文章编号：1000-5773(2008)04-0389-08

正交试验法优化金刚石复合片合成工艺*

林 峰[1,2]，姜 伟[2]，冯吉富[2]，李立惟[2]，吕海波[1]

(1. 中南大学粉末冶金研究院，湖南长沙 410083；
2. 国家特种矿物材料工程技术研究中心，广西桂林 541004)

摘要：通过正交试验法，以磨耗比、电阻、完整性、硬度为指标，设计了金刚石复合片的合成工艺。正交试验可以减少合成工艺试验次数，优化合成工艺。试验结果表明，较合理的烧结工艺为：合成压力 5.5 GPa，升温速度为 200 ℃/min，保温时间 16 min，冷却时间 14 min，烧结温度 1 350 ℃。从压力、温度和时间等因素的影响方面讨论了金刚石复合片的性能。认为：适当地提高温度有利于提高磨耗比及硬度；延长加热时间有利于性能均匀性的提高；延长冷却时间可减少残余热应力。

关键词：金刚石复合片；正交试验；磨耗比
中图分类号：O521.3 **文献标识码**：A

1 引 言

金刚石复合片(Polycrystalline Diamond Compacts，简称 PDC)自 20 世纪 70 年代问世以来，国内外学者对其进行了广泛而深入的研究[1-7]。PDC 避免了单晶的各向异性、受冲击易解理破损的特点，并具有硬质合金的韧性和易加工的特性。因此 PDC 在有色金属切削加工、木材加工等方面得到广泛的应用[8-10]，其中 50%左右用于汽车加工业，近 40%用于木材加工，其余的大部分用在航天加工业。目前国际上 PDC 已向大直径、细粒度、质量优化、性能均一化、产品系列化方向发展[5]。

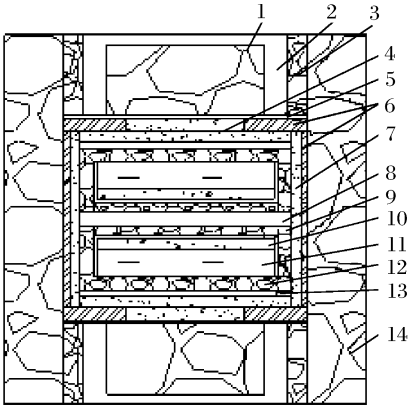
合理的烧结工艺是合成高质量 PDC 的重要条件之一，但是在高温高压烧结中，合成压力、烧结温度、保温时间、冷却时间等诸多工艺因素均影响 PDC 的质量。若逐个对所有因素进行试验，则工作量很大，而正交试验具有均匀和整齐的特点，可以用来安排多因素的试验，并且可以大大减少试验量，是部分因子试验的主要方法，具有很高的效率，而且可以简化试验次数对各因素的各水平的所有组合[11]。本工作采用正交试验法，简化试验次数，优化试验合成工艺，研究了 PDC 在高温高压下的烧结，希望对 PDC 材料制造者提供一些参考。

2 PDC 合成试验过程及方法

以平均粒度为 5 μm 的金刚石微粉和 WC-15%Co 硬质合金作为原材料，Co 为粘结剂，以两个耐热金属杯倒扣的方式组装料模。经真空高温处理后按图 1 方式进行合成块组装，在 6×1 800 t 铰链式六面顶压机内，在 5.5 GPa 和 1 300～1 400 ℃之间进行高温高压试验，合成出∅25 mm 的 PDC 样品。依据 JB/T3235－1999 标准，在 JS71-A 型磨耗比测定仪上对 PDC 进行磨耗比检测，在 HV5 显微硬度计上进行了维氏显微硬度检测(显微硬度压痕如图 2 所示)，并采用数字万用电表测量样品表面 PDC 层的电阻，每个样品分别测定 4 个值，最终取平均值，电阻测定点如图 3 所示，分别测定 *A*1*A*2 间、*B*1*B*2 间、

* **收稿日期**：2007-09-09；**修回日期**：2007-11-17
基金项目：广西科技攻关项目(桂科攻 0322009-5)；广西科学基金(桂科青 0728100)；广西“新世纪十百千人才工程”专项资金
作者简介：林 峰(1963—)，男，在职博士研究生，教授级高级工程师，主要从事超硬材料的研究、开发工作.
E-mail：linf6316@sina.com

$C1C2$ 间、$D1D2$ 间的电阻值，其中每个点所在的位置均在半径的 1/2 处。



1, 3, 14. Pyrophyllue
2. Steel bowl
4, 7. Graphite heater
5. Mo plate
6. Dolomite
8. Heat conductor
9. Metal cup
10. Diamond
11. WC-15% Co
12. NaCl
13. Cermet

图 1 样品的组装

Fig. 1 Sample assembly

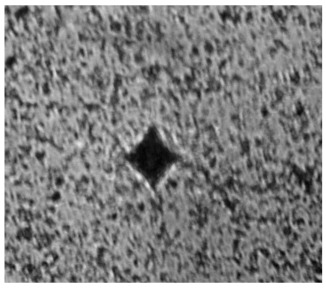


图 2 维氏显微硬度压痕

Fig. 2 Indentation of Vickers's indenter

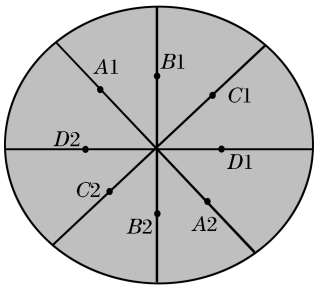


图 3 电阻测定点示意图

Fig. 3 Configuration of testing resistance places

3 试验样品

在 PDC 高温高压烧结试验中，固定合成压力为 5.5 GPa、升温速度为 200 ℃/min 等因素，考虑 3 个主要因素：保温时间 t_A(min)，冷却时间 t_B(min)，合成温度 T_C(℃)，每个因素取 3 个水平(t_A 分别定为 13 min、16 min、19 min；t_B 分别定为 2 min、8 min、14 min；T_C 分别定为 1 300 ℃、1 350 ℃、1 400 ℃)。在正交试验中选用 $L_n(3^m)$型正交表，本试验共有 3 个因素，且不考虑因素间的交互作用，所以选用 $m \geqslant 3$ 的表格，而 $L_9(3^4)$是满足条件 $m \geqslant 3$ 最小的 $L_n(3^m)$型正交表，故选用正交表 $L_9(3^4)$来安排试验，这样只需做 9 次试验，比全面试验的次数 27 次减少了 18 次，所列因素及所对应的水平如表 1 所示。

表 1 3 因素 3 水平表

Table 1 Three-factor and three-level table

Level	Factor		
	A(Heating preservation time) t_A/(min)	B(Cooling time) t_B/(min)	C(Heating temperature) T_C/(℃)
1	13	2	1 300
2	16	8	1 350
3	19	14	1 400

在本试验中，每次试验合成 8 片 PDC。在磨外圆和抛光过程中，样品不脱层不开裂、无掉边则认为样品完整，并对样品抽样测定其磨耗比、电阻值和显微硬度。正交试验指标是：磨耗比越大越好，电阻越小越好，完整样品数越多越好，硬度越高越好。因此根据正交法得到试验方案如表 2 所示，试验结果分析如表 3 所示。

表 2　试验方案及试验结果

Table 2　Experiment scheme and results

No.	Heating preservation time t_A/(min)	Cooling time t_B/(min)	Heating temperature T_C/(℃)	Wear ratio /(10^4)	Resistance /(Ω)	Entirety	Hardness H_V /(GPa)
1	13	2	1 300	4.8	3.2	5	50.78
2	13	8	1 350	10.2	0.7	7	67.36
3	13	14	1 400	7.2	1.2	7	59.70
4	16	2	1 400	5.3	1.2	2	55.00
5	16	8	1 300	5.7	2.8	8	68.75
6	16	14	1 350	13.4	0.3	8	77.58
7	19	2	1 350	4.7	0.9	4	54.50
8	19	8	1 400	6.3	0.7	6	63.14
9	19	14	1 300	5.2	1.2	8	74.35

表 3　试验结果分析

Table 3　Analysis of experimental results

Factor	Wear ratio/ (10^4)								
	K_1	K_2	K_3	k_1	k_2	k_3	Maximum difference	$Factor_{First\to Second}$	Optimization
A	22.2	24.4	16.2	7.4	8.13	5.4	2.73	C	
B	14.8	22.2	26.8	4.93	7.4	8.93	4	B	$A_2B_3C_2$
C	15.7	28.3	19.8	5.23	9.43	6.6	4.2	A	
Factor	Resistance/(Ω)								
	K_1	K_2	K_3	k_1	k_2	k_3	Maximum difference	$Factor_{First\to Second}$	Optimization
A	5.1	4.3	2.8	1.7	1.43	0.93	0.77	C	
B	5.3	4.2	2.7	1.73	1.4	0.9	0.83	B	$A_3B_3C_2$
C	7.2	1.9	3.1	2.4	0.63	1.03	1.37	A	
Factor	Entirety								
	K_1	K_2	K_3	k_1	k_2	k_3	Maximum difference	$Factor_{First\to Second}$	Optimization
A	19	18	18	6.3	6	6	0.3	B	
B	11	21	23	3.7	7	7.7	4	C	$A_1B_3C_1$
C	21	19	15	7	6.3	5	2	A	
Factor	Hardness H_V/(GPa)								
	K_1	K_2	K_3	k_1	k_2	k_3	Maximum difference	$Factor_{First\to Second}$	Optimization
A	177.84	201.33	191.99	58.28	67.11	64.00	8.83	B	
B	160.28	199.25	211.63	53.43	66.42	70.54	17.11	A	$A_2B_3C_2$
C	193.88	199.44	177.84	64.63	66.48	59.28	7.20	C	

Note: The K indicates a sum of all indexes including all factors in different levels. The k indicates a average of indexes of three factors in different levels, and subscription 1, 2, and 3 indicate the level in Table 1.

表 3 中的最大差值项(Maximum difference)表示同一因素下 k 列的最大值与最小值之差。将因素 A(保温时间)、因素 B(冷却时间)、因素 C(合成温度)作为横坐标,以其试验指标的平均值(表 3 中的 k 列所对应的值)为纵坐标,画出因素与指标的趋势图,如图 4 所示。

根据表 3 和图 4,采用综合平衡法对本正交试验作如下分析。

(1) 对于因素 A(保温时间),磨耗比、硬度两个指标都取 A_2 较好,而 A 取 A_3、A_1 分别对电阻、完整数较好。从表 3 的极差和图 4(a)可看出,因素 A 对磨耗比、硬度指标影响较大;而对电阻和完整数指标,A 为次要因素。所以根据多倾向和 A 因素对不同指标的重要程度,选取 A_2。

(2) 对于因素 B(冷却时间),4 个指标的最优方案都是取 B_3 好,所以选取 B_3。

(3) 对于因素 C(合成温度),磨耗比、电阻、硬度 3 个指标都取 C_2 较好,且对于磨耗比和电阻来说,因素 C 是主要因素。对于完整数,指标取 C_1 好,但从图 4(c)的合成温度与完整数之间的趋势可以看出,当 C 取 C_1、C_2 时,对完整数的影响并不大。所以综合考虑 C 选取 C_2。

根据以上分析,最优方案为 $A_2B_3C_2$,即保温时间 16 min,冷却时间 14 min,烧结温度 1 350 ℃。因此本试验的最佳合成工艺为:合成压力 5.5 GPa,升温速度为 200 ℃/min,保温时间 16 min,冷却时间 14 min,烧结温度 1 350 ℃。

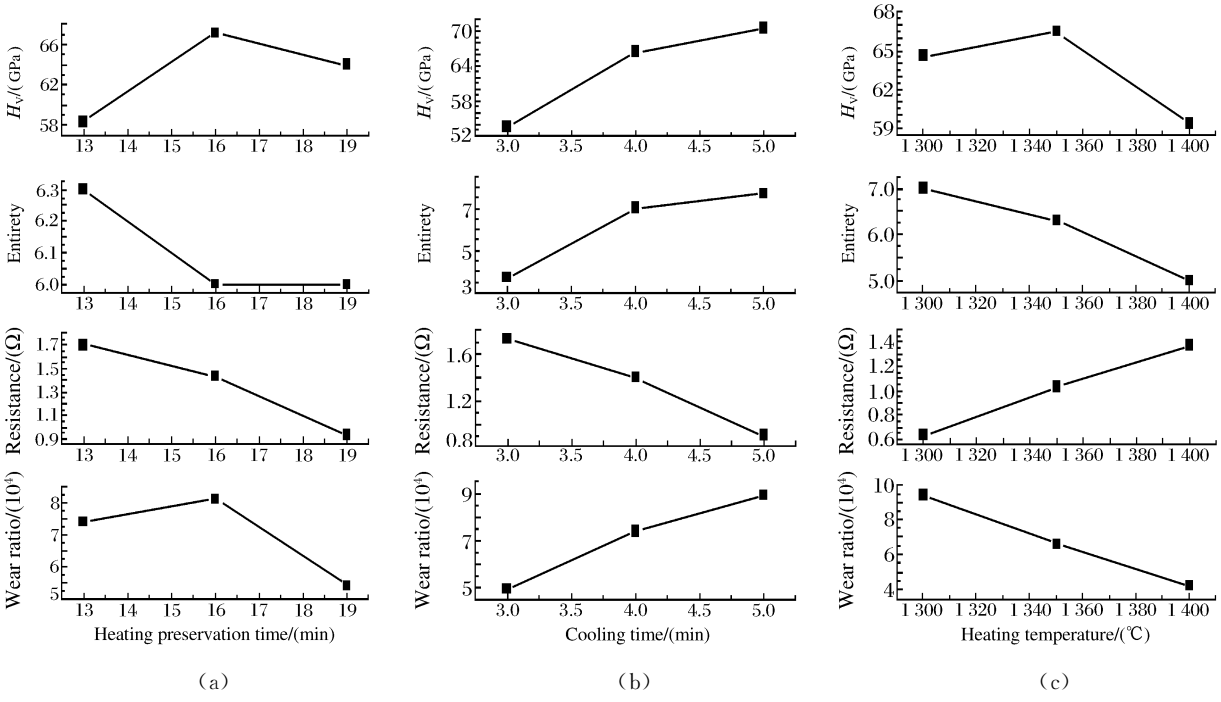


图 4 正交试验因素与指标的关系图

Fig. 4 Relation of factors and indexes for orthogonal experiments

4 合成试验验证

由于正交试验次数的跳跃性及待考查因素的可限性,在工艺参数的优化研究中都有可能使试验结果不满意,甚至有可能放弃一个较理想的工艺[12]。为了证实上述正交试验分析,分别以正交试验得出的优方案 $A_2B_3C_2$(合成压力 5.5 GPa,升温速度 200 ℃/min,保温时间 16 min,冷却时间 14 min,烧结温度 1 350 ℃)及另外两种方案($A_1B_3C_1$(合成压力 5.5 GPa、升温速度为 200 ℃/min,保温时间 13 min,冷却时间 14 min,烧结温度 1 300 ℃)和 $A_3B_3C_2$(合成压力 5.5 GPa、升温速度为 200 ℃/min,保温时间 19 min,冷却时间 14 min,烧结温度 1 350 ℃))进行高温高压合成试验,并且每种样品合成 8 片,分别标记为样品 1、样品 2、样品 3。3 种样品的扫描电镜像如图 5 所示,其能谱如图 6 所示,其平均磨耗比和平均硬度值如表 4 所示,并对 3 种样品沿径向测定了 4 个点(4 点的位置如图 7 所示)的磨耗比和硬度,结果见表 5,沿径向的变化趋势如图 8 所示。

表 4 3 种样品的平均磨耗比、硬度、电阻和完整数

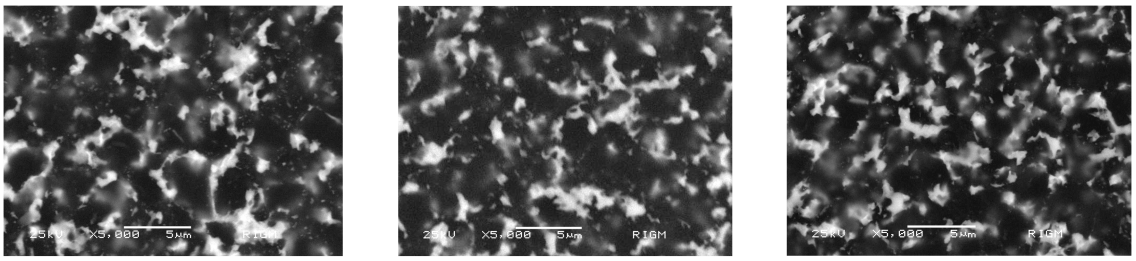
Table 4 Average value of wear ratio, hardness, resistance and entirety number

Sample No.	Wear ratio/(10^4)	Resistance/(Ω)	Entirety	Hardness H_V/(GPa))
1	11.6	0.5	8	78.54
2	9.1	1.0	8	59.34
3	10.7	0.8	6	65.87

表 5　3 种样品的磨耗比和硬度沿径向测定结果

Table 5　Value of wear ratio and hardness along diameter

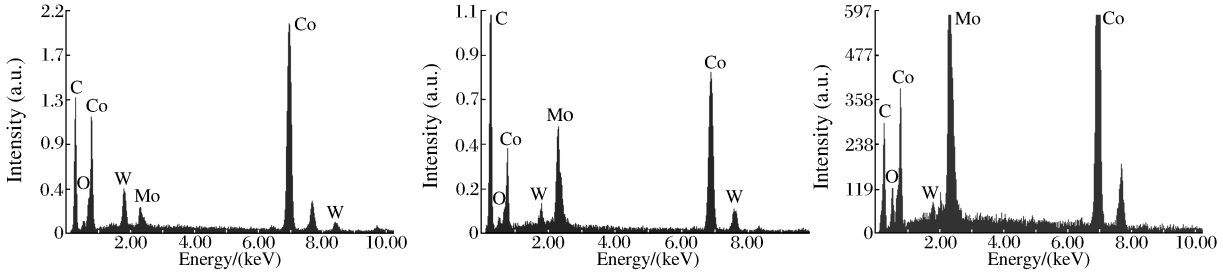
Position	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	Wear ratio/(10^4)	H_V/(GPa)	Wear ratio/(10^4)	H_V/(GPa)	Wear ratio/(10^4)	H_V/(GPa)
Place 1	12.3	84.37	11.5	75.32	10.4	57.15
Place 2	11.6	85.44	9.2	70.34	13.0	75.89
Place 3	11.5	78.21	8.5	64.16	11.4	69.41
Place 4	10.9	66.14	7.0	53.66	8.0	61.03



(a) Sample 1　　(b) Sample 2　　(c) Sample 3

图 5　3 种样品的扫描电镜图

Fig. 5　SEM image of sample



(a) Sample 1　　(b) Sample 2　　(c) Sample 3

图 6　3 种样品白色区域的点扫描 EDS 图

Fig. 6　EDS image of sample in white area

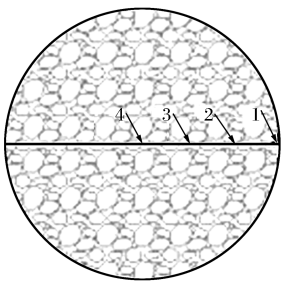


图 7　磨耗比和硬度沿径向有 4 个测试点

Fig. 7　Four testing locations of wear ratio and hardness along diameter

从图 5 看出,采用正交试验得出的最佳工艺所烧结的样品 1 和采用另两种工艺所烧结的样品 2、样品 3 基本都形成了 D—D 结合,分布较为均匀,无明显区别。从对 3 种样品白色富集区的点扫描结果(如图 6 所示)来看,主要是以粘接剂 Co 为主,其次是 W 和 Mo。其中 W 元素是通过基体硬质合金扩散而进入金刚石聚晶层的,Mo 是通过复合片外的屏蔽层扩散进入的。这些金属富集区成叶脉状分布在 D—D 结合的晶界处。从表 4 与表 2 对比可知,样品 1 的磨耗比、电阻、完整数及硬度明显好于样品 2 和样品 3。从图 8 可以看到,样品 1 和样品 2 从边缘到中心,其磨耗比和显微硬度都相对减少,这是由于沿径向温度和压力的不均匀所致,但样品 1 变化趋势较小。然而样品 3 的硬度和磨耗比的变化趋势是先增大再减小,这可能是由于烧结时间过长,边缘有石墨化趋势或压力温度梯度过大所致。但是对 3 种样品进行激光拉曼检测,并未发现 3 种样品出现石墨化现象,结果如图 9 所示。在工作电压 40 kV、工作电流 50 mA、步长 0.02、扫描速度 15°/min、衍射角 20°～120°的条件下,对 3 种样品进行了 X 射线衍射

(XRD)分析,从图10可以看出,3种样品均存在金刚石、Co、W、Co_6W_6C 的衍射峰,由于金刚石峰与钴峰的叠加出现了金刚石峰的宽化。样品 2 和样品 3 的 Co_6W_6C 峰比样品 1 的更明显,它是一种硬质相,由于它的存在相对增加了聚晶层的脆性、减少了其强度。仅在样品 1 中存在 WC 相,在样品 3 中存在 Mo_2C 相,这可能是由于烧结时间过长,在腔体内聚集的热量过多造成温度过高,出现了大量的钼熔化渗透进入 PDC 层,与金刚石中的碳结合而形成的。在样品 1 和样品 2 中并未检测到 Mo_2C 相,而在能谱(如图 6(a)和图 6(b))中检测到了钼元素的存在,这可能是由于烧结温度相对较低、加热时间相对较短而造成的。从对样品 1、样品 2、样品 3 沿径向的磨耗比以及显微硬度检测结果(表 5 及图 8)来看:样品 1 的磨耗比和硬度的极值分别相差 11% 和 21%,样品 2 的磨耗比和硬度的极值分别相差 39% 和 28%,样品 3 的磨耗比和硬度的极值分别相差 39% 和 25%。这充分说明了采用 $A_2B_3C_2$ 工艺烧结的样品性能更为均匀。

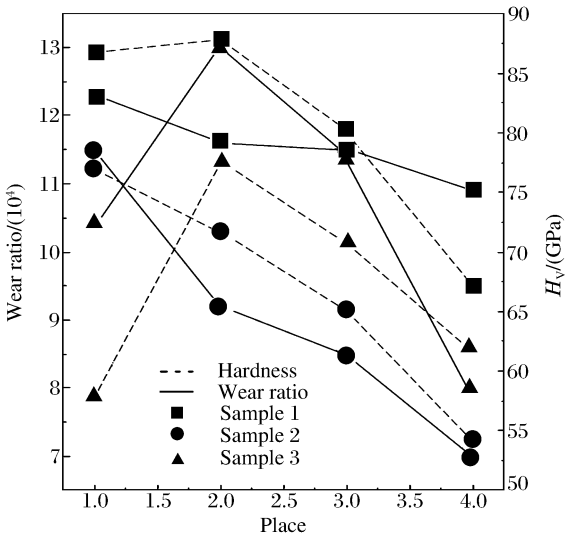


图 8 3 种样品的硬度和磨耗比沿径向 4 个点的变化

Fig. 8 Hardness and wear ratio change of three samples along diameter

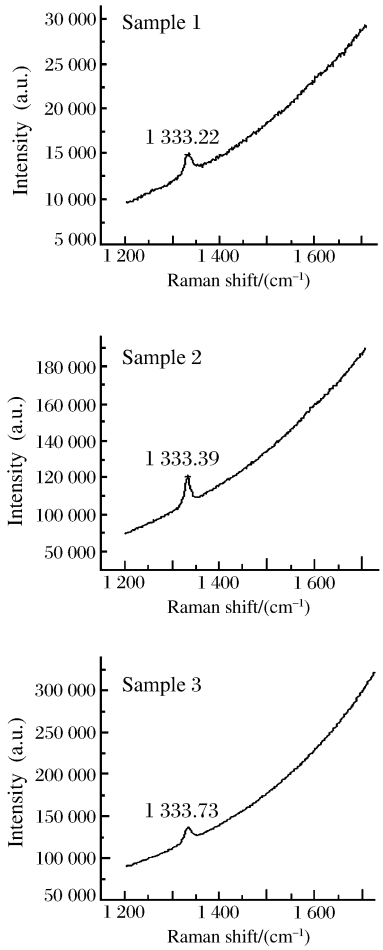


图 9 3 种样品的激光拉曼图

Fig. 9 Raman spectra of three samples

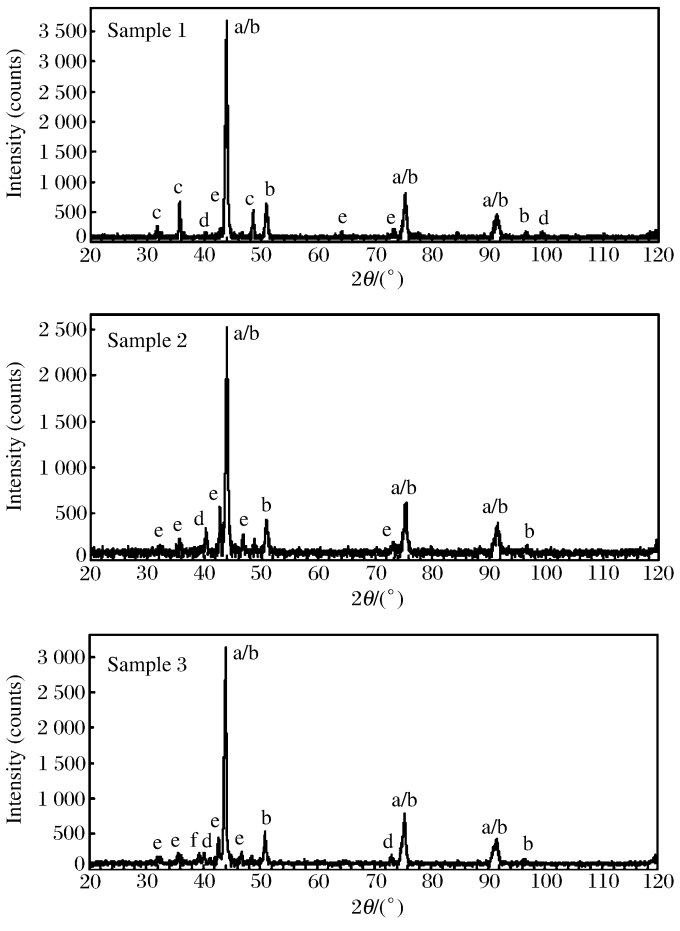


图 10 3 种样品的 XRD 图

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of three samples

在本试验中,充分利用了高温高压下扫越整个金刚石层的液态 Co 的催化作用,促使金刚石颗粒之间形成牢固的 D—D 结合。因此温度是金刚石复合片烧结过程的一个重要因素,恰当的温度可以使 Co 变成液相,在驱动力的促使下,沿颗粒间的毛细管扩散渗透并扫越整个金刚石层,使金刚石颗粒再结晶形成牢固的 D—D 结合,而无石墨化现象。而残留下来的 Co 在金刚石聚晶层形成网络结构,这有利于 PDC 的导电性以及可加工性。在这个过程中硬质合金基体发生二次烧结,其结构更加致密化。H. M. Strong[13]认为,金刚石和金属钴的共熔点为 1 336 ℃,但是本试验在 1 300 ℃下就能烧结好样品,这可能是由测温误差引起的,或是粘接剂 Co 含其它金属杂质参与烧结,从而降低了金刚石和 Co 的共熔点。在烧结过程中适当地升高温度,可以在短时间内形成大量的液相,有助于金刚石颗粒的重排,使结构更致密,促使烧结顺利进行。同时温度的提高可以相应地缩短烧结时间。在高温高压下,液相 Co 的扩散是利用压力梯度、温度梯度和浓度梯度等的驱动力扩散渗透的,恰当的保温时间可以使腔体内热量收支趋于平衡,使液态 Co 扩散得更加均匀。进一步延长时间有利于液相 Co 充分扫越催化整个金刚石层,形成更多的 D—D 键,同时可以相对地减少温度梯度和压力梯度所带来的不利影响,使性能更为均匀。由于金刚石聚晶层主要存在 Co 以及金刚石,它们的膨胀系数(13.8×10^{-6} ℃$^{-1}$和3.1×10^{-6} ℃$^{-1}$)差别很大,因此在 Co 的富集区(也称为 Co 湖)是一个机械和热性能不均匀的区域,在从高的烧结温度冷却到室温的过程中,由于膨胀系数的不同易产生热残余应力。而采取延长冷却时间的方式,可以适当地释放这些热应力,减少金刚石复合片出现微裂纹。

5　小　结

采用正交试验设计,减少了 PDC 合成工艺次数,优化了合成工艺,通过对比试验得出了较合理的烧结工艺:合成压力 5.5 GPa、升温速度 200 ℃/min,保温时间 16 min,冷却时间 14 min,烧结温度 1 350 ℃。即在此条件下烧结出的 PDC 的磨耗比、电阻、完整数、硬度均能够达到一个比较理想的结果。同时从压力、合成温度、冷却时间、保温时间等方面分析了本试验的合成工艺,认为:合成温度的提高使大量的液态 Co 扩散到聚晶层,利于结构的致密化并有利于 PDC 的机械加工;适当地延长烧结时间有利于结构的均一化;较长的冷却时间可以释放 PDC 的残余应力。

References:

[1] Lee M Y. Polycrystalline Diamond and Cemented Carbide Substrate and Synthesizing Process Therefore: US, 4380471 [P]. 1983-04-19.

[2] Hong S M, Luo X J, Chen S X, et al. Experiment on Sintering Diamond with Direct Bonding Between Diamond Particles [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(2): 107-113. (in Chinese)
洪时明,罗湘捷,陈叔鑫,等. D—D 结合型金刚石聚晶的高压合成研究 [J]. 高压物理学报,1990,4(2):107-113.

[3] Tetsuji O, Hirokazu K. Cost Reduction of Polycrystalline Diamond Compact Bits through Improved Durability [J]. Geothermics, 2002, 31: 245-262.

[4] Deng F M, Zhao G G, Wang Z T, et al. Theoretical Study on High Pressure Liquid Sintering of Polycrystalline Diamond Compact [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(3): 252-259. (in Chinese)
邓福铭,赵国刚,王振廷,等. 聚晶金刚石复合体超高压液相烧结理论研究 [J]. 高压物理学报,2004,18(3):252-259.

[5] Zhang Q J, Cao F G. Application Status and Development Trends of Polycrystalline Diamond [J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2006, 1: 71-74. (in Chinese)
张勤俭,曹凤国. 聚晶金刚石的应用现状和发展趋势 [J]. 金刚石与磨料磨具工程,2006,1:71-74.

[6] Chen S L, Chen Q W. A Study on Interfacial Microstructure and Reaction of Polycrystalline Diamond Compacts [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(6): 82-85. (in Chinese)
陈石林,陈启武. 聚晶金刚石复合体界面组织及界面反应的研究 [J]. 矿冶工程,2003,23(6):82-85.

[7] Deng F M. Graphitization Process of Diamond Surfaces during the Sintering of Diamond-Cobalt System under High Pressure and Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 235-240. (in Chinese)
邓福铭. 超高压高温烧结中金刚石表面石墨化过程再研究 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 235-240.

[8] Cook M W. Wear-Resisting Properties and Application Examples of PCD [J]. Industrial Diamond Review, 1996, 4: 107-111.

[9] Gittel H J. Cutting Tool Materials for High Performance Machining [J]. Industrial Diamond Review, 2001, 1: 17-21.

[10] Clark I E, Bex P A. The Use of PCD for Petroleum and Mining Drilling [J]. Industrial Diamond Review, 1999, 1: 43-49.

[11] Xu G P, Liang H Y, Yang S Z. Discuss on the Wear Resistance of PDC in China [J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2001, 4: 11-12. (in Chinese)
徐国平, 梁红原, 杨世珍. 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.

[12] Fang K T, Lu X, Winker P. Lower Bounds for Catered and Wrap-Around L2-Discrepancies and Construction of Uniform Designs by Threshold Accepting [J]. Journal of Complexity, 2003, 19: 692-694.

[13] Strong H M, Tuft R E. Technical Information Series (G. E. Research and Development) [R]. New York: [s. n.], 1974.

Optimization of High Pressure Sintering Process for PDC by Orthogonal Experiments

LIN Feng[1,2], JIANG Wei[2], FENG Ji-Fu[2], LI Li-Wei[2], LÜ Hai-Bo[1]

(1. *Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha* 410083, *China*;
2. *China National Special Mineral Material Engineering Research Central, Guilin* 541004, *China*)

Abstract: The wear ratio, resistance, integrality and hardness of polycrystalline diamond compacts (PDC) are investigated. The high pressure sintering processes are optimized using orthogonal experiments. According to our experimental results, the optimized parameters for the high pressure sintering of PDC are determined as below: pressure 5.5 GPa, temperature 1 350 ℃, temperature rising rate 200 ℃/min, cooling time 14 min, and sintering time 16 min. It is found that the wear ratio and microhardness can be improved by increasing sintering temperature. The temperature distribution in the sample cell is reduced and PDC microstructure becomes more uniform by prolonging the heating time. The residual stress is also found to be decreased by prolonging the cooling time.

Key words: polycrystalline diamond compact(PDC); orthogonal experiment; wear ratio