

基于 Ag-Cu-Ti 钎料的超高频感应连续钎焊金刚石界面结构及残余应力

李奇林¹, 苏宏华², 徐九华², 雷卫宁¹

(1. 江苏理工学院, 江苏 常州 213001)
(2. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘要: 采用 Ag-Cu-Ti 合金钎料, 在不同的超高频感应连续钎焊工艺条件下实现了金刚石磨粒与大尺寸钢基体的连接。借助扫描电镜 (SEM) 对钎焊后的金刚石界面微观结构进行观察, 采用 Raman 光谱对钎焊后金刚石的残余应力状态进行了测试分析。结果显示, 超高频感应连续钎焊金刚石表面 TiC 晶体的生成处于非平衡态的过程。随着扫描速度的变化, TiC 晶体呈现球状和岛状, 偏离了理想的正八面体形态。钎料层内部出现富 Cu 枝晶组织, 而在 45#钢基体表层形成了马氏体组织。钎焊后的金刚石磨粒顶部受到残余压应力, 最大值为 500 MPa, 磨粒底部受到残余拉应力, 最大值为 150 MPa, 这种分布趋势与传统真空炉中钎焊方法获得的残余应力分布刚好相反。

关键词: 连续钎焊; 超高频感应加热; 界面结构; 残余应力

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3250-05

近几十年的研究表明, 单层钎焊金刚石砂轮具有磨粒出露高、磨削力小、砂轮寿命长等诸多优点, 在硬质合金、工程陶瓷等难加工材料的高效磨削中具有广阔的应用前景^[1,2]。目前, 钎焊金刚石砂轮的制作主要采用真空炉中钎焊^[3]和感应钎焊^[4]两种方式。采用真空炉中钎焊工艺制作砂轮时, 砂轮基体需要被整体加热至高温状态。基体在热应力作用下将产生一定的变形, 尤其是大尺寸的砂轮基体, 其热变形量将更加严重, 从而导致钎焊后的金刚石砂轮无法满足其作为精密工具的形状精度要求。这一弊端成为制约钎焊金刚石砂轮在高效精密磨削中推广应用的瓶颈问题。

感应钎焊具有加热速度快, 效率高, 可局部加热的优势。近些年来, 国内外学者深入研究了感应钎焊的方法、界面结构^[5]以及磨削性能^[6]。然而, 这些研究中采用的感应频率都在 100 kHz 以下, 仍然是整体加热或者大面积的局部加热方式, 砂轮基体在钎焊中的热变形量仍然无法消除, 没有从根本上解决上述真空炉中钎焊遇到的问题。因此, 探索一种基体热变形小、生产效率高的钎焊方法成为当前超硬磨料砂轮钎焊工艺研究中亟待解决的问题。

在前期研究中已发现, 采用电流频率为 1 MHz 的超高频感应加热, 可以极大提高加热效率, 实现基体表层的局部微区加热^[7]。并在此基础上提出了局部感应加

热结合扫描移动连续钎焊方法^[8], 有利于消除砂轮基体在钎焊后的热变形, 提高钎焊砂轮的制造精度。因此, 开展超高频感应连续钎焊工艺的深入研究工作, 对于解决当前超硬磨料砂轮钎焊工艺中存在的砂轮基体热变形难题, 促进单层钎焊超硬磨料砂轮在高效精密磨削中的推广应用具有十分重要的意义。

通过界面反应生成化合物, 是单层钎焊砂轮对超硬磨料实现牢固把持的关键。然而, 目前对超硬磨料进行超高频感应连续钎焊的研究工作甚少, 尤其是钎焊过程中界面生成物的形成机理研究不够深入。另外, 超高频感应连续钎焊过程中, 钎焊接头经历快速的升温 and 降温过程, 从而有可能形成较大的残余应力, 造成金刚石磨粒内部产生裂纹, 使其在磨削过程中非正常失效。因此, 本研究采用 Ag-Cu-Ti 合金作为钎料, 在不同超高频感应连续钎焊工艺条件下实现金刚石磨粒、钎料以及大尺寸钢基体的连接。借助扫描电镜 (SEM)、激光拉曼光谱仪等现代理化分析手段研究金刚石磨粒界面新化合物微观形貌特征, 以及金刚石磨粒的残余应力。

1 实验

选用无镀膜金刚石磨粒, 粒径 300~425 μm; 钎料采用 Ag-Cu-Ti 合金粉末。基体材料为 45#钢, 尺寸为 300 mm × 20 mm × 140 mm。钎焊前, 将金刚石磨粒放

收稿日期: 2015-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51275231); 江苏省“六大人才高峰”支持计划 (2013-ZBZZ-029); 江苏省普通高校自然科学基金研究计划 (14KJB460011)

作者简介: 李奇林, 男, 1984 年生, 博士, 江苏理工学院机械工程学院, 江苏 常州 213001, 电话: 0519-86953212, E-mail: liqilin@jsut.edu.cn

入丙酮溶液中超声清洗 10 min, 并对 45#钢基体表面进行除锈、去油污处理。超高频感应连续钎焊过程如图 1 所示, 使用 Ar 气作为保护气氛。采用单回线加热结合感应器连续移动的方式进行熔覆, 扫描速度在 0.25~2 mm/s 之间。感应加热电流频率 1 MHz, 功率在 4~6 kW 之间, 以确保钎焊温度保持在 940 °C。

将钎焊后的试样沿垂直于磨粒与钎料的方向用线切割的方法分割, 抛光后在 HiROX KH-7700 型三维视频显微镜上观察金相组织。为了观察磨粒表面生成物形貌, 用 10% 稀 HNO₃ 溶液作为电解液, 将磨粒从基体上电解下来, 这样可以完整保留磨粒表面新生化合物。上述试样通过 Hitch S4800 型场发射扫描电镜 (SEM) 进行观察。激光拉曼光谱法是检测金刚石磨粒残余应力的有效方法^[9], 试验中采用法国 JOBIN YVON 公司 LABRAM-HR800UV 激光显微拉曼光谱分析仪, 其激发激光的波长为 514.5 nm。测试前, 首先对原始无应力状态下金刚石磨粒的拉曼谱进行测定, 然后再沿图 2 中的虚线所示方向自上而下依次测量, 相邻两个测量点间隔 50 μm。受金刚石磨粒平均直径限制, 测量到距离顶部 300 μm 处即认为是金刚石磨粒底部。

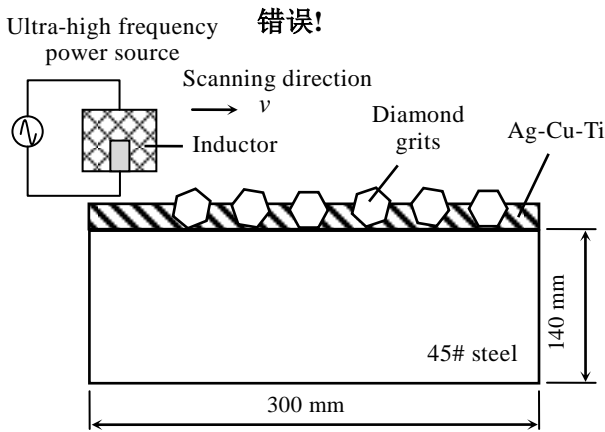


图 1 超高频感应连续钎焊示意图
Fig.1 Scheme of continuous induction brazing

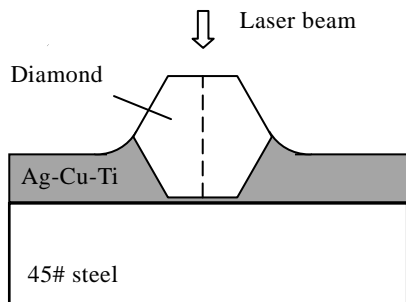


图 2 残余应力测试方法示意图
Fig.2 Scheme of the residual stress measuring method

2 结果与讨论

2.1 扫描速度对界面生成物形貌的影响

超高频感应连续钎焊的界面反应时间取决于扫描速度, 即扫描速度越快, 界面反应时间越短; 反之亦然。图 3 所示为不同扫描速度条件下钎焊金刚石磨粒表面新生化合物的生长形貌。前期研究分析表明新生化合物为 TiC^[8]。当扫描速度为 2 mm/s 时, 金刚石磨粒表面无明显化合物形成 (图 3a)。尽管钎焊温度已经满足 Ag-Cu-Ti 合金与金刚石磨粒发生化学结合的条件, 但是由于扫描速度过快, 金刚石与钎料缺少足够的反应时间, 界面元素之间的相互扩散来不及进行。当扫描速度减小到 1 mm/s 时, 金刚石磨粒表面可以见到小球状的 TiC 生成, 其尺寸大多在 100 nm 以下, 且在磨粒表面零星的分布 (图 3b)。当扫描速度为 0.5 mm/s 时, TiC 晶体尺寸变大, 且比较致密地覆盖在磨粒表面, 如图 3c。在扫描速度为 0.25 mm/s 时, 金刚石表面的 TiC 晶体变得更加致密, 且相互连通形成岛状, 已将金刚石磨粒完整地覆盖和包裹, 如图 3d 所示。

TiC 晶体是立方晶系, 属于 NaCl 型晶体结构。根据 C-Ti 相图可知^[10], Ti 碳化物中的 Ti 与 C 摩尔比并不是严格的 1:1。TiC 晶体的最终形态主要取决于晶体生长的动力学过程, 因而受到温度、时间的影响, 并与生长环境条件密切相关^[11]。在理想平衡条件下, Ag-Cu-Ti 钎焊金刚石最初生成的 TiC 为正八面体结构, 之后会在金刚石表面形核结晶并沿着金刚石(110)晶面的垂直方向长大^[12]。而在超高频感应连续钎焊条件下, 钎料快速熔化与金刚石浸润之后又迅速凝固并冷却, 金

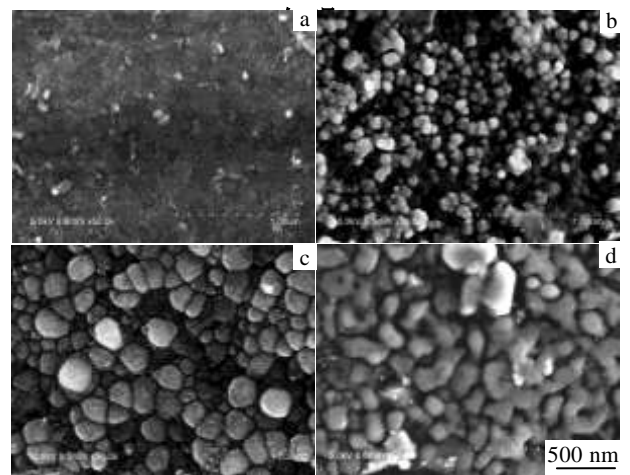


图 3 金刚石表面生成物形貌
Fig.3 Morphologies of compounds on diamond surface: (a) $v=2$ mm/s, (b) $v=1$ mm/s, (c) $v=0.5$ mm/s, and (d) $v=0.25$ mm/s

金刚石表面 TiC 晶体的生成处于非平衡态的过程。因而晶体形貌偏离理想形态，便会出现晶体的生长或溶解，这种形态称为非平衡结晶形态。液态钎料中的 Ag, Cu 元素使得 Ti 元素处于 β 相， β -Ti 是强碳化物形成元素。在达到钎焊温度后，即在金刚石表面多处形成非平衡态的 TiC 晶体，其凝固析出过程为^[13]：



由于 TiC 与 β -Ti 的共生长抑制了 TiC 的枝晶，避免了枝晶状 TiC 的形成，因而在扫描速度较快，界面反应时间较短时，观察到球状的共晶 TiC (如图 3b)。随着界面反应的进行，新生的 TiC 层消耗了界面附近的 β -Ti 原子，降低了 β -Ti 的浓度，使得金刚石磨粒表面的 C 原子浓度高于 β -Ti 浓度。新生的 TiC 处于过共晶状态，导致 TiC 的生长只能在其中个别取向有利的方向上进行，从而形成了如图 3d 所示的扁长岛状。

TiC 层是实现 Ag-Cu-Ti 钎料对金刚石磨粒润湿与连接的纽带。Sun Fenglian 等人的研究表明^[14]，由于 TiC 是一种脆性相，如果金刚石磨粒表面生成的 TiC 数量过多，则在磨削过程中当磨粒受到冲击时，容易在其与钎料层界面处产生裂纹，形成断口。S. F. Huang 等人指出^[15]，为了满足钎料与金刚石磨粒之间的结合强度以及界面抗冲击性能的要求，TiC 层厚度以不超过 1 μm 为最佳，相对于真空炉中钎焊条件下在界面处形成的致密连续 TiC 层，不连续的 TiC 层更加有利于提高界面结合强度。因此，根据实验中观察到的 TiC 晶体形貌，扫描速度在 0.5 mm/s 左右为佳。

2.2 钎料与基体界面显微组织形貌

图 4 为扫描速度为 0.5 mm/s 条件下 Ag-Cu-Ti 合金与 45#钢基体界面的显微组织。两者在界面处结合较为致密，无明显空洞和缺陷存在。从图 4a 可以看到，钎料层组织内部黑色花纹状的 α 相为富 Ag 固溶体，以及枝晶状的 β 相为富 Cu 固溶体。超高频感应连续钎焊工艺能够细化 Ag-Cu-Ti 钎料晶粒的组织，有利于增强钎料层的强度，提高钎料对金刚石磨粒的把持力。枝晶状组织的产生，是由于钎料层快速冷却，内部原子的扩散过程落后于结晶过程^[16]，钎料合金的均匀化不够充分，因此形成了枝晶状的非平衡组织。

图 4b 显示出 45#钢基体与钎料结合面附近的晶粒为高温的奥氏体快速冷却后形成的板条状马氏体和珠光体组织，这能够提高基体与钎料层界面处的硬度。另一方面，基体表层的马氏体转变产生体积膨胀，在基体表层形成残余压应力，可以显著提高其疲劳强度和冲击强度，并降低缺口敏感性。

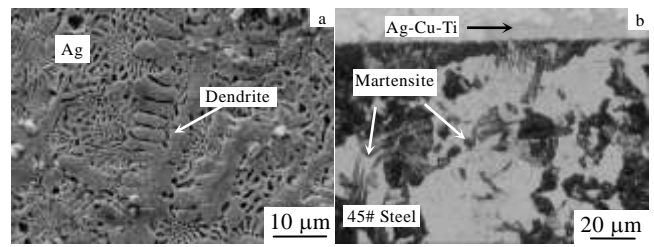


图 4 钎料-基体界面的显微组织

Fig.4 Microstructures of the interface between filler and steel: (a) Ag-Cu-Ti alloy and (b) surface of steel

2.3 激光拉曼光谱测试分析

图 5 显示了扫描速度为 0.5mm/s 条件下钎焊金刚石距离磨粒顶部不同位置处的激光拉曼散射峰。图中虚线是原始无应力条件下金刚石的激光拉曼散射峰，为 1332.4 cm^{-1} 。从图中可以看出，采用 Ag-Cu-Ti 合金超高频感应连续钎焊的金刚石磨粒，从顶部到底部不同位置处的拉曼散射峰相对于原始无应力状态磨粒对应的波数具有不同的偏移量，而且越靠近磨粒顶部和底部，偏移量越大。由图 6 钎焊金刚石的残余应力分布可以看出，金刚石磨粒的残余应力最大值出现在磨粒顶部，达到 500 MPa，为残余压应力；而在磨粒底部则出现了约 150 MPa 的残余拉应力。而金刚石磨粒的抗拉和抗压强度分别为 1.32~2.5GPa 和 8.69~16.53 GPa^[17]，实验结果中的残余应力值分别为其对应强度值的 11% 和 5.8%，不会导致金刚石磨粒产生裂纹损伤。

采用 Ag-Cu-Ti 合金在真空炉中钎焊的金刚石磨粒的前期研究结果显示，最大残余拉应力为 60 MPa 左右，而最大残余压应力为 120 MPa 左右^[3, 9]，均小于本研究中测得的结果。其原因是真空炉中温度变化缓慢，有利于钎焊过程中热应力的释放；而超高频感应连续钎焊冷却过程中温度下降十分迅速，可达到 100 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上^[7]，因而金刚石磨粒的残余应力值更大。

此外，还注意到文献[3,9]中的最大残余拉应力位于金刚石磨粒顶部，最大残余压应力位于磨粒底部，而本研究中残余应力分布却刚好相反。其原因在于超高频感应连续钎焊的热源集中在基体表面的局部区域内，且连续扫描移动，而基体其它部位的温度较低。扫描加热过后，基体表层的热量迅速通过热传导进入基体内部，导致温度急速下降，从而造成钎料层熔区在与基体的界面处最先形核凝固，然后逐渐扩展至钎料熔区的表层。凝固后的钎料层和磨粒在冷却降温过程中体积收缩。然而，Ag-Cu-Ti 合金的线膨胀系数约为金刚石的 20 倍^[18]，因此可以近似认为金刚石磨粒在降温过程中体积没有

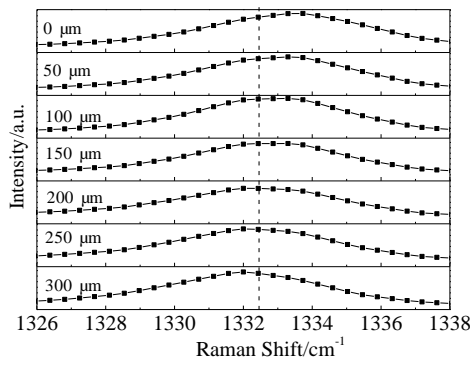


图 5 钎焊金刚石的激光拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of brazed diamond

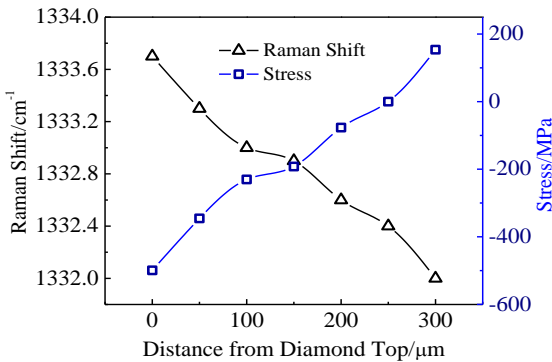


图 6 钎焊金刚石的残余应力分布

Fig.6 Residual stress distribution of brazed diamond

发生变化。钎料层自下而上的凝固收缩使得磨粒在包埋深度内首先形成残余压应力，如图 7 中的 F_1 （白色箭头）所示。

Ag-Cu-Ti 合金的熔化温度在 780~820 °C^[19]，高于 45#钢基体的 A_{c3} 温度（约 770 °C）。当温度从 A_{c3} 迅速下降时，基体靠近钎料的表层组织发生奥氏体向马氏体的转变，体积膨胀增大，对界面附近的钎料层形成比较大的拉应力，如图 7 中的 F_2 （黑色箭头）所示。在拉应力 F_2 的作用下，金刚石磨粒底部与 45#钢基体之间的钎料合金发生比较强烈的弹性变形。在完全冷却之后，该钎料层仍然处于被拉伸状态。由于 Ag-Cu-Ti 合金钎料与磨粒之间通过钎焊形成牢固的化学结合，拉伸状态的钎料层通过结合界面对磨粒形成拉应力。因此，最终形成实验中图 6 所示的金刚石磨粒顶部受压，底部受拉的残余应力状态。

金刚石磨粒顶部受到一定的残余压应力，在磨削过程中，尤其是重负荷磨削条件下，磨粒不容易发生大块破碎，有利于提高工具的使用寿命。

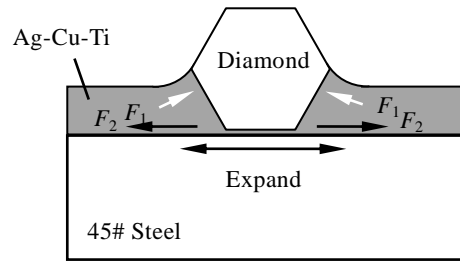


图 7 超高频感应连续钎焊金刚石磨粒残余应力的形成机理示意图

Fig.7 Scheme of the mechanism of thermal residual stress in diamond

3 结论

1) 超高频感应连续钎焊金刚石表面 TiC 晶体的生成处于非平衡态的过程。随着扫描速度的降低，界面反应时间变长，金刚石磨粒表面生成的 TiC 晶体由小球状变成岛状，数量由离散分布逐渐变成连续分布。

2) 钎料层内部出现富 Cu 枝晶组织，而在 45#钢基体表层形成了马氏体组织。

3) 金刚石磨粒呈现顶部受压，底部受拉的残余应力状态，与传统真空炉中钎焊方法获得的残余应力分布刚好相反。残余拉应力最大为 500 MPa，残余压应力最大为 150 MPa。

参考文献 References

[1] Artini C, Muolo M L, Passerone A. *Journal of Materials Science* [J], 2012, 47(7): 3252

[2] Huang G Q, Huang H, Xu X P. *International Journal of Abrasive Manufacture Technology*[J], 2010, 3(1): 77

[3] Lu Jinbin(卢金斌), Xu Jiuhua(徐九华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 642

[4] Chattopadhyay A K, Chollet L, Hintermann H E. *Surface and Coatings Technology*[J], 1991, 45(1-3): 293

[5] Buhl S, Leinenbach C, Spolenak R *et al. Journal of Materials Science* [J], 2010, 45(16): 4358

[6] Xu Z Y, Xu H J, Fu Y C *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 532-533: 377

[7] Li Q L, Xu J H, Su H H. *Transactions of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*[J], 2013, 30(2): 155

[8] Li Qilin(李奇林), Xu Jiuhua(徐九华), Su Honghua(苏宏华) *et al. Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2013(1): 7

[9] Akbari M, Buhl S, Leinenbach C *et al. Mechanics of*

- Materials*[J], 2012, 52: 69
- [10] Liu Lin(刘林). *Study on Crystal Growth Characteristics of MC Carbides in Superalloys and Function Mechanism of Refractory Elements*(高温合金中 MC 碳化物晶体生长特性及难熔元素的作用机制研究)[D], Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 1988
- [11] Chen Yao(陈瑶), Wang Huaming(王华明). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2003, 39(3): 254
- [12] Jin Yunxue(金云学), Liu Suwei(刘夙伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1532
- [13] Jin Yunxue(金云学), Zeng Songyan(曾松岩), Zhang Erlin(张二林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(6): 451
- [14] Sun Fenglian, Feng Jicai, Liu Huijie *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2001, 11(1): 103
- [15] Huang S F, Tsai H L, Lin S T. *Materials Chemistry and Physics* [J], 2004, 84(2-3): 251
- [16] Ma Bojiang(马伯江), Xu Hongjun(徐鸿钧), Fu Yucan(付玉灿) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2005, 25(7): 10
- [17] Sun Yuchao(孙毓超), Liu Yibo(刘一波), Wang Qinsheng(王秦生). *The Foundation of Diamond Tools and Metallography* (金刚石工具与金属学基础)[M]. Beijing: China Building Materials Press, 1999: 213
- [18] Xu Chao(徐超). *The Research of Brazing Processing of CVD Diamond Thick Film*(CVD 金刚石厚膜焊接工艺的研究)[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2003
- [19] Ding W F, Xu J H, Shen M *et al.* *Material Science and Technology*[J], 2006, 22(1): 105

Interfacial Microstructure and Residual Stress of Continuously Brazed Diamond with Ag-Cu-Ti Alloy Using Ultra-high Frequency Induction

Li Qilin¹, Su Honghua², Xu Jiuhua², Lei Weining¹

(1. Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

(2. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Monocrystalline diamond grains and Ag-Cu-Ti filler alloy were jointed by continuous brazing using ultra-high frequency induction. The interfacial microstructure of the brazed diamond was observed by scanning electron microscopy (SEM) and its residual stress was investigated by Raman spectroscopy. The results reveal the formation of TiC crystal is in non-equilibrium state during continuous brazing of ultra-high frequency induction. The formed TiC takes on granular and island-like structure, far away from the equilibrium state. A little Cu-riched dendrite is observed in the filler alloy, and martensite is formed near the surface of steel substrate. The maximum compressive stress in the brazed diamond is 500 MPa at the top, while the maximum tensile stress is 150 MPa at the bottom. This result is opposite to the residual stress distribution obtained by furnace brazing.

Key words: continuous brazing; ultra-high frequency induction heating; interfacial microstructure; residual stress

Corresponding author: Li Qilin, Ph. D., Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, P. R. China, Tel: 0086-519-86953212, E-mail: liqilin@jsut.edu.cn