

金属粘结剂对金刚石的润湿

孙毓超

(YTK超硬材料有限公司·河北燕郊)

测定了3种金属粘结剂对金刚石的接触角。用间接比较法判定铬、钛、含钛合金在粘结剂中润湿金刚石的程度, X-射线衍射、SEM观察分析和常温力学性能测定, 初步揭示了金属粘结剂对金刚石润湿行为的机制。

关键词: 接触角; 润湿性; 金刚石表面金属化

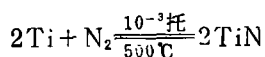


钻探技术

本文是作者多年来致力于金属粘结剂高温性能研究的晚近工作。

烧结金刚石制品需在高温下完成。金属粘结剂的高温性能(润湿性、表面张力、附着功、扩散行为等)是决定室温性能的潜在因素; 室温性能只是若干高温性能的不完全反映。

近年来, 金刚石表面金属化的研究取得了长足的进步。研究的目的是改善金属粘结剂对金刚石的润湿, 以提高金刚石工具的使用性能。现用金刚石表面金属化的方法本质上可分为两类: 一类是无化学键合包覆; 另一类是金属碳化物包覆。前者包覆层与金刚石结合不牢; 后者沉积金属与金刚石发生反应, 形成碳化物, 或沉积金属与外加碳源形成碳化物包覆于金刚石表面, 活性反应离子镀就是一例。其典型反应式如下:



已有的化学键合表面金属化方法, 多因要求真空和设备复杂而难以推广。最近, 作者同有关部门合作, 共同研究出一种简单易

行、成本低廉的金刚石表面金属化方法, 经中试证明工艺稳定, 重复性好, 金刚石表面形成连续的WC, (WCo)_nC薄膜, 大大改善了金属粘结剂对金刚石的润湿。

接触角θ的直接测定

试验合金系包括:

1# 合金: 钴铬锡改性后的 锰白铜合金;

2# 合金: 铝铜镍稀土(铈)合金;

3# 合金: 铜锡钛青铜合金。

1. 测定方法原理

水平面上金属液滴的形状由地心引力和液滴表面张力的平衡状态决定。图1中, x' ——液滴水平最大半径; x'' ——液滴与平板接触圆半径; z' ——液滴最大垂直半径;

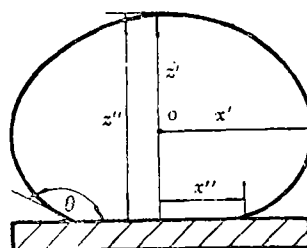
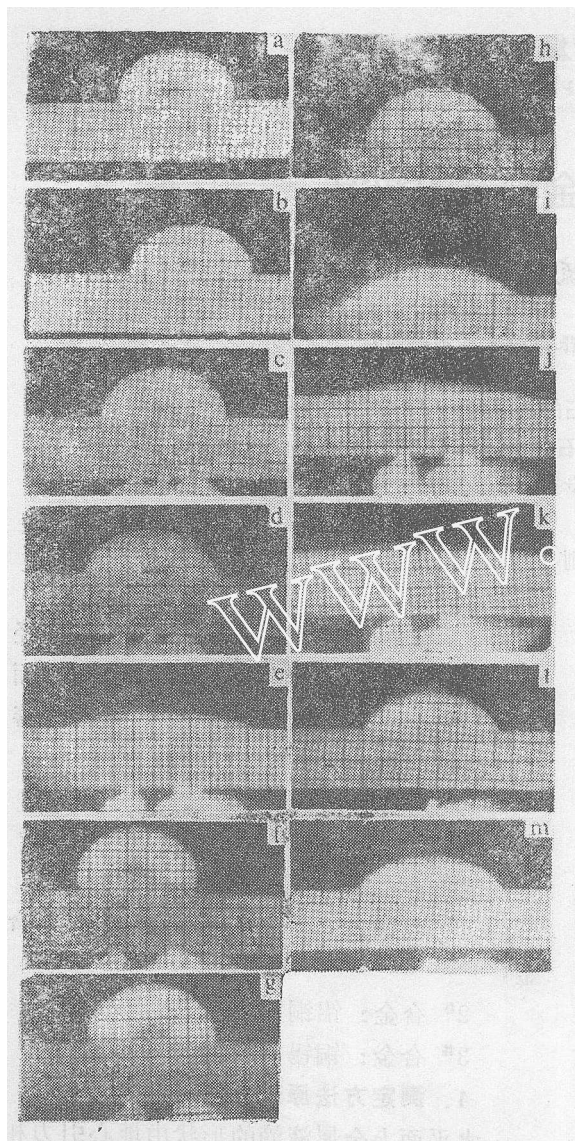


图1 平板上液滴形状示意图



照片1 液滴形态

1*合金1050℃下钛的影响: a—无钛, $\theta \approx 100^\circ$, b—含1%钛, $\theta \approx 89^\circ$; 1*合金1200℃下钛的影响: c—无钛, $\theta = 86^\circ$, d—含1%钛, $\theta = 73^\circ$, e—含5%钛, $\theta = 16.5^\circ$; 2*合金锡的影响: (纵向为温度影响): f—含5%锡, 950℃, $\theta = 110^\circ$, g—含5%锡, 1200℃, $\theta = 93^\circ$; 2*合金钛的影响: (纵向为温度影响): h—含5%钛, 960℃, $\theta = 76^\circ$, i—含5%钛, 1200℃, $\theta = 33.5^\circ$; 3*合金以镍代锡的影响: (纵向为温度影响): j—含10%锡, 990℃, $\theta = 21^\circ$, k—含10%锡, 1050℃, $\theta = 8^\circ$, l—含5%锡、5%镍, 1000℃, $\theta = 63^\circ$, m—含5%锡、5%镍, 1050℃, $\theta = 53^\circ$

z' ——液滴总高度; θ ——液滴与平板的接触角(又称浸润角、润湿角)。

根据 x'/z' 值从 Bashforth-Adam 表中查出形状因子 β 值; 由 $\beta = gb^2\rho'\gamma$ 计算表面张力 γ [1] (g ——重力加速度; ρ ——金属溶滴密度; b ——卧滴顶点曲率半径)。

试验中用高纯石墨板代替金刚石。

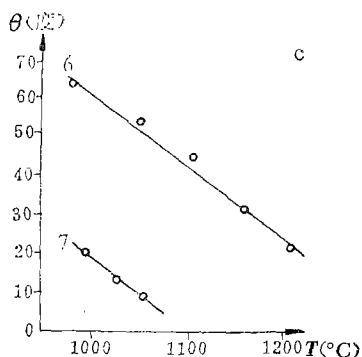
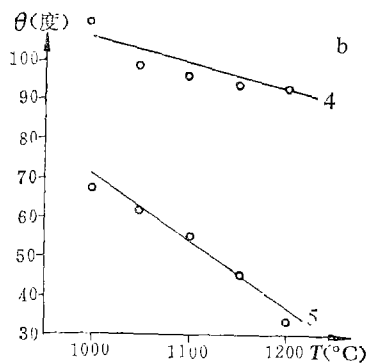
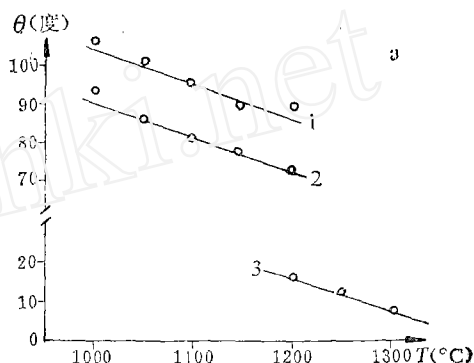


图2 合金的 θ - T 曲线

a—1*合金: 1—无钛, 2—含1%钛, 3—含5%钛; b—2*合金: 4—含5%锡, 5—含5%钛; c—3*合金: 6—含10%钛、5%锡、50%镍, 7—含10%钛、10%锡

表 1

合金*	1	2	3	4	5	6	7
固相线, ℃	930	937	972	642	654	938	928
液相线, ℃	992	953	1174	931	950	998	984

* 合金编号及其成分同图2。

表 2

温度, ℃	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300
合金号								
1	—	106°	100°	95°	90°	83°		
2	—	93°	86°	81°	77.5°	73°		
3	—	—	—	—	—	16.5°	12°	7°
4	110°		97°	95.5°	93°	93°		
5	76°①	67.5°	62.5°	56°	44.5°	33.5°		
6	—	63°②	53°	44.5°	30.5°	21.5°		
7	—	21°	8°					

① 系960℃的数值；② 系990℃的数值。

2. 试验结果

(1) 液滴的形态 从照片1上可直接测得 θ 角。

(2) 接触角—温度曲线 示于图2。

(3) 合金的固—液相线 见表1。

(4) 试验合金的接触角 见表2。

润湿性的间接测定

1. 铬对钴基粘结剂润湿性的影响

如图3所示, 含金刚石胎体的抗弯强度, 随铬含量的增加而提高。X-射线衍射分析发现金刚石表面有 Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 生成

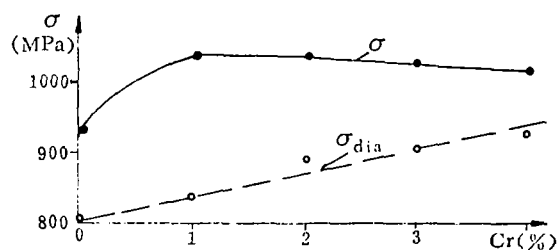


图 3 铬含量对胎体抗弯性能的影响

σ —无金刚石胎体的抗弯强度； σ_{dia} —含金刚石胎体的抗弯强度

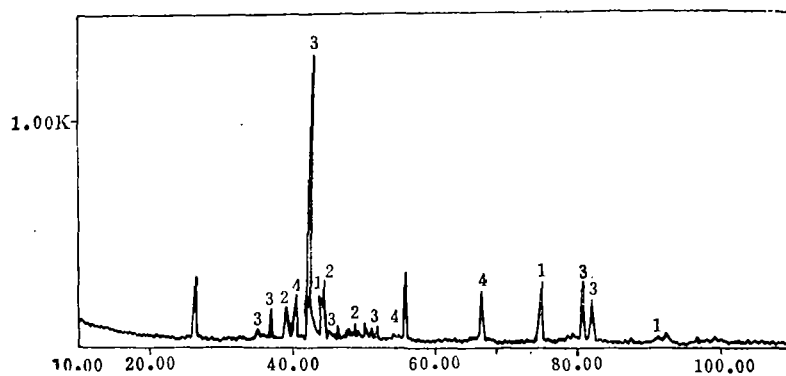


图 4 铬-金刚石烧结后的X-射线衍射谱

1—金刚石；2—铬；3— Cr_7C_3 ；4— Cr_3C_2

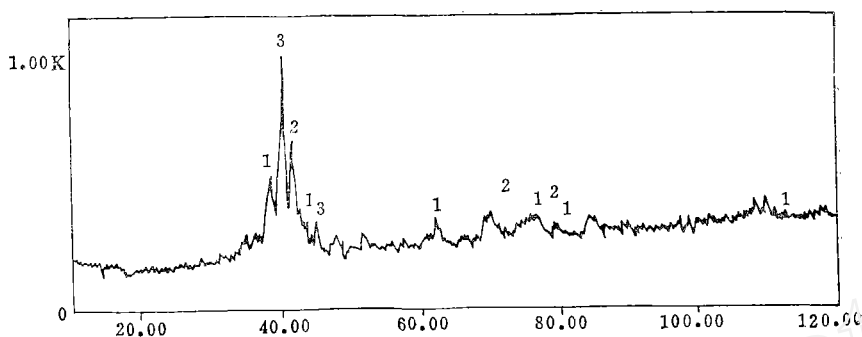


图 5 烧结含金刚石钛铝合金的X-射线衍射谱

1— Ti_3AlC , 2— AlTi_3 , 3— $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$

成, 证明铬有助于钴基粘结剂对金刚石的润湿 (图4)。

2. 钛、铝对钴基粘结剂润湿性的影响

X-射线衍射发现, 含金刚石的钛、铝试样中有 Ti_3AlC 生成, 同时还有 AlTi_3 和 $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ 生成 (图5)。在SEM照片 (照片2) 上, 左侧为金刚石, 右侧为粘结金属, 在它

们的界面上形成了易于粘结的金属层, 其形态介于二者之间。照片3是用能谱分析确定过渡层成分的图片, 上部为金刚石; 下部为胎体。

讨 论

1. 液相接触法的润湿行为

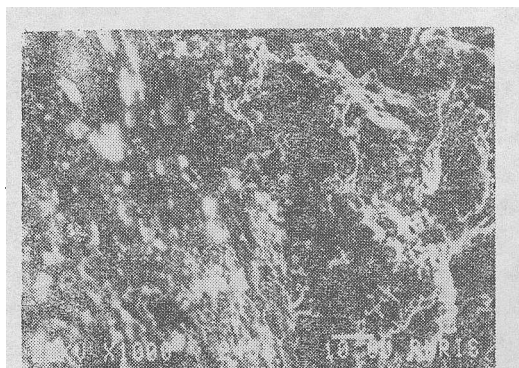
液相金属粘结剂与碳化物的接触角很小, 覆盖范围大。含强碳化物形成元素的金属粘结剂对金刚石的润湿性好。研究结果表明, 钛可以促进金属粘结剂对金刚石的润湿, 接触角 θ 随钛含量增高而减小。同时, 钛还可使粘结剂的熔点略有提高, 使两相区加宽。锡也可促进润湿, 效果不及钛, 但比镍好。锰、镍可提高粘结剂的熔点, 液相接触为润湿行为提供了理想的热力学条件。

2. 固相接触法的润湿行为

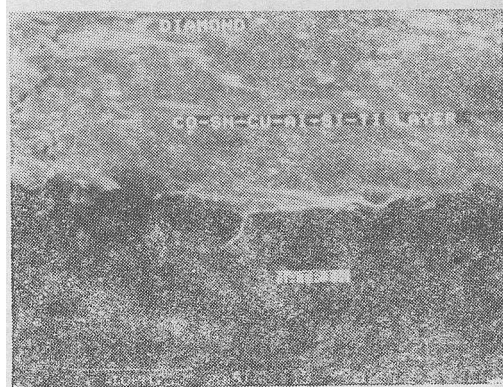
制作温度对金刚石强度的影响很大。人们倾向于用尽可能低的温度完成烧结和金刚石表面碳化物的生成。多数固相接触法是在真空下进行, 而本项研究的碳化物是在非真空下生成的。

(1) 真空下的固相接触 真空下的固相接触主要有3种方法:

- ①真空蒸镀
- ②真空溅射镀 { 普通溅射
磁控溅射
- ③真空离子镀 { 空心阴极离子镀
活性反应离子镀



照片2 SEM照片×1000



照片3 能谱分析图

真空下气相分子的平均自由程增大,蒸发粒子与气体分子的碰撞次数减少,能量损失减小,有助于提高镀层与基体的结合力和成膜质量。

真空中,除活性反应离子镀外,均无化合物生成。若使镀层与金刚石发生反应,在可能的前提下,仍须在特定条件下进行化学反应。真空镀法的缺点是设备较复杂,因而投资大。

(2) 非真空下的固相接触与化学反应
有关这方面的报道甚少,这里仅根据笔者的工作结果粗略讨论如下:

将经过活化处理的金属粘结剂粉末,与适量金刚石进行热压烧结。烧结过程中金刚石表面会有前述 Cr_3C_2 、 Cr_3C_2 和 TiAlC 等碳化物生成,也有 AlTi_3 、 $\text{Ti}_3\text{Al}_{23}$ 等中间化合物(金属间化合物)生成。这说明,非真空下的固相接触,在烧结常规工具的温压条件下,即可满足碳化物和金属间化合物生成的热力学条件,无须有意设定化学反应的

温度、压力和时间。

用低温沉积法将强碳化物形成元素包埋于金刚石表面,然后在工具要求的温压条件下烧结,每粒金刚石表面均形成连续的碳化物薄膜。试验中已出现的碳化物有 WC 、 Co_2C 、 $(\text{WCo})_3\text{C}$ 和 W_4CoC 等。说明形成碳化物的温度范围很宽广,对压力几乎没有要求。由此可以确定,非真空下金刚石与某些金属形成碳化物的热力学条件并不苛刻,而与工具制作工艺相吻合。

本研究始于1984年。1985年开始在地质钻头中试用,后于1987年应用到石材、建材切割锯片。迄今仅科研收入已达150万元,车间利润76.5万元,工厂利润近50万元,其中外销收入近40万元。销售产值逐年上升,国内外用户订货踊跃。

文中“润湿性的测定”一节,系由北京科技大学金属材料系冶金专业硕士生宋月清同志攻读学位时完成;郑凤祥工程师参加了1985年前的工作,在此谨致谢忱。

Wetting Effect of Metal Binding Agent upon Diamond

Sun Yuchao

The contact angles of diamond with three different metal binding agents were measured. Using indirect comparison method, the degree of wetting upon diamond by chrome, titanium and titaniferous alloy in binding agents were also determined. Based upon X-ray diffraction study, SEM analysis and mechanic property measurement, the mechanism of wetting behavior of metal binding agents has been preliminarily clarified.

(上接封四)

纠斜位置在480m孔底(粘土层)钻孔直径为300mm,纠斜钻具采用 $\phi 219\text{mm}$ 岩心管,长度为1m,加重杆采用 $\phi 150\text{mm}$ 圆钢,长度1.16m,冲击套筒采用 $\phi 273\text{mm}$ 地质管外焊钢筋制成,长度1m。根据上述公式计算得纠斜角度($\delta = 50\text{mm}$):

$$\theta = 1^\circ 55'$$

采用该钻具纠斜,扩孔到498.72m,用保定产XL-2型小口径罗盘测斜仪测得钻孔顶角为 88° ,纠回顶角 2° ,与计算基本相符。

特点与不足

1. 特点

(1) 在软地层中纠斜效果明显,纠斜强度大;

(2) 通过调整钻具结构,可改变钻具造斜强度的大小;

(3) 加工简单,造价低;

(4) 易于掌握,操作简便。

2. 不足

(1) 只能纠顶角,不能纠方位,且只能纠顶角上漂的钻孔;

(2) 能冲击,但无法实现回转钻进,钻进效果低;

(3) 不适用硬岩地层纠斜。