental results were analyzed by the overall balance method. **Results** Holding time, cooling time and sintering temperature affected the overall quality of PDC to varying degrees. **Conclusion** The optimal parameters were: synthesis temperature 1350℃, heating time 5 min, cooling time 11 min.

KEY WORDS: polycrystalline diamond film; synthesis process; orthogonal experiment

聚晶金刚石(PDC)薄膜材料由于性能的特殊性,已广泛应用于车削加工、煤田开采、地质钻头、磨削器具等领域。PDC薄膜是通过高温高压工艺,合成并粘附在硬质合金基体材料上的^[1]。PDC薄膜合成以后,整个基体材料需经过表面磨削、表面超声波清洗、保温热处理等工艺,PDC薄膜材料的优异性能可大大提高硬质合金基体材料整体的硬度、耐磨性、导热性等。随着制造业、矿业和石油行业的迅速发展,人们对

PDC超硬材料的使用性能、使用寿命提出了更高的要求^[2]。PDC薄膜合成工艺比较复杂,影响因素较多,各大企业使用设备不一样,合成工艺也不一样,行业内没有合理PDC薄膜合成工艺参数的相关报道,这严重阻碍了PDC产品的研制与开发。文中以典型的国产6×13.5MN铰链式六面顶压机为例,探讨PDC薄膜合成工艺。

收稿日期: 2013-12-11; 修订日期: 2014-01-14

Received: 2013-12-11; Revised: 2014-01-14

作者简介: 江文清(1980—),男,都昌人,硕士,主要从事材料成形及处理等方面的研究。

Biography: JIANG Wen-qing (1980—), Male, from Duchang, Master, Research focus: material forming and processing.

1 合成工艺

1.1 原料及其预处理

实验所用金刚石粉末的粒度为 12,26,42,52 μm 几种,使用前需经过表面预处理。将金刚石粉末浸入高温碱性溶液中,滴入 1~4 滴甲基橙指示剂,加入中低浓度硫酸,使溶液呈微酸性。然后将金刚石与低浓度酸液按 1:4.8 的体积比混合,在电炉上煮沸 45 min,装在密闭金属容器中,放入冷水中冷却^[3]。利用智能高温烘箱烘干,用丙酮清洗 30 min,每次清洗三遍。最后把处理好的金刚石粉末置于干燥皿中,待用。

基体材料选用表相层富钴的梯度硬质合金,牌号为 YG15,YG12,YG8 三种。硬质合金用 5 g/L 的氢氟酸去除掉厚的氧化皮与红色铁锈,时间控制在锈除干净为止,一般 20 min 就能除净^[4]。

所用叶腊石为 32.5 mm×32.5 mm×16 mm 的粉压块。叶腊石先置于高温窑炉内煅烧,再冷却后备用,其经历的煅烧温度为:100℃→2 h 升温至 170℃→2.5 h 升温至 260℃→2.6 h 升温至 325℃→2.9 h 冷却。在不同煅烧温度下,显气孔率、吸水率、体积密度、真比重、比表面积等均有明显变化^[5]。叶腊石块不能放在冷却液中冷却,应让它随炉冷却至 80℃,再放置于低温烘箱中保存备用^[6]。

1.2 PDC 薄膜合成

聚晶金刚石复合片合成工艺流程如图 1 所示。真空处理是对金刚石表面进行预石墨化,通过控制真空烧结时间可以调整金刚石表面石墨化率。

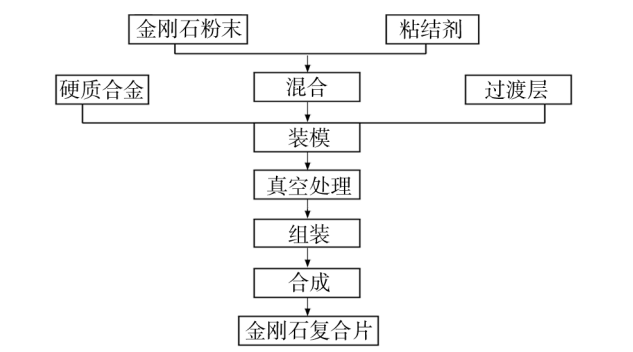


图 1 PDC 合成流程图

Fig. 1 Flow chart of PDC synthesis process

如图 2 所示。

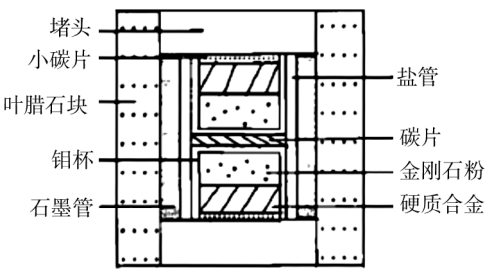


图 2 合成块组装图

Fig. 2 Assembly diagram of synthesis blocks

将压块组件在国产 6×13.5MN 铰链式六面顶压机上进行超高压高温合成^[7]。通过耐驰 WIL805USC 量热仪测量耐热金属的相变温度,并外延得到油压与合成腔体内压力的关系曲线,这样测得的温度有一定的滞后性^[8],需淬火观察组织中是否有新相形成,以此确定合成腔体压力的标准值,如图 3 所示。利用耐高温的镍铬-镍硅热电偶测定合成温度,用万用电表测热电偶电势得到电势值^[9],如图 4 所示。

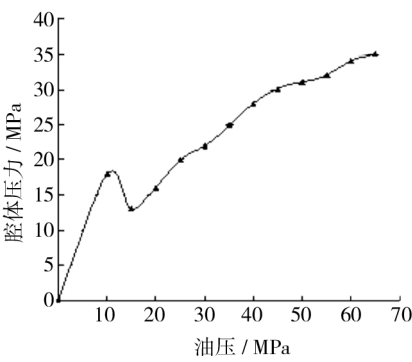


图 3 油压与腔体压力的关系

Fig. 3 Relationship between oil pressure and cavity pressure

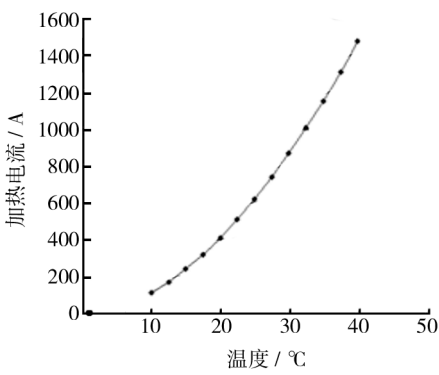


图 4 温度与加热电流的关系

Fig. 4 Curve of temperature and heating current

实验中合成的是 φ14 mm 的 PDC,合成块组装图

2 正交实验

2.1 实验设计与结果

正交实验具有均匀分散、齐整可比的特点,工作量也有所简化^[10],在实验因素较多时,可以通过析因的方式实现最优化设计,具有很高的效率^[11]。本实验固定合成压力(4.8 MPa)、升温速度(180 ℃/min)及其他条件,以保温时间(U)、冷却时间(V)和烧结温度(W)作为变量,选用正交表 $L_9(3^4)$ 进行正交实验^[12],因素水平见表1,实验设计方案见表2。每组实验合成8片,抽样测量磨耗比和电阻值,不脱层、不开裂、掉边不严重则判定为样品完整,将磨耗比高、完整个数多、电阻小作为优化依据^[13]。实验结果一并列入表2。

表 1 因素水平表
Tab.1 Factors and levels

水平	因素		
	保温时间 (U)/min	冷却时间 (V)/min	烧结温度 (W)/℃
1	2	2	1250
2	5	7	1350
3	7	11	1450

表 3 实验结果分析
Tab.3 Analysis of test results

	磨耗比/($\times 10^4$)				电阻/ Ω				完整数			
	U	V	C	W	U	V	C	W	U	V	C	W
K_1	22.2	21.3	24.5	15.7	5.1	5.3	4.2	7.2	19.0	11.0	19.0	21.0
K_2	25.7	22.2	22.0	33.5	4.3	4.2	3.1	1.9	18.0	21.0	17.0	19.0
K_3	21.4	25.8	22.8	20.1	2.8	2.7	4.9	3.1	18.0	23.0	19.0	15.0
k_1	7.4	7.1	8.2	5.2	1.7	1.73	1.4	2.4	6.3	3.7	6.3	7.0
k_2	8.6	7.4	7.3	11.2	1.4	1.4	1.0	0.6	6.0	7.0	5.7	6.3
k_3	7.1	8.6	7.6	6.7	0.9	0.9	1.6	1.0	6.0	7.7	6.3	5.0
极差 R	1.5	1.5	0.6	6.0	0.8	0.83	0.6	1.4	0.3	4.0	0.6	2.0
因素主→次	W→U,V				W→V→U				V→W→U			
优方案	U2V3W2				U3V3W2				U1V3W1			

3 结论

PDC 薄膜的最佳合成工艺参数为:合成温度

表 2 实验方案及结果
Tab.2 the test scheme and test results

编号	保温时 间 U	冷却时 间 V	空列 C	烧结温 度 W	磨耗比/ ($\times 10^4$)	电阻 / Ω	完整 数
1	1	1	1	1	4.8	3.2	5
2	1	2	2	2	10.2	0.7	7
3	1	3	3	3	7.2	1.2	7
4	2	1	2	3	6.6	1.2	2
5	2	2	3	1	5.7	2.8	8
6	2	3	1	2	13.4	0.3	8
7	3	1	3	2	9.9	0.9	4
8	3	2	1	3	6.3	0.7	6
9	3	3	2	1	5.2	1.2	8

2.2 实验结果分析

通过综合平衡法对表2的测试数据进行分析^[14],如表3所示。保温时间(U)对磨耗比的影响较大,保温时间越长,磨耗比值越大(如U2)。当然从数据看,保温时间对电阻、完整数都有影响,但影响不明显。冷却时间(V)对电阻的影响较大^[15],甚至有决定作用。冷却时间越长,电阻越小,导电性弱有利于刀具切削加工。烧结温度(W)的适当选择有利于产品的完整合格性,直接影响经济指标^[16]。经过对比,再结合工艺的可能性和产品的经济性,最优方案应该优先考虑U2V3W2,即保温时间5 min,冷却时间11 min,烧结温度1350 ℃。

1350 ℃,加热时间5 min,冷却时间11 min,烧结压力4.8 MPa,升温速度180 ℃/min。此烧结工艺只适合于本实验设备及合成块组装,但可对其他实验条件下PDC的合成提供一定参考。

参考文献

- [1] 张碧云,曲燕青,谢红梅.类金刚石膜的制备技术及应用领域概况[J].表面技术,2007,36(3):70—73.
ZHANG Bi-yun, QU Yan-qing, XIE Hong-mei. Review of Preparation and Application of Diamode-like Carbon Films [J]. Surface Technology, 2007, 36(3): 70—73.
- [2] MORELOCK C R. Composite of Polycrystalline Diamond and/or Cubic Boron Nitride Body/Silicon Carbide Substrate;US, 4242106 A[P]. 1980-12-30.
- [3] 王晓波,金凤美,姜云波. KOH 对镁合金微弧氧化过程及膜层耐腐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 1—3.
WANG Xiao-bo, JIN Feng-mei, JIANG Yun-bo. KOH Impact on Magnesium Alloy Micro-arc Oxidation and Corrosion Resistant Coatings [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 1—3.
- [4] 王春雨,覃春林,王鑫宇. 热加工对复合板不锈钢表层晶间腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 2—4.
WANG Chun-yu, QIN Chun-lin, WANG Xin-yu. Effect of Hot Working on Intergranular Corrosion on Composite for Stainless Steel Plate Sureface [J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 2—4.
- [5] 姜梅,李旭东. 温度对 LY12CZ 铝合金疲劳短裂纹及扩展行为的影响[J]. 装备环境工程, 2013, 10(3): 3—5.
JIANG Mei, LI Xu-dong. Influence of Temperature on Short Fatigue Crack Propagation Behavior of LY12CZ Aluminum [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(3): 3—5.
- [6] 熊礼威,崔晓慧,汪建华. 纳米金刚石薄膜的应用及其研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 1—4.
XIONG Li-wei, CUI Xiao-hui, WANG Jian-hua. Application and Research Progress of Nano Diamond Films [J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 1—4.
- [7] 徐国平,梁红原,杨世珍,等. 对国内金刚石复合片(PDC)耐磨性测试方法的探讨[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2001(4): 11—12.
XU Guo-pin, LIANG Hong-yuan, YANG Shi-zhen, et al. An Approach for Improving the Testing of the Wear-resistance of PDC [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2001(4): 11—12.
- [8] 邓福铭,陈启武,李文铸. 25 mm PDC 复合材料的均匀烧结[J]. 无机材料学报, 2001, 16(5): 915—920.
DENG Fu-ming, CHEN Qi-wu, LI Wen-zhu. Uniform Sintering Levin Cast 25 mm PDC [J]. Composites of Inorganic Materials, 2001, 16(5): 915—920.
- [9] 陈石林,陈启武,陈梨. 聚晶金刚石复合体界面组织及界面反应研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(6): 82—85.
CHEN Shi-lin, CHEN Qi-wu, CHEN Li. Polycrystalline Diamond Composite Interface Structure and Interface Reaction Studies [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(6): 82—85.
- [10] 刘志民,成竹. 石墨加热器电极放电特性试验研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(3): 1—5.
LIU Zhi-min, CHENG Zhu. Experimental Research Heater Electrode Discharge Characteristics of Bamboo Graphite [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(3): 1—5.
- [11] KATZMAN H K, LIBBY W F. Sintered Diamond Compacts with a Cobalt Binder [J]. Science, 1971, 172: 1132—1134.
- [12] 林峰,姜伟,冯吉富. 正交试验法优化金刚石复合片合成工艺[J]. 高压物理学报, 2008, 38(4): 38—41.
LIN Feng, JIANG Wei, FENG Ji-fu. Optimization of PDC Synthesis [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 38(4): 38—41.
- [13] BUNDY F P, HALL H T. Man-made Diamonds [J]. Nature, 1955, 176: 51—55.
- [14] 吕建国. 超硬材料复合片及其制造方法[J]. 磨料磨具与磨削, 1998, 34(4): 27—29.
LYU Jian-guo. Superhard Material Composite Sheet and Its Manufacturing Method [J]. Abrasives and Grinding, 1998, 34(4): 27—29.
- [15] COOK M W, BOSSOM P K. Trends and Recent Developments in the Material Manufacture and Cutting Tool Application of Polycrystalline Diamond and Polycrystalline Cubic Boron Nitride [J]. International Journal of Refractory Metals Hard Materials, 2000(4): 147—152.
- [16] 陈石林,彭振斌. 聚晶金刚石复合体的研究进展[J]. 矿冶工程, 2008(4): 29—32.
CHEN Shi-lin, PENG Zhen-bin. Research Progress of Polycrystalline Diamond Compacts [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008(4): 29—32.