# 金刚石厚膜与硬质合金的连接

孙凤莲	陈	捷	张	杰	冯吉才	吴培莲		
(哈尔滨理工大学)				(哈尔滨工业大学)				

摘 要 采用扩散焊与钎焊相结合的方法,用 Ti 箔和 Ag-Cu 箔共同做中间层材料,在一定的温度、压 力和保温时间下,实现了气相沉积金刚石厚膜与硬质合金间的牢固连接。经扫描电镜和电子探针分析 发现,在金刚石与中间层界面近区有 C、Ti 元素的相互扩散,并且观察断口发现:断裂大部分发生在中间 层上,只有局部区域金刚石的表面暴露出来。这可以说明金刚石与钎料之间已形成了牢固的冶金连接。 关键词: 金刚石厚膜 硬质合金 连接

### 0 序 言

近年来, 气相合成(CVD)金刚石技术已受到人们的特别注目。用 CVD 法制成的涂层金刚石刀具 已具有了越来越广泛的应用。但是, 当涂层较薄时, 刀具不具有重磨性, 使用寿命相对较短; 涂层较厚 时, 涂层与基体结合不牢, 容易脱落。特别是当涂层厚度为 100~1000<sup>4</sup>m 时, 两者之间几乎不可能形 成牢固的接合。因此, 解决金刚石厚膜与基体的连接问题, 是影响其推广应用的关键技术。

金刚石膜之所以易与基体脱离,主要是由于金刚石与基体之热膨胀系数相差悬殊,两者之间会 产生很大的内应力,两者之间未形成冶金结合。膜的厚度越大,热应力也越大,越易与基体脱离。 为解决这一问题,各国专家进行了大量的研究。其中日本的 Isozaki<sup>[1]</sup>和 Nesiadek M<sup>[2]</sup>等人通过在 基体的表面镀上含银的应力释放层和难熔金属层(refractory metal layer)来提高金刚石膜与基体的 连接强度;Saitoh Hidetoshi<sup>[3]</sup>和 Kosuke Saljo<sup>[4]</sup>等人,采用在气相沉积前先使基体表面脱碳,使金刚 石膜与基体间形成碳化物,改善两者之间的附着强度。以上使金刚石膜与基体连接强度提高的方 法,均是在气相沉积前对基体表面进行处理,这种处理需要专门的设备,且工艺较复杂,连接强度的 改善也是很有限的。

本文采用的方法是: 首先将金刚石厚膜与原基体剥离, 然后向金刚石膜与被连接材料之间添加 特殊的中间层, 通过钎焊与扩散焊相结合的方法, 借助填充材料的熔化和与基体扩散使金刚石膜与 被连接材料间形成牢固的连接。迄今为止, 在金刚石的焊接方面, 基本上都是通过首先对金刚石表 面进行金属化处理, 然后进行钎焊。本试验所采取的方法不需要对金刚石进行金属化, 可使金刚石 与任何金属间形成冶金连接, 由于在真空中焊接, 焊接温度较低, 金刚石不易石墨化。具体措施是: 通过选择适当的中间层材料(Ti和Ag-Cu合金), 使之既具有应力释放的作用又可与金刚石形成 连接层。在一定的温度、压力和保温时间下, 使金刚石的组成元素 C 与活性元素 Ti 之间通过扩散 和结合形成碳化物。

1 试验条件及方法

图 1 是焊接接头结构示意图。与金刚石膜连接的金属材料为硬质合金(YG8),其主要成分为: WC-8%Co;CVD 金刚石膜的厚度为  $30^{\mu}m$ ;添加的中间层材料由纯 Ti 箔和 Ag=Cu 合金箔组成;

<sup>\*</sup> 本研究获得了黑龙江省自然科学基金资助, 其编号为 E 9605。

在真空辐射加热扩散焊机上进行试验。具体参数如下:

真空度: *B*=2.5×10<sup>-3</sup>Pa; 加热温度: *T*=880℃; 升、降温速度: *v*=30℃min; 保温时间: *t*=30 min;施加压力: *P*=10 MPa

测试分析方法:用扫描电镜(SEM)及能谱 仪(EDS)对焊接接头的断口和横截面进行了形 貌观察和定点成分分析,用电子探针(EPMA)对 横截面进行 Ti、C、Ag、Cu 元素的线分布和面分 布分析。





2 结果与分析

2.1 中间层材料对连接强度的影响

由于金刚石具有特殊的晶体结构,与一般的金属或合金间有很高的界面能,使金刚石表面不易 被熔化金属或合金所浸润,所以仅用 Ag—Cu 合金做填充材料不可能形成接头,这一点早已被证 实<sup>[5,6]</sup>。根据理论分析及文献报道,某些过渡族元素如 Ti、Cr、W 等在一定的条件下可与金刚石的 碳元素在表面形成碳化物。本试验中分别选用 Ti 箔, Ti 箔和 Ag—Cu 合金箔做中间层材料进行试 验。

首先选用了 Ti 箔做中间层材料进行了扩散焊试验(其工艺参数见试验条件)。结果发现,只有 在接触界面的局部区域里有少量金刚石膜粘在硬质合金一侧,而大部分界面是光滑的。其主要原 因是:虽然在一定的温度和压力下组成金刚石的 C 元素可与活性元素间形成化合物,但是由于金 刚石与硬质合金之间的热膨胀系数相差悬殊,两者界面之间会产生很大的内应力,因而导致连接界 面分离。

为此,在中间层中增设了应力释放层。所选择的中间层材料除 Ti 箔外,在靠近硬质合金一侧 添加了 Ag一Cu 合金箔,其焊接工艺参数同上。结果形成了较牢固的冶金连接。Ag一Cu 合金是高 塑性材料,并且其熔点较低(779℃),它的存在不仅可以使焊后的应力得以释放,而且使 Ti 溶于其 中,提高接头强度。其最佳焊接工艺参数有待于进一步的优选。

2.2 金刚石膜-(Ag-Cu-Ti)-硬质合金断口形貌

图 2 是金刚石与中间层之间断口处的扫描电镜照片。图 2(a)是金刚石一侧断口处的扫描电 镜照片。在金刚石的断口表面上大部分区域被中间层金属覆盖,只有局部区域暴露出来。图 2(b) 是中间层一侧断口处的扫描电镜照片。从图中可以明显的看到存在层状撕裂现象,破坏主要发生 在中间层材料中,呈塑性断裂。在部分区域里金刚石与填充材料之间的连接强度超过了填充材料 的内部强度。这可以说明两者之间已形成了冶金连接,而在填充材料中活性元素 Ti 是唯一可以与 组成金刚石的 C 元素进行反应的元素。

2.3 金刚石膜-(Ag-Cu-Ti)-硬质合金接合区元素的扩散与分布

借助能谱仪(EDS)及电子探针(EPMA)对接头区垂直于界面方向的截面(图3)进行了定点成分能 谱分析和线扫描。表1(其中的G, D, E, F 各点见图3)为界面近区能谱分析成分分布的结果。可以 看到 Ti, Cu, Ag 元素都具有明显的浓度梯度,其中靠近金刚石处 Ti 元素有较高的浓度分布。



(a) On surface of diamond

(b) On surface of filled material





## 图 3 垂直于界面的微观形貌(SEM)

Fig. 3 Morphology of section perpendicular to interface

表 1	能谱分析界面区成分(EDS)
11 1	

Table 1	Composition	of intermediate	laver near th	e interface	(EDS)	(at %	)
---------	-------------	-----------------	---------------	-------------	-------	-------	---

	G	D	Е	F	
Ti	97.5	80. 2	43.7	22. 6	
Cu	1.8	7.1	41.0	17.8	
Ag	0.2	2.33	9.32	16.6	
W				38.4	
Со				4.6	

图 4 为连接区成分分布的线扫描照片。可以看到,C、Ti 两种元素在界面处的浓度梯度均呈现

缓慢的过渡趋势,这说明两者之间跨过界面存在 着明显的扩散现象,其扩散深度大约为44m,并 且Ti元素在金刚石的界面处的浓度明显提高, 这一结果与EDS分析结果一致。

由此可以认为C和Ti元素之间完全可能形 成碳化物(TiC)。TiC的存在使两者之间达到了 冶金连接。

活性元素 Ti 与组成金刚石的 C 元素之间的 化学反应是实现金属与金刚石连接的必要条件。 根据扩散定律和反应动力学, 只有在一定的温度 和保温时间的情况下, 这种反应才能进行。但是 若温度太高, 时间太长, 导致生成过量的碳化物 也会影响接头强度。因此, 必须优选最佳工艺参 数。此部分工作有待于进一步的研究。



图 4 界面区各元素的线扫描(EPMA) Fig. 4 Concentration curves of elements (EPMA)

3 结 论

(1) 采用扩散焊和钎焊相结合的方法,选用 Ti 箔和 Ag – Cu 箔共同做中间层材料,可实现 CVD 金刚石厚膜与硬质合金的牢固连接。

(2) Ti 与金刚石之间形成 TiC 是实现牢固连接的主要因素之一。

(3) Ag=Cu 合金作为钎料和应力释放层是实现牢固连接的另一主要因素。

(1998-04-15 收到初稿, 1998-11-11 收到修改稿)

#### 参考文献

1 Isozaki T. Diamond Relat. Mater., May 15 1993, 2 (8): 1156~1159

2 Nesladek M. Diamond Relat. Mater., Jan 1994, 3(1, 2): 98~104

3 Saitoh Hidetoshi, Mater. Manuf. Process 102, Mar 1995, Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA, 143~150

4 KOSUKE SAIJO, MASARU Yagi, Kunio Shibuki, Surface and Coatings Technology, 1990, 43/44; 30~40

5 秦喜杰等. 金刚石工具胎体材料中碳化物形成元素的行为. 粉末冶金技术, 1992, 10 (2): 87~91

6 林增栋. 金刚石表面的金属化. 磨料磨具与磨削, 1987, (2): 1~6

### Bonding of Diamond Thick Films/ Cemented Carbide

Sun Fenglian, Chen Jie (Harbin University of Science and Technology)

> Zhang Jie, Feng Jicai, Wu Peilian (Harbin Institute of Technology)

**Abstract** The bonding between chemical vapor deposition (CVD) thick films diamond and cemented carbide was performed by diffusion brazing under controlled temperature, pressure and time. The filled intermediate layer materials are reactive metal Ti foil and Ag—Cu alloy foil. The results show that the diffusion of C and Ti elements occurred on the interface between the diamond and the filled intermediate layer. The rupture occur in the filled material. It can be considered that metallurgical bonding has formed in the interface between diamond—intermediate.

Key words diamond thick films, bonding, cemented carbide

作者简介 孙凤莲, 女, 1957 年 10 月生。1982 年 1 月毕业于哈尔滨工业大学焊接专业, 1988 年获 工学硕士学位, 1994 年 5 月晋升为副教授。自 1991 年以来一直从事超硬刀具材料及其焊接技术 的研究。1995 年~1996 年负责完成了国家重点实验室资助项目《金刚石与硬质合金扩散连接机 理》。1997 年负责承担了黑龙江省自然科学基金项目《金刚石刀具的焊接机理》。在国内外著名刊 物上发表论文近 30 篇, 获得了黑龙江省科技进步二等奖一项。