

CuMn 基含 Ti 预合金钎焊金刚石的结合界面分析

袁 洁, 赵 宁, 南俊马, 徐可为*

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要:设计并用雾化法试制以 CuMn 为基的含 Ti 预合金粉末, 以此为粘结胎体在粗真空钎焊条件下制备金刚石复合材料, 考察预合金与金刚石之间的界面结合状况。钎焊制备的主要依据是经差热分析测定的预合金熔点(约为 1 151 K)和试验定性观测的流动性及铺展性。结果表明, 在试验条件下伴随界面两侧成分的迁移变化, 预合金胎体中的 Ti 原子与金刚石表层的 C 原子发生化学反应并生成 TiC, 且呈非连续岛状分布于金刚石表面, 这有助于提高金刚石的把持力。

关键词:钎焊; 结合界面; 含 Ti 预合金粉末; 冶金结合; 金刚石

中图分类号: TC454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2007)06-069-04



袁 洁

0 序 言

金刚石工具常用的制造方法是以金属粉末作为结合剂, 混入金刚石颗粒, 经成形、烧结获得。结合剂对金刚石颗粒的把持力是影响金刚石工具使用寿命、切割效率等性能的最关键因素之一。由于金刚石具有很高的化学惰性, 使得普通金属结合剂与金刚石之间较难形成化学冶金结合, 而是以机械镶嵌作用把持金刚石, 因而在切割过程中金刚石容易脱落, 缩短了金刚石工具的使用寿命, 降低了加工效率。因此, 如何改善结合剂与金刚石间的界面结合状态, 提高结合剂对金刚石的把持力是金刚石工具制造中的核心问题。文献[1]通过金刚石表面金属化来提高基体与金刚石的界面结合力, 旨在通过金刚石表面改性, 即给金刚石外表镀覆各种金属层, 以增强胎体金属对金刚石表面的浸润性, 减轻金刚石的热损伤, 但仅仅是在金刚石表面包裹了一薄层金属衣, 其间并没有生成金属碳化物过渡层, 这种机制仍以机械包镶为主。文献[2, 3]直接在单质粉末中添加碳化物形成元素(Ti, Cr, Zr, V等)来提高结合剂对磨料的把持能力, 虽然这些元素能很好地浸润金刚石, 但其熔化温度较高, 为寻求冶金结合, 必须使其达到熔融或半熔融状态, 这将增大金刚石石墨化倾向, 至少不同程度影响了金刚石自身的强度。目前国内使用的 NiCrBSi 钎料虽对金刚石具有较高的把持强度, 但其钎焊温度达到 1 080℃, 会对金刚石

不可避免地造成热损伤。市售的 BNi7 钎料在 950℃时虽对金刚石的湿润性很好, 但发现在金刚石与钎料间的结合界面内易出现裂纹, 从而降低了结合强度[4]。AgCuTi 合金的钎焊温度较低(约 780℃), 是钎焊制造金刚石制品理想的钎料, 但仅限于薄带状使用, 迄今未见市售的粉体材料, 且因使用高含量的 Ag 元素(72%以上), 大大增加了成本[5]。另外, 从胎体材料的组成看, 目前所使用的胎体材料多为单质元素粉末, 这些粉末熔点大不相同, 在后期制作烧结温度相同时, 无法完全合金化, 且胎体成分也难以均匀, 制约了金刚石制品的升级换代。近年人们开始重视胎体粉末的预合金化问题。由于预合金是预先熔炼合成, 然后才制成粉末的, 所以每颗粉末中都包含了组成合金所需的各种金属元素, 这比机械混合多种单一金属粉末要均匀得多, 且预合金化粉末烧结温度低, 流动性好, 能有效调整胎体耐磨性, 提高胎体对金刚石的把持能力[6-8]。法国 Eurotungstene 公司研制的 NEXT 预合金粉末、德国 Fritsch 公司研制的 Diabase 预合金粉末、比利时 Umicore 公司研制的 Cobalite 系列预合金粉末都已经以优异性能广泛应用于金刚石工具生产[9]。但目前对预合金粉末的研究主要集中在粉末的配比上, 关于预合金粉末与金刚石界面的微观结构及其作用机制尚未见报道。

鉴于此, 试制了以 CuMn 合金为基的含 Ti 元素预合金粉末, 并用其作为结合剂, 在粗真空钎焊条件下对金刚石与结合剂的粘结状况及 Ti 原子的扩散机理进行了分析, 为预合金粉末在金刚石工具中的工业应用提供理论和试验依据。

1 试验材料与方法

采用 HERMIGA100/30VIR 型高压雾化设备制备预合金粉末,雾化气体为高纯氩气。用 SE-TARAM labsys™ 型高温差示扫描量热分析仪(DSC)测定预合金粉末的熔点。将粉末与金刚石(粒径约 0.25 ~ 0.30 mm,浓度为 25%)按一定比例混合均匀后置入模具中在粗真空钎焊工艺条件(真空度 1×10^3 Pa,温度 1 151 K,升温速度 80 K/min,压力 35 MPa,保温时间 5 min)下烧制成 40 mm × 4 mm × 8 mm 的试样,钎焊设备为 TLZK2001 型真空钎焊炉。用 JSM-5610LV 扫描电镜(SEM)及 EDAX 能谱仪研究预合金胎体材料与金刚石之间的成分及结合状况,用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪分析结合界面的反应产物。

2 试验结果与分析

2.1 预合金粉末形貌分析

图 1 为用高纯氩气雾化法自制预合金粉末的形貌照片,从中看出粉末颗粒呈球状,粒径小于 $30 \mu\text{m}$,能谱分析显示制得的预合金粉末的成分与设计的成分基本一致,成分也比较均匀,现有研究表明^[10],粉末均一的合金化结构有利于降低烧结致密化温度,提高致密性和均匀性,从而改善金刚石工具胎体的磨损状态,同时提高胎体对金刚石的包镶能力和抗冲击性能,均一微结构还能防止人工混料时的混合不均匀,从而防止低熔点金属过早流失与偏析,利于产品的质量稳定。

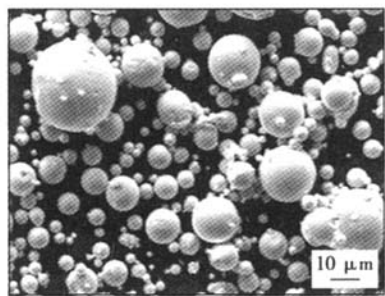


图 1 预合金粉末形貌

Fig.1 Morphologies of prealloyed powder

图 2 为粉末的 DSC 曲线,可知该粉末的熔点在 1 151 K 左右,低于金刚石的碳化温度,在此温度下烧结能实现液相烧结,有利于提高金刚石制品的致密度和强度。另外,通过试验观察发现,在该温度下,预合金粉末熔化后在石墨表面具有良好的流动

铺展性能。

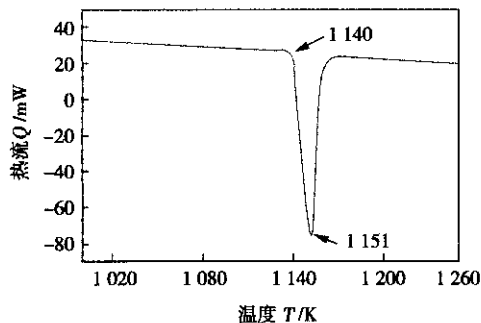


图 2 预合金粉末的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of prealloyed powder

2.2 预合金与金刚石界面分析

图 3 为试样的断口形貌,可以看出金刚石与胎体间无明显缝隙,表明预合金胎体能够很好地把持金刚石。另外在金刚石表面上明显看到黏附有一层物质,为分析这层黏附物质,将烧结试样浸泡于浓度为 60% 的 HNO_3 中 48 h,将包覆金刚石的合金溶解掉,如图 4 所示。

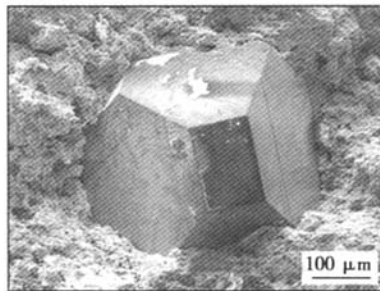


图 3 金刚石试样的断口形貌

Fig.3 Fracture morphologies of diamond samples

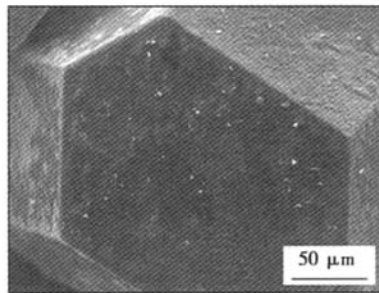


图 4 溶解后的金刚石

Fig.4 Surface morphology of diamond grits, whose bonding matrix has been leached away with HNO_3

为了检测金刚石与预合金粉末烧结后是否在界面微区发生化学冶金反应,对溶解出的金刚石进行 X 射线衍射分析,如图 5 所示,可以看出金刚石表面有 TiC 存在,说明预合金粉末中的 Ti 原子与金刚石

表面的 C 原子发生了化学反应。

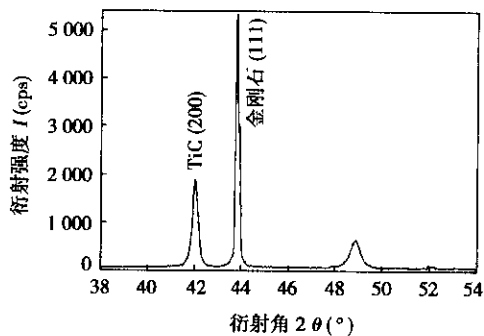
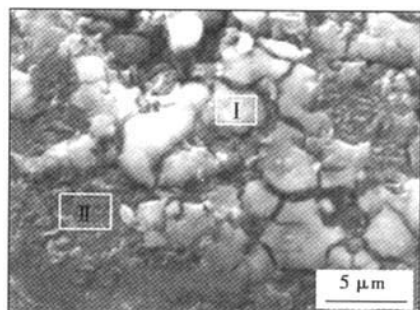


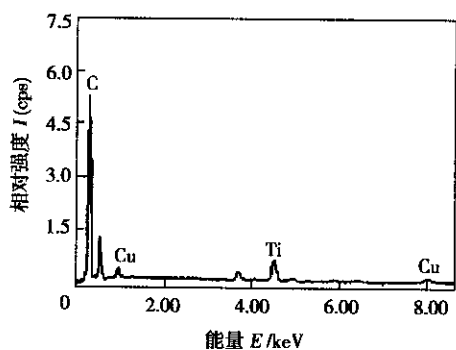
图 5 金刚石表面 X 射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction pattern on diamond surface

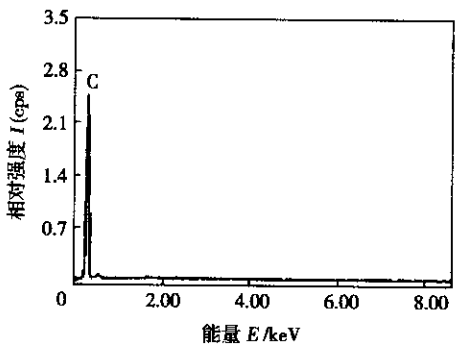
为进一步观察 TiC 在金刚石表面上的形态及其分布状况,将溶解出的金刚石在扫描电镜下观察,结果见图 6,可以看出,沿金刚石表面外延生长有非连



(a) 金刚石颗粒表面形貌



(b) I 区能谱



(c) II 区能谱

图 6 金刚石表面能谱分析

Fig.6 Energy spectrum analysis of diamond surface

续岛状白色物质,借助 EDAX 能谱仪对这些白色物质做成分分析。

由 I 区成分分析结果可知这些白色物质含有 Ti 元素和 C 元素,结合上述 XRD 分析结果,可以判定该白色岛状分布的物质为 TiC,正是由于 TiC 的生成,使得金属胎体与金刚石形成化学冶金结合。从 II 区成分分析结果可知白色岛状物质以外的黑色区域为金刚石,说明 TiC 是断续的分布于金刚石表面。由图 6 还可以看出 TiC 具有一定的厚度,由于它是一种硬脆相,如果 TiC 较厚且连续均匀的分布于金刚石表面,则在切割过程中当金刚石颗粒受到冲击时,容易在其与金刚石界面处产生裂纹,使金刚石颗粒脱落,因此 TiC 不能太厚且不能连续分布于金刚石表面,故还须探讨控制 TiC 厚度及分布状态的方法。

图 7 为金刚石与胎体金属界面处元素 Ti 的线扫描图,可见,在金刚石与胎体之间的界面微区有很明显的 Ti 元素谱线,说明元素 Ti 在金刚石与胎体界面处富集, Ti 原子在烧结过程中向金刚石表面扩散,与金刚石界面层反应生成 TiC。

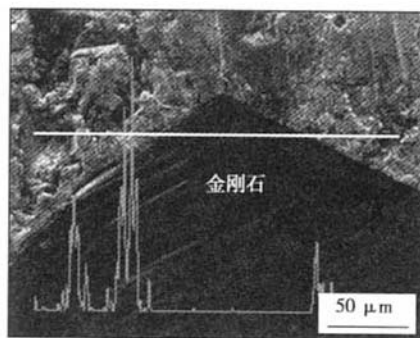


图 7 Ti 元素线扫描图

Fig.7 Line-scanning of Ti

2.3 分析与讨论

上述试验结果证实,在金刚石与预合金胎体金属界面形成了碳化物(TiC),金刚石与胎体金属实现了化学冶金结合。TiC 在金刚石与胎体材料之间界面的生成是一个动力学过程,烧结过程中, Ti 原子和 C 原子同时向界面扩散发生两相界面反应: C + Ti → TiC。此反应生成的碳化钛十分稳定,而且可在金刚石晶体上外延生长,当温度达到一定值时,即在金刚石和合金溶液间形成了一薄层稳定的 TiC 过渡层,当 TiC 在金刚石表面生成后, TiC 的生长速率受 TiC 晶格中扩散较慢的原子控制,由于在 TiC 晶粒中 C 原子的扩散速率比液相胎体合金中 Ti 原子的扩散速率慢^[11],因此形成 TiC 晶粒需要更多的 Ti 原子,所以大量的 Ti 原子不断向界面处迁移与 C 原子

反应生成 TiC。正是由于在金刚石表面发生碳化物形成反应生成 TiC,不仅降低了金刚石与预合金粉末的界面张力,而且能促进碳化物形成元素向内界面的输运^[12],促进金刚石和金属持续地发生碳化物形成反应,从而实现了金刚石与胎体金属之间的化学键结合,提高了金刚石与胎体金属的结合强度,减少了金刚石在工作过程中的脱落机会,延长了金刚石制品的寿命。

3 结 论

(1) 采用高纯氩气雾化法制备的预合金粉末成球形,粉末成分均匀,熔点约为 1 151 K。

(2) 在粗真空钎焊试验条件下,CuMn 基预合金粉末中的 Ti 原子在金刚石表面富集,与金刚石表面的 C 原子发生化学冶金反应生成 TiC,且呈岛状断续分布于金刚石表面,成为连接金刚石与胎体金属的桥梁,也是实现金刚石与胎体有高结合强度的主要因素。

参考文献:

- [1] 林增栋. 金属—金刚石的粘结界面与金刚石表面的金属化[J]. 粉末冶金技术, 1989, 7(1): 1-8.
- [2] 吴贻琨, 于清. 粉末冶金铁基金刚石胎体材料的表面分析

- [J]. 功能材料, 1994, 125(4): 370-375.
- [3] 李晨辉, 熊惟皓, 吕海波. Cr 在金刚石工具胎体材料中的应用[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(6): 343-347.
- [4] 孟卫如, 徐可为, 杨吉军, 等. 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.
- [5] 邹贵生, 吴爱萍, 高守传, 等. Ag-Cu-Ti 活性钎料真空钎焊钨、石墨与铜的研究[J]. 新技术新工艺, 2000(6): 40-42.
- [6] 宋月清, 甘长炎, 夏志华, 等. 预合金粉末在金刚石工具中的应用研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1997(1): 2-7.
- [7] Clark I E, Kamphuis B J. Cobalite HDR-a new prealloyed matrix powder for diamond construction tools[J]. Industrial Diamond Review, 2000(3): 177-182.
- [8] 张绍和, 杨凯华. 金刚石工具预合金胎体粉末制备技术[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2000(2): 26-29.
- [9] 蔡方寒, 唐霞辉, 秦应雄, 等. 金刚石工具用预合金粉末的研究动态[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2004(5): 77-80.
- [10] 徐浩强, 麻洪秋, 罗锡裕, 等. 雾化预合金胎体粉末的制备及其在金刚石工具中的应用[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2004(1): 45-48.
- [11] Sheng Fang Huang, Hsien Lung Tsai, Shun Tian Lin. Effects of brazing route and brazing alloy on the interfacial structure between diamond and bonding matrix[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84(2): 251-258.
- [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.

作者简介: 袁洁, 女, 1982 年出生, 硕士研究生。主要从事金刚石工具制造技术方面的研究。发表论文 2 篇。

Email: jieyu908@126.com

CuMn基含Ti预合金钎焊金刚石的结合界面分析

作者: 袁洁, 赵宁, 南俊马, 徐可为, YUAN Jie, ZHAO Ning, NAN Junma, XU Kewei
作者单位: 西安交通大学, 金属材料强度国家重点实验室, 西安, 710049
刊名: 焊接学报 ISTIC EI PKU
英文刊名: TRANSACTIONS OF THE CHINA WELDING INSTITUTION
年, 卷(期): 2007, 28(6)
被引用次数: 1次

参考文献(12条)

1. 李晨辉;熊惟皓;吕海波 Cr在金刚石工具胎体材料中的应用[期刊论文]-粉末冶金技术 2001(06)
2. 吴贻琨;于清 粉末冶金铁基金刚石胎体材料的表面分析 1994(04)
3. 林增栋 金属金刚石的粘结界面的与金刚石表面的金属化 1989(01)
4. 蔡方寒;唐霞辉;秦应雄 金刚石工具用预合金粉末的研究动态[期刊论文]-金刚石与磨料磨具工程 2004(05)
5. 卢金斌;徐九华;徐鸿钧 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[期刊论文]-焊接学报 2004(01)
6. Sheng Fang Huang;Hsien Lung Tsai;Shun Tian Lin Effects of brazing route and brazing alloy on the interfacial structure between diamond and bonding matrix[外文期刊] 2004(02)
7. 徐浩强;麻洪秋;罗锡裕 雾化预合金胎体粉末的制备及其在金刚石工具中的应用[期刊论文]-金刚石与磨料磨具工程 2004(01)
8. 张绍和;杨凯华 金刚石工具预合金胎体粉末制备技术[期刊论文]-金刚石与磨料磨具工程 2001(02)
9. Clark I E;Kamphuis B J Cobalite HDR-a new prealloyed matrix powder for diamond construction tools 2002(03)
10. 宋月清;甘长炎;夏志华 预合金粉末在金刚石工具中的应用研究 1997(01)
11. 邹贵生;吴爱萍;高守传 Ag-Cu-Ti活性钎料真空钎焊钨、石墨与铜的研究[期刊论文]-新技术新工艺 2002(06)
12. 孟卫如;徐可为;杨吉军 金刚石工具真空钎焊钎料的适应性[期刊论文]-焊接学报 2004(01)

引证文献(1条)

1. 王丽卿. 吴占海. 郭佳 钎焊金刚石工具性能影响因素研究[期刊论文]-机械工程师 2010(7)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hjxb200706018.aspx