

[文章编号] 1004- 0609(2001)01- 0103- 04

# Ag-Cu-Ti 钎料中 Ti 元素在金刚石界面的特征<sup>①</sup>

孙凤莲<sup>1</sup>, 冯吉才<sup>1</sup>, 刘会杰<sup>1</sup>, 邱平善<sup>2</sup>, 李 丹<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨理工大学 机械动力工程学院, 哈尔滨 150080)

**[摘要]** 研究了金刚石钎焊接头中碳化物形成元素 Ti 与金刚石(或石墨)之间的相互作用行为。通过对接头界面处的成分分布和断口形貌观察, 分析了 Ti 的作用机理、新生化合物 TiC 的断口形式及生长规律。结果表明: 在一定的条件下, Ti 元素与组成金刚石(或石墨)的碳元素发生反应形成 TiC 层; 碳化物层使钎料与金刚石之间产生冶金结合; TiC 与金刚石之间存在有明显的界面, TiC 断口的微观表面形态呈韧窝状; 在金刚石表面初始形成的 TiC 的生长方向与金刚石的晶向指数有关。

**[关键词]** 金刚石; 钎焊; Ag-Cu-Ti

**[中图分类号]** TG 454

**[文献标识码]** A

由于金刚石可焊性极差, 用普通的焊接方法不可能实现金刚石与其它材料的连接, 这大大地影响了金刚石工具的使用性能及寿命。因此, 开发出能牢固连接金刚石与其它金属的焊接工艺及焊接材料十分必要。关于这方面的工作, 国内外学者正在进行着积极的探索。

根据 Internet 网上报道 Omley Industries, Inc.<sup>[1]</sup> 可实现金刚石、陶瓷等难焊材料的焊接, 英国的 CIH-group 公司研制出焊接金刚石的真空钎焊炉<sup>[2]</sup> 并申请了专利。Isozaki 等人报道了他们已经通过加热 CVD(chemical vapor diamond) 金刚石膜和硬质合金基体之间的中间层而获得了膜与基体之间的较好的粘结强度<sup>[3]</sup>。Nesladek 通过在 CVD 金刚石膜与基体之间添加应力释放层和多层难熔金属层以改善膜与基体之间的粘结强度<sup>[4]</sup>。Andrew 等人<sup>[5~7]</sup> 采用真空钎焊技术进行 CVD 金刚石厚膜与金属的焊接获得了成功, 但是未见详细资料介绍。关于采用 Ag-Cu-Ti 活性钎料钎焊陶瓷 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 日本学者进行过较深入的研究, 其中 Seiichi Suenaga 等人<sup>[8]</sup> 分析了钎缝的连接界面组成及活性元素的作用机理, 但是未见有关活性元素在金刚石钎焊中的作用及存在形态的报道。早在 80 年代林增栋等人<sup>[9~11]</sup> 首先使金刚石颗粒表面金属化, 然后进行烧结, 以实现金刚石颗粒与基体之间的冶金连接。

本课题组在用 Ag-Cu-Ti 活性钎料作为填充材料, 对 CVD 金刚石厚膜进行焊接方面做了一些工作。主要是通过选择适当的 Ag-Cu-Ti 活性钎料作

为填充材料, 使之既具有应力释放的作用又可与金刚石的碳元素形成碳化物, 在一定的温度、保温时间及真空度下对 CVD 金刚石厚膜与基体金属进行焊接。借助钎料的熔化和扩散作用使金刚石厚膜与基体金属间形成牢固的连接。有关工艺因素对连接强度的影响方面的文章已经发表<sup>[12, 13]</sup>。

上述研究均是有关金刚石的连接工艺, 而对焊接界面微观形态及生长规律的分析至今未见报道。本文的主要研究内容是: 借助 X 射线衍射、电子探针, 确定了 TiC 的存在, Ti, C 元素的分布情况及扩散规律; 通过扫描电镜对断口的观察, 分析了 TiC 的断口形态及 TiC 在金刚石表面的生长规律。

## 1 实验

### 1.1 焊接材料

厚度为 110 μm 的化学气相沉积金刚石膜, 钎料成分为 Ag-Cu-10%Ti 合金箔, 基体材料为 40Cr。

### 1.2 焊接工艺参数

在真空辐射加热炉中进行焊接实验。具体参数如下: 真空度  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 加热温度 920 °C, 保温时间 20 min。

### 1.3 检测手段

采用 S-570 扫描电子显微镜(SEM) 及 TN-5502 X 射线能谱仪(EDS) 对焊接接头的断口和横截面进

① [收稿日期] 2000- 04- 10; [修订日期] 2000- 07- 24

[作者简介] 孙凤莲(1957- ), 女, 教授。

行形貌观察和定点成分分析; 利用 D/max-rB X 射线衍射仪做焊接界面组织结构分析; 利用 JEOL superprobe 733 电子探针仪(EPMA)对接头区横截面成分进行线分布和面分布分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ti 元素在石墨与钎料焊接界面近区的分布

为了分析 Ag-Cu-Ti 钎料中的 Ti 与 C 的相互作用及在接头中的分布情况, 对石墨和 Ag-Cu-Ti 钎料进行润湿, 然后将试样沿垂直于石墨与 Ag-Cu-Ti 钎料的焊接界面方向取平面, 进行了电子探针面扫描和线扫描及定点成分分析。图 1 是石墨与 Ag-Cu-Ti 钎料的焊接界面处 Ag, Cu 和 Ti 各元素的面扫描结果。图中钎料中的 Ti 和 Cu 明显地向石墨一侧扩散偏聚, 同时也有部分 Cu 和少量 Ti 在钎料中的晶界上存在。表 1 为用 X 射线能谱仪分析石

表 1 能谱分析石墨与钎料界面区的成分

Table 1 Composition and distribution on interface by EDS (mole fraction, %)

No.	Ti	Cu	Ag
1	88.80	11.06	0.14
2	76.59	22.80	0.62
3	17.25	44.50	38.26
4	0.68	44.01	55.31

墨与钎料界面近区的成分分布结果。其中在焊接界面处(No. 1 点)的含 Ti 量已达 88.80%, 含 Cu 量为 11.06%, 而含 Ag 却很少; 在远离界面区 Ti 的含量却微乎其微。由于 Ag, Cu, Ti 各元素中 Ti 的密度最小, 应该上浮在钎料的表面, 而事实上 Ti 在接近石墨的最底部。这说明 C 和 Ti 之间有较强的亲和力。Ti 和 Cu 之间也有化合物存在, 关于这一点, X 射线衍射谱线已经证实。

图 2 是金刚石与 Ag-Cu-Ti 钎料的焊接界面处的 C 和 Ti 两种元素的线扫描。图中在焊接界面处 C 和 Ti 的扫描线呈现一定的斜率, 并且出现一宽度为 2~3 μm 左右的台阶, 可能是 Ti 和 C 之间的新化合物 TiC 区。为了进一步证实 TiC 的存在, 进行了 X 射线衍射分析。

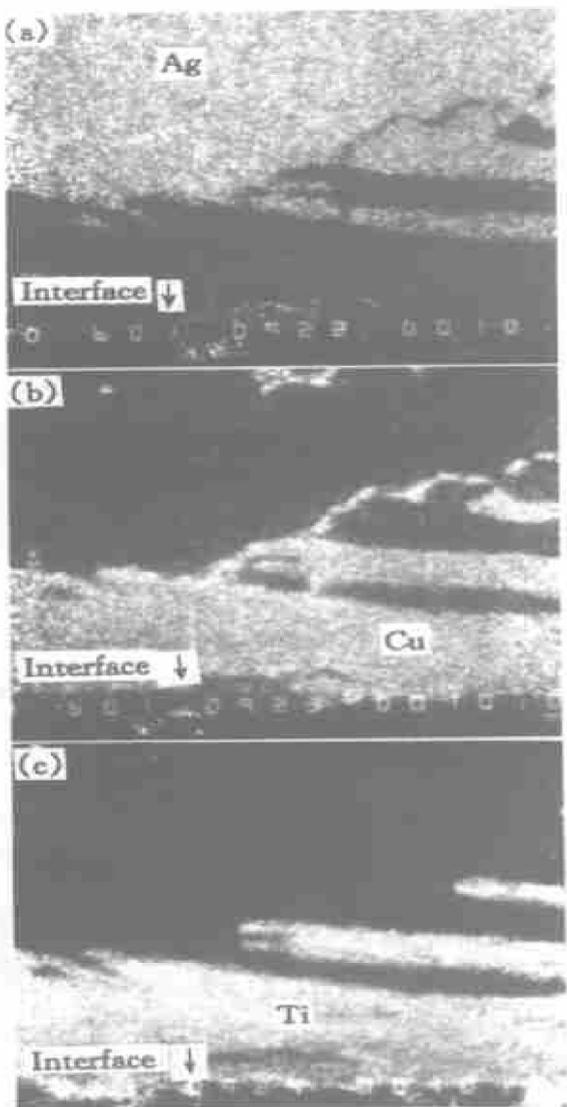


图 1 接头横截面各元素的面扫描

Fig. 1 Scanning of elements on interface

(a) -Ag; (b) -Cu; (c) -Ti

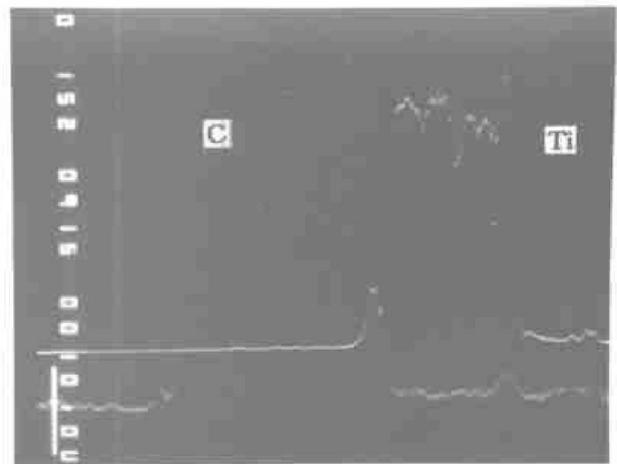


图 2 接头界面处 C 和 Ti 的线扫描

Fig. 2 Concentration curves of C and Ti in interface of joint

### 2.2 Ti 元素在金刚石与钎料焊接界面的存在形式

采用 X 射线衍射分析确定了金刚石与钎料的焊接界面处新生化合物的存在形式。图 3 为界面断面处的 X 射线衍射谱。其中 Ti 的化合物是 TiC, CuTi 和 Cu<sub>2</sub>Ti, 而使得钎料与金刚石之间形成了冶金连接的主要因素是新生化合物 TiC 的形成, 它是由钎料中的 Ti 和组成金刚石的 C 相结合而形成的,

CuTi 和 Cu<sub>2</sub>Ti 是钎料内部的化合物, 在断口处测出了 CuTi 和 Cu<sub>2</sub>Ti 的存在, 说明有两种可能性: 1) 形成的 TiC 层是不连续的, 因此, 在局部区域 CuTi 和 Cu<sub>2</sub>Ti 直接与金刚石接触, 断裂发生在两者的界面处, CuTi 和 Cu<sub>2</sub>Ti 直接暴露在断口的表面; 2) TiC 层很薄, X 射线有一定的穿透力, TiC 下层的钎料组织 CuTi 和 Cu<sub>2</sub>Ti 可能被同时测到。这一结果与电子探针面扫描测得的 Ti 和 C 在界面偏聚的结果一致。

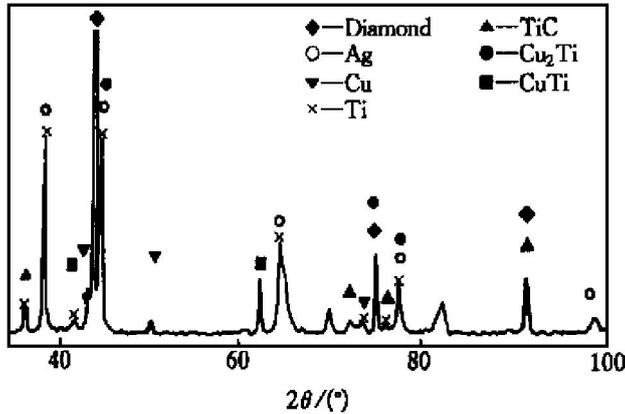


图 3 连接界面断口处的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of fracture surface of joint

### 2.3 金刚石与新生化合物 TiC 的断口形态

借助扫描电镜和能谱仪对断口进行形貌观察和成分分析发现, 在金刚石晶粒表面有一层略呈白色的物质存在(见图 4), 能谱分析证实其主要成分是 Ti。根据以上 X 射线和 EPMA 分析可以断定, 这层物质是金刚石与 Ti 元素之间形成的化合物 TiC(由于 C 元素的原子序数低, X 射线能谱仪不能分析)。图 4(b) 中 A 处的金刚石颗粒上可以看到在 TiC 与

金刚石之间存在有明显的界面, 在某些断口处(图 4(a) 中 A 处)可以看到 TiC 被撕开后露出的光滑的深灰色金刚石表面, 似乎是 TiC 只是机械的将金刚石包裹起来。由此可以推断, 只有金刚石表面的 C 元素向钎料一侧扩散, 一旦脱离了金刚石结构就进入到钎料中, 而 Ti 元素根本不可能向金刚石结构中扩散, 因此两者之间存在明显的界面。

在一些局部区域还可以看到呈白色的 TiC 断口, 其断口表面形态呈韧窝状(图 4(b) 中 B 处), 这说明金刚石与 TiC 之间的结合强度与 TiC 内部的结合强度相差并不很大。

图 4(b) 中 C 处的金刚石颗粒, 只在一个晶面上形成了 TiC, 而 D 处的颗粒则全部被 TiC 包围, 这一事实在照片中多处均清晰可见。这可以说明, 初始的 TiC 在金刚石表面的生长具有一定的方向性, 只有金刚石某一晶面的 C 原子与 Ti 原子进行了化合, TiC 在金刚石表面的生长方向受晶向指数和晶面指数的影响。当在某一晶面上形成的 TiC 达到一定的厚度后才会逐渐地向其它方向延伸, 最终将整个颗粒包围。

## 3 结论

- 1) Ag-Cu-Ti 钎料中的 Ti 和 Cu 两种元素都向金刚石一侧扩散, 但是使得金刚石与钎料之间形成冶金连接的主要因素是形成了 TiC。
- 2) TiC 的断口形态呈韧窝状, 并与金刚石之间有明显的界面。
- 3) 初始的 TiC 在金刚石表面的生长具有一定

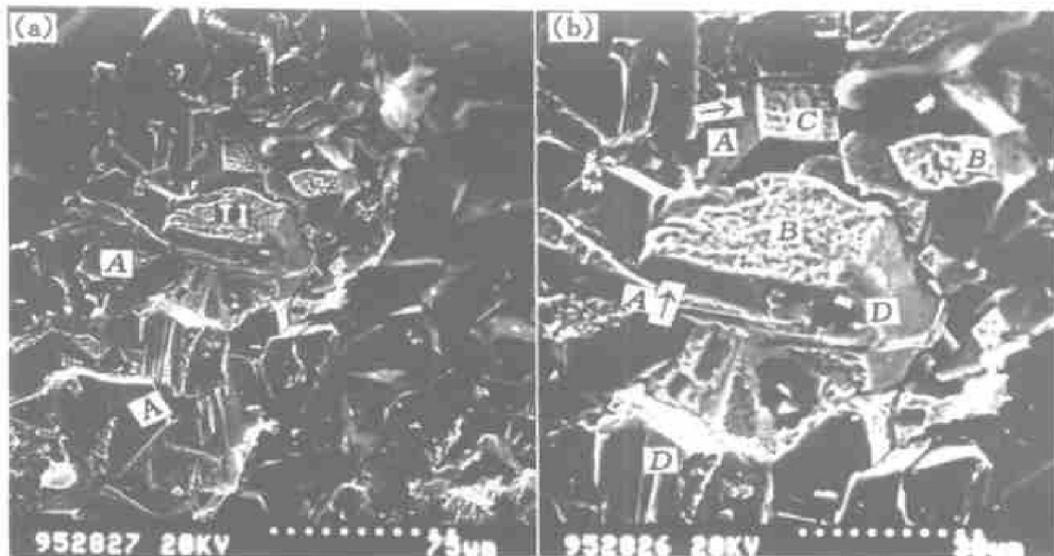


图 4 断口上的 TiC 形态((b) 图是(a) 图的局部放大)

Fig. 4 Morphologies of TiC in fracture ((b) is magnified from (a))

的方向性,其生长方向受金刚石颗粒的晶向指数和晶面指数的影响。

### [ REFERENCES ]

- [1] Omley Industries, Inc. Custom vacuum brazing [ EB/OL ]. <http://www.empnet.com/omley/examples.html>.
- [2] CIH Group of Companies. Vacuum brazing [ EB/OL ]. <http://www.cih-group.co.uk/DIA04.html>.
- [3] Isozaki T. Improvement on adhesion strength of diamond film on cemented carbide by heated intermediate layer [ J ]. *Diamond Relat Mater*, 1993, 2(8): 1156–1159.
- [4] Nesladek M. Improved adhesion of CVD diamond film to steel and WC-Co substrates [ J ]. *Diamond Relat Mater*, 1994, 3(1–2): 98–104.
- [5] Andrew J. CVD diamond inserts stick [ J ]. *Cutting Tool Engineering*, 1996, (2): 34–39.
- [6] Benz E. Vacuum brazing as a production method [ J ]. *Ind Diamond Rev*, 1991, 51(546): 249–250.
- [7] Levin E and Gutmanas E Y. Solid-state bonding of diamond to micro and Co-20% W alloys [ J ]. *J of Mat Sci letters*, 1990, 9: 726–730.
- [8] Paulasto M and Kivilahti J. Metallurgical reactions controlling the brazing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Ag-Cu-Ti filler alloys [ EB/OL ]. [http://www.acers.org/pubs/journal/abstracts/1997/february/80\\_2\\_439.html](http://www.acers.org/pubs/journal/abstracts/1997/february/80_2_439.html).
- [9] LIN Zeng-dong(林增栋). 金刚石表面的金属化 [ J ]. *Abrasives & Grinding(磨料磨具与磨削)*, 1987(2): 1–6.
- [10] QIN Xie-jie(秦喜杰). 金刚石工具胎体材料中碳化物形成元素的行为 [ J ]. *Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)*, 1992, 10(2): 87–91.
- [11] GAO Qiao-jun(高巧君). Cu-Ti合金与金刚石(或石墨)界面微区组织的分析研究 [ J ]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 1983, 19(6): B250–257.
- [12] SUN Fenglian(孙凤莲). 金刚石厚膜与硬质合金的连接 [ J ]. *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*, 1999, 20(1): 43–47.
- [13] LI Dan(李丹). Ag-Cu-Ti钎料在金刚石(或石墨)表面的润湿性 [ J ]. *Journal of Harbin University of Science and Technology(哈尔滨理工大学学报)*, 2000, 5(3):

## Characteristic of Ti in Ag-Cu-Ti filler in brazed joint of diamond

SUN Feng-lian<sup>1</sup>, FENG Ji-cai<sup>1</sup>, LIU Hui-jie<sup>1</sup>, QIU Ping-shan<sup>2</sup>, LI Dan<sup>2</sup>

(1. National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China;

2. Department of Mechanical Engineering, Harbin University of Science and Technology,

Harbin 150080, P. R. China)

**[ Abstract ]** The effect of Ti in the brazing joint of diamond (or graphite) was studied by SEM, electron probe and X-ray diffractometer. The distribution of composition and fracture morphologies in the interface were analyzed. The behaviour mechanism of Ti and the growth mode of TiC were investigated. The results show that TiC is formed by reaction between Ti in the brazing alloy and C in the diamond under controlled condition; TiC joins the brazing alloy and diamond surface strongly. The clear interface is found between TiC and diamond surface on the fracture morphologies. The surface of TiC appears a lot of tough holes. The growth direction of TiC on the surface of diamond at the beginning is involved in crystal lattice parameter of diamond grains perhaps.

**[ Key words ]** diamond; brazing; Ag-Cu-Ti

(编辑 袁赛前)