

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.02.004

# 镀膜金刚石与铜基结合剂间把持力提高方法探讨

肖长江<sup>1\*</sup>, 陈贻光<sup>2</sup>, 栗晓龙<sup>1</sup>

(1. 河南工业大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 郑州煤矿机械集团股份有限公司, 郑州 450001)

**摘要:**在不改变成分的条件下,为了探讨将表面镀覆和表面刻蚀相结合来提高金刚石与金属结合剂把持力的方法和条件,将镀Ti、镀Cr和镀Ni金刚石在1050℃下保温1h后,用真空热压烧结法制备未镀、高温处理前后镀覆金刚石的铜基结合剂样条。用扫描电子显微镜对金刚石镀层表面形貌进行观测,用金刚石高温热处理前后铜基结合剂样条的抗弯强度来评估金刚石与铜基结合剂的把持力,经1050℃高温处理1h后,金刚石表面的镍镀层基本上保持完整,而钛镀层和铬镀层则出现脱落;镀覆金刚石的单颗粒抗压强度都下降;镀Ti和镀Cr金刚石铜基结合剂样条的抗弯强度下降,但镀Ni金刚石样条的抗弯强度却大幅度提高,达到833 MPa,增幅为12.1%。结果表明:只有高温处理后镀层保持完整而且镀层能使金刚石表面粗糙度提高的情况下,才能大幅度提高金刚石与金属结合剂之间的把持力。

**关键词:** 镀覆金刚石; 铜基结合剂; 高温处理; 表面形貌; 把持力; 机理

**中图分类号:** TG71      **文献标识码:** A

## Discussion on Improving the Holding Force Between Coated-Diamond and Cu-Matrix Binder

XIAO Changjiang<sup>1\*</sup>, CHEN Yiguang<sup>2</sup>, LI Xiaolong<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhengzhou Coal Mining Machinery (Group) Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to investigate the methods and conditions for improving the holding force between diamond and metal-bond by combining surface plating and surface etching without changing the composition, Ti-coated, Cr-coated and Ni-coated diamond were kept at 1050 °C for 1 h, and the Cu-matrix bonded diamond segments were prepared by vacuum hot-pressing sintering. The surface morphology of diamond coating was observed by scanning electron microscope, and the flexural strength of sintered samples before and after high temperature treatment was tested to evaluate the holding force between diamond and Cu-matrix binder. After high temperature treatment at 1050 °C for 1 h, Ni coating on diamond surface was almost intact, while the Ti and Cr coatings fell off, and the compressive strength of coated diamond particles all decreased. The flexural strengths of Ti-coated and Cr-coated diamond Cu-matrix bonded segments both decreased, but the one of Ni-coated diamond segments significantly increased to

收稿日期: 2019-07-11

修回日期: 2019-11-20

通信作者: 肖长江(1969-), 男, 博士, 副教授, email: cjxiao@haut.edu.cn

基金项目: 郑州市科技局自然科学项目(20150246)

833 MPa, an increase of 12.1 %. The experimental results showed that the holding force between diamond and metal-bond can be greatly improved only when the coating on the diamond surface remained intact and the coating can improve the surface roughness of the diamond after high temperature treatment.

**Keywords:** coated-diamond; Cu-matrix binder; high temperature treatment; surface morphology; holding force; mechanism

增强金刚石与金属结合剂间把持力的方法主要有:在胎体中添加强碳化物形成元素(如Cr、Ti、W等)或稀土元素,对金刚石表面进行镀覆等<sup>[1-2]</sup>。其中应用较多的是在金刚石表面镀覆Ti<sup>[3-5]</sup>、Cr<sup>[6-7]</sup>、Ni<sup>[8-9]</sup>等金属镀层。近年来学者们对这方面做了不少研究,并取得了一定进展<sup>[5,7-8]</sup>。然而金刚石表面镀覆依然存在一些问题,比如:镀层与金刚石表面之间的结合较弱,在一般的机械摩擦中就会剥落;在高温熔焊或粉末冶金烧结过程中,裸露的金刚石表面依旧不可焊<sup>[10]</sup>。此外,金刚石表面的镀层对金属结合剂工具的影响不同,只有镀层与结合剂及热压条件相匹配时,金刚石与结合剂之间的结合强度才能得以大幅提升,镀层在高温下也不易脱落<sup>[11]</sup>。所以,如何提高金刚石表面镀层与金属结合剂之间的把持力一直是研究的热点。

本文以分别镀覆Ti、Cr、Ni的金刚石为研究对象,先对它们进行高温热处理,再以铜基结合剂为

基体制得金刚石的烧结体。对比了高温热处理前后金刚石表面镀层形貌的变化,测试了不同表面镀层金刚石单颗粒的抗压强度和不同表面镀层金刚石铜基结合剂样条的抗弯强度的变化,以分析具有不同表面镀层的金刚石与铜基结合剂间把持力提高的条件、方法和机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

选用表面分别镀Ti、Cr和Ni的ZND2180金刚石,由中南杰特股份有限公司生产,粒度为40/50,其中镀Ti和镀Cr的方式为真空微蒸发镀,镀Ni的方式为电镀。从图1可以看出:3种镀层都完整、均匀而致密,能包裹整个金刚石;镀Ti金刚石表面较光滑,镀Cr金刚石表面较粗糙,镀Ni金刚石的表面最粗糙,并且存在大量大小不一的镍刺。

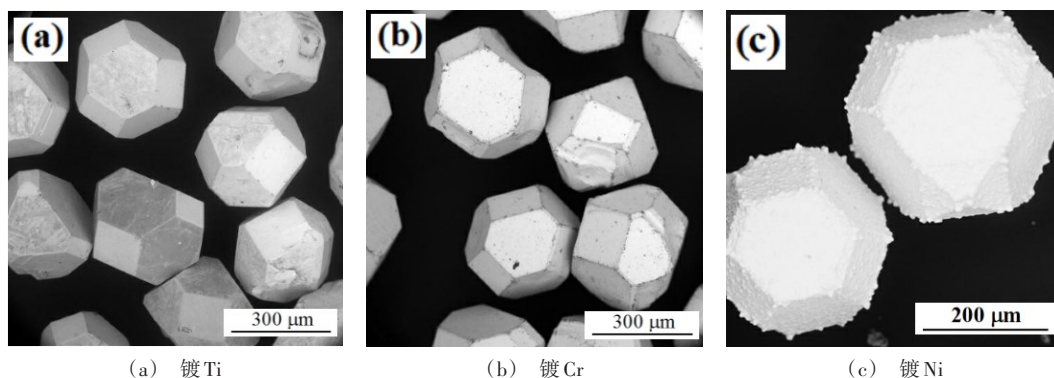


图1 金刚石表面的SEM照片

### 1.2 镀覆金刚石的高温热处理

在高真空或者惰性气氛保护的情况下,金刚石开始石墨化的温度为1100~1200℃<sup>[12-13]</sup>。为了避免高温下金刚石自身石墨化对性能的影响,本文在真空气氛炉中通入高纯氩气,并选择在金刚石石墨化温度以下延长保温时间的方法来促进镀层与金

刚石之间的反应,即:高温热处理温度为1050℃,保温时间为1h<sup>[12,14]</sup>。所用高温处理设备是洛阳市谱瑞慷达耐热测试设备有限公司生产的SXZ16-15-16Y真空气氛炉,操作步骤如下:取表面镀Ti、Cr和Ni的金刚石各5g,分别与5g的500目分析纯氧化钙充分混合(目的是使镀覆金刚石在高温热处理过

程中能相互分开),用刚玉坩埚盛放后置于真空气氛炉中。加热时,先抽真空并通入高纯氩气,在氩气氛围下按照设定的升温曲线升温至1050℃保温1 h,高温热处理后自然冷却至室温,取出样品并用100 $\mu$ m筛子进行筛分,再用浓盐酸清洗金刚石。

### 1.3 铜基结合剂金刚石烧结体的制备

采用55 mm×10 mm×10 mm的铜基结合剂作为基体,其成分为:300目铜粉35%,200目铁粉25%,900目钴粉25%,300目锡粉5%,300目镍粉8%,300目铬粉2%。所有金属粉末均由郑州嵩山磨具磨料有限公司生产,纯度均大于99.5%。热压烧结在RYJ-2000K真空热压烧结机上进行,具体的烧结程序见文献<sup>[15]</sup>,工艺参数为:金刚石的体积分数40%,温度750℃,压力3 MPa,保温时间5 min。烧结完毕,先打磨再进行抗弯强度的测试。

### 1.4 性能测试及结构表征

采用ZZIS SUPRA-55型扫描电镜(SEM)观察金刚石表面和镀层的形貌。金刚石单颗粒抗压强度在郑州华创电子分析仪器制造有限公司的DKY-1型单颗粒抗压强度测定仪上进行测试;采用三点弯曲法在INSTRON-5569型万能材料试验机上测试样条的抗弯强度,取5个样品的平均值;采用Bruker

D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)分析金刚石高温处理后的物相组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高温处理后金刚石表面镀层的变化

对比图1和图2可以看出:高温热处理后,镀Ti和镀Cr金刚石表面的镀层都严重脱落,镀层变得不完整;但镀Ni金刚石表面的镍镀层依旧完整,无脱落。分析其可能的原因为:(1)钛镀层与铬镀层的硬度高。它们的莫氏硬度分别为6和9,而电镀镍的莫氏硬度只有3左右,在升温或降温过程中镀层与金刚石的热胀系数不同,产生的应力会使硬度高的钛镀层和铬镀层开裂。此外,钛镀层与铬镀层的延展性远不如镍镀层,因此在受到应力作用时,镍镀层的优良延展性能够有效地吸收应力,从而避免开裂。(2)钛与铬的熔点较高,分别为1720℃和1857℃,而金属镍的熔点仅为1453℃,与高温热处理温度(1050℃)更接近,而且从图2可以看出,经高温热处理后镍镀层已经出现晶粒长大现象,这有利于镀层应力的释放,而钛镀层与铬镀层上的晶粒没有出现明显变化。

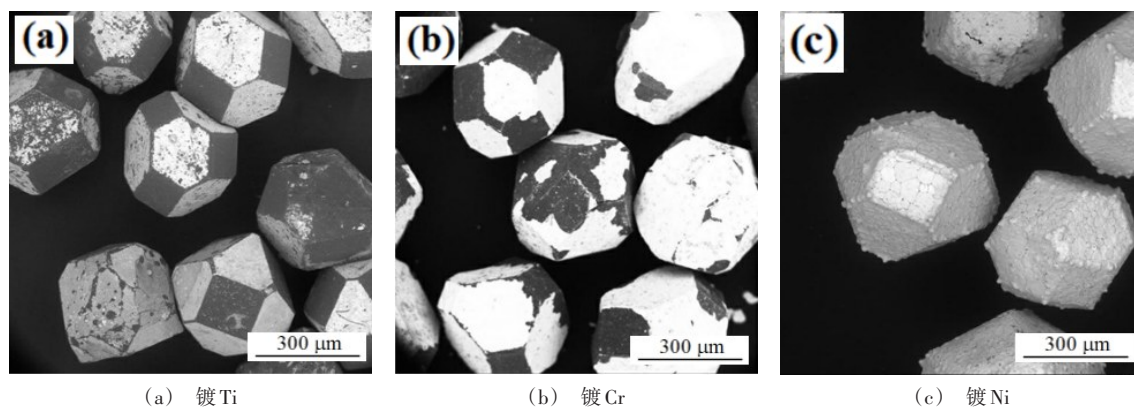


图2 经1050℃高温处理后的金刚石表面的SEM照片

### 2.2 金刚石单颗粒抗压强度

金刚石单颗粒抗压强度是金刚石性能的一个重要指标。一般情况下,由于金刚石在合成过程中不可避免地会产生微裂纹,在镀覆时金属原子会填充到这些裂纹中,弥补缺陷,从而提高了金刚石的抗压强度<sup>[11]</sup>。为了研究高温热处理对金刚石单颗粒抗压强度的影响,采用王水将高温处理前后的镀

Ti、Cr和Ni金刚石的镀层溶解掉,再测量其单颗粒的抗压强度,并与未镀金刚石进行对比,结果见图3。可以看出:未高温处理时,镀覆金刚石的单颗粒抗压强度都大于未镀金刚石,说明表面镀覆确实能提高金刚石单颗粒抗压强度;经过高温处理后,镀Ti、镀Cr和镀Ni金刚石的单颗粒抗压强度均下降,下降幅度分别为8.1%、9.7%和10.4%,这说明在高



温下金刚石与空气发生了反应,使单颗粒强度降低,强度下降的原因是在高温下由于镀Ti和镀Cr层的脱落,使金刚石表面产生了热损伤和石墨化;镀Ni金刚石的下降幅度最大,其原因是高温处理后镀Ni金刚石表面腐蚀严重。

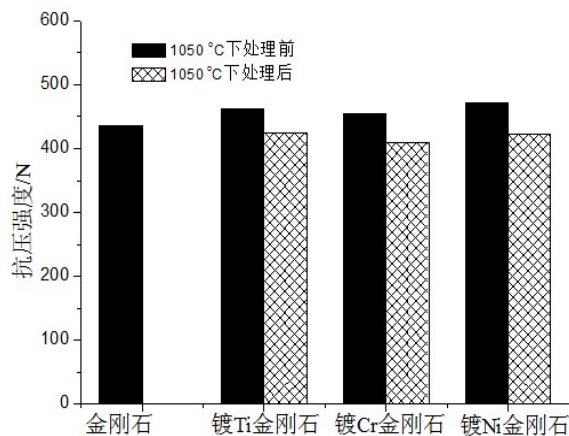


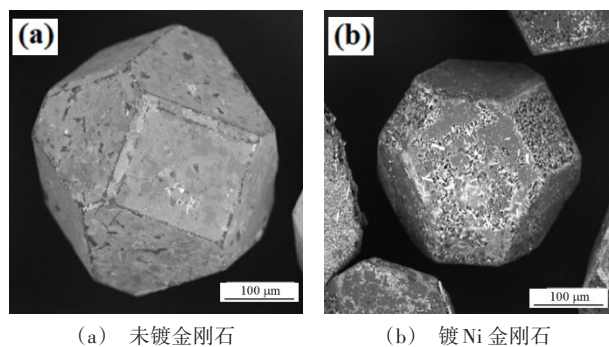
图3 不同镀层金刚石高温处理前后金刚石单颗粒抗压强度

镀Ni金刚石高温处理后,为了证明Ni层与金刚石表面发生反应,将对金刚石做以下处理:

(1)分别称取未经高温处理的镀Ni金刚石和经过高温处理的镀Ni金刚石各2 g;

(2)将称取的金刚石用浓硝酸在烧杯中浸泡2 h,待镀层完全被溶解掉后用水冲洗并烘干;

(3)将干燥后的金刚石在电子显微镜下观察,形貌如图4所示。图4(a)和4(b)分别为未镀和镀Ni金刚石。经比较可以看出:在图4(a)中,未镀金刚石高温处理再浓硝酸处理后,表面基本上保持光滑;而在图4(b)中金刚石表面出现了许多孔洞,说明在1050 °C下保温1 h后镍镀层与金刚石发生了化学反应。



(a) 未镀金刚石

(b) 镀Ni金刚石

图4 未镀和镀Ni金刚石用硝酸溶解掉镀层后的SEM

## 2.3 铜基结合剂金刚石样条的抗弯强度

为了研究高温处理是否能够提高金刚石与金属结合剂之间的把持力,以铜基结合剂作为基体,加入表面未镀及1050 °C高温处理前后的镀Ti、镀Cr和镀Ni金刚石,在真空热压烧结炉中烧结得到铜基结合剂金刚石样条,然后测试各个样条的抗弯强度,结果如图5所示。可以看出:在同样条件下,镀Ti、镀Cr和镀Ni的金刚石无论是1050 °C处理前后都能提高样条的抗弯强度,其中经过1050 °C处理的镀Ni金刚石提高的幅度最大,达12.1%。因为Ti和Cr是强碳化物形成元素,在金刚石表面镀覆后,镀覆层能与金刚石发生反应而在金刚石颗粒表面形成碳化物层,从而使样条的抗弯强度提高<sup>[1]</sup>。另外,高温处理后镀Ti和镀Cr的铜基结合剂金刚石样条的抗弯强度比处理前降低,只有镀Ni的抗弯强度是提高的。其原因是:高温处理后,金刚石表面的钛镀层和铬镀层脱落,未脱落的镀层与金刚石的结合处不再是一个平面而成为了样条内部的裂纹源,故使样条抗弯强度下降;而镍镀层则保持完整,高温处理能使金刚石与镍镀层发生反应从而增加金刚石与结合剂间的把持力。

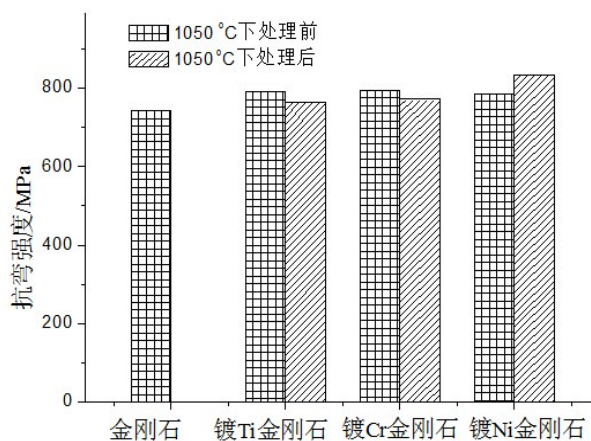


图5 铜基结合剂金刚石样条的抗弯强度

## 2.4 高温处理后镀Ni金刚石物相组成

SEM照片、金刚石单颗粒抗压强度和铜基结合剂金刚石样条抗弯强度的结果都说明了在高温下表面镀层与金刚石发生反应,为了探究镀Ni金刚石镀层与金刚石之间的反应机理,用XRD对镀Ni金刚石在未高温处理(样品A)和1050 °C高温处理1 h后(样品B)金刚石表面的物相组成进行了分析,其结果如图6所示。未高温处理的镀Ni金刚石只有

镍和金刚石的峰;1050℃高温处理的金刚石除了镍和金刚石的峰之外,还有石墨相峰的出现,说明金刚石在高温下与镍镀层发生了反应。正因为的高温下,Ni使金刚石转变为石墨使得金刚石表面变得粗糙,使金属结合剂与金刚石之间形成“锚定结合”,从而增加了与结合剂间的结合力,使样条的抗弯强度提高。

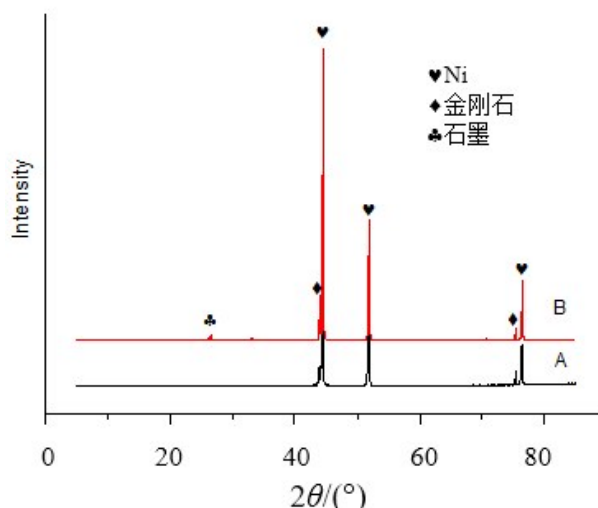


图6 镀Ni金刚石在不同条件下XRD图

### 3 结论

(1)金刚石表面的钛镀层、铬镀层和镍镀层经1050℃高温处理后,钛镀层和铬镀层出现脱落,而镍镀层仍然保持完整,金刚石单颗粒抗压强度都降低,下降幅度分别为8.1%、9.7%和10.4%。

(2)在同样条件下,镀Ti、镀Cr和镀Ni的金刚石无论是1050℃处理前后都能提高铜基结合剂样条的抗弯强度,但经过1050℃处理后,镀Ti和镀Cr金刚石铜基结合剂样条的抗弯强度下降,但镀Ni金刚石样条的抗弯强度却大幅度提高,达到833 MPa,增幅为12.1%。

(3)在不改变镀层成分的情况下,只有高温处理后镀层保持完整而且镀层能使金刚石表面粗糙度提高的情况下,才能大幅度提高金刚石与金属结合剂间的把持力。

### 参考文献

[1] 戴秋莲, 徐西鹏, 王永初. 金属结合剂对金刚石把持力的增强措施及增强机制评述[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(3): 465-468.

[2] Xu X P, Tie X R, Yu Y Q. The effects of rare earth on the fracture properties of different metal-diamond composites [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 187/188: 421-424.

[3] Gu Q C, Peng J H, Xu L. Preparation of Ti-coated diamond particles by microwave heating [J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 909-916.

[4] 沈剑云, 尹刚刚, 姜波, 等. 微粉金刚石表面镀钛对钎焊磨具性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(4): 127-134.

[5] 梁宝岩, 韩丹辉, 张旺玺, 等. 微波-熔盐热处理在金刚石表面镀Ti和TiC涂层[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(4): 833-838.

[6] Zhu Y F, Wang L, Yao W Q, et al. The interface diffusion and reaction between Cr layer and diamond particle during metallization [J]. Apply Surface Science, 2001, 171(4): 143-150.

[7] 龙涛, 董应虎, 张瑞卿. 金刚石表面金属化可控Cr层的形成机制及性能[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(1): 132-137.

[8] Xiao C J. Properties of nano-SiC/Ni composite coating on diamond surfaces [J]. Surface Engineering, 2018, 34: 832-837.

[9] Kumar M D, Li R X, Qin J Q, et al. Effect of electrodeposition conditions on structure and mechanical properties of Ni-W/diamond composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 337-343.

[10] 冒爱琴, 何宜柱, 郑翠红, 等. 金刚石表面金属化的研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 31-33.

[11] 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.

[12] Tokumitsu K. Synthesis of metastable  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$  and  $\text{Ni}_3\text{C}$  by mechanical alloying method [J]. Materials Science Forum, 1996, 235: 127-132.

[13] 朱定一, 关翔锋, 兑卫真, 等. 镍-石墨高温自润滑材料的熔炼制备及其组织性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 707-712.

[14] Tsubouchi N, Mokuno Y, Shikata S. Characterizations of etch pits formed on single crystal diamond surface using oxygen/hydrogen plasma surface treatment [J]. Diamond & Related Materials, 2016, 63: 43-46.

[15] 肖长江. 纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$  复合镀层对金刚石节块性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(6): 900-906.