DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20220904

采用感应加热摩擦法在电磁屏蔽金刚石表面 涂覆 Ti 涂层

秦 拓,于爱兵,李 毅,邹 翩,王贵林

(宁波大学 机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211)

摘 要:提出一种在金刚石表面制备 Ti 涂层的新方法,将感应加热到一定温度的 Ti 棒,在电磁屏蔽保护下的聚晶金刚 石表面以旋转挤压的方式进行摩擦涂覆,实现金刚石表面的金属化。通过红外测温仪测试聚晶金刚石表面温度,利用 扫描电子显微镜观察 Ti 涂层的界面形貌、内表面形貌以及聚晶金刚石/硬质合金之间的界面形貌,采用 X 射线衍射仪检 测 Ti 涂层内表面物相组成,通过能谱分析仪对 Ti 涂层界面和内表面进行元素分析。结果发现: 高温 Ti 棒与聚晶金刚 石表面进行摩擦涂覆,在聚晶金刚石与 Ti 涂层界面处发生了 C、Ti 元素的相互扩散,且在界面处产生点状碳化物 TiC。 将聚晶金刚石置于具有电磁屏蔽保护的装置中,可有效避免聚晶金刚石/硬质合金界面处的热损伤。Ti 涂层的形成过程 可分为 3 个阶段:新鲜表面相互接触、初始扩散、扩散带形成。本文提出的感应加热摩擦法工艺简便,能够显著提高 涂覆效率,可以有效避免金刚石热损伤。

关键词: 金刚石; 金属化; 感应加热; 电磁屏蔽

中图法分类号: TG174.445	文献标识码: A	文章编号: 1002-185X(2023)12-4238-07

随着社会发展和科技进步,电子元件在国防军事、 航空航天、民用工业等众多领域中使用的频率越来越 高,但在服役过程中电子元件功率大,产热高,面临 着严峻的散热问题^[1-2]。金刚石/金属基复合材料由于 具有导热系数高、膨胀系数低、耐磨性好等优点,近 年来成为热管理材料的焦点^[3-4]。但金刚石化学性能稳 定、润湿性差,与铜、铝、银等基体金属不反应,因 此需要对金刚石表面进行金属化预处理^[5-7]。金刚石表 面金属化预处理是将 Ti、W、Cr、Mo、V 等过渡金 属或其合金通过一定的方法涂覆在金刚石表面,这些 金属涂层可同时与金刚石和金属形成良好的结合,起 到界面结合桥梁的作用^[8-9]。

鉴于其应用价值,相关学者开展了在金刚石表面 金属化的研究工作。例如,王长瑞等^[10]采用磁控溅射 法,在300℃时保持30min,在金刚石表面制备了W 涂层。梁宝岩等^[11]使用微波熔盐热处理工艺,在 800~1000℃下,在金刚石表面包覆了一层均匀致密的 Ti涂层。罗雯等^[12]采用真空微蒸发镀,在700~880℃ 条件下热处理1h以上,实现了金刚石表面的Ti涂层 镀覆。袁建东等^[13]采用真空热压扩散法,在600℃的 真空环境中保温2h以上,实现了金刚石与Ti的化学 结合。李毅等^[14]采用旋转摩擦挤压加温法,在 600 ℃ 进行 0.5 h 的真空扩散退火,制备了金刚石表面 Ti 涂 层。综上所述,为了在金刚石表面实现金属化,研究 人员进行了相关工作,然而也存在着一些问题,例如: 磁控溅射法制备的 Ti 涂层与金刚石表面之间仅为物 理结合;微波熔盐热处理、真空微蒸发镀等方法工作 温度较高,容易导致金刚石热损伤;真空蒸发镀需专 用设备;微波熔盐热处理、真空热压扩散、真空微蒸 发镀等方法的涂覆时间较长。

本研究采用感应加热摩擦法,以聚晶金刚石为研 究对象,将感应加热到一定温度的 Ti 棒,在有电磁 屏蔽保护下的聚晶金刚石表面以旋转挤压的方式进行 摩擦涂覆。分析了聚晶金刚石表面与 Ti 涂层界面处的 结合形式,以及聚晶金刚石/硬质合金之间的界面损 伤,并总结了 Ti 涂层的形成过程。

1 实 验

选用直径为 $\Phi 8 \text{ mm}$ 的聚晶金刚石复合片,该复合 片由工作层聚晶金刚石(polycrystalline diamond, PCD)和衬底硬质合金 2 部分组成。金属棒材选用纯 度为 99.9%, 直径 $\Phi=5 \text{ mm}$ 的高纯 Ti 棒,电磁屏蔽保

收稿日期: 2022-12-12

基金项目:国家自然科学基金(51875294);宁波市科技创新重大专项(2021Z077)

作者简介:秦 拓,男,1985年生,博士,讲师,宁波大学机械工程与力学学院,浙江 宁波 315211, E-mail: 2001090013@nbu.edu.cn

护基座选用 7075 铝合金材料,无电磁屏蔽保护的基座 选用 45 钢材料。

采用粒度为 3000#的金相砂纸打磨聚晶金刚石表 面以去除表面杂质;采用粒度为100#的金相砂纸打磨 Ti 棒端部,以保证端部的粗糙状态;使用春霖 CR010S 型数控超声波清洗器对聚晶金刚石片和棒材进行清洗 并烘干,清洗剂选用丙酮溶液,清洗时间15 min。图1 为实验装置示意图,将打磨好的 Ti 棒安装在杰本 5158A 型微型精密台钻的主轴夹具上,将 Ti 棒下端 6 mm 的长 度置于宁波铭贝 MB-15KW 型电感应加热机的感应线 圈内, 感应线圈距离聚晶金刚石表面距离为 5 mm,在实验装置侧边安装 Fluke Ti400 型红外测温 仪测量 Ti 棒和聚晶金刚石表面的温度,将聚晶金刚 石放置在铝合金基座孔中,铝合金材料具有电磁屏 蔽作用^[15],可减少高频电磁场对聚晶金刚石温升的 影响。图 1a 中 A 处的 PCD 的安装局部剖视图见图 1b。 将铝合金基座固定在钻床工作台的台钳上,通过调整 台钳的左右和前后手柄, 调整 Ti 棒在聚晶金刚石片的 涂覆位置。

当 Ti 棒感应加热到预定温度,精密台钻主轴开始逆时针旋转,并带动 Ti 棒向下进给运动, Ti 棒在聚晶金刚石表面以旋转挤压的方式摩擦,完成聚晶金刚石表面的Ti 金属层涂覆。其中,台钻主轴转速为1290 r/min,主轴下挤压力为 500 N^[14],C和 Ti 发生化学反应生成 TiC的温度范围为 600~800 ℃^[16],通过前期预实验,设置加热电流为 380 A,以获得 Ti 棒的加热温度为 700 ℃,



图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagrams of experimental device: (a) general schematic and (b) partial sectional view at position A

涂覆时间为 40 s。涂覆完成后,用粒度为 3000 #的金 相砂纸轻微打磨 Ti 涂层表面,再将试样放入超声波清 洗器中清洗 15 min 并烘干,将 Ti 涂层从聚晶金刚石 表面机械剥离。

采用 LAMMPS 软件,对感应加热摩擦过程进行 分子动力学模拟。系统设定为 NVT 系综,模拟步长 为 0.001 ps,原子初始速度状态由 Maxwell-Boltzman 速率分布随机赋予,金刚石和 Ti 晶体之间的间隙尺 寸为 0.34121 nm。采用 Nose-Hoover 控温方法进行等 温控制,系统在 700 ℃弛豫 600 ps。

采用日立 SU5000 型场发射扫描电子显微镜观 察涂覆完成后的聚晶金刚石/Ti 涂层界面形貌、剥离的 Ti 涂层内表面形貌和聚晶金刚石/硬质合金之间的界 面形貌,并对不同位置处进行元素含量分析。采用布 鲁克 D8 ADVANCE DAVINCI 型二维面探 X 射线 衍射仪对剥离的 Ti 涂层内表面进行物相分析,其测 试参数如下:选用 Cu 靶作为靶材,扫描角度 30°~80°。

2 结果与讨论

2.1 聚晶金刚石/Ti涂层的界面

图2a为聚晶金刚石/Ti涂层界面形貌。可以观察到 Ti涂层与聚晶金刚石之间结合紧密,Ti涂层均匀完整。 图2b为聚晶金刚石/Ti界面的EDS元素线扫描结果。可 以看出C元素和Ti元素在结合界面处的含量逐渐下降, 在图2b中2个虚线区间形成了宽度为2.5 μm的扩散带, 表明在聚晶金刚石/Ti涂层的界面处C、Ti之间发生了 元素扩散。

分别对聚晶金刚石/Ti涂层界面的3个位置进行了 EDS成分分析,其结果如图3所示。在聚晶金刚石/Ti 界面处即测试点 2 检测到 C 质量分数为40.7%,Ti 为32.1%;在界面处靠近Ti 涂层一侧测试点 1 检测到 4.8%的C元素;而在界面处靠近聚晶金刚石一侧测试 点 3 也检测到2.9%的Ti元素。上述结果表明:当高温 Ti棒与聚晶金刚石表面接触时,在旋转挤压摩擦过程 中,聚晶金刚石/Ti涂层界面位置处发生了元素扩散。

感应加热摩擦过程的分子动力学模拟结果如图4 所示,其中黑色虚线为初始界限,黑色实线为扩散边 界。可以观察到C与Ti在界面处发生了相互扩散现象, 扩散可分为 3 个阶段:第1阶段为初接触阶段,C原 子和Ti原子保持稳定,位置未发生明显变化,如图4a 所示;第 2 阶段为初始扩散阶段,可以观察到C原子 和Ti原子的位置已经发生改变,形成了一定宽度的扩散 带,此时主要是C原子向Ti原子间隙内扩散,也有少量 Ti原子扩散到C原子间隙内(图4b);第 3 阶段为大量





Fig.2 Morphology (a) and EDS element line scanning results (b) of interface between PCD and Ti layer



图 4 C 与 Ti 扩散过程的分子动力学模拟结果

Fig.4 Molecular dynamics simulation results of diffusion process between C and Ti: (a) initial stage, (b) initial diffusion stage, and (c) mass diffusion stage

扩散阶段,扩散带宽度随着扩散时间的增加而变宽,同时可以观察到扩散到C原子间隙内的Ti原子数量增多,但仍然以C原子向Ti原子间隙内扩散为主(图4c)。

聂浩等^[17]通过对镁铝搅拌摩擦焊接工艺的研究表明 在高温及挤压摩擦的作用下,原子之间能够发生相互 扩散现象。Zhang 等^[18]在金刚石颗粒表面通过熔盐法 (1)

镀 Ti 的试验表明,原子半径较小的 C 原子更容易向原 子半径较大的 Ti 原子间隙扩散。模拟结果表明在高温 旋转挤压摩擦过程中,聚晶金刚石/Ti 涂层的界面处发 生了元素扩散,且 C 元素更易向 Ti 元素间隙扩散。

2.2 聚晶金刚石/Ti 涂层界面内 TiC 的形成

为了分析在聚晶金刚石/Ti 涂层界面位置处是否生成了 TiC,对剥离 Ti 涂层内表面进行 XRD 物相分析,结果如图 5 所示,除 Ti 衍射峰外,分别在 36.01°、41.83°、60.64°、72.55°等位置检测到 TiC 衍射峰。C 与 Ti 发生化学反应产生碳化物的温度范围为 600 ℃~800 ℃,当温度为 700 ℃的 Ti 棒与聚晶金刚石表面接触后,接触区域温度快速上升,很快会达到 C 与 Ti 发生化学反应的温度。因此,采用感应加热摩擦法在电磁屏蔽保护下的金刚石表面制备 Ti 涂层,在聚晶金刚石与 Ti 涂层界面位置处产生了化学反应,生成了 TiC,反应方程式为:

 $Ti(s)+C(s) \rightarrow TiC(s)$

在剥离 Ti 涂层内表面的大部分区域可观察到点 状碳化物,如图 6 中箭头 B 所示,对 B 处的点状碳 化物进行 EDS 能谱分析,其结果如图 7 所示。B 处 点状碳化物的 C 与 Ti 原子比分别为:42.4 %:40.7 %, 接近 1:1,可以推断该点状碳化物为 TiC。王艳辉^[19] 等对 Ti 涂层与聚晶金刚石界面结构和性能的研究表 明,点状 TiC 更有利于 Ti 涂层与聚晶金刚石的结合。

TiC 成键过程的分子动力学分析结果如图 8 所示。 在初始扩散阶段,C 原子和 Ti 原子除发生相互扩散外, 还形成了少量的 Ti-C 键,如图 8a 中 D 箭头所示,表 明在初扩散阶段,C 和 Ti 的界面间已开始发生化学反 应,有少量 TiC 生成。图 8b 为大量扩散阶段,在界面 间可观察到一定数量的 Ti-C 键,说明在该阶段,C 和 Ti 进一步发生了化学反应,生成了一定数量的 TiC。相关学者的研究工作表明^[20-21],在合适的温度和 压力条件下,C 和 Ti 能够发生化学反应,生成 TiC。



图 5 Ti 涂层内表面 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of inner surface of Ti layer

本试验和模拟结果表明:利用感应加热摩擦法,在聚 晶金刚石 Ti 涂层界面内能够生成 TiC。

2.3 聚晶金刚石/硬质合金界面

将聚晶金刚石复合片分别放置在有电磁屏蔽保护







图 7 图 6 中 B 区域点状物质的 EDS 能谱

Fig.7 EDS spectrum of point-shaped substance of B region in Fig.6



图 8 原子扩散过程中 TiC 的成键

Fig.8 Bonding of TiC during atomic diffusion process: (a) initial diffusion stage and (b) mass diffusion stage



图 9 聚晶金刚石/硬质合金界面形貌

Fig.9

Interface morphologies between PCD and cemented carbide: (a) with electromagnetic shielding and (b) without electromagnetic shielding



图 10 聚晶金刚石表面温度对比

Fig.10 Surface temperature comparisons of PCD

作用的铝合金基座和无电磁屏蔽保护作用的 45 钢基 座孔中,涂覆完成后的聚晶金刚石/硬质合金界面如图 9 所示。可观察到在电磁屏蔽条件下,聚晶金刚石/硬 质合金界面处结合面无裂纹缺陷;而无电磁屏蔽保护 作用时界面处可观察到明显微裂纹,如图 9b 中箭头 E 所示。图 10 为只考虑感应加热时间对聚晶金刚石表面 温度影响的曲线。可见,无电磁屏蔽保护作用时,聚 晶金刚石表面温度从 10 s 时的 202 ℃上升到 50 s 的 746 ℃;有电磁屏蔽保护作用时,聚晶金刚石表面温 度在 50 s 时为 115 ℃。李建生^[22]开展了聚晶金刚石片 热损伤机制的研究,表明在空气条件下 500 ℃以上 时,硬质合金基底层的钴和钨会氧化,在高温热应力 的作用下,聚晶金刚石/硬质合金界面处会出现微观裂 纹。因此,采用电磁屏蔽保护装置,可有效抑制高频 电磁场对聚晶金刚石的温升作用,有效降低聚晶金刚 石/硬质合金界面的温度。在无电磁屏蔽保护条件下, 涂覆 30 s 时聚晶金刚石温度已超过 500 ℃,因此,在 聚晶金刚石/硬质合金界面位置出现了微裂纹。

2.4 涂层形成过程

聚晶金刚石表面钛涂层的形成过程可分为 3 个阶段:第1阶段,新鲜表面相互接触阶段,如图 11b 所示,由于材料表面存在氧化膜,阻碍扩散现象的发生^[23],在摩擦的作用下,Ti 棒表面附着的氧化膜遭到破坏,被感应加热的高温 Ti 棒与聚晶金刚石以新鲜表面相互接触,并在接触表面快速传热。第2阶段,初始扩散阶段,如图 11c 所示,聚晶金刚石/Ti 界面位置处温度升至 700℃左右,在旋转挤压摩擦的作用下,聚晶金刚石/Ti 界面间发生了原子扩散,此时主要是 C 原子向 Ti 原子间隙扩散,也有少量的 Ti 原子





Fig.11 Schematic diagrams of Ti layer formation on PCD surface: (a) original state, (b) fresh surface contact, (c) initial diffusion, and (d) formation of diffusion band

		-				
Technical characteristic	Magnetron sputtering ^[10]	Microwave-salt molten ^[11]	Vacuum slowly vapor deposition ^[12]	Vacuum hotpressing diffusion ^[13]	Rotary friction extrusion heating ^[14]	Methodology of this research
Coating time	30 min	180 min	60 min	120 min	30 min	40 s
Coating equipment	Magnetron sputtering coater, ultrasonic vibration system	Mortar, corundum crucible, microwave tube furnace	Special electroplating equipment, vacuum heat treatment furnace	Press, vacuum heat treatment furnace	Drilling machine, vacuum heat treatment furnace	Bench drill, electric induction heating machine
Coating temperature	300 °C	800~1000 °C	700~800 °C	600 °C	600 °C	PCD: 107 °C Ti: 700 °C
Diamond thermal damage	No thermal damage	Severe thermal damage	Thermal damage	No thermal damage	No thermal damage	No thermal damage
Bond form	Physical	Chemical	Chemical	Chemical	Chemical	Chemical

表 1 金刚石表面金属化的方法对比

 Table 1
 Comparison of metallization methods for diamond surface

扩散到 C 原子,并伴有少量的 TiC 生成。第 3 阶段, 扩散带形成阶段,如图 11d 所示。随着涂覆时间的增加, C 原子与 Ti 原子得到充分扩散,并生成一定数量的 TiC 晶粒。与真空热压扩散法^[13]和旋转摩擦挤压加温法^[14] 相比,新方法制备 Ti 涂层过程中扩散阶段与 TiC 形成 阶段接近同步,显著节省了时间,提高了涂覆效率。

表 1 为几种金刚石表面金属化方法与本工作提出 的感应加热摩擦法的对比,上述方法各具特点,本工 作提出的方法在涂覆时间和效率、工艺操作、金刚石 热损伤方面具有一定优势。

3 结 论

提出感应加热摩擦的新方法,在电磁屏蔽保护下的聚晶金刚石表面快速涂覆 Ti 涂层,在聚晶金刚石/Ti 涂层界面处产生元素扩散且有点状碳化物 TiC 生成,实现了聚晶金刚石与 Ti 层的化学结合。

2)电磁屏蔽保护可以降低高频电磁场对聚晶金刚 石温升的影响,有效避免聚晶金刚石热损伤和聚晶金 刚石/硬质合金界面位置处裂纹的产生。

3) Ti 涂层形成过程可分为新鲜表面相互接触、初 始扩散以及扩散带形成 3 个阶段。

参考文献 References

- Zhao P H, Li X, Mei Y H et al. Materials Letters[J], 2022, 311: 131 603
- [2] Chu K, Jia C C, Liang X B et al. Materials & Design[J], 2009, 30(10): 4311
- [3] Zeng Jing(曾 婧), Peng Chaoqun(彭超群), Wang Richu(王 日初) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国 有色金属学报)[J], 2015, 25(12): 3255
- [4] Li Jianwei(李建伟). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2016
- [5] Chen Minghe(陈明和), Li Hongzhao(李宏钊), Wang

Changrui(王长瑞) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4146

- [6] Zhang Yu (张 宇), Yang Wulin(杨武霖), Fu Licai(符立才) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2018, 47(11): 3433
- [7] Li Mingjun(李明君), Ma Yong(马 永), Gao Jie(高 洁) et al.
 China Surface Engineering(中国表面工程)[J], 2022(8): 1
- [8] Liu Yuan(刘 园), Cui Yan(崔 岩), Guo Kaijin(郭开金) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2020, 48(12): 44
- [9] Gu Quanchao(顾全超). Thesis for Master(硕士论文)[D].
 Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016
- [10] Wang Changrui(王长瑞), Tian Wei(田威), Hu Junshan(胡俊山) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2022, 32(7): 1991
- [11] Liang Baoyan(梁宝岩), Han Danhui(韩丹辉), Zhang Wangxi(张旺玺) et al. Journal of Synthetic Crystals(人工晶 体学报)[J], 2018, 47(4): 836
- [12] Luo Wen(罗 雯), Jie Xiaohua(揭晓华), Meng Yunkai(蒙云 开) et al. Diamond & Abrasives Engineering(金刚石与磨料 磨具工程)[J], 2012, 32(4): 27
- [13] Yuan Jiandong(袁建东), Yu Aibing(于爱兵), Sun Lei(孙 磊) et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)[J], 2020, 37(12): 3168
- [14] Li Yi(李 毅), Yu Aibing(于爱兵), Hong Xin(洪 鑫) et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)[J], 2022, 39(1): 292
- [15] Gou Weijie(苟维杰), Wang Lihong(王丽红), Wang Xinfeng (汪新锋). Journal of Safety Science and Technology(中国安 全生产科学技术)[J], 2012, 8(5): 64
- [16] Leroy W P, Detavernier C, Van Meirhaeghe R L et al. Journal of Applied Physics[J], 2007, 101(5): 053 714

- [17] Nie Hao(聂 浩), Xu Yang(徐 洋), Ke Liming(柯黎明) et al. Materials Reports(材料导报)[J], 2023(8):1
- [18] Zhang Y, Zhang H L, Wu J H et al. Scripta Materialia[J], 2011, 65(12): 1097
- [19] Wang Yanhui(王艳辉), Wang Mingzhi(王明智), Guan Changbin(关长斌) et al. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)[J], 1993, 10(2): 107
- [20] Gu Quanchao(顾全超). Thesis for Master(硕士论文)[D].

Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.

- [21] Xiong Meiling(熊美玲). Thesis for Master(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018
- [22] Li Jiansheng(李建生). Thesis for Master(硕士论文)[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016
- [23] Liu Jia(刘甲), Lv Xiaohui(吕晓辉), Li Bing(李炳) et al. Hot Working Technology(热加工工艺)[J], 2023(10): 68

Fabrication of Ti Layer on Electromagneticalloy Shielded Diamond Surface by Induction Heating Friction Method

Qin Tuo, Yu Aibing, Li Yi, Zou Pian, Wang Guilin

(School of Mechanical Engineering and Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: A new method, induction heating friction, for Ti layer fabrication on diamond surface was proposed. A Ti bar was inductively heated to a certain temperature, and the polycrystalline diamond surface under the protection of electromagnetic shielding was friction-coated by rotating extrusion to realize the metallization of diamond surface. The surface temperature of polycrystalline diamond was measured by the infrared thermometer. The interface and inner surface of Ti layer and the interface between polycrystalline diamond and cemented carbide were observed by SEM. The phase composition of the inner surface and the elements of the interface and inner surface of Ti layer were analyzed by XRD. Results show that the mutual diffusion of elements C and Ti occurs at the interface between polycrystalline diamond and Ti layer, and TiC of spot shape is generated. The chemical bonding between polycrystalline diamond and Ti layer can be realized. Thermal damage at the interface between polycrystalline diamond and the cemented carbide can be effectively avoided by placing polycrystalline diamond in an electromagnetic shielding device. The formation process of Ti layer on diamond surface can be divided into three stages: contact of fresh surfaces, initial diffusion, and formation of diffusion band. The proposed method has features of simple fabrication, increased layer efficiency, and effective avoidance of diamond thermal damage.

Key words: diamond; metallization; induction heating; electromagnetic shielding

Corresponding author: Yu Aibing, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering and Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, P. R. China, E-mail: yuaibing@nbu.edu.cn