

立方氮化硼表面镀 Ti 及其与金属粘结剂的作用^①

王明智 臧建兵 王艳辉
(燕山大学材料工程系, 秦皇岛 066004)

摘 要 通过磁控溅射及其后处理等方法在立方氮化硼(简写 cBN)表面形成均匀的 Ti 镀层。用 DTA、XRD、SEM 及 EPMA 等方法研究了镀层与 cBN 间的界面反应及产物、镀层与 Cu-Co 基金属粘结剂之间的作用,并用经不同方法处理的 cBN 试样有不同的抗弯强度说明了这种作用。结果发现,cBN 表面 Ti 镀层只有在与其形成 Ti、B、N 的化合物后,才能达到 cBN 与粘结剂的冶金结合,而溅射后真空热处理是实现这一作用的有效方法。

关键词 cBN Ti 镀层 界面 粘结剂

工业金刚石与金属粘结剂之间的不润湿已由表面镀 Ti 等活性金属得到改善,金刚石在金属粘结剂磨具、锯切工具中的有效参与使其磨耗比大幅度增加^[1, 2]。硬度仅次于金刚石又对钢铁材料具有独特加工性能的 cBN 面临同样问题。特别是近年来随着 cBN 单晶质量的不断提高,汽车、轴承等工业自动化加工机床的不断普及,其应用日益广泛,因而成为影响 cBN 磨具使用寿命和效率的重要因素——cBN 与粘结剂润湿性问题也日益受到关注。本文用 cBN 表面镀 Ti 的方法来研究这一问题,其内容涉及 cBN 表面 Ti 镀层与其表面及金属粘结剂间的相互作用、界面反应过程和结构特征,试验证明 cBN 表面镀 Ti 将增加其对金属粘结剂的润湿性,镀 Ti 后经一定条件的热处理将使这一作用显著增强。

1 试验材料及方法

cBN 采用静态高温超高压合成的 LD-2 型,粒径 180~200 μm,经表面净化处理后进行磁控溅射镀 Ti,使 cBN 各结晶面均匀镀附。镀 Ti 后 cBN 在 LCP-1 差热膨胀仪上做 DTA

分析,升温速度 10 K/min。为进一步确定 Ti 与 cBN 界面反应温度,在 773~1273 K 每间隔 50 K 进行一组真空热处理 30 min,然后做 XRD 物相分析,并用离子减薄技术,经多次减薄至 cBN 表面,以便 XRD 逐层对其界面结构分析。热处理后镀 Ti 的 cBN 用单颗粒抗压强度试验机做强度试验,以观察镀附后强度随温度的变化。

以 Cu-Co 及少量 Sn、Ni、W 等合金元素为粘结剂,分别加入未镀 Ti、磁控溅射镀 Ti 未热处理、已热处理 cBN 热压,于 1123 K 保温 5 min,制成 4 mm × 7 mm × 40 mm 试样,三点弯曲静载测其抗弯强度;SEM 观察断口形貌,对抛光试样做 EPMA 定点分析,以确定 cBN 与 Ti 层、Ti 层与粘结剂的构成和结合情况。

2 结果及讨论

2.1 Ti 镀层与 cBN 晶体表面结合状态及结构
经磁控溅射镀附后,均布于 cBN 表面的 Ti 呈银白色,Ti 以物理沉积方式附着于 cBN 表面,其结合强度较差,相互摩擦或在砂纸上搓动均可使其脱落。

① 国家“八·五”重点科技攻关项目(85-719-05/26),获 1995 年机械工业部科技进步二等奖
收稿日期:1996-05-05;修回日期:1996-09-04 王明智,男,43 岁,高级工程师

图 1 DTA 测试结果表明: 在 473 K ~ 1273 K 之间, Ti 与 cBN 有两次反应高峰, 分别为 878 K 和 1080 K。XRD 分析证明, 878 K 以上有 TiN 生成, 其生成物为立方结构, 其中 $a_0=0.423\text{ nm}$, 图 2(a) 为其 XRD 谱线; 1073 K 以上除 TiN 继续生成外, 于 1080 K 出现 TiB_2 和 TiB, 其中 TiB_2 为六角结构, $a_0=0.303\text{ nm}$, $c=0.321\text{ nm}$; TiB 为正交结构, $a=0.612\text{ nm}$, $b=0.306\text{ nm}$, $c=0.456\text{ nm}$, 图 2(b) 是其 XRD 谱线。由 XRD 分析可见, Ti 镀层与 cBN 界面固相反应前后, cBN 点阵参数未变, 说明反应不是 Ti 原子向 cBN 内部扩散, 而是由直径较小的 B、N 原子不断向 Ti 层扩散, 当达到形成化合物浓度时, 以外延生长、反应扩散的方式形成化合物层。N、B 和 Ti 的原子半径分别是 0.067、0.097 和 0.140 nm, N、B 原子与 Ti 原子半径比分别是 0.48 和 0.69, 按间隙相和间隙化合物的原子半径比 0.59 为划分条件, N 扩散到 Ti 晶格中形成 TiN 要比半径较大的 B 原子扩散到 Ti 层形成 TiB_2 、TiB 来得容易, 因而造成化合物形成温度的差异, 原子半径的差异除影响温度差异外, 还影响化合物在 Ti 层中的扩散速度, 进而影响其扩散距离。用离子减薄不同时间抽取样品做 XRD, 分析表明: 当 Ti、TiN 在谱线上消失时, 与 cBN 表面最近处是 TiB_2 、TiB。由于 TiB_2 中 B 的浓度高于 TiB, 所以从 cBN 到表层

Ti 依次由 $\text{cBN} \rightarrow \text{TiB}_2 \rightarrow \text{TiB} \rightarrow \text{TiN} \rightarrow \text{Ti}$ 构成, 其界面反应是典型的反应扩散过程。

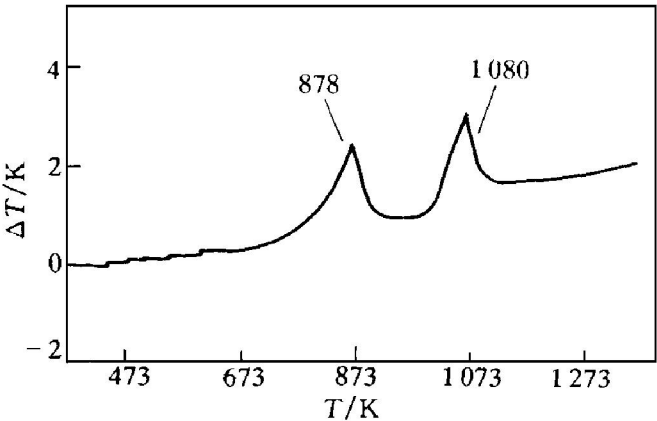


图 1 磁控溅射镀 Ti cBN 在真空条件下的 DTA 曲线

2.2 Ti 镀层对 cBN 单晶抗压强度的影响

图 3 是镀 Ti cBN 和未镀 Ti cBN 经不同温度真空热处理后单颗粒抗压强度变化曲线。由图 3 可知, 当温度高于 873 K 时, 随温度升高, 镀 Ti cBN 强度有所提高, 当温度超过 1203 K 后才明显下降, 而未镀 Ti cBN 的起始强度即低于镀 Ti cBN, 在 1143 K 时其强度就明显下降。这主要是由于在 873~1203 K 期间, 物理沉积的 Ti 开始与 cBN 表面发生反应, 生成 TiN、 TiB_2 、TiB 等。一般来说, 这些化合物将优先于晶体表面有缺陷处, 钝化作用使其表面缺陷数目减少, 当 Ti、B 原子扩散进入 Ti 层时, 造成体积变化, 使镀层对 cBN 形成压应

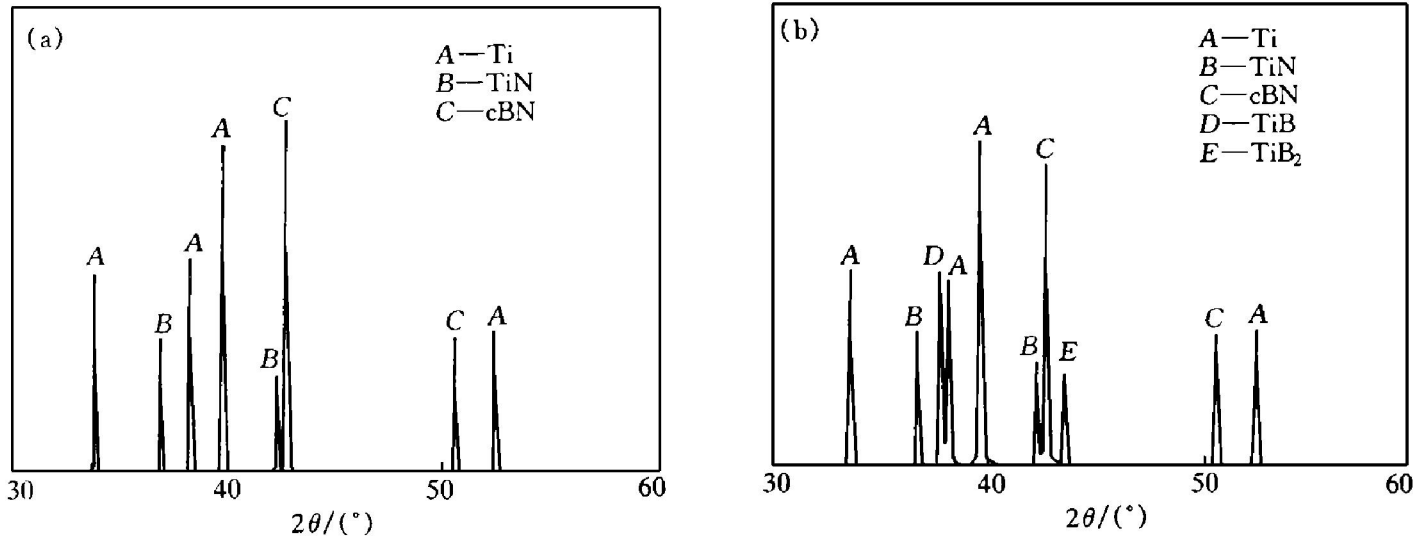


图 2 镀 Ti cBN 在 923 K, 30 min(a) 和 1123 K, 30 min(b) 处理后的 XRD 谱线

力, 两方面因素共同作用, 提高了镀 Ti cBN 的抗压强度。当温度过高时, Ti 与 cBN 过度反应, 反而使其强度下降。而未镀 Ti cBN, 由于缺少 Ti 层的有利作用, 随温度升高发生微裂纹扩展、热蚀等现象, 强度下降。

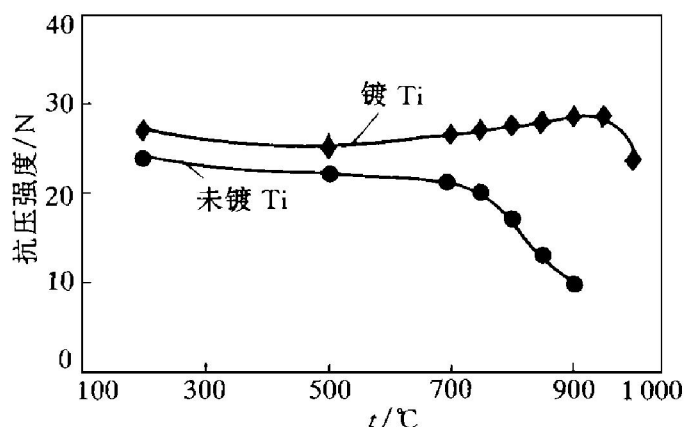


图3 镀 Ti cBN 与未镀 Ti cBN 热处理后的单颗粒抗压强度曲线

2.3 Ti 镀层与金属粘结剂的作用

cBN 是共价键晶体, 而硼化物中共价键的比例随 B/Me 增加而增加, 金属键性减少。TiN 属间隙相, 具有较强的金属键性, 从 cBN $\rightarrow$ TiB₂ $\rightarrow$ TiB $\rightarrow$ TiN $\rightarrow$ Ti 就形成了共价键性由强变弱, 而金属键性由弱变强的连续过渡的梯度效应。这种构成既有利于 Ti 镀层与 cBN 良好结合, 又有利于镀层与金属粘结剂良好润湿。

为对以上论述进行验证, 经不同处理后 cBN 按 40% 体积分数加入 Cu-Co 基金属粉中, 热压制成 4 mm $\times$ 7 mm $\times$ 40 mm 试样, 于小载荷材料试验机做三点弯曲强度试验, 结果见表 1。从表 1 看出, 磁控溅射后经 30 min, 1123 K 真空处理, 可大幅度提高试样的抗弯强度, 而表面未镀 Ti cBN 制成的试样强度最低, 当未镀 Ti cBN 存留于金属粘结剂中时, 由于 cBN 在热压成试样的短时内 (本试样热压 5 min, 1023 K), 不能与粘结剂润湿, 制成后相当于一个孔洞, 尖角部分成为应力集中区, 不仅降低了试样的截面尺寸, 还在应力集中区形成了裂纹源, 因而其强度最低。而镀后未处理的

cBN, 其 Ti 层虽可与金属粘结剂良好润湿, 但由于粘结剂与 cBN 热接触时间过短、温度较低, 不能充分完成 Ti 与 cBN 的化合, 因而不能发挥其有效作用。镀 Ti 后又经 1023 K, 30 min 真空处理的 cBN, 其 Ti 层既与金属粘结剂良好润湿, 又与 cBN 表面充分化合, 使 cBN 与金属粘结剂有机结合, 这种结合避免了上述孔洞作用, 使 cBN 在粘结剂中成为强化质点, 因而大幅度提高了试样的抗弯强度。EPMA 定点分析发现, 位于 Ti 镀层与金属粘结剂相接部位粘结剂方向 10 μ m 处有较强 Ti 峰, 根据无标定量计算, Ti 含量为 2.8%。这表明有少量 Ti 熔入 Cu-Co 基体合金中, 这种 Ti 的微量合金化使得镀层与粘结剂相容结合, 这也对试样抗弯强度起到提高作用。

表1 镀 Ti cBN 与未镀 Ti cBN 不同条件处理后热压试样三点弯曲强度

No	cBN 处理状态	抗弯强度/MPa
1	未镀 Ti	179
2	表面镀 Ti	212
3	表面镀 Ti 后 1123 K 处理	262

3 结论

(1) cBN 表面磁控溅射镀 Ti 后, 经 1023 K, 30 min 真空处理, 可得到多种化合物组成、具有梯度性能变化的镀层结构, cBN 向 Ti 层方向由 cBN $\rightarrow$ TiB₂ $\rightarrow$ TiB $\rightarrow$ TiN $\rightarrow$ Ti 组成。

(2) 上述结构中由 cBN $\rightarrow$ Ti 层是由共价键向金属键有机过渡的结构, 这种结构有利于 cBN 与金属粘结剂的冶金结合, 对界面间的微合金化也作出了贡献, 镀 Ti 后试样抗弯强度的提高证明了上述结论。

参考文献

- 1 王艳辉, 王明智等. 复合材料学报, 1993, 10 (2): 107.
- 2 王明智, 王艳辉等. 金刚石与磨料磨具工程, 1996, (1): 7.

(To page 132)

- neering, 1988, 97: 395– 397.
- 7 Zhang Shouguo, Qian Cunfu, Geng Yan, Zhang Dongming. Materials Science and Engineering, 1994, A181/A182: 966 – 968.
- 8 增本健, 铃木谦尔等编著. アモルファス金属の基礎. オーム株式会社出版部, 1982: 26.
- 9 Qian Cunfu, Zhang Shouguo, Zhang Dongming. In: Eighth International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials. Sendai, Japan: The Japan Institute of Metals, 1993, 26E: 7– 11.

RELATIONSHIP BETWEEN RHOMBOHEDRON UNIT STRUCTURE MODEL AND FORMING ABILITY FOR METAL-METALLOID AMORPHOUS ALLOY

Zhang Dongming, Zhang Qiaoxin, Zhang Shouguo*

Advanced Materials Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

* *Science College, Northeastern University, Shenyang 110006*

ABSTRACT The rhombohedron unit structure model (RUSM) concept drawn from (2: 1) RUSM has been extended to (1: 1) RUSM and to (4: 1) RUSM. The tendency of calculated curves of metal-metalloid bonds ($\bar{n}$) vs metalloid content by above RUSM are in good agreement with that of experimental one of critical thickness vs metalloid content for some amorphous alloys. This proves the proposed (1: 1) RUSM and (4: 1) RUSM to be reasonable.

Key words (2: 1) RUSM (1: 1) RUSM (4: 1) RUSM forming ability for amorphous alloy metal-metalloid bonds

(编辑 彭超群)

(From page 106)

INTERFACE BETWEEN Ti-CLADDING cBN AND METAL ALLOY BOND

Wang Mingzhi, Zang Jianbing, Wang Yanhui

Department of Materials Engineering,

Yanshan University, Qinhuangdao 066004

ABSTRACT Well-distributed Ti coatings were formed on the surface of cBN grits by means of magnetron sputtering method. DTA, XRD, SEM and EPMA techniques were used to investigate the reaction and composition of interface between cBN and the coating. Bond strength between coating and bond in the compsite made of Ti-cladding cBN and Cu-Co alloy bond was studied by bend test. Experimental results show that only boride and nitride films are formed on the surfaces of cBN grits, which increases the bond strength between cBN grit and the bond. This effect can be achieved conveniently and economically by using vacuum heat treatment of coated cBN grits.

Key words cBN Ti-coating interface bond

(编辑 彭超群)