

预合金粉末与金刚石的扩散连接

乔培新 龙伟民 钟素娟 李胜利

(郑州机械研究所, 郑州 450052)

摘要: 本文简述了人造金刚石在石材加工工具中的应用情况, 指出工具使用中大量的金刚石并非磨损失效, 而是以脱落形式流失, 分析了金刚石流失原因是金刚石把持力不够导致了金刚石早期脱落。研究表明: 预合金粉末法可以实现胎体与金刚石的扩散连接, 继而阐明了采用预合金粉末法实现对金刚石的扩散钎焊连接是改进金刚石工具使用性能的有效途径; 在预合金粉末的制取中离心气水联合雾化是较佳的制取技术; 预合金粉末的成分和热压烧结工艺决定了对金刚石的扩散连接的效果。

关键词: 扩散连接 预合金粉末 润湿性 离心雾化 碳化物形成

0 前言

从 1954 年人造金刚石诞生起始, 金刚石锯片在石材加工方面得到了大量应用, 近年来, 用于石材加工业需求的人造金刚石的数量不断上升, 其耗用量约占全国人造金刚石总产量的 90% 左右。据国内外统计资料估计, 目前世界上工业金刚石 70% 左右用于制造石材加工工具, 其中占绝大多数的是金刚石圆锯片。

在金刚石圆锯片的使用过程中, 金刚石的利用率比较低, 这是因为刀头中的金刚石并非磨损失效, 而是以脱落形式大量流失。传统的金刚石刀头制造是靠胎体对金刚石的把持作用固定金刚石, 当胎体被磨损到金刚石露出高度较高时, 金刚石会自行脱落。提高胎体与金刚石的结合力是避免金刚石早期脱落最有效的技术措施。

采用预合金粉末法实现对金刚石的扩散钎焊连接是提高金刚石与胎体的结合力的有效途径。在预合金粉末中添加铬、钛、钒、锆、镍、锰等金属一方面可以提高合金对金刚石的浸润性, 增加金刚石的出刃高度, 提高金刚石的利用率; 另一方面工作, 预合金粉末的化学成分稳定, 克服了机械混合粉末的比重偏析、低熔点金属先熔与富集、易氧化及易挥发的金属在烧结过程中被烧损等影响胎体性能的因素, 保证了金刚石刀头的稳定性和一致性。

1 预合金粉末的主要特性

人造金刚石刀头的胎体一般由骨架成分和粘结剂两组分构成, 一般采用一组低熔点金属用作粘结剂, 如果将多种金属预先熔炼成低熔点合金后再喷制成预合金粉末, 预合金粉末是性能优良的粘结剂。

使用预合金粉末做为金刚石工具胎体的粘结剂, 易于调整胎体性能, 使之更适宜于加工对象, 同时由于预合金是预先熔炼成合金, 然后才制成粉末的, 所以每颗粉末中都包含了组成合金的各种金属元素, 这就比机械混合多种单一金属粉末要均匀得多。在烧结成金刚石刀头过程中, 只要温度升到预合金粉末的熔化温度, 整个粘结成分的粉末就熔化, 而不会出现无法兼顾粘结剂中不同组分熔化温度差距大难以制订合理烧结温度的难题。

采用预合金粉末作为金刚石工具胎体的粘结剂的主要优点有以下几点。

采用预合金粉末制造的金刚石工具, 可以提高胎体对金刚石的包镶能力, 并且抗冲击等性能较好, 提高金刚石的利用率。

预合金粉末中不含易挥发易氧化单质元素, 采用预合金粉末制造的金刚石工具, 提高了胎体的致密性和均匀性, 从而改善了胎体的磨损状态。

能根据工作对象性能的差异有针对性的选用不同性质的预合金粉末, 简化了胎体配料工作。

刀头烧结温度的高低主要取决于粘结金属中高熔点金属熔点的高低, 预合金粉末的熔化温度较低, 热压温度低, 能避免烧结高温对金刚石造成的热损伤。

预合金粉末熔化区间窄, 在一定烧结温度下应能刚好润湿金刚石, 而在压力作用下又能流动。

在热压过程中, 预合金粉末与骨架成分反应, 有利于增强胎体机械性能, 又不会形成低熔脆性相。

在金刚石工具正常的工作温度下, 预合金粉末不会重熔或形变, 保证了粘结层能承受胎体中硬质颗粒(骨架成分和金刚石)传给它的应力而不产生变形或松动。

2 预合金粉末与金刚石的扩散连接

试验中选用多种金属熔炼成低熔点合金后再雾化成粉形成预合金粉末，预合金粉末对金刚石的润湿扩散主要取决于形成碳化物的倾向和合金液态状态下的界面张力。

铜合金对金刚石等润湿性能的改善，主要取决于加入的合金元素能够使内界面张力急剧下降。合金元素在内界面上的吸附，可以降低液态合金的内界面张力，内界面碳化物生成反应可以更大的降低内界面张力。

在烧结成金刚石工具胎体过程中，只要温度升到预合金粉末的熔化温度，整个粘结成分的粉末就开始浸润金刚石，并向金刚石扩散，从而实现钎焊连接。

$$\text{分析钎焊润湿角计算公式 } \cos \theta = \frac{r^s - r^{ls}}{r^l}$$

可知，内界面张力降低导致润湿角 θ 减小。在 Cu 基合金中加入碳化物形成元素是改善 Cu 基合金润湿性的有效措施。

表 1 给出部分合金元素对表面张力和内界面张力的影响排序。

表 1 部分元素对界面张力和表面张力的影响

作用顺序 /从强到弱	降低内界面张力	降低表面张力
1	Mo	Pb
2	Cr	Mn
3	Fe	Sn
4	V	Cr
5	Mn	Fe
6	Co	Co
7	Ni	Ni
8	Ti	Si
9	Pb	Mo
10	Sn	V
11	Si	Ti

Mn、Pb、Ni 这类元素，当含量低时，铜合金不能很好地润湿碳材料，分析原因是由于 Cu-Mn、Cu-Pb、Cu-Ni 合金中有连续固溶体存在，使液态合金的表面张力提高。当合金元素的浓度高时，会向好的方向转化。如 Cu-Ni 合金中 Ni 增加到一定浓度，试验中发现在金刚石表面有 Cu-Ni 合金膜生成并扩展。

Sn、Si 等元素的铜合金，尚未发现在碳材料表面形成附着膜，尽管一些元素可以降低液态合金的表面张力，但是表面张力的降低对接触角的影响与内界面张力降低的影响比较起来作用较小。

TiC 的生成自由能比 Cr、Mo、V、Mn、Fe 等碳化物的生成自由能要低，1000℃时 TiC 的生成自由能约为 4000 卡/克·摩尔。从降低液态合金内界面张力的能力上看，Ti 只能排在 M、Cr、Fe、V、Ta、Nb、Mn、Co、Ni 之后，降低表面张力作用也不如上面提到的任何一种金属，Ti 在合金内界面上的原子百分数最小。所以在合金中加入 1at.% 左右的 Ti，对降低接触角看不出有什么作用，只有加入 5at.% 以上时，作用才比较明显，达到 10at.% 时效果最好，可使润湿角 θ 降低至 20℃ 以下。

3 预合金粉末的制备

预合金粉末的获取是通过熔炼和气水联合雾化实现的。预合金粉末的熔炼要求较高，熔炼时即有强烈的吸气现象，又有严重的氧化、蒸发倾向。熔炼时只能采用氮气保护，而不能用真空冶炼。

有害杂质铝、铅、铋、氧、硫、磷等如果单独分布在晶界上，可引起强度下降现象，熔炼时必须严格控制去除。一般加入硅钙合金来提高流动性，并靠钙形成高熔点化合物 CaP、Ca₂Pb、BiCa 来消除有害杂质铅和铋。

为了保证熔体的化学成分及含气量少，减少金属的熔炼损失，提高合金粉成分的准确性，必需采用合理的装料及熔化顺序，首先将炉料中数量最多的铜装入熔化，同时将熔点较高的元素预先制成中间合金装于在铜料中间，靠铜液熔解的办法加速在微氧化性情况下的熔化，加速熔化速度。

高温的熔融合金液体，倒入漏钵之后，在喷射气体的负压抽吸下，不断地从底孔中漏出。随着喷射气体的方向飞溅到急冷体上，同时在喷射水流的作用下，保证粉末不会自重熔。

粉末受到急冷体冲击及淬火，其性能要比同种雾化或水雾化合合金状态性能要好，其优点主要有含氧量低、松散密度大等等。

预合金粉末的性能，除合金成分外，与制粉过程及制粉工艺有很大的相关度。主要工艺关键有以下几点。

中间包材料：主要有石墨和硅砂两类，若采用石墨漏包，则熔体易吸收碳而使粉末的含碳量增高，损害合金成分；若采用硅砂则熔体易氧化。

漏包底孔直径：根据合金熔体成分的不同，熔体的流动性也有所不同，流动性差的要求漏钵底孔直径大，流动性好的要求漏钵底孔直径可小些。同时，漏包底孔直径与喷射的压力、流动性、喷嘴前的负压抽吸力大小等有关，若气体的压力、流量、抽吸力大，则漏钵底孔直径可小些，反之，则漏钵底孔直径要求大些。

喷射气体：高温熔融状态下的合金液体，喷成很细的粉末时，比表面积非常大，极易被氧化或污染，若用氩气成本较高，故可采用氮气作为喷射气体。

喷射气体压力：压力大可喷制细粉末，但是耗气量也大。经验表明，根据喷嘴的结构，可用0.8~1.5Mpa的压力。

急冷速度：该速度愈低，则粉末在液态的时间愈长，也愈容易被氧化或污染，所以根据粉末性能的要求，要适当提高此速度。

4 扩散连接的条件

预合金粉末对金刚石的扩散连接是靠金刚石表面形成碳化物或钎焊金刚石的镀覆层实现的，但是碳化物的形成需要一定的气氛、温度、压力和时间，为了实现这种扩散，金刚石刀头制造中一般采用真空或气体保护热压烧结工艺。金刚石刀头热压时，预合金粉末中的碳化物形成元素（铬、钛、钒、钼等）与金刚石界面形成极薄的碳化物，实现金刚石与金属胎体的扩散连接。

表2 预合金粉末对金刚石的作用比较

牌 号	保温时间 /分	热压温度 /℃	润湿性	平均 使用寿命
F14	3	780	2	2
F15	3	760	3	3
F16	3	760	4	4
F17	3	740	6	7
F18	3	740	5	6
F14	4	770	1	1
F15	4	750	7	5
F16	4	750	8	8
F17	4	735	10	9
F18	4	735	9	10

由于铬、钛、钒在空气中容易氧化烧损失去作用，结合剂中的铁、钴、镍元素容易引发金刚

石石墨化，所以必须采用真空热压或气保护热压。

金刚石刀头热压烧结的气氛、温度和时间是关键的技术工艺参数。表2是几种预合金粉末热压金刚石刀头的应用效果，数字5表示效果最佳，数字1表示效果最差。

分析表2可以看出：低温长时间热压的刀头的使用寿命长于高温快速热压；含铬、钛、钒和含铬、钼的预合金粉末对金刚石的润湿性较好；热压烧结温度较高时损伤金刚石导致金刚石性能弱化。

5 结 论

(1) 粉末中添加少量强碳化物形成元素如Cr、W、Mo等，由于其对金刚石的润湿性与亲和力较好，烧结时在金刚石与胎体金属界面上形成碳化物，实现对金刚石的扩散连接，有利于把持力的加强与提高。

(2) 用预合金化粉末，可防止低熔点金属过早流失与偏析，有利于提高烧结制品的弹性极限和屈服强度，增加对金刚石的把持力，还可降低烧结温度与保温时间。

(3) 预合金粉末的成分、熔炼工艺、制取方式决定了粉末性能，离心式气水联合雾化制取的粉末更符合金刚石刀头热压烧结的要求。

(4) 真空热压烧结更能充分发挥预合金粉末的作用，实现金刚石与胎体的扩散连接。

参考文献：

- 1 宋月清. 预合金粉末在金刚石工具中的应用研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1997, 1
- 2 孙毓超. 二元铜合金对碳材料的润湿和粘结行为的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2001, 4
- 3 王书琴. 金刚石锯片结合剂的改进[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1995, 4
- 4 孙毓超. 金刚石——金属化合键合的微观判据[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1999, 2