

钎焊立方氮化硼 BCu80Ni5SnTi 活性钎料的组织与性能

王 毅^{1,2}, 殷世强¹, 卢广林³, 李世权¹, 邱小明¹

- (1. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130025;
2. 长春工程学院 机电学院, 长春 130012;
3. 吉林大学 地面机械仿生技术教育部重点实验室, 长春 130025)

摘 要: 研制一种适合钎焊立方氮化硼与 45 钢异质材料的新型高温 BCu80Ni5SnTi 活性钎料, 采用 SEM、EDS 及 XRD 对 BCu80Ni5SnTi 系活性钎料的微观组织及钎焊接头力学性能进行研究。结果表明: 适合钎焊 c-BN 的活性钎料成分为 Cu78~81Ni5~6Sn3~5.5Ti10~12(质量分数, %), 固相线温度为 858.4 , 液相线温度为 874.8 ; 钎料组织由 α -Cu 固溶体、Ni 固溶体、Cu-Sn 共晶及少量 Cu₄Ti₃、Cu₃Ti₂、Cu₃Sn、CuSn 和 Ni₁₇Sn₃ 等化合物组成; 该钎料对 c-BN 的润湿性较好, 润湿角为 28°~30°, 钎焊 c-BN 与 45 钢的接头强度为 210~230 MPa; 新型钎料钎焊冶金特性较好, 钎焊接头界面实现冶金结合。

关键词: CuNiSnTi; 立方氮化硼; 活性钎料; 真空钎焊

中图分类号: TG4; TG454 **文献标识码:** A

Microstructure and properties of BCu80Ni5SnTi active filler metal for brazing cubic boron nitride

WANG Yi^{1,2}, YIN Shi-qiang¹, LU Guang-lin³, LI Shi-quan¹, QIU Xiao-ming¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China;
2. School of Mechatronics Engineering, Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, China;
3. The Key Laboratory for Terrain-machine Bionics Engineering, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130025, China)

Abstract: A new-type BCu80Ni5SnTi filler metal suitable for brazing cubic boron nitride (c-BN) and 45 steel was prepared. The microstructures of BCu80Ni5SnTi active filler metal and mechanical properties of the joints of c-BN and 45 steel brazed with BCu80Ni5SnTi filler metal were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that the solidus and liquidus temperatures of the novel BCu78-81Ni5-6Sn3-5.5Ti10-12(mass fraction, %) active filler metal are 858.4 and 874.8 , respectively. The microstructure of the filler metal mainly consists of α -Cu solid solution, Ni solid solution, Cu-Sn eutectic phase as well as a little Cu₄Ti₃, Cu₃Ti₂, Cu₃Sn, CuSn and Ni₁₇Sn₃ compounds. The wettability of the filler metal on c-BN is good and the contact angle is about 28°-30°. The shear strength of the brazed joint between c-BN and 45 steel using this active filler metal reaches 210-230 MPa. The new-type BCu78-81Ni5-6Sn3-5.5Ti10-12(mass fraction, %) active filler metal possesses better brazing metallurgy characteristics. Chemical metallurgic joining forms in the interface between c-BN grits and BCu80Ni5SnTi active filler metal.

Key words: CuNiSnTi; cubic boron nitride; active filler metal; vacuum brazing

立方氮化硼(Cubic boron nitride, c-BN)硬度仅次于金刚石, 具有优越的物理、化学和力学性能, 避免

了金刚石制品加工铁基等合金材料发生反应的局限性, 其制品非常适合加工铁基合金材料(如淬硬钢、

高速工具钢、轴承钢、不锈钢、耐热钢)、高硅铝合金和钛合金等高硬度韧性大的金属材料^[1-7]。近年来,随着连接技术的日趋成熟,采用活性钎料钎焊 c-BN 制造各种制品受到研究人员的关注。有关钎焊 c-BN 的研究大多采用 Ag-Cu-Ti 系活性钎料^[8-10]。Ag-Cu-Ti 系活性钎料钎焊 c-BN 存在的主要问题如下:1) 成本较高,接头强度仍然较低;2) 银基钎料熔化温度区间为 680~820 ,制品工作温度低于 500 ^[11-12],与 c-BN 作为高温耐磨材料不匹配,致使制品在高温磨削过程中性能损失严重。多元铜基活性钎料熔点适中(860~1 000)、工艺性能较好、强度较高、成本较低。为此,采用兼有上下界约束的极端顶点混料设计试验方法,确定钎料以 Cu70~90、Ni4~6(质量分数,%)合金为基础,加入 Sn1~10、Ti5~15(质量分数,%)^[13-14]。本文作者研究合金元素 Sn 和 Ti 对铜基活性钎料的润湿性和力学性能的影响规律,分析铜基活性钎料的微观组织及其钎焊冶金特性,研制适合于钎焊 c-BN 与钢基体的新型 BCu78~81Ni5~6Sn3~5.5Ti10~12 钎料。

1 实验

钎料采用颗粒为 180~200 μm 、纯度为 99.99% 的 Cu、Ni、Sn、Ti 金属按优化试验配比组合,混合均匀装入 VQB-10WD 型高真空钎焊炉中熔炼而成,熔炼温度为 1 000~1 050 ,真空度高于 2.9×10^{-3} Pa,保温 10 min。试验用 c-BN 由湖南旭光新材料发展有限公司提供,表面无镀膜,粒度为 250~300 μm 。将熔炼后钎料制成 200 mg 润湿试验样品,按国家标准 GB/T11364-2008 研究 BCu80Ni5SnTi 系活性钎料在 c-BN 聚晶片表面的润湿性,作为评定钎料对 c-BN 颗粒润湿性的依据。采用 BCu80Ni5SnTi 系活性钎料真空钎焊连接 c-BN 聚晶片与 45 钢,在 CSS-44100 型电子万能试验机上进行剪切试验,剪切速率 1 mm/min。采用 DTA-7 型差热分析仪测试钎料的固、液相线温度,加热温度从 25~1 150 ,加热和冷却速度均为 20 /min。采用 FeCl₃、HCl 与 H₂O 体积比为 5:10:100 的腐蚀液对钎料进行腐蚀,采用 OLS3000 型激光共聚焦显微镜、JSM-5310 型扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)研究钎料的微观组织及钎焊冶金特性,采用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪分析铜基钎料的组织。

2 结果与分析

2.1 Ti 和 Sn 对铜基钎料润湿性和接头强度的影响

Ti 是活性元素,能与 c-BN 发生反应,在界面处

形成与金属结构相同的新相,降低液态活性钎料与 c-BN 间的固-液界面张力,改善钎料对 c-BN 的润湿性。试验表明,以 CuNi 为基的合金系中,未添加活性元素 Ti 的钎料对 c-BN 润湿性差,用此钎料钎焊 c-BN 颗粒,钎料与 c-BN 分层且颗粒脱落;添加 Ti 元素后,钎料对 c-BN 的润湿性显著提高。图 1 所示为 Ti 含量对 BCuNiSn5.5Ti5~15 钎料钎焊 c-BN 润湿角的影响。由图 1 可见,Ti 含量对润湿角的影响较大。Ti 含量为 5%(质量分数)时,润湿角为 48.4°,随着含 Ti 量的增加,润湿角下降;当 Ti 含量为 12%时,润湿角降到 29.5°;继续增加 Ti 含量,润湿角下降趋势减缓。图 2 所示为 Sn 含量对 BCuNi Ti10Sn1~10 钎料钎焊 c-BN 润湿角的影响规律。由图 2 可见,Sn 含量为 1%时,润湿角为 36.4°;Sn 含量 10%时,润湿角为 30.2°。与 Ti 相比,Sn 对润湿角的影响较小,但对钎焊表面成型的影响显著。图 3 所示为 BCuNiSn5.5Ti10 钎料对 c-BN 的润湿形貌。由图 3 可看出,钎料在 c-BN

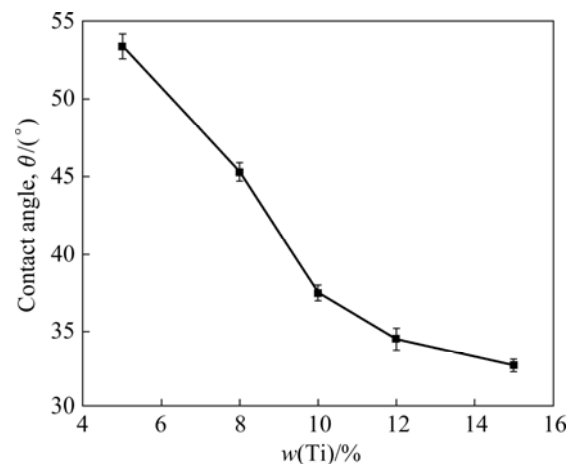


图 1 铜基钎料中 Ti 含量对润湿角的影响

Fig.1 Effect of Ti content in Cu-based filler on contact angle

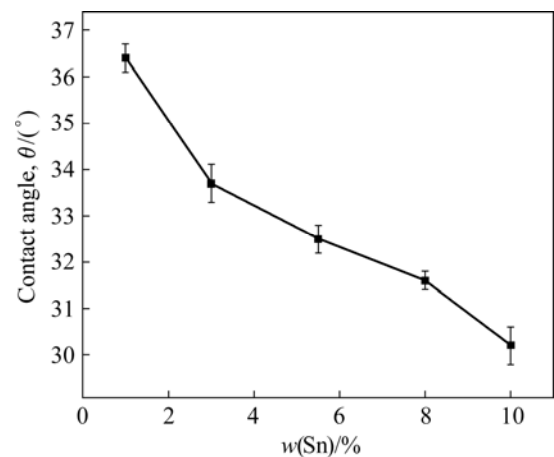


图 2 铜基钎料中 Sn 含量对润湿角的影响

Fig.2 Effect of Sn content in Cu-based filler on contact angle

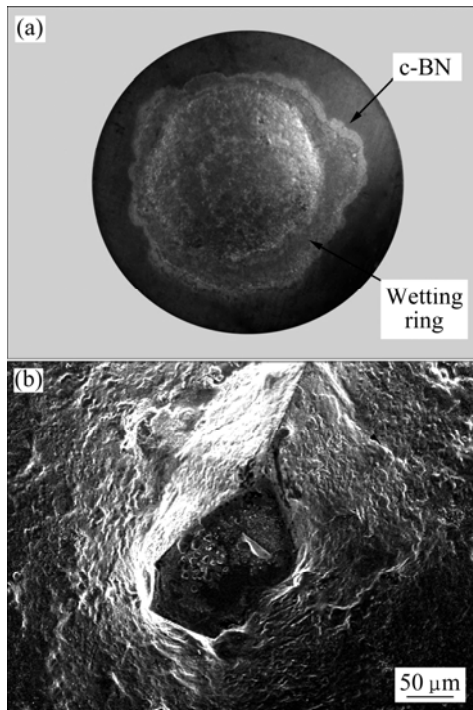


图3 CuNiSnTi 活性钎料对 c-BN 润湿的形貌

Fig.3 Wetting morphologies of CuNiSnTi active filler metal on c-BN

聚晶片上熔化完全铺展,润湿角为 $28^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 时,润湿前沿形成了一定面积与钎料颜色不一样的润湿环。在钎焊 c-BN 颗粒时,钎料完全包裹在 c-BN 颗粒周边,可见,BCuNiSn5.5Ti10 活性钎料对 c-BN 具有良好的润湿性。

图4所示为 Ti 和 Sn 含量对 c-BN 与 45 钢钎焊接头抗剪强度的影响规律。由图4可见, Ti 和 Sn 两元素对 c-BN 与 45 钢异质钎焊接头抗剪强度均有显著影

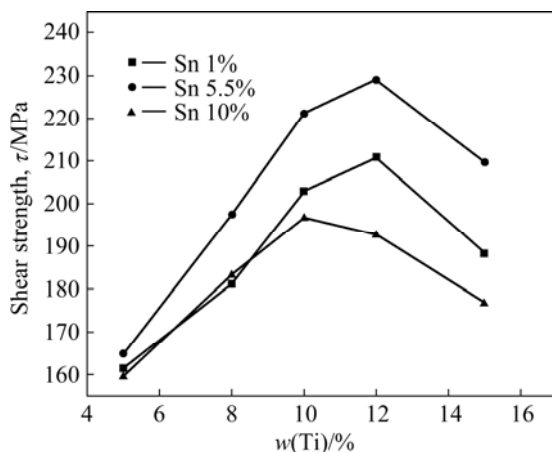


图4 Ti 和 Sn 含量对钎焊接头抗剪强度的影响

Fig.4 Effect of Ti and Sn contents on shear strength of brazed joint

响。含 Sn 含量一定时,钎焊接头抗剪强度随含 Ti 含量增加而变化,当含 Ti 含量为 $10\%\sim 12\%$ 时,钎焊接头抗剪强度达到最大值。Sn 含量变化对钎焊接头抗剪强度的影响规律与 Ti 的相似, Ti 含量一定时,当 Sn 含量为 5.5% 时,钎焊接头抗剪强度最大。

Ti 和 Sn 对钎料的润湿性、接头抗剪强度和钎焊表面成型都有影响。Ti 作为活性元素,在钎料中起决定性作用,增加 Ti 含量和增大 Ti 的活性,均可以促进界面反应,有利于钎料润湿新相的形成和提高钎料对 c-BN 的润湿性,从而提高钎焊接头的抗剪强度。但 Ti 含量过高钎料容易形成 Cu_3Ti_2 和 Cu_4Ti_3 等脆性化合物,使接头抗剪强度和塑性急剧下降。Sn 在钎料合金中的固溶度较大,可有效改善钎料的流动性,进一步提高钎料的润湿性和强度,使钎焊表面成型更美观。但 Sn 的熔点较低,与 Cu、Ni、Ti 的熔化温度相差较大,当含 Sn 量过高时,钎料中存在着 Sn 的偏析,使钎料微观力学性能不均匀,在受力时易于出现应力集中产生裂纹,导致接头抗剪强度下降。

2.2 铜基活性钎料的微观组织

BCu80Ni5SnTi 系活性钎料组织由 α -Cu 固溶体、Ni 固溶体、Cu-Sn 共晶及其晶界上分布的 Cu-Ti、Cu-Sn 和 Ni-Sn 等化合物组成。图5所示为5种不同成分 BCu80Ni5SnTi 系活性钎料的微观组织。图6所示为钎料的 XRD 谱。由图5可看出,BCu88Ni5Sn1Ti5 钎料由大量黑色初生 α -Cu 固溶体、Ni 固溶体、Cu-Sn 共晶及在 Cu 固溶体晶界上少量白色 Cu_3Ti_2 和 $\text{Ni}_{17}\text{Sn}_3$ 化合物组成;BCu84Ni5Sn3Ti8 钎料中 α -Cu 固溶体晶粒细化,共晶组织减少,化合物增多,并有 Cu_4Ti_3 新的化合物生成;BCu79.5Ni5Sn5.5Ti10 钎料 α -Cu 固溶体继续细化,白色化合物增多,有 Cu_3Sn 和 CuSn 新相生成;BCu75Ni5Sn8Ti12 钎料 α -Cu 固溶体呈弥散分布,共晶组织形态由棒状转变成层片状,金属间化合物明显增多且开始团聚;BCu70Ni5Sn10Ti15 钎料中 α -Cu 固溶体晶粒变得很细小,共晶组织形态逐渐转变为针状,金属间化合物团聚并呈枝状发展。结果表明, Ti、Sn 含量对 BCu80Ni5SnTi 系活性钎料的微观组织影响明显。当含 Ti 量在 $5\%\sim 10\%$,含 Sn 量在 $1\%\sim 5.5\%$ 时,钎料主要由 α -Cu 固溶体、Cu-Sn 共晶和化合物相组成,随着 Ti、Sn 含量的增加, α -Cu 固溶体晶粒细化,共晶组织减少,化合物相增加,当含 Ti 量超过 10% ,含 Sn 量超过 5.5% 时,钎料中 α -Cu 固溶体晶粒进一步细化,由于 Ti、Sn 含量的增加,影响晶粒生长速率、结晶前沿温度梯度,且晶界界面能改变,导致共晶组织形态改变,金属间化合物明显增多并呈枝

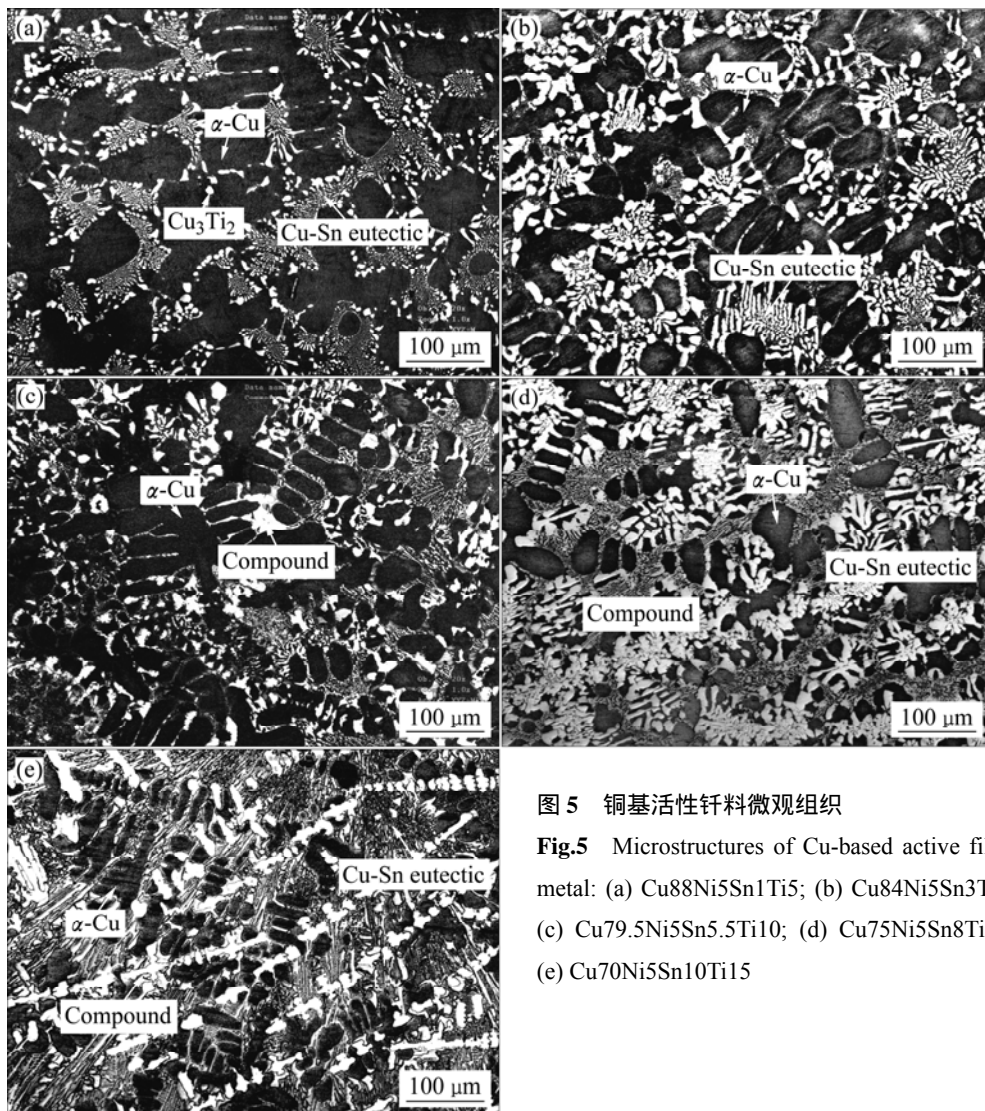


图 5 铜基活性钎料微观组织

Fig.5 Microstructures of Cu-based active filler metal: (a) Cu88Ni5Sn1Ti5; (b) Cu84Ni5Sn3Ti8; (c) Cu79.5Ni5Sn5.5Ti10; (d) Cu75Ni5Sn8Ti12; (e) Cu70Ni5Sn10Ti15

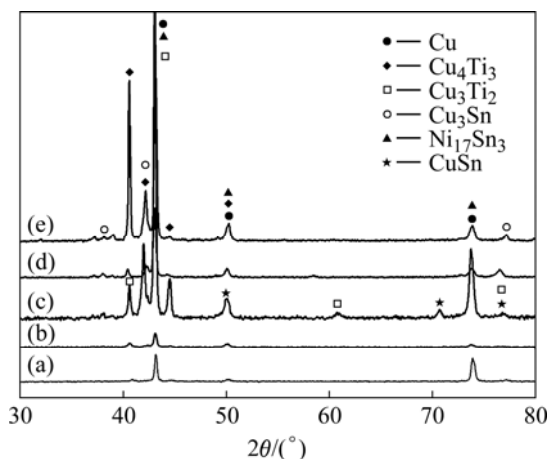


图 6 CuNiSnTi 活性钎料的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of CuNiSnTi active filler metal: (a) Cu88Ni5Sn1Ti5; (b) Cu84Ni5Sn3Ti8; (c) Cu79.5Ni5Sn5.5Ti10; (d) Cu75Ni5Sn8Ti12; (e) Cu70Ni5Sn10Ti15

状发展。由 Cu-Sn 和 Cu-Ti 二元相图可知, 元素 Ti、Sn 与 Cu 都能发生反应, 生成金属间化合物, 且随 Ti 和 Sn 含量的增加, Ti、Sn 与 Cu 反应越激烈, 形成的金属间化合物越多, 导致钎料脆性增大, 钎焊接头强度和塑性降低^[15]。

2.3 铜基活性钎料熔化温度和钎焊 c-BN 冶金特性

在研究单因素对 BCu80Ni5SnTi 系活性钎料的润湿性和剪切强度等性能影响因素的基础上, 对 Cu、Ni、Sn 和 Ti 这 4 个元素进行混料优化设计试验, 确定钎焊 c-BN 与 45 钢钎料成分为 BCu78~81Ni5~6Sn3~5.5Ti10~12。经差热分析试验测得, 钎料固相线温度为 858.4 , 液相线温度为 874.8 , 如图 7 所示。Ti 和 Sn 的含量对钎料的熔化温度均有一定影响, 随含 Ti 和 Sn 量的增加, 钎料液相线温度有所降低, 固

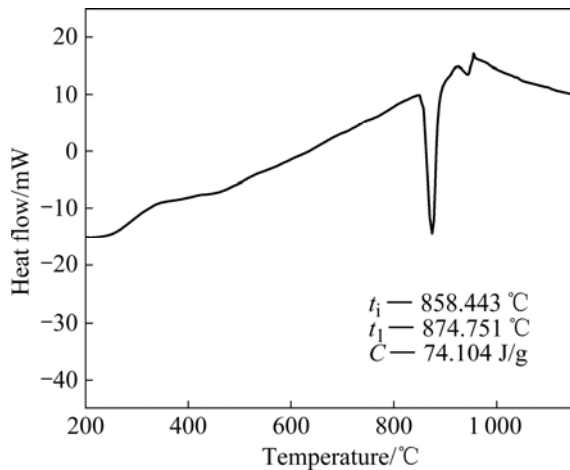


图7 CuNi5Sn5.5Ti10 活性钎料的 DTA 曲线
Fig.7 DTA curve of CuNi5Sn5.5Ti10 active filler metal

相线温度影响较小。钎料对 c-BN 的润湿性较好,对 c-BN 的润湿角约 30°,对 45 钢的润湿角小于 20°,采用该钎料钎焊 c-BN 和 45 钢接头抗剪强度和塑性伸长率分别为 210~230 MPa 和 6%~7%,如图 8 所示。图 9 所示为 BCu79.5Ni5Sn5.5Ti10 钎料钎焊 c-BN 颗粒和 45 钢异质接头的界面微观结构及能谱线扫描分布曲线。由图 9 可见,钎料与 c-BN、钎料与 45 钢界面结合致密;在表面张力作用下,钎料包裹住 c-BN 颗粒,钎料中的活性元素与 c-BN 发生化学反应,使 c-BN 表面分解,形成新相。能谱分析结果表明,界面处元素成分呈梯度分布,BCu79.5Ni5Sn5.5Ti10 钎料中活性元素 Ti 在界面区 c-BN 侧发生富集,Ti 元素有较高的浓度分布,高于钎料中原始 Ti 元素的含量。BCu79.5Ni5Sn5.5Ti10 活性钎料与 c-BN 的这种界面冶金结合可提高钎料对 c-BN 界面的润湿性。

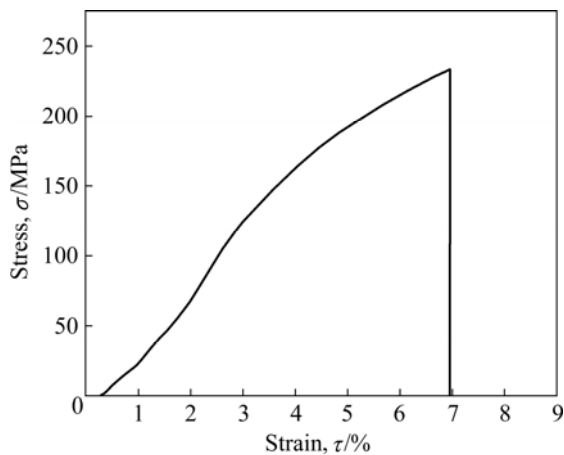


图8 异质钎焊接头的应力-应变曲线
Fig.8 Stress-strain curve of inhomogeneous brazing joint

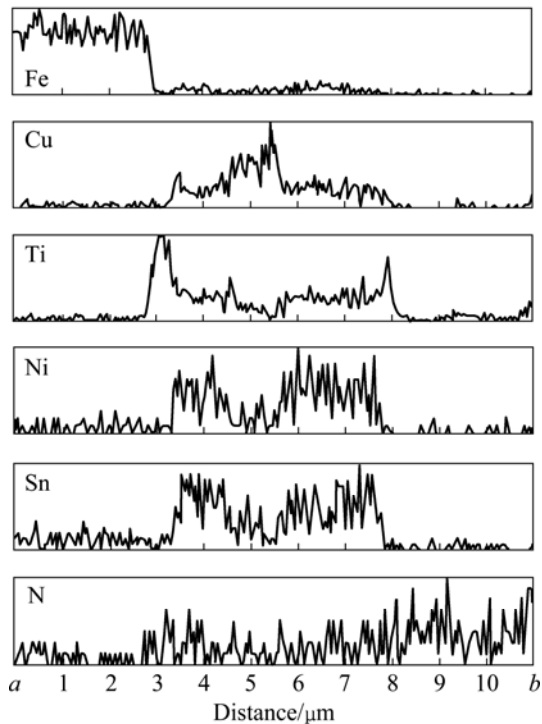
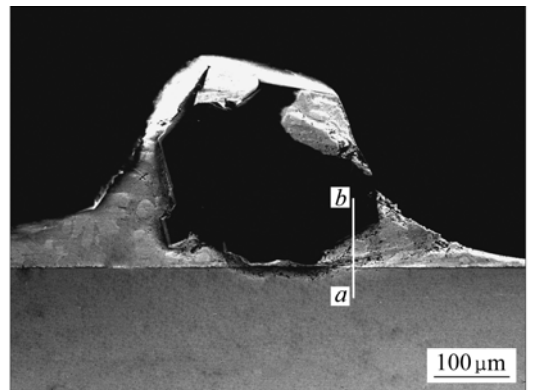


图9 异质钎焊接头界面微观结构和线扫描
Fig.9 Microstructure and EDS line scanning patterns on interface of inhomogeneous brazing joint

3 结论

1) Ti 和 Sn 可显著提高铜基活性钎料对 c-BN 的润湿性和钎焊表面的成型质量,且对接头剪切强度有明显影响。二者交互作用结果表明,含 Sn 量为 3%~5.5%,含 Ti 量为 10%~12%时,钎料对 c-BN 的润湿性较好,接头剪切强度较高;钎焊 c-BN 与 45 钢异质接头的 CuNiSnTi 钎料成分为 Cu78~81Ni5~6Sn3~5.5Ti10~12,固相线温度为 858.4,液相线温度为 874.8,接头抗剪强度达 210~230 MPa。

2) 该铜基活性钎料由 α-Cu 固溶体、Ni 固溶体、

Cu-Sn 共晶及少量 Cu₄Ti₃、Cu₃Ti₂、Cu₃Sn、CuSn 和 Ni₁₇Sn₃ 等化合物组成。采用该钎料钎焊 c-BN 与 45 钢, 接头界面结合致密, 钎料与 c-BN 发生作用, 形成化合物型界面, 大大改善采用传统电镀和烧结等方法连接的界面的强度。

REFERENCES

- [1] HAIDAR M A, ISHIBASHI A, SONODA K, EZOE S. Minimization of effect of CBN wheel wear on ground gear errors[J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 1999, 39(4): 607-626.
- [2] CHEN X, ROWE W B, CAI R. Precision grinding using CBN wheels[J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2002, 42(5): 585-593.
- [3] JACKSON M J, DAVIS C J, HITCHINER M P, MILLS B. High-speed grinding with CBN grinding wheels-applications and future technology[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 110(1): 78-88.
- [4] IGOR L P, SHIPKO A A, NESTERUK I G. Investigation of contact phenomena at cubic boron nitride-filler metal interface during electron beam brazing[J]. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6(8): 1067-1070.
- [5] ELSENER H R, KLOTZ U E, KHALID F A, PIAZZA D, KISER M. The role of binder content on microstructure and properties of a Cu-base active brazing filler metal for diamond and cBN[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7(5): 375-380.
- [6] FUJISAKI K, YOKOTA H, FURUSHIRO N, YAMAGATA Y, TANIGUCHI T, HIMENO R, MAKINOUCI A, HIGUCHI T. Development of ultra-fine-grain binderless c-BN tool for precision cutting of ferrous materials[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(15/16): 5646-5652.
- [7] LIN H M, LIAO Y S, WEI C C. Wear behavior in turning high hardness alloy steel by CBN tool[J]. *Wear*, 2008, 264(7/8): 679-684.
- [8] GHOSH A, CHATTOPADHYAY A K. Experimental investigation on performance of touch-dressed single-layer brazed c-BN wheels[J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2007, 47(7/8): 1206-1213.
- [9] DING W F, XU J H, SHEN M, SU H H, FU Y C, XIAO B. Joining of CBN abrasive grains to medium carbon steel with Ag-Cu/Ti powder mixture as active brazing alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 430(1/2): 301-306.
- [10] CHATTOPADHYAY A K, HINTERMANN H E. On brazing of cubic boron nitride abrasive crystals to steel substrate with alloys containing Cr or Ti[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(21): 5887-5893.
- [11] LI Jia-ke, LIU Lei, WU Ya-ting, LI Zhi-bin, ZHANG Wen-long, HU Wen-bin. Microstructure of high temperature Ti-based brazing alloys and wettability on SiC ceramic[J]. *Materials and Design*, 2009, 30(2): 275-279.
- [12] ZHANG J, GUO Y L, NAKA M, ZHOU Y. Microstructure and reaction phases in Si₃N₄/Si₃N₄ joint brazed with Cu-Pd-Ti filler alloy[J]. *Ceramics International*, 2008, 34(5): 1159-1164.
- [13] 任露泉, 卢广林, 邱小明, 王毅, 汪春花. 制备立方氮化硼复合材料的方法[P]. 中国专利, 200610016981.4. 2009.
- [14] REN Lu-quan, LU Guang-lin, QIU Xiao-ming, WANG Yi, WANG Chun-hua. Method of preparing the cubic boron nitride composites[P]. CN200610016981.4. 2009.
- [14] 关颖男. 混料试验设计[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [15] GUAN Ying-nan. Mixture experimental design[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1990.
- [15] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [15] YU Jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di. Binary alloy state Atlas[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.

(编辑 龙怀中)