

金刚石表面沉积二氧化钛薄膜研究

潘秉锁,陈裕康,胡国荣,杨凯华

(中国地质大学工程学院,武汉 430074)

[摘 要]用均一沉淀法在金刚石表面沉积二氧化钛,探讨了沉积工艺条件。覆层在高温和真空条件下被还原为单质金属钛,X射线衍射分析表明金刚石表面有钛和碳化钛生成。

[关键词]金刚石 均一沉淀法 二氧化钛

[中图分类号]TF125 [文献标识码]A [文章编号]0495-5331(2000)02-0074-02

金刚石工具的制造方法主要是粉末冶金孕镶法。由于金刚石是非金属,与一般金属或合金间有很高的界面能,致使金刚石表面不能被低熔点金属或合金所浸润,其黏结性能差。近年来,许多学者对增强金刚石与金属基体的结合强度做了大量研究^[1]。最广泛采用的方法是活性金属法^[2],即在金属结合剂中加入少量钛、铬、钒等活性金属,工具在液相烧结时,由于活性金属是强碳化物形成元素,与金刚石亲和力大,易向金刚石表面富集,从而实现金刚石与金属结合剂的冶金结合。但界面强度受活性金属加入量及烧结温度、时间等参数的影响,并要求结合剂熔化才能实现活性金属向界面富集,因此该法不适用于金刚石与金属粉料短时间固相的热压烧结。基于以上原因,许多学者希望寻求其他途径来改善金刚石表面与金属基体的结合强度。

目前,国内外学者通过大量研究发现:在金刚石表面通过物理或化学方法镀覆某些强碳化物形成金属或合金,则这些金属或合金在高温下能和金刚石表面碳原子发生界面化学反应,生成稳定的金属碳化物^[3],这些碳化物一方面与金刚石表面存在较好的化学键合,另一方面能很好地被胎体金属所浸润,能大大增强金刚石与胎体金属之间的黏结力。目前,金刚石表面镀覆金属技术主要有物理方法和化学方法两大类。化学方法主要是指低温化学镀和电镀,物理方法主要是指真空气相沉积,该法在我国还处于试验阶段,用于金刚石表面镀覆,设备投资大,镀覆温度高。但物理方法比化学方法容易实现强碳化物生成元素的镀覆。

近年来国内科技工作者对金刚石表面化学镀覆金属或合金,进行了大量试验研究^[4,5],实现了金刚石表面镀覆 Ni、Fe、Cu、Ni - W、Ni - Mo、Ni - Zr、Fe -

Co、Co - W 等金属或合金。但目前金刚石表面化学沉积金属还存在以下问题:

(1) 镀覆 Ni、Co、Fe、Cu 的金刚石只适用于树脂结合剂金刚石工具,因为这些金属不能与金刚石表面碳原子生成稳定的金属碳化物;

(2) 金刚石表面镀覆的 Ni - W、Ni - Mo、Co - W、Ni - Zr 等镀层中,强碳化物生成元素 W、Mo、Zr 等金属元素的含量少(一般在 10 %左右),对增强金刚石与胎体金属的黏结力效果不明显;

(3) 金刚石表面镀层中,Ni、Co、Fe 等元素为金刚石合成的触媒元素,这些元素的存在将使金刚石在高温下向石墨转变,使金刚石受到侵蚀;

(4) 许多强碳化物生成元素如 Ti、Zr、Cr 等很难用化学镀方法实现金刚石表面的沉积。

钛是一种性能优异的强碳化物生成元素,实现金刚石表面镀钛能显著提高金刚石与基体金属之间的黏结力。但是,用化学镀和电镀方法不能实现纯金属钛在金刚石表面的沉积,而真空镀钛时,需要消耗大量昂贵的金属钛粉。

近年来,均一沉淀法在材料表面沉积薄膜方面得到了广泛应用,它是利用金属盐如钛盐在一定的介质中水解生成氢氧化钛,沉积在颗粒表面生成薄膜,并加热分解得到二氧化钛薄膜。本文在文献^[6]基础上,针对金刚石表面镀膜特点,通过大量实验,得出了用四氯化钛-尿素均一沉淀法在金刚石表面沉积二氧化钛薄膜的工艺。然后在真空和高温条件下,加入微量氢化钛作还原剂,使二氧化钛还原为单质金属钛。

1 工艺原理

水溶液中加入尿素作均一沉淀剂,即尿素发生缓

[收稿日期]1999-12-08;[修定日期]2000-01-28;[责任编辑]王 梅。

[基金项目]地质矿产部九五重点科技项目资助课题。

慢分解产生氨,使溶液呈碱性,四氯化钛发生缓慢水解产生细小而均匀的沉淀沉积在金刚石表面生成薄膜。

2 工艺操作

将四氯化钛、尿素、浓盐酸混合溶解在烧杯中,制成原始反应液,取 1.0 g 左右预处理过的金刚石倒入反应液中,加入少量蒸馏水,放在 80 °C 的水浴锅中,用玻璃棒搅拌至溶液呈无色粘稠状,静置 10 min 左右,经过滤洗涤后,将金刚石烘干,金刚石表面就沉积了一层二氧化钛,然后将其放入 400 °C 的马弗炉中灼烧 30 min,此时金刚石表面呈亮白色。

3 工艺条件选择及讨论

3.1 工艺配方

本实验的关键因素在于首先生成的氢氧化钛是否超细透明。在实验中加入均匀沉淀剂尿素,由于尿素分解时产生的氨均匀且慢,所以生成的氢氧化钛超细透明,这样镀后的金刚石具有光泽感。为保证在金刚石表面上沉积的氢氧化钛均匀,据实验(见表 1),采用四氯化钛 0.1 ml,尿素 0.50 g,或以此比例的配方即可。

表 1 金刚石表面均一沉淀法沉积二氧化钛工艺条件及结果

编号	浓 HCl (ml)	尿素 (g)	蒸馏水 (ml)	TiCl ₄ (ml)	镀覆效果 *
1	5.0	1.0	5.0	1.0	一般
2	3.0	1.0	5.0	1.0	一般
3	3.0	1.0	5.0	0.5	较好
4	3.0	1.0	5.0	0.3	较好
5	3.0	1.0	5.0	0.1	好
6	3.0	0.5	3.0	0.5	好
7	3.0	0.5	3.0	0.3	好
8	2.0	0.5	3.0	0.3	好
9	2.0	0.5	3.0	0.1	好
10	1.0	0.5	3.0	0.1	不好

*判断镀覆效果好坏是根据显微镜观察由经验确定。

3.2 盐酸浓度及水量

由于四氯化钛水解速度很快,本文采用浓盐酸和少量蒸馏水制成反应液,使四氯化钛以较慢速度水解,这样水解才能生成超细透明氢氧化钛膜层。当混合液中浓盐酸量过小时(参见表 1),如小于 2.0 ml,反应液很快白色变得浑浊,这是因为四氯化钛极易水解成二氧化钛沉淀粒子引起的。因此,盐酸浓度降低相当于溶液中析出粒子的过饱和度提高,这样金刚石表面上出现不均匀成核生长析出的粒子团聚成较大游离粒子,这些游离粒子弱吸附于金刚石表面上,及易脱落,造成镀覆效果不好。本实验中,

在取 TiCl₄ 0.10 ml,尿素 0.5 g 的条件下,取 2.0 ml 浓 HCl 3.0 ml 蒸馏水即可,或按此比例配制亦可。

3.3 pH

在实验中加入均匀沉淀剂尿素,使反应过程中的 pH 值不必恒定,只需要控制初始 pH 值小于 1 即可,由于使用了浓 HCl 和少量蒸馏水,初始液 pH 值均小于 1,故本实验 pH 值不是关键因素。

3.4 温度

当温度太低时,水解反应缓慢,不利于金刚石表面镀覆二氧化钛,若温度太高,浓 HCl 挥发过快,四氯化钛水解加快,沉积在金刚石表面的膜层不牢固,本实验选定温度在 80 °C 左右较理想。

4 高温及真空条件下二氧化钛的还原

金刚石表面通过相转移法沉积二氧化钛镀层后,须将二氧化钛转化为单质金属钛,因为二氧化钛与金刚石及其基体金属之间的润湿性不好。本文采用真空镀膜设备,用极微量氢化钛粉末与沉积了二氧化钛的金刚石颗粒混匀,在 800 °C 温度下,设备抽真空,将二氧化钛还原为单质金属钛。由于金刚石表面二氧化钛沉积层很薄,二氧化钛的质量很小,因此只需加极微量的氢化钛即可。若氢化钛过量,则高温下氢化钛分解产生的氢气量大,这将对真空设备造成一定的危害。经还原处理后,通过显微镜观察,金刚石表面呈光亮银白色光泽。通过 X 射线衍射分析发现了金属钛和碳化钛的特征峰(参见图 1),此外,还有 TiO 衍射峰,说明镀层中的 TiO 未完全还原为单质 Ti,可能是还原温度不够造成的。

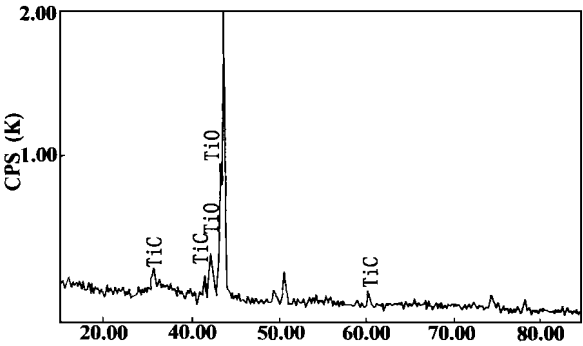


图 1 金刚石表面均一沉淀法沉积二氧化钛经真空 900 °C 还原热处理的 X 射线衍射图谱

5 结论

为了解决用低温化学镀和电镀工艺难以实现金刚石表面镀覆纯强碳化物生成元素钛的问题,本文采用均一沉淀法在金刚石表面沉积二氧化钛薄膜,并通过还原得到了金属钛镀层。(下转第 88 页)

失,滤失的结果不仅影响裂缝尺寸和压裂液效率,还会对地层造成损害。因此,关于压裂液滤失的研究,应充分注意到煤岩结构构造和力学物理特性的影响。

(5) 水压致裂裂缝内摩阻的计算,也同煤岩的力学物理性质和结构构造特征及裂缝形态特征有着密切的联系。而缝内摩阻的计算是用以确定各时刻裂缝中各点处的净压力,它是裂缝尺寸和压裂滤失计算的主要影响因素。

[参考文献]

- [1] 李先炜. 岩块力学性质[M]. 北京:煤炭工业出版社,1983. 123~146.

- [2] 安欧. 构造应力场[M]. 北京:地震出版社,1992. 6~60.
[3] 李贺. 岩石断裂力学[M]. 重庆:重庆大学出版社,1998. 85~112.
[4] 夏继祥,等. 单轴压力下砂岩破裂过程的实验研究[J]. 西南交通大学学报,1982,4:36~40.
[5] 王鸿勋. 水力压裂原理[M]. 北京:石油工业出版社,1987. 1~13.
[6] 刘北辰,等. 弹性力学[M]. 北京:冶金工业出版社,1979. 36~41.
[7] 李同林. 煤层水力压裂造缝机理分析[M]. 成都:天然气工业出版社,1997,17(4). 53~56.
[8] 华北石油地质局译. 煤层气译文集[C]. 郑州:河南科学技术出版社,1990. 579~590.

THE MEASUREMENT AND ANALYSIS AND APPLICATION ON THE MECHANICAL PROPERTY OF COAL SEAM

LI Tong - lin ,WU Xiao - ming ,TU Hou - ze

Abstract :According to a lot of tests on the mechanical property of coal sample for measurement and analysis , the paper proves that it is lower elastic modulus , higher Poisson 's ratio , brittleness , and being easy of compression of coal seams in the test region , and it is obvious that the mechanical property between the direction of vertical and parallel bedding to make a great difference , then we must operate about the coal seam as isotropic in tranverse review . The authors apply Griffith 's brittle fracture theory etc . to test and research the process of brittle fracture in the state of stress at single axial pressure of coal seam . The paper makes analysis qualitatively for character of growing crack by hydraulic fracture . It also proposes some important and valuable suggestion about hydraulic fracture design and operations .

Key words :mechanical property of coal seam , hydraulic fracture , Griffith 's fracture theory , isotropic in tranverse review , critical depth criterion of failure form



第一作者简介:

李同林(1955年-),男,副教授。1978年毕业于中国地质大学(原武汉地质学院),后获硕士学位;现主要从事力学教学和力学在地质工程中应用的科研工作。

通讯地址:武汉市武昌喻家山 中国地质大学工程学院 邮政编码:430074

(上接第75页)

[参考文献]

- [1] 藏建兵,王艳辉,王明智. Ti、Mo、W、Cr 及合金金属层与超硬材料之间结合性能的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程,1997,7:6.
[2] 宋月清. 钴基金刚石工具胎体材料中碳化物形成元素的作用[J]. 人工晶体学报,1993,1:74.

- [3] 芮松椿. 低温沉积金刚石——金属化学键工艺研究[J]. 矿冶工程,1994,3:56.
[4] 胡国荣,杨凯华,汤凤林,等. 金刚石表面化学镀 Ni - W - P 及高温下 WC 的生成机制[J]. 机械工程材料,1997,5:19.
[5] 徐湘涛. 金刚石上化学镀覆[J]. 电镀与环保,1997,3:13.
[6] 徐明霞,加藤昭夫. 均一沉淀法云母片被覆 TiO₂[J]. 应用化学,1995,6:38.

DEPOSITION TiO₂ ON SURFACE OF DIAMOND BY HOMOGENEOUS PRECIPITATION

PAN Bing - suo ,CHEN Yu - kang ,HU Guo - rong ,YANG Kai - hua

Abstract :Technology of depositing TiO₂ on surface of diamond by homogeneous precipitation phase transfer method are presented , TiO₂ is reduced into Ti in vacuum at high temperature , formation of Ti and TiC is verified by X - ray diffraction analysis .

Key words :diamond , homogeneous precipitation , TiO₂



第一作者简介:

潘秉锁(1973年-),男。1997年毕业于中国地质大学工程学院,硕士,主要从事金刚石工具的研究与应用。

通讯地址:湖北省武汉市 中国地质大学工程学院 邮政编码:430074