

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

卢金斌¹, 徐九华¹, 徐鸿钧¹, 傅玉灿^{1*}, 姜澄宇²

(1. 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016;

2. 西北工业大学 机电学院, 西安 710072)

摘 要: 采用 Ni—Cr 合金钎料, 适当控制钎焊工艺, 实现了金刚石与钢基体的高强度连接。采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)及 X 射线衍射结构分析了真空加热条件下, Ni—Cr 合金钎料与金刚石之间的界面反应, 探讨了钎料与金刚石界面处碳化物的形成机理。结果表明, Ni—Cr 合金钎料中的 Cr 和少量 Si 在金刚石表面富集并与金刚石中的 C 发生反应生成 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 碳化物, 其中 Cr_7C_3 呈笋状生长, Cr_3C_2 呈片状, 可能有少量 SiC 生成。金刚石与钎料的界面形成了金刚石 \(\text{SiC}\) \(\text{Cr}_3\text{C}_2\) \(\text{Cr}_7\text{C}_3\) 钎料的梯度材料, 实现了 Ni—Cr 合金与金刚石的冶金结合。

关键词: 钎焊; 碳化物; 金刚石; 界面反应动力学; 扩散

中图分类号: TG401 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253—360X(2004)01—21—04



卢金斌

0 序 言

目前工业中使用的单层超硬磨料工具可以达到其它工具所无法比拟的最高工作速度, 在高速特别是超高速磨削中占据着无可争议的主导地位。但单层电镀超硬磨料工具其磨料只是被机械包埋、镶嵌在金属基体中, 金刚石易与金属基体分离, 大大降低了金刚石工具的寿命和性能。为提高金刚石的把持力, 金刚石的出刃高度一般只有粒径的 20%~30% 左右, 否则, 工作过程中金刚石易脱落, 而不能得到有效利用。

单层钎焊超硬磨料工具其钎焊时, 超硬磨料与钎料在界面上发生了诸如溶解、扩散、化合之类的相互作用, 从根本上改善了磨料、结合剂(钎料合金)、基体三者间的结合强度, 实现了三者界面的化学冶金结合, 磨料裸露高度可达 70%~80%, 而不脱落, 因而钎焊砂轮锋利, 容屑空间大, 不易堵塞, 磨料利用率高, 且具有节能环保的重要意义。

作者用 Ni—Cr 合金活性钎料作为连接材料, 对金刚石与钢基体的焊接做了一些工作。主要是通过

适当的 Ni—Cr 合金活性钎料钎焊金刚石, 使其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金刚石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与基体金属间形成牢固的连接^[1]。

上述研究均是有关金刚石的焊接工艺, 而对焊接界面碳化物微观形态、分布及界面反应的分析至今未见报道。作者的主要研究内容是, 借助扫描电镜, 确定了碳化物的存在及其形态, 利用能谱仪测出了 Cr、C 的分布情况; 并从热力学和动力学的角度分析了各元素的扩散机理及碳化物形成的机理。

1 试验条件及方法

选用 GB/T 6405—94 标准 SMD40/50 金刚石, 钎料为 Ni—Cr 合金, 其接头结构如图 1 所示, 熔化温度 1 000 °C; 在 VOQ2—80 型真空淬火炉中钎焊; 真空度 < 0.001 Pa; 适宜的钎焊温度, 适宜的保温时

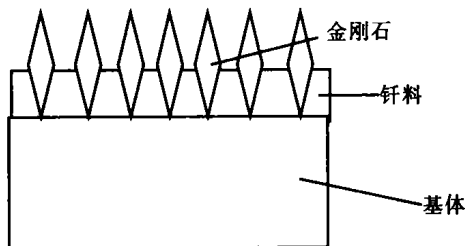


图 1 接头结构示意图

Fig. 1 Joint framework schematic diagram

收稿日期: 2003—04—21

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); 航空科学基金资助项目(01H52053, 03H52066)

*参加此项研究工作的还有肖冰

间,然后随炉冷却。

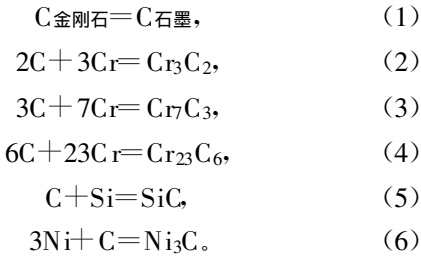
测试分析方法,用日本电子公司(JEOL)JSM—6300 型扫描电镜(SEM)及美国 KEVEX 公司 X 射线能谱仪(EDS)对金刚石与钎料的断口和金刚石表面的碳化物进行形貌观察,对界面各元素的分布做了线扫描,对碳化物做了 X 射线衍射的结构分析。

2 试验结果与分析

2.1 合金钎料成分对连接强度的影响

固体与液体接触,当体系的吉布斯自由能降低时可达到润湿。对于金刚石与金属体系而言,物理润湿的润湿性一般是比较差,其润湿过程的推动力主要是范德华力和色散力。反应润湿是在润湿过程中发生化学反应,有新相在界面生成^[2]。能与金刚石发生反应的元素称为活性元素,含有活性元素组分且在润湿过程中起到主要作用的钎料称之为活性钎料。由于金刚石具有特殊的晶体结构,很难为一般的熔化金属或合金所浸润,碳化物形成元素如 Ti、Cr、W 及非金属 B、Si 等在一定条件下可与金刚石中的 C 元素在金刚石表面形成碳化物。发生碳化物形成反应,不仅可以降低内界面张力,而且能促进碳化物形成元素向界面的输运^[3,4],促进金刚石和金属持续地发生碳化物形成反应。试验选用 Ni—Cr 合金旨在金刚石表面形成碳化物,使其连接牢固。钎料对金刚石的浸润良好,金刚石试样没有发现金刚石脱落且连接牢固。

Ni—Cr 活性钎料中含有 Ni、Cr、B、Si 等合金元素,因此钎焊金刚石的过程中,界面反应比较复杂,根据相图可能发生的反应如下



考虑到在钎焊过程中和服役环境近似于等压情况,因此,利用冶金热力学方法,选用了最小自由能为基本判据。即在恒温恒压条件下,封闭体系中过程自发进行的方向是使其自由能降低的方向。

根据资料^{5,6]}标准状态下 C_{金刚石}=C_{石墨}的 $\Delta G_m=453.2(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, $\text{C}+3/2\text{Cr}=1/2\text{Cr}_3\text{C}_2$ 的 $\Delta G_m=-10\,500-0.3\,T(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, $\text{C}+7/3\text{Cr}=1/3\text{Cr}_7\text{C}_3$ 的 $\Delta G_m=-14\,200-1.39\,T(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$, $\text{C}+23/6\text{Cr}=1/6\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 的 $\Delta G_m=-16\,400-1.2\,T$

$(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$, $\text{C}+\text{Si}=\text{SiC}$ 的 $\Delta G_m=-26\,700+2.0\,T(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, $3\text{Ni}+\text{C}=\text{Ni}_3\text{C}$ 的 $\Delta G_m=9\,200-1.1\,T(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$,从 ΔG_m 计算结果,可看出 Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ 和 SiC 在钎焊温度下都可能生成,但标准的 $\Delta G_m<0$ 是反应能够进行的必要条件,并不是充分条件。 ΔG_m 是个状态函数,只与反应的始末状态有关,不考虑反应发生过程,而一个反应在进行过程中还会遇到各种阻力。而 Ni₃C 的 $\Delta G_m>0$,故其是不可能生成。金刚石向石墨转化的 ΔG_m 远小于碳化物的 ΔG_m ,所以钎焊过程中金刚石发生石墨化的可能性较小。

2.2 金刚石与 Ni—Cr 合金结合元素的扩散与分布

图 2 是对试样断口沿金刚石与 Ni—Cr 合金界面扫描形貌照片,借助能谱仪对界面微区进行线扫描,可以看到 Ni、Cr 元素都具有明显的偏析,其中靠近金刚石处 Cr 元素有高的浓度分布,达到 90%以上,同时发现 Si 在界面处的含量也超过了钎料中 Si 的含量,高于 Ni—Cr 合金中 10%Cr 和 1.5%的 Si 含量。

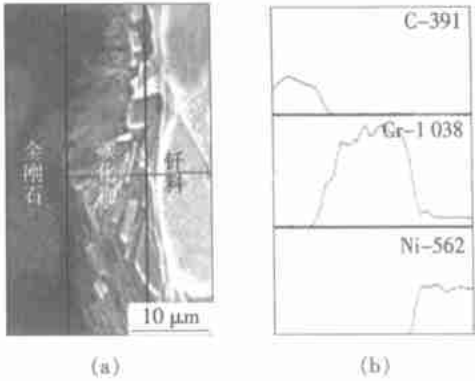


图 2 金刚石与 Ni—Cr 合金界面扫描形貌及线扫描

Fig. 2 Concentration curves of elements

钎料中活性元素能否向金刚石侧偏聚,不仅与活性元素和金刚石的反应吉布斯自由能 ΔG 有关,还与活性组元在合金中存在状态(即与其它组元结合方式)有关。在试验中 Cr 与 C 反应的 ΔG 较大,且其含量较高,因此其活度较高,但 B 因部分固溶于钎料,且 B 和 Cr、Ni 形成化合物 CrB 及 Ni₃B,其活度很低。而 Si 形成化合物稳定性较差, Si 有一定的活度。

2.3 碳化物形貌结构分析

图 3 是金刚石钎焊试样经深腐蚀后,金刚石表面放大 6 000 倍的 SEM 形貌照片。可见,在金刚石表面显露出由于界面反应外延生成断续的片状碳化物,并发现一些笋状化合物(其直径大约是 1 μm)从片状碳化物层(厚度大约是 1 μm)中生长出来,垂直或倾斜于界面向钎料内部延伸。对图 3 中的片状碳

化物进行 EDX 分析表明, 其成分大体接近 Cr_3C_2 , 靠近钎料的笋状碳化物, 碳的含量较少, 大体接近 Cr_7C_3 , 其成分见表 1。碳化物 Cr_3C_2 是斜方晶系, 其晶胞形状为: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。碳化物 Cr_7C_3 是三方晶系, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。从上面可以看出, 其 Cr_7C_3 晶体形态符合得很好, 而 Cr_3C_2 的晶体形态不是很理想, 这可能是因为 Cr_3C_2 其生长是在金刚石表面受到了约束, Cr_7C_3 的生长是近乎自由生长状态, 故晶体形态符合得很好。进一步证明了其碳化物分别是 Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 。这些碳化物本身具有较高的强度和硬度, 而这些碳化物与金属钎料很容易形成钎焊结合, 这样靠碳化物形成元素的中介作用, 可使金刚石牢固地焊接在基体上, 达到冶金结合的效果。



图 3 碳化物的形貌(SEM)

Fig. 3 Micrographs showing a synthetic diamond grit coated carbide

表 1 金刚石表面碳化物定点成分(EDS)(摩尔分数, %)

Table 1 Composition of carbide on diamond surface

	Cr	C	Si	Ni
A	61.24	33.53	—	5.23
B	59.33	40.34	—	0.33
C	0.31	97.57	1.61	0.51

2.4 Cr 和 C 在界面中溶解与扩散的动力学分析

以往的研究表明^[1], 金刚石与活性钎料发生反应生成碳化物, 为了解释这一现象, 对真空炉中钎焊高温的条件下, Cr 和 C 的扩散和反应进行了动力学分析。

活性钎料钎焊金刚石反应层形成过程可分三个阶段, 第一阶段, 金刚石界面处的 C 原子与钎料中的 Cr 反应生成少量碳化物 Cr_3C_2 , 见图 4; 第二阶段, C 和 Cr 的扩散迁移; 第三阶段, 因生成的碳化物的阻挡而降低了 C 的扩散速度, 在生成片状 Cr_3C_2 的同时生成针状的碳化物 Cr_7C_3 , 见图 5, 从图中可见, 外面全部是 Cr_7C_3 。

真空加热过程中, 当熔融的钎料与金刚石开始

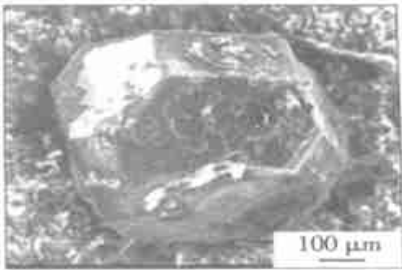


图 4 反应初始阶段的碳化物形貌
Fig. 4 Morphology of carbide at beginning of brazing

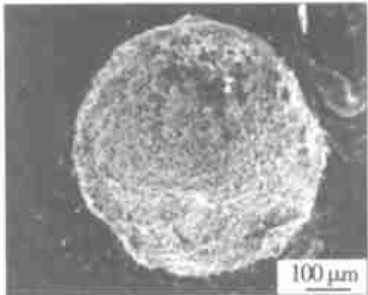


图 5 金刚石钎焊经过长时间反应的形貌
Fig. 5 Morphology of carbide at end of brazing

接触时, 金刚石表面存在位错露头处、生长台阶等缺陷^[7], 其 C 即开始向钎料中溶解, Cr 和 C 生成碳化物(此处 C 的含量较高, 优先生成的 Cr_3C_2 的熔点为 $1\,810\text{ }^\circ\text{C}$ 高于钎焊温度, Cr_3C_2 以金刚石为晶界开始形核生长), 液态钎料中的 Cr 开始向界面迁移, 随着反应的进行, Cr 和 C 化学势的降低, Cr 和 C 继续扩散。Cr 和 C 的溶解过程可以看成由扩散控制条件下相界面的移动问题。Cr 和 C 成分的变化在扩散区同时会发生多相反应, 并由 Cr—C 相图可知, 其反应层组织的形成, 应当遵循相图上浓度与各相区之间的关系, 由浓度低的相向高的相依次形成, 这些相应当向热力学稳定最大的方向发展。可知, 由金刚石—钎料界面依次是 δ 相、 α 相、 β 相等碳化物。金刚石表面存在许多晶体缺陷, 由于表面的化学能比内部的化学能高, 所以表面原子的扩散激活能比内部原子扩散激活能低。同时, 表面缺陷分布也不均匀。金刚石晶格畸变处, 原子的化学能最高, 又由于晶面内原子排列不规则, 原子在该处的扩散激活能更低, 原子的扩散速度更快, 因此 δ 相 Cr_3C_2 首先会在金刚石表面位错露头处, 生长台阶等缺陷呈点状析出, 随着时间的延长, 并连成片状, 接着会生成 Cr_7C_3 新相, 其整个过程由扩散+相变组成。并因钎料中的 Cr 是液态的, Cr 原子的迁移速度很快, 当 C 的浓度达到溶解极限时, Cr 与 C 迅速反应生成 Cr_3C_2 和 Cr_7C_3 。

图 6 为 Cr 与 C 界面反应示意图。从热力学上讲, Cr 和 C 向界面扩散的驱动力为金刚石界面两侧

Cr 与 C 的化学势梯度, 实测金刚石表面几乎只有 C 和 Cr, 根据二元扩散系统不出现双相区的原理^[3], 图6 应为溶解反应示意图。其中: C_{C_0} 为 C 在金刚石中的浓度, C_{C_1} 为 Cr_3C_2 处中 C 的浓度, C_{C_2} 为 Cr_7C_3 中 C 的浓度。 C_{C_3} 是钎料中 C 的浓度。 C 的浓度差 $C_{C_0}-C_{C_1}$ 是由金刚石向 Cr_3C_2 扩散的驱动力, 同理 $C_{C_1}-C_{C_2}$ 为 Cr_3C_2 向 Cr_7C_3 扩散的驱动力。 $C_{C_2}-C_{C_3}$ 是 Cr_7C_3 向钎料扩散的驱动力。而对 Cr 来讲, 由于 C 和 Cr 发生化学反应, 降低了碳化物中 Cr 的化学位, 因此导致钎料中的 Cr 进行上坡扩散。

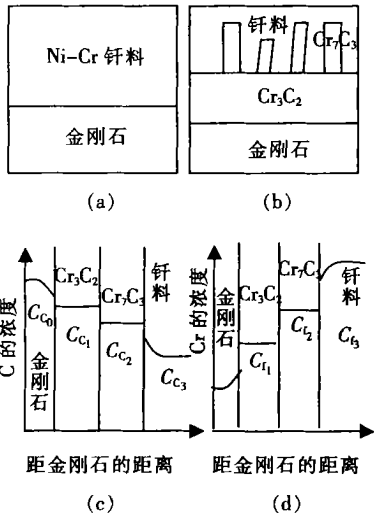


图6 金刚石与钎料反应示意图
Fig.6 Schematic diagram of reaction

Si 元素与金刚石的 C 元素同属原子晶体, 结构也与金刚石相似, 而 SiC 的晶体结构可以看作是在金刚石内将半数的 C 元素换成了 Si 原子, C 和 Si 之间仍以共价键结合。 Si 的晶格常数为 0.543 nm, 金刚石的晶格常数为 0.357 nm, SiC 的晶格常数为 0.436 nm。 根据能谱分析结果, 在金刚石颗粒与钎料的边界区 Si 元素含量较高, 并且此处有特殊层存在。 因此, 推断在金刚石与钎料间可能存在有新生相 SiC, 另从热力学判断完全可能生成。 这样, Si 和 SiC 在过渡层中起到诸如减小金刚石与碳化物之间巨大的晶格失配之类的重要作用, 及减小应力和增加连接强度^[8]。

综上所述, 真空条件下, 金刚石与钎料界面处发生了三种反应, 一是金刚石中的 C 向界面扩散; 二是 Cr 向界面的上坡扩散; 三是 C 和 Cr 碳化物的生成。 在金刚石表面上形成金刚石、SiC、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、钎料(其中可能有 $Cr_{23}C_6$)的类似碳化物增强金属基复合材料的复杂结构。

为了证实上述碳化物在界面的存在, 进行了 X

射线结构分析, 结果见图 7, 其主要衍射峰分别为金刚石、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 , 其中金刚石的衍射峰最强, 其次为 Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 。 SiC 可能生成量太小, 没有测到。 正是由于碳化物的形成, 减小了金刚石与钎料的界面张力, 相对提高了钎料的润湿性。

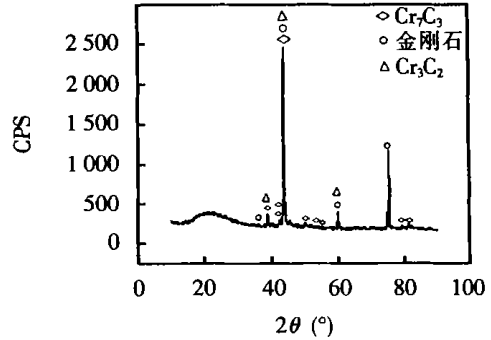


图7 X射线衍射图
Fig.7 XRD pattern of carbide

3 结 论

(1) 金刚石与钎料界面处 Cr_3C_2 碳化物的形态为片状, Cr_7C_3 为笋状, 与钎料最后形成类似碳化物增强的金属基复合材料的结构。

(2) Ni—Cr 合金真空钎焊金刚石的过程中金刚石为钎料溶解, 并生成 Cr_3C_2 及 Cr_7C_3 两类碳化物, 并可能有 SiC 的生成。

(3) 从热力学分析碳化物的生成为进一步合理地选择钎料元素和优化焊接工艺提供依据。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 陈康华, 包崇玺, 刘红卫. 金属/陶瓷润湿性[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(3): 6~10.
- [3] 戚正风. 扩散与固态相变[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998. 113~121.
- [4] 林增栋. 金刚石表面的金属化[J]. 磨料磨具与磨削, 1987, 38(2): 1~5.
- [5] 李文超. 冶金与材料物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [6] 石 霖. 合金热力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992.
- [7] 林清英, 孙 江. 人造金刚石金属包膜的显微观察[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1997, 102(6): 10~13.
- [8] 孙风莲, 于彦东, 孙平忠. 金刚石与 Co—Si 合金的固相连接[J]. 焊接学报, 1997, 18(3): 177~181.

作者简介: 卢金斌, 男, 1970 年 1 月出生, 博士研究生。研究方向为先进制造技术, 承担了 2 项国家自然科学基金资助项目的研究, 发表论文 3 篇。

Email: ljbjohn@163.com