

金刚石表面镀覆金属钨的新方法

向波¹, 谢志刚^{1,2}, 贺跃辉¹, 黄艳华¹

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 桂林特邦新材料有限公司, 桂林 541004)

摘要: 研究在金刚石表面镀覆金属钨的新方法, 即通过采用 H_2/H_2O 混合气体在 $750\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下还原含催化剂的钨的氧化物, 利用钨的氧化物在水蒸气中的挥发特性及其化学气相传输, 在金刚石表面镀覆金属钨。结果表明, 该方法可在金刚石表面镀覆上一层覆盖面达到90%以上的金属钨膜, 且生成稳定的碳化物WC和 W_2C , 得到由难熔金属钨包覆的金刚石。

关键词: 金刚石; 钨; 镀覆

中图分类号: TQ 164

文献标识码: A

Novel method for coating tungsten on diamond

XIANG Bo¹, XIE Zhi-gang^{1,2}, HE Yue-hui¹, HUANG Yan-hua¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guilin Tebon New Material Corporation, Guilin 541004, China)

Abstract: A novel method for coating tungsten on diamond was put forward. In the method, using the volatilization of tungsten oxides in water vapor and chemical vapor transport, the tungsten coating on diamond was obtained by reducing the activator doped tungsten oxide powders in the atmosphere mixture of H_2/H_2O at $750\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$. The morphology was observed by scanning electronic microscope and the phase composition was analysed by X-ray diffraction. The results show that the coverage area of tungsten film on diamond surface is above 90% and the steady tungstenic carbides WC and W_2C are created by this technology. The tungsten film coated on diamond is realized.

Key words: diamond; tungsten; coating

金刚石表面金属化, 即采用一定方法在金刚石表面镀覆一层金属或合金薄膜, 可以使金刚石在胎体材料中实现冶金结合, 显著提高金刚石在胎体中的粘结强度, 有效提高金刚石工具的性能与质量^[1-3]。

过去一直认为, 金刚石表面镀上一层强碳化物形成元素(如钛、钼、钨、铬等)后, 在热压烧结过程中, 金刚石与镀层生成碳化物, 胎体通过这层碳化物能够与金刚石很好的结合, 从而达到提高金刚石工具使用寿

命的目的^[4]。但是实践证明, 这种方法很少生效, 主要原因是胎体在热压烧结时, 一般在较高温度下保持时间都很短(不超过数分钟), 金刚石与镀层很难反应形成碳化物, 而且对于钼、钨等元素由于碳化物形成温度更高, 就更加难以形成碳化物^[5]。经过大量研究, 人们认识到: 在金刚石表面镀覆易于形成碳化物的元素钛、钼、钨、铬及其合金的情况下, 只有金刚石与这些强碳化物形成元素在热压烧结前预先形成碳化

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划资助项目(桂科能 05112001-2B1)

收稿日期: 2006-12-18; 修订日期: 2007-04-09

通讯作者: 贺跃辉, 教授, 博士; 电话: 0731-8836144; E-mail: Yuehui@mail.csu.edu.cn

物,才能达到冶金结合,提高结合剂对金刚石的把持力。在此基础上先后发展了真空蒸镀^[6]、磁控溅射镀^[7]、盐浴镀^[8]及真空微蒸发镀^[5]等方法,其中真空蒸镀和磁控溅射镀工艺复杂、单次镀覆量少;盐浴镀工艺繁琐、损伤金刚石且后处理困难;而真空微蒸发镀需要专门的设备且主要用于镀覆钛。本文作者研究一种在金刚石表面镀覆金属钨的新方法,即在普通管式还原炉中,通过采用 H_2/H_2O 的混合气体在 $750\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下还原含催化剂的钨的氧化物,利用钨的氧化物在水蒸气中的挥发特性,对金刚石表面镀覆金属钨,并对其机理进行了探讨。

1 实验

采用的金刚石型号为QYD12,粒度为 $325\sim 380\ \mu\text{m}$ 。镀前对金刚石进行清洗,粗化等预处理,然后进行还原镀钨。

工艺流程:金刚石基料→除油→水洗→粗化→水洗→烘干→配料→镀钨→过筛。

1) 除油:采用碱性除油,在 10% NaOH溶液中,并加入少量的非离子表面活性剂煮沸 $30\ \text{min}$,用蒸馏水冲洗 $2\sim 3$ 次,除去金刚石表面的油脂等污物;

2) 粗化:用混合酸(浓硝酸+浓硫酸)煮沸 $20\ \text{min}$,蒸馏水洗 $2\sim 3$ 次;

3) 配料:将三氧化钨与催化剂在球磨机中按球料质量比 $10:1$ 进行均匀混合,再送焙烧炉中在一定温度下进行煅烧,然后将煅烧产物、预处理金刚石按一定比例在混料机中混合均匀。

4) 镀钨:将混合均匀的物料送入管式还原炉中,在 $750\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下, H_2/H_2O 气氛中,保温一定时间。

5) 过筛:将经过镀钨处理的试样用孔径小于金刚石粒径的泰勒标准筛进行分离,然后将筛下的物质送焙烧炉中在一定温度下进行煅烧,作为原料用于下次的金刚石表面镀钨处理,使物料得到充分的利用。

用日本理学D/max-rA10衍射仪对镀覆后产物进行物相分析,确定产物的相结构及其组成。用日本JSM-6360LV扫描电镜观察金刚石镀钨后表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 结果与分析

图1所示为在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时金刚石表面镀覆金属钨后的形貌。可以看出,在经过镀覆后,金刚石表面明显

镀覆上了一层金属钨膜,其覆盖率达 90% 以上。这说明利用钨的氧化物在水蒸气中的挥发特性可使金刚石表面与以气相形式存在的钨原子($WO_2(OH)_2(g)$)得到充分的接触,有利于钨在金刚石表面的沉积,使其覆盖面达到 90% 以上。

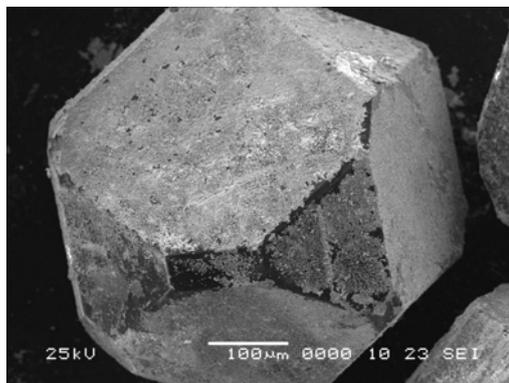


图1 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时金刚石表面镀覆金属钨后的形貌

Fig.1 Morphology of coating tungsten on diamond at $750\text{ }^\circ\text{C}$

为进一步证实,对镀覆后的金刚石进行了X射线衍射分析,其结果如图2所示。由图可知,镀覆后的金刚石的物相组成为金刚石、钨和 W_2C ,同时,证实了钨的氧化物在经过镀覆后已完全还原为钨。X射线衍射谱中未显示催化剂的物相,这可能与催化剂的含量较低有关。钨的氧化物以及以水化物形式存在的 $WO_2(OH)_2$ 在催化剂的作用下与金刚石表面的碳原子特别是金刚石表面“悬挂”的碳原子发生反应形成钨的碳化物 W_2C 覆盖在金刚石的表面^[5],同时,钨的氧化物以及 $WO_2(OH)_2$ 在 H_2 的作用下还原生成金属钨覆盖在金刚石的表面。衍射图谱中未出现WC相,这可

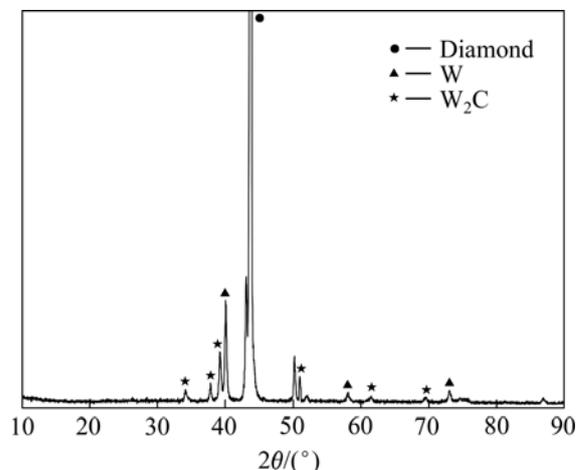


图2 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时金刚石镀覆金属钨后X射线衍射谱

Fig.2 XRD pattern of coating tungsten on diamond at $750\text{ }^\circ\text{C}$

能是反应温度较低, 钨的氧化物未能与金刚石表面的碳原子反应生成 WC 相。

图 3 所示为在 900 °C 时金刚石表面镀覆金属钨后的形貌。由图可看出, 在经过镀覆后, 金刚石表面也镀覆上了一层物质, 但是, 与在较低温度下金刚石表面镀覆金属钨后的形貌(图 1)相比, 其表面的金属钨膜不太明显。高温处理粉末样品的 X 射线衍射分析结果如图 4 所示。由图可知, 物相以金刚石、WC 和 W₂C 的形式存在, 钨原子基本已与金刚石表面的碳原子反应生成钨的碳化物。这可能是因为在较高温度下, 促进了钨的氧化物与金刚石表面的碳原子的反应, 以及被 H₂ 还原生成的“活泼”钨原子与金刚石表面碳原子的相互扩散反应, 导致了物相中未出现钨相和金刚石表面的金属钨膜不太明显。

目前报道的金刚石表面镀覆方法, 大多对实验装

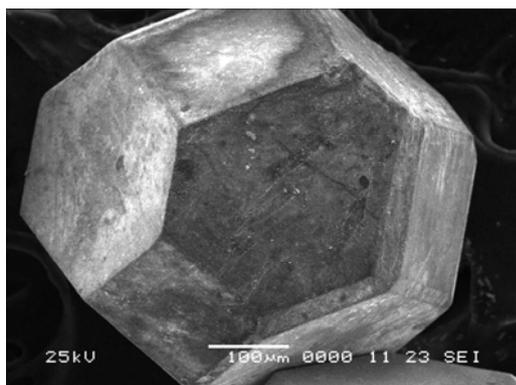


图 3 在 900 °C 时金刚石表面镀覆金属钨后的形貌

Fig.3 Morphology of coating tungsten on diamond at 900 °C

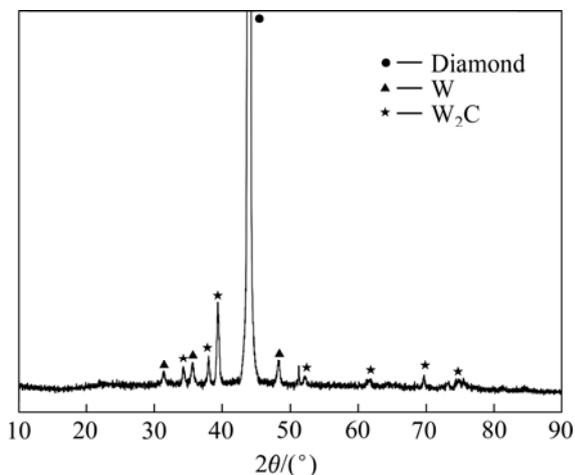


图 4 在 900 °C 时金刚石镀覆金属钨后 X 射线衍射谱

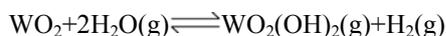
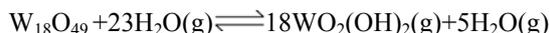
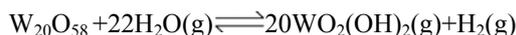
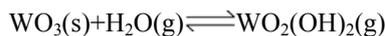
Fig.4 XRD pattern of coating tungsten on diamond at 900 °C

置要求很高且工艺较复杂, 如金刚石表面化学镀或电镀镍、钴、铜不适用于金属结合剂工具, 较多的应用于树脂结合剂磨具的制造; 真空蒸镀需要抽取真空, 对设备要求高, 镀覆周期长; 盐浴镀主要可用于钛、铬等金属, 其缺点是镀覆温度高、镀后从盐浴中分离金刚石工艺复杂、镀覆成本高等^[9]; 王艳辉^[10]和 Zarnoch^[11]分别利用 CVD 法对金刚石表面进行镀钨和镀钨研究。但该方法反应温度一般高达 900~1200 °C, 易损伤金刚石, 单次镀覆量低、成本高, 并且由于使用卤化物做原料, 生成的尾气 HCl 需要进行处理。美国诺顿公司开发的多层涂层金刚石磨粒^[12], 需要进行三次镀覆。如果采用本实验中的方法, 只需镀覆两次, 可使镀覆工艺简化。由此可见, 在普通管式还原炉中, 通过采用 H₂/H₂O 的混合气体在 750~900 °C 下还原含催化剂的钨的氧化物, 利用钨的氧化物在水蒸气中的挥发特性, 可对金刚石表面镀覆金属钨; 该方法在设备装置和反应条件上优势明显, 工艺简单, 无污染, 而且覆盖面高。因此, 此法是一种对金刚石表面镀覆金属膜的新途径。

2.2 金刚石表面镀覆金属钨的机理

一般认为, 氢还原氧化钨是个复杂的气相传输过程^[13]。就氢还原氧化钨的相变而言, 采用 750~900 °C 温度还原, 氧化钨将发生如下转变: WO₃→WO_{2.90}→WO_{2.72}→WO₂→W。由于钨的氧化物在温度大于 450 °C 时就开始挥发。因此, 可以通过控制还原气氛来调节整个还原反应的气相传输进程, 从而在金刚石表面镀覆金属钨。而要实现上述目的, 控制还原条件以便生成气相迁移能力强的钨化合物, 如水合物 WO₂(OH)₂, 对于镀覆金属钨的成功实现尤为关键。

考虑到钨的氧化物在水蒸气中的挥发特性^[14-15], 如 WO₃、WO_{2.90}、WO_{2.72}、WO₂ 均可在 H₂O 气中挥发, 在还原气氛中加入一定量 H₂O 气, 可生成一种挥发能力很强的水合物 WO₂(OH)₂, 有利于还原过程气相传输, 即:



需要指出的是, H₂O 气的含量不能太高, 要控制在一定的范围。如果 H₂O 气含量太高, 在镀覆时, 由于温度在 750~900 °C, 金刚石的强度有可能受到一定程度影响, 甚至导致金刚石部分石墨化。

结合实验条件以及前人对氧化钨还原的研究^[14],对金刚石表面镀覆金属钨的机理作如下推测(如图5所示):氧化钨在开始阶段是以固相存在(图5(a)),随着温度的升高,钨的氧化物逐渐开始挥发,并且在H₂O气的作用下,生成一种挥发能力很强的水合物WO₂(OH)₂,促进还原过程气相传输(CVT),钨的氧化物及其水合物WO₂(OH)₂以气相的形式环绕在金刚石的周围,使得二者充分的接触(图5(b)),在催化剂的作用下,钨的氧化物及其水合物WO₂(OH)₂与金刚石表面的碳原子特别是金刚石表面“悬挂”的碳原子发生反应形成WC或W₂C并附在金刚石的表面^[16],同时,在氢气的作用下,钨的氧化物及其水合物WO₂(OH)₂被还原成金属钨附在金刚石的表面(图5(c))。在此过程发生的反应为

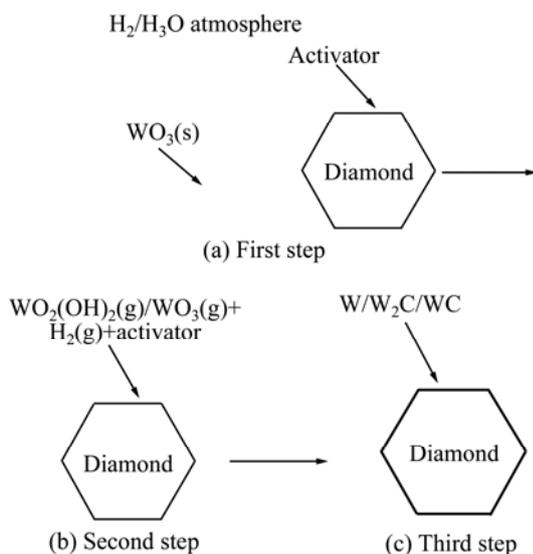
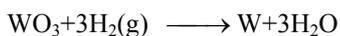
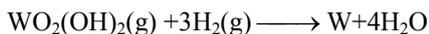
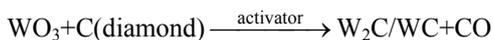
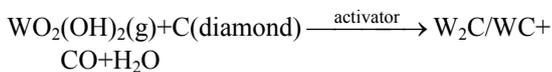


图5 金刚石表面镀覆金属钨可能的机理示意图

Fig.5 Schematic diagram of possible mechanism of coating tungsten on diamond

总之,相对于目前其他金刚石表面镀覆金属的方法而言,此法设备简单,工艺简便,成本低廉,无污染,并且尾料可回收作为二次镀覆的原料,使原料得到充分利用。该方法不仅实现了难熔金属钨在金刚石表面的镀覆,同时,生成了稳定的钨的碳化物WC/W₂C,为金刚石与胎体材料实现冶金结合,提高

结合剂对金刚石的把持力提供了良好的保障。

3 结论

提出了在金刚石表面镀覆金属钨的新方法,即通过采用H₂/H₂O的混合气体在750~900℃下还原含催化剂的钨氧化物,利用钨的氧化物在水蒸气中的挥发特性及其化学气相传输(CVT),在金刚石表面镀覆上一层覆盖面达到90%以上的金属钨膜,且生成了稳定的金属钨的碳化物WC和W₂C,实现了金属钨膜在基体上的镀覆,得到由难熔金属包覆的金刚石。

REFERENCES

- [1] de Chalus P A. Metal powders for optimum grain retention[J]. IDR, 1994, 54(4): 170-172.
- [2] 陈裕康, 潘秉锁, 胡国荣, 杨凯华. 金刚石表面沉积钛金属膜的研究[J]. 地质与勘探, 2000, 36(2): 69-70.
CHEN Yu-kang, PAN Bing-suo, HU Guo-rong, YANG Kai-hua. Study on deposition of Ti membrane on diamond surface[J]. Geology and Prospecting, 2000, 36(2): 69-70.
- [3] 朱永伟, 张新明, 谢光灼. 金刚石表面镀钛对金刚石锯片性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 258-263.
ZHU Yong-wei, ZHANG Xin-ming, XIE Gang-zuo. Effect of Ti-coated on diamond surface on properties of diamond saw blade[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 258-263.
- [4] 刘雄飞, 李晨辉. 镀膜对金刚石与结合剂之间结合性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 445-448.
LIU Xiong-fei, LI Chen-hui. Effect of coatings on binding capability between diamond and matrix[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 445-448.
- [5] 王明智, 王艳辉, 张习敏. 金刚石镀覆工艺与使用效果的关系[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2003(1): 39-42.
WANG Ming-zhi, WANG Yan-hui, ZHANG Xi-min. Diamond deposition techniques and their application effect[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2003(1): 39-42.
- [6] 藏建兵, 赵玉成, 王明智, 王艳辉. 超硬材料表面镀覆技术及应用[J]. 金刚石磨料磨具工程, 2000(3): 8-12.
ZANG Jian-bing, ZHAO Yu-cheng, WANG Ming-zhi, WANG Yan-hui. Superhard abrasives cladding technology and its application[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2000(3): 8-12.
- [7] 刘雄飞, 李晨辉. 镀膜金刚石与结合剂之间的结合状态研究[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(5): 262-265.
LIU Xiong-fei, LI Chen-hui. Investigation on bonding states between cladding diamonds and matrices[J]. Powder Metallurgy

- Technology, 2001,19(5): 262-265.
- [8] 张凤林, 魏昕, 王成勇. 金刚石表面镀覆金属的性能研究[J]. 工具技术, 2002, 36(1): 26-29.
ZHANG Feng-lin, WEI Xin, WANG Cheng-yong. Research on performance of metal-plated diamonds[J]. Tool Engineering, 2002, 36(1): 26-29.
- [9] 冒爱琴, 何宜柱, 郑翠红, 朱伟长, 闫勇, 李家茂. 金刚石表面金属化的研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 31-33.
MAO Ai-qing, HE Yi-zhu, ZHEN Cui-hong, ZHU Wei-chang, YAN Yong, LI Jia-mao. Review of cladding on diamond[J]. Material Review, 2005, 19(2): 31-33.
- [10] 王艳辉. 金刚石磨粒表面镀钛层的制备、结构、性能及应用[D]. 燕山大学, 2002.
WANG Yan-hui. The preparation, structure, performance and application of coated titanium on diamond[D]. Yanshan University, 2002.
- [11] Zarnoch K P, Iacovagelo C D. Tungsten metallization of CVD diamond[P]. US Pat 5346719.1994-09-13.
- [12] Chen S H, Sung C M. Multiple metal coated superabrasive grit and methods for their manufacture[P]. US Pat. 5024680.1991.
- [13] Guha S, Kyriacou C, Withers J, et al. A low cost synthesis technique for tungsten whiskers of <100> orientation[J]. Mater Manuf Process, 1994, 9(6): 1061-1086.
- [14] Lassner E, Schubert W D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 1998: 79-91.
- [15] He Y H, Chen L B, Huang B Y, et al. Recycling of heavy metal alloy turnings to powder by oxidation-reduction process[J]. Inter J of Refractory & Hard Metals, 2003, 21(5/6): 227-231.
- [16] 胡国荣, 金继红, 杨凯华, 汤凤林. 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, 21(5): 19-21.
HU Guo-rong, JIN Ji-hong, YANG Kai-hua, TANG Feng-lin. Electroless plating Ni-W-P on diamond surface and mechanism of formation of tungsten carbide at high temperature[J]. Materials For Mechanical Engineering, 1997, 21(5): 19-21.

(编辑 陈爱华)