

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0445-04

镀膜对金刚石与结合剂之间结合性能的影响^①

刘雄飞¹, 李晨辉²

(1. 中南大学 应用物理与热能工程系, 长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金研究所, 长沙 410083)

[摘 要] 采用磁控溅射的方法在金刚石表面镀覆 Ti, Mo, Cu 以及 TiN。测定了镀 Ti 金刚石的单粒抗压强度, 用 XPS 分析了真空热处理后的金刚石表面结构, 利用抗弯强度试验及扫描电镜分析, 研究了镀膜金刚石在 Co 基结合剂中的界面结合状态。结果表明: 金刚石镀膜后能够提高其单粒抗压强度。在 840 ℃ 的热压条件下, 镀层金属与金刚石能够在局部生成碳化物而形成化学结合, 但对结合强度的提高还没有起着主导作用。镀 Mo 金刚石能够被 Co 基结合剂很好地浸润, 因而结合强度有较大的提高。

[关键词] 磁控溅射; 镀膜; 金刚石; 结合强度

[中图分类号] TF 125.3

[文献标识码] A

随着当前建筑装饰业的日益发展, 金刚石工具的应用越来越广泛, 消耗量也越来越大, 怎样提高金刚石工具的使用寿命已成为当前人们研究的热点。由于金刚石与作为金属结合剂的一般低熔点合金的界面能很高, 金刚石颗粒不能被这些合金浸润, 金刚石颗粒仅仅被机械地镶嵌在金属基体之中, 在磨削力的作用下, 金刚石颗粒极易脱落, 使得金刚石工具的寿命及加工效率大打折扣, 金刚石的作用得不到充分发挥。为了实现结合剂对金刚石的良好浸润甚至化学结合, 人们从结合剂的选择、金刚石的表面处理、各种制造工艺等各个方面进行了大量的研究, 取得了一些进展。近年来还发展了采用金刚石镀膜的方法^[1~8], 研究表明, 金刚石表面镀上一层金属 (Ti, Mo, W, Cr 等) 后, 在热压烧结过程中, 金刚石能够被结合剂很好地浸润, 甚至金刚石能与镀层中的强碳化物形成元素反应生成碳化物, 形成化学结合, 使结合强度有较大的提高, 从而达到提高金刚石工具使用寿命的目的。本文作者采用磁控溅射在金刚石表面镀膜的方法, 研究了镀膜金刚石与结合剂之间的结合性能。

1 实验

采用 MBD-6 型 380 μm/340 μm 人造金刚石为原料, 经氢氧化钠和盐酸清洗后烘干, 置于 JPG-3 型磁控溅射仪上进行表面镀膜, 镀膜材料分别为金属 Ti, Mo, Cu 以及 TiN。测定了镀 Ti 金刚石的单

粒抗压强度, 对镀 Ti 金刚石颗粒进行真空热处理后用 MICROLAB MK II 电子能谱仪分析了表面结构。将 4 种镀膜金刚石与同一型号的未镀膜金刚石以 10% 的体积分数分别与 Co 基粉末混合均匀后于 840 ℃ 热压 (热压保温时间为 5 min, 压力为 30 MPa), 做成 5 mm × 5 mm × 24 mm 的抗弯强度测试试样。在 I342 型材料试验机上测定了金刚石试样的抗弯强度。用 X-650 型扫描电镜观察断口的形貌, 并用扫描电镜配带的 PV9900 能谱仪对试样断口上金刚石与结合剂界面进行区域成分分析。

2 结果和分析

2.1 金刚石镀膜对其单粒抗压强度的影响

表 1 所示为实测的镀 Ti 金刚石在不同镀膜时间下的单粒抗压强度 (50 粒的平均值), 其中 0# 样品是未镀膜金刚石。测试结果表明, 镀膜后金刚石的单粒抗压强度有较大提高, 镀膜时间越长, 提高的幅度就越大, 这实际上是提高了金刚石的抗压等级和使用价值, 有利于提高金刚石工具的磨削能力。金刚石强度的提高, 可以解释为是由于金刚石在合成时不可避免地存在裂纹等缺陷, 在溅射镀膜过程中, 金属原子将填补到这些裂纹中, 弥补了缺陷, 因而提高了抗压强度。镀膜时间越长, 即镀层越厚, 对缺陷的弥补也就越完善, 其抗压强度提高的幅度就越大。所以, 单纯从提高抗压强度这一方面来考虑, 镀层适当厚一点是有益处的。

① [收稿日期] 2000-08-31; [修订日期] 2000-12-06

[作者简介] 刘雄飞 (1960-), 男, 教授, 硕士。

表 1 镀 Ti 金刚石颗粒的单粒抗压强度

Table 1 Compression strength of Ti coating diamond

Samples	Coating time/min	Strength/N
0 [#]	—	73
1 [#]	20	88
2 [#]	30	90
3 [#]	40	92
4 [#]	50	97

2.2 镀 Ti 金刚石表面的 XPS 分析

将镀 Ti 金刚石放入真空加热炉中加热到 840℃, 其目的是模拟热压烧结的温度条件。XPS 测试结果表明: 未经真空热处理以及真空热处理过的镀 Ti 金刚石表面都含有 C, O 和 Ti。对比两者的 Ti 峰开窗口发现, 前者的化学结构是 TiO₂ (见图 1(a)), 后者分别是 TiO₂ 和 TiC (见图 1(b))。表明镀 Ti 金刚石经热处理后界面发生了化学反应, 生成了 TiC。由此推断, 镀 Ti 金刚石与结合剂在热压烧结成型时也能够生成 TiC。

2.3 镀膜材料对金刚石试样抗弯强度的影响

表 2 所示为镀 Ti, Mo, Cu, TiN 以及未镀膜金刚石试样的抗弯强度测试结果和比较分析数据(抗弯强度数据均为 3 个试样的平均值)。从表 2 中可以看出, 对于 Co 基结合剂, 镀 Cu 金刚石试样较未镀膜金刚石试样的抗弯强度低, σ_{cd}/σ_d 为 77.7%, 这是因为 Cu 不是强碳化物形成元素, 金刚石表面的镀 Cu 层阻碍了结合剂中 Co, Ni 等元素与金刚石的相互作用, 导致镀 Cu 后其结合强度反而会下降, 从而引起抗弯强度值降低; 金刚石镀覆金属 Ti, Mo 以及 TiN 后其抗弯强度 (σ_{cd}) 均较未镀膜金刚石试样的抗弯强度 (σ_d) 高, 前者分别为后者

表 2 镀膜金刚石样品抗弯强度的测试结果

Table 2 Testing result of bending strength of coated diamond samples

Coating material	σ_{cd}/MPa	σ_{cd}/σ_d
Ti coated	682	1.029
Mo coated	776	1.170
Cu coated	515	0.777
TiN coated	691	1.042

$\sigma_d = 663 \text{ MPa}$

的 102.9%, 117% 和 104.2%。但除镀 Mo 试样外抗弯强度的提高不明显。由此可见, 并不是金刚石镀覆强碳化物形成元素后一定就能够提高金刚石与结合剂的结合强度, 镀膜金刚石与结合剂之间存在着适应性问题, 只有合适的镀膜材料与合适的结合剂和热压条件相匹配才能使镀膜金刚石与结合剂的结合强度有较大的提高^[9]。对于本文试验的 Co 基结合剂, 测试结果表明采用镀 Mo 的方法是比较合适的。

2.4 金刚石试样断口的形貌和成分分析

图 2 所示为金刚石试样断口的形貌。对于未镀膜金刚石试样, 断口中金刚石表面比较干净(见图 1(a)), 没有什么基体物质粘结在金刚石表面, 说明金刚石与结合剂之间的结合为单纯的机械镶嵌, 结合状况不好。在镀膜金刚石试样(镀 Cu 者除外, 下同)的断口形貌中, 我们发现金刚石表面或多或少都粘结有部分基体物质。图 2(b)所示为一镀 Ti 金刚石表面粘结基体物质的情况, 对该块物质进行能谱分析(A 点), 确定其主要成分为: Ti 5.1%, Mn 9.8%, Fe 21.8%, Co 37.0%, Ni 11.5%, Cu 13.8%, 除 Ti 以外其余均为结合剂的成分, 由于扫描电镜的能谱仪不能测出 C 元素, 无法确定 TiC 的

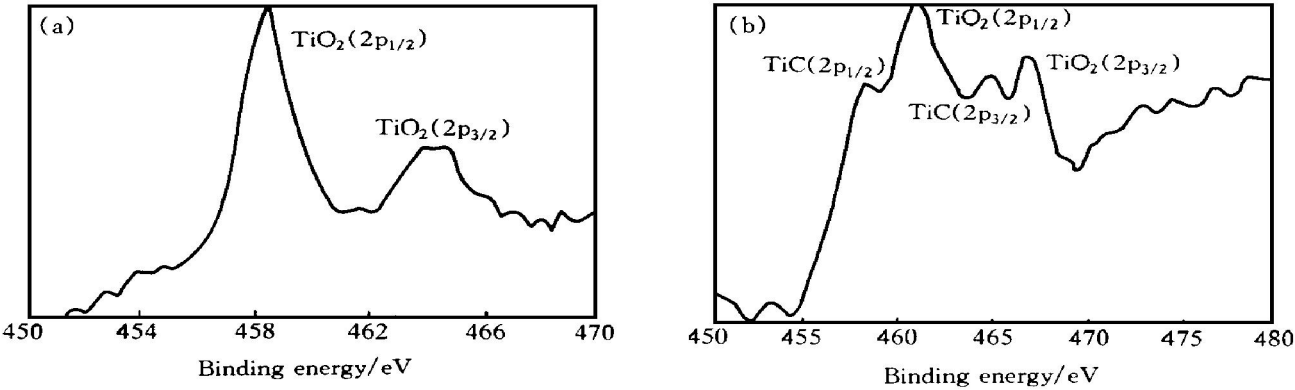


图 1 金刚石样品中 Ti2p 的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra of Ti2p for diamond samples

(a) —Untreated sample; (b) —Vacuum heat treated sample

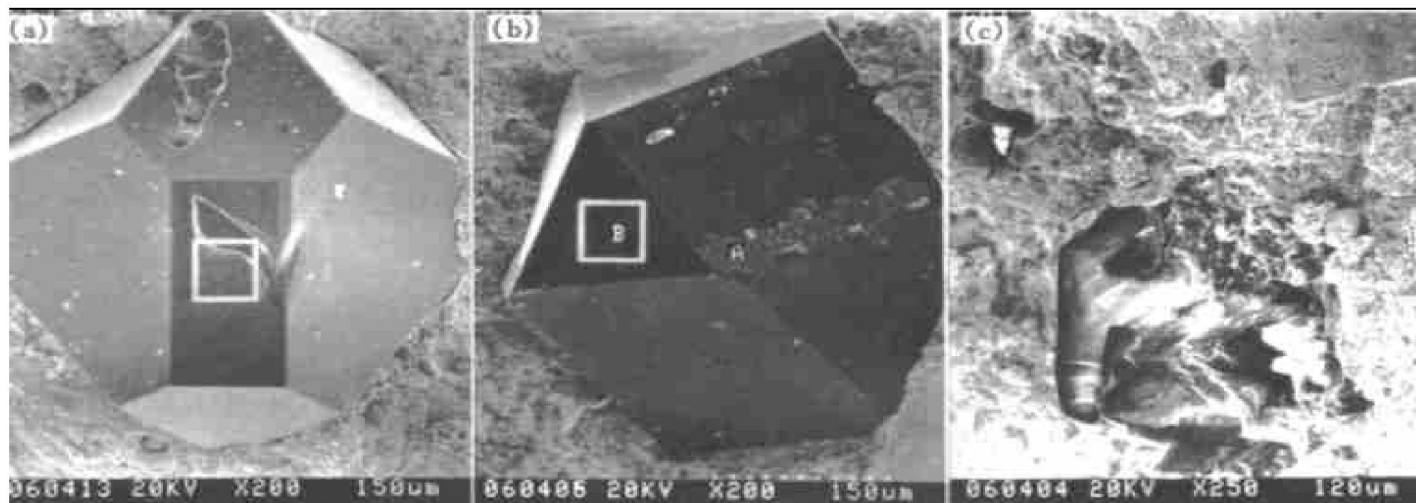


图 2 金刚石试样的断口形貌

Fig. 2 Fracture morphologies of cobalt-matrix samples

(a) —Status of diamond surface in non-coated diamond samples; (b) —Binding status between matrix and Ti-coated diamond;
(c) —Phenomenon of diamond rupture in Mo-coated diamond samples

生成, 但由本文 2.2 节的分析可以认为, 在此热压条件下反应是能够生成 TiC 的。这说明在此界面上镀层金属已经能够和结合剂形成较强的化学结合。不过由于这种较大面积的基体粘结现象不多, 因而对结合强度的提高不是很明显。另外, 在镀 Mo 金刚石试样的断口形貌中, 较大面积的基体粘结现象也不多, 但却发现了较多的穿晶断裂现象(图 2(c)), 这种情况只有在金刚石与结合剂的结合强度较高的情况下才能够出现, 说明镀 Mo 金刚石与结合剂之间有了较好的结合。另一方面, 镀 Mo 层会改变局部结合剂的性能, 形成局部强化、硬化或韧化以及由此引起的内部应力状态的改变^[10]。两者共同引起抗弯强度显著提高。

上述分析表明, 镀膜金刚石与 Co 基结合剂能够形成化学结合, 但在本文试样的热压条件下, 这种化学结合仅仅是局部的, 对结合强度的提高作用不是很大。而镀 Mo 金刚石结合强度的提高, 其主要原因是金刚石镀 Mo 后结合剂对金刚石的浸润性增强而不是形成了广泛的化学结合, 因而对结合强度的提高幅度不是很大。

3 结论

1) 金刚石镀 Ti, Mo 以及 TiN 后将提高其单粒抗压强度, 增加它的使用价值。

2) 金刚石表面镀覆强碳化物生成元素 Ti, Mo 等, 能够提高金刚石与结合剂的结合强度, 但与结合剂的成分有很大的关系, 与热压条件也有很大的关系。在本文的试验条件下, 镀 Mo 金刚石结合强度提高的幅度较大。

3) 在本文试样的热压条件下, 镀层金属与金刚石能够生成碳化物而形成化学结合, 但仅是局部的, 对结合强度的提高还未起主导作用。

[REFERENCES]

- [1] PENG Xi-ling(彭希林), LÜ Hai-bo(吕海波). 金刚石表面渗覆金属处理的研究[J]. Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术), 1992, 10(1): 3- 6.
- [2] PEI Yu-tao(裴宇韬), TU Hou-ze(屠厚泽), LI Mei-heng(莉美恒). 镀膜金刚石的耐热性及其镀层作用机制[J]. J Synthetic Crystals(人工晶体学报), 1994, 23(3): 195- 201.
- [3] Sun Y C. 金刚石表面金属化热动力学机理研究[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics(中国高压物理学报), 1992, 6(1): 37- 42.
- [4] Naidich Y V, Zabuga V R. Temperature dependence of spreading kinetics in systems with different types of interaction of contacting phases [J]. Adgez Rasplavov Paika Mater, (in Russian), 1992, 27: 23- 24.
- [5] Umansky V P, Zinkova E R, Sabaldyr V Y. Study of deposition processes and strength of contact between a niobium coating and diamond surface [J]. Sverkhtrverdiye Materialy, (in Russian), 1995, 17(6): 10- 16.
- [6] ZHANG Wen-qi(张文奇). 镀 TiN 和 TiCr 合金后金刚石抗压强度的变化及应用分析[J]. Diamond & Abrasives Engineering(金刚石与磨料磨具工程), 1998(2): 2- 6.
- [7] HU Huan-xiao(胡焕校), LIU Jing(刘 静). 金刚石锯片胎体的耐磨性[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(3): 400- 403.
- [8] Hu G R, Yang J H, Liu Y X, et al. Deposition of tungsten-titanium carbides on surface of diamond by reactive

- PVD [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9 (4): 838– 841.
- [9] LI Chen-hui(李晨辉), LÜ Hai-bo(吕海波), LIU Xiong-fei(刘雄飞). 镀 TiN 金刚石与结合剂之间的结合状态研究[J]. Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术), 1999, 17(4): 243– 247.
- [10] LI Chen-hui(李晨辉), LÜ Hai-bo(吕海波), MOU Yrbin(牟一兵). 镀 Mo 金刚石与结合剂之间的结合状态研究[J]. Diamond & Abrasives Engineering(金刚石与磨料磨具工程), 2000, 1(115): 9– 11.

Effect of coatings on binding capability between diamond and matrix

LIU Xiong-fei¹, LI Chen-hui²

(1. Department of Applied Physics and Heat Engineering, Central South University,

Changsha 410083, P. R. China;

2. Institute of Powder Metallurgy, Central South University,

Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Ti, Mo, Cu and TiN were coated on diamond by the technology of magnetron sputtering. The compression strength of the diamond was measured. After diamond was taken heat treatment under vacuum condition, the surface structure of diamond was analyzed by XPS. The bonding states between cobalt-matrix and coated diamond have been studied using transverse rupture strength (TRS) testing, SEM and EDAX. The compression strength of the diamond could be increased by coatings. Only part of coated metal and diamond could be compound carbide and come into chemical bonding under hot-pressing condition of 830~ 840 °C, which, however, have not greater effect to improve the binding strength. Mo-coated diamond could be rather impregnated by cobalt-matrix, and the binding strength between them has a greater increase.

[Key words] magnetron sputtering; coatings; diamond; binding strength

(编辑 何学锋)