https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20240425

超声辅助工艺对金刚石/AlSi复合涂层组织影响机理研究

丁天然[1]，杨 骄[1]，张 雷[1,2]，秦 建[1,3]，朱宏涛[1]，井培尧[1]

（1. 中国机械总院集团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，河南 郑州 450001）

（2. 中国机械总院集团宁波智能机床研究院有限公司，浙江 宁波 315709）

（3. 北京科技大学，北京 100083）

摘 要：通过超声辅助钎涂技术在Ti-6Al-4V钛合金基体上制备金刚石/AlSi复合涂层，研究了超声波钎涂工艺参数对金刚石/AlSi钎涂层微观形态的影响，探讨超声作用下AlSi钎料在基体上与金刚石的界面反应机制。结果表明：钛合金基体与AlSi钎料接触界面中主要形成了$TiAl_3$化合物和大量的$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$化合物，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$生长主要受界面反应和原子到达反应处的扩散速率的共同影响；超声利用空化效应可以改善AlSi钎料在基体的润湿与铺展效果，实现非活性AlSi钎料对金刚石颗粒的润湿，其机理是AlSi钎料与基体界面生成金属间化合物$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$，通过超声波的空化与声流效应，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$破碎并分散至钎涂层各处，使得钛合金基体中的元素Ti与金刚石反应生成TiC。

关键词：超声辅助；金刚石/AlSi复合涂层；钎涂工艺；界面组织；影响机理

中图法分类号：TG425；TG174.44 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-185X（2025）02-0463-11

钛合金作为工业领域中的重要工程材料，应用发展极其迅速，具有密度低、高耐蚀和轻量化等优点，广泛用于航空航天、油气钻采、生物医疗等领域[1–3]。但钛合金较低的表面硬度与耐磨性能限制了其大幅应用，例如，涡轮发动机的Ti-6Al-4V压气机叶片/圆盘界面极易发生微动磨损，产生的氧化物碎片导致燕尾结合部位划伤，最终导致部件失效[4]。因此，为了改善钛合金的表面耐磨性，需要对钛合金表面进行耐磨改性处理。目前常用的主要有喷涂、电镀、微弧氧化、离子注入、激光/等离子熔覆、电弧熔覆、气相沉积、钎涂等多种方法[5]。但喷涂、PVD气相沉积、电镀等涂层与基体结合强度较低；激光/等离子熔覆能量高、冷却速度快，WC、TiC、Cr_3C_2等硬质颗粒与Ni60、BNi2等熔覆合金物性不匹配，产生的残余应力导致涂层裂纹，同时极易产生气孔等缺陷影响涂层质量，存在许多问题。钎涂[6]作为一种特殊的钎焊方法，可以将非金属硬质颗粒/金属实现冶金结合，具有热输入低、钎涂层与基体结合强度高、涂层厚度可控等诸多独特优势，在提升部件表面耐磨性方面具有重要的技术应用前景。

金刚石具有高耐磨性、高硬度、高弹性和低摩擦系数等特点，广泛用于金刚石砂轮、刀具、石油与煤炭行业钻采钻头等产品中[7-8]。为提高钛合金表面耐磨性，通常选择金刚石作为硬质合金颗粒，常用的钎料主要有镍基钎料（NiCrP）、银基钎料（AgCuTi、AgTi）、铜基钎料（CuSnTi）等[9-10]。以镍基钎料[11]为代表的（NiCr、NiCrSiB等）活性钎料广泛应用于金刚石钎焊，但是钎焊温度通常设定在1000 ℃以上，极易造成金刚石发生石墨化转变，导致性能下降。此外，某些钛合金传感器部件（如盾构刀具传感器）要求在制造过程中不得使用含Ni的铁磁性材料。

铝硅钎料[12]作为一种钎焊钛合金的钎料，Al-12Si共晶成分钎料的熔点只有577 ℃，但AlSi钎料在750 ℃以下采用常规钎焊手段难以实现钛合金与金刚石连接。超声钎焊[13–14]产生的空化效应能够在局部微区域产生高温、高压，为钎焊应用拓展了新的技术路径。本实验通过超声辅助加热技术并结合感应加热方法在Ti-6Al-4V钛合金基体上制备金刚石/AlSi复合涂层，借助超声“空化”与“声流”效应实现钛合金基体中的活性元素Ti在钎涂层中的分布，研究不同的超声波钎涂工艺参数对钎涂层微观组织形态的影响，探讨超声作用下AlSi钎料在Ti-6Al-4V基体上的润湿机制以及母材基体与复合钎涂层中Ti元素的生长、传输和与金刚石的界面反应机制，解决非活性钎料AlSi合金与金刚石的钎焊难题，改善钛合金的耐磨性能。

收稿日期：2024-10-17

基金项目：中原科技创新领军人才项目（234200510015）

作者简介：丁天然，女，1984年生，博士生，高级工程师，中国机械总院集团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，河南 郑州 450001，E-mail：dtrdtr@163.com

1　实 验

实验选择 250~270 μm 粒度的人造金刚石和粉状 Al12Si 中温钎料；母材基体为 Ti-6Al-4V 钛合金，属于典型的 $\alpha+\beta$ 钛合金，尺寸为 35 mm×35 mm×10 mm，在其表面铣出 30 mm×8 mm×2 mm 凹槽。在 AlSi 钎料中添加质量分数 15% 金刚石颗粒，采用球磨法将两者进行充分混合，添加少量聚丙二醇作为粘结剂防止其分离，将调好的不同比例焊膏均匀涂敷在 Ti-6Al-4V 合金块表面凹槽中。为防止表面杂质和氧化层污染金刚石，用不同型号砂纸从粗到细依次打磨 Ti-6Al-4V 钛合金，然后用无水乙醇进行超声清洗，留待钎焊涂层时备用。

超声波辅助钎焊系统包括超声波电源、超声波换能器、感应加热电源、红外测温装置、石英气保护罩以及工作平台等，如图 1 所示。Ti-6Al-4V 钛合金母材中心开有沉头螺孔，通过 Φ10 mm 螺丝与超声波换能器机械连接。超声波换能器的振动频率为（20±0.05）kHz，输出振幅为 3~10 μm，超声波的电源输出功率为 0.2~1 kW。超声波每个输出周期可以持续输出时间为 12 s；达到钎焊温度以后，施加超声频率 15 kHz，Ti 合金超声杆振幅为 20 μm，在氩气保护感应加热条件下，通过改变加热温度与超声作用时长，当钎焊过程中超声作用结束时，停止感应加热，

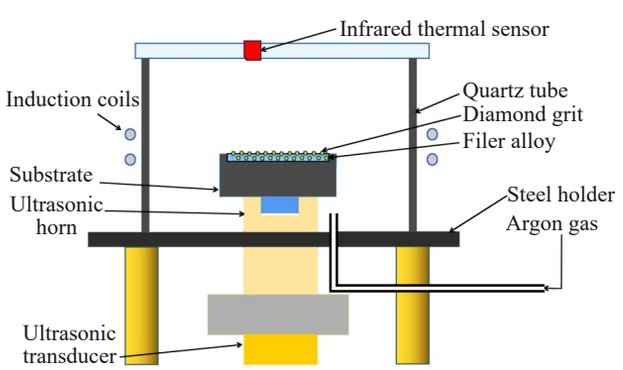


图 1　超声辅助钎焊集成系统

Fig.1　Ultrasonic assisted brazing integrated device

制备了 3 组复合钎涂层。具体情况如表 1 所示。

把经超声辅助钎涂后得到的样品利用线切割机沿横截面线切割，并使用不同型号的 SiC 砂纸逐步抛光，制备金相试样。为对比分析超声辅助钎涂技术的作用，分别称量两组 0.1 g 的 Al12Si 复合涂层放置在经过打磨的 Ti-6Al-4V 基体表面。第 1 组试样在无超声（氩气保护）条件下加热至 730 ℃，并保温 30 s，在感应焊机上增加两个耐高温陶瓷薄片热电偶，靠近加热试样表面测温，并调节感应焊机的电流稳定温度；第 2 组样品在与第 1 组组试样同样的工艺参数下额外定时施加超声作用 36 s，确保钎涂试样焊接 30 s 的保温时间内仍处于超声作用下。得到的两组样品经切割后，利用体式显微镜拍摄截面照片，使用绘图软件测量涂层与母材之间的润湿角 θ。使用 ZEISS Axio Vert A1 光学显微镜观察涂层的金相结构；使用配有 EDS 的 ZEISS EVO-10 扫描电子显微镜（SEM）分析涂层、A112Si/Ti-6Al-4V 边界和试样磨损表面的微观结构，并测定钎焊涂层中的元素分布；使用 XRD 衍射仪对涂层进行物相分析。

2　结果与讨论

2.1　超声作用下金刚石/AlSi 复合涂层的润湿机理

2.1.1　金刚石/AlSi 钎料与 Ti-6Al-4V 基体的润湿

图 2 为 Al12Si 钎料与 Ti-6Al-4V 基体表面是否施加超声作用的润湿截面形貌，其接触角 θ 通过显微镜获得的截面照片进行测量，分别如图 2a、2b 所示。从图 2a 中可以看到，未施加超声的润湿试样在钎料熔化后形成球状颗粒，润湿性能差。这是由于虽然 AlSi 合金能够与 Ti 发生反应，但仅依靠氧化膜扩散机制难以破坏钛合金表面的残余氧化膜，从而阻碍铝硅钎料在钛合金表面润湿。而施加超声振动 36 s 后，图 2b 中 AlSi 钎料在钛合金表面润湿铺展性能明显改善；表明空化效应可以有效地破坏 Ti6Al4V 基体表面的氧化膜，从而使 AlSi/Ti-6Al-4V 实现良好的润湿效果。

图 3 为分别在无超声和超声条件下制备的金刚石/

表 1　超声辅助钎涂实验方案

Table 1　Experimental program of ultrasound-assisted brazing coating

Experimental Scheme	Sample	Heating temperature/℃	Ultrasonic duration/s	Application of sample
The first group	1	730	0	The wettability test was used to compare and analyze the effect of ultrasonic brazing coating
	2	730	36	
The second group	3	730	12	The effect of ultrasonic action time under isothermal conditions
	4	730	36	
	5	730	60	
The third group	6	650	36	The effect of brazing temperature at the same time
	7	730	36	
	8	830	36	

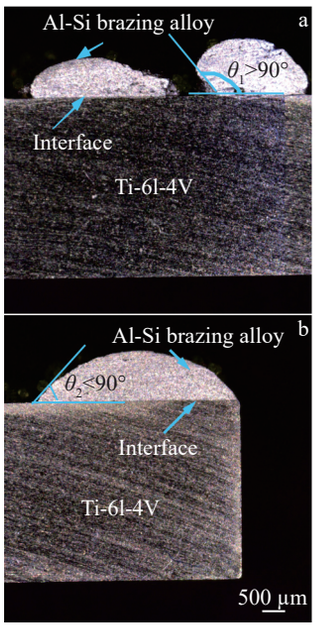


图 2　AlSi 钎料与钛合金基体的润湿形貌

Fig.2　Wetting morphologies between AlSi filler metal and titanium alloy matrix without (a) and with (b) ultrasound

AlSi 复合钎料与 Ti-6Al-4V 基体的表面润湿形貌。未施加超声的润湿试样上，AlSi 钎料呈大小不一的椭球状分布在钛合金基体表面，无法在其表面形成钎涂层。其中，在体积较大的球状 AlSi 钎料附近富集金刚石颗粒。在加热过程中，金刚石颗粒作为骨架发挥了毛细作用，汇集了熔融的 AlSi 钎料，因此，在金刚石密集分布的地方，所形成的 AlSi 钎料球体积较大，如图 3c 所示。这是由于钛合金表面残余氧化膜阻碍铝硅钎料在合金表面铺展，使得润湿角 θ>90°，钎料在基体表面呈球状颗粒存在，润湿效果差导致。图 3b 为经超声作用后的表面润湿形貌，对比图 3a 可以看到钎料在母材基体表面完全铺展润湿，金刚石颗粒均匀分布在基体表面，并被钎料润湿，铺展性能极大改善。这表明超声作用下产生空化效应能有效地破坏 Ti-6Al-4V 基体表面的氧化膜，使得复合钎料在裸露的新鲜基体金属上实现自发润湿。对比两者的微观形貌（见图 3c 与 3d），发现未施加超声时，没有出现 AlSi 钎料在金刚石上的铺展和爬升现象，两者仅以“包镶”形成弱连接；施加超声后，钎料在金刚石表面有一定的铺展和爬升，说明超声辅助显著改善钎料对金刚石的润湿性，并形成钎焊连接。

2.1.2　超声作用下 AlSi 钎料在钛合金基体上的润湿机制

研究表明[15]，超声波在熔融的钎料中产生空化效应，能够有效破除母材表面的氧化膜，钎料在暴露的新鲜母材能够自发进行润湿。但超声波空化效应的产生对超声波的强度有阈值要求，使液体产生空化效应的最低强度称为该液体的空化强度阈值。有研究提及液态铝合金中产生空化效应的超声强度阈值为 80~100 W/cm^2[16]。可以根据以下超声强度公式（1）进行计算：

$$I=\frac{1}{2}c\rho_{\mathrm{Al}}(2\pi\omega A) \tag{1}$$

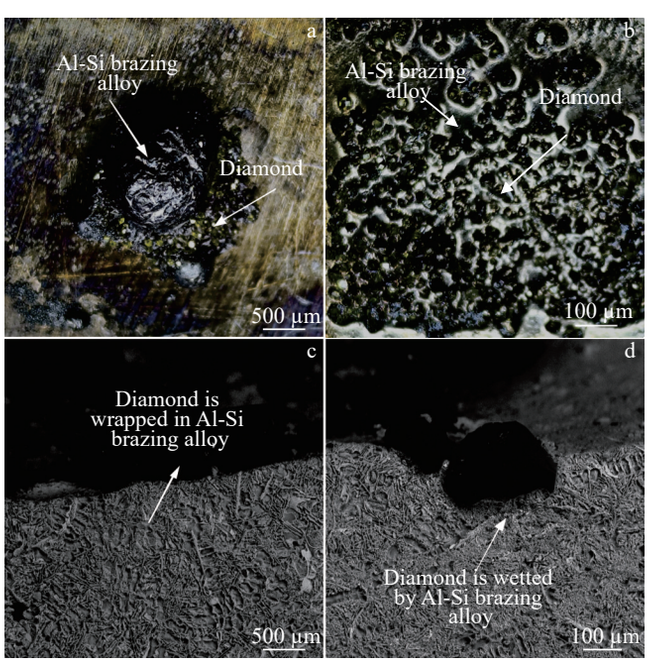


图 3　金刚石/AlSi 复合钎料与 Ti-6Al-4V 基体的润湿形貌

Fig.3　Wetting morphologies between diamond/AlSi composite brazing material and Ti-6Al-4V matrix: (a, c) without ultrasound; (b, d) with ultrasound

式中，ρ_{Al}为铝合金熔体的密度（g/cm^3）；c为超声波在铝合金熔体中的传播速度（m/s）；ω为超声波频率（Hz）；A为超声波振幅（μm）。在 700 ℃时，铝硅钎料熔体密度约为 2.39 g/cm^3，超声波在铝合金中传播速度为 4.55×10^3 m/s。将实验一节里的数据带入此公式，得出铝硅合金熔体中的超声波强度为 273 W/cm^2。实验中超声振荡产生的超声波强度大于效应发生阈值（80~100 W/cm^2），因此液态 AlSi 钎料中有超声空化效应产生。

超声波作用下，AlSi 钎料在钛合金基体表面润湿过程与机制描述如图 4 所示：

（1）加热至 600 ℃过程中，在没有施加超声波作用的情况下，钛合金表面的致密氧化膜在此温度区间具有很高的稳定性；基体表面的氧化膜阻碍 AlSi 复合钎料对钛合金的润湿，在这个阶段钎料呈“球形”，表明没有发生润湿。

（2）加热至 600~730 ℃时，在没有施加超声波作用下，钛合金表面的氧化物（溶解从最不稳定的 TiO 开始[17]）开始溶解到基体；但由于氧化膜溶解受到扩散速率的影响，残留氧化膜依然阻碍钎料在合金基体表面润湿。

（3）当钎焊温度达到 730 ℃，并且施加超声波 36 s 后，一方面，残留在钛合金基体表面的氧化膜在超声波“空化效应”产生的微射流产生缺口，液态 AlSi 钎料通过缺口与钛合金母材发生反应，基体中的 Ti 溶解并渗入液态 AlSi 钎料中，钛合金表面形成“溶蚀坑”并产生“潜流现象”，进一步促进钎料润湿和氧化膜的快速去除[18]；另一方面，熔化的钎料在“空化”作用发生热效应，空化泡振荡的崩溃在液/固界面产生局部高温。闫久春等[15]指出，空化泡迅速闭合溃灭时，瞬间在极小空间内产生高达 5000 K 以上的高温，温升速率可达 10^9 K/s。根据 Noltingk-Neppiras 的“热点理论”，得到超声作用下 ZnAl 合金熔体气泡内气体产生 3×10^4 K 的高温[17]。通过以下公式测算 AlSi 熔体空化气泡破裂产生的温度：

$$T = T_0 \frac{(P_0 + P_A)(\gamma - 1)}{P_0} \tag{2}$$

式中，T_0为铝合金熔体温度（K）；P_0为室温大气压力（Pa）；P_A为声压强度（Pa）；γ为气体常数。

本实验中 P_0 为 1.01×10^5 Pa，P_A 为 3.94×10^6 Pa，γ 为 1.33[19]，根据公式（2）计算得到 T 为 1.33×10^6 K，与文献[15]介绍“在极小的空间里产生 5000 K 以上的高温”相符。在一定条件下，氧向钛合金内部扩散的速率由扩散系数 D 决定。扩散系数可以用下式表示：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3}$$

式中：D_0为扩散常数；Q为扩散激活能；R为气体常数；T为热力学温度。

可见，在局部高温条件下，氧化膜向钛合金基体的扩散系数迅速增大，进一步促进氧化膜溶解。

（4）在超声波的持续作用下，熔融的 AlSi 钎料/钛合金基体的固液相界面因热效应升温，并经受射流形成的高压。根据杨氏公式：

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} \cos\theta,\ \cos\theta = \frac{(\sigma_{sg} - \sigma_{sl})}{\sigma_{lg}} \tag{4}$$

式中：θ为润湿角；σ_{sg}为固-气界面张力；σ_{lg}为液-气界面张力；σ_{sl}为固-液界面张力。

其中，σ_{lg}随着温度与压力的升高而下降。由于氧的活化效应，固/气界面表面能$\sigma_{\text{氧化钛(s)/氩气(g)}}$低于钛/AlSi 钎料的$\sigma_{\text{钛(s)/AlSi 钎料(l)}}$；在氩气保护和超声作用条件下，氧化膜破碎并向基体溶解，表面以元素钛为主，σ_{sg}增大。对于σ_{sl}，由于液态 AlSi 钎料通过氧化膜表面的微缺口而皮下潜流导致氧化膜浮起，大部分氧化膜依然保留在整个界面处[18]，因此认为σ_{sl}没有变化。综上所述，超声波作用下 cosθ增大，表明 AlSi 钎料与钛合金基体的润湿角变小，即超声作用能够显著改善钎料在母材表面润湿性。

（5）当超声波振动停止后，AlSi 钎料在与钛合金基体的接触面形成了完全润湿铺展。

2.2　超声波钎涂工艺对钎涂层微观组织的影响

2.2.1　无超声作用下钎涂层的微观组织

图 5 为没有施加超声作用下金刚石/AlSi 钎料复合钎涂层的微观形貌，钎涂层主要由枝状晶、针状和长条状组织构成，界面结合处有连续的深灰色反应层生成。结合对钎涂层中不同位置点的 EDS 能谱分析和物相 XRD 测定（图 6）结果，可知：灰色的粗大枝晶组织（标记为 A）中 Al、Si 原子含量分别为 98.5at%、1.5at%，为 α-Al 相；层叠

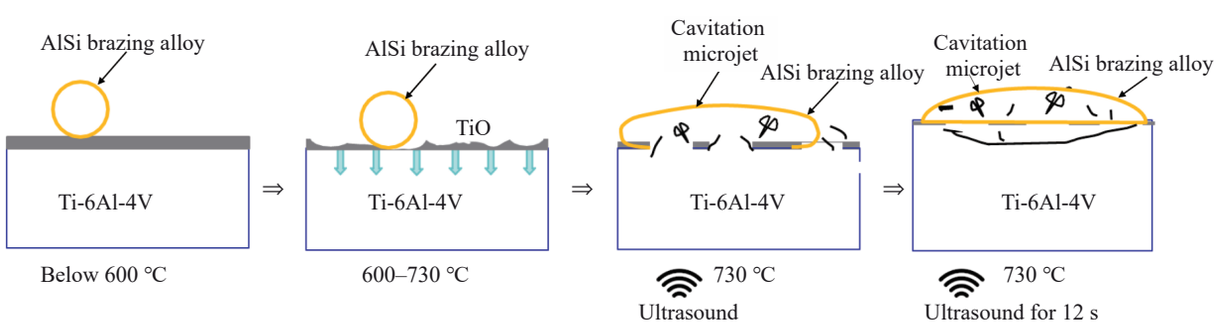


图 4　AlSi 钎料在钛合金基体表面润湿机制示意图

Fig.4　Schematic diagram of the wetting mechanism of AlSi filler metal on the surface of titanium alloy matrix

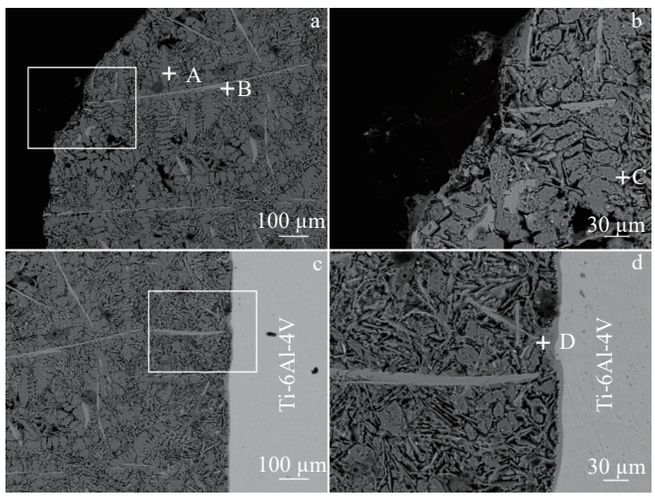


图5 无超声作用下金刚石/AlSi 钎料复合钎涂层 BSE-SEM 照片

Fig.5 BSE-SEM images of diamond/AlSi brazing composite brazing coating without ultrasund: (a) brazing coating (near diamond side); (b) enlarged image of frame in Fig.5a; (c) brazing coating (near matrix side), (d) enlarged image of frame in Fig.5c

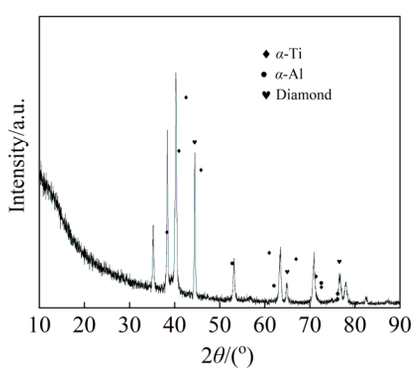


图6 金刚石/AlSi 钎涂层中物相的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of physical phases in diamond/AlSi brazing coating

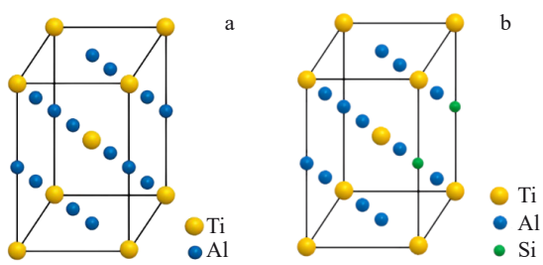


图7 晶胞结构示意图

Fig.7 Schematic representation of the cell structure of $TiAl_3$ (a) and $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ (b)

的针状组织（标记为 C）中 Al、Si 的含量各为 60.7at%、39.3at%，以共晶硅（AlSi 相）为主；而灰白色的条状组织（标记为 B）中 Al、Si、Ti 的原子含量分别为 62.9%、12.5% 和 25.5%，与图 5d 中 AlSi 钎料/钛合金界面处的灰白色条状组织（标记为 D）成分接近。

关于灰白色长条组织的形成，根据相关文献[20]，原子 Si 发挥了重要影响：在钎焊过程中，原子 Si 对组织中已生成 $TiAl_3$ 的生长产生作用。这是因为 $TiAl_3$ 晶体结构为 D022 四方结构，如图 7a 所示，晶胞中含 2 个 Ti 原子和 6 个 Al 原子。由于 Al（0.143 nm）和 Si 的原子半径（0.134 nm）以及两者的电负性相近，$TiAl_3$ 晶胞中的 Al 原子可以被 Si 原子所替代，Si 原子在 $TiAl_3$ 中的极限固溶度为 12.5at%~18.75at%[21]，置换过程如图 7b 所示。原子 Si 溶入提高了 $TiAl_3$ 质点的长度/直径比，在 $[0001]_\alpha$ 方向以板条状形态生长，即钎缝中的 $TiAl_3$ 转变为条状分布，故判断该物相可以标记为 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$[22]。

尽管原子 Si 的溶入提高了 $TiAl_3$ 质点的长度/直径比，促进了元素 Ti 在钎涂层中的分布范围，但由于密度差异，金刚石浮在钎涂层表面。从图 5 可以看到钎涂层中条状 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 稀疏分布，没有充足的元素钛与金刚石发生反应，导致金刚石主要以“包镶”形式附着在钎涂层表面，极易发生表面脱落。因此，通过这一对比试验发现，在不施加外场作用下单独使用 AlSi 钎料难以实现与金刚石颗粒牢固连接，无法达到钎涂层保护钛合金基体的效果。

2.2.2 等温条件下超声时间对钎涂层微观组织结构的影响

图 8 为不同超声时间下的钎涂层组织金相照片。与未施加超声试样的金相组织比较（图 8a），施加超声作用后，如图 8b、8c，涂层/基体界面上向钎涂层中定向生长的长条状组织 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 不再出现，从界面脱离的长条状组织在钎缝组织中分布呈现各向异性。随着超声时间的延长，凝固后钎缝中枝晶组织、针状组织和长条状组织均发生破碎，长条状组织 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 在钎涂层完全消失，内部组织细化更加明显，且 AlSi 钎料与 Ti-6Al-4V 基体界面形成了良好的冶金结合，没有发现裂纹的缺陷，见图 8d。

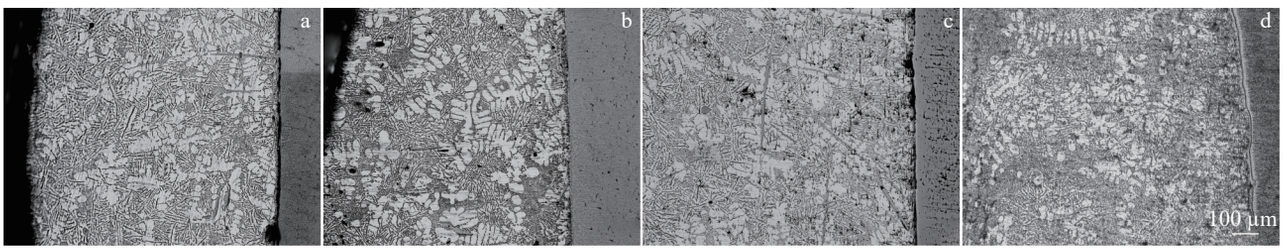


图8 超声作用下的钎涂层金相组织照片

Fig.8 OM images of brazing coatings without ultrasound (a) and under ultrasound action for 12 s (b), 36 s (c), and 60 s (d)

图9为不同超声作用时间下的钎涂层SEM照片。图9a为超声作用12 s钎涂层金刚石侧的显微组织。对钎涂层中不同位置的点能谱进行分析，如表2所示。结合EDS推断，钎缝组织主要由浅灰色的α-Al、深灰色的共晶Si和灰白色短条状的$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$相所构成；其中，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$相由图8a中的长条组织在超声作用下破碎所得，AlSi钎料对金刚石颗粒没有发生润湿。图9b则为超声36 s时钎涂层微观形貌，钎缝中的深灰色的共晶Si（AlSi相）继续以纤细的枝状晶形态呈现；与图9a相比，板条状$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$组织开始出现；钎料附着在金刚石表面，并展现出润湿效果。随着超声时间的增长（超声时长60 s），如图9c所示，钎料在金刚石表面润湿并明显“爬升”，钎涂层中的灰白色板条状组织$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$被超声波完全破碎并消失。图9d为图9c在金刚石周边钎料组织的放大图，可以观察到破碎后的板条状组织与针状共晶硅Si组织叠加分散在钎缝组织。

关于等温超声时长对界面组织结构的影响，从图10a可以看到，无超声作用条件下钎料与基体形成了界面反应层，厚度约5 μm并与钎料平整连续结合。通过EDS对各点进行元素分析，推断组织其主要由Al-Si-Ti构成，标记为$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$。这是由于在钎料与基体反应过程中，原子Ti扩散能够降低原子Si的化学势能[23]，导致Si原子倾向于向化学势较低的地方扩散，即快速向钛基体侧扩散，因此在钛合金基体界面处Si原子的含量较高，与Al、Ti形成金属间化合物$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$。随着铝硅钎料与基体界面处的元素钛快速反应，附近的钎料又不断补充参与新的反应，界面附近钎料越来越少，生成的$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$化合物逐渐增多。在超声作用12 s后，如图

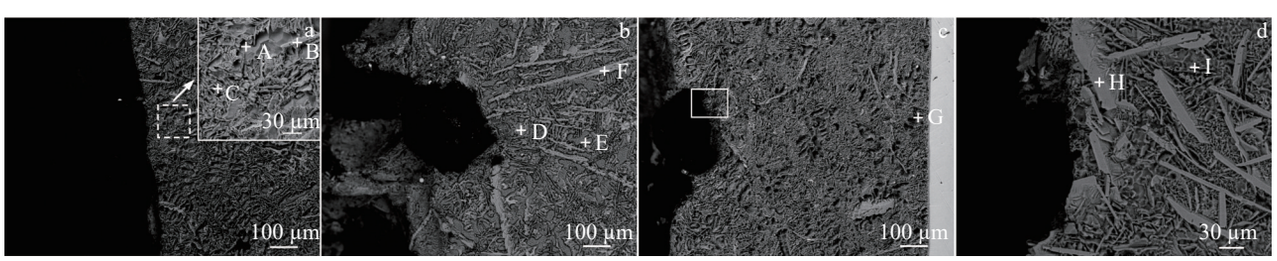


图9 不同超声作用时间下的钎涂层（金刚石侧）SEM照片

Fig.9 SEM images of brazing coatings under different ultrasound time: (a) 12 s, (b) 36 s, (c) 60 s, and (d) magnified view of the frame in Fig.9c

表2 图9标记区域中的EDS结果

Table 2 EDS results of the region labelled in Fig.9 (at%)

Region	Al	Si	Ti	Possible phase
A	96.7	3.3	-	α-Al
B	60.9	13	26.1	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$
C	40.4	59.6	-	Eutectic Si phase
D	9.3	90.7	-	Eutectic Si phase
E	94.2	5.8	-	α-Al
F	64.0	12.6	23.4	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$
G	95	5	-	α-Al
H	62.5	12.6	24.9	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$
I	20.9	79.1	-	Eutectic Si phase

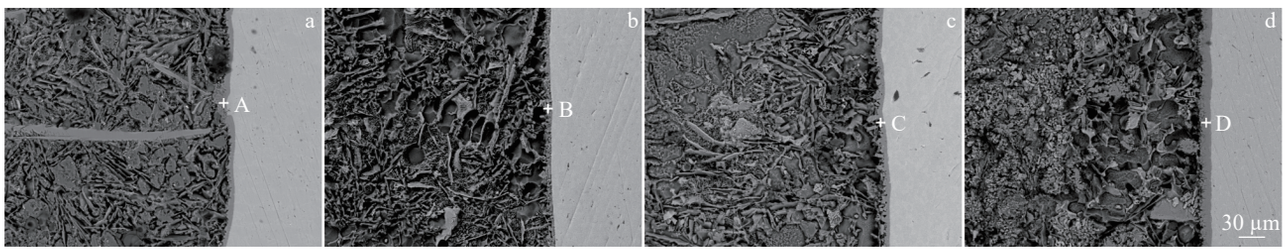


图 10　不同超声时间下 AlSi 钎料/钛合金基体界面组织

Fig.10　Interfacial microstructures of AlSi filler metals/titanium alloy matrix with different ultrasound time without ultrasound (a) and under ultrasound action for 12 s (b), 36 s (c), and 60 s (d)

10b 所示，钎料与反应层界面不平整，除了界面元素钛与铝反应不均衡导致外，同时空化气泡的非平衡爆破在界面处产生“溶蚀坑”[18]。在超声作用 36 s 的条件下（图 10c），钎料/基体结合界面的反应层厚度增加至 6 μm；同时，仍然存在界面反应层向钎缝“胞状”凸出，表明超声作用在界面处产生的“空化”效应持续发挥作用。当超声作用时间达到 60 s 时，如图 10d 所示，钎料/基体界面反应层厚度增长到 12 μm 左右，说明在一定作用时间内超声可以显著提高界面金属间化合物的增长速度。

通过对不同超声时间作用的界面处 A、B、C、D 点进行 EDS 分析，见表 3，可以判断灰色相均为金属间化合物 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$。值得关注的是，不管是否有超声作用，以及超声作用时间长短，所生成的金属间化合物原子比极为接近，表明液态 AlSi 与钛合金界面区的相互反应生成的金属间化合物较为稳定，不随保温时长以及超声是否作用而发生变化。因此，在 730 ℃等温超声作用 0~60 s 的时间范围内界面组织物相以原位反应生成的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 金属间化合物为主。

表 3　图 10 标记区域中的 EDS 结果

Table 3　EDS results of the region labelled in Fig.10 (at%)

Region	Al	Ti	Si	Possible phase
A	62.9	21.8	15.2	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$
B	63.5	24.4	12.1	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$
C	61.6	24.8	13.6	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$
D	59.0	25.7	15.3	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$

2.2.3　钎涂温度对钎涂层微观组织的影响

图 11 为超声作用 36 s，分别在 650、730 和 830 ℃不同钎焊温度下复合涂层的微观形态。钎涂温度为 650 ℃时，钎涂层组织主要以 α-Al、共晶 Si 和 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 为主；升高至 730 ℃时，板条状 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 的尺寸更加粗大；当钎涂温度为 830 ℃，板条状的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 组织消失，钎涂层组织中出现灰白色的点状物质，经能谱分析该物质仍为 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$，如图 11d 所示。结合相关研究[22]，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 在不同加热温度下呈现球形、多面体和板条状等多种形态。当钎涂温度为 650 ℃时，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 在该温度下经过较短超声时间难以充分生长，因此该温度下的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 相组织形态细、短；升温至 730 ℃，Ti、Al 元素相互扩散系数增大，反应速度加快，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 得到了充分增长，但形态仍为板条状。而在 830 ℃下，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 呈现球状并分散在钎涂层中。

2.3　钎涂层/钛合金基体界面生长及反应机制

2.3.1　钎涂层界面处 Ti-Al-Si 体系反应热力学分析

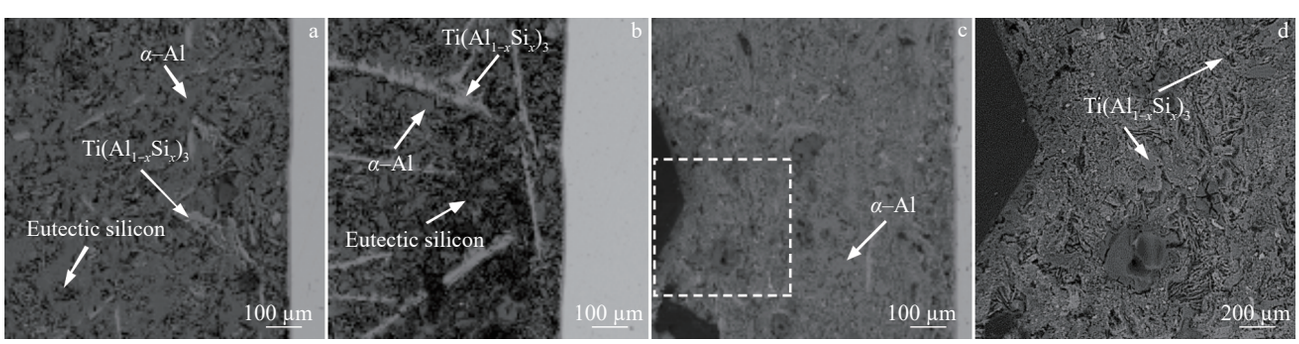


图 11　超声作用 36 s 不同钎焊温度的钎涂层显微组织

Fig.11　Microstructures of brazing coatings under ultrasound for 36 s at different brazing temperatures: (a) 650 ℃, (b) 730 ℃, (c) 830 ℃, and (d) local enlargement of the frame in Fig.11c

Ti-6Al-4V 基体在超声作用下表面氧化膜破碎，并与 AlSi 钎料直接接触发生冶金反应。Ti 作为常见的活性元素，在 Ti-Al、Ti-Si 两个二元体系中均易形成多种化合物。但是由于体系中 Si 元素含量相较于 Al-Si 较少，因此在富 Al-Ti 的三元体系中，Si 元素可以固溶到 Ti-Al 化合物中，并替代 Ti-Al 化合物晶胞中的 Al 原子形成 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$。因此 Ti-6Al-4V 基体中 Ti 元素主要参与形成 Ti-Al 二元化合物反应。

Ti-Al 二元体系中可以形成多种金属间化合物，即 Ti_3Al、TiAl、$TiAl_2$、Ti_2Al_5 以及 $TiAl_3$。有研究人员[24]计算出 Ti-Al 金属间化合物的生成自由能，如表 4 所示。Ti-Al 金属间化合物的生成吉布斯自由能 ΔG_f（J·mol^{-1}）与反应温度 T（K）之间的关系如下：

$$3Ti(s) + Al(s) \rightarrow Ti_3Al(s) \quad (5)$$

$$Ti(s) + Al(s) \rightarrow TiAl(s) \quad (6)$$

$$3Al(s) + 2TiAl(s) \rightarrow Ti_2Al_5(s) \quad (7)$$

$$Ti_2Al_5(s) + TiAl(s) \rightarrow 3TiAl_2(s) \quad (8)$$

$$Ti(s) + 3Al(s) \rightarrow TiAl_3(s) \quad (9)$$

根据生成自由能计算公式得出生成自由能随温度变化的关系如图 12，可以看到在 670~730 ℃的温度范围内 Ti-Al 二元化合物生成自由能顺序为 $TiAl_2$<Ti_2Al_5<$TiAl_3$<Ti_3Al<TiAl。其中，生成自由能越低，该种化合物越容易形成。因此，$TiAl_2$ 化合物具有最低的生成能，更容易形成。但是 Raman 等[25]指出：$TiAl_3$、Ti_3Al 和 TiAl 是通过固体 Ti 原子和液体 Al 原子直接反应形成，而 $TiAl_2$ 和 Ti_2Al_5 则需要有 TiAl 作为起始相之一，并经一系列固液或固相反应才可以形成。Ti-Al 二元化合物因此被分为两类，I 型是指直接反应形成的 Ti-Al 二元化合物；II 型是指必须以 TiAl 作为中间产物才能形成的化合物。

因此，事实上 $TiAl_3$ 化合物可以直接通过 Ti-6Al-4V 基体中的 Ti 原子与钎料液相中的 Al 原子反应形成，且具有最小的生成自由能。同时在 Ti-6Al-4V 基体与 AlSi 钎料接触界面上液相钎料提供了充足的 Al 源，使得富 Ti 化合物也很难生成，因此界面层与钎涂层中主要形成了 $TiAl_3$ 化合物，同时由于 Si 元素的固溶，最终形成了大量的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 化合物。根据 727 ℃下 Al-Si-Ti 三元相图的等温截面图[26]，并结合上述结论发现，在低 Si 含量区域中主要形成 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 化合物，这与图 10 中观察到的现象相同。

表 4　Ti-Al 系金属间化合物的生成吉布斯自由能 ΔG_f 与反应温度 T 的关系

Table 4　Relationship between Gibbs free energy (ΔG_f) and reaction temperature (T) for generation of Ti-Al system IMCs[24]

Possible intermetallic compound	Gibbs free energy, ΔG_f/J·mol^{-1}
Ti_3Al	−29 633.6+6.71T
TiAl	−37 445.1+16.79T
Ti_2Al_5	−40 495.4+9.53T
$TiAl_2$	−43 858.4+11.02T
$TiAl_3$	−40 349.6+10.36T

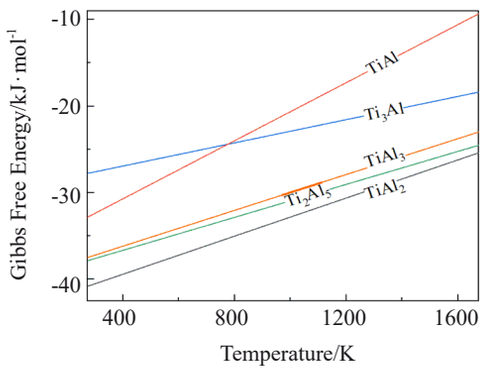


图 12　Ti-Al 系金属间化合物的生成吉布斯自由能与温度间的关系

Fig.12　Gibbs free energy versus temperature for the generation of Ti-Al intermetallic compounds

2.3.2　界面处金属间化合物 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 的生长动力学

AlSi 钎料/Ti-6Al-4V 界面处 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 的生长为 Ti 原子提供载体，是超声作用下实现金刚石活性钎焊的基础。$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 作为扩散反应产物，通常情况下，扩散反应时间和界面间金属间化合物（IMC）层厚度之间的关系，用 Arrhenius 公式表示为：

$$W_i = K_i \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t^n \quad (10)$$

式中，W_i 是平均 IMC 厚度，k_i 是增长参数，n 是 IMC 层厚度的增长指数，t 为扩散反应时间，K_i 为扩散常数，Q 为生长激活能，R 为理想气体常数（8.314 kJ/mol），T 为绝对温度。

由于存在临界形核尺寸，故在 t_0 时刻有一初始厚度 x_0。故上式可以转换为增长厚度与增长时间的关系：

$$x - x_0 = K_i \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) (t - t_0)^n \quad (11)$$

等温钎焊过程中，温度 T 恒定，定义 K_i 为生长速率系数，

$$k_i = K_i \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (12)$$

并对 IMC 的增长厚度与增加时间取对数，上式可简化为：

$$\lg(x - x_0) = \lg(k_i) + n \lg(t - t_0) \quad (13)$$

在扩散反应温度 730 ℃条件下，分别测量 60 s~2 h 内无超声和超声作用的钎涂层与 Ti-6Al-4V 基体结合界面的反应物（IMC）厚度，其结果如图 13 所示。扩散反应温度保持不变，IMC 生长呈现抛物线规律。随着扩散反应时间的延长，曲线斜率变小，即生长速率逐渐减小。此外，随着扩散反应时间的延长，IMC 厚度整体呈增大趋势。此外，超声作用下界面反应物的生成厚度明显小于无超声，这是因为所生成的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 相在向钎涂层组

织生长过程中，受到超声“空化”产生的局部作用发生碎裂，剥落的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 在“声流”效应下进一步向液态 AlSi 钎料中传输。

将图 13 中所测得的 IMC 厚度数据带入式（13），并分别以 $\lg(t-t_0)$、$\lg(x-x_0)$ 为横、纵坐标，通过计算两者的斜率可求得时间指数 n，如图 14 所示。

时间指数 n 值代表了 IMC 不同的反应生长类型[15]，通常分为：

（1）n=1，IMC 的生长为典型的界面反应控制，IMC 呈线性生长；

（2）0.5≤n<1，IMC 生长以体积扩散为主导，生长曲线为类抛物线型；

（3）0.33<n<0.5，IMC 生长受到晶界扩散与体积扩散的共同影响；

（4）n=0.33，IMC 生长受晶界扩散速率影响。

从图 14 中可以看出，未施加超声作用生成的 IMC 厚度的增长指数 n 存在明显拐点。第 1 阶段 0.5<n<1，IMC 生长以体积扩散为主导；第 2 阶段 n 接近 0.33，IMC 生长受到晶界扩散与体积扩散的共同影响。施加超声作用后，IMC 厚度的增长指数 n 为 0.52，表明其生长机制以扩散控制为主导。在反应起始阶段，钛合金基体中的 Ti 原子向液态 AlSi 钎料扩散并形成 IMC，IMC 生长到一定厚度时，原子的扩散受到连续层状 IMC 的影响，但 IMC 内部仍然存在晶界和凹槽等快速扩散通道，因此生长机制

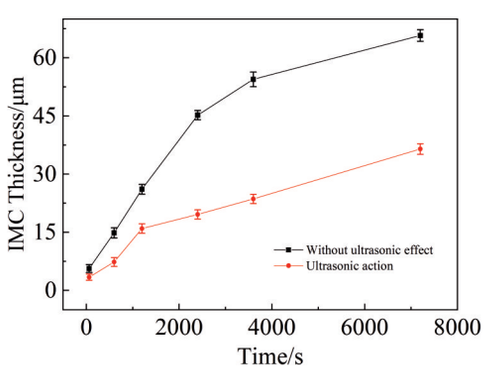


图 13　界面反应层 IMC 厚度-时间曲线

Fig.13　Thickness-time curves of IMC of interfacial reaction layer

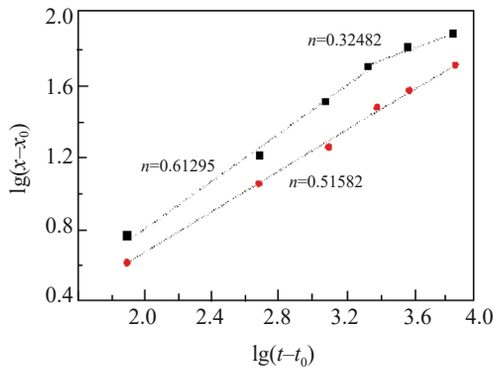


图 14　界面反应层 $\lg(x-x_0)$ 和 $\lg(t-t_0)$ 关系

Fig.14　Relationship between $\lg(x-x_0)$ and $\lg(t-t_0)$ for the interfacial reaction layer

以体扩散控制为主。值得注意的是，界面 IMC 在生长过程中可能受到超声振动发生破碎导致厚度降低，对分析结果产生一定影响。

2.3.3　超声作用下元素 Ti 的传输和与金刚石界面反应

超声波在液态钎料中具有空化效应和声流效应，结合相关文献[27–29]并借助超声产生的冲击波和声流作用，基体中元素 Ti 与 AlSi 钎料的反应产物及其在钎涂层中的传输行为分析如下：

在未施加超声作用的时候，结合前文分析与图 15a，母材基体中的 Ti 原子仅仅通过向 AlSi 钎料溶解并反应生成 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$，但是元素 Ti 在 AlSi 钎料中溶解度小，只能随着 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 随机分布在涂层中，导致元素 Ti 与金刚石颗粒发生反应存在很大的偶然性。金刚石由于密度低而上浮至钎涂层表面，处于与 Ti-6Al-4V 基体最远的距离，仅仅在加热条件下难以通过扩散的方式到达金刚石附近并与之发生反应，因此在未施加超声的条件下绝大多数的金刚石颗粒往往难以与非活性的 AlSi 钎料实现冶金结合。

图 15b~15d 为超声作用下各元素在钎涂层中分布的 EDS 线扫描图片，其中，图 15b 显示了元素 Ti 在 730 ℃超声作用 12 s 时在钎涂层中的线分布情况。可以看到，随

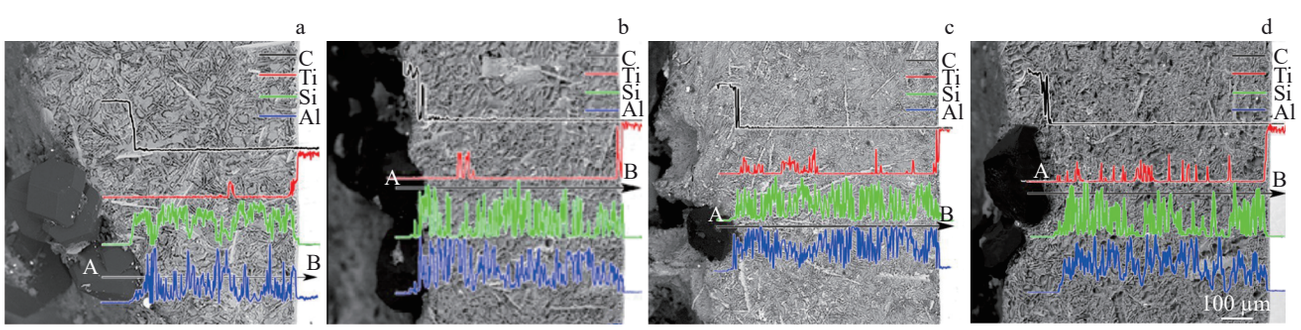


图 15　钎涂层 BSE 照片和 A 到 B 点 EDS 线扫描

Fig.15　BSE images and EDS line of brazing coatings scanned from point A to B: (a) without ultrasound, (b) 12 s, (c) 36 s and (d) 60 s

着 Ti-6Al-4V 基体距离的增加，相应区域原子 Ti 的含量也迅速降低至极低水平。而 AlSi 钎料与金刚石界面结合处，Ti 含量低的主要原因是超声作用时间较短，元素 Ti 没有随超声液流被输送到金刚石附近；距离 Ti-6Al-4V 基体界面 400~500 μm 附近，元素 Ti 浓度较高，表明在声流作用下 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 输送到距离 Ti-6Al-4V 基体较远的位置。结合图 15c 中 EDS 线扫描所示，在金刚石与钎料界面发现元素 Ti 明显的峰值，说明随着超声作用时间的增加，元素 Ti 被“传输”至金刚石界面附近；同时，所选取线扫描界面附近存在数量分布明显的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 条状组织，富集在 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 中的元素 Ti 进一步强化了元素 Ti 的特征峰值。图 15d 中看到在金刚石与钎料界面同样发现元素 Ti 的存在，并且在钎涂层中元素 Ti 峰值的出现更加频繁，表明经过充足（60 s）的超声作用，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 被破碎并在钎涂层中广泛分布。综上所述，在超声作用条件下，元素 Ti 在钎料中的分布范围得到明显改善。在此基础上，在液相介质传播过程中，超声作用以声流效应将元素 Ti 通过 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 载体传输到金刚石附近。根据超声振动在液态合金表面形成表面张力波，并以自下而上方向传播。基于此，可以推断从基体中出去的元素 Ti，随着其“载体”$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 以液态钎料的运动方向持续向上扩散。因此，随着超声时间的增长，原子 Ti 的传输与分布距离、范围逐渐增加，直至到达富集在钎涂层表面的金刚石，生成 TiC。

3　结 论

1）超声作用可以改善 AlSi 钎料在钛合金基体的润湿与铺展效果，其机理是通过超声空化效应破碎钛合金表面氧化膜，促进钛合金基体中的元素 Ti 与界面处液态 AlSi 钎料发生了扩散反应，促进了 AlSi 钎料在钛合金基体的润湿。

2）$TiAl_3$ 化合物可以直接通过钛合金基体中的 Ti 原子与 AlSi 钎料液相中的 Al 原子反应形成，且具有最小的生成自由能。同时在钛合金基体与 AlSi 钎料接触界面上液相钎料提供了充足的 Al 源，因此界面结合部位主要形成 $TiAl_3$ 化合物；同时由于 Si 元素的固溶，最终形成了大量的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 化合物，其生长主要受界面反应和原子到达反应处的扩散速率的共同影响。

3）超声作用可以实现非活性 AlSi 钎料对金刚石颗粒的润湿，其机理是 AlSi 钎料与基体界面生成金属间化合物 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$，通过超声波的空化与声流效应，$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 破碎并分散至钎涂层各处，使得钛合金基体中的活性元素 Ti 传输到金刚石颗粒附近，元素 Ti 与金刚石反应生成 TiC。

参考文献　　References

[1] Wang Qi(王 琦), Long Weimin(龙伟民), Miao Jinqi(苗晋琦) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2021, 54(5): 131

[2] Pei Yinyin(裴夤崟), Yang Haozhe(杨浩哲), Qin Jian(秦 建) *et al. Electric Welding Machine*(电焊机)[J], 2022, 52(6):35

[3] Liu Quanming(刘全明), Long Weimin(龙伟民), Fu Li(傅 莉) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2020, 41(12): 20

[4] Hager Jr C H, Sanders J H, Sharma S. *Wear*[J], 2006, 260(4): 493

[5] Zhang Haiyan(张海燕), Gao Zhanqi(高站起), Zhang Yongsheng(张永生) *et al. Mining & Processing Equipment*(矿山机械)[J], 2023, 51(11): 53

[6] Si Hao(司 浩), Qin Jian(秦 建), Zhong Sujuan(钟素娟) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2021, 35(S2): 333

[7] Long W, Lu Q, Zhong S *et al. Welding in the World*[J], 2022, 66(5): 1043

[8] Si Hao(司 浩), Qin Jian(秦 建), Zhong Sujuan(钟素娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1027

[9] Long Weimin(龙伟民), Qiao Peixin(乔培新), Li Tao(李 涛)*et al. Diamond & Abrasives Engineering*(金刚石与磨料磨具工程)[J], 2002(4): 27

[10] Du Quanbin(杜全斌), Long Weimin(龙伟民), Lu Quanbin(路全彬) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2017, 38(3): 45

[11] Qin J, You M Z, Si H *et al. Welding in the World*[J], 2023, 67(11): 2621

[12] Fei W P, Wang B, Lou Y B *et al. Crystals*[J], 2022, 12(4): 544

[13] Xiao Yong(肖 勇). *Study on the Metallurgic Bonding Mechanism and Properties of Liquid Phase Brazed Cu/Al Joints with the Assistance of Ultrasound*(超声波辅助Cu/Al液相钎焊接头冶金连接机制及性能研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014

[14] Ren Shouwei(任寿伟), Wen Quan(温 泉), Wu Xuemeng(吴雪猛) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2024, 53(10): 1

[15] Yan Jiuchun(闫久春), Yang Chunli(杨春利), Liu Huijie(刘会杰) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2015, 51(24): 41

[16] Yang Y F, Qian M. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2018, 49A(1): 1

[17] Wu Bingzhi(吴炳智). *Research on Interfacial Bonding Mechanism and Process of Ultrasonic Assisted Active Soldering Sic Ceramic* (SiC陶瓷超声辅助活性软钎焊界面结合机理及工艺研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019

[18] Chen Xiaoguang(陈晓光). *Mechanisms for Wetting and Bonding of Ultrasonic Assisted Brazed Sic Ceramic and Ti-6Al-4V Alloy and Their Brazing Process*(SiC陶瓷与Ti-6Al-4V合金超声波辅助钎焊的润湿结合机制及工艺研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013

[19] Qin Jin(秦 晋). *Study on Ultrasonic-Assisted In-Situ Reaction Preparation and Properties of $TiAl_3$/2024Al Composites*($TiAl_3$/2024Al复合材料的超声辅助原位反应制备与性能研究)[D].

Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
[20] Gupta S P. *Materials characterization*[J], 2002, 49(4): 321
[21] Zhu Guoliang(祝国梁), Shu Da(疏 达), Dai Yongbing(戴永兵) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2009, 58(6): 210
[22] Gao T, Liu G L, Liu X F. *Materials Characterization*[J], 2014, 95: 285
[23] Sun Tianjiao(孙天娇). *Growth and Transformation Mechanism of Intermetallic Compounds at the Interface of Ti-6Al-4V/Al-12Si* (Ti-6Al-4V/Al-12Si 界面金属间化合物生长规律及转变机制研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011
[24] Sujata M, Bhargava S, Sangal S. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1997, 16: 1175
[25] Raman A, Schubert K. *International Journal of Materials Research*[J], 1965, 56(1): 40
[26] Li Y, Gu Q F, Luo Q. *Materials and Design*[J], 2016, 102: 78
[27] Xu L, Cui Y Y, Hao Y L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 435: 638
[28] Thiyaneshwaran N, Sivaprasad K, Ravisankar B. *Scientific Reports*[J], 2018, 8: 16797
[29] Zhang C O, Liu W. *Materials Letters*[J], 2019, 254: 1

Influence Mechanism of Ultrasound-Assisted Process on Microstructure of Diamond/AlSi Composite Coating

Ding Tianran[1], Yang Jiao[1], Zhang Lei[1,2], Qin Jian[1,3], Zhu Hongtao[1], Jing Peiyao[1]

(1. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, China Academy of Machinery Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co. , Ltd, Zhengzhou 450001)

(2. Ningbo Intelligent Machine Tool Research Institute Co. , Ltd of China National Machinery Institute Group, Ningbo 315709)

(3. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: Diamond/AlSi composite coatings were prepared on Ti-6Al-4V alloy matrix by ultrasound-assisted brazing coating technology. The effects of ultrasonic brazing process parameters on the microstructure of diamond/AlSi brazing coating were investigated. The interfacial reaction mechanism between AlSi filler metals and diamond on the matrix under ultrasonic action was discussed. The results show that $TiAl_3$ compounds and a large number of $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ compounds are mainly formed in the contact interface between titanium alloy matrix and AlSi filler metals. The growth of $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ is mainly affected by the interfacial reaction and the diffusion rate of atoms to the reaction site. Ultrasonic treatment can improve the wetting and spreading effect of AlSi filler metal on the matrix by cavitation effect to achieve the wetting of diamond particles by inactive AlSi brazing filler metal. The mechanism is that the intermetallic compound $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ is formed at the interface between AlSi filler metals and the substrate. $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ is broken and dispersed throughout the brazing coating by ultrasonic cavitation and acoustic streaming effect, ultimately leading to the reaction of Ti, an element in the titanium alloy matrix, with diamond to form TiC.

Key words: ultrasound-assisted; diamond/AlSi composite coating; brazing coating process; interfacial microstructure; influence mechanism

---

Corresponding author: Zhang Lei, Senior Engineer, Ningbo Intelligent Machine Tool Research Institute Co. , Ltd of China National Machinery Institute Group, Ningbo 315709, P. R. China, E-mail: zhanglei86529029@sina.com.cn