

金刚石表面的膜层沉积处理及其感应钎焊的研究

马伯江 蔡 啸 于庆先

青岛科技大学, 青岛, 266061

摘要: 将热丝化学气相沉积(HFCVD)处理的金刚石作为磨料感应钎焊制作金刚石工具。HFCVD处理试验中,混合气为 H_2 和 CH_4 (体积流量比为 100 : 1.5),炉内压力为 2.0kPa,700℃下处理 45min后,在金刚石表面沉积了一层非晶碳膜。感应钎焊 HFCVD 处理的金刚石显示,出露部分的金刚石棱边能保持良好的锋利性;浸没在钎料层下面的金刚石表面形成了有均匀孔隙且形状不规则的铬碳化合物,液态钎料充填这些化合物孔隙之间,能够增强钎料对金刚石的把持强度。3 种金刚石磨料感应钎焊制作的金刚石磨盘的高效重负荷石材磨削试验显示,HFCVD 处理的金刚石的整体破碎率和脱落率最低。

关键词: 金刚石;沉积处理;感应钎焊;锋利性;把持强度

中图分类号: TG713;TH115

DOI:10.3969/j.issn.1004-132X.2012.15.022

Research on Treatment of Diamond Surface by Film Deposition and Induction Brazing

Ma Bojiang Cai Xiao Yu Qingxian

Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong, 266061

Abstract: Diamond grits were deposited by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) and they were used to fabricate the brazed diamond tools by induction brazing. The gas ratio (H_2/CH_4) used was 100 : 1.5 (standard cubic-centimetres per minute), the total gas pressure was maintained at about 2.0 kPa, and the substrate temperature was heated to 700℃ for 45 minutes during HFCVD. As a result, amorphous carbon film is deposited on the diamond surface. The diamond edges exposed out of the filler alloy keeps good sharpness after induction brazing of HFCVD deposited diamond. Chromium-carbides with uniform porosity and irregular shapes were formed on the diamond grits immersed into the brazing filler alloy. The liquid brazing filler metal filled in porosity can enhance the bonding strength between the brazing filler metal and the diamond grits. The heavy-load grinding tests of the brazed diamond wheels fabricated by three kinds of diamond grits show that there is a low percentage of pullout from matrix and whole grain fracture for the deposited diamond grits brazed by induction heating.

Key words: diamond; deposition treatment; induction brazing; sharpness; bonding strength

0 引言

钎焊金刚石工具是近几年开发出来的一种新型工具,具有结合剂对磨料把持强度高、磨粒出露高度大、容屑空间大等优点。但钎焊金刚石工具的制造必须在极高真空或极纯惰性气氛的苛刻条件下进行,否则,长时间处于高温环境下的金刚石磨料有产生热损伤的危险^[1]。为缩短钎焊时间,感应加热制作钎焊金刚石工具的方法逐渐为业界所重视。

为解决钎焊金刚石易发生热损伤这一棘手问题,人们还一直积极探索其他预防办法。寻找低熔点的活性钎料是其中常见的方法之一^[2]。低熔点钎料,如工业上常用的银基或铜基含钛活性钎料的熔化温度不超过 900℃,但此种材料自身的抗氧化能力更弱,生产条件更为苛刻。金刚石表面金属化(在金刚石表面镀覆一层 Cr、Ti、W 等强

碳化物形成元素)是另外一种常见的方法^[3]。这种方法不仅可以减缓金刚石的石墨化,还可以提高钎料对金刚石的润湿性。但金属化的金刚石在交变磁场中会出现以下不良后果:①表面金属膜可能先于钎料感应熔化,使其失去效用;②外露于钎料层的部分因感应加热使棱边上势能相对高的碳同金属膜反应而弱化其切削功能。

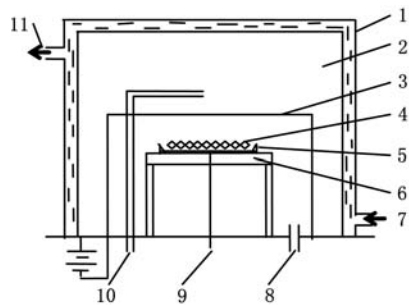
应用类似类金刚石碳膜制造的方法可在金刚石表面形成一层碳膜^[4],该方法在感应钎焊过程中能很大程度地防止金刚石热损伤、改善结合剂对磨料的把持强度。

1 试验方法

1.1 金刚石的处理

在热丝化学气相沉积(hot filament chemical vapor deposition, HFCVD)处理金刚石的过程中,使用良导热材料制成金刚石料盘(50mm×15mm×5mm)。4 条相邻间隔 4mm 的钨丝并排

固定在金刚石上方 5~10mm 处,料盘温度可通过钨丝与料盘的距离调节,钨丝自身温度约 2000℃。通以 H₂ 和 CH₄ 混合气(在标准状态下, H₂、CH₄ 的体积流量分别为 40cm³/min 和 3cm³/min),预先加热碳化。试验中用光测高温计测温。图 1 为 HFCVD 处理系统的示意图,系统由不锈钢罩、反应室、热灯丝、水冷工作台、进气管、测温热电偶及冷却系统组成。



1. 不锈钢罩 2. 反应室 3. 热钨丝 4. 金刚石 5. 料盘
6. 工作台 7. 出水管 8. 接真空泵管 9. 热电偶
10. 混合气管 11. 进水管

图 1 金刚石表面 HFCVD 处理示意图

将 JR2 型 60 目的晶形完整的正八面体金刚石作为试验材料。用丙酮超声处理金刚石和料盘后,在料盘底部布满一层金刚石,再将料盘放到反应室工作台上。工艺过程和工艺参数如下:反应室抽真空至 20Pa 后通入 H₂,加热,待温度上升到 700℃左右通入 CH₄, H₂、CH₄ 的体积流量比为 100 : 1.5 (标准状态下的值),工作压力为 2.0kPa,沉积 45min 后静置 15min,停机取出料盘。

采用 JSZ4 型体视显微镜、S-4800 型扫描电镜、INCAPenta-FETx3 型 X 射线能谱仪、D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪、Renishaw invia 型显微激光拉曼仪等仪器分析研究 HFCVD 处理前后金刚石整体形貌及其表面组织的成分、性质、微观形貌等。

1.2 金刚石钎焊

用 HFCVD 处理的金刚石、镀钛金刚石和未作任何处理的金刚石 3 种试验磨料进行钎焊试验。镀钛金刚石是工业上最常用的表面金属化磨料,故将其作为对比试样。以 45 钢节块(图 2)为基体;以约 300 目的粉状 NiCrBSi 合金为钎料,其中,Cr、B、Si 的质量分数分别为 15%、2.1% 和 4%,其余的成分为 Ni。试验前,对节块除锈和除油,在上表面均匀铺放 100mg 钎料,之后在单个节块试样上表面均布 180 颗金刚石。利用功率 16kW、频率 15~35kHz 的超音频感应电源进行加热。感应器为 3 匝圆形紫铜线圈(内径 32mm)。钎焊金刚石节块的制备在图 3 所示的

钎焊装置中进行。钎焊温度用焊在节块侧面的热电偶测量,加热至预定的钎焊温度(1050℃)并保温 30s。纯度 99.99% 的氩气为钎焊保护气。将上述 3 种试验磨料做成的钎焊金刚石节块分别焊接在砂轮基体上做成钎焊金刚石砂轮,如图 2 所示。用强酸腐蚀制作的钎焊节块试样以获得钎焊金刚石颗粒。钎焊金刚石颗粒的检测分析方法同 HFCVD 处理后的金刚石。

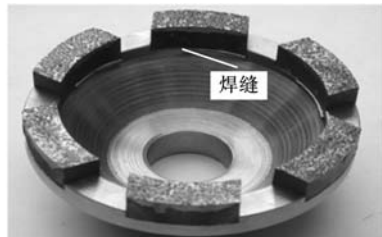
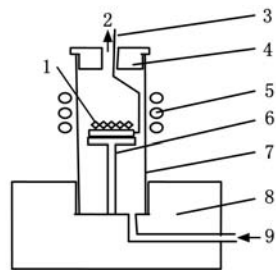


图 2 节块和钎焊金刚石砂轮



1. 试样(基体-钎料-金刚石) 2. 出气口 3. 热电偶 4. 带孔封头 5. 感应器 6. 支架 7. 石英管 8. 底座 9. 进气口

图 3 感应钎焊装置示意图

1.3 磨削试验

实验装置由万能工具磨床 3A64(转速为 5700r/min,输出功率为 2.1kW)改装而成,试件材料为四川红花岗岩(肖氏硬度为 92),采用端面干磨方式,工件进给速度 $v_f = 1.8\text{m}/\text{min}$,切深 $a_p = 60\mu\text{m}$,磨削过程中砂轮的一个往返称为一个双程,每个双程长 600mm。用 JSZ4 型体视显微镜观察、统计开槽端面砂轮每一节块上的磨粒破损形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 HFCVD 处理的金刚石

图 4 所示为 HFCVD 处理前后的金刚石磨料。在体视显微镜下可看到普通金刚透明度较高,部分晶面存在空洞及台阶等较为宏观的晶体缺陷。处理的金刚石颗粒呈浅黑色,棱边清晰,覆层均匀连续,依然可以看到宏观缺陷,说明覆层较薄,没有改变金刚石的晶体外形。图 5 所示为 HFCVD 处理后的金刚石表面典型形貌,表面有沿一定取向生长的长短不一的条纹;能谱分析显示,沉积处理后的整粒金刚石均由碳元素组成。

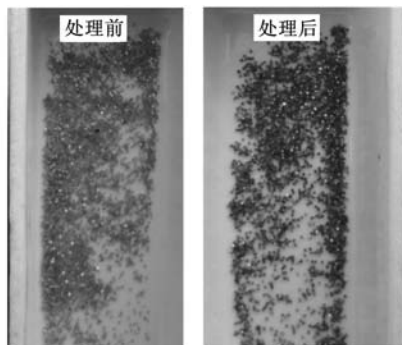


图 4 HFCVD 处理前后的金刚石

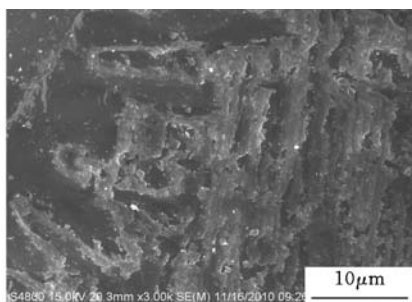


图 5 HFCVD 处理的金刚石表面

图 6 所示为 HFCVD 处理后的金刚石表面拉曼谱,激发波长为 514.5nm, HFCVD 处理的金刚石在 $1580\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 处有一宽化的拉曼峰,表明金刚石有非晶碳产生。图 7 是 HFCVD 处理的金刚石的 XRD 谱 (Cu 靶,入射波长为 0.154 06 nm)。HFCVD 处理的金刚石谱的低角部分出现叠加尖锐结晶峰的两个漫散峰,进一步表明金刚石表面覆盖掺有部分晶态体的非晶碳膜^[5]。

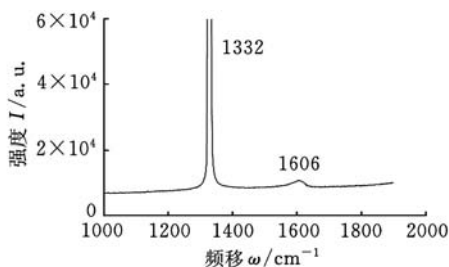


图 6 HFCVD 处理的金刚石拉曼谱

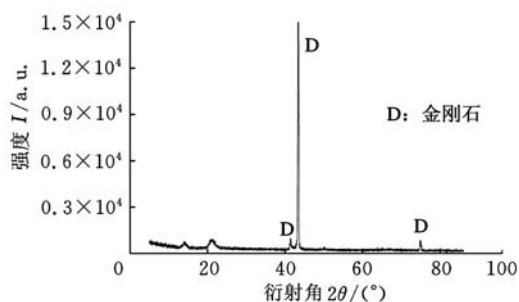


图 7 HFCVD 处理的金刚石 XRD 谱

非晶碳膜是主要含 sp^3 组分和 sp^2 组分的混合物,在空间结构上具有长程无序的特征^[6]。 sp^3 组分在金刚石基体上易形核生长,其属同质形核

和同质外延生长过程,不存在结构不匹配的问题,表面形核势垒最小。 sp^3 组分可使非晶碳膜与金刚石基体有良好的界面结合。

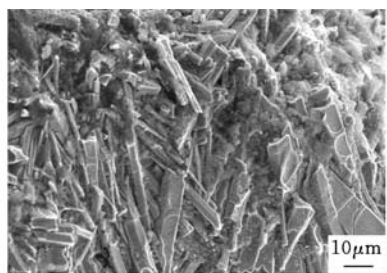
人造金刚石所用触媒和工艺条件的限制使得金刚石衬底表面具有多种位错形态。位错处原子的势能较高,成为金刚石晶核形核的活性中心。当金刚石晶核上的碳氢基团的沉积速度大于吸附的碳氢基团在衬底表面某个方向的迁移速度时,部分碳氢基团将偏聚,二次形核也可能随之出现。同时,与金刚石共同沉积的石墨,因衬底温度偏低,氢原子不能将石墨刻蚀,使石墨夹杂在金刚石中,形成非晶碳膜。生长阶段,在具有位错的衬底金刚石不同晶面的不同方向上,碳氢基团的沉积速度和吸附的碳氢基团迁移速度也不同,非晶碳膜择优取向生长,最终形成局部有序条状膜层,如图 5 所示。

2.2 感应钎焊金刚石

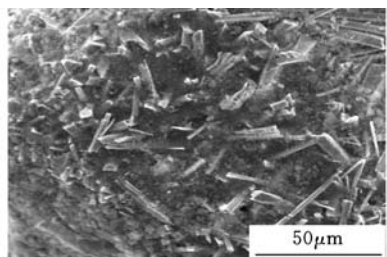
用强酸处理感应钎焊的无镀层金刚石、镀钛金刚石和 HFCVD 处理的金刚石后,钎焊金刚石表面的合金被腐蚀,仅留下难以腐蚀的碳化物,钎焊金刚石表面形貌和对应感应钎焊金刚石的 XRD 谱如图 8 所示。感应钎焊无镀层金刚石表面的碳化物 Cr_3C_2 呈较长的板条状,板条排列较为紧密,并具有一定的方向性;XRD 和能谱显示,感应钎焊镀钛金刚石表面主要为 Cr_3C_2 ,间杂少量 TiC ,碳化物形状已经很不规则,碳化物间孔隙大小不一。感应钎焊 HFCVD 处理的金刚石表面由 Cr_3C_2 和 Cr_7C_3 两种碳化物组成,在金刚石表面生长,形态各异,碳化物间有较为均匀的孔隙。

通常,钎焊过程一般在不大于一个大气压和低于 1050°C 的条件下进行,金刚石为亚稳态相,石墨为稳态相。用于石材、陶瓷和有色金属高效重负荷切削加工的钎焊金刚石工具所用的钎料为镍基合金、钴基合金和铁基合金。钎料对金刚石的钎焊是通过形成中间碳化物层来实现的,因此钎料中应含有能强烈地与碳生成碳化物的元素 (Ti、Cr 等元素)。形成 $\text{Cr}-\text{C}$ 和 $\text{Ti}-\text{C}$ 碳化物的标准自由能 $\Delta G_{(298\sim 1373\text{K})}^0$ 为负值, Ti 或 Cr 的碳化物比金刚石更稳定^[7]。金刚石-钎料界面上的碳化物类型和形态随碳化物形成元素及钎焊工艺参数的不同存在较大差别。碳化物类型、形态和分布会对金刚石-钎料冶金结合的效果产生很大的影响。

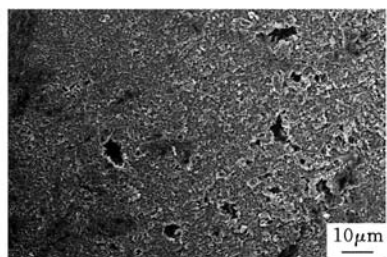
无镀层金刚石表面的碳原子沿某些方向的结合力相对较弱,钎焊时更容易提供形成铬碳化物的碳原子,因此其表面一旦产生铬碳化物的晶核后, Cr_3C_2 更容易沿该方向成长。 Cr_3C_2 最终形成具一定方向性的长板条状碳化物,紧贴在金



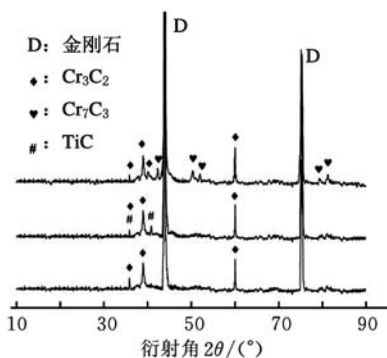
(a) 钎焊无镀层金刚石



(b) 钎焊镀钛金刚石



(c) 钎焊 HFCVD 处理的金刚石



(d) 钎焊金刚石 XRD 谱

图 8 强酸处理后的钎焊金刚石表面形貌及对应的钎焊金刚石 XRD 谱

刚石表面,这些板条排列较为紧密,平整度较好。这层碳化物直接与钎料接触,由于其表面较为光滑,导致其与钎料之间结合力较弱,在高效重负荷加工中有可能导致金刚石脱落。

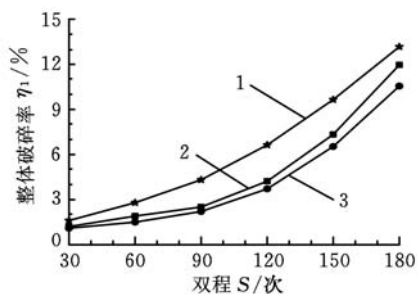
镀钛金刚石在金刚石表面镀钛及其后的感应加热过程中形成的界面反应产物(TiC)不可能全部覆盖金刚石表面,而是在晶体缺陷处形核、长大,使镀层与超硬相呈“岛状”连接^[8]。钎焊时,受不连续 TiC 的影响,铬碳化合物的形核和生长均有不同程度的变化,因此,形成了不规则且大小不一的块状碳化物(Cr_3C_2),液态钎料填充碳化物间孔隙时,可

增强钎料对金刚石的把持力,但孔隙的大小和分布不均匀使钎焊金刚石承受较大残余应力,某种程度上又削弱了钎料对金刚石的把持强度^[9]。

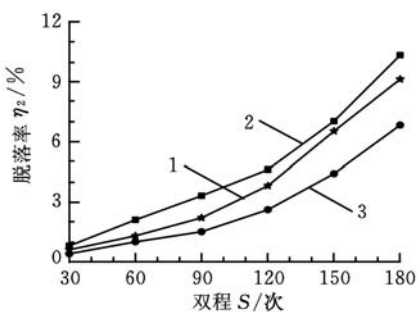
钎焊时,铬碳化合物在有非晶碳膜金刚石上的形核质点相对密集且分布较为均匀,铬碳化合物形核、长大后,不同方向生长的碳化物之间相互阻碍,难以形成规则且充分长大的铬碳化合物,并在碳化物间留下了大小和分布都较为均匀的孔隙,钎焊时液态钎料填充在这些孔隙中。由于孔隙大小及分布都很均匀,钎焊冷却后金刚石的残余应力相对较小,因此,钎料对金刚石把持的效果应该最好。

2.3 磨削试验

钎焊金刚石端面磨轮的磨粒损耗形式主要为磨粒尖端磨损(磨耗平台、切削刃尖端微破碎)、整体破碎和脱落,磨粒尖端磨损(磨耗平台和切削刃尖端微破碎)属正常磨耗,整体破碎和磨粒脱落则属不希望出现的现象^[10]。本试验中,从 30 个双程开始,并每隔 30 个双程统计 3 个不同磨料工具的磨粒整体破碎和磨粒脱落状况,如图 9 所示。



(a) 整体破碎率



(b) 脱落率

- 1. 钎焊镀钛金刚石砂轮
- 2. 钎焊无镀层金刚石砂轮
- 3. 钎焊沉积处理的金刚石砂轮

图 9 金刚石整体破碎率和脱落率

钎焊镀钛金刚石砂轮磨粒整体破碎率较高,这是因为金刚石出露部分棱边与感应加热熔化的钛反应产生钝化,砂轮在磨削过程中的磨削力会产生较大的波动;钎焊砂轮脱落率介于钎焊无镀层金刚石砂轮和钎焊 HFCVD 处理的金刚石砂轮之间,其主要原因在于钎料对钎焊镀钛金刚石的把持强度介于两者之间。感应钎焊的钎焊时间

较短,钎焊无镀层金刚石砂轮出露部分的棱边钝化轻微,金刚石整体破碎率仅稍高于钎焊 HF-CVD 处理的金刚石;钎焊无镀层金刚石砂轮磨料脱落率最高,说明该砂轮磨料同钎料之间的结合强度较差。钎焊 HFCVD 处理的金刚石砂轮磨料的整体破碎率和脱落率都是三者中最低的,原因在于磨料出露部分得到了较好的保护,钎料对其又具有很高的把持强度。使用 HFCVD 处理的金刚石明显有利于延长砂轮的使用寿命。

3 结语

在 HFCVD 法的金刚石处理过程中, H_2 和 CH_4 为混合气(二者在标准状态下的体积流量为 $100\text{cm}^3/\text{min}$ 和 $1.5\text{cm}^3/\text{min}$), 工作压力为 2.0kPa , 700°C 下处理 45min 后,在金刚石表面沉积了一层非晶碳膜层。由于有非晶碳膜的保护, HFCVD 处理的金刚石感应钎焊后,出露于钎料层外的金刚石棱边仍能保持良好的锋利性。钎焊高温下,由于金刚石表面非晶碳膜的存在,浸没在钎料层下面的金刚石表面铬碳化合物的形核质点分布较为均匀,最终形成带有均匀孔隙且形状不规则的铬碳化合物。液态钎料填充于孔隙之间,最终使得钎料对金刚石具有良好的把持效果。无镀层金刚石、镀钛金刚石和 HFCVD 处理的 3 种金刚石磨料感应钎焊制作的金刚石磨盘的高效重负荷磨削试验显示,钎焊 HFCVD 处理的金刚石砂轮磨料的整体破碎率、脱落率最低。

参考文献:

- [1] 陈燕,徐鸿钧,傅玉灿,等. Ni-Cr 合金真空钎焊金刚石的表面石墨化[J]. 焊接学报,2009,30(9):21-25.
- [2] Yamazaki T, Suzumura A. Reaction Products at Brazed Interface between Ag-Cu-V Filler Metal and Diamond (1 1 1)[J]. Journal of Materials Science,2006,41(19):6409-6416.
- [3] 王艳辉. 金刚石和立方氮化硼超硬磨料表面处理技术应用及发展[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2009(1):5-13.
- [4] Hirmke J, Schwarz S, Hempel F, et al. Diamond Volume Crystal Growth in HF-CVD and Monitoring Gas Phase with Laser Absorption Spectroscopy [J]. Journal of Superhard Materials,2007,29(3):133-137.
- [5] Nita Dilawar, Somna Sah, Mehta B R, et al. Structure of Diamond and Diamond Like Carbon Thin Films Grown by Hot-filament Chemical Vapour Deposition Technique[J]. Bulletin of Materials Science,1996,19(3):467-473.

- [6] 高巍,朱嘉琦,牛丽,等. 非晶碳结构建模和电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报,2008,57(1):398-404.
- [7] Kubaschewski O, Alcock C B, Spencer P J. Materials Thermochemistry[M]. 6th ed. Oxford: Pergamon Press,1993.
- [8] 臧建兵,王艳辉,王明智. Ti 镀层金刚石界面结合强度与界面产物显微结构的关系[J]. 人工晶体学报,1996,25(4):330-334.
- [9] Buhl S, Leinenbach C, Spolenak R, et al. Influence of the Brazing Parameters on Microstructure, Residual Stresses and Shear Strength of Diamond-metal Joints[J]. Journal of Material Science,2010,45(16):4358-4368.
- [10] Hwang T W, Evans C J, Malkin S. High Speed Grinding of Silicon Nitride with Electroplated Diamond Wheels, Part 1: Wear and Wheel Life[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering,2000,122(1):32-40. (编辑 张洋)

作者简介:马伯江,男,1968年生。青岛科技大学机电工程学院副教授。主要研究方向为金属表面处理、超硬磨料钎焊。发表论文 20 余篇。蔡喙,男,1986年生。青岛科技大学机电工程学院硕士研究生。于庆先,男,1967年生。青岛科技大学机电工程学院工程师。

IFWT 2012“焊接与再制造”国际论坛于 2012 年 6 月 2 日在北京举行

此次论坛由中国机械工程学会及其焊接分会、再制造工程分会,北京工业大学,装备再制造技术国家重点实验室联合主办。清华大学潘际銮院士,装甲兵工程学院徐滨士院士,以及来自国内外焊接行业的 120 多名专家、学者、企业人士参加了论坛,中国机械工程学会监事长宋天虎出席论坛并做总结发言。

多位与会专家作了报告,装备再制造技术国防科技重点实验室朱胜教授作了《再制造关键技术在中国的新进展》,华沙理工大学 Jacek Senkara 教授作了《Phase interactions in build-up welding processes of composite layers with refractory particles》报告,西南交通大学王丽君博士作了《高速列车关键耐磨零部件中的先进表现工程技术》报告。

此次论坛是与一个新兴学科及其产业对话和互动的尝试,同时也是焊接技术从“以注重成形的加工”向“以注重功能的满足”的新技术层面提升的一个探索。

(工作总部)