

文章编号: 1004-0609(2005)03-0374-06

真空气氛中 CuMnCr 合金在石墨表面的润湿行为^①

孟卫如^{1, 2}, 徐可为¹, 杨吉军¹, 贺 林¹

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 通过差热分析确定了含 Cr 量分别为 0, 0.25%, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 4.0% (摩尔分数) 的 CuMnCr 合金的熔化温度。采用座滴法测量了不同温度下不同 Cr 含量的 CuMnCr 合金在石墨表面的铺展面积和接触角。在真空气氛中 Mn 的蒸发引起 CuMnCr 合金在石墨表面的润湿性随温度变化而变化, 不同 Cr 含量的 CuMnCr 合金在石墨表面的接触角在 960 °C 时最小。不同 Cr 含量的合金在不同温度下表现出最佳的铺展面积, 随含 Cr 量的增加界面反应层的厚度增加。通过 X 射线衍射分析不含 Cr 和含 Cr 的合金界面反应产物分别为 Mn_7C_3 和 Cr_xC_y 。

关键词: 座滴法; CuMnCr 合金; 润湿性; 石墨

中图分类号: TG 454

文献标识码: A

Wetting behavior of graphite by CuMnCr alloy in vacuum atmosphere

MENG Wei-ru^{1, 2}, XU Ke-wei¹, YANG Ji-jun¹, HE Lin¹

(1. State Key Laboratory of Mechanical Behavior for Materials,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: By thermal analysis (DSC) the melting temperatures of CuMnCr alloys were decided and the sessile drop method was used to study the wetting behavior of CuMnCr series alloys on graphite surface. The results show that the wetting behavior of CuMnCr alloy is different from that of the other alloys due to the volatilization of Mn in the vacuum atmosphere, and with a certain Cr content the alloy has the optimal wetting behavior, i. e. the minimum contact angle at 960 °C. The interface thickness is increased along with the amount increasing of Cr in the CuMnCr alloy. The XRD analysis indicate that the interface reaction productions between graphite and CuMnCr alloy are Mn_7C_3 and Cr_xC_y , respectively.

Key words: sessile droplet; CuMnCr alloy; wetting behavior; graphite

金刚石作为超硬材料不仅在机械加工、陶瓷及石材加工、地质钻探等领域有广泛的应用, 而且作为半导体在电子器件、生物器件中也有着一定的应用。但其本身的特性——难加工性及脆性, 决定了金刚石自身往往不能单独作为工具或器件使用, 它需要和其它基体材料连接在一起进行使用, 其基本结构为金刚石+ 粘结金属(钎料)+ 基体(骨架相),

所以粘结金属与金刚石的润湿行为对工具或器件的性能有很重要的影响。作为工具对粘结金属的要求有以下几个方面: 良好的润湿性, 适当的熔点, 对金刚石的损伤较小, 与金刚石能够进行化学冶金结合, 与加工对象有一定的适应性等。目前金刚石工具用到的粘结相为铜及铜基合金, 这些粘结相本身和金刚石或石墨的润湿性较差, 往往需要加入强碳

① 收稿日期: 2004-04-20; 修订日期: 2004-12-26

作者简介: 孟卫如(1967-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 徐可为, 教授; 电话: 029-82663126; E-mail: kw-xu@mail.xjtu.edu.cn

化物形成元素来改善其润湿性, 致使达到良好润湿的温度较高, 表 1 所列为有关 Cu 及其合金对石墨表面的润湿情况^[1, 2]。

表 1 铜及其合金对石墨的润湿情况

Table 1 Wetting property of copper and copper alloy on graphite			
Alloy	t/ °C	Contact angle/(°)	Condition
Cu	1 150	145	Vacuum
Cu+ 10% Cr	1 200	5	Vacuum
Cu+ 50% Mn	1 100	10	Vacuum
Cu+ 1.0% Mn	1 150	139	6.65 × 10 ⁻³ Pa

锰属于立方结构(α Mn, β Mn), 高温强度高, 锰和铜具有很好的相溶性, 当 Mn 在 Cu-Mn 合金中的质量分数为 33.7% 时, 熔点仅为 868 °C^[3], 低熔点的铜锰合金钎料能够降低金刚石工具的钎焊、烧结温度, 温度的降低可以减小工具制造过程中对金刚石的热损伤。同时, Mn 作为一种碳化物形成元素, 对合金在金刚石表面的润湿及界面结合有帮助^[4]。金属铬是一种强碳化物形成元素, 通过碳化物的形成, 能够降低钎料和金刚石的内界面张力, 使接触角降低, 并增强对金刚石的把持作用。国内外研究者对 Cr 在不同基体、钎料中对金刚石的界面改性机理进行了较深入的研究^[5-8], 认为由于强碳化物 Cr 的存在, 在钎焊/烧结过程中发生了界面反应和扩散, 从而在胎体和金刚石之间生成界面过渡层, 如 Cr₇C₃、Cr₃C₂ 等, 胎体靠过渡层将金刚石进行把持, 这是一种冶金结合, 从而获得较高的结合力。文献[9-14]介绍了 Cr、Ti 等元素作为强碳化物形成元素添加到合金里, 在钎焊/烧结制造金刚石工具中起到对金刚石更强的把持作用。本文作者采用座滴法研究了 Cu62Mn38 合金中添加 Cr 元素所构成的 CuMnCr 合金在石墨表面的润湿行为及润湿机理。

1 实验

由于大颗粒的金刚石很难获得且不容易加工, 采用和金刚石同素异构的高强石墨作为替代材料, 研究金属钎料的润湿性, 试样尺寸为 $d30\text{ mm} \times 8\text{ mm}$, 用 w5 的砂纸磨平表面, 烘干。

合金钎料采用真空充氩电弧熔炼, Cu 和 Mn 的比例保持摩尔比 62:38 不变, Cr 的加入量分别为 0, 0.25%, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 4.0% (摩尔分数), 为了保持熔炼合金的均匀, 在坩埚内反复

熔炼 4 次, 并快速冷却。然后压制成厚度为 4.4 mm 的饼状, 经线切割制成 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的试样, 用砂纸打磨抛光后, 经超声波清洗用于座滴法实验。

所用真空钎焊炉为 VHS-10 型真空钎焊烧结炉, 极限真空度为 $6.67 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。润湿性实验加热工艺为: 室温抽真空至 $5.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, 加热至 300 °C 保温 30 min, 以 3 °C/min 加热至 850 °C, 控制真空度小于 $5.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, 然后以 20 °C/min 速度加热至实验温度。

用锉刀在熔炼的试样上锉下粉末, 通过差热分析确定合金的熔点。差热分析仪为 SETARAM labsysTM 型差示扫描热分析仪, 保护气体为氩气, 加热速度为 20 °C/min。采用 NICKON 数码相机拍摄润湿性宏观照片, 进行铺展面积及接触角的测量。采用扫描电镜 JSM-840 进行微观结构分析, X 射线能谱仪进行成分分析。

2 结果及分析

图 1 所示为 Cr 含量为 0 的试样的差热分析 DSC 曲线, 表 2 所列为根据 DSC 曲线所确定的所有试样热流变化起始温度及峰值温度。可见, 随 Cr 含量的增加, 热流变化起始温度及峰值温度并未单调增加或减小, 而是存在一个极值点, 但都在 876 °C 左右。可见 Cr 含量小于 4.0% 的范围对合金的熔点影响不大。由此确定润湿性的实验温度从 900 °C 开始, 依次分别为 930, 960, 990 °C。

图 2 所示为不同温度下 CuMnCr 合金的润湿情况。可见, 随温度的升高合金的铺展面积(图 2(a)) 和接触角(图 2(b)) 不是单调变化, 而是存在一个极值点。随温度的升高, 合金的润湿性增加, 铺

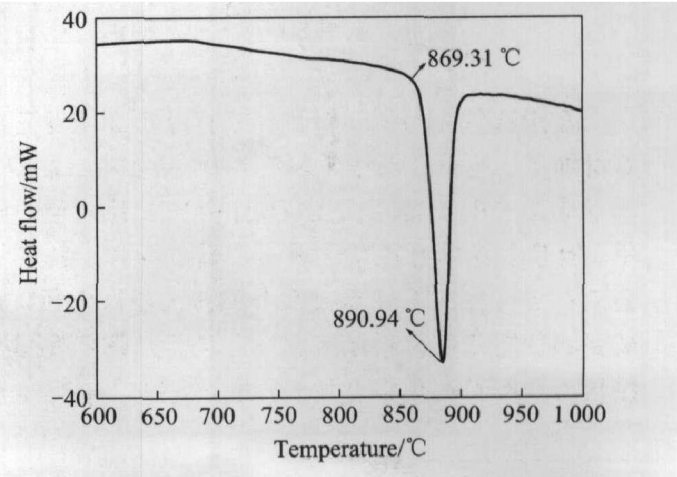


图 1 差热分析的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of CuMnCr alloy

表 2 热流变化的起始温度及峰值温度

Table 2 Onset and peak temperature of heat flow changing on DSC curve

$x(\text{Cr})/\%$	Onset temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Peak temperature/ $^{\circ}\text{C}$
0	869.31	890.94
0.25	869.44	878.75
0.50	868.51	876.12
1.0	868.54	876.44
2.0	868.88	877.54
4.0	871.15	880.20

展面积增加而接触角减小,但同时伴随着 Mn 的蒸发,当合金中 Mn 的蒸发加剧致使合金的熔点发生变化所起的作用大于温度增加的作用时,润湿性反而降低。随着合金中 Cr 含量的增加,出现极值点的温度增加,但含 Cr 超过 1% 后铺展面积和接触角的极值温度都在 960°C 。这可能是 Cr 的加入在一定温度范围内阻止了 Mn 的挥发,使合金的熔点保持在相对稳定的范围内,所以,随温度的升高显示出润湿性的提高。

图 3 所示为 960°C 保温 15 min 不同含 Cr 量 CuMnCr 合金在石墨基体上的润湿性宏观照片。从

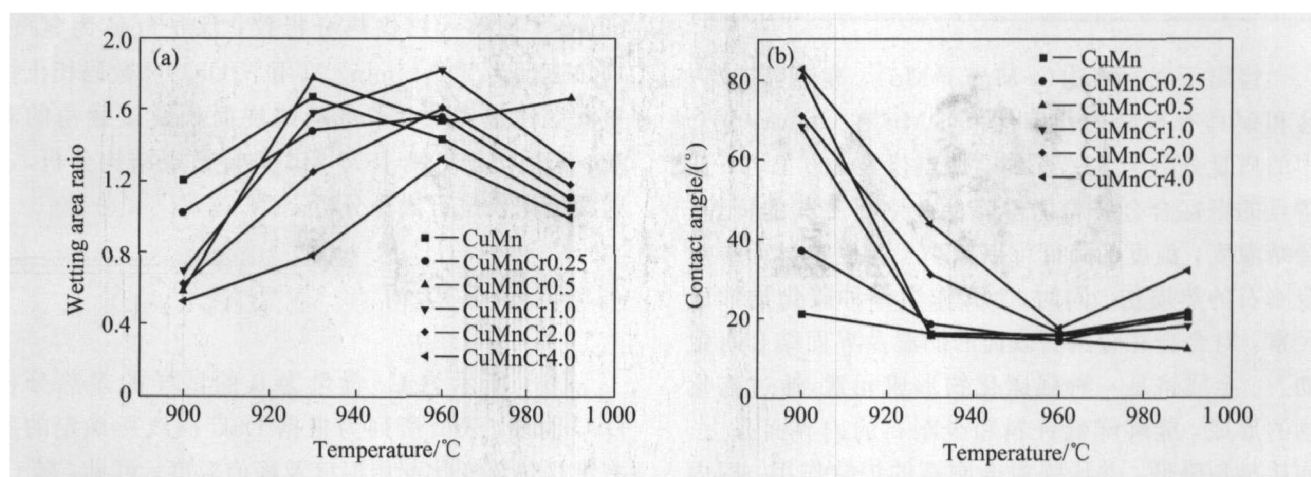


图 2 温度对不同成分合金的比铺展面积和接触角的影响

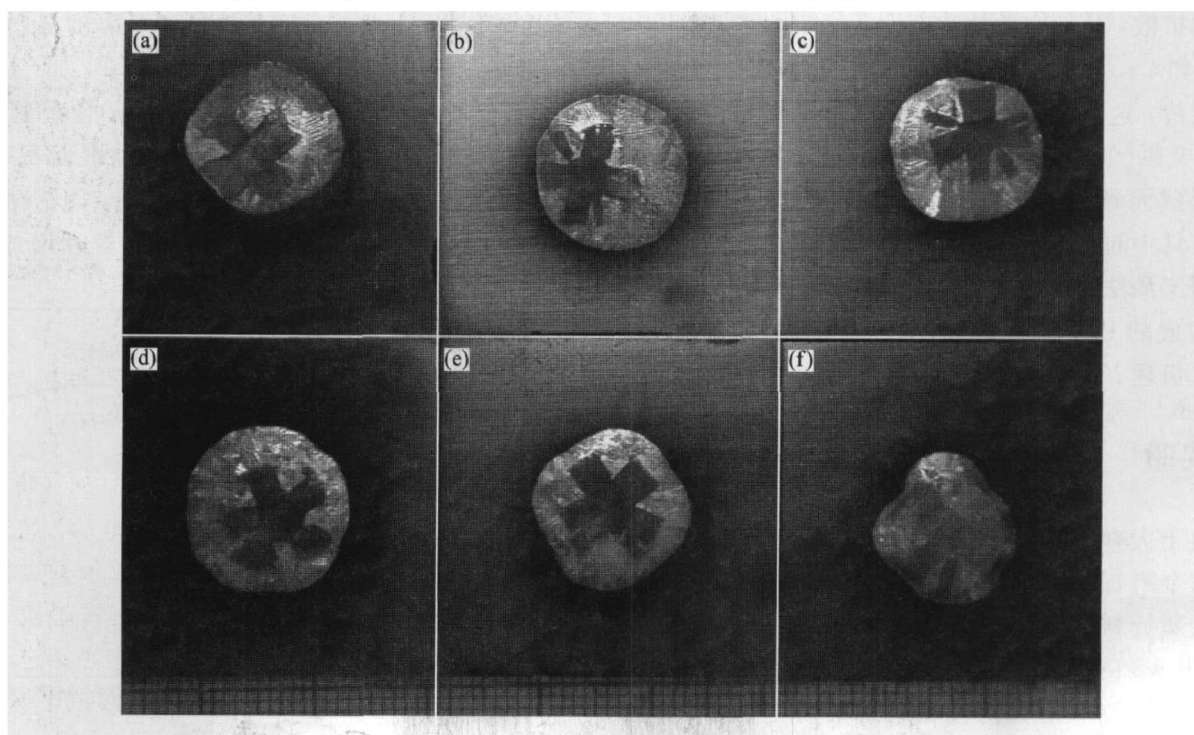
Fig. 2 Wetting area ratio(a) and contact angle(b) vs temperature curves for copper alloys with different amount of Cr on graphite surface

图 3 CuMnCr 合金在石墨基体上的润湿性宏观照片

Fig. 3 Wetting macrographs of CuMnCr alloys on graphite with different Cr content

(a) —0; (b) —0.25%; (c) —0.5%; (d) —1.0%; (e) —2.0%; (f) —4.0%

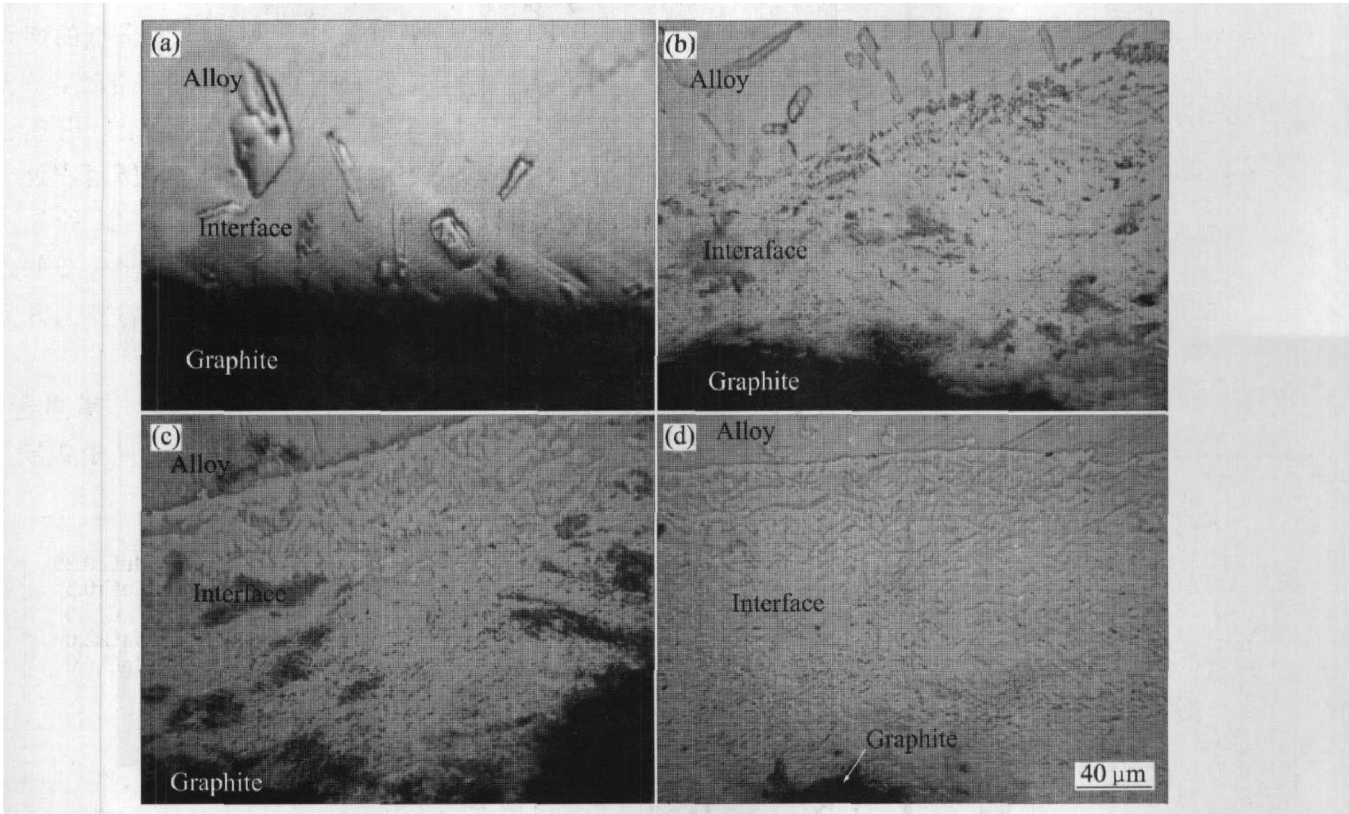


图 4 CuMnCr 合金与石墨界面反应层横截面

Fig. 4 Interface between CuMnCr alloys with different Cr content and graphite
(a) —0; (b) —1.0%; (c) —2.0%; (d) —4.0%

Cu-Cr 二元合金相图可知^[3], 共晶温度 1 076 ℃时 Cr 在 Cu 中的最大溶解度为 1.27% (摩尔分数), 所以当 CuMnCr 合金中含 Cr 量超过 1.0% (摩尔分数) 后, 随含 Cr 量的增加未溶的 Cr 在液相中所占比例增加, 这些未溶的固相 Cr 颗粒在液相中形成骨架, 阻挡了液相的铺展, 使得润湿性降低。

不同含 Cr 量的合金在石墨基体上润湿铺展后的界面层厚度如表 3 所示。可见, 随含 Cr 量的增加, 界面层的厚度也增加, 而且含 Cr 量越高界面层越致密, 层内的空洞尺寸减小, 数量也越少, 如图 4 所示。表明 Cr 的加入增加了界面反应的速度, 提高了界面扩散的驱动力, 使得由于界面扩散 Kirkendal 效应^[15]所形成的空洞能在快速的界面反应及扩散作用下消失, 提高了界面层的致密度与厚度。

将润湿性试样从石墨基体上取下来分别用于 X

表 3 960 ℃保温 15 min 的界面层厚度

Table 3 Interface thickness between CuMnCr alloy and graphite				
$x(\text{Cr})/\%$	0	1.0	2.0	4.0
Thickness/ μm	62.07	73.32	139.97	146.63

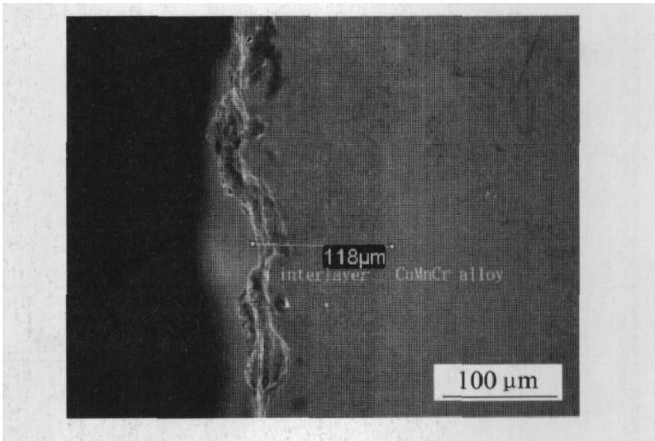


图 5 界面层的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of interlayer between graphite and CuMnCr alloy

射线能谱及衍射分析, 其结果如图 5, 6, 7 所示。可见, 界面层内的元素分布并不是均匀的, 局部有 C 的富集, 表明合金在石墨表面润湿铺展的过程中界面的移动并不均匀, 液相金属首先在石墨表面的局部与其发生作用, 石墨表面的 C 原子溶解进入液相中并与其中的 Cr 及 Mn 原子结合形成了碳化物。由于 C 原子的迁移, 石墨表面形成了空洞, 随即液相金属很快浸入, 相邻两处的浸入金属相遇时便形成了液相中间的 C 岛。在随后的过程中扩散和反应

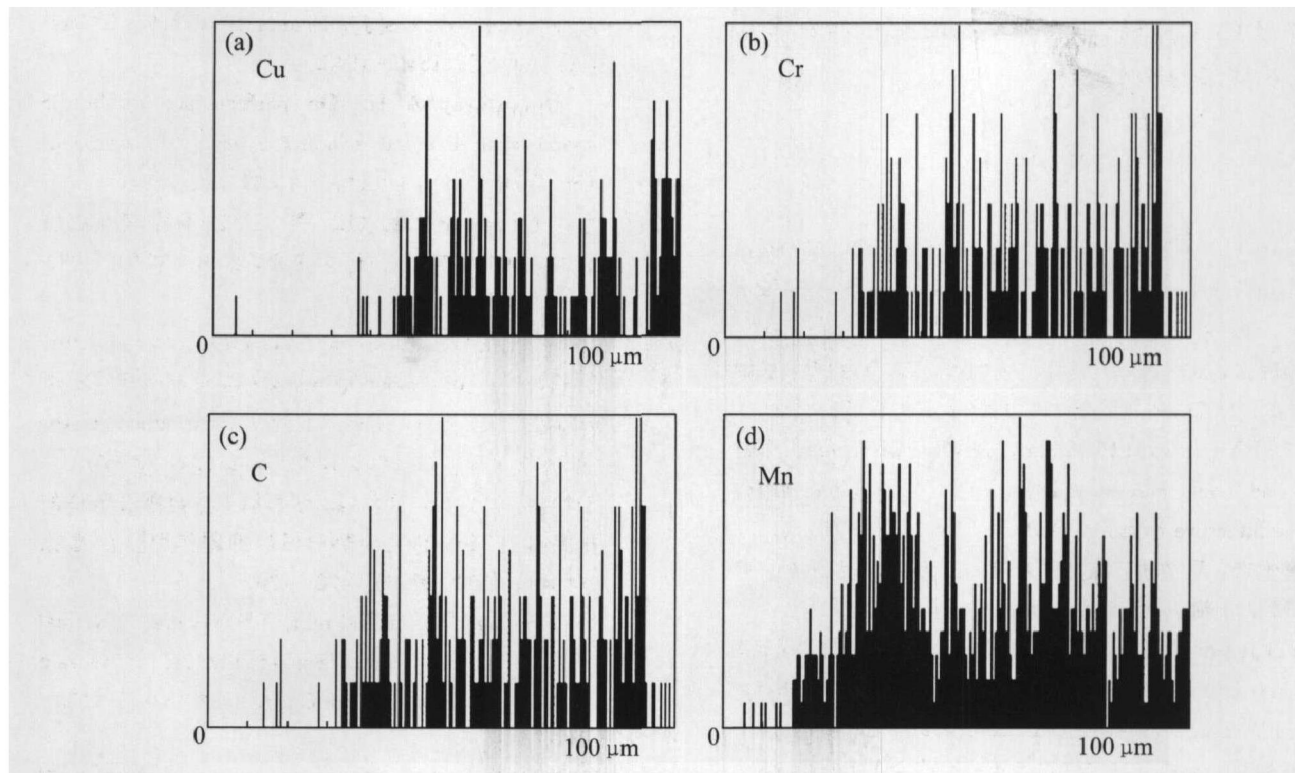


图 6 界面层的能谱分析结果

Fig. 6 Line scanning of interface element between graphite and CuMnCr alloy

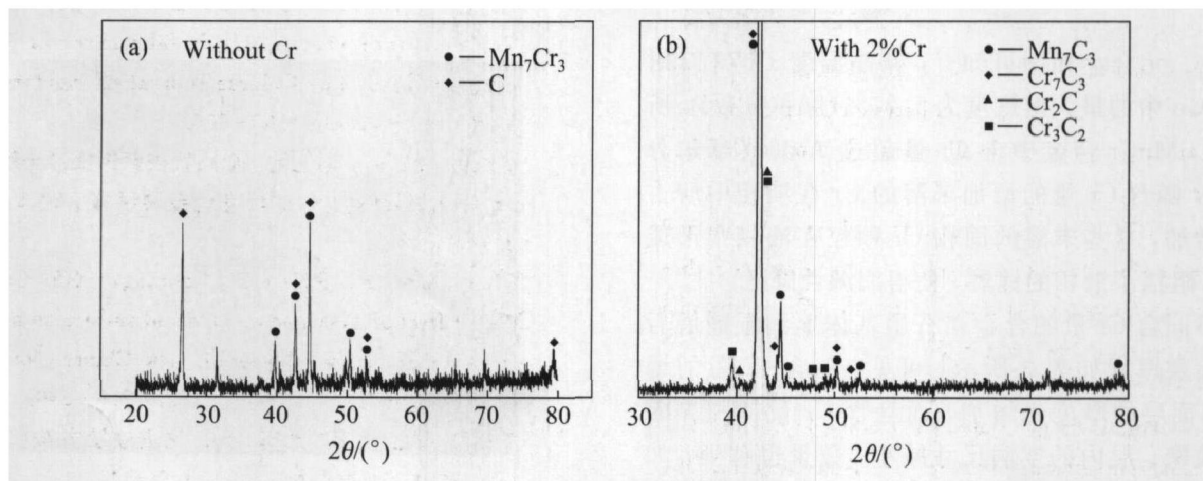


图 7 界面层的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns on interface between CuMnCr alloys and graphite

持续进行, 而扩散和反应未完全进行的区域就成为了富 C 的区域, 此区域也是贫 Cr 和贫 Mn 区域。另一方面, 由于碳化物的生成造成进入界面层内的液相中局部 Cr 和 Mn 浓度的降低, 如果扩散来不及进行, 即形成了界面层内的局部富 Cu 区域。

X 射线衍射分析结果表明, 合金中不含 Cr 时界面的反应产物为 Mn_7C_3 , 含 Cr 2.0% 的 CuMnCr 合金在石墨基体上的界面反应产物为 Cr_xC_y 及 Mn_7C_3 。界面结合强度与合金成分的关系有待进一步研究。

3 结论

1) 真空气氛下 CuMnCr 系合金在 900~990 °C 范围内, 在石墨基体表面具有良好的润湿性, 接触角小于 90°。随温度的升高, 由于 Mn 的挥发使得不同含 Cr 量的合金在不同的温度下呈现最佳的润湿性, 960 °C 时 CuMnCr 系合金在石墨表面的润湿角小于 30°。

2) CuMnCr 系合金在石墨表面的润湿为反应润湿, 不含 Cr 和含 Cr 的合金界面反应产物分别为

Mn_7C_3 及 Cr_xC_y , 随含 Cr 量的增加合金在石墨基体上的反应层的厚度增加。

REFERENCES

- [1] Scott P M, Nicholas M. The wetting and bonding of diamonds by copper-base binary alloys [J]. *J Mater Sci*, 1975(10): 1833 - 1840.
- [2] 孙毓超, 刘一波, 王秦生. 金刚石工具与金属学基础 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 75 - 85.
SUN Yurchao, LIU Yibo, WANG Qinsheng. *Diamond Tools and Metallography* [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1999. 75 - 85.
- [3] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金相图集(一) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
YU Jueqi, YI Wenqi, CHEN Bangdi, et al. *Binary Alloy Phase Diagram (Vol. 1)* [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Press, 1991.
- [4] 杨吉军. 金刚石孕镶体工具用 $(Cu_{62}Mn_{38})_{100-x}Cr_x$ 活性合金钎料 [D]. 西安: 西安交通大学, 2004.
YANG Jijun. $(Cu_{62}Mn_{38})_{100-x}Cr_x$ Active Filler Alloys for Sintered Diamond Tools [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2004.
- [5] ZHU Yong-fa, WANG Li, YAO Wen-qing. The interface diffusion and reaction between Cr layer and diamond particle during metallization [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 171: 143 - 150.
- [6] Huang S F, Tsai H L. Effects of brazing route and brazing alloy on the interfacial structure between diamond and bonding matrix [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 84: 251 - 258.
- [7] Voitovitch R, Mortensen A, Hodaj F. Diffusion-limited reactive wetting: study of spreading kinetics of Cu-Cr alloys on carbon substrates [J]. *Acta Mater*, 1999, 47(4): 1117 - 1128.
- [8] Zhang J X, Chandel R S, Seow H P. Effects of chromium on the interface and bond strength of metal-ceramic joints [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 75: 256 - 259.
- [9] Sung C M. Brazed diamond grid: a revolutionary design for diamond saws [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999(8): 1540 - 1543.
- [10] Chattopadhyay A K. On performance of brazed mono-layer diamond grinding wheel [J]. *Annals of the CIRP*, 1991, 40(1): 313 - 317.
- [11] 肖兵, 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 Bin, XU Hongjun, WU Zhibin, et al. Furnace brazing of diamond grinding wheel with Ni-Cr alloy under vacuum atmosphere [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2001, 22(2): 23 - 26.
- [12] 于怡青, 曾伟民, 徐西鹏. 锯切加工中金刚石节块的热磨损及 Ti-Cr 涂层对热磨损的抑制作用 [J]. *摩擦学学报*, 2002, 22(6): 472 - 476.
YU Yiqing, ZENG Weimin, XU Xipeng. Thermal wear of diamond segments in sawing and its restraint by Ti-Cr coating [J]. *Tribology*, 2002, 22(6): 472 - 476.
- [13] 孙凤莲, 冯吉才, 刘会杰, 等. Ag_2Cu_2Ti 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 Fenglian, FENG Jicai, LIU Huojie, et al. Characteristic of Ti in Ag_2Cu_2Ti filler in brazed joint of diamond [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(1): 103 - 106.
- [14] 朱永伟, 张新明, 谢光灼. 金刚石表面镀钛对金刚石锯片性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(2): 258 - 263.
ZHU Yongwei, ZHANG Xinming, XIE Guangzhuo. Effect of Ti coated on diamond surface on properties of diamond saw blade [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(2): 258 - 236.
- [15] 李志远, 钱乙余, 张九海, 等. 先进连接方法 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 140 - 146.
LI Zhiyuan, QIAN Yiyu, ZHANG Jiuhai, et al. *Advanced Joining Process* [M]. Beijing: China Machine Press, 2000. 140 - 146.

(编辑 袁赛前)