文章编号: 1004-0609(2007)07-1143-06

真空钎焊金刚石界面碳化物的形貌

卢金斌^{1,2},徐九华²

(1. 中原工学院 材料与化学工程学院,郑州 450007)(2. 南京航空航天大学 机电学院,南京 210016)

摘 要:采用 Ni-Cr、Ag-Cu-Ti 和 Ti-Zr-Ni-Cu 等钎料分别对单晶金刚石与基体进行真空钎焊。SEM、EDS 和 XRD 等分析结果表明,在一定的钎焊温度、时间及真空度下,金刚石与所有钎料均形成化学冶金结合,在不同钎料界 面形成的碳化物的种类、数量和形貌分布却显著不同; Ni-Cr 合金钎料在界面处形成片状的 Cr₃C₂和针状 Cr₇C₃; Ag-Cu-Ti 钎料则生成不连续分布块状 TiC, Ti-Zr-Ni-Cu 生成的是呈鹅卵石状连续分布的 TiC。 关键词:金刚石;碳化物;真空钎焊;钎料 中图分类号: TG 401 文献标识码: A

Morphology of carbide on diamond interface by vacuum brazing

LU Jin-bin^{1, 2}, XU Jiu-hua²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;
 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Using Ni-Cr, Ag-Cu-Ti, and Ti-Zr-Ni-Cu alloy as fillers diamond was brazed on matrix in vacuum furnace. By SEM, EDX and XRD analysis, it is shown that at certain brazing temperature, duration and vacuum level, chemical bonding takes place on the interface between the diamond and all the fillers. The kind, amount, morphology and distribution of carbides formed are different on different filler interface. Some slice-like Cr_3C_2 and acicular Cr_7C_3 carbides exist on the interface of Ni-Cr, discontinuous-lump-like TiC carbide exists on the interface of Ag-Cu-Ti, and continuous-cobble-like TiC exists on the interface of Ti-Zr-Ni-Cu.

Key words: diamond; carbide; vacuum brazing; filler

金刚石具有极高的硬度、高导热性和低热膨胀系 数等优良的性能,因此,它是制造切削刀具的最佳材 料。金刚石既硬又脆,难以单独作刀具使用,必须与 其它韧性较好的材料连接。另外,利用烧结或电镀制 成的金刚石工具(锯片、砂轮等),金刚石颗粒仅是机 械地镶嵌在金属基体上,在使用中也非常容易脱落。 提高金刚石与基体材料的连接强度会大大增强刀具和 金刚石工具的使用性能,延长其寿命。因此,采用钎 焊的方法提高金刚石与基体的有效连接,增大金属基 体对金刚石连接强度,是节约资源、提高我国金刚石 刀具和金刚石工具制造水平的关键问题之一^[1-5]。

迄今为止,采用活性钎料钎焊金刚石是一种重要的焊接方法,主要是通过碳化物形成元素与金刚石在 界面处反应形成碳化物^[6-8]。但碳化物能否形成、碳化 物类型、形状、大小、形成数量、分布特征、是否对 金刚石有损伤等一系列问题是决定钎焊质量的关键。 本文作者采用 3 种活性钎料: Ni-Cr 合金、Ag-Cu-Ti、 Ti-Zr-Ni-Cu 对金刚石进行了钎焊实验,并对金刚石与

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50175052);江苏省自然科学基金资助项目(BK20001049)

收稿日期: 2006-07-18; 修订日期: 2007-05-29

通讯作者: 卢金斌, 讲师, 博士; 电话: 13938483493; E-mail: ljbjohn@163.com

钎料在界面处形成的碳化物的形貌、数量、生长机理 等进行研究。

1 实验

选用 GB/T6405—94 标准的无镀膜金刚石(0.30~0.35 mm),基体为 45 钢,钎料均为粉末状,包括 Ni-Cr、Ag-Cu-Ti 和 Ti-Zr-Ni-Cu 等钎料。具体工艺过程为: 钎焊前对 45 钢基体、金刚石表面用丙酮清洗,再浸泡 在丙酮用超声波清洗 5 min,吹干。实验时将钎料粉 末均匀铺于钢基体,金刚石颗粒排布于钎料上,分别 采用合适的钎焊温度及保温时间,真空度<0.01 Pa, 在 VOQ-280 型真空淬火炉中进行钎焊实验。

对焊后的金刚石试样进行深腐蚀,由于金刚石、 碳化物、石墨都是耐腐蚀的,而金属材料被腐蚀去除, 经深腐蚀后,仅剩下金刚石与表面生成碳化物。该试 样不仅可以用扫描电镜直接观察金刚石表面的三维碳 化物形貌,而且进行 X 射线衍射分析可以确定金刚石 界面生成碳化物的相组成。

用日本电子公司(JEOL)JSM-6300 型扫描电镜 (SEM)及美国KEVEX公司的X射线能谱仪(EDS)对金 刚石表面碳化物形貌进行观察及各元素含量测试。用 日本 Shimadzu 公司的 XD-3A 型 X 射线衍射仪在 Cu 靶,在 V=40 kV, I=30 mA,脉冲频率1 kHz 的条件下, 进行 X 射线衍射结构分析。

2 结果与讨论

2.1 Ni-Cr 钎焊界面碳化物的形貌

本文作者采用 Ni-Cr 合金真空炉中钎焊的方法, 图 1 所示为 0.30~0.35 mm 的金刚石焊后宏观形貌。从 图 1 可以看出,钎料对金刚石润湿很好,且出露高度 高。图 2 所示为金刚石、钎料与基体连接处的背散射 谱。从图 2 可以看出,在紧靠金刚石的一侧钎料中形 成针状化合物,随着与金刚石距离的增大,化合物的 数量减小,因此可以初步判断化合物的存在提高了钎 料对金刚石的润湿性。金刚石表面化合物的类型、数 量、分布和形貌对其连接强度等性能的影响非常重要, 因此实验中对金刚石进行深腐蚀以观察碳化物的 形貌。

Ni-Cr 合金中的碳化物形成元素为 Cr 和 Si。因此 只考虑 C 与 Cr、Si 生成的稳定相。C 与 Cr 生成的相



图1 金刚石钎焊后的形貌

Fig.1 Micrograph of brazed diamond



图 2 金刚石和钎料界面的形貌

Fig.2 Morphology of interface between diamond and filler

主要包括: Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 和 $Cr_{23}C_6$ 。其中 Cr_3C_2 是斜方 晶系,其晶胞形状为: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。 Cr_7C_3 是六方晶系, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。从 Cr-C 相 图可知,反应按 C 原子含量由高至低依次生成 Cr_3C_2 和 $Cr_7C_3^{[9]}$ 。C 与 Si 生成的相主要是 SiC。

图 3 所示为采用 Ni-Cr 合金焊后经深腐蚀的金刚 石表面碳化物的形貌。图 3(a)中 A 处是金刚石的表面, B 处可能是碳化物。对 B 处物质进行能谱测试,如图 4(a)所示,具体成分见表 1。由表 1 可以看出,其 Cr 与 C 摩尔比约为 3:2,可初步判断该碳化物为 Cr₃C₂。 从图 3 中可以看出,碳化物的分布具有一定方向性, 这可能是因为碳化物生长所在的金刚石单晶表面本身 具有一定方向性。当碳化物在金刚石单晶表面外延生 长时优先沿某一方向生长。从晶体形态可以看到, B 处 的晶体形态与斜方晶系基本符合,但并不理想,主要是 因为受到生长环境的制约。

图 3(b)所示是金刚石表面生成的另一种碳化物的 形貌。由图可见,晶体形态为棱柱状,截面为六边形, 晶体形态与 Cr₇C₃相吻合。对其进行能谱测试,结果 如图 4(b)所示,具体成分见表 1,由表 1 可以看出,



图 3 Ni-Cr 合金钎焊金刚石的碳化物形貌

Fig.3 Carbide morphologies of diamond by brazing with Ni-Cr: (a) Cr_3C_2 ; (b) Cr_7C_3

表1 金刚石表面碳化物定点成分分析结果

Table 1EDS of compounds on surface of diamond (molefraction, %)

Compound	С	Cr	Si	Ni
Cr ₃ C ₂	40.34	59.33		0.33
Cr ₇ C ₃	33.53	61.24		5.23
Diamond	97.57	0.31	1.61	0.51

其 Cr 与 C 摩尔比大约为 7:3,可判断其为 Cr₇C₃。与 Cr₃C₂相比,Cr₇C₃的晶体形态与晶胞形状符合很好, 这主要是因为 Cr₃C₂在金刚石表面形核并长大,其生 长必然受到金刚石的制约。而 Cr₇C₃是在液态钎料中 形核长大,其生长环境相对自由,故其晶体形态符合 晶胞形状,且 Cr₇C₃没有方向性。为了进一步证明两 种碳化物的存在,对深腐蚀后的金刚石作 X 射线衍射 分析,衍射谱如图 5 所示。由于该试样只有碳化物与 金刚石,因此尽管碳化物的衍射峰不是很高,但仍可 以清晰地看到 Cr₃C₂和 Cr₇C₃的存在。

综上所述,在靠近金刚石表面的钎料中生成较多的碳化物,这主要是因为 Ni 基合金可以溶解更多的碳 原子,在高温钎焊的过程中由于有许多碳原子溶解进 入合金中,与 Cr 原子进行反应生成了碳化物。



图 4 金刚石表面碳化物的 EDS 谱

Fig.4 EDS patterns of compounds on surface of diamond: (a) Cr₃C₂; (b) Cr₇C₃



图 5 金刚石表面碳化物 XRD 谱

Fig.5 XRD pattern of compounds on surface of diamond

2.2 Ag-Cu-Ti 钎焊界面碳化物的形貌

采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊金刚石时,Ti 是强碳化物 形成元素,因此在金刚石与钎料界面处可能形成 TiC。

孙凤莲等^[10]研究发现 Ag-Cu-Ti 钎焊金刚石膜上也生成 TiC。TiC 晶体为立方晶系,晶体空间群 Fm3m(225),属于 NaCl 型晶体结构,Ti 和 C 都处于面心立方晶格的节点,由 a(1/2,1/2,1/2)相互取代^[11],如图 6 所示。





对 Ag-Cu-Ti 钎焊后的金刚石进行深腐蚀, 图 7 所 示为经腐蚀后的金刚石形貌。从图 7 可以看出, 金刚 石的晶体形态完好无损。在钎焊保温的过程中, C 在 Ag-Cu 中的溶解度很低, 且钎焊温度较 Ni-Cr 合金的 低,没有对金刚石造成侵蚀。对其表面的形貌观察发 现,在金刚石表面生成较规则的块状 TiC(见图 8)。碳 化物呈点状分布既提高了连接强度,又不损耗金刚石, 是一种理想的界面化合物形貌。从图 8 可以看出,金 刚石表面生成有呈块状的化合物,结合能谱测得其 C 含量为 47.8%, Ti 含量为 50.3%, Ag 含量为 1.2%, Cu 含量为 0.7%(见图 9),从而可以判断该表面生成的 化合物为 TiC。这些碳化物的尺寸大多小于 1 µm,边 缘垂直,与 TiC 的晶体形态吻合。块状 TiC 之间的边 缘互相平行,这可能是因为金刚石颗粒是单晶,而碳



图7 钎焊后金刚石形貌

Fig.7 Morphology of diamond after brazing



图 8 Ag-Cu-Ti 钎焊金刚石表面的碳化物形貌

Fig.8 Morphology of carbide on diamond surface brazed by Ag-Cu-Ti



Fig.9 EDS pattern of TiC carbide

化物外延生长是在金刚石的表面进行,因此,其边缘 互相平行,呈一定的规律。

下面对 TiC 生长的机理进行初步的探讨,所用 Jackson^[11-12]判据为

$$\alpha = \frac{\Delta H_0 \eta}{k T_{\rm m} v}$$

式中 ΔH_0 为熔化焓, k 为波尔兹曼常数, T_m 为金属 熔点, v 为原子的配位数, η 为固液界面上表面层的原 子配位数。

当 α <2 的物质凝固时,其固液界面的微观形貌一般是粗糙的,而 α >5 的物质凝固时,其固液界面的微 观形貌一般是光滑的。由于 TiC 的熔化焓 ΔH_0 很高, 经计算 α 值可高达 5~7,所以其生长方式应是以光滑 界面的侧面生长方式生长。最初 TiC 在金刚石表面位 错露头、生长台阶等缺陷处生长,随界面反应时间的 延长,不断有新的 TiC 在金刚石表面形核,并呈点状 分布,使金刚石表面的点状 TiC 更密集。点状 TiC 主 要在金刚石螺旋台阶处以侧面生长方式沿其优先生长 方向<001>生长长大(见图 10),多个点状 TiC 还在局部 区域连成片状。最终 TiC 高指数晶面因生长速度较快 而消失,低指数晶面因生长速度慢而得以保留,形成 如图 8 所示的碳化物形貌。



图 10 碳化钛固液界面示意图 Fig.10 Schematic diagram of TiC/liquid interface

2.3 Ti-Zr-Ni-Cu 钎焊界面碳化物的形貌

采用 Ti-Zr-Ni-Cu 钎焊金刚石,同样对焊后的金刚 石进行深腐蚀,金刚石形貌如图 11 所示。从图中可以 看到,金刚石表面完好无损,几乎没有变化。金刚石 表面的高倍形貌显示(见图 12),金刚石表面生成鹅卵 石形状的化合物,对其进行能谱测试得知:C 含量为 55.63%,Ti 含量为 44.29%,Zr 含量为 0.08%(见图 13)。 因此可以判断金刚石表面生成的化合物为 TiC。

钛基钎料 Ti-Zr-Ni-Cu 中 Ti 的含量达 50%以上, 因为 Ti 是强碳化物形成元素,因此金刚石与钎料钎焊 温度开始接触时,即在金刚石表面形成许多 TiC 晶核, 同时存在足够的活性 Ti 原子,因此 TiC 最后长大进而 连成片,成片的 TiC 阻止了 C 向钎料的扩散,形成了 如图 11 所示的 TiC 形貌。从相图可以知道^[13],TiC 碳 化物中 Ti 与 C 的摩尔比并不是严格的 1:1。TiC 晶体 形成的初生形态为八面体,当晶体远离平衡形态时, 便会出现晶体的生长或溶解的形态,这种形态称为非 平衡结晶形态。小晶体的生长易于趋向平衡形态,如



图 11 焊后金刚石形貌 Fig.11 Morphology of diamond after brazing



图 12 Ti-Zr-Ni-Cu 钎焊金刚石表面碳化物的形貌 Fig.12 Morphology of carbide on diamond surface brazed by Ti-Zr-Ni-Cu



Fig.13 EDS pattern of TiC carbide

Ag-Cu-Ti钎焊金刚石,其表面形成的碳化物比较规则; 但对于大晶体的生长来说,由于在大晶面上存在过饱 和度的差异,生长基元运输距离不等,因而大晶体生 长常趋向于非平衡结晶形态^[14-15]。而晶体的最终形态 主要取决于晶体生长的动力学过程,即与生长环境条 件密切相关。随着 C 原子扩散难度的加大, C 原子沿 金刚石表面向外浓度逐渐降低,形成 TiC 的能力逐渐 降低,最后形成如图 12 所示的形态。

与 Ag-Cu-Ti 钎料相比, Ti-Zr-Ni-Cu 在界面处形 成一层保护膜,这主要是因为 Ti 基钎料中 Ti 含量高, 只要有活性 C 原子存在,马上就将与 Ti 进行反应;而 Ag-Cu-Ti 由于其 Ti 含量低,并且有一部分 Ti 与 Cu 形成化合物,因此表面生成的 TiC 呈点状分布。

3 结论

中国有色金属学报

对金刚石进行钎焊,发现金刚石表面均生成一定量的 碳化物,其中 Ni-Cr 钎料对金刚石有一定的侵蚀,形 成的碳化物数量较多; Ag-Cu-Ti 钎料对金刚石没有损 伤,界面碳化物分布适中,但钎料本身强度低; Ti-Zr-Ni-Cu 钎料在界面可以生成一层类似钝化的保 护膜,碳化物分布几乎连成一片。

2) Ni-Cr 钎料在界面处生成的碳化物主要是片状 Cr₃C₂和针状 Cr₇C₃。

3) Ag-Cu-Ti 钎料在界面处生成的碳化物为尺寸 约1 um 的块状的 TiC, 且钎料在界面处呈不连续分布。

4) Ti-Zr-Ni-Cu 钎料在界面处生成的碳化物为鹅 卵石状的碳化物 TiC。

REFERENCES

- [1] 刘 琦, 郭志猛, 叶宏煜. Ni-Cr 合金钎焊金刚石磨粒的试验 研究[J]. 超硬材料工程, 2005, 17(6): 1-6.
 LIU Qi, GUO Zhi-meng, YE Hong-yu. Experimental study of diamond grain brazing[J]. Superhard Material Engineering, 2005, 17(6): 1-6.
- [2] 武志斌,徐鸿钧,肖冰. 银基钎料钎焊单层金刚石砂轮的试验[J]. 焊接学报,2001,22(1):24-26.
 WU Zhi-bin, XU Hong-Jun, XIAO Bing. Experimental investigation on induction brazing of diamond grinding wheel[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2001, 22(1): 24-26.
- [3] 孟卫如,徐可为,南俊马. 活性钎料真空单层钎焊金刚石[J].
 稀有金属材料与工程,2004,33(7):771-774.
 MENG Wei-ru, XU Ke-wei, NAN Jun-ma. Monolayer diamond tools brazed with active filler[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(7): 771-774.
- [4] Chattopadhyay A K, Chollet L, Hintermann H E. Experimental investigation on induction brazing of diamond with Ni-Cr hardfacing alloy under argon atmosphere[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(18): 5093–5100.
- [5] Li W C, Liang C, Lin S T. Interface segregation of Ti in the brazing of diamond grits onto a steel substrate using a Cu-Sn-Ti brazing alloy[J]. Metall Mater Trans A, 2002, A33: 2163–2172.
- [6] Suzumura Y A. Role of the reaction product in the solidification of Ag-Cu-Ti filler for brazing diamond[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 1379–1384.
- [7] Suzumura Y A. Relationship between X-ray diffraction and unidirectional solidification at interface between diamond and brazing filler metal[J]. Journal of Materials Science, 2000,

35(24): 6155-6160.

- [8] Suzumura Y A. Reaction products at brazed interface between Ag-Cu-V filler metal and diamond (111) [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(19): 6409–6416.
- [9] 肖 冰, 徐鸿钧, 武志斌, 等. Ni-Cr 合金真空单层钎焊金刚 石砂轮[J]. 焊接学报, 2001, 22(2): 23-26. XIAO Bing, XU Hong-jun, WU Zhi-bin, et al. Diamond grinding wheel prepared by monolayer brazing with Ni-Cr alloy under vacuum[J]. Transactions of the Chin Welding Institution, 2001, 22(2): 23-26.
- [10] 孙凤连, 冯吉才, 刘会杰, 等. Ag-Cu-Ti 钎料中 Ti 元素在金刚 石界面的特征[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 103-106. SUN Feng-lian, FENG Ji-cai, LIU Hui-jie, et al. Characteristic of Ti in Ag-Cu-Ti in brazed joint of diamond[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2001, 11(1): 103-106.
- [11] 孟卫如,徐可为,杨吉军. 金刚石工具真空钎焊钎料的适应 性[J]. 焊接学报,2004,25(1):80-82.
 MENG Wei-ru, XU Ke-wei,YANG Ji-jun. Adaptability of brazing filling metal used for monolayer diamond tools with vacuum furnace brazing[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004, 25(1): 80-82.
- [12] 卢金斌, 徐九华, 徐鸿钧, 等. Ni Cr 合金真空钎焊金刚石界 面反应的热力学与动力学分析[J]. 焊接学报, 2004, 25(1): 21-24.

LU Jin-bin, XU Jiu-hua, XU Hong-jun, et al. Thermodynamic studies on interfacial reactions between diamond and Ni-Cr filler metal in vacuum brazing[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2004, 25(1): 80–82.

- [13] 虞觉奇,易文质,陈帮迪,等.二元合金状态图集[M].上海: 上海科学技术出版社,1984
 YU Jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di, et al. Handbooks of binary alloy phase diagrams[M]. Shanghai: Shanghai Scientific Press, 1984.
- [14] 金云学,刘夙伟. 钛合金中 TiC 晶体的生长基元及平衡形态
 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1532-1536
 JIN Yun-xue, LIU Su-wei. Study of growth units and equilibrium morphology of TiC crystal in titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(10): 1532-1536.
- [15] 陈 瑶, 王华明. MC 碳化物非平衡凝固固液/固界面结构及 生长机制[J]. 金属学报, 2003, 39(3): 254-258.
 CHEN Yao, WANG Hua-ming. Liquid/solid interface structure and growth mechanism of MC carbide under non-equilibrium solidification condition[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(3): 254-258.

(编辑 龙怀中)