

# 含钛金属—金刚石粘结技术及其应用

北京粉末冶金研究所 林增栋 徐作英

## 研究粘结技术的意义

随着现代工业技术的发展, 金刚石钻头已被广泛地用于地质勘探与矿业开发, 各种金刚石工具也被大量地应用于多种工业行业, 而且用量正在继续增长。但当前金刚石钻头与工具的制造方法主要是粉末冶金法。大量研究发现, 粉末冶金法(包括粉末冶金法以外的电鍍法等所有制造金刚石工具的方法)所制做的钻头与工具, 其胎体对金刚石仅仅是一种机械卡固, 而不是金刚石与胎体连成一体 的粘结。这样, 当钻头(工具)上的金刚石粒在工作中被磨露出到最大截面时, 基体金属就失去了对金刚石的卡固作用, 使金刚石“未老先衰”而脱落。此现象可随时发生, 而且容易观察到。这种现象的发生, 势必造成金刚石的一部分浪费, 并影响到金刚石的出刃尺寸, 从而直接影响着生产效率和 工作条件的改善。

特别是随着我国人造金刚石工业的发展, 在金刚石钻头及工具的制做方面已获得了许多研究成果(如钻头的唇面形状、胎体强度、耐磨性等), 但对于金刚石的粘结, 国内却很少有人把它作为研究对象, 恰恰这一点对于充分利用昂贵的金刚石, 延长钻头和工具的寿命, 提高磨削(切削)效率, 降低成本, 有明显的效果。

从国外近20来年的研究情况看, 绝大部分是在真空条件下进行金刚石粘结的。这不但会增加钻头及工具制做工艺的复杂性, 而且到目前为止, 该项技术也没得到彻底解决。本文所介绍的内容, 是不久前通过鉴定的用粉末冶金方法粘结金刚石新工艺。这与当前大量使用的粉末冶金法制做钻头和工具的工艺技术有着共性, 其差别是必须在工艺上设法解决钛等元素的活泼性所带来的困难。

## 含钛粘结材料的选择与工艺的研究

### (一) 金刚石制品对材料的要求及成分选择

据金属材料对金刚石粘结机理<sup>[2]</sup>和金刚石制品对胎体材料的要求, 粘结金刚石的材料, 应有如下特点:

1. 材料对金刚石有较好的浸润性, 浸润角最好小于45°。

2. 金属对金刚石的粘结是通过能与碳形成中间碳化物层, 并且对它的浸润来实现的<sup>[3]</sup>。因此, 材料中应含有能强烈地与碳生成碳化物的元素, 但又不侵蚀金刚石。

3. 这种材料同时又是金刚石制品胎体材料, 因此应具备金刚石制品对其胎体所要求的各种性能<sup>[1,2]</sup>, 如有一定的强度和耐磨性等。

4. 粉末冶金热压法或浸渍法制造金刚石钻头与工具, 大多数是在非真空条件下进行的, 为避免金刚石石墨化, 要求粘结材料有较低的烧结温度和较短的烧结时间。

实际上, 既能浸润金刚石而又不与其表面起化学作用的纯金属熔液, 几乎是不存在的<sup>[1]</sup>。因此, 寻找低熔点金属为基体, 加入某些活化元素以改变其与金刚石的浸润性<sup>[5]</sup>, 达到粘结金刚石的目的, 是一个切实可行的工艺途径。例如, 将Ti, Cr, V元素加入到Cu, Ag, Sn等低熔点金属熔液中, 起到活化作用, 使合金液很好地浸润金刚石。由于形成强碳化物的元素在基体中占量很少, 因此不会对金刚石有明显的侵蚀。

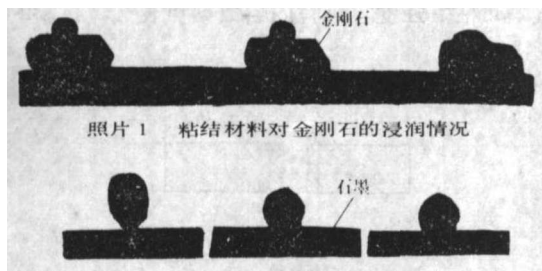
### (二) 粘结材料对金刚石的浸润性与粘结性

由于金刚石和石墨是碳的同素异构体, 它们的燃烧热相同, 有着相同的表面状态, 表明二者的浸润性能差别不大。因此, 选用石墨做粘结性能试验, 不仅可以节省金刚石, 而且石墨容易加工, 又不受尺寸限制, 能方便地加工成所需用的试样。我们在研究过程中就充分利用了这一特征。

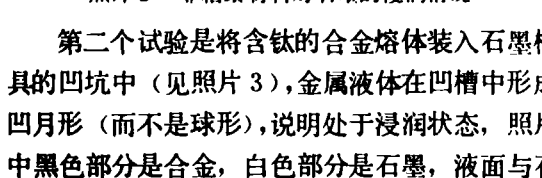
钛元素位于周期表的第四周期, 其外层电子结构是 $3d^2 4s^2$ , 其中4s的电子已经填满, 而3d的电子未被填满, 其未被填满的程度在过

族元素中是最大的一个<sup>[6]</sup>。又知,凡是 $d$ 层和 $f$ 层缺乏电子愈多的元素,形成碳化物的倾向就愈强烈,所生成的碳化物愈稳定。钛元素正具备这个条件,所以它能改善与金刚石的浸润性<sup>[7]</sup>。虽然钛的熔点很高,但它与Cu, Sn等元素组成的合金却有很低的熔点。如钛、铜的熔点分别为 $1677^{\circ}\text{C}$ 和 $1083^{\circ}\text{C}$ ,但当把27%的钛加入到铜中后,新合金的熔点就能降低到 $880^{\circ}\text{C}$ 。同时,进一步研究发现,钛合金对金刚石(或石墨)粘结过程是靠钛原子与碳原子先形成碳化物薄层(膜)依附在金刚石表面,胎体材料仅通过膜的浸润和粘结才粘住金刚石的。

1. 粘结材料的浸润性试验 第一个试验是将含钛材料放在金刚石平面上逐渐升温(见照片1,其中自左至右的加热温度分别为 $857^{\circ}\text{C}$ ,  $873^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ),最后金刚石与液滴间的浸润角小于 $45^{\circ}$ ,说明此材料对金刚石的浸润性能良好。用非粘结材料铜镍钴按49号配方制成的合金放在石墨垫上加温情况(见照片2)说明不发生浸润。其中自左至右三者的加热温度分别为 $1080^{\circ}\text{C}$ ,  $1265^{\circ}\text{C}$ ,  $1275^{\circ}\text{C}$ ,并看到即使在 $1275^{\circ}\text{C}$ 时,金属滴对石墨的浸润角还远大于 $90^{\circ}$ ,说明一般合金对石墨不浸润。



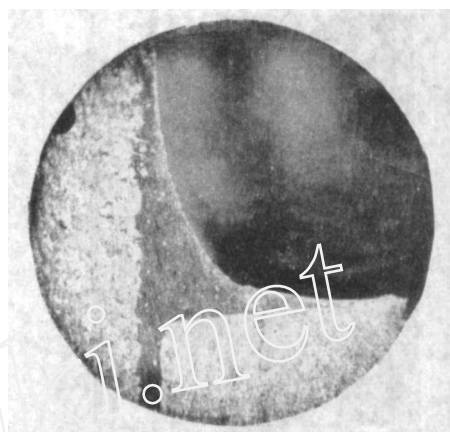
照片1 粘结材料对金刚石的浸润情况



照片2 非粘结材料对石墨的浸润情况

第二个试验是将含钛的合金熔体装入石墨模具的凹坑中(见照片3),金属液体在凹槽中形成凹月形(而不是球形),说明处于浸润状态,照片中黑色部分是合金,白色部分是石墨,液面与石墨间浸润角 $<15^{\circ}$ ,而且合金侵入到石墨的孔隙间,无疑证明含钛合金对石墨有良好的浸润性。

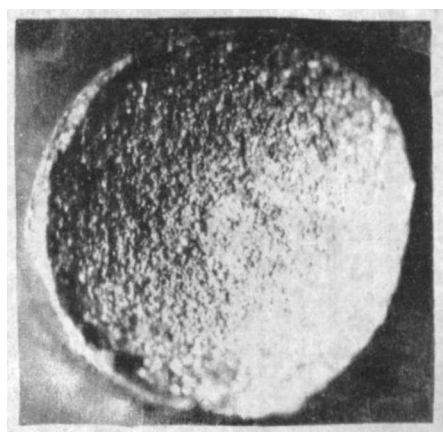
第三个试验是用含钛的合金对天然金刚石与人造金刚石进行浸润试验,发现金刚石四周及缝隙中充填满了合金,而且金刚石面上也蒙上一层合金层。当把金刚石拉起时,四周的合金一起被



照片3 粘结合金对石墨的浸润情况

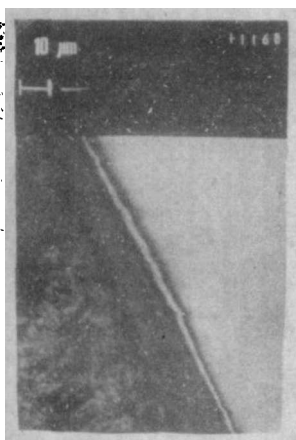
拉断裂,金刚石上粘附着合金块,这充分说明合金对金刚石的浸润及粘结都是良好的。

第四个试验是结合钻头的结构特点(即有许多是用聚晶金刚石和硬质合金保径补强的),对聚晶与硬质合金也进行了浸润性试验。实验证明,凡是能浸润石墨的合金,对人造金刚石聚晶与硬质合金都有浸润性。由于聚晶表面粗糙,合金对聚晶的附着面积加大,有利于粘结。照片4就是合金对聚晶浸润包嵌情况,聚晶外围的一层光亮膜就是合金的包裹层,粘结材料饱满地与聚晶结合为一体。



照片4 合金对聚晶的浸润情况

照片5是用扫描电镜观察铜钛合金对包嵌金刚石的钨铜胎体的浸润情况。白色部分是金刚石,其中的一条白线经能谱分析定为铜钛合金。这是由于钨合金与金刚石热膨胀系数不同,烧结时形成的裂隙,由于粘结合金对金刚石和硬质合金均



照片5 粘结合金侵入铸铜合金与  
金刚石之间隙

有良好浸润性而侵入缝隙中,将缝隙饱满地充填,并把金刚石与胎体粘牢。

上述试验证明含钛粘结合金,能很好地浸润金刚石(包括聚晶体)与硬质合金胎体材料。

2. 粘结合金的粘结合性试验 对金刚石的浸润试验的成功,只表示具备了粘结合金刚石的条件,但浸润好不一定粘结合牢靠。因此,应分别作具体的研究分析。

第一个试验是用72号含钛合金材料与金刚石烧结在一起,之后用砂轮修磨出金刚石的最大截面,金刚石仍能牢固被粘结住(照片6),而非粘结合金烧结的金刚石块,磨不到最大截面金刚石便脱落。



照片6 修磨后金刚石粘结合情况

第二个试验是用人造聚晶进行的。胎体材料是用含钛的84号配方与不含钛的50号配方,将尺寸为 $\phi 3 \times 4$ (毫米)的聚晶热压烧结在胎体中,然后在材料试验机上进行金刚石压出试验,结果,前者比后者的压出力大3倍以上。具体情况见表1。可见含钛的合金能牢固地粘住聚晶,即使二

者全部破坏,金刚石与胎体还能紧紧相粘;而不含钛的胎体包嵌不住金刚石,顶力达到一定值后即被顶出。据国外资料报道,当粘结合强度值超过 $1/2 \sim 2/3$ 的材料强度时,即被认为是具有使用价值的牢固粘结合,因此,84号胎体已达到牢固粘结合。

表1

| 胎体号      | 顶出力<br>(公斤) | 顶出情况           |
|----------|-------------|----------------|
| 84号(含钛)  | 315         | 聚晶同胎体都破裂而互相粘结合 |
| 50号(不含钛) | 100         | 顶出的聚晶完好,胎体没破   |

表2

| 胎体号                                        | 抗弯强度<br>(公斤/毫米 <sup>2</sup> ) | 破坏情况        |
|--------------------------------------------|-------------------------------|-------------|
| (含钛)<br>41, 42, 43<br>44, 45, 46<br>47, 48 | 6 ~ 12                        | 从石墨处断裂      |
| (不含钛)<br>49, 50                            | 0                             | 材料与石墨一直不粘结合 |

第三个试验是比较多种不含钛与含钛合金对石墨的粘结合强度。试验内容数据见表2,试验的形式见图1。

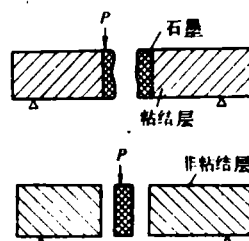


图1 对石墨的粘结合试验

通过以上试验,说明含钛粉末冶金材料对单晶金刚石、聚晶、硬质合金均有均好的浸润与粘结合性。本来必须是在真空条件下才能获得的效果,在此,利用一般热压条件均能实现,而且粘结合效果比前者好。

### (三) 烧结工艺对粘结合性能的影响

1. 热压法 这个方法不同于一般的热压法,它的特点是必须对烧结过程中的升温梯度加以调

节,使之与被烧胎体内的物理及化学变化需要相适应。热压材料中的粘结成分是直接加入到胎体粉末中,按比例配制,配合的胎体粉末直接热压成制品。

2.浸渍法 将金刚石混合到骨架中,之后将粘结成分的粉末置于骨架材料之上,在加热的情况下,使粘结金属熔化并浸入到被粘结的金刚石上,牢固地粘住了金刚石,而得到理想制品。

以上两种工艺适合于制做表镶式、孕镶式和表孕镶式的金刚石制品。

3.烧结温度和保温时间对粘结性能的影响 由于低熔点金属加入钛金属之中,使合金熔点明显降低,这对合金的粘结性是有利的。实验发现,由于烧结温度的降低,可得到较高的粘结强度,这主要是因为高温烧结时使粘结层发生大量气孔所致。表3是用同一个胎体配方、用不同的烧结温度实验结果。

| 胎体号 | 烧结温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ )* | 粘结强度<br>(公斤/毫米 <sup>2</sup> ) | 粘结情况  |
|-----|---------------------------------|-------------------------------|-------|
| 62  | 1110                            | 7.5 8.6                       | 有孔洞   |
|     | 1000                            | 7.6 5.5 6.6                   | 有大量孔洞 |
|     | 960                             | 14.8                          | 孔洞少   |

\*缓慢升温。

从表3可看出,由于温度仅下降了140 $^{\circ}\text{C}$ ,其粘结强度提高1.8倍左右,足以说明温度的重要影响。

保温时间对粘结性能也有影响。它是保证各种成分的原子充分扩散,使钛能有充分条件与金刚石表面的碳原子形成碳化物膜。此膜随时间延长而加厚,但不是越厚越好,经试验,该项工艺过程可在几分钟内完成,足可达到要求;过分地延长保温时间,粘结强度并无明显增加。

#### (四) 粘结材料成分对粘结性能的影响

1. 钛粉的粒度及含氧量对粘结的影响 钛粉的粒度对粘结有明显的影响,因为颗粒大会造成混料的偏析现象,这时被粘物(如细粒人造金刚石)与粘结金属就可能接触很少,造成粘结不牢。颗粒大,在烧结时会产生过多的气孔,从而影响粘结强度。钛粉粒度愈大,烧结时产生气孔愈多。

所以,应选用细颗粒的钛粉作粘结材料。钛粉中含氧量对粘结性影响并不明显。

2. 钛含量对粘结的影响 含钛量增多时,有利于粘结。但含量过多,势必提高烧结温度,不利于保护金刚石。同时还发现,当钛含量过多,烧结时易产生气孔,引起粘结强度降低。

3. 含锡量对粘结的影响 锡元素的加入,不仅能降低烧结温度,而且也能促进合金对金刚石的浸润。但锡含量过多,会使材料变脆,粘结强度降低。

4. 钨与碳化钨对粘结的影响 在制做金刚石钻头及工具时,惯用碳化钨作骨架金属,以提高胎体的耐磨性。实验表明,它影响着钛对金刚石的粘结。将钨和碳化钨分别与同样成分比例的粘结材料组成胎体,并粘结石墨,然后测其粘结处的抗弯强度,发现前者比后者(有碳化钨骨架)强度高2倍。可见,在使用钛粘结材料的胎体中,不宜用碳化钨作骨架金属。这主要是因为常用的碳化钨粉中,钨为碳过饱和,有一定量的游离碳存在,它能与钛提早生成碳化物,影响钛原子与金刚石表面碳的结合,从而使粘结金刚石的作用减弱。电子扫描能谱分析发现,钨不参与也不影响碳化钛的生成。另外,钨还能有利于提高材料密度,所以它是作粘结材料胎体骨架的合适材料。

应当注意的是,由于钛的化学活泼性,使用中很难得到纯净钛粉,同时,钛本身始终吸附有大量氧等气体,在烧结时,就会由于放气而使粘结层产生大量气孔。对此,只要对工艺进行适当地调整,是可解决的。

#### (五) 金刚石表面金属化

以上所述,均属把钛元素直接加入胎体中经热压而制成成品的工艺。而金刚石表面金属化工艺,则是烧结胎体中不含钛元素,它可用所有常规胎体来制成各种工具。在烧结时也根本不受钛元素特性的种种影响,保持了各种胎体材料本身性能和对金刚石制品的适应性。它是用金刚石粘结机理,将能粘结金刚石的元素先与金刚石表面起作用,使金刚石表面与金属层粘成一体,达到金刚石表面金属化。而且使其金属化的元素也

是多种的。金刚石经金属化后，便可以自由地与任何一种胎体材料烧结成一体，使粘结工艺更接近现行生产方法。又消除了上述方法中的种种限制。这种方法对粗、细粒金刚石均适用，而且金属化后的金刚石可以象一般金刚石一样加以保存，以备使用。

### 粘结技术粉末冶金法的应用

金刚石制品的种类很多，它们对粘结性能的要求也不一样，如金刚石唱针，要求把小小金刚石粘结于细杆的尖端；金刚石钻头不仅要求牢固地粘住金刚石，而且还要求胎体参加一部分研磨；而研磨条一类的工具，则要求金刚石在工作时适当脱粒，参与研磨。因此，它对粘结强度的要求并不高。下面通过拉丝模这项具体产品，介绍一下粘结技术的运用。

金刚石拉丝模的工作，是把较硬的金属丝材，通过金刚石细孔，拉成高质量的细丝。在此过程中，金刚石承受多种破坏应力作用，所以，它与包嵌胎体的连接是一个关键技术环节。

观察已破坏的拉丝模发现，粘结型金刚石碎块外围还连结有合金胎体材料；而非粘结型金刚石碎块已与合金脱壳。经测定，有粘结性材料制的拉丝模，其金刚石与胎体粘结强度达10.57 公斤/毫米<sup>2</sup>；而非粘结材料上测得粘结力为0。

将粘结与非粘结型拉丝模在某厂进行使用对比，效果列于表5。从表中看出两种拉丝比较，粘结型模具寿命都提高3倍以上，说明粘结材料能大幅度提高模具的性能。

这主要是由于粘结材料将金刚石与外套粘成

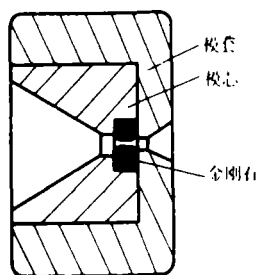


图2 拉丝模结构

表5

| 序号 | 对比项目  | 拉丝量 (公斤) |       | 提高<br>倍数 | 模孔直径<br>(毫米) |
|----|-------|----------|-------|----------|--------------|
|    |       | 粘结型      | 非粘结型  |          |              |
| 1  | 入料模拉丝 | 70.12    | 20.69 | 3.4      | 0.38         |
| 2  | 成品模拉丝 | 460.625  | 约100  | 4        | 0.20*        |

\* 将 $\varnothing 0.1$ 毫米的Ni80Cr20丝(变形度88%未退火)  
拉成 $\varnothing 0.2$ 毫米

一体，清除了二者的间隙，改善了金刚石承载能力与受力状态，及时把外来的应力传递给包镶胎体，减小了金刚石上的应力集中，从而使其寿命延长；另一方面，即使金刚石产生了裂纹，由于粘结牢固，阻碍着裂纹扩展和碎裂部分的立即脱落，也使其寿命得到延长。如试验中的219号模具(粘结型)，使用前发现有裂纹，后继续拉丝104.57公斤，并没发现裂纹扩大。这种粘结型模子，拉丝后的返修量效果也可提高几个组距。因此，使用该种模具经济效益是显著的。新模一块顶三块旧模使用，这样全国一年节约的费用就可以千万元单位来计算。除此之外，由于粘结技术解决，制造同样模子，所用金刚石粒度可以减小，节省了大颗粒、高质量的金刚石料，从而也降低了模具成本。

### 粘结技术在金刚石钻头上的运用前景

由于粘结技术及工艺有上述诸方面的优点，所以它也是改进我国现用金刚石钻头制作工艺，提高钻头性能十分有价值的新工艺。其前景可从以下几方面加以分析：

1. 工艺相似 不管是用金刚石金属化，还是用粉末冶金热压法来粘结金刚石，其工艺与现用制做金刚石钻头工艺基本一致。仅是在后者中加快了烧结速度。这种改进，也是当前制做金刚石钻头工艺上设法追求的方向，它有利于减少烧结时间，保护金刚石的原强度。所以，粘结技术能方便地被运用于现在的制造工艺上。

2. 良好的浸润性有利于提高钻头质量 经试验该粘结材料不仅能浸润金刚石，也能很好地浸润硬质合金胎体。所以，粘结金属能及时饱满地

充填金刚石与胎体间的缝隙,使二者牢固结合(照片5),有利于将金刚石刻岩时产生的热量及时传走,限制了它的温升,也改善了金刚石受力状态,提高了钻头质量。

该项技术对于当前的金刚石复合体的制造(其合金层与金刚石的粘结一体)也有重要的技术参考价值。

3. 适于制做多种形式的钻头 该粘结工艺适于方便地制做出孕镶式、表镶式、表孕镶式的钻头与扩孔器。有利于发展多类型、多品种的金

4. 充分发挥细粒金刚石作用 由于粘结材料能把钻头上的金刚石小颗粒粘住,使其出露量相当大时也不易脱落(照片6),相对来说,增大了金刚石的刻岩深度,起到了大颗粒切刃的刻取作用,充分地发挥了细粒金刚石的能力。当前我国主要依靠人造金刚石制造钻头,而生产高强度大颗粒金刚石的工艺尚不能满足生产要求,这时使用能充分利用细粒磨料的粘结技术是很有必要的。

5. 有助于钻进新工艺的发展 如当前的回转冲击钻进技术,它对金刚石钻头的镶制技术要求就更严格。与一般钻头相比这种钻头上的金刚

石还经受着高频冲击振动载荷,所以,就更要求有牢固的粘结力。而本工艺对此正具有独特的长处。

从上述分析可见,随着粘结工艺的成功,必将使我国的金刚石钻头制造技术跨上一个新的台阶,也必定会使现在的金刚石钻头性能获得大幅度的提高。

#### 参 考 文 献

- [1] 北京粉末冶金研究所, 坐滴法液态金属浸润角的测试研究报告, 1980, 10
- [2] 北京粉末冶金研究所, 金属和合金对金刚石的浸润与粘结
- [3] 北京粉末冶金研究所, 粉末冶金制造金刚石工具工艺基础
- [4] D. A. Mortimer, The wetting of Carbon by Cu and Cu-alloys, J. Mater. Sci. 1970
- [5] G. S. Ellis, Method of Joining Diamond to metal VSP, 3868750
- [6] A. H. 科垂耳, 理论金属学概论
- [7] 北京粉末冶金研究所, 含钛金属粘结金刚石地质钻头台架试验, 1980, 9
- [8] 北京粉末冶金研究所, 含钛金属-金刚石粘结技术及其应用的研究, 1983, 10
- [9] Найдич Ю. В., Колесниченко Т. А., Порошковая металлургия, 1964, No 3
- [10] Найдич Ю. В., Колесниченко Т. А., Порошковая металлургия, 1961, No 6; 1965, No 1

#### 用金属清洗剂代替柴油清洗机件效果好

国外一些国家从五十年代开始就使用金属清洗剂代替柴油、汽油、煤油清洗机件。

启东海洋渔业公司从1982年开始用该法洗船机零件,效果较好。以往用柴油清洗时每条船耗费清洗柴油300公斤左右,而改用金属清洗剂后,每条船只要9公斤就够了(浓度为1~3%,可反复使用),花费降低了77.5%。该清洗剂的防锈性能优于柴油,满足使用要求。其清洗效果比柴油好。如对因结炭严重而报废的活塞进行试验,用3%的金属清洗剂水溶液,在温度50℃时浸泡10分钟后再用铜丝刷,一个工人只用七分钟就将其

清洗干净;而改用柴油清洗(还需用刮刀等工具),一个小时也清洗不净。该清洗剂属中性,不燃烧,不挥发,无臭味,无腐蚀性,其毒性指标与肥皂相同,可视为无毒。清洗液是用清洗剂与水配制而成,对水的质量无特殊要求,河水、井水、自来水均可使用。清洗时的温度直接影响清洗效果,在20℃时,能清洗一般油污;30℃以上可清洗各种油污;50~70℃是最佳温度。只要将油污件浸入清洗液几分钟,用毛刷、棉纱、揩布等擦洗即可,如油污积炭严重可用刮刀或钢丝刷先去油炭之类,这样可节省时间和降低清洗液耗量。清洗液一般可连续使用

7~10天左右。冬季还可延长。

但这种清洗废液,如未经脱油垢处理而排放到河池中会造成污染,使水生植物和鱼虾死亡。简单的处理方法是,加入相当废液总量1%的工业级氯化钙和0.5%的明矾,搅拌后静置数天,油垢浮起即可捞出。如果还有微量油垢,再经活性炭吸附,便可达排放标准。用压缩空气在废液中吹鼓气泡,经数小时后再用活性炭吸附,也是一种办法。较少用量可埋入坑内。

D50清洗剂就是符合标准的品种,它是一种无毒的非离子型表面活性剂,并含有多种无机盐和防锈材料。

摘自《金属矿山》1983年,第4期江树清的文章