

文章编号: 0258-7025(2009)11-3079-05

# Ni 基钎料激光钎焊金刚石磨粒界面显微结构及形成机理

杨志波<sup>1</sup> 徐九华<sup>2</sup> 刘爱菊<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 河南理工大学机械与动力工程学院, 河南 焦作 454000)  
<sup>2</sup> 南京航空航天大学机电学院, 江苏 南京 210016)

**摘要** 采用 Ni 基合金钎料, 在 Ar 气保护条件下, 对金刚石磨粒进行了激光钎焊试验研究。采用扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 及 X 射线衍射仪 (XRD) 分析金刚石磨粒与 Ni 基钎料结合界面的组织结构与物相组成, 并探讨了钎料与金刚石界面处碳化物的形成机理。测试结果表明, 激光钎焊过程中在金刚石表面附近形成的富 Cr 层与金刚石表面的 C 元素反应生成碳化物  $Cr_3C_2$ , 通过反应热力学与动力学分析显示界面反应产物可以依靠置换反应形成, 使金刚石磨粒与钎料实现了牢固结合。

**关键词** 激光技术; 激光钎焊; Ni 基合金; 界面微结构; 反应机理

**中图分类号** TG74 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093611.3079

## Delaminating Behavior and Formation Mechanism of the Interfacial Microstructure in the Laser Brazing Diamond with Ni-Cr Alloys

Yang Zhibo<sup>1</sup> Xu Jiuhua<sup>2</sup> Liu Aiju<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China)  
<sup>2</sup> College of Mechanical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China)

**Abstract** Brazing diamond grits to steel substrate using Ni-based filler alloy was carried out via laser in an argon atmosphere. The brazed diamond grits were detected by scanning electron microscopes (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The formation mechanism of carbide layers was discussed. All the results indicate that high strength bonding between diamond grits and the steel substrate has been successfully realized because the chromium in the Ni-based alloy segregated preferentially to the surface of the diamond to form a chromium-rich reaction product  $Cr_3C_2$ , and the bond between the alloy and the diamond is established through the reaction product.

**Key words** laser technique; laser brazing; Ni-base alloy; interfacial microstructure; reaction mechanism

## 1 引 言

金刚石是一种特殊的单质碳 (C), 其晶体结构属等轴面心立方晶系。金刚石中碳原子间的连接键为  $sp^3$  杂化共价键, 具有很高的结合力、稳定性和方向性。独特的晶体结构使金刚石具有自然界物质中最高硬度、刚性以及优良的抗磨损、抗腐蚀性和化

学稳定性。金刚石优异的物理机械特性决定了它是制作硬脆材料加工工具的理想原材料, 广泛应用于硬质合金、工程陶瓷、光学玻璃、半导体材料、花岗岩等硬脆材料的钻头、锯切工具、磨具、各式各样的磨削工具及其他重要的超硬耐磨表面<sup>[1]</sup>。

但是, 对于传统的金刚石固结磨料砂轮而言, 其

收稿日期: 2009-05-20; 收到修改稿日期: 2009-06-22

基金项目: 国家自然科学基金 (50175052)、河南省教育厅自然科学基金 (2009B460005) 和河南理工大学博士基金 (B2009-79) 资助项目。

作者简介: 杨志波 (1974—), 男, 博士, 讲师, 主要从事超硬磨料工具激光制造技术、难加工材料的精密高效加工技术的研究。E-mail: yangzhibo2001@163.com

磨粒只是被机械包埋镶嵌在镀层或胎体金属中,界面缺乏结合力,在负荷较重的高效磨削作业中,砂轮磨粒或镀层易脱落,为增加把持力就必须增加结合剂层厚度,其结果又会带来磨粒裸露高度和容屑空间减小,砂轮容易堵塞等问题<sup>[2~4]</sup>。目前,国内外相关研究机构正在积极开发新一代单层钎焊金刚石砂轮,期望借助磨粒、活性钎料、砂轮基体之间的高温化学和冶金反应,实现结合剂层对磨粒的牢固把持,从而满足重负荷高效磨削加工的要求。

迄今为止,尽管姚建华等<sup>[9]</sup>对激光焊接金刚石薄壁钻工艺进行了研究,杨卫红等<sup>[4,5]</sup>对 Cu 基钎料激光钎焊金刚石颗粒的工艺及界面结合情况进行了探讨,卢金宾等<sup>[6,7]</sup>对金刚石磨粒与 Cu 基和 Ni 基合金的钎焊界面结合特征进行了分析,这些专家学者在文献中都观察了活性元素在结合界面的偏聚现象,确定了部分新生化合物的种类,但对有关界面微观组织结构与形成机理的分析一直未见深层次的报道。本文采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)探测了在激光扫描加热工艺下,钎焊磨粒表面的新生化合物形貌和微观组织结构,并从界面反应热力学和相关原子的动态扩散行为方面探索了界面微观结构的形成机理。

## 2 试验条件与方法

试验用的材料为无镀膜金刚石,粒度 40/50 目;其原始形貌如图 1 所示,基体材料为 45# 钢,加工成 25 mm×15 mm×10 mm 的长方体试样;钎料为 Ni-Cr 合金,熔化温度区间为 1000~1050 ℃。为消除各种不洁因素的影响,保证熔融钎料在钎焊母材表面的铺展和润湿效果,将基体、磨粒表面进行去油、去污处理;按基体/钎料/磨粒三层顺序制作试样,然后置入由 CO<sub>2</sub> 激光器、数控加工机床、气体保护装置组成的钎焊设备中进行激光钎焊。

激光钎焊在 TJ-HL-T5000 型横流式 CO<sub>2</sub> 数控



图 1 金刚石磨粒原始形貌

Fig. 1 Original morphology of diamond

激光机上进行。初选激光模式为 TEM<sub>00</sub> 模。试验过程中通过调整激光功率、扫描速度和光斑大小来控制钎焊过程<sup>[8,9]</sup>,通过工艺试验,选择最优的光斑直径、激光功率和扫描速度组合来实现金刚石磨粒的钎焊。

测试分析方法:利用日本电子公司(JEOL)JSM-6300 型 SEM 对钎焊金刚石试样作整体、侧面及经深腐蚀后的形貌进行观察;用美国 KEVEX 公司 X 射线 EDS 对横截面上钎料合金元素的分布作线扫描分析;用日本理学公司的 D/max XRD 对金刚石表面的碳化物作结构分析。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 钎焊金刚石界面元素分布特征

图 2 为钎焊后 Ni-Cr 合金与金刚石的结合形貌,从外观上看,金刚石边缘被很多呈月牙型的 Ni-Cr 合金包覆着。很明显, Ni-Cr 合金对金刚石磨粒表现出较好的浸润性,这表明金刚石磨粒与熔融钎料发生了润湿反应,此外,金刚石晶形完整,棱角分明,无裂纹、石墨化现象。

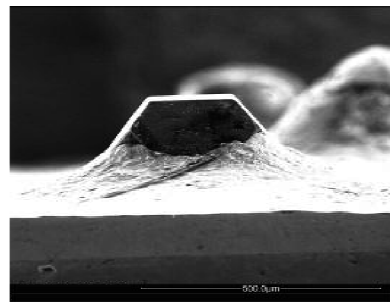


图 2 金刚石磨粒侧面 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of the diamond

图 3 显示了金刚石与 Ni-Cr 合金界面的结合特征,可以看出, Ni, Cr, Si 元素都具有明显的浓度梯度,其中靠近金刚石处 Cr 元素有较高浓度分布,远高于 Ni-Cr 合金中 Cr 含量。可见, Cr 原子在激光钎焊过程中发生了扩散偏聚。

尽管在图 3 中的界面元素分布曲线已经显示出磨粒与钎料结合界面之间存在元素的扩散现象,但还不能确定界面新生化合物种类,而化合物的分布形式对于磨粒与钎料层之间的结构过渡具有极其重要的影响,原因在于, Ni 基钎料和金刚石磨粒是性能完全不同的两类材料,钎料层属于金属键结合的塑性材料,而磨粒主要是共价键结合的脆性材料。如果可以依靠化合物内部结合键使磨粒与钎料层之间的成分和结构逐层过渡,那么这对于降低异种材

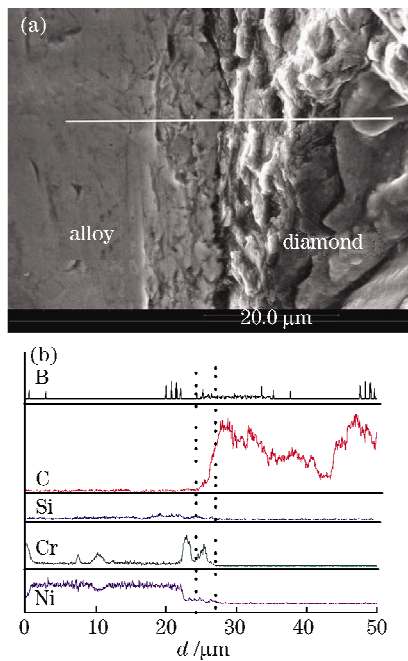


图3 金刚石磨粒与 Ni-Cr 钎料界面结合特征

Fig. 3 Microstructure characteristics of bonding interface between diamond and Ni-Cr alloy

料钎焊接头的残余应力和提高其结合强度将具有显著促进作用<sup>[7~9]</sup>。

### 3.2 金刚石磨粒与 Ni 基合金钎料界面显微组织结构

为深入分析钎焊金刚石磨粒表面新生化合物种类及显微结构,对切割后的钎焊试样进行选择腐蚀,然后分别对其进行形貌观察(图4,图5)和 X 射线衍射分析(图6)。



图4 腐蚀后的金刚石表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of diamond after etching

很明显,钎焊金刚石表面形成了切向生长的反应产物。钎焊金刚石的 XRD 谱显示这些反应产物是铬的碳化物  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 。在金刚石和 Ni-Cr 钎料界面反应体系中,合金中 Cr 的含量较高,参与反应的活度相应较大。以往的研究<sup>[7]</sup>表明,Cr-C 反应是一种扩散型反应,热力学上,铬与碳在 1050 °C 时形成  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的标准自由能  $\Delta G_0 = -71555 \text{ GJ/mol}$ ,标准自由能  $\Delta G_0$  的值很小,铬与碳很容易形成化合物。

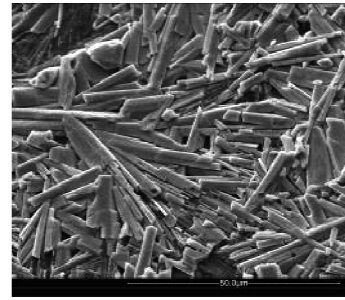


图5 金刚石表面生成物的形貌

Fig. 5 Morphology of carbide in the surface of brazed diamond

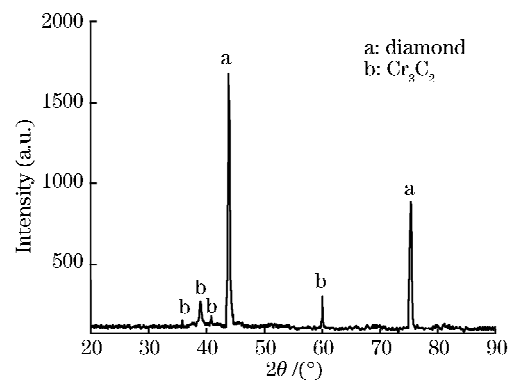


图6 激光钎焊金刚石的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD pattern of the reaction products on the diamond surface

对于金刚石-金属体系,若赋予一定的反应时间,由于扩散的碳浓度梯度,正如试验结果看到的一样, $\text{Cr}_3\text{C}_2$  紧贴金刚石的表面形核并外延生长,最终在金刚石表面形成一层 Cr 的碳化物层。并且  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的线膨胀系数( $9.70 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )介于金刚石(约为  $1.5 \times 10^{-6} \sim 4.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )和钎料(约为  $1.2 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ )之间,具有缓解因金刚石和钎料层的线膨胀系数不同而可能产生的应力作用;所以该层对金刚石有很强的结合力,并具有极好的热稳定性。

### 3.3 金刚石与 Ni-Cr 钎料界面反应动力学分析

金刚石与 Ni-Cr 合金的钎焊界面反应,主要是由组成金刚石的 C 原子向钎料层中扩散以及钎料中 Cr 原子向磨粒表面偏聚而引起的反应扩散过程。界面反应扩散层产生的原因可归结为两方面:一是由于液态钎料毛细现象引起的物理渗透;二是钎料合金中 Cr 元素的扩散以及与金刚石磨粒的化学反应。因此该扩散也可称为反应扩散。反应扩散的速度受化学反应速度和 Cr 原子扩散速度两个因素的综合影响。

在金刚石磨粒激光钎焊过程中,当钎焊试样被激光扫描加热到一定温度后,金刚石磨粒的晶格振

动加剧,使得碳原子或碳原子集团通过孔隙空位和空位集团等缺陷开始向钎料中扩散,由于碳原子表面存在悬键,而铬是 3d 壳层缺电子的过渡族金属,通过 d-sp<sup>2</sup> 和 d-sp<sup>3</sup> 相互作用,它们在高温下形成碳化物。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,由浓度低的相向浓度高的相依次形成,这些相应当向热力学稳定性最大的方向发展。故由金刚石到钎料的界面依次是  $\delta$  相、 $\alpha$  相、 $\beta$  相等碳化物。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,金刚石表面存在许多晶体缺陷,缺陷分布也不均匀。金刚石晶格畸变处,原子的化学能最高,又由于晶面的原子排列不规则,原子在该处的扩散激活能更低,原子的扩散速度

露头处、生长台阶等缺陷呈点状析出,随着时间的延长,连成片状(见图 5),其整个过程由扩散加相变组成<sup>[10]</sup>。

当碳化物  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  晶核以金刚石为晶界开始形核生长,在界面处消耗大量的活性元素 Cr,降低了界面处 Cr 的含量,从而使得钎料层内的 Cr 元素浓度梯度急剧增大,这就为结合剂层中远离磨粒的 Cr 元素向界面微区不断扩散提供了驱动力。钎料中的 Cr 含量越高,则浓度梯度越大,那么 Cr 的扩散速度越快,这有利于界面反应层的增厚。如图 7 所示为界面反应示意图,图中  $C_0$  为钎料层中原始的 Cr 含量,  $C_{\text{Cr}}^{\text{diamond}}$  为金刚石磨粒中的 Cr 含量,  $C_{\text{Cr}}^{\text{comp}}$  为界面化合物中的 Cr 含量,  $C_{\text{Cr}}$  为钎料层中靠近界面层处随时间变化的 Cr 含量。

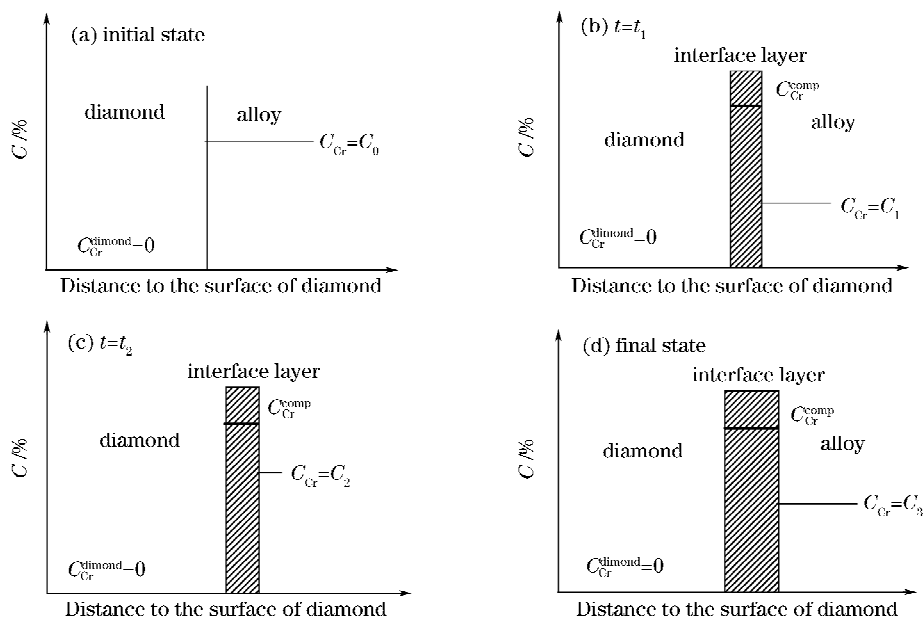


图 7 界面反应示意图

Fig. 7 Schematic diagram of reaction

随着温度的升高,钎料成为熔融态并且随反应的进行,Cr 和 C 继续扩散,这时 Cr 的扩散主要受钎料与磨料界面处 Cr 含量的浓度梯度决定。Cr 和 C 的溶解过程可以看成由 Cr 扩散控制条件下相界面的移动问题。Cr 和 C 成分的变化在扩散的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,即在金刚石表面由内向外将依次生成碳化物  $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 。所生成碳化物结构取决于活性 C 原子和活性 Cr 原子的相对数量,当 Cr 原子数量不足时生成  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,Cr 原子数量充足时则生成

$\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,Cr 原子过剩时生成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ <sup>[9~11]</sup>。在本研究中只发现了  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  生成,可能是由于激光钎焊作用时间很短,反应动力不足,Cr 元素来不及扩散到形成  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  的浓度所致。

## 4 结 论

Ni-Cr 合金钎料中的活性元素 Cr 以及组成磨粒的 C 元素在激光钎焊过程中发生了扩散偏聚,界面区域形成了  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的显微组织结构,这种微结构具有较好的化学键和力学性能过渡特性,是金刚石和基体结合的“纽带”。

## 参 考 文 献

- 1 Jiang Rongchao. Increasingly developing the diamond brazed technology and products and its industrialization [J]. *Superhard Material Engineering*, 2006, **18**(1):36~43  
姜荣超. 加快金刚石钎焊工艺及其制品的发展与产业化[J]. *超硬材料工程*, 2006, **18**(1):36~43
- 2 Xiao Bing, 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, **121**(2):23~26  
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, **121**(2):23~26
- 3 Yao Jianhua, Chen Zhijun, Sun Dongyue *et al.*. Technique and performance of laser welding diamond core drill bit [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(7):657~661  
姚建华, 陈智君, 孙东跃等. 激光焊接金刚石薄壁钻工艺与性能[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(7):657~661
- 4 Yang Weihong, Tang Xiaohui, Qin Yingxiong *et al.*. High power CO<sub>2</sub> laser brazing of diamond grits [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4):569~573  
杨卫红, 唐霞辉, 秦应雄等. 高功率 CO<sub>2</sub> 激光钎焊金刚石颗粒[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4):569~573
- 5 Sheng-Fang Huang, Hsien-Lung Tsai, Shun-Tian Lin. Laser brazing of diamond grits using a Cu-15Ti-10Sn brazing alloy [J]. *Materials Transactions*, 2002, **43**(10):2604~2608
- 6 Lu Jinbin, Xu Jiuhua, Fu Yucan *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, **2**:251~256  
卢金宾, 徐九华, 傅玉灿等. 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, **2**:251~256
- 7 Sheng-Fang Huang, Hsien-Lung Tsai, Shun-Tian Lin. Laser brazing of diamond grits using a Cu-15Ti-10Sn brazing alloy [J]. *Materials Transactions*, 2002, **43**(10):2604~2608
- 8 A. Ersoy, S. Buyuksagic, U. Atici. Wear characteristics of circular diamond saws in the cutting of different hard abrasive rocks [J]. *Wear*, 2005, **258**:1422~1436
- 9 A. J. Shih, W. I. Clark, J. L. Akemon. Wear of the blade diamond tools in truing vitreous bond grinding wheels Part II. Truing and grinding forces and wear mechanism [J]. *Wear*, 2001, **250**:593~603
- 10 Ma Bojiang, Xu Hongjun, Fu Yucan *et al.*. Study on the grain damage characteristics of diamond quills in face grinding [J]. *China Mechanical Engineering*, 2004, **6**:1085~1087  
马伯江, 徐鸿钧, 傅玉灿等. 金刚石磨盘磨削的磨粒损伤特性研究[J]. *中国机械工程*, 2004, **6**:1085~1087
- 11 Y. C. Fu, B. Xiao, J. H. Xu. Machining performance of monolayer brazed diamond tools source [J]. *Key Engineering Materials*, 2004, **258-259**:73~77