

金刚石表面渗覆金属层的研究

何晓军

(武汉地质学院北京研究生部)

本文介绍的新工艺是将预处理后的金刚石,同某些过渡族金属粉末(或化合物)和活化成分,在真空加热条件下,使金刚石表面渗覆一层 $0.1 \sim 0.2$ 微米的碳化物—金属层。该法简单、经济、易于大量生产。覆层后的金刚石强度、与金属胎体的结合力和抗温(烧结钻头时的温度)性能,以及导电性等有明显的提高。经实验台钻进试验,有覆层的金刚石钻头,可降低单位进尺的钻头耗量。借助于现代测试技术对覆层进行了理论分析。



钻探技术

金刚石钻头和金刚石复合体的性能,在很大程度上取决于金刚石的强度、耐温性和同基体金属的粘结性能。研究改进金刚石的这些性能,对延长金刚石钻头的寿命,提高金刚石的利用率,发展高性能的金刚石复合材料,都有着重要的意义。目前,国内主要通过研究金刚石的合成工艺和合成原料来提高金刚石的强度和热稳定性,成本高,效果也不甚显著。国内对金刚石同基体金属的粘结性能的研究也主要局限于改变胎体配方,如在配方中加Ti以及使用Cu-Ti合金。这种方法对烧结条件要求较高,适应面窄。因而,有必要通过金刚石表面处理,来改善金刚石的上述性能,并做到操作简单、成本低、效果好。

本文着重研究一种在工业金刚石表面渗覆金属碳化物(MeC^*)—金属(Me)层,以提高金刚石的有关性能的新工艺,即沉积渗覆法。其作法是将经过预处理后的金刚石,同一些过渡族金属材料 and 活化成分混合,在真空条件下进行沉积渗覆,使金刚石形成 $0.1 \sim 0.2$ 微米厚的 MeC —Me层。目前已成功地使用了Ti、W、Mo、Cr、Zr等多种金属进行渗覆。经分析测定,这几种覆层

可提高金刚石的强度、耐温性、以及同金属材料的粘结性。实验台的钻进结果表明,使用覆层金刚石制做的钻头,能减少钻头的单位进尺磨耗量。

试验设备

渗覆设备见图1。它由真空系统和加热恒温控制系统两部分组成。

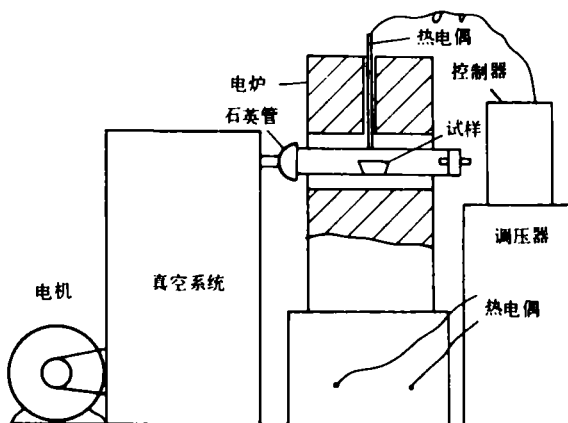


图1 渗覆装置示意图

渗覆工艺的研究

一、金刚石的预处理

金刚石表面必须洁净才能获得良好的渗覆

* Me表示金属。

层。我们比较了四种金刚石表面处理法：（1）碱处理；（2）酸处理；（3）低温真空处理；（4）渗覆过程中的低温真空处理。结果表明将（2）、（4）两种方法联合使用效果好。

二、真空度

在真空条件下进行渗覆，可以避免或减弱氧化和氮化反应的干扰，还能部分排除配方中的杂质。试验证明，只有系统的真空度超过 10^{-3} 毫米汞柱，才能保证金刚石表面覆层的成分和质量达到要求，否则覆层无法生成或含有大量的氧化物。

三、渗覆温度（T）

各种MeC—Me覆层都有一定的起始生成温度。试验和X光分析表明，大部分覆层的起始生成温度都在780 ~ 920 °C之间。

图2、图3表示渗覆温度对覆层厚度* 和金刚石强度的影响规律。从图2可见，当 $T > 980$ °C时，Cr覆层的生长速度减缓。其原因是覆层厚度大于一定值后，碳原子的扩散受到抑制。图3表明，在温度为860~920 °C时，有Cr、W覆层的金刚石强度最高。

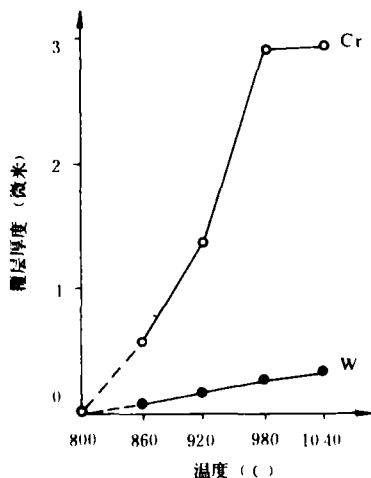


图2 覆层厚度与温度的关系曲线

四、渗覆时间

金刚石表面渗覆层的生长是碳原子在金属和碳化物中扩散反应的结果，因而，覆层厚度是时

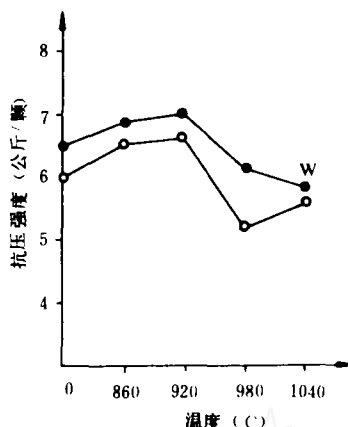


图3 覆层金刚石强度与温度的关系曲线

间的函数。随着渗覆时间的延长，覆层的厚度增加（图4）。当时间大于60分钟后，由于碳原子的扩散困难，曲线趋于平缓。动力学计算表明，在渗覆温度一定的条件下，Cr覆层的生长主要由反应环节控制，而W覆层的生长则由扩散和反应环节共同制约。另外，控制合理的渗覆时间，可获得较高的金刚石强度值。

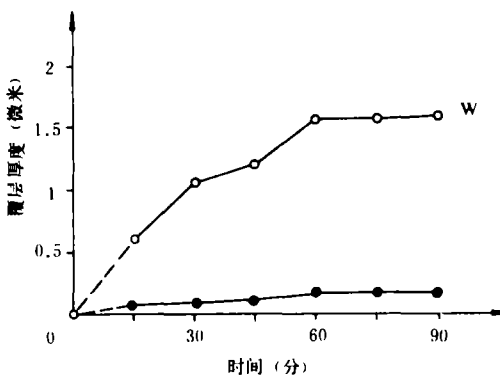


图4 覆层厚度与时间的关系曲线

五、渗覆过程的活化

在覆层配方中添加少量活化成分，能不同程度地加快覆层的生长，并降低渗覆温度和减少渗覆时间。表1例举了在W²配方中加钴的效果对比。由表1可见，在时间短、温度低的条件下，

*覆层厚度是用自己推导的比重法、增重法计算并结合X光衍射和俄歇能谱分析结果得到的。

钴的活化效果尤为显著。

钴对覆层厚度的影响

表 1

覆层配方	覆层厚度比②	渗 覆 工 艺	
		温度 (°C)	时间 (小时)
W ² * + Co5 %	2.26	900	1
W ² *			
W ² * + Co5 %	4.66	950	0.33
W ² *			
W ² * + Co5 %	1.2	950	1
W ² *			

①所用金刚石为70目JR 3 型;

②覆层厚度比 = 加Co的覆层厚/未加Co的覆层厚度。

覆层前后金刚石的性能对比

一、静压强度和动强度

有覆层的金刚石的静压强度比无覆层时提高了13~50%，其中以Cr、Ti和W + Mo覆层金刚石的强度增长幅度最大（表2）。

金刚石动强度的测定，是在中南工业大学探工室的金刚石动强度测定仪（自制的）上进行的。其做法是先给金刚石一个静压力值，然后，在不同的冲击功下各测100粒金刚石，统计破碎金刚石的粒数，进而算出它的动强度值。测定结果表明，覆层前金刚石的动强度值为154.4克·厘米，覆层后其动强度值为166.7克·厘米，即提高了7.9 %。

二、耐温性

为测定金刚石的耐温性，将金刚石与钨粉混装入石墨模中，模拟热压钻头的烧结工艺参数进行了试验（表3）。图5、图6是金刚石抗压强度以及热失重随温度的变化曲线。从图中可以看出：

（1）除Ti覆层金刚石外，各种覆层金刚石的耐温性较覆层前均有提高。特别是W覆层金刚石的

覆层前后金刚石静压强度的变化 表 2

覆层配方	金刚石静压强度 (公斤/颗)		增 值 (公斤)	增 加 率 (× 100%)	粒数
	覆层前	覆层后			
Mo ¹ *	3.8	4.7	0.9	23.7	100
Mo ² *	3.8	4.3	0.5	13.2	
Mo + MoO ₃	3.8	4.8	0	0	
W ² *	3.8	3.6	0.8	21.1	
W ² *	6.96	7.9	0.94	13.5	70
Cr ¹ *	6.96	10.43	3.47	49.8	
Cr ¹ *	6.96	8.26	1.3	18.7	
Cr ² *	3.8	4.9	1.1	28.9	100
Ti ¹ *	3.8	5.2	1.4	36.8	
Ti ¹ * + TiO ₂	3.8	3.6	-0.2	5.26	
Zr ¹ *	3.8	4.3	0.5	13.2	
Zr ¹ * + ZrO ₂	3.8	3.6	-0.2	5.26	
W ² * + Mo	3.6	4.7	1.1	30.6	
Ti + Cr	4.2	5.2	1	23.8	80

*表中数据由湖南冶金地质研究所和核工业部233厂测定，所用金刚石均为JR₃型。

强度在950 和1050 °C时只下降了2 %，而无覆层金刚石则分别下降了18.6%和8.7 %。这主要是由于WC—W覆层的热膨胀系数，比其他覆层更

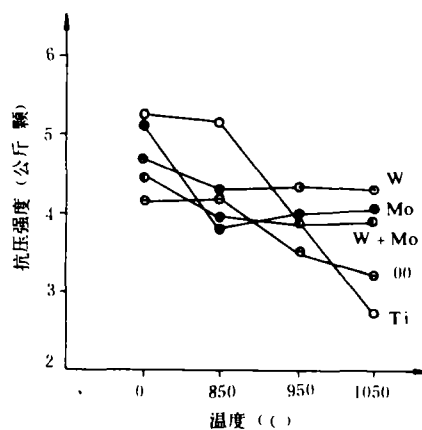


图 5 金刚石强度与烧结温度的关系曲线

接近于金刚石所致。(2)图5、图6显示了覆层金刚石的热失重远小于无覆层金刚石的规律。从而说明, MeC—Me层能阻碍金刚石表面被氧化。

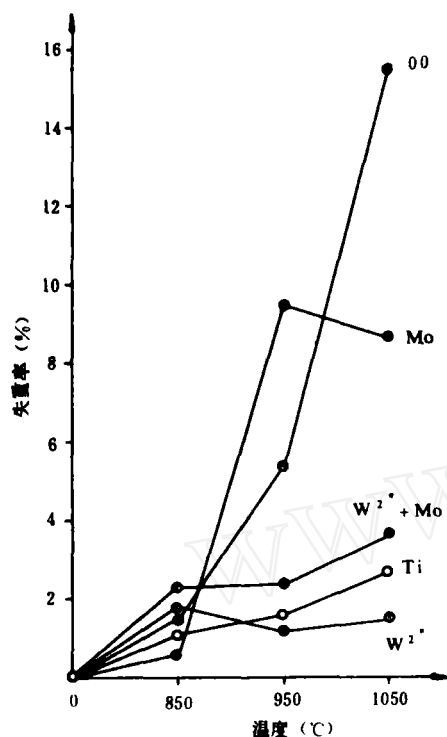


图6 金刚石热失重与烧结温度的关系曲线

三、与金属材料的粘结性能

由于目前尚没有测定金刚石与胎体粘结力的标准,故本试验采用了剪切法与电镀分析法。

剪切试验是将磨有两个平面的天然金刚石烧结在胎体材料的一端。然后对粘结胎体进行磨削,待磨到金刚石与胎体只有一个粘结面时,再用反向器和特制的卡具,在500公斤压力机上测出粘结面的抗剪力。从表3的试验结果看出,覆层显著地提高了金刚石与胎体的粘结力。

粘结面的剪切试验结果 表3

覆层	剪切力 (公斤)	粘结面积 (毫米 ²)	剪切强度 (公斤/毫米 ²)
无	5.4	1.98	2.73
W + Cr	18.6	1.93	9.64

金刚石由北京粉末冶金研究所提供。

由覆层金刚石所制试样的背散射电子像(照片)可以看出,整个金刚石被胎体饱满地包镶着,两者之间无明显界面,而且制样时未被磨掉的边缘处覆层仍清晰可见。



覆层成分和结构的测定

用X光照像与衍射测定各种覆层发现,覆层是由金属、金属碳化物和少量氧化物组成(见表4)。

用PAI595型扫描俄歇电子能谱仪对W覆层金刚石表面分析(图7)看出,这种覆层与电镀

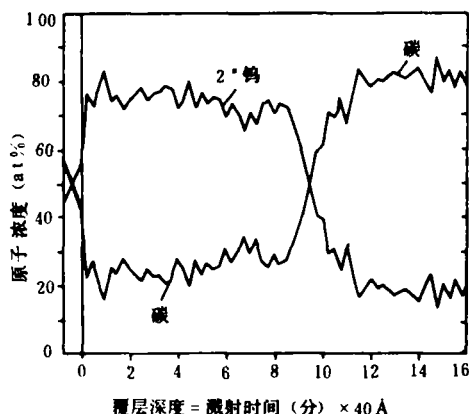


图7 W覆层金刚石的俄歇能谱曲线*

和化学镀层的不同点在于，它是由内向外形成同相的Me—Me₂C—MeC的逐步过渡层，其热膨胀系数、韧性也产生由大到小的连续变化。因此，有利于提高金刚石的性能。

几种覆层的组成与比例

表 4

覆层配方	成 分 与 所 占 体 积 比 (%)			
	金 属	低 碳 化 物	高 碳 化 物	氧 化 物
Mo	Mo/67.8	(Mo) ₂ C/16.6	MoC/4.9	MoO ₃ /10.7
W ^{1*}	W/63.6	W ₂ C/27.5	WC/8.9	
Ti ^{1*}	Ti/30.4	TiC/69.6		
Cr ^{1*}	Cr/17.4	Cr ₃ C ₂ /22.1	Cr ₇ C ₃ /60.5	
W ^{2*} + Mo	WMo/74.1	(WMo) ₂ C/17.3	(WMo)C/5.4	MoO ₃ ·WO ₃ /3.2

* 表内数据由中南工业大学粉末冶金研究所测定；表中分子表示成分，分母表示该成分的含量。

覆层生长机制的分析

一、要在金刚石表面形成良好的覆层，首先应使覆层材料在渗覆工艺条件下形成一定的蒸发量，并沉积在金刚石表面上。为此，必须合理地选择配方和金属粉末粒度。各种选择应以粉末金属的饱和蒸气压和粉末半径，以及金属的表面能的关系式（1）与块状金属的蒸气压经验公式（2）为依据。

$$\ln \frac{P_2}{P} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \cdot \frac{1}{r_2} \quad (1)$$

$$\log P = A \cdot T^{-1} + B \log T + CT + D \quad (2)$$

式中：P—块金属的饱和蒸气压（毫米汞柱）；

P₂—半径为r₂的粉末金属的饱和蒸气压（毫米汞柱）；

σ—金属的表面能（尔格·厘米²）；

ρ、M—分别是金属的密度（克·厘米³）和分子量；

R·A·B、C、D—为常数。

联立求解后证明，粉末金属的饱和蒸气压远大于块状金属。从式（1）可知，金属粉末半径愈小，其饱和蒸气压就愈高。据此，可选择这样的合理条件，即使金属粉末表面处于蒸发状态，而金刚石表面处于可沉积已蒸发的金属的状态。

所以，所选的金属粉末粒度要远小于金刚石。

二、热力学理论计算和试验发现，当渗覆温度大于700℃时，所用过渡族金属（Co、Ni除外）的碳化反应在热力学上是可行的。而且，这些金属与金刚石的碳化反应比石墨更易进行。

三、理论和试验都证明，覆层的生长速度主要取决于碳原子在金属和碳化物中的扩散速度，同时发现碳原子在Ti、Cr中具有较大的扩散系数。因此，Ti、Cr覆层的生长速度较快、覆层中碳化物的比例也较高。而W、Mo覆层的情况则相反。

试验台的钻进试验

为检验钻头用覆层金刚石的效果，在武汉地质学院探工系的微钻试验台上进行了8个钻头（表5）的钻进试验。钻进规程为：压力—170公斤/厘米²；泵量—6.5~7升/分；扭矩—0~1.53公斤·米；转速—937、1300、1500转/分。所钻岩石为花岗岩和灰岩。钻进试验结果列于表6。

分析试验结果可以看出：（1）覆层金刚石钻头的单位进尺耗量比无覆层金刚石钻头都有不同程度的下降，其中4°、9°、10°钻头的单位进尺耗量仅为无覆层钻头的1/2~1/6。在金刚石质量较好时，覆层可在一定程度上提高金刚石钻头的时效。（2）比较试验钻头唇面发现，无

* 该曲线由冶金部北京钢铁研究总院测定。

覆层的金刚石钻头，即使钻一般岩石，往往在侧刃部位不能形成良好出刃（蝌蚪状），甚至提早脱落。而覆层金刚石钻头，在这些部位则能形成良好的金刚石出刃，十分有利于保径。

试验钻头的结构参数 表 5

钻头编号	覆层配方	外径(毫米)	胎体硬度(HRC)	金刚石浓度(体积%)	金刚石
2 [*]	无	20.5	35~40	22	70目 JR ₁ 型 黄色
4 [*]	W ^{1*}				
5 [*]	Cr				
8 [*]	W ^{2*}				
7 [*]	Cr	20.5	40~45	20	70目 JR ₁ 型 黑色
9 [*]	W ^{2*}				
10 [*]	W ^{2*} +Mo				
11 [*]	无				

后四个钻头由中南地勘局233厂烧制。

目前，国内对金刚石表面渗覆金属层的研究尚未大量开展，本文也只是进行了初步探讨。但这种工艺方法简单易行，覆层成本低，适应面广，覆层稳定，综合机械性能好等优点，是值得重视的。具有MeC—Me覆层的金刚石，不仅可用于

钻进试验结果 表 6

钻头编号	n = 937 (转/分)		n = 1300 (转/分)		n = 1500 (转/分)	
	时效 (厘米/分)	单位进尺耗量 ($\times 10^{-2}$ 克/厘米)	时效 (厘米/分)	单位进尺耗量 ($\times 10^{-2}$ 克/厘米)	时效 (厘米/分)	单位进尺耗量 ($\times 10^{-2}$ 克/厘米)
2 [*]	1.88	4.96	3.83	1.56	4.86	8.99
4 [*]	1.37	2.75	5.79	1.02	7.18	4.65
5 [*]	2.56	4.39	4.24	0.58	6.79	6.42
8 [*]	1.48	4.02	4.50	1.33	6.96	8.85
7 [*]	1.38	4.58	5.45	3.86	6.35	7.39
9 [*]	2.65	8.42	7.48	0.864	7.61	17.2
10 [*]	3.24	4.62	5.05	1.53	6.21	4.76
11 [*]	2.45	13.7	7.12	5.54		

由于设备故障9^{*}、10^{*}钻头没有试完。

地质钻头，也可用于其他磨具、聚晶和复合体。

本课题研究中，自始至终得到袁公显副教授的悉心指导；北京粉末冶金研究所徐作英工程师为试验提供了天然金刚石，并给予多方面的帮助；罗大生同志参加了部分试验工作；王开志、抑学军同志给予本工作以大力支持。在此一并致谢。

Carbide- Metal Coating on Industrial Diamond Surface by Deposition- Diffusion Method

He Xiaojun

(Beijing Graduate School, Wuhan College of Geology)

Abstract

By heating the mixture of pre-treated diamond, powder of transition metals (or their compounds) and activator in vacuo, a carbide-metal layer of 0.1-0.2 μm can be coated on the surface of diamond. This method is simple, economical and suitable for mass production. The strength of the coated diamond, the bonding force with the metallic matrix, heat resistance (sintering temperature of diamond bits) and conductance are all improved. Analogue drilling experiments indicate that if MEC-ME coated diamond bits are used, the bit consumption per unit drilled footage would be considerably reduced. In this paper the author also presents a rather deepgoing theoretical analysis on the mechanism of the MEC-ME coating and coating growth with the aid of modern measuring techniques.