

Sn 对 Cu-Sn-Ti 钎料显微组织与性能的影响

杜全斌¹, 张黎燕¹, 李昂¹, 崔冰², 黄俊兰³

- (1. 河南机电职业学院, 河南省超硬材料智能制造装备集成重点实验室, 郑州, 451191;
2. 安徽工业大学, 教育部先进金属材料绿色制造与表面技术重点实验室, 马鞍山, 243002;
3. 郑州机械研究所有限公司, 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州, 450001)

摘要: 为揭示 Sn 调控 Cu-Sn-Ti 钎料显微组织与力学性能的规律, 采用真空非自耗熔炼法制备 Cu-Sn-Ti 钎料, 利用扫描电镜、X 射线衍射仪、能谱仪、万能材料试验机等, 研究了 Sn 对 Cu-Sn-Ti 钎料的显微组织、显微硬度、剪切强度及断口形貌的影响。结果表明, 钎料显微组织随 Sn 含量增加而演变的规律为: 枝晶状初生 α -Cu 基体相 + 共晶组织 + 晶间组织 \rightarrow 初生 α -Cu 基体相 + 共晶组织 \rightarrow 共晶组织 \rightarrow 初生 CuSn_3Ti_5 相 + 粗化共晶组织 + α -Cu 基体相 (富 Sn) + $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相 + SnTi_3 相, 其中晶间组织为 α -Cu 相和 CuSn_3Ti_5 相的混合组织 + 少量的 (SnTi_3 + CuTi 相 + Cu_3Ti 相)。随着 Sn 含量的增加, 钎料显微硬度呈先增大后减小的趋势, 钎料剪切强度呈逐渐减小的趋势, 断口形貌由准解理断裂向解理断裂 + 准解理断裂的混合形态转变。增加 Sn 含量促使钎料形成粗化的 CuSn_3Ti_5 相和共晶组织是导致钎料剪切强度下降的主要原因。

创新点: (1) 揭示了 Sn 对 Cu-Sn-Ti 钎料显微组织与力学性能的影响规律。
(2) 探究了 Cu-Sn-Ti 钎料的剪切断裂行为及其与显微组织之间的关系。

关键词: Cu-Sn-Ti 钎料; 显微组织; 剪切强度; 显微硬度

中图分类号: TG 142 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20230309004

0 序言

钎焊法制备金刚石工具能提高金刚石工具的使用寿命和加工效率, 已成为国内外科研机构研究的热点。其原理是借助活性钎料与金刚石、基体之间的化学冶金反应, 实现基体对金刚石磨粒的牢固把持^[1-4]。钎焊金刚石工具具备金刚石的出露度高、锋利度好、容屑空间大等优点, 其磨削性能和使用寿命分别为电镀金刚石工具的 3.5 倍和 3 倍以上。

低温高强活性钎料工艺是加工钎焊金刚石工具的关键工艺之一。目前, 所有活性钎料中 Cu-Sn-Ti 钎料具有适中的钎焊温度和良好的经济性, 因而被广泛应用于金刚石工具的钎焊^[5-7]。Hsieh 等人^[8]的研究表明, 当 Sn 元素的质量分数为 15%、Ti 元素的质量分数为 10% 时, Cu-Sn-Ti 钎料具有最佳的润湿性。关砚聪等人^[9]将 CuSn 粉和 Ti 粉混合制

备成 Cu-Sn-Ti 钎料, 对金刚石进行活性钎焊, 结果表明, 金刚石/钎缝界面处形成了连续致密的化合物层。Huang 等人^[10]采用 Cu-15Sn-10Ti 钎料钎焊金刚石, 结果发现: 瞬时激光钎焊时金刚石界面形成厚度较小的、约为 100 nm 的断续 TiC 层。真空钎焊时金刚石界面形成厚度较大的、约为 300 nm 连续的 TiC 层。赵鹏程等人^[11]在制备陶瓷基金刚石砂轮时向结合剂中加入 Cu-Sn-Ti 钎料, 提高了胎体的抗弯强度。

目前, 国内外学者对 Cu-Sn-Ti 钎料的研究, 主要关注 Cu-Sn-Ti 钎料在金刚石表面的润湿性^[12-16]和钎焊金刚石的界面结构^[17-22], 而对 Cu-Sn-Ti 钎料的显微组织和力学性能鲜有报道。而且, 现有文献所用 Cu-Sn-Ti 钎料的状态 (预合金态、混合态)、形态 (粉末、丝、带或片等) 及成分比例均不尽相同, 因而仅通过文献综述难以构建 Cu-Sn-Ti 钎料“成分-组织-性能”的关系模型。由 Cu-Sn、Sn-Ti 相图可知, Sn 可以分别与 Cu、Ti 反应生成脆性相, 降低铜基钎料熔化温度, 影响钎料的润湿性和力学性能。为此, 该文采用单因素试验研究不同 Sn 含量

收稿日期: 2023-03-09

基金项目: 河南省科技攻关计划项目 (222102220114、232102220058);
河南省高等学校重点科研项目计划支持 (24A460008)。

Cu-Sn-Ti 钎料的显微组织和力学性能, 揭示 Sn 调控 Cu-Sn-Ti 钎料的显微组织和力学性能规律. 为钎焊法制备面向不同加工对象的金刚石工具, Cu-Sn-Ti 钎料的选用及其性能的进一步改善提供科学依据和技术支撑.

1 试验方法

1.1 钎料制备

钎料配制: 以纯铜 ($\geq 99.95\%$)、纯锡 ($\geq 99.99\%$) 和纯钛 ($\geq 99.90\%$) 为原材料. 将原材料超声清洗、吹干后, 按表 1 所示化学成分, 采用电子天平配制钎料 1~钎料 4 各 100 g. 钎料熔炼: 采用吸尘器清除高真空非自耗电弧熔炼炉 (简称熔炼炉) 内残渣, 利用沾取丙酮的百洁布将熔炼炉的铜坩埚擦洗干净, 并利用热式吹风机将铜坩埚吹干.

表 1 Cu-Sn-Ti 钎料化学成分 (质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of Cu-Sn-Ti filler metal

编号	Cu	Sn	Ti
1	85	5	10
2	80	10	10
3	75	15	10
4	70	20	10

将所配制的 4 种钎料分别置入不同的铜坩埚内, 关闭炉门后对熔炼炉抽真空. 当炉内真空度低于 5×10^{-3} Pa 时关闭真空泵向炉内充入高纯氩气, 当炉内压力达到 500 Pa 时停止充气, 反复抽充 3 次. 启动循环水, 调整电弧枪高度, 使其钨极靠近原料; 开启电弧电源, 使电弧枪钨极放电形成电弧, 熔炼钎料, 熔炼过程中通过电弧产生的推力搅拌熔融合金. 待原料完全熔化并充分混合后, 关闭电弧电源, 完成 1 次熔炼. 翻动铸锭反复熔炼 3~5 次, 熔炼铸锭如图 1 所示.

1.2 测试分析

对铸锭 1~铸锭 4 进行 $300^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$ 真空退火处理, 采用线切割从铸锭中制取金相试样、硬度试样和剪切试样, 取样位置如图 2 所示. 采用 MTS C45.105 万能材料试验机测量剪切强度; 借助 HV-1000A 显微硬度计测试显微硬度; 利用 TESCAN VEGA3 型钨灯丝扫描电镜对铸锭的显微组织和剪切断面形貌进行分析, 并利用日本理学 Smartlab

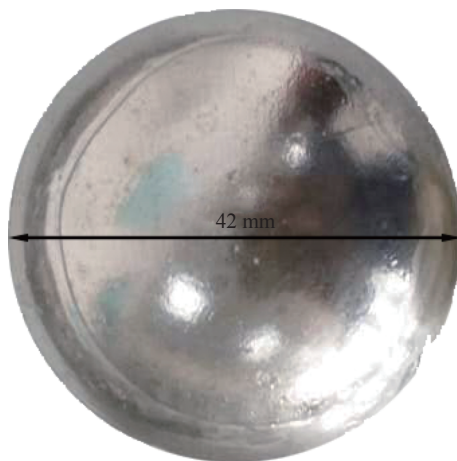


图 1 电弧熔炼钎料铸锭

Fig. 1 Arc melting brazing ingot

的 X 射线衍射仪 (XRD) 及牛津能谱仪 (EDS) 测试钎料物相组成.

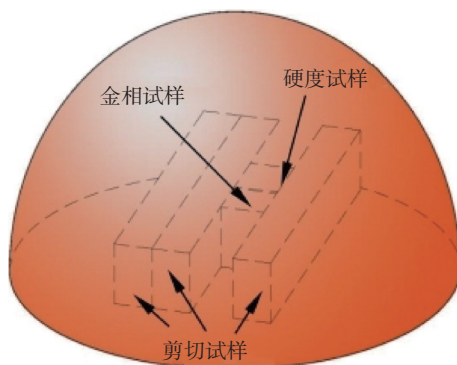


图 2 电弧熔炼钎料铸锭取样位置

Fig. 2 Sampling position of arc melting filler metal ingot

2 结果与讨论

2.1 Sn 对 Cu-Sn-Ti 钎料显微组织的影响

图 3 为 Cu-xSn-10Ti ($x = 5, 10, 15, 20$) 钎料 1~钎料 4 的显微组织, 图 4 为图 3 中对应测试点的能谱分析. 结合图 5 钎料 XRD 分析结果, 分析不同 Sn 含量钎料的物相组成. 当 Sn 元素的质量分数为 5% 时, 钎料 1 的显微组织主要由粗大树枝状 α -Cu 基体相、共晶组织和分布于枝晶间的呈腐蚀态未知组织及深灰色块状 SnTi_3 相组成, 如图 3(a) 所示. 结合图 5 中 XRD 结果可知, 钎料 1 还含有 CuTi 相和 Cu_3Ti 相, 由于两者含量较少, 扫描电镜下仅发现黑色点状 CuTi 相, 未发现 Cu_3Ti 相. 采用 EDS-mapping 对图 3(a) 中未知组织进一步分析, 元素分布如图 6 所示.

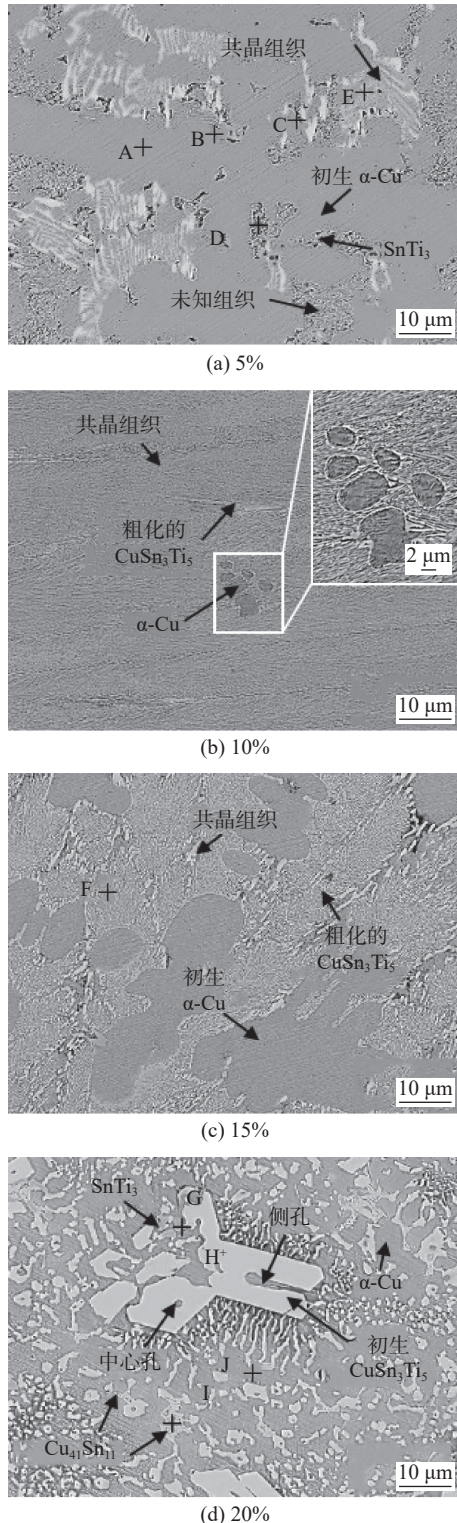
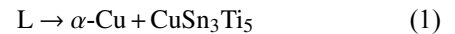


图 3 不同 Sn 元素质量分数的钎料显微组织

Fig. 3 Microstructure of filler metals with different Sn element mass fraction. (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%

相比初生 α -Cu 而言, 未知组织中含有较高含量且均匀分布的 Sn, Ti 元素. 根据图 4(d) 中 EDS-point 分析知, 未知组织的 Cu 元素, Ti 元素和 Sn 元素的原子比为 85.80%, 9.48% 和 4.72%. 由图 4(e) 和图 4(f) 可知, 该未知组织中 Sn, Ti 元素

的原子比低于 Sn 元素质量分数分别为 5% 和 15% 的钎料 1 和钎料 3 中的共晶组织成分. Sn 元素质量分数为 5% 的钎料 1 中的共晶组织 Cu 元素, Ti 元素和 Sn 元素的原子比为分别为 72.25%, 19.60% 和 8.16%; Sn 元素质量分数为 15% 的钎料 3 为 69.30%, 19.89% 和 Sn 10.81%. 这表明钎料凝固时, α -Cu 基体相首先以粗大树枝状析出, 大量的 Sn, Ti 向枝晶间扩散和偏聚, 枝晶间形成富含 Sn, Ti 的液相. 但由于 Sn 含量较低, 枝晶间液相中 Sn, Ti 浓度不能全部达到共晶成分, 只有液相中局部区域 Sn, Ti 浓度达到共晶成分, 发生伪二元共晶反应^[23-24]形成共晶组织, 即



随着温度的降低, 枝晶间剩余液相进一步凝固形成未知组织及分布在其上的少量 SnTi_3 相. 对图 3(a) 共晶组织中 C 点粗化的浅灰色相进行 EDS 分析如图 4(c) 所示, C 点 Ti 元素、Sn 元素和 Cu 元素的原子比分别为 48.19%, 29.33% 和 22.48%, 基本与 CuSn_3Ti_5 相的化学计量数一致, 进一步证实了共晶组织为 α -Cu 与 CuSn_3Ti_5 伪二元共晶. 根据文献 [25] 的 800 °C 下计算的 Cu-Sn-Ti 三元等温截面相图可推测, 在未知组织的成分下其形成的组织仍由 α -Cu 相和 CuSn_3Ti_5 相组成, 只是未形成规则的共晶组织, 因此未知组织为 α -Cu 相和 CuSn_3Ti_5 相的混合组织.

当 Sn 元素的质量分数增加至 10% 时, 钎料 2 显微组织中初生 α -Cu 相含量减少, 共晶组织比例增大, 且在扫描电镜下未观察到未知组织、 SnTi_3 相和 CuTi 相, 与 XRD 标定的物相组成一致. 其原因是随着 Sn 含量的增加, 先生成少量的 α -Cu 相时, 枝晶间液相中 Sn, Ti 浓度可全部达到共晶成分, 从而使枝晶间组织全部为共晶组织, 且在共晶组织团边界处形成粗化的 CuSn_3Ti_5 相, 如图 3(b).

当 Sn 元素的质量分数为 15% 时, 钎料 3 显微组织主要由棒状、层状共晶组织组成, 初生 α -Cu 相显著减少. 仅在局部区域发现少量 α -Cu 相, 共晶组织团边界处仍形成粗化的 CuSn_3Ti_5 相, 如图 3(c). 当 Sn 元素的质量分数增加至 20% 时, 钎料 4 显微组织发生显著变化. 液态钎料凝固时初生相由 α -Cu 相向 CuSn_3Ti_5 相转变, 先形成粗大的不规则多形状 CuSn_3Ti_5 相. 与共晶组织中 CuSn_3Ti_5 相不同, 初生 CuSn_3Ti_5 相在 1300 °C 以上由包晶反

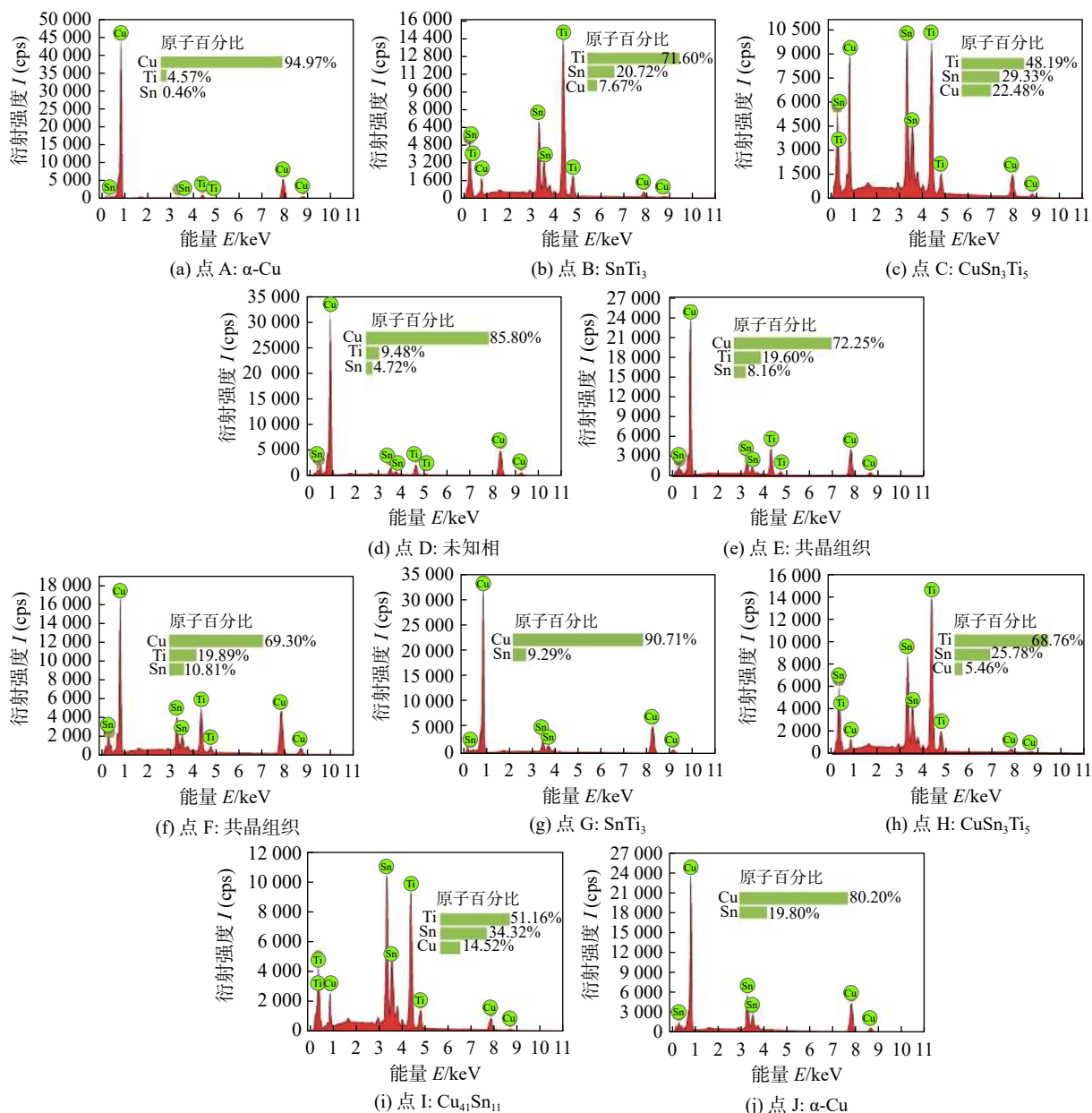
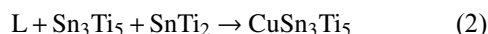


图 4 图 3 中对应测试点的 EDS 能谱分析

Fig. 4 EDS analysis of the midpoint of Fig.3. (a) point A: α -Cu; (b) point B: SnTi_3 ; (c) point C: CuSn_3Ti_5 ; (d) point D:unknown phase; (e) point E:eutectic structure; (f) point F:eutectic structure; (g) point G: SnTi_3 ; (h) point H: CuSn_3Ti_5 ; (i) point I: $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$; (j) point J: α -Cu

应^[24]生成,包晶反应为



该相具有中心或侧面孔洞缺陷,这与包晶反应消耗内部相有关.除初生 CuSn_3Ti_5 相外, Cu-20Sn-10Ti 钎料显微组织还有粗化的棒状或层状共晶组织、富 Sn 的 α -Cu 相及网状的 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相,其中粗化的层状共晶组织沿初生 CuSn_3Ti_5 相侧面垂直生长.此外,钎料中还发现少量 SnTi_3 相依附在 CuSn_3Ti_5 相上,少量的 SnTi_3 相存在可能与包晶反应未完全消耗有关.基于上述分析可知,在 Sn 元素

的质量分数在 5%~20% 范围内,随着 Sn 元素的质量分数的增加, Cu-xSn-10Ti 钎料显微组织的演变规律为:初生 α -Cu 相(富 Ti) + 共晶组织 + 晶间组织 \rightarrow 初生 α -Cu 相 + 共晶组织 \rightarrow 共晶组织 \rightarrow 初生 CuSn_3Ti_5 相 + 粗化共晶组织 + α -Cu 相(富 Sn) + $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相 + SnTi_3 相.其中晶间组织的组成为 α -Cu 相和 CuSn_3Ti_5 相的混合组织 + 少量 (SnTi_3 + CuTi 相 + Cu_3Ti 相).

2.2 Sn 对 Cu-Sn-Ti 钎料显微硬度的影响

加工过程中,金刚石磨粒可能会从钎料合金上

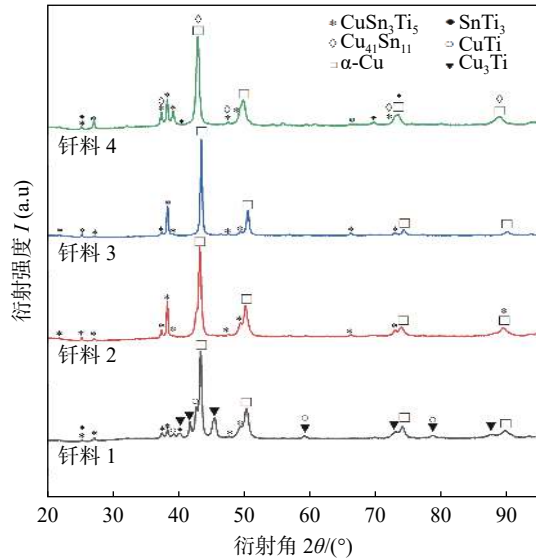


图 5 不同 Sn 含量钎料 XRD 分析

Fig. 5 XRD analysis of filler metals with different Sn element additions

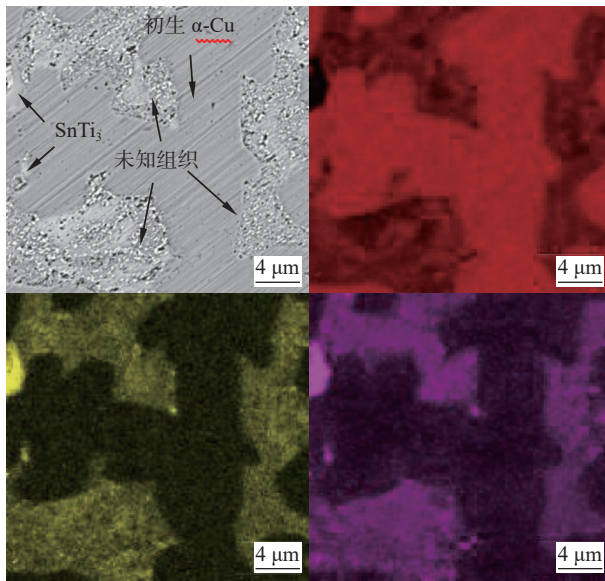


图 6 Sn 元素质量分数为 5% 的钎料局部区域元素分布

Fig. 6 EDS of local region of filler metal with 5% Sn element mass fraction

脱落, 造成钎料合金不可避免地参与切割或磨削。因此, 钎料合金具有适当的硬度便可使金刚石及时裸露。既能满足锋利度又能减少残余应力, 增大对金刚石的把持力, 提高加工效率和使用寿命。图 7 为不同 Sn 含量 Cu-xSn-10Ti 钎料的显微硬度, 可以看出随着 Sn 含量的增加, 钎料显微硬度呈先增大后减小的趋势。当 Sn 元素的质量分数大于 15% 时, 钎料显微硬度急剧减小。Sn 元素的质量分数为 15%、20% 的钎料 3、钎料 4 与 10% 的钎料 2 相比, 显微硬度分别降低 30.0%、34.7%。当 Sn 含

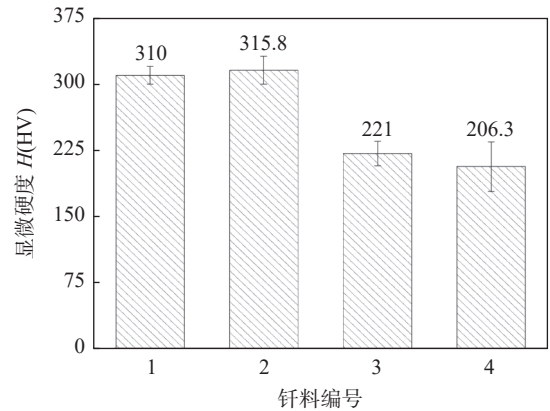


图 7 不同 Sn 含量 Cu-Sn-Ti 钎料显微硬度对比

Fig. 7 Comparison of the microhardness of Cu-Sn-Ti filler metals with different Sn content

量较低时, 由 Cu-Ti 二元相图可知, 虽然钎料显微组织主要为富 Ti 的 α -Cu 相和粗大的共晶组织, 但是伴随着 α -Cu 相的生长, Sn、Ti 元素发生偏聚、脱溶沉淀, 形成的第二相 CuTi 和 Cu_3Ti , 对 α -Cu 基体相具有弥散强化作用, 对应钎料较高的显微硬度; 当 Sn 元素质量分数为 10% 时, 钎料中 α -Cu 相枝晶减小, 固溶比 Ti 原子半径更大的 Sn 含量增加, 增加 α -Cu 相晶格畸变程度, 且共晶组织片层减薄, 综合作用提高钎料显微硬度; 当 Sn 元素质量分数增加至 15% 时, 钎料中共晶组织的片层粗化, 降低了钎料的显微硬度; 当 Sn 元素质量分数为 20% 时, 虽然钎料形成大量 CuSn_3Ti_5 脆硬相, 但是其共晶组织严重粗化或球化, CuSn_3Ti_5 相尺寸显著增大。这不仅对 α -Cu 相不具有第二相强化作用, 而且易产生如图 8 所示的裂纹而导致钎料具有较低的显微硬度。

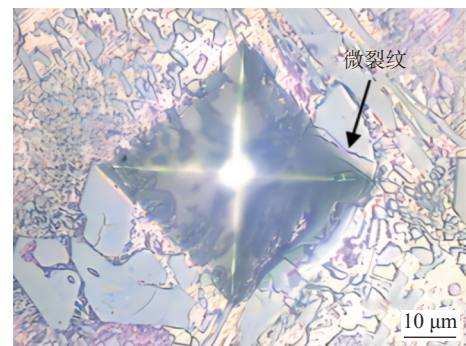


图 8 Cu-xSn-10Ti 钎料的显微硬度压痕

Fig. 8 Microhardness indentation of Cu-xSn-10Ti filler metals

2.3 Sn 对 Cu-Sn-Ti 钎料剪切强度的影响

Cu-xSn-10Ti 钎料的剪切强度随着 Sn 含量的增加, 呈逐渐减小的趋势如图 9 所示。与添加质量

分数 5% 的 Sn 元素的钎料 1 的抗剪强度相比, 添加质量分数 10%, 15% 和 20% 的 Sn 元素的钎料 2、钎料 3 和钎料 4 的抗剪强度分别降低了 22.1%、32.1% 和 32.3%。

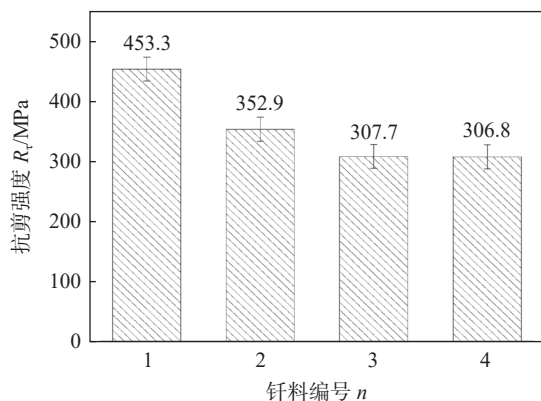


图 9 Cu-xSn-10Ti 钎料的抗剪强度

Fig. 9 Shear strengths of Cu-xSn-10Ti filler metals

为揭示 Cu-xSn-10Ti 钎料的剪切断裂机制, 采用扫描电镜观察钎料断口形貌, 如图 10 所示。图 10(a) ~ 图 10(d) 分别为添加 5%、10%、15% 和 20% 的 Sn 元素质量分数的钎料 1、钎料 2、钎料 3 和钎料 4 的断口形貌。随着 Sn 含量的增加, 钎料剪切断口形貌由准解理断裂向解理断裂 + 准解理断裂的混合形态转变。解理断裂是沿着特定晶面发生的脆性穿晶断裂, 具有光滑平坦的解理刻面。准解理断裂是解理断裂的变种, 其断口由小解理刻面 and 撕裂脊组成, 小解理刻面被塑变拉的翘曲, 低倍观察呈现凹坑状。

当 Sn 元素质量分数为 5% 时, 钎料断口呈准解理断裂。断口形成大量的塑变翘曲的小解理刻面和撕裂脊, 如图 10(a) 所示。图 10(a) 方框区域面扫描分层图如图 11 所示, 结合图 3 显微组织分析证实, 撕裂脊主要由 α -Cu 相和未知组织塑断形成, 小解理刻面主要由共晶组织、 SnTi_3 相断裂形成。大量撕裂脊的存在, 消耗较多的裂纹扩展功, 对应较高的剪切强度。随着 Sn 含量的增加, 钎料断口中小解理刻面增多、尺寸增大, 撕裂脊减少、尺寸减小, 还发现了光滑的解理刻面, 如图 10(b) ~ 图 10(c) 所示。其中解理刻面主要由 CuSn_3Ti_5 相断裂形成, 解理刻面的出现会显著降低裂纹扩展功, 这是钎料剪切强度急剧减小的主要原因。当 Sn 元素质量分数增加至 20% 时, 钎料断口中解理刻面比例、尺寸显著增大, 粗大的解理刻面周围有细条状小解理刻面和大量类似韧窝的小凹坑, 如图 10(d) 所示。解理

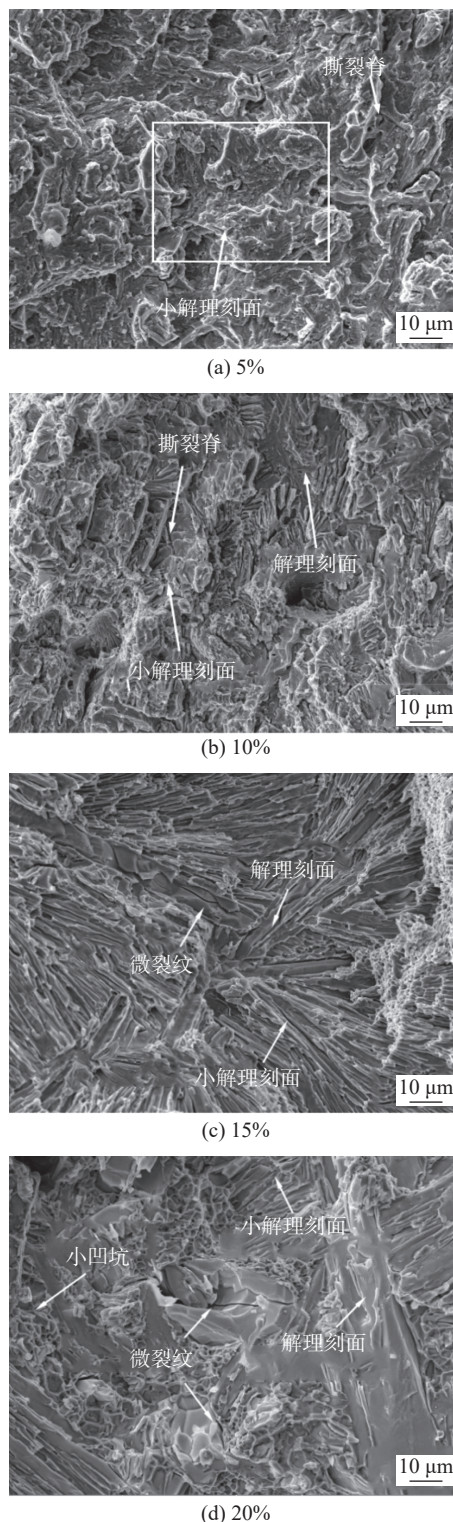


图 10 不同 Sn 元素质量分数 Cu-xSn-10Ti 钎料断口微观形貌

Fig. 10 Fracture morphology of Cu-xSn-10Ti filler metals with different Sn mass fraction. (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%

刻面主要由初生 CuSn_3Ti_5 相断裂形成, 细条状小解理刻面由片状共晶组织断裂形成, 类似韧窝的小凹坑主要由棒状共晶组织和 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相断裂形成。

为揭示钎料剪切过程中裂纹起裂及其扩展行

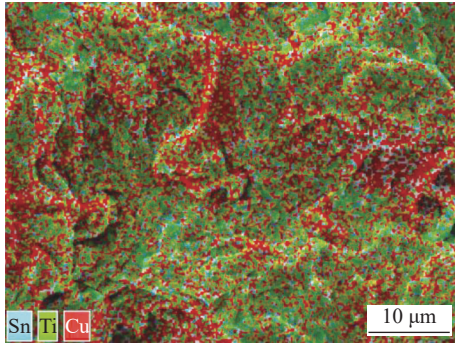
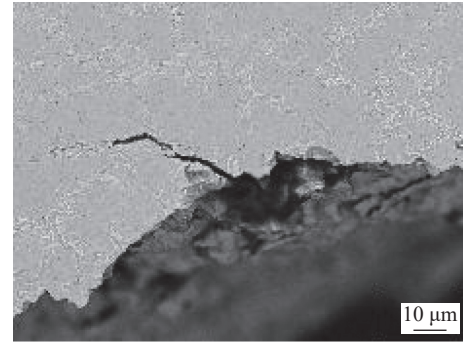


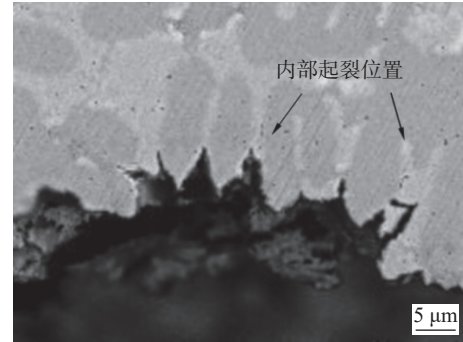
图 11 图 10a 方框区域面扫描分层图

Fig. 11 Surface scanning layer diagram of box region in Fig. 10(a)

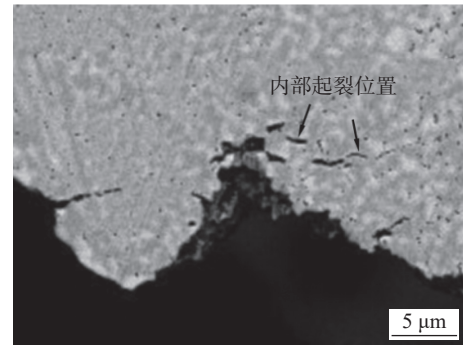
为, 采用扫描电镜观察断口纵剖面, 如图 12、图 13 所示. 图 12(a) ~ 图 12(d) 分别为 Sn 元素质量分数为 5%、10%、15% 和 20% 的钎料断口纵剖面的 BSE 图像, 图 12 为 Sn 元素质量分数为 5% 的钎料断口纵剖面元素分布. 结合图 12、图 13 可知, Sn 元素质量分数为 5% 时, 钎料断口纵剖面未发现内部裂纹. 这表明剪切断裂时起裂源较少, 但仔细观察图 13 发现, 初始裂纹形成主要在共晶组织中较大的 CuSn_3Ti_5 片或 SnTi_3 相处, 并在枝晶间未知组织 (α -Cu 相和 CuSn_3Ti_5 相的混合组织) 内扩展. Sn 元素质量分数为 10% 时, 钎料断口纵剖面发现少量内部裂纹, 然而由于钎料共晶组织的片层厚度较小, 裂纹的形成主要在共晶组织边界粗化的 CuSn_3Ti_5 片处, 起裂后沿共晶组织团与 α -Cu 相界面处扩展, 如图 12(b) 所示. Sn 元素质量分数为 15% 时, 钎料断口纵剖面内部裂纹显著增多. 由于钎料共晶组织中 CuSn_3Ti_5 片或棒比 Sn 元素质量分数为 10% 的钎料 2 更加粗化, 裂纹主要在 CuSn_3Ti_5 片或棒处起裂, 沿共晶组织团界面或团内粗化的 CuSn_3Ti_5 片或棒相界面处扩展, 如图 12(c) 所示. Sn 元素质量分数为 20% 时, 钎料断口纵剖面内部发现大量的裂纹, 内部裂纹主要分布在断口附近的初生 CuSn_3Ti_5 相、共晶组织中粗化的 CuSn_3Ti_5 片或棒上, 表明裂纹起裂主要在初生 CuSn_3Ti_5 相、共晶组织中粗化的 CuSn_3Ti_5 片或棒处, 如图 12(d) 所示. 综合钎料断口形貌及裂纹起裂、扩展行为分析发现, Sn 元素通过调控钎料微观组织改善其力学性能, 其剪切断裂行为主要受物相组成、尺寸和形态的影响. Sn 含量较低时, 大量的 Ti 固溶于 α -Cu 相, 对 α -Cu 相具有固溶强化作用. 因为钎料中共晶组织团、未知组织和 SnTi_3 相尺寸小, 需要较



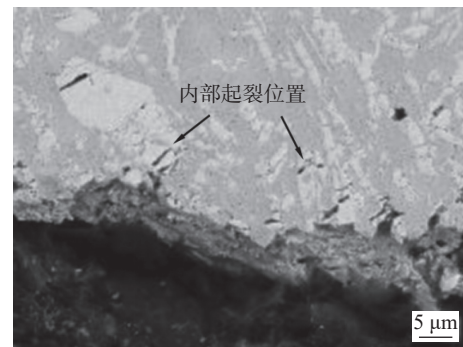
(a) 5%



(b) 10%



(c) 15%



(d) 20%

图 12 不同 Sn 元素质量分数 Cu-xSn-10Ti 钎料断口纵剖面 BSE 图像

Fig. 12 BSE figure of fracture profile of Cu-xSn-10Ti filler metals with different Sn mass fraction. (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%

大的应力集中才能引起脆硬相或相界开裂, 所以 Cu-5Sn-10Ti 钎料具有较高的剪切强度. 脆硬相起裂行为可由 Smith 理论解释, 在忽略晶格阻力条件下脆硬相起裂条件计算式为

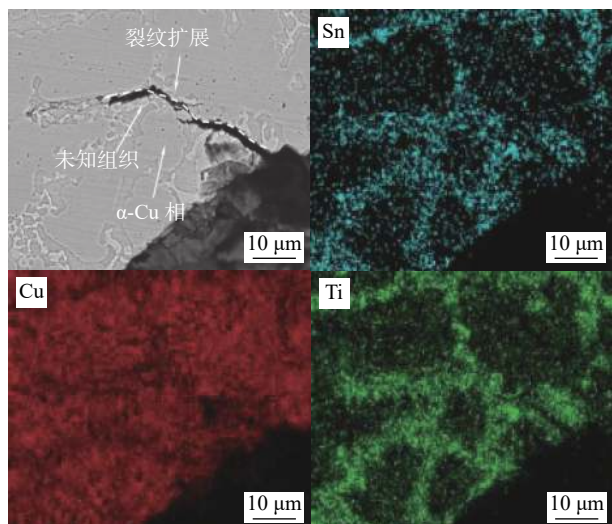


图 13 Sn 元素质量分数 5% 钎料断口纵剖面元素分布
Fig. 13 EDS of longitudinal section fracture of filler metal with 5% Sn mass fraction

$$\tau_c \geq \left[\frac{4E\gamma_c}{\pi(1-\nu^2)d} \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中: τ_c 为裂纹形成的临界切应力; E 为杨氏模量; γ_c 为脆硬相的比表面能; ν 为泊松比; d 为脆硬相尺寸。

由式 (3) 可知, 脆硬相尺寸 d 越小临界切应力则越大, 裂纹形成所需的形核功越大, 对应剪切强度较高。随着 Sn 含量的增加钎料中出现粗化的 CuSn_3Ti_5 相, 该相的出现不但在凝固过程中形成较大的残余应力, 而且在剪切过程中不能与邻近相协调变形, 引起 CuSn_3Ti_5 相界区的应力集中。当应力集中超过临界应力时, 造成 CuSn_3Ti_5 相界面或内部产生裂纹, 成为钎料脆性断裂的起裂源。同时由式 (3) 可知, CuSn_3Ti_5 相尺寸 d 越大, 临界切应力 τ_c 越小, 裂纹形成所需的形核功越小。因此, 随着 Sn 含量的增加, CuSn_3Ti_5 相尺寸逐渐增大, 这成为钎料抗剪强度显著降低的主要原因。 CuSn_3Ti_5 相起裂后, 裂纹在共晶组织中扩展受到共晶组织中 CuSn_3Ti_5 相片层厚度的控制, 计算式为

$$\sigma_f \geq \left[\frac{4E\gamma_p}{\pi(1-\nu^2)c_0} \right]^{1/2} \quad (4)$$

式中: σ_f 为扩展应力; E 为杨氏模量; ν 为泊松比; γ_p 为共晶组织的比表面能; c_0 为共晶组织中 CuSn_3Ti_5 相片层厚度。

由式 (4) 可知, c_0 越小, σ_f 越大, 即共晶组织中片层越薄, 裂纹扩展应力越大。因此, 与 Sn 元素质量分数为 10% 钎料 2 相比, Sn 元素质量分数为 15% 和 20% 的钎料 3 和钎料 4 中共晶组织粗化,

钎料的抗剪强度降低。

3 结论

(1) 随着 Sn 含量的增加, Cu-xSn-10Ti 钎料显微组织的演变规律为: 枝晶状初生 $\alpha\text{-Cu}$ 基体相 + 共晶组织 + 晶间组织 \rightarrow 初生 $\alpha\text{-Cu}$ 基体相 + 共晶组织 \rightarrow 共晶组织 \rightarrow 初生 CuSn_3Ti_5 相 + 粗化共晶组织 + $\alpha\text{-Cu}$ 基体相 (富 Sn) + $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相 + SnTi_3 相, 其中晶间组织为 $\alpha\text{-Cu}$ 相和 CuSn_3Ti_5 相的混合组织 + 少量 (SnTi_3 + CuTi 相 + Cu_3Ti 相)。

(2) 随着 Sn 含量的增加, 钎料显微硬度呈先增大后减小的趋势。Sn 对 $\alpha\text{-Cu}$ 相的固溶强化和共晶组织的细化是 Sn 元素质量分数为 10% 的钎料 2 显微硬度增加的原因; 共晶组织粗化和 CuSn_3Ti_5 相脆裂是降低 Sn 元素质量分数为 15% 和 20% 的钎料 2 和钎料 3 的显微硬度的主要原因。

(3) 随着 Sn 含量的增加, 钎料剪切强度呈现逐渐减小的趋势, 剪切断口形貌由准解理断裂向解理断裂 + 准解理断裂的混合形态转变。增加 Sn 含量促使钎料形成粗化的 CuSn_3Ti_5 相和共晶组织, 分别降低了裂纹形成的临界切应力和裂纹扩展应力, 共同导致钎料抗剪强度的下降。

参考文献

- [1] Zhang L. Filler metals, brazing processing and reliability for diamond tools brazing: a review[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 66: 651 – 668.
- [2] Wang S Y, Xiao B, Xiao H Z, *et al.* Microstructure and mechanical properties of the diamond/1045 steel joint brazed using Ni-Cr + Mo composite filler[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 133: 109691.
- [3] Si S H, Ding Z C, Zuo R Z, *et al.* Adding Hf element to improve the strength and wear resistance of diamond brazed with Ni-based boron-free brazing filler metal[J]. Diamond and Related Materials, 2022, 121: 108723.
- [4] Ma W, Xiao H Z, Wang S Y, *et al.* Interface characteristics and mechanical properties of vacuum-brazed diamond with Ni-Cr + W composite filler alloy[J]. Vacuum, 2022, 198: 110897.
- [5] Long F, He P, Sekulic P. Research and development of powder brazing filler metals for diamond tools: a review[J]. Metals, 2018, 8(5): 315.
- [6] 龙伟民, 郝庆乐, 傅玉灿, 等. 金刚石工具钎焊用连接材料研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(23): 23138 – 23144.

- Long Weiming, Hao Qingle, Fu Yucan, *et al.* Research progress of filler metals for brazing diamond tools[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(23): 23138 – 23144.
- [7] 毛雅梅, 黑鸿君, 高洁, 等. 钎焊金刚石研究进展及其工具的应用[J]. *机械工程学报*, 2022, 58(4): 80 – 93.
- Mao Yamei, Hei Hongjun, Gao Jie, *et al.* Research progress of brazing diamond and application of tools[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2022, 58(4): 80 – 93.
- [8] Hsieh Y C, Lin S T. Microstructural development of Cu-Sn-Ti alloys on graphite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 466: 126 – 132.
- [9] 关砚聪, 郑敏利, 姚德明. 铜基钎料焊接金刚石的界面结构与强度[J]. *焊接学报*, 2012, 33(7): 65 – 68.
- Guan Yancong, Zheng Minli, Yao Deming. Interfacial structure and strength of Cu-based filler metal welding diamond[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2012, 33(7): 65 – 68.
- [10] Huang S F, Tsai H L, Lin S T. Effects of brazing route and brazing alloy on the interfacial structure between diamond and bonding matrix[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 84: 251 – 258.
- [11] 赵鹏程, 闫薪霖, 肖冰, 等. Cu-Sn-Ti 钎料与陶瓷结合剂体积比对金刚石节块微观结构和力学性能的影响[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2020, 40(3): 52 – 56.
- Zhao Pengcheng, Yan Xinglin, Xiao Bing, *et al.* Effect of volume ratio between Cu-Sn-Ti alloy and vitrified binder on microstructures and mechanical properties of diamond segments[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2020, 40(3): 52 – 56.
- [12] Yin X H, Xu F, Min C Y, *et al.* Promoting the bonding strength and abrasion resistance of brazed diamond using Cu-Sn-Ti composite alloys reinforced with tungsten carbide[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 112: 108239.
- [13] Cui B, Liu Z W, Zuo R Z, *et al.* Microstructure and mechanical properties of vacuum brazed diamond abrasive segments with zirconium carbide reinforced Cu-based active filler metals[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 126: 109091.
- [14] Cui B, Yan P P, Zhao W X, *et al.* Influence of Ge content on the interfacial characteristics and wear resistance of brazed synthetic diamond grains of Cu-based composite filler[J]. *Welding in the World*, 2022, 66(10): 1975 – 1987.
- [15] Cui B, Zhao W X, Zuo R Z, *et al.* Effect of rare earth alloy addition on the microstructure and abrasion resistance of brazed diamonds with Cu-Sn-Ti filler metal[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 126: 109110.
- [16] Wu Q P, Luo Z, Wang Y, *et al.* Effect of cerium on wettability of mechanically milled Cu-based brazing alloy powder[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(11): 1226 – 1233.
- [17] Liu X Y, Wang L H, Zhang Y J, *et al.* Microstructural evolution of sandwiched Cr interlayer in Cu/Cr/diamond subjected to heat treatment[J]. *Thin Solid Films*, 2021(31): 138911.
- [18] Li M, Chen J C, Lin Q L, *et al.* Interfacial microstructures and mechanical integrity of synthetic diamond brazed by a low-temperature Cu-Sn-Cr filler alloy[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 97: 107440.
- [19] Cui B, Zhao W X, Zuo R Z, *et al.* The abrasion resistance of brazed diamond using Cu-Sn-Ti composite alloys reinforced with boron carbide[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 124: 108926.
- [20] Li H D, Li K A, Fan Y G, *et al.* Influence of brazing temperature on interfacial reaction layer characteristics of Cu-Sn-Ti/diamond composites[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 128: 109276.
- [21] Fan Y G, Li K A, Li H D. Profiling interfacial reaction features between diamond and Cu-Sn-Ti active filler metal brazed at 1223 K[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 131(36): 100 – 105.
- [22] Duan D Z, Han F, Ding J J, *et al.* Microstructure and performance of brazed diamonds with multilayer graphene-modified Cu-Sn-Ti solder alloys[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 22854 – 22863.
- [23] Li X, Ivas T, Spierings A B, *et al.* Phase and microstructure formation in rapidly solidified Cu-Sn and Cu-Sn-Ti alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1374 – 1382.
- [24] Naka M, Nakade I, Schuster J C, *et al.* Determination of the liquidus of the ternary system Cu-Sn-Ti[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2001, 22(3): 352 – 356.
- [25] Wang J, Liu C L, Leinenbach C, *et al.* Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Cu-Sn-Ti ternary system[J]. *Calphad*, 2011, 35(1): 82 – 94.

第一作者: 杜全斌, 博士, 副教授; 主要研究方向为新型钎焊材料与装备、超硬材料制造单元智能化集成与改造、表面修复再制造; Email: paperduqb@126.com.

通信作者: 张黎燕, 学士, 二级教授, 博士研究生导师; Email: hensge@126.com.

(编辑: 汤明日)