

界面反应对 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料磨损性能的影响

高阳 肖海波 刘咏 张伟

Effect of interfacial reaction on wear properties of $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composites

GAO Yang, XIAO Haibo, LIU Yong, ZHANG Wei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220331.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金刚石/Al(或AlSi合金)复合材料性能衰退及抑制

Decline and restrain for the thermal conductivity of diamond/Al (or AlSi alloy) composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 669–676 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180530.005>

基体中Ti元素含量对金刚石/Cu–Ti复合材料热导率的影响

Influence of minor Ti addition in matrix on the thermal conductivity of Diamond/Cu–Ti composites

复合材料学报. 2018, 35(4): 910–919 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170612.002>

球磨–转喷微注法制备纳米 Al_2O_3 颗粒/Al(7075)复合材料的组织及磨损特性

Microstructure and wear properties of nano- Al_2O_3 /Al(7075) composites fabricated by ball milling–spray–stirring process

复合材料学报. 2020, 37(10): 2512–2517 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200221.001>

基于真空热压扩散法的金刚石/Ti界面生成机制

Formation mechanism of diamond/Ti interface based on vacuum hotpressing diffusion method

复合材料学报. 2020, 37(12): 3168–3176 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200519.001>

类金刚石纳米薄膜的表面摩擦规律及磨损模型

Surface friction law and wear model of nanoscale diamond-like carbon film

复合材料学报. 2018, 35(6): 1674–1682 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170807.002>

静电纺丝制备金刚石/聚丙烯腈杂化复合纤维

Preparation and thermal properties of the diamond/polyacrylonitrile composite fibers generated from electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(11): 2919–2926 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180122.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

界面反应对 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料磨损性能的影响



分享本文

高阳¹, 肖海波^{1,2}, 刘咏^{*1}, 张伟^{*1}

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 盘星新型合金材料(常州)有限公司, 常州 213000)

摘要: 金刚石超硬磨具在高端芯片加工、3C 陶瓷等领域发挥的作用日益重要, 粘结相与金刚石的界面结合情况在很大程度上影响了金刚石超硬复合材料的力学和磨损性能。为了研究粘结相和金刚石的界面结合情况, 采用放电等离子烧结方法制备了 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料, 通过热力学计算和实验研究了粘结相和金刚石颗粒的界面反应。结果表明: 烧结过程中, 金属粘结相中的 Cr 元素与金刚石在界面处发生了化学反应, 生成 Cr—C 化合物, 且 Cr—C 化合物层的厚度随着烧结温度的升高而增加。当烧结温度达到 950℃ 时, Cr—C 化合物反应层均匀连续, 厚度大约为 1.1 μm。复合材料粘结相与金刚石颗粒的粘结系数随着 Cr—C 化合物层厚度的增加而增大。摩擦磨损测试表明, 在 900℃ 和 950℃ 烧结的样品表面, 粘结相在摩擦过程中首先被磨除, 金刚石随后露出, 而 Cr—C 界面反应层有助于保持对金刚石颗粒的把持能力, 提高复合材料的磨削性能。因此, 适当的界面反应可提升金刚石复合材料的服役性能。

关键词: 多主元合金; 粘结相; 金刚石复合材料; 界面反应; 磨损性能

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)02-1105-13

Effect of interfacial reaction on wear properties of $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composites

GAO Yang¹, XIAO Haibo^{1,2}, LIU Yong^{*1}, ZHANG Wei^{*1}

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Peshing New Metal (Changzhou) CO., LTD., Changzhou 213000, China)

Abstract: Diamond superhard abrasive tools play an increasingly important role in high-end chips, 3C ceramics processing and other fields. The interface between binder phase and diamond greatly affects the mechanical and wear properties of diamond superhard composites. In order to study the interfacial bonding between binder phase and diamond, $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composite was prepared by spark plasma sintering (SPS). The interfacial reaction between alloy binder phase and diamond particles was studied by thermodynamic calculation and experiments. The results show that chromium reacts with diamond at the interface to form Chromium carbides. Moreover, with the sintering temperature increasing, the thickness of Chromium carbides layer grows and the cohesion coefficient between the alloy binder phase and diamond increases. When sintering temperature reaches 950℃, the Chromium carbides layer is uniform and continuous, and the thickness is about 1.1 μm. The friction and wear tests show that on the surface of the composite sintered at 900℃ and 950℃, the alloy binder phase is removed firstly by the shear stress, and then the diamond particles expose. Due to the retention of the Chromium carbides layer, the grinding performance of the composites is improved effectively. Therefore, appropriate interfacial reaction improves the service properties of the diamond composites.

收稿日期: 2022-02-11; 修回日期: 2022-03-16; 录用日期: 2022-03-23; 网络首发时间: 2022-04-02 08:54:34

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220331.004>

基金项目: 国家重点研发计划重点专项 (2021YFB3701800); 国家自然科学基金 (U20A20236)

National Key R&D Program of China (2021YFB3701800); National Natural Science Foundation of China (U20A20236)

通信作者: 刘咏, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为硬质合金、高熵合金、金刚石超硬材料等设计与制备 E-mail: yonliu@csu.edu.cn;

张伟, 博士, 副研究员, 博士生导师, 研究方向为金刚石超硬材料设计与制备 E-mail: waycsu@csu.edu.cn

引用格式: 高阳, 肖海波, 刘咏, 等. 界面反应对 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料磨损性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 1105-1117.
GAO Yang, XIAO Haibo, LIU Yong, et al. Effect of interfacial reaction on wear properties of $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 1105-1117(in Chinese).

Keywords: multi-principal components alloy; binder phase; diamond composites; interfacial reaction; wear properties

金刚石因其独特的物理化学特性，如极高的硬度、优异的耐磨性、高强度和低热膨胀等被广泛应用于硬质材料的加工中^[1-4]，金刚石超硬磨具，如磨头、磨盘等，在高端芯片加工、3C 陶瓷等领域发挥着越来越重要的作用^[3,5]。金刚石磨具通常由粘结相和金刚石颗粒组成^[6]。由于金刚石对大多数金属具有化学惰性，金刚石与粘结相之间形成牢固的界面结合，有助于提高粘结相对金刚石颗粒的把持能力^[7-9]。此外，高温条件下一些触媒金属(如 Fe、Co、Ni 等)可催化金刚石发生石墨化转变，从而丧失硬质相的作用^[10-11]。因此，粘结相的成分设计是金刚石磨具研发的重要方向。

传统金刚石磨具的粘结相大多为铜或铜合金，合金元素一般选用与铜固溶强化或析出强化的金属，例如 Ni、Fe、Sn 等^[11-12]。同时，为了增强粘结相与金刚石颗粒的界面结合强度，通常添加一些强碳化物金属元素如 Ti、Cr、Mo、V 等^[13-15]，可以在金刚石颗粒表面通过反应形成碳化物层，提高基体对金刚石颗粒的把持力。然而，传统的单一主元合金易形成金属间化合物、脆性相等有害产物，难以保持组织性能的稳定性^[16]，合金的性能也难以满足新型粘结相的要求^[17-18]。近年来，高熵合金或多主元合金由于优异的力学和物理化学性能受到了越来越多的关注^[19-21]。已有研究表明，采用多主元合金作为粘结相能够显著提高超硬材料的力学和摩擦学性能，例如将 CoCrNiCuMn、CoCrNiCuFe_{0.5}Mn、FeCoCrNiMo_{0.2} 和 Al_{0.5}FeCoCrNiCu 等多主元合金与 WC、Ti(C、N) 等硬质相复合，能明显改善复合材料的耐磨和切削性能^[17,20,22-23]。Zhang 等^[24]发现 FeCoCrNi 多主元合金/金刚石超硬材料的抗弯强度和硬度均比传统金属粘结相超硬材料高 2~3 倍。Zhang 等^[18]、Wang 等^[25]发现了多主元合金/金刚石界面处非晶碳和纳米有序碳化物的形成，有利于复合材料力学性能的提高。然而，将含铜多主元合金作为粘结相应用在金刚石超硬磨具上，目前的研究报道还很少。

本文选用 Cu 为粘结相的主要成分，添加 Ni、Co 以提高粘结相的强度，添加 Cr 元素的目的是与金刚石反应生成 Cr—C 化合物，使界面结合方式为化学结合^[14]，增强基体与金刚石颗粒的界面结合强度。因此，本文设计了 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元粘结相成分，并制备相应的金刚石复合材料，

研究粘结相与金刚石的界面反应。此外，本文还通过摩擦磨损试验探讨界面反应对其磨削性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

使用高纯度的 Cu、Ni、Co、Cr 块体作为原料熔炼出合金块体，其具体成分见表 1。采用气雾化方法将合金块体制成合金粉末，雾化介质为纯度 > 99.99% 的氩气，取粒度分布主要在 45~100 μm 的粉末作为原料；金刚石颗粒从黄河旋风股份有限公司购买，粒度分布在 120~180 μm，复合材料中金刚石含量的体积分数为 12.5vol%。

表 1 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金粘结相的名义成分
Table 1 Nominal composition of Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ multi-principal components alloy binder phase

at%			
Cu	Ni	Co	Cr
35	25	25	15

1.2 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料制备

采用放电等离子烧结 (Spark plasma sintering, SPS) 方法制备复合材料，烧结压力为 40 MPa，烧结温度分别选用 850℃、900℃ 和 950℃。烧结过程中以 100℃/min 的速度升至 700℃ 后，以 50℃/min 的速度升至设定的烧结温度，达到烧结温度后均保温 10 min，在升温 and 保温过程中均保持烧结压力为 40 MPa，烧结后的样品尺寸均为 30 mm×10 mm。本文分别将 850℃、900℃ 和 950℃ 烧结的复合材料样品标记为 SPS@850℃、SPS@900℃ 和 SPS@950℃，见表 2。

表 2 样品名称缩写
Table 2 Sample name abbreviation

Sample	Sintering temperature/℃
SPS@850℃	850
SPS@900℃	900
SPS@950℃	950

Note: SPS—Spark plasma sintering.

1.3 分析测试方法

使用日本理学 D/Max 2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试样品的物相组成，扫描范围 5°~100°，扫描速度 8°/min，步长 0.02。使用美国赛默飞 Quanta 650 FEG 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品

的微观组织和摩擦后表面的磨损形貌。使用日本电子 JXA-8530F 场发射电子探针 (EPMA) 分析复合材料微区成分分布。使用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR800 显微激光拉曼光谱仪 (Raman) 测试样品的金刚石石墨化程度, 激光的激发波长 532 nm。使用阿基米德排水法测量复合材料的密度, 密度测试仪型号是 ET-320RP。使用上海奕纵精密仪器有限公司的 HV-1000 显微维氏硬度计测量复合材料粘结相的维氏硬度 (HV), 加载 3.0 kg。使用美国标乐公司 BUEHLER5104 显微硬度仪测量样品的布氏硬度 (HB), 硬质合金球头的直径 2.5 mm, 加载载荷 187.5 kgf。使用美国英斯特朗公司的 Instron-3369 型电子万能材料试验机测试复合材料样品的横向断裂强度 (Transverse rupture strength, TRS), 试样宽 12 mm、厚 6 mm、跨距 25 mm。使用济南益华摩擦学测试技术有限公司的 MMQ-02G 高温摩擦磨损试验机研究样品的摩擦磨损性能。在大气环境中采用球-盘干摩擦

方式, 对磨材料为直径 6 mm 的 Si₃N₄ 球, 硬度约为 15 GPa, 测试时间 30 min, 测试半径 3 mm, 转速 300 rad/min, 加载载荷分别为 20 N 和 40 N。使用美国 AEP 公司的 NanoMap-500DLS 三维轮廓形貌仪扫描样品磨损后的表面形貌。复合材料样品的磨耗比由国家磨料磨具质量监督检测中心依据 JB/T 3235—2013^[26] 来测量。

2 结果与讨论

2.1 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的显微组织

图 1(a) 为不同温度烧结 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的相分析, 表明复合材料由面心立方 (Face-centered cubic, FCC) 相和金刚石组成。由于 Cu 与其他元素的混合焓相差较大, 因此形成了富 Cu 和富 NiCoCr 两个 FCC 相。此外, 能看到有少量的 Cr—C 化合物相存在。这说明在烧结过程中金刚石与 Cr 发生了反应, 生成了 Cr—C 化合物。

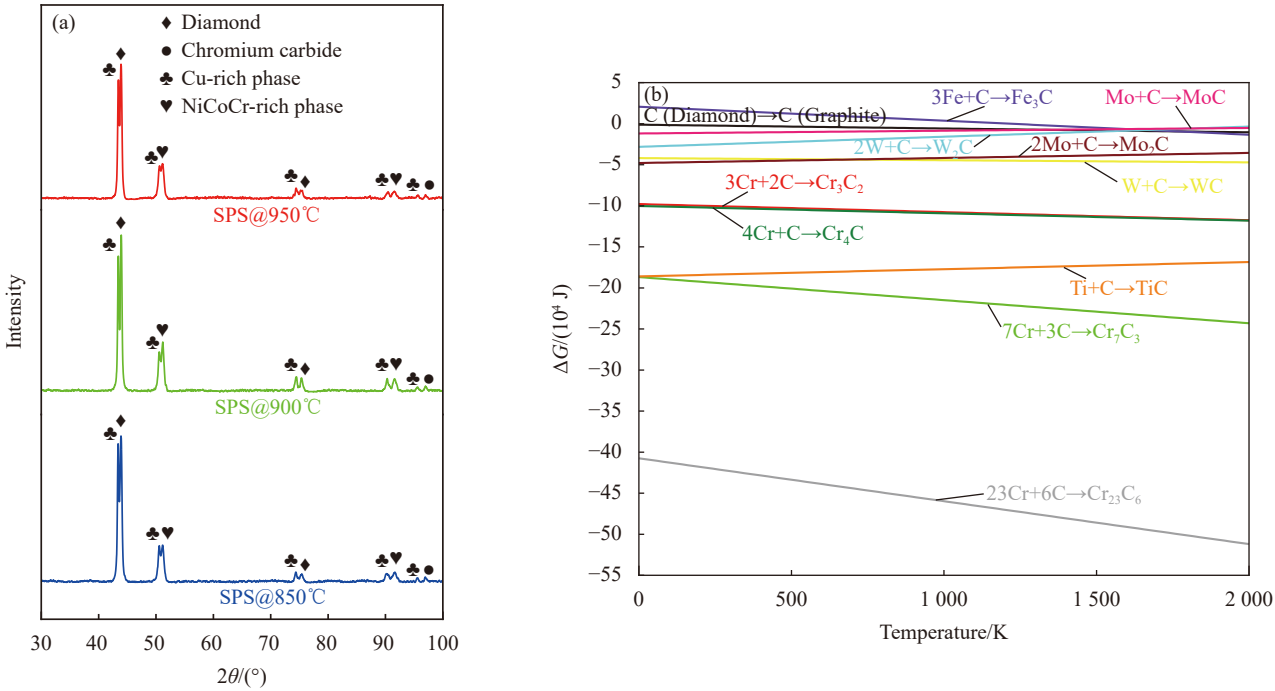


图 1 (a) 不同温度烧结的 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料 XRD 图谱; (b) 金属与金刚石反应的吉布斯自由能 ΔG 与温度的关系
Fig. 1 (a) XRD patterns of Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures;
(b) Gibbs free energy ΔG of reaction between metals and diamond as a function of temperature

为了分析界面处碳化物的反应生成情况, 计算了反应的吉布斯自由能^[27-28]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \tag{1}$$

式中: T 为反应温度 (K); ΔG_T^0 为温度 T 下的标准

反应吉布斯自由能 (J); ΔH_T^0 为温度 T 下的标准反应热效应 (J); ΔS_T^0 为温度 T 下的标准熵差 (J·K⁻¹)。在较低温度时 (通常为 1 200 K 以内), 当采用 $T=298$ K 时的 ΔH_{298}^0 与 ΔS_{298}^0 , 计算出的 ΔG_T^0 的误差

仅为 0.5%，因此近似计算的结果是可信的^[29]。

根据上式可以计算出常见金属，如 Ti、Fe、W、Mo、Cr 等与金刚石发生热力学反应及金刚石发生石墨化转变的吉布斯自由能与温度的关系。同时要注意的是，有的金属与金刚石反应的生成产物不只一种，例如 Mo 的碳化物有 MoC 和 Mo₂C，Cr 的碳化物有 Cr₄C、Cr₃C₂、Cr₇C₃ 及 Cr₂₃C₆ 等。将以上函数关系绘制成金属与金刚石反应的吉布斯自由能 ΔG 与温度的关系，如图 1(b) 所示。可以看出，Cr 与 C 反应最先生成的碳化物是 Cr₂₃C₆，其次是 Cr₇C₃。

为了探究复合材料中粘结相与金刚石颗粒在界面处的反应情况，观察了界面显微组织，如图 2 所示。结合能谱分析发现经过 850℃ 烧结后的复合材料界面处有少量 Cr 的碳化物生成。经过 900℃ 和 950℃ 烧结的复合材料，界面处生成的 Cr—C 化合物含量明显增多。

利用电子探针对复合材料中粘结相与金刚石颗粒的界面进行分析，结果如图 3 所示。发现 850℃ 烧结的复合材料，Cr—C 化合物的厚度很薄，小于 0.1 μm；900℃ 烧结后，Cr—C 化合物的厚度大约为 0.8 μm；950℃ 烧结后的复合材料，Cr—C 化合物的厚度明显增大且形貌上变得更均匀连续，厚度大约为 1.1 μm。此外，由于合金粘结相由富 NiCoCr 和富 Cu 两相构成，经过烧结后，可以看出与金刚石紧密结合的是富 NiCoCr 相，富 Cu 相没有直接与金刚石颗粒接触。这是由于 Cu 与金刚石的亲和性较差，而 NiCoCr 相与金刚石颗粒亲和性较好的缘故。

为了观察复合材料中金刚石颗粒经过不同温度烧结后的形貌，利用王水腐蚀掉合金粘结相，处理相同的时间后观察剩余的金刚石颗粒形貌，对比结果如图 4 所示。图 4(a) 为未烧结的金刚石，颗粒形貌表面完整、晶型完好、棱角清晰、少有缺陷。850℃ 至 950℃ 烧结后的复合材料经王水腐蚀后，金刚石的表面越来越不平整，被烧蚀的痕迹随着烧结温度的升高变得越来越多，烧蚀形成的缺陷深度也越来越深，部分金刚石颗粒因烧损导致晶型破坏，形状完整度不高，如图 4(b)~4(d) 所示。同时还发现经过相同的时间腐蚀后，越高温度烧结的复合材料中金刚石颗粒表面残留的合金粘结相越多，这说明烧结温度越高，粘结相与金刚石颗粒的结合能力越强，越耐化学腐蚀。

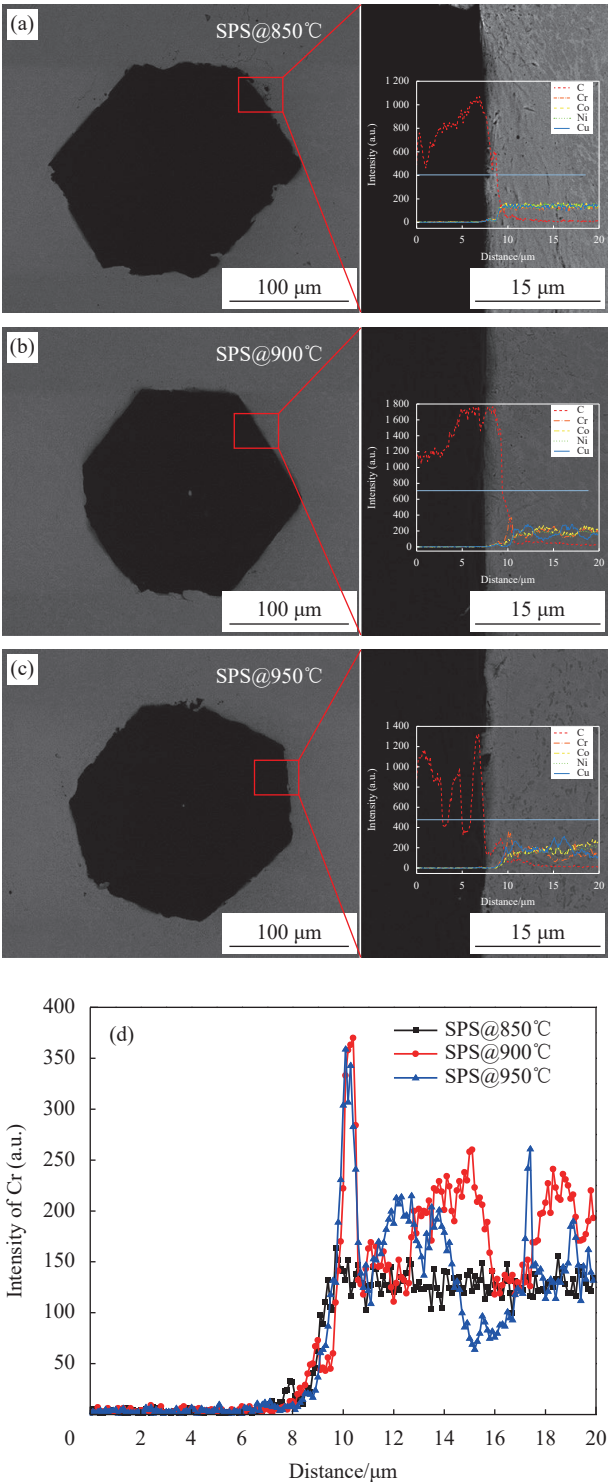


图 2 不同温度烧结的 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的粘结相与金刚石颗粒的界面观察及 EDS 线扫结果: (a) 850℃; (b) 900℃; (c) 950℃; (d) 不同复合材料界面处 Cr 元素含量变化

Fig. 2 Interfacial microstructure between binder phase and diamond particles of Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures and EDS line scanning results: (a) 850℃; (b) 900℃; (c) 950℃; (d) Cr content at the interface of different samples

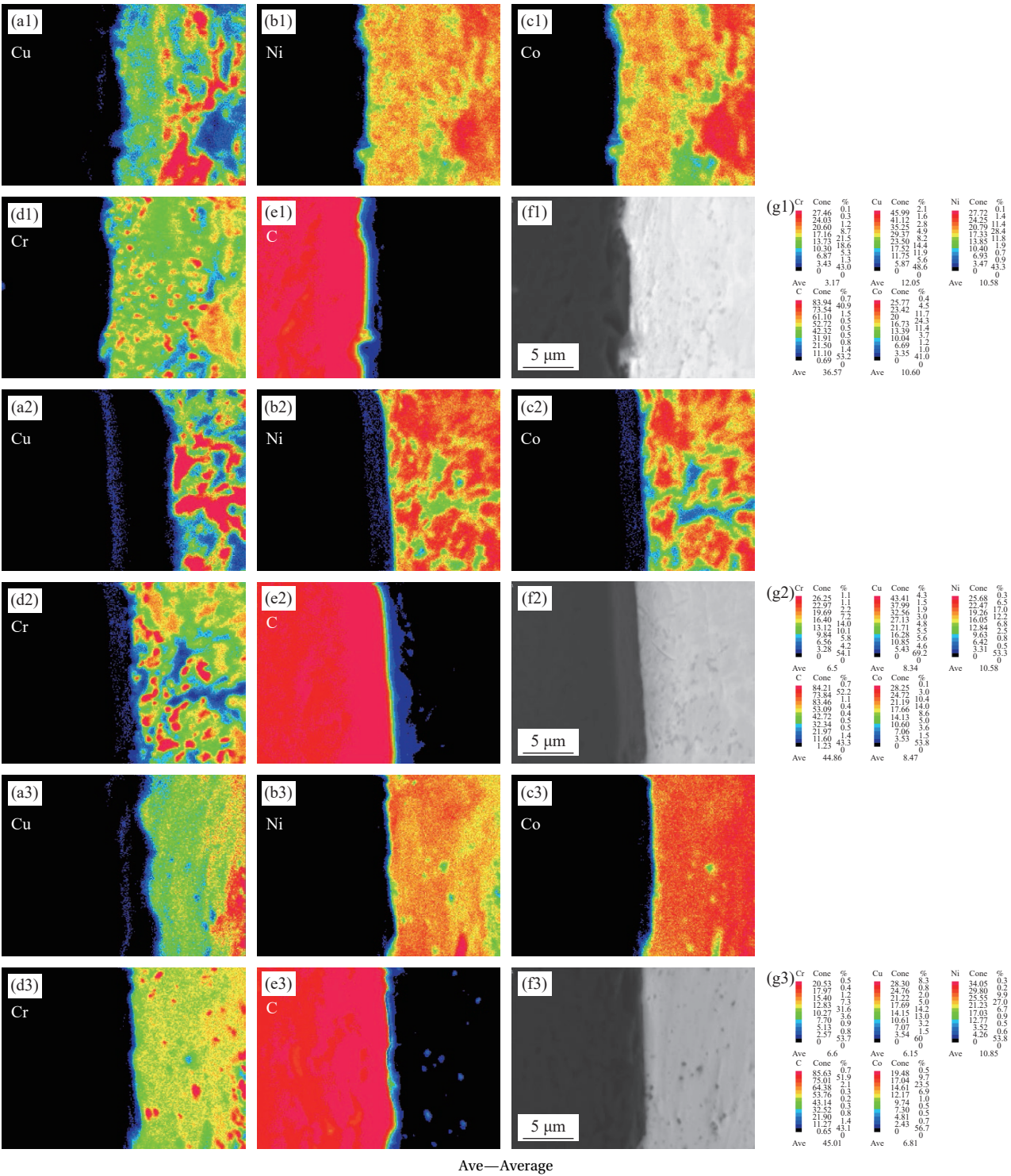


图3 不同温度烧结的 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的粘接相与金刚石颗粒界面处的场发射电子探针 (EPMA) 图像: ((a1)~(g1)) 850℃; ((a2)~(g2)) 900℃; ((a3)~(g3)) 950℃

Fig. 3 Field emission electron probe (EPMA) images at the interface between binder phase and diamond particles of Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures: ((a1)~(g1)) 850℃; ((a2)~(g2)) 900℃; ((a3)~(g3)) 950℃

2.2 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的金刚石石墨化

金刚石在高温和触媒金属的催化作用下会发

生石墨化，其石墨化程度可以通过拉曼光谱来表征。图5所示为经过不同温度烧结后金刚石的拉曼光谱分析。可以看到，未烧结的金刚石和经过

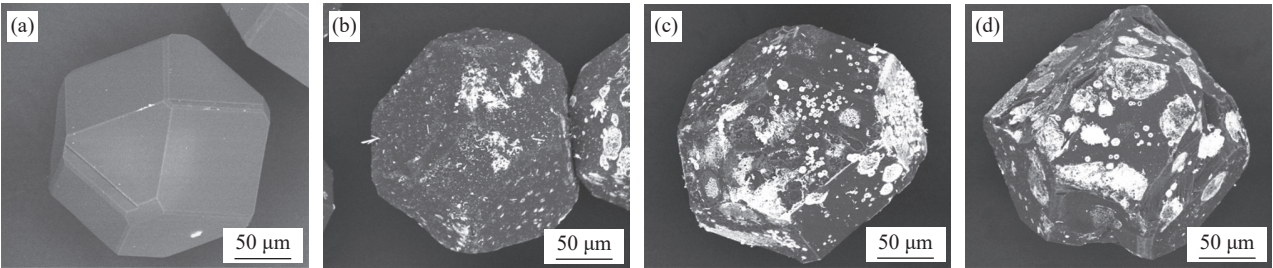


图4 不同温度烧结的 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料中金刚石颗粒的形貌: (a) 未烧结; (b) 850℃; (c) 900℃; (d) 950℃

Fig. 4 Morphology of diamond particles in $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures: (a) Unsintered; (b) 850℃; (c) 900℃; (d) 950℃

850℃ 烧结后的金刚石的拉曼光谱中，在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处金刚石的峰很明显，但在 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 处有一个微弱的峰，如图 5(a) 和图 5(b) 所示。含有氮杂质的金刚石在 $1\,420\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰并非本征拉曼峰，是由于 $[\text{N-V}]^0$ 中心激发产生的荧光峰，可以通过增加或者降低激发波长避免这一荧光峰

的产生^[30]。经过 900℃ 和 950℃ 烧结后金刚石颗粒的拉曼光谱中，如图 5(c) 和图 5(d) 所示，均出现了 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处的峰，分别称为 D 模 (D band) 和 G 模 (G band)。这说明经过 900℃ 和 950℃ 烧结后的金刚石颗粒发生了石墨化转变。通常利用 G 模处峰强与 D 模处峰强的比值 $I_{\text{G}}/I_{\text{D}}$ ，

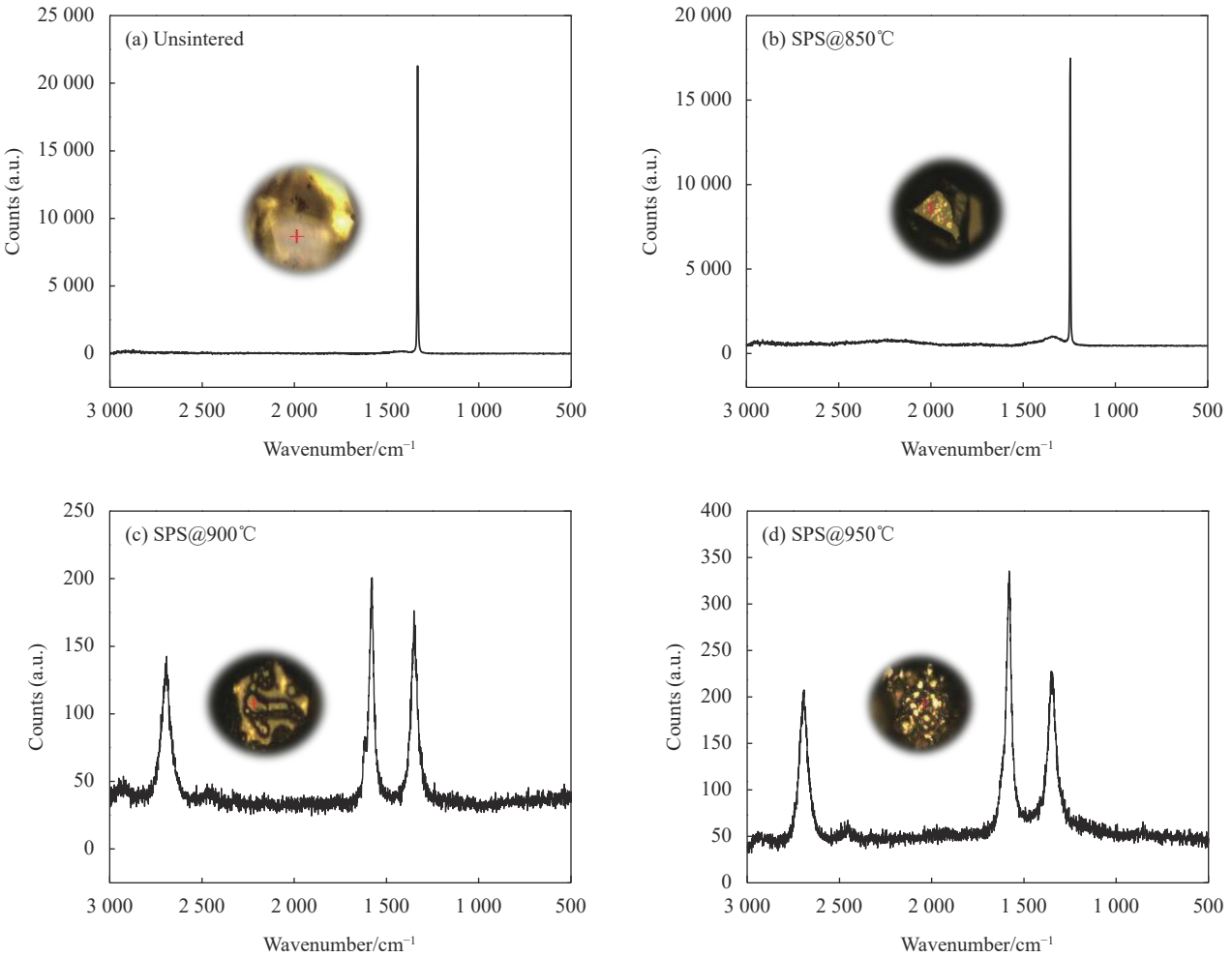


图5 不同温度烧结的 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料中金刚石颗粒表面的 Raman 光谱: (a) 未烧结; (b) 850℃; (c) 900℃; (d) 950℃

Fig. 5 Raman spectra on the surface of diamond particles in $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures: (a) Unsintered; (b) 850℃; (c) 900℃; (d) 950℃

表示金刚石石墨化的程度，即 I_G/I_D 越大，金刚石石墨化程度越高^[31]。分别对两条曲线中的 D 模和 G 模的峰面积进行积分，计算得到 950℃ 烧结复合材料的 I_G/I_D 值为 1.3，900℃ 烧结复合材料的 I_G/I_D 的值为 1.0。由此看出，经过 950℃ 烧结后的金刚石颗粒石墨化程度比 900℃ 烧结的高。此外，经过 900℃ 和 950℃ 烧结后的金刚石颗粒的拉曼光谱中，在 2 700 cm⁻¹ 处出现 1 个峰，它是 D 模的二次谐波，被称为 G' 模 (G' band)，多出现在多晶石墨的拉曼光谱中^[32-33]。

2.3 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的力学行为

表 3 展示了不同温度烧结的 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的密度、硬度和横向断裂强度。可以看出，烧结温度对复合材料粘结相的硬度影响不大，但对复合材料的性能影响较大。当烧结温度从 850℃ 升至 950℃，复合材料的密度由 7.8378 g/cm³ 先升高至 900℃ 时的 8.1232 g/cm³，但在 950℃ 时略有降低，为 8.0187 g/cm³。随着烧结温度升高，复合材料的硬度逐渐升高，由 850℃ 时的 HB 161.2 升高至 950℃ 时的 HB 208.7。粘结相与复合材料的横向断裂强度均随着烧结温度的升高而升高，粘结相的断裂强度由 850℃ 时的 1 068.86 MPa 升高至 950℃ 时的 1 898.94 MPa，复合材料的断裂强度由 850℃ 时的 868.79 MPa 升高至 950℃ 时的 1 046.84 MPa。

复合材料在弯曲变形过程中，裂纹倾向于在复合材料的软区萌生和扩展，即合金粘结相先变形，然后应力逐渐传递到粘结相与金刚石的界面，粘结相的变形受到相邻硬质金刚石颗粒的约束，因此位错堆积在界面上并快速增殖。当位错堆积群尖端的应力足够高，界面结合强度足够强时，应力可以有效地通过界面处的 Cr—C 层传递给金刚石，内应力在金刚石内部逐渐累积。由于粘结相应硬化后的强度低于金刚石的强度，裂纹会在粘结相中萌生和扩展，最终导致粘结相断裂。为了对比分析复合材料中合金粘结相与金刚石颗粒之间的粘结性能，引入粘结系数概念^[34]：

$$\delta = \frac{\sigma_b - \sigma_c}{\sigma_b} \times 100\%$$

(2)

式中： δ 为粘结系数； σ_b 为纯合金粘结相的横向断裂强度； σ_c 为含金刚石的复合材料的横向断裂强度。不同温度烧结的复合材料的粘结系数的计算结果如表 3 中所示。要注意的是，合金粘结相的制备工艺和相应的含金刚石复合材料的制备工艺是相同的。发现，随着烧结温度的升高，粘结系数逐渐增大，这与界面处 Cr—C 化合物层的生成情况有关。950℃ 烧结后，Cr—C 化合物层厚且均匀分布在粘结相与金刚石颗粒的界面，使界面的结合方式变成冶金结合，提高了结合强度，合金粘结相对金刚石颗粒的把持能力最好。

表 3 不同温度烧结的 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的密度、硬度、横向断裂强度 (TRS) 及粘结系数
Table 3 Density, hardness, transverse rupture strength (TRS) and cohesion coefficient of Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures

Composite	Density/(g·cm ⁻³)	Hardness of composites (HB)	Hardness of binder phase (HV)	TRS of binder phase/MPa	TRS of composites/MPa	Cohesion coefficient
SPS@850℃	7.8378±0.0028	161.2±5.5	202.23±4.14	1 068.86	868.79	0.187
SPS@900℃	8.1232±0.0074	205.2±4.7	202.55±3.28	1 486.08	1 016.48	0.316
SPS@950℃	8.0187±0.0081	208.7±6.2	205.16±2.37	1 898.94	1 046.84	0.449

2.4 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的摩擦磨损行为

2.4.1 摩擦系数和磨损率

图 6 为 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的摩擦系数与试验时间的变化关系。可以看出，当加载 20 N(图 6(a)) 时，复合材料的平均摩擦系数随着烧结温度的升高逐渐下降，但 900℃ 和 950℃ 烧结的复合材料的摩擦系数很接近。此

外，摩擦系数不稳定，波动较大，可能是由于 Si₃N₄ 磨球与裸露的金刚石颗粒接触，金刚石对 Si₃N₄ 磨球的阻力大，摩擦过程中磨合不好造成比较大的波动。当加载 40 N(图 6(b)) 时，复合材料在摩擦开始阶段的摩擦系数不稳定，波动较大，且摩擦系数较大，此阶段也称为摩擦的磨合期。在磨合期内，Si₃N₄ 磨球压入复合材料表面，复合材料中凸起的金刚石颗粒也压入磨球表面，开始

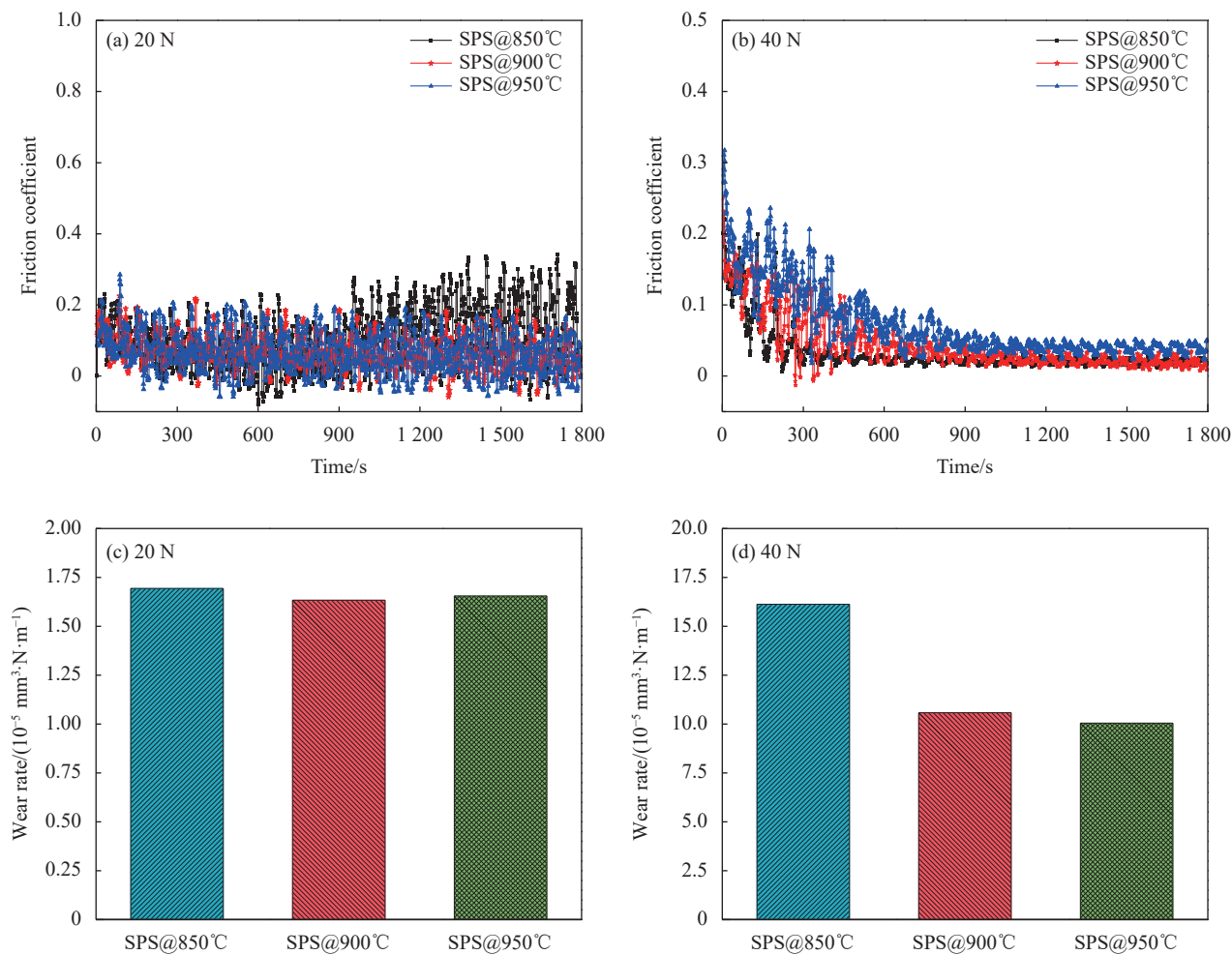


图6 不同温度烧结的 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料在不同载荷下的摩擦系数 ((a), (b)) 和磨损率 ((c), (d))

Fig. 6 Friction coefficient ((a), (b)) and wear rate ((c), (d)) of $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures under different loads

互相破坏接触面，磨球原本光滑的表面开始变得粗糙，随着接触的金金刚石颗粒增多，磨球的运动受到阻碍，因此磨合期内摩擦系数较大。随着摩擦试验的进行， Si_3N_4 磨球和复合材料表面接触良好，形成了稳定的摩擦膜。大约 10 min 后，摩擦系数逐渐趋于稳定，复合材料在摩擦稳定后期的平均摩擦系数随烧结温度升高而有所升高，但幅度不大。

根据 Archard 磨损模型，材料摩擦后的体积磨损率计算公式为^[35]

$$W = \frac{\Delta V}{SL} \quad (3)$$

式中： W 为体积磨损率 ($\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)； ΔV 为材料被磨损掉的体积 (mm^3)； S 是摩擦时滑行的距离 (m)； L 为加载的载荷 (N)。进一步地， ΔV 可以根据摩擦前后材料质量的损失 $\Delta m(\text{g})$ 与材料密度

$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 的比值计算出； S 可以根据摩擦速度和时间计算， $S=2\pi nrt$ (其中： n 为转速； r 为摩擦半径； t 为时间)。

根据上式可以分别计算出不同复合材料的体积磨损率，结果如图 6(c) 和图 6(d) 所示。不同温度烧结的复合材料在 20 N 载荷摩擦后的体积磨损率都很接近；在 40 N 载荷下的体积磨损率明显增大，且与复合材料的硬度成反比。

2.4.2 磨损形貌

图 7 为不同温度烧结的 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料摩擦后的表面形貌。对于 850°C 烧结的复合材料，摩擦过程中复合材料表面相对较软的合金粘结相容易被磨损去除，应力更容易集中在裸露的金金刚石颗粒的表面上，由于金金刚石颗粒与粘结相反应生成的 $\text{Cr}-\text{C}$ 化合物层薄，界面结合强度低，导致这些金金刚石颗粒在

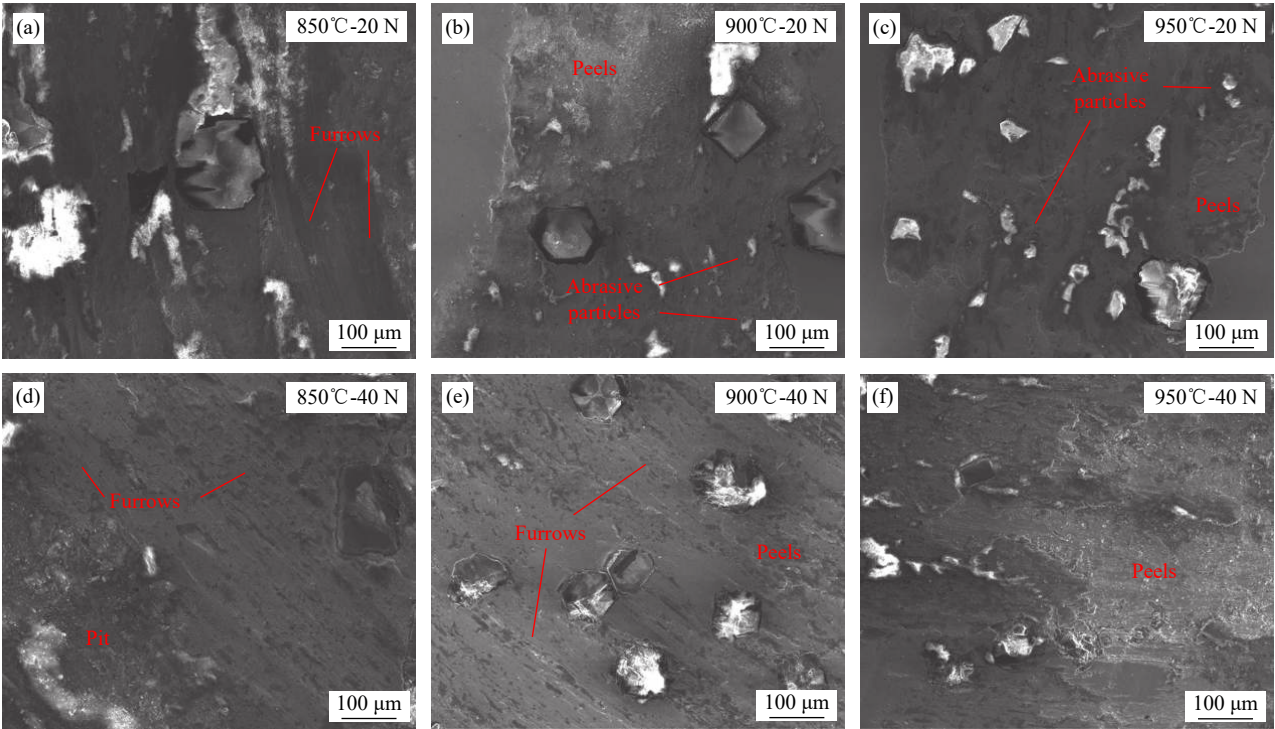


图 7 不同温度烧结的 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料经过不同载荷摩擦后的表面磨损形貌：((a)~(c)) 20 N；((d)~(f)) 40 N

Fig. 7 Wear morphology of Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures after friction under different loads: ((a)~(c)) 20 N；((d)~(f)) 40 N

磨球的压应力和摩擦的剪切应力作用下破裂和脱落。磨损表面随着金刚石的脱落而形成凹坑 (Pit)，凹坑周围的金刚石颗粒由于失去了其他金刚石颗粒或粘结相的支撑，也更容易被磨球挤出或破裂，导致其磨损率高，耐磨性较差。因此，850℃ 烧结的复合材料的磨损是以金刚石颗粒的破碎和粘结相被磨除后金刚石的脱落为主，如图 7(a) 和图 7(d) 所示，磨损机制主要是磨粒磨损。对于 900℃ 和 950℃ 烧结的复合材料，金刚石颗粒与粘结相反应生成的 Cr—C 化合物层随着烧结温度的升高逐渐增厚，分散在金刚石与粘结相的界面处，提高了金刚石颗粒与合金粘结相的结合强度，因此磨损表面没有发现金刚石未出露即脱落的迹象。在磨损过程中粘结相被磨除后，Cr—C 化合物层继续把持金刚石，抑制了金刚石颗粒的断裂和挤出，有效地提高了复合材料的耐磨性。因此，900℃ 和 950℃ 烧结的复合材料的磨损主要包括磨痕损伤、粘结相剥落、金刚石颗粒的破坏等。磨损机制主要是黏着磨损和少量的磨粒磨损。磨粒磨损最大的特征是介质中存在的硬质颗粒 (外界加入的磨粒或从零件表面剥落的磨屑等) 嵌入摩擦表面，使复合材料产生塑性变形，遭受刮伤或切削，

磨损形貌主要是颗粒状物质存在及硬质颗粒 (Abrasive particle) 在材料表面因摩擦留下的犁沟状 (Furrow) 的磨痕；黏着磨损的表面层发生断裂，有时还发生反黏附，即被黏附到另一个表面上材料又回到原来的表面上，这种黏附-反黏附往往使材料以自由磨屑状脱落下来，磨损形貌大多为摩擦表面发生了层剥 (Peel)，如图 7(b)、图 7(c)、图 7(e) 和图 7(f) 所示。随着烧结温度的提高，复合材料的磨损机制从磨粒磨损逐渐过渡到黏着磨损，说明金刚石颗粒与基体的结合强度提高了，即基体对金刚石的把持力提高了，有助于提高材料的磨削性能。对 950℃ 烧结的复合材料在 40 N 载荷下的摩擦表面进行成分分析，结果如图 8 所示。发现，复合材料表面有 Si 存在，这是由于 Si₃N₄ 磨球被金刚石颗粒磨损，形成的磨屑分布在表面。此外，还发现有大量 SiO₂ 颗粒存在，这可能是由于在摩擦过程中，表面产生的热量使 Si 元素与大气中的氧发生反应生成了 SiO₂。此现象在 900℃ 烧结的复合材料的磨损表面也能观察到。

由表 3 可知，复合材料粘结相的硬度为 HV 203 左右，远低于 Si₃N₄ 磨球和金刚石颗粒的硬度，因此当复合材料受到 Si₃N₄ 磨球的压应力

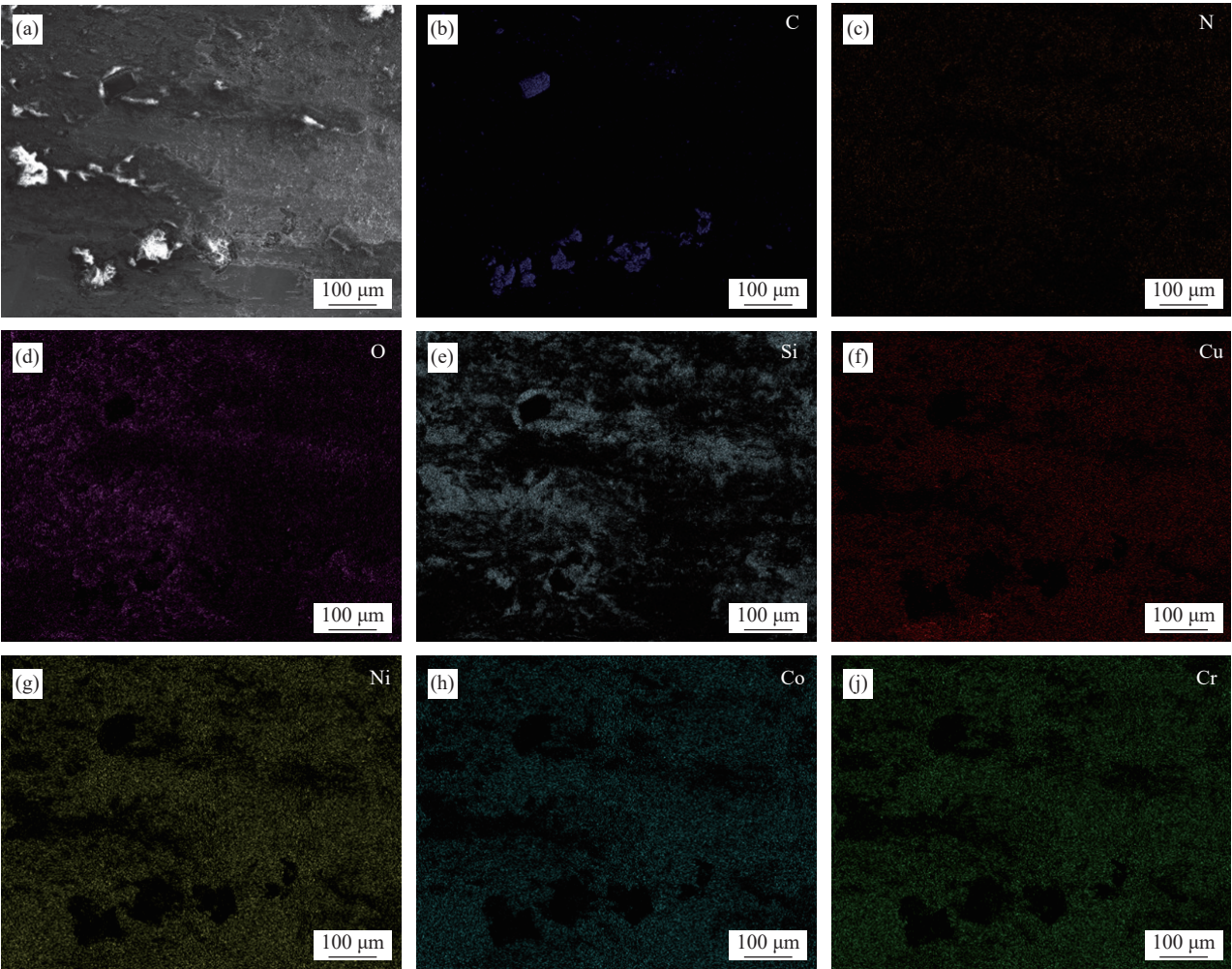


图8 950℃ 烧结的 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料经过 40 N 载荷摩擦后表面的磨损形貌 (a) 及元素分布图 ((b)-(j))

Fig. 8 Wear morphology (a) and elements distribution ((b)-(j)) of $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at 950℃ after friction under 40 N load

和摩擦切应力后，粘结相便首先发生变形和破坏，并被磨损，使金刚石颗粒能顺利出露。图 9 为不同 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料经过不同载荷的摩擦后表面磨痕的三维轮廓形貌。可以发现，在 20 N 载荷下，850℃ 烧结的复合材料磨痕里没有金刚石存在，金刚石在摩擦过程中脱落，如图 9(a) 所示；900℃ 烧结的复合材料磨痕里的金刚石被磨成了尖角，磨损严重，如图 9(b) 所示；而在 950℃ 烧结的复合材料磨痕中仍然存在较完整的金刚石，说明粘结相对金刚石颗粒的把持力强。同时，金刚石颗粒的出刃露出情况好，如图 9(c) 所示。在 40 N 载荷下，复合材料摩擦表面形貌与 20 N 载荷摩擦后有比较明显的区别，如图 9(d)~9(f) 所示。复合材料摩擦表面的磨痕里几乎都没有尖锐角出现，大多是平谷形貌，

磨痕较 20 N 载荷摩擦后的更平整，但磨痕深度更深，这说明复合材料的体积磨损率比 20 N 载荷摩擦后的磨损率更高。

2.4.3 磨耗比

依据 JB/T3235—2013^[26]，磨耗比 E 的计算公式为

$$E = \frac{M_s}{M_j} \tag{4}$$

式中： M_s 是对磨件碳化硅砂轮的磨耗量 (g)； M_j 是待测试样品的磨耗量 (g)。测试过程中砂轮线速度 25 m/s，进给速度 0.02 mm/次，单次试验进给总深度 5 mm。通常磨耗比越大，表示待测试样品越耐磨。

从表 4 不同复合材料的磨耗比结果可以看出， $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料的磨耗比随着烧结温度的升高而增大，且与硬度呈正

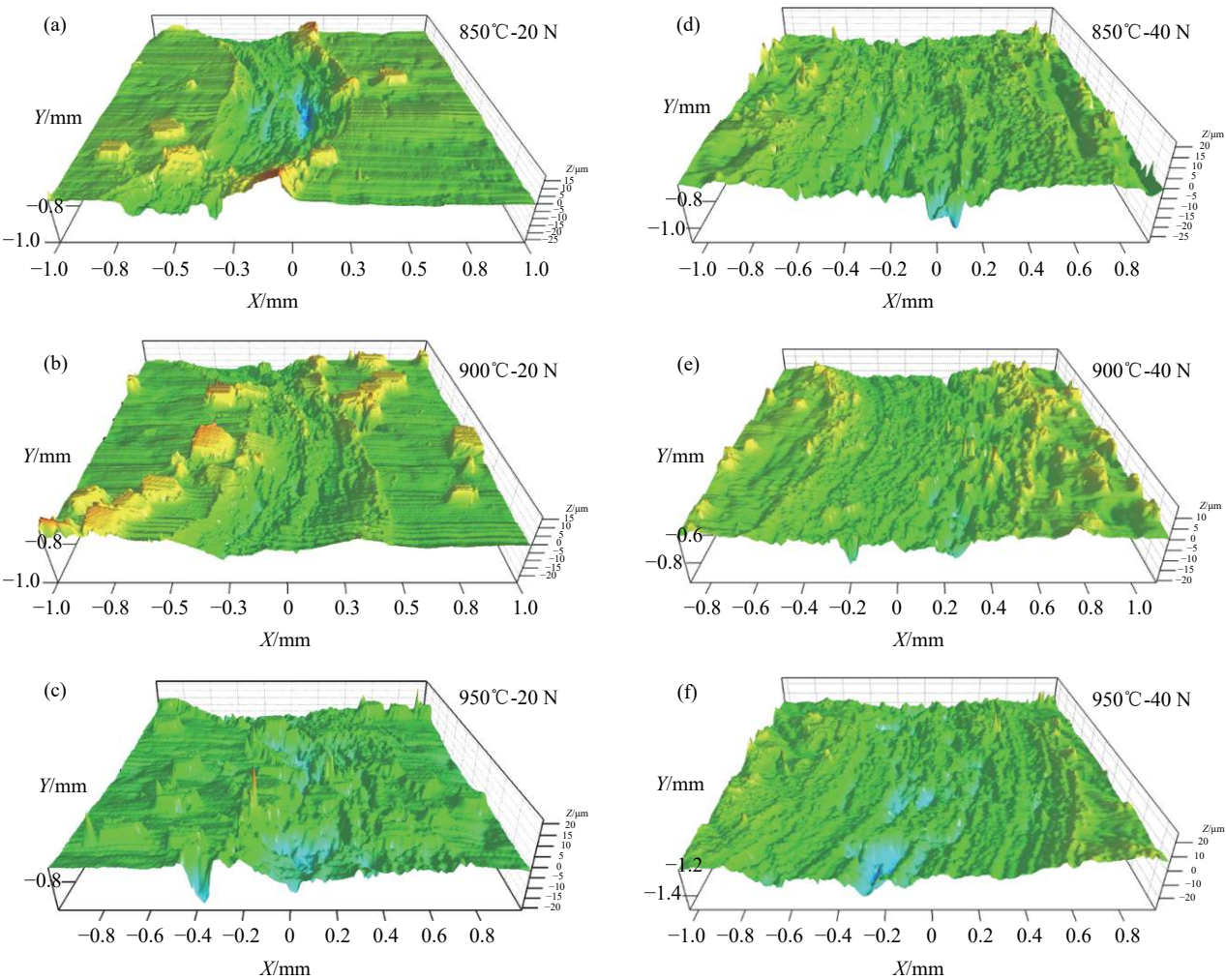


图 9 不同温度烧结的 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料经过不同载荷摩擦后的表面三维轮廓形貌：((a)~(c)) 20 N；((d)~(f)) 40 N
Fig. 9 3D-profile micrographs of Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures after friction under different loads: ((a)~(c)) 20 N；((d)~(f)) 40 N

表 4 不同温度烧结的 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料的磨耗比

Table 4 Abrasion ratios of Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ multi-principal components alloy/diamond composites sintered at different temperatures

Composite	Abrasion ratio
SPS@850℃	766.7±57.7
SPS@900℃	1 033.3±208.1
SPS@950℃	1 766.7±251.6

相关。当烧结温度为 950℃ 时，复合材料的磨耗比达到最大值，此时复合材料的磨削性能最高。

3 结论

本文采用放电等离子烧结方法制备了 Cu₃₅Ni₂₅Co₂₅Cr₁₅ 多主元合金/金刚石复合材料，研究了粘结相和金刚石颗粒的界面反应及复合材料

的摩擦磨损行为。得出以下结论：

- (1) 复合材料在烧结过程中，粘结相中的 Cr 元素与金刚石在界面处发生了化学反应，生成了 Cr—C 化合物层，Cr—C 化合物层的厚度随着烧结温度的升高而增加；
- (2) 复合材料粘结相对金刚石颗粒的粘结系数随着烧结温度的升高而提高，这与界面处 Cr—C 化合物层的生成情况有直接关系；950℃ 烧结后，Cr—C 化合物层厚且均匀分布在粘结相与金刚石颗粒的界面，提高了结合强度，合金粘结相对金刚石颗粒的把持能力最好；
- (3) 复合材料的耐磨性随着烧结温度的升高而逐渐升高，这主要是由于粘结相在摩擦过程中首先被磨除，使金刚石顺利出露，界面 Cr—C 化合物层有助于继续保持对金刚石颗粒的把持能力，

保护金刚石在摩擦过程中不被轻易剥落,更好地发挥磨削作用;

(4) 复合材料的磨损机制与烧结温度有关,随着烧结温度的提高,复合材料的磨损机制从磨粒磨损逐渐过渡到黏着磨损,金刚石颗粒与基体的结合强度提高,即基体对金刚石的把持力提高,有助于提高材料的磨削性能。

参考文献:

- [1] CHON K S, TAKAHASHI H, NAMBA Y. Wear inspection of a single-crystal diamond tool used in electroless nickel turning[J]. *Optical Engineering*, 2014, 53(3): 034102.
- [2] ZHAO X, LI J, DUAN L, et al. Effect of Fe-based pre-alloyed powder on the microstructure and holding strength of impregnated diamond bit matrix[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2019, 79: 115-122.
- [3] LU C, FENG X, SHEN Y, et al. Wear resistance and thermal conductivity of diamond/Cu-Cr mechanical milled coatings after high temperature annealing[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 97: 107438.
- [4] KOBARU Y, KONDO E, IWAMOTO R. Ultra-precision cutting of single crystal silicon using diamond tool with large top corner radius[J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 523: 81-86.
- [5] ZHANG Y, HAN T, XIAO M, et al. Tribological behavior of diamond reinforced FeNiCoCrTi_{0.5} carbonized high-entropy alloy coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 401: 126233.
- [6] TILLMANN W, FERREIRA M, STEFFEN A, et al. Carbon reactivity of binder metals in diamond-metal composites—Characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction[J]. *Diamond and Related Materials*, 2013, 38: 118-123.
- [7] KONSTANTY J. Powder metallurgy diamond tools—A review of manufacturing routes[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 534-536: 1121-1124.
- [8] DUAN D, SUN L, FANG X, et al. Microstructure and processing performance of brazed diamond drill bits with Ni-Cr + Cu-Ce composite solder[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 93: 216-223.
- [9] DGLA, LIANG Z A, LI Z A, et al. Effect of W-coated diamond on the microstructure and thermal conductivity of diamond/W matrix composites for plasma-facing materials (PFMs)[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2019, 144: 141-147.
- [10] PING H, XIAO F R, ZOU W J, et al. Effect of different oxides addition on the thermal expansion coefficients and residual stresses of Fe-based diamond composites[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3): 5007-5013.
- [11] OLIVEIRA L J D, CABRAL S C, FILGUEIRA M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012(35): 228-234.
- [12] JIE G A, HUI G A, SW B, et al. Simulation, forming process and mechanical property of Cu-Sn-Ti/diamond composites fabricated by selective laser melting[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 87: 105144.
- [13] MECHNIK V A, BONDARENKO N A, DUB S N, et al. A study of microstructure of Fe-Cu-Ni-Sn and Fe-Cu-Ni-Sn-VN metal matrix for diamond containing composites[J]. *Materials Characterization*, 2018, 146: 209-216.
- [14] ZUO Q, WANG W, GU M S, et al. Thermal conductivity of the diamond-Cu composites with chromium addition[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 311-313: 287-292.
- [15] MA S, ZHAO N, SHI C, et al. Mo₂C coating on diamond: Different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402(Complete): 372-383.
- [16] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multicomponent inter-metallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J]. *Science*, 2018, 362(6417): 933-937.
- [17] LI C W, CHANG K C, YEH A C. On the microstructure and properties of an advanced cemented carbide system processed by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 782: 440-450.
- [18] ZHANG W, ZHANG M Y, PENG Y B, et al. Interfacial structures and mechanical properties of a high entropy alloy-diamond composite[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 86: 105-109.
- [19] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227-230.
- [20] LAPLANCHE G, BERGLUND S, REINHART C, et al. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFe-CoNi high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2018, 161: 338-351.
- [21] SHANG C, AXINTE E, SUN J, et al. CoCrFeNi(W_{1-x}Mo_x) high-entropy alloy coatings with excellent mechanical properties and corrosion resistance prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering[J]. *Materials & Design*, 2017, 117(3): 193-202.
- [22] CHEN C S, YANG C C, CHAI H Y, et al. Novel cermet material of WC/multi-element alloy[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 43(12): 200-204.
- [23] CHEN J N P, WEI T, ET A L. Fabrication and mechanical

properties of AlCoNiCrFe high-entropy alloy particle reinforced Cu matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics*, 2015, 649: 630-634.

[24] ZHANG W, ZHANG M, PENG Y, et al. Effect of Ti/Ni coating of diamond particles on microstructure and properties of high-entropy alloy/diamond composites[J]. *Entropy*, 2019, 21(2): 164-174.

[25] WANG H, ZHANG W, PENG Y, et al. Microstructures and wear resistance of FeCoCrNi-Mo high entropy alloy/diamond composite coatings by high speed laser cladding[J]. *Coatings*, 2020, 10(3): 300-315.

[26] 中华人民共和国工业和信息化部. 聚晶金刚石磨耗比测定方法: JB/T 3235—2013[S]. 北京: 机械工业出版社, 2013. Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Testing method for abrasion ratio of polycrystalline diamond: JB/T 3235—2013[S]. Beijing: China Machine Press, 2013(in Chinese).

[27] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980. YE Dalun, HU Jianhua. Practical inorganic thermodynamic data manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980(in Chinese).

[28] LÜTTGE A. Crystal dissolution kinetics and Gibbs free energy[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2006, 150(2-3): 248-259.

[29] BUNDY F P, BOVENKERK H P, STRONG H M, et al. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 35(2): 383-391.

[30] 朱瑞华, 刘金龙, 陈良贤. 金刚石自支撑膜拉曼光谱1420 cm⁻¹特征峰研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(4): 6-12. ZHU Ruihua, LIU Jinlong, CHEN Liangxian. Research on 1420 cm⁻¹ characteristic peak of free-standing diamond films in Raman spectrum[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(4): 6-12(in Chinese).

[31] IRAVANITABRIZIPOUR M. Laser direct deposition of metal matrix diamond composite[M]. Ontario: Waterloo, 2016: 77-85.

[32] WILHELM H, LELAURAIN M. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(12): 6552-6564.

[33] KNIGHT D S, WHITE W B. Raman and fluorescence spectroscopic characterization of diamonds and CVD diamond films[J]. *Proceedings of Spie the International Society for Optical Engineering*, 1989, 1055: 144-151.

[34] 吴颖. 新型金刚石工具铜基结合剂及其性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014. WU Ying. Study on a new Cu-matrix binding agent of diamond tools and its properties[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014(in Chinese).

[35] ANDERSSON J, ALMQVIST A, LARSSON R. Numerical simulation of a wear experiment[J]. *Wear*, 2011, 271(11): 2947-2952.