

B₄C-TiB₂-SiC-TiC 复合陶瓷钎焊接头微观组织与力学性能

钟志宏^{1,2}, 袁东立¹, 朱文静¹, 魏仁伟¹, 宋奎晶¹, 吴玉程^{1,2}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

(2. 合肥工业大学 高性能铜合金材料及成形加工教育部工程研究中心, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用 Ag-Cu-Ti 钎料及 Ag-Cu-Ti+B₄C 复合钎料对高性能 B₄C-TiB₂-SiC-TiC (BTST) 复合陶瓷进行了钎焊连接, 分析了 Ag-Cu-Ti 钎料在复合陶瓷表面的润湿行为, 研究了钎焊温度、保温时间以及 B₄C 含量对接头界面组织及力学性能的影响。结果表明: 钎料对 BTST 复合陶瓷具有良好的润湿性, 界面反应主要发生在 Ti 与复合陶瓷之间, 反应产物主要为 TiC 和 TiB。钎焊温度和保温时间显著影响钎焊接头的界面组织和力学性能。随着钎焊温度的提高或保温时间的延长, BTST 复合陶瓷侧界面反应层逐渐增厚, 钎缝组织趋向于形成 Ag-Cu 共晶组织, 钎焊接头弯曲强度先升高后降低。随着钎料中 B₄C 含量的增加, 接头中陶瓷侧反应层厚度急剧降低, 钎缝区域组织得到细化, 接头强度先升高后降低。当添加 B₄C 颗粒含量 (质量分数) 为 1%, 钎焊温度 890 °C, 保温时间 15 min 时, 钎焊接头弯曲强度最高为 314.2 MPa。

关键词: 复合陶瓷; 碳化硼; 钎焊; 微观组织; 弯曲强度

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)04-1086-09

碳化硼 (B₄C) 是一种具有许多优良性能的特殊陶瓷, 在核工业、航空航天、国防工业等领域具有广阔的应用前景^[1]。B₄C 陶瓷属于难烧结陶瓷, 很难烧结致密化; 另外, 断裂韧性低, 抗氧化和抗热冲击性能较差等特点也限制着该材料的工程应用。为了促进烧结, 通常需要加入烧结助剂, 如金属单质、碳化物、硼化物等, 不仅能够起到除去 B₄C 颗粒表面的氧化层和降低烧结温度的作用, 还能实现抑制晶粒长大及提高力学性能的目的^[2]。因此, 通过多相复合的方式, 引入碳化硅 (SiC)、碳化钛 (TiC) 和二硼化钛 (TiB₂) 陶瓷可以显著提高 B₄C 陶瓷的断裂韧性和抗氧化性能, 有利于综合性能的提高。B₄C-TiB₂-SiC-TiC 复合陶瓷是一种具有优异综合性能的复合陶瓷^[3]。然而, 复合陶瓷材料的制备尺寸受限, 另外复合陶瓷的高硬度及本征脆性限制了其作为大尺寸或结构复杂构件的广泛应用。因此, 实现 B₄C-TiB₂-SiC-TiC 复合陶瓷自身的可靠连接有利于推广此类材料的广泛应用。

钎焊作为一种经济且灵活的连接方法, 广泛应用于陶瓷材料的连接^[4-5]。用于钎焊陶瓷的连接材料

中, Ag-Cu-Ti 活性钎料是最为常用的钎料之一^[6-8]。Xiong 等^[8]采用 Ag-Cu-Ti 系钎料钎焊实现了 C/SiC 复合材料与 TC4 钛合金的连接并获得了具有较好综合性能的接头。金属和陶瓷之间的热膨胀系数差异较大, 在冷却过程中会产生不同的变形行为, 钎焊连接后接头中的陶瓷与金属会对彼此的变形产生限制, 因此会在接头中产生高的残余应力^[6-7], 从而降低接头的力学性能。因此, 研发新型钎料是获得高强度陶瓷/金属接头的关键。Zhao 等^[9-10]和 Wang 等^[11]采用 CoFeNiCrCu 高熵合金钎料分别实现了 SiC_f/SiC 复合材料与 GH536 高温合金及 ZrB₂-SiC 复合陶瓷与 Nb 的高强度连接。另一方面, 在钎料中引入 C、Mo、W、B₄C、SiC 等具有较低热膨胀系数的增强相, 通过降低陶瓷与钎料的热膨胀系数失配, 也可有效缓解接头残余应力, 提升钎焊接头强度^[12-17]。同时, 增强相的加入为软相的钎料基体提供了强化作用, 并可以促进反应物的形核, 使接头中生成相数量增多, 细化接头组织, 从而改善钎缝的组织。Song 等^[13]和贺艳明等^[14]分别在 Ag-Cu-Ti 中添加 Si₃N₄ 和 Mo 颗粒制成复合钎料并用于 Si₃N₄ 陶瓷的

收稿日期: 2023-04-09

基金项目: 安徽省自然科学基金 (2208085ME134); 科技部磁约束核聚变能发展研究专项 (2015GB121003)

作者简介: 钟志宏, 男, 1980 年生, 博士, 教授, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, Email: zhong@hfut.edu.cn

连接,从而提高了接头的剪切强度。Dai 等^[16]和 Blugan 等^[17]分别在 $Ag-Cu-Ti$ 中添加 SiC 和 B_4C 陶瓷颗粒使其作为形核中心促进非均质形核,起到细化钎缝组织及提升接头性能的作用。然而,国内外对 B_4C 基复合陶瓷自身的连接少有报道,尤其是使用复合钎料体系来连接 B_4C 基复合陶瓷。

因此,本研究采用 $Ag-Cu-Ti$ 钎料及 $Ag-Cu-Ti+B_4C$ 复合钎料对 $B_4C-TiB_2-SiC-TiC$ 复合陶瓷进行钎焊试验。研究 $Ag-Cu-Ti$ 钎料在复合陶瓷表面的润湿行为,分析钎料与复合陶瓷间的反应机理,探讨钎焊温度、保温时间以及 B_4C 含量对接头界面组织及力学性能的影响规律。

1 实验

试验所使用的陶瓷母材为实验室放电等离子烧结制备的相对密度为 97.2%、室温弯曲强度为 548.4 MPa、维氏硬度为 28.1 GPa、断裂韧性为 $7.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的 $B_4C-TiB_2-SiC-TiC$ (BTST) 复合陶瓷。复合陶瓷的微观组织和 XRD 表征结果如图 1 所示。复合陶瓷母材中各相分布均匀,浅灰色相为 TiB_2 ,白色相为 TiC ,深灰色相为 SiC ,灰黑色相为 B_4C 。

使用电火花线切割机床将 BTST 陶瓷切割成尺寸为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的长方体,将 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$

的待润湿面(待焊面)依次用平面磨床和研磨设备抛光处理,抛光后的母材置于丙酮溶液中超声清洗、烘干待用。

$Ag-26.7Cu-4.5Ti$ (质量分数) 钎料在 BTST 陶瓷抛光表面的润湿试验及陶瓷钎焊均是在 SDC-1500 型高温真空接触角测量仪中进行。用乙醇将粉末状 $Ag-26.7Cu-4.5Ti$ ($D_{50}=48 \mu\text{m}$) 调制成具有一定粘度,高度约为 1 mm,直径约为 2 mm 的圆柱。将其上放有钎料柱的复合陶瓷块置于 SDC-1500 型高温真空接触角测量仪中,缓慢加热至 830、850、870 和 890 $^{\circ}\text{C}$ 并分别保温 10 min,进行在线实时观察润湿角的变化并拍摄图片。

钎焊试验加热过程中,首先以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 800 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 10 min,再以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至钎焊温度并进行保温,接着以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至 300 $^{\circ}\text{C}$,最后随炉冷却至室温。焊接温度为 830、850、870 和 890 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 5、10、15 和 20 min。 $Ag-Cu-Ti+B_4C$ 复合钎料的钎焊温度和保温时间分别为 890 $^{\circ}\text{C}$ 和 15 min。在钎焊过程中,真空度要求不低于 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

钎焊试验后,将接头制备成金相试样。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Gemini 500) 对钎焊后接头处微观组织形貌进行观察;采用能谱分析仪 (EDS) 分析接头界面反应产物的化学成分;采用透射电镜 (TEM, TECNAI G2 20) 及选区电子衍射 (SAED) 对接头反应产物的微观形貌、相结构和成分进一步分析。采用抗弯强度评价钎焊接头的力学性能。抗弯强度在电子万能材料试验机 (日本岛津 AGS-X10KN) 进行,加载速率为 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$,跨距 $L=14 \text{ mm}$,三点弯曲测试示意图如图 2 所示,其中, $b=2 \text{ mm}$, $h=1.5 \text{ mm}$, $L=12 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 钎料的润湿铺展行为

$Ag-26.7Cu-4.5Ti$ 钎料在 830~890 $^{\circ}\text{C}$ 时 BTST 陶瓷表面的润湿行为如图 3 所示,图 3a~3d 分别为 830、850、870 和 890 $^{\circ}\text{C}$ 的润湿情况。在 830 $^{\circ}\text{C}$ 保温过程中,熔融的 $Ag-26.7Cu-4.5Ti$ 钎料在复合陶瓷表面迅速铺展,润湿角逐渐降低,保温结束后润湿角约为 48° 。在其他温度的保温过程中,润湿角亦随着保温时间的延长而降低。保温温度对接触角的影响显著,当保温温度为 890 $^{\circ}\text{C}$ 时,润湿角约为 1° ,接近于完全润湿。即随着温度的升高,润湿角逐渐减小,钎料对复合陶瓷的浸润性也越好,说明 $Ag-26.7Cu-$

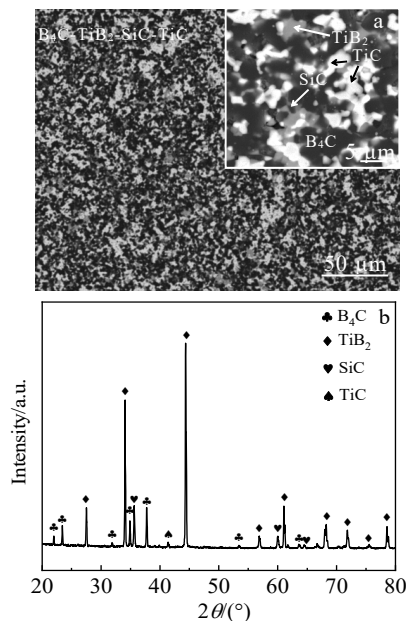


图1 BTST 复合陶瓷微观组织 XRD 图谱

Fig.1 Microstructure (a) and XRD pattern (b) of BTST composite ceramic

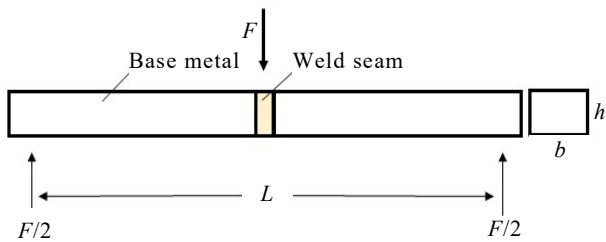


图 2 钎焊接头三点弯曲实验示意图

Fig.2 Schematic diagram of three-point bending test

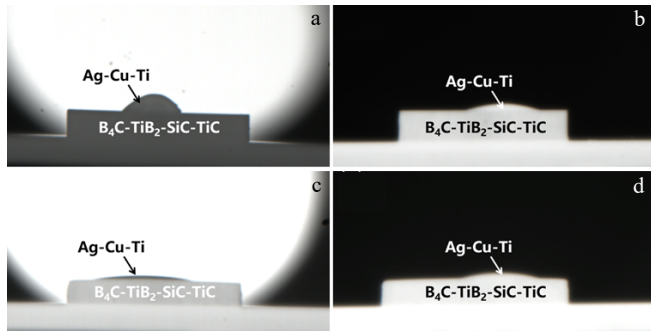


图 3 不同温度下 Ag-26.7Cu-4.5Ti 钎料 BTST 复合陶瓷的润湿角

Fig.3 Wetting angle between Ag-26.7Cu-4.5Ti filler with BTST composite ceramic at 830 °C (a), 850 °C (b), 870 °C (c), and 890 °C (d)

4.5Ti 钎料对 BTST 复合陶瓷具有很好的润湿性, 采用其可以实现对 BTST 复合陶瓷的连接。

2.2 钎焊温度对钎焊接头界面组织和强度的影响

图 4 为钎焊温度为 830、850、870、890 °C, 保温时间为 10 min 条件下, 采用 Ag-26.7Cu-4.5Ti 钎料钎焊 BTST 复合陶瓷得到的接头界面组织形貌。从图 4 中可以看出, BTST 复合陶瓷连接良好, 接头中没有观察到微孔洞和裂纹等缺陷。钎料与母材界面处出现较均匀的反应层, 钎焊温度为 830 °C 时, 反应层厚度约为 2.3 μm; 随着钎焊温度升高, 界面反应层的厚度不断增加, 钎焊温度为 890 °C 时, 反应层厚度约为 10 μm。此外, 不同钎焊温度下均出现钎料渗入 BTST 复合陶瓷表面微孔并形成互相嵌合的结构, 其渗入深度随钎焊温度升高而增大。随着钎焊温度的升高, 钎缝中心的组织也逐渐倾向于形成 Ag-Cu 共晶组织。

为分析接头中各元素的分布及可能形成的反应产物, 对钎焊温度为 830 °C, 保温时间为 10 min 条件下获得的钎焊接头进行元素线扫描和点分析, 结果如图 5 所示。从元素的线扫描结果可以看出, 陶瓷侧反应层中含有 Ti 元素, 不含 Ag 和 Cu 元素。表明钎料中的 Ti

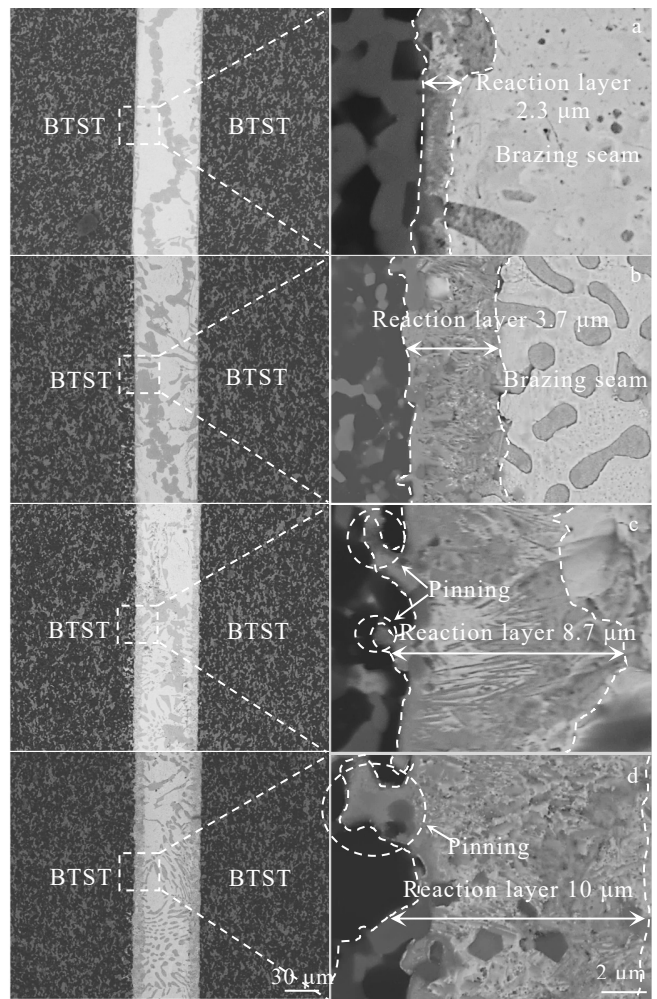


图 4 不同钎焊温度下接头界面微观组织

Fig.4 Microstructures of BTST ceramic joints brazed at different temperatures: (a) 830 °C, (b) 850 °C, (c) 870 °C, and (d) 890 °C

元素在陶瓷界面反应中起到重要作用。此外, 可以看到钎缝中心几乎没有 Si、C 和 B 元素。在陶瓷与钎料的界面结合处 Ti 元素的峰值较高, B 元素与 C 元素同时变化, 推断是钎料中的 Ti 元素与母材中的 B₄C 发生反应并形成 TiC 及 TiB 或 TiB₂ 相, 导致 Ti 元素向母材侧富集。根据表 1 中各点的成分分析, 钎缝中心的深灰色区域 (点 1) 含有大量的 Cu 和 Ti 元素, 推测其为 Cu-Ti 化合物相。钎缝中心银白色区域 (点 2) 主要含有 Ag 和少量的 Cu 和 Ti, 推测该相为 Ag 基固溶体 Ag(s,s); 浅灰色区域 (点 3) 主要含有 Cu 和少量的 Ag 和 Ti, 推测该相为 Cu 基固溶体 Cu(s,s)。

为进一步确定界面反应产物, 利用透射扫描电子显微镜对 870 °C 钎焊接头界面反应层进行分析, 结果如图 6 所示。从图 6a 可以看出, 界面反应层与 BTST 复合陶瓷结合良好, 未观察到界面孔洞等缺

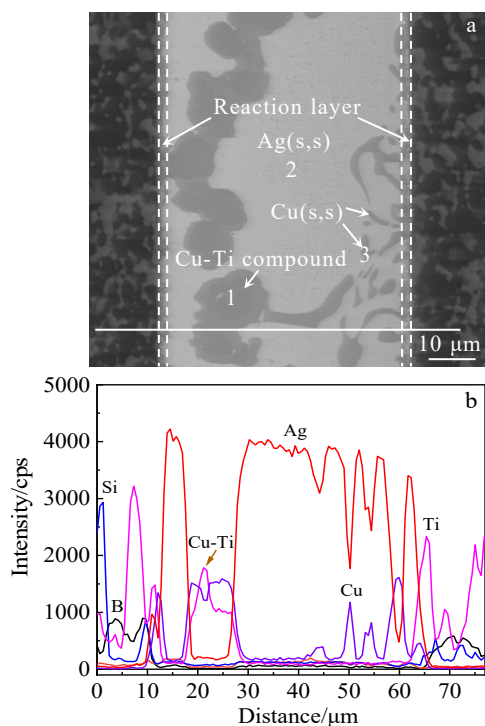


图5 830 °C钎焊接头的 SEM 照片和 EDS 元素线扫描图
Fig.5 SEM image (a) and EDS line-scanning results (b) of joints brazed at 830 °C

表 1 830 °C钎焊接头下接头焊缝中心各区域化学成分
Table 1 Chemical composition of the center region in the joints brazed at 830 °C (at%)

Point	Ag	Cu	Ti	Possible phase
1	6.13	59.78	34.09	Cu-Ti compound
2	84.73	7.39	7.88	Ag(s,s)
3	15.42	83.34	1.24	Cu(s,s)

陷。最靠近界面处的反应产物晶粒边界不明显, 此处衍射斑点为无序的衍射环(图 6b), 是晶粒尺寸为纳米级物质的典型电子衍射斑点特征。结合 EDS 能谱分析, 该处主要由 Ti (59.63 at%) 和 C (30.37 at%) 组成, 根据 Ti-C 二元相图^[18], 推测该相为 TiC。反应层中的另外一个典型物相为具有晶须形貌的物质, 如图 6a 中的点 2 所示。该产物主要含有 Ti (52.93 at%) 和 B (47.06 at%) 元素, Ti 和 B 的原子比接近 1:1, 结合选区电子衍射分析可知(图 6c), 其为 TiB 相。这是因为 TiB 相沿着[010]方向的生长速度明显比其它方向快^[19]。陶瓷母材与钎料之间的界面反应层主要产物为 TiC 和 TiB 相。含 Ti 的钎料与复合陶瓷母材界面反应在接头中形成 TiB 晶须在 ZrB_2 - SiC 陶瓷^[20]和 TiB_2 - TiC - SiC 复合陶瓷^[21]

的连接中均有报道。

从上面的分析可以看出, 采用 Ag-26.7Cu-4.5Ti 钎料钎焊 BTST 复合陶瓷时, Ag-Cu-Ti 液相中 Ag 和 Cu 均不与 BTST 复合陶瓷中的组元 (B_4C , TiB_2 , SiC , TiC) 反应, 仅 Ti 与 BTST 复合陶瓷发生冶金反应并形成连续的反应层, 其界面反应产物主要是由 Ti 与 BTST 复合陶瓷反应的结果, 因此可以认为钎焊接头界面反应主要是由 Ti 元素控制的。Ti 与 TiB_2 组元反应形成 TiB。另外, Ti 还与 Cu 发生反应, Cu-Ti 化合物倾向于附着在复合陶瓷侧。这可能是因为优先反应形成的 TiC 和 TiB 相为 Cu-Ti 化合物的生成提供了形核质点。由于 Ag-Cu-Ti 液相中含有充足的 Ti, 这些反应将持续进行直到形成连续的界面反应层。随着反应的进行, 反应层的厚度逐渐增加。与此同时, 在钎缝中剩余的 Ag-Cu-Ti 液相中析出 Cu 基固溶体和 Ag 基固溶体。

图 7 为保温时间为 10 min, 不同钎焊温度下获得复合陶瓷钎焊接头室温三点弯曲强度。从图中可以看出, 随着钎焊温度的升高, 弯曲强度先升高后降低, 当钎焊温度为 870 °C, 接头的室温最大弯曲强度为 291.3 MPa, 达到 BTST 复合陶瓷弯曲强度的 51.1%。这是因为钎焊温度较低时 (830 °C), 钎料对陶瓷的浸润性较差, 钎料/陶瓷界面反应不充分, 反应层较薄 (2.3 μm), 界面结合不强, 接头断在界面上, 故连接强度较低。随着钎焊温度升高 (850 和 870 °C), 界面反应更加充分, 反应层变厚, 此时界面结合牢固。Ag-26.7Cu-4.5Ti 钎料与 BTST 复合陶瓷在力学、热学和晶体结构都有很大的差异, 而它们之间的化学反应产物使它们的性能和结构在界面上有一个过渡层, 实现界面冶金结合, 故连接强度明显升高。钎焊温度进一步提高至 890 °C, 浸润角变得更小, 界面反应更为剧烈, 反应层也更厚 (10 μm)。虽然此时界面结合牢固, 但反应层 (TiC+TiB) 的韧性较差, 不能松弛因钎焊产生的残余应力。过厚的反应层使 BTST 复合陶瓷中产生了较大热残余应力, 故接头强度下降。另一方面, 反应层过厚易促使脆性反应层自身产生显微孔洞、裂纹等缺陷^[16], 使弯曲强度下降。

2.3 保温时间对钎焊接头界面组织和强度的影响

从上述结果可以看到, 当采用 Ag-26.7Cu-4.5Ti 钎料钎焊 BTST 复合陶瓷时, 钎料与复合陶瓷发生冶金反应, 接头的力学性能较高, 870 °C 时钎焊接头抗弯强度最高。为进一步优化钎焊工艺, 有必要研究不同保温时间对接头界面组织和力学性能的影响。

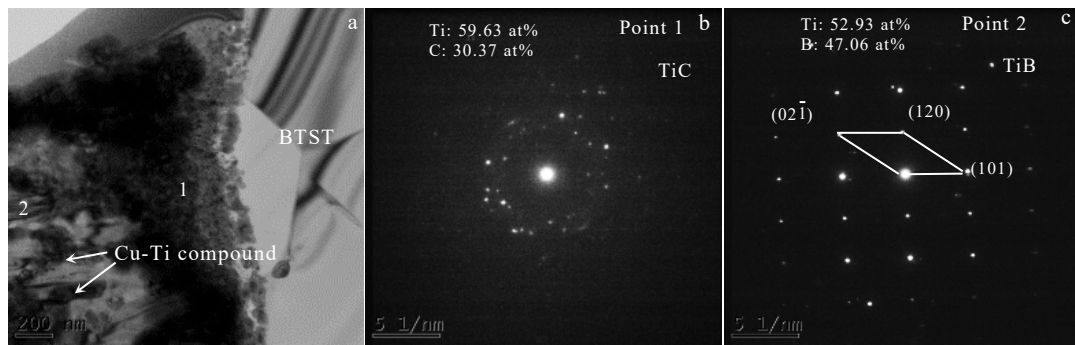


图 6 870 °C 钎焊接头界面反应产物的 TEM 分析

Fig.6 TEM image (a) for joint brazed at 870 °C and corresponding SAED patterns of point 1 (b) and pint 2 (c)

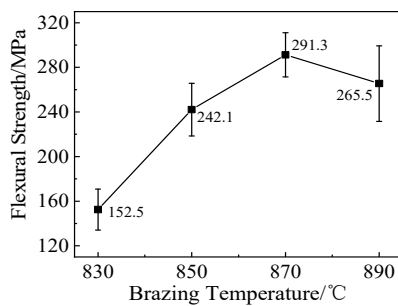


图 7 接头弯曲强度与钎焊温度的关系曲线

Fig.7 Relationship between flexural strength of brazed joints and joining temperature

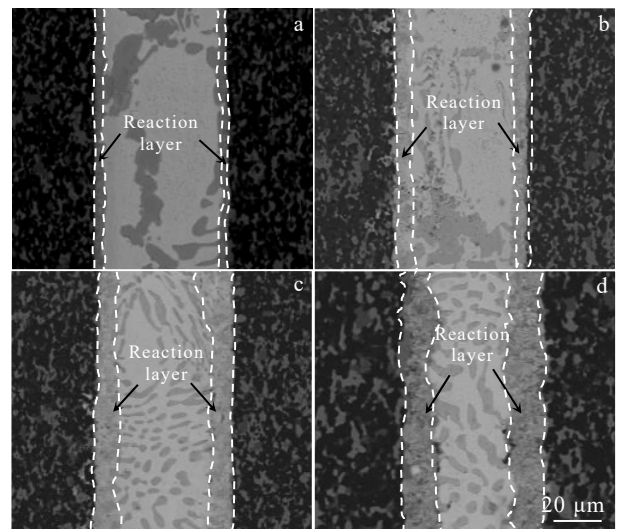


图 8 不同保温时间下 870 °C 钎焊接头微观组织

Fig.8 Microstructures of the joints brazed at 870 °C for different holding time: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, and (d) 20 min

图 8 为在钎焊温度为 870 °C，不同保温时间下所获得的接头界面组织形貌。从图中可以看出，不同保温时间会影响 BTST 复合陶瓷/Ag-Cu-Ti 钎料界面反应。当保温时间为 5 min 时，Ag-Cu-Ti 钎料与 BTST 复合陶瓷反应不充分，大量的 Ag-Cu-Ti 钎料液相残留在钎缝中凝固形成偏离 Ag-Cu 共晶组织的 Ag 基固溶体、Cu 基固溶体和 Cu-Ti 化合物，如图 8a 所示。当保温时间增加到 10 min 时，由于时间的延长，Ag-Cu-Ti 与复合陶瓷反应更加充分，钎缝中 Cu 基固溶体尺寸减小，Cu-Ti 化合物弥散分布于钎缝中，如图 8b 所示。当保温时间延长至 15 和 20 min 时，Ag-Cu-Ti 与复合陶瓷反应已经非常充分并消耗了钎料中大部分的 Ti，钎缝中尺寸大且连续的 Cu 基固溶体消失，钎缝中心的组织为 Ag-Cu 共晶，如图 8b 和图 8c 所示。这是由于 Ag-Cu-Ti 中的 Ti 消耗得较多，从而使残留于 Ag-Cu-Ti 钎料液相成分为近 Ag-Cu 共晶成分。与此同时，随着保温时间的延长，BTST 复合陶瓷侧界面反应层逐渐增厚。当保温时间分别为 5、10、15 和 20 min 时，反应层厚度分别为 3.2、7.8、9.4 和 15 μm。

为了更加清楚地观察接头中各元素分布情况，对接头元素的分布进行了表征，对保温时间为 20 min 条件下获得的钎焊接头进行元素面分析，结果如图 9 所示。界面反应层包含的元素比较多，出现了 Ti 和 Cu 的对应分布，Ti 在界面反应层出现了高度富集。钎缝中心几乎没有 Ti 元素，主要是 Ag 和 Cu 的相间分布，Ag 成为了钎缝的基体。由于 B 和 C 的相对原子量较小，而且在选择分析区域含量很低，未得到它们的规律性分布情况。

图 10 为钎焊温度 870 °C，不同钎焊保温时间下获得的复合陶瓷钎焊接头室温三点弯曲强度。从图中可以看出，随着保温时间的延长，弯曲强度先升高后降低，当保温时间为 10 min，接头的室温最大弯曲强度为 291.3 MPa。

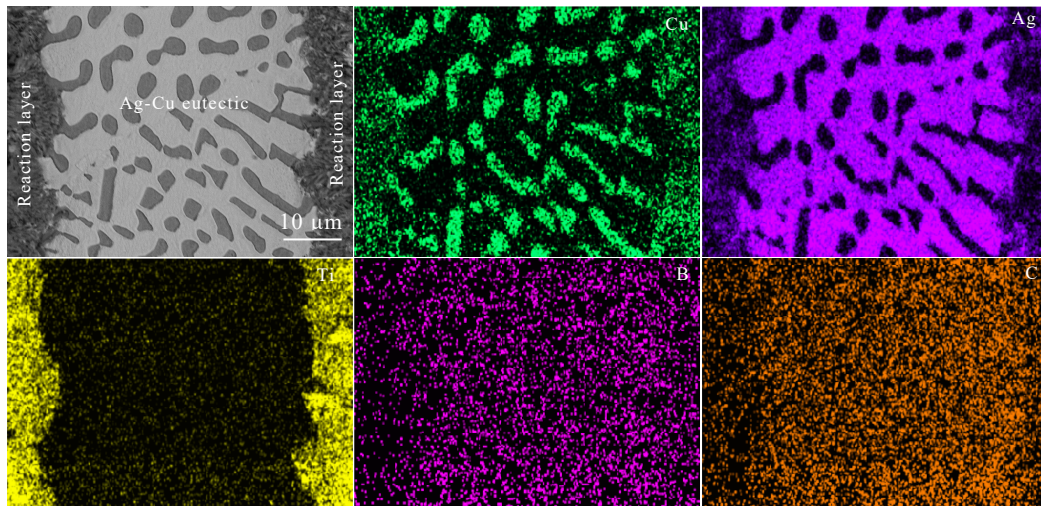


图9 870 °C钎焊保温 20 min 接头钎缝组织及元素分布

Fig.9 Microstructure and elements distribution in the joint brazed at 870 °C for 20 min

由图8可知,随着保温时间的延长,Ag-Cu-Ti钎料中的Ti与BTST复合陶瓷的反应越来越充分,钎缝组织历经了非共晶、近共晶和共晶过程,反应层厚度增加。当保温时间为5 min时,钎料与BTST复合陶瓷的反应不充分,钎缝中的Ag-Cu组织为非共晶组织,反应层厚度较薄(3.2 μm),接头强度最低。当保温时间延长至10 min时,Ag-Cu-Ti钎料与BTST复合陶瓷的反应充分,钎缝内物相分布较均匀,出现大量的Ag-Cu共晶组织,接头强度最高(291.3 MPa)。保温时间延长至15及20 min后,钎缝组织为Ag-Cu共晶组织,界面反应层厚度急剧增加,最厚达到15 μm ,不利于残余应力的释放,使钎缝的塑性变形能力降低,从而降低接头强度。

2.4 钎料中 B_4C 含量对钎焊接头组织和强度的影响

从上述结果可以看到,采用Ag-Cu-Ti钎料钎焊实现了BTST复合陶瓷的连接,Ti与陶瓷母材界面反应剧烈,钎焊温度和保温时间均对界面反应层厚度及钎缝组织有很大影响;提高钎焊温度或延长保温时间均使反应层的厚度增加。当反应层厚度过厚时(>9.4 μm),接头强度下降,主要是由于过厚脆性反应层不利于界面应力的释放和其本身易形成微观缺陷及促进裂纹在该处扩展^[22]。此外,钎缝中Ag-Cu共晶合金的热膨胀系数($\alpha=19.2 \times 10^{-6} K^{-1}$)远大于BTST复合陶瓷的热膨胀系数($\alpha \approx 6 \times 10^{-6} K^{-1}$)。热膨胀系数的差异将会导致钎焊接头在冷却过程中形成较大残余应力^[8-17]。由于复合陶瓷和界面反应层自身的脆性大、塑性变形能力差,在冷却和弯曲试验中,使用较小的外加载荷下在陶瓷侧(或界面反应层)容易萌生裂纹。

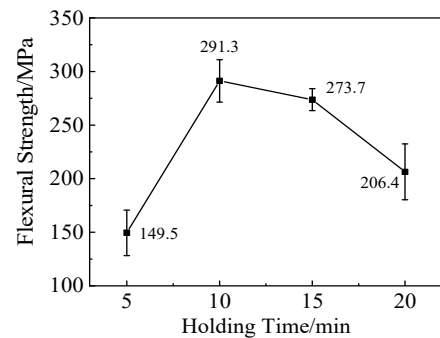
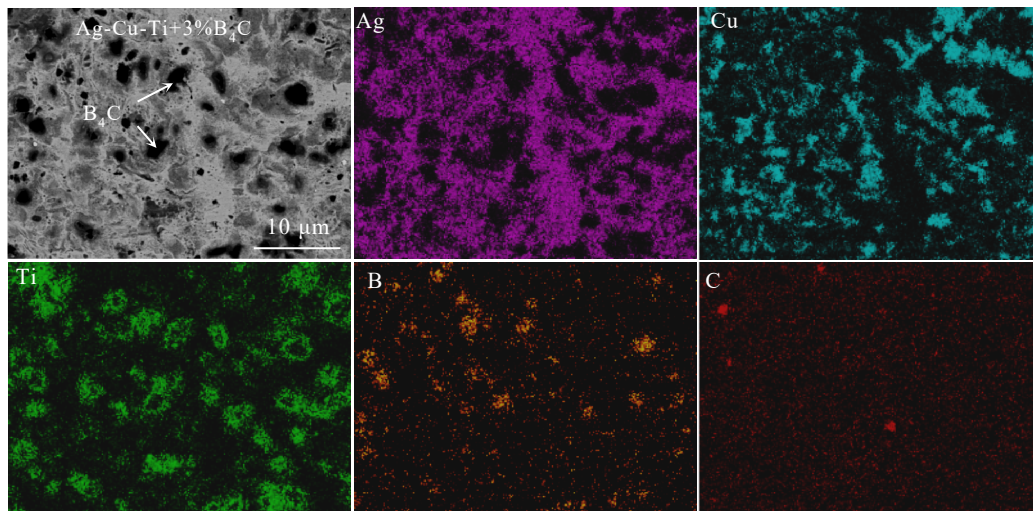


图10 接头弯曲强度与保温时间的关系曲线

Fig.10 Relationship between flexural strength of brazed joints and holding time

为了降低Ag-Cu-Ti钎缝与BTST陶瓷之间的残余应力,在Ag-Cu-Ti钎料中引入 B_4C ($\alpha=5.7 \times 10^{-6} K^{-1}$)并制备Ag-Cu-Ti复合钎料,一方面可以降低钎料自身的热膨胀系数,从而降低钎缝与BTST陶瓷热膨胀系数之间的差异;另一方面,基于前面的实验结果,在钎焊过程中,Ag-Cu-Ti中的Ti与 B_4C 反应牢固的界面结合,因此, B_4C 陶瓷颗粒的加入可为Ag-Cu-Ti钎料基体提供强化作用,并可作为形核质点细化钎缝组织^[12],从而有望改善接头力学性能。

图11为采用Ag-Cu-Ti+3% B_4C (质量分数)复合钎料在890 °C保温15 min得到的接头钎缝元素面扫描分布图。B和C是钎缝中引入的新元素,其中B的分布与Ti的分布规律相似,推测Ti与 B_4C 颗粒发生了化学反应并形成了碳化物和硼化物。由于C的

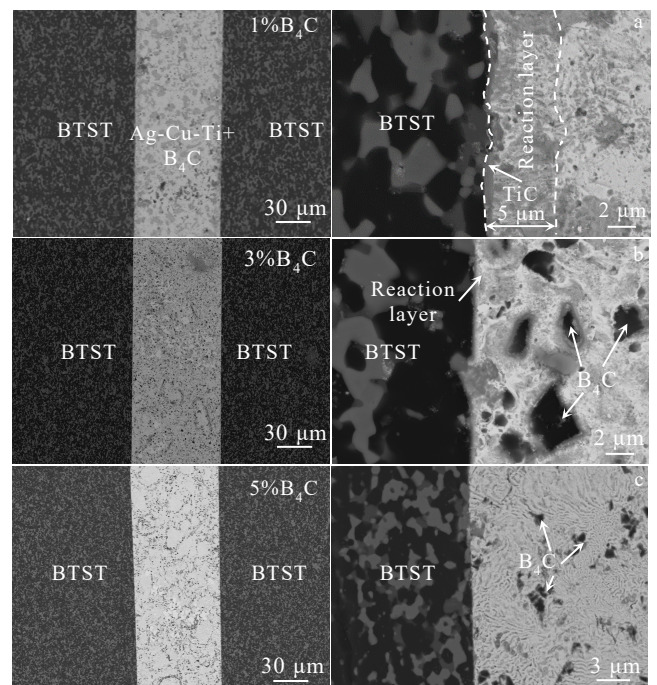
图 11 Ag-Cu-Ti+3%B₄C 钎焊接头钎缝组织及元素分布Fig.11 Microstructure and element distribution in joint brazed with Ag-Cu-Ti+3%B₄C

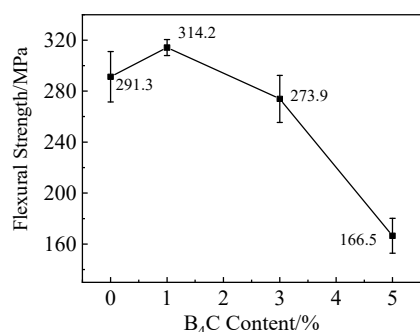
相对原子量较小,在检测结果中未得到 C 的规律性分布情况。另外, B₄C 和 Cu-Ti 化合物在钎缝中的分布较为均匀,由于 B₄C 的质点作用, Cu-Ti 化合物主要在 B₄C 的周围生成。根据凝固结晶理论^[23],杂质相和优先生成的相会为熔融金属的结晶提供形核质点,表明在钎料中引入 B₄C 颗粒可以细化钎缝组织。

图 12 为采用 Ag-Cu-Ti+B₄C 复合钎料得到的接头微观形貌,钎料中添加的 B₄C 含量为 1%~5%。随着 B₄C 含量增加,接头中反应层和中间钎缝区域组织发生明显改变。对比未添加 B₄C 颗粒的接头形貌,钎缝中的共晶组织随着 B₄C 颗粒的加入得到了细化。Ti 在钎缝中既要与 B₄C 发生反应,又要与两侧陶瓷母材反应,此外还会与 Cu 发生反应。从图 12 中各 BTST 复合陶瓷侧的反应层放大形貌可看出,随 B₄C 含量的增加,界面反应层厚度急剧减小;添加的 B₄C 颗粒为 5% 时,几乎看不到界面反应层。这是由于钎料中的 Ti 易与 B₄C 结合,随着 B₄C 含量的增加,更多的活性 Ti 原子会被钎料中的 B₄C 消耗,因而分布在两侧界面处的活性 Ti 原子减少,从而使界面反应层厚度变小。界面反应层厚度的降低对于接头应力的缓解有一定程度的积极作用,但是厚度的降低也会带来界面连接不够紧密的不利影响。

图 13 为钎料中 B₄C 含量对接头弯曲强度的影响。随 B₄C 含量增加,接头强度先略微增加后降低,当 B₄C 含量为 1% 时,抗弯强度相较于原始接头弯曲强度提升了 7.9%,达到 314.2 MPa。但随着 B₄C 含量的增加,弯曲强度下降,当添加 B₄C 颗粒达到 5% 时,接头强度降低至 166.5 MPa。

在 B₄C 含量为 1% 时,界面反应层厚度约为 5 μm,合适的反应层厚度是接头强度得以提高的前提。接头中引入的 B₄C 主要起到了以下作用:第一,对于缓解陶瓷与钎缝之间的热膨胀系数失配起到主要作用;第二,细小的 B₄C 颗粒为钎缝中各种相提供了形核的质点^[8-14],对于细化接头组织也起到了很大

图 12 不同 B₄C 含量钎焊接头微观组织Fig.12 Microstructure of joints brazed with different B₄C contents: (a) 1%, (b) 3%, and (c) 5%

图 13 B_4C 含量对钎焊接头弯曲强度的影响Fig.13 Effect of B_4C content on the flexural strength of brazed joints

作用。因此, 所获得的钎焊接头强度得到了提高。然而, 当 B_4C 含量为 3% 和 5% 时, 由于 B_4C 消耗了 $Ag-Cu-Ti$ 中大部分的 Ti 而导致界面反应层厚度急剧减小, 不能形成完整良好的界面结合。此外, 由于钎缝中大量聚集分布的 B_4C 严重影响了钎缝的连续性和接头的塑性变形能力, 对接头强度也会产生一定的恶化, 从而降低接头强度。因此 B_4C 加入量并不是越多越好, 需要在保证良好的界面结合的前提下合理地缓解接头的热膨胀系数差异。

3 结 论

1) $Ag-Cu-Ti$ 钎料对 BTST 复合陶瓷具有良好的润湿性, 钎料中的 Ti 与复合陶瓷反应形成 TiC 和 TiB , 形成牢固的冶金结合。 $Ag-Cu-Ti$ 液相残留在钎缝中凝固形成 Ag 基固溶体、 Cu 基固溶体和 $Cu-Ti$ 化合物。

2) 随着钎焊温度的提高或保温时间的延长, 复合陶瓷侧界面反应层逐渐增厚, $Cu-Ti$ 化合物在反应层的形核质点处聚集, 钎缝组织趋向于形成 $Ag-Cu$ 共晶组织; 钎焊接头弯曲强度先升高后降低, 过厚的界面反应层不利于接头强度的提高。

3) 由于 Ti 与 B_4C 反应消耗钎料中的 Ti , 随着钎料中的 B_4C 含量增加, 钎缝组织得到细化的同时界面反应层厚度急剧下降, 接头强度先略微增加后降低。

4) 在添加 B_4C 为 1%, 钎焊温度 $890\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温时间 15 min 的条件下, 所获得的复合陶瓷接头弯曲强度最高, 为 314.2 MPa。这主要归因于 B_4C 的添加一定程度上缓解了接头热膨胀系数差异及提高了钎缝强度。

参考文献 References

- [1] Hu Lanxin, Wang Aiyang, Tian Tian *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2022, 42(4): 1282
- [2] Wen Qun, Tan Yongqiang, Zhong Zhihong *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 701: 338
- [3] Tao Yong(陶 拥), Wang Rui(王 睿), Song Kuijing(宋奎晶) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution* (焊接学报)[J], 2022(1): 29
- [4] Shan Wenyu(单文禹), Wang Ying(王 颖), Yang Zhenwen(杨振文) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 927
- [5] Wang Xingxing(王星星), Wu Gang(吴 港), He Peng(何鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2689
- [6] Zhang Liang(张 亮), Long Weimin(龙伟民), Zhong Sujuan(钟素娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(9): 3492
- [7] Wang Gang, Cai Yingjun, Wang Wei *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(1): 531
- [8] Xiong Jinhui, Huang Jihua, Zhang Hua *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(4-5): 1096
- [9] Zhao Shuai, Chen Haiyan, Nai Xin *et al.* *Materials Characterization*[J], 2022, 194: 112419
- [10] Zhao Shuai, Chen Haiyan, Nai Xin *et al.* *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2023, 85: 132
- [11] Wang G, Yang Y L, Wang M *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(1): 54
- [12] Xue Haitao, Li Tao, Guo Weibing *et al.* *Materials Letters*[J], 2022, 307: 131050
- [13] Song X G, Cao J, Wang Y F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(15): 5135
- [14] He Yanming(贺艳明), Wang Xing(王 兴), Wang Guochao(王国超) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2013, 34(8): 59
- [15] Wang Zhiping(王志平), Yang Sinan(杨斯楠), Liu Yan(刘 岩) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering* (机械工程材料)[J], 2018, 42(10): 13
- [16] Dai Xiangyu, Cao Jian, Chen Zhe *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(5): 6319
- [17] Blugan G, Kuebler J, Bissig V *et al.* *Ceramics International*[J], 2007, 33(6): 1033
- [18] Weinberger C R, Thompson G B. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101(10): 4401
- [19] Feng Haibo, Zhou Yu, Jia Dechang *et al.* *Crystal Growth*

- & Design[J], 2006, 6(7): 1626
- [20] Yang Weiqi, Xing Lili, Lin Tiesong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 744: 124
- [21] Cai Xiaoqiang(蔡小强), Wang Dongpo(王东坡), Wang Ying(王颖) *et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2022, 43(2): 625006
- [22] Wu Mingfang(吴铭方), Yu Zhishui(于治水), Jiang Chengyu(蒋成禹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(6): 419
- [23] Zhang Bin, Yang Changlin, Sun Yunxia *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101023

Microstructure and Mechanical Properties of Brazed B₄C-TiB₂-SiC-TiC Composite Ceramic Joints

Zhong Zhihong^{1,2}, Yuan Dongli¹, Zhu Wenjing¹, Wei Renwei¹, Song Kuijing¹, Wu Yucheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Engineering Research Center of High Performance Copper Alloy Materials and Processing, Ministry of Education, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Ag-Cu-Ti and Ag-Cu-Ti+B₄C composite brazing alloys were used to braze the B₄C-TiB₂-SiC-TiC (BTST) composite ceramic. The effects of brazing temperature, holding time, and B₄C content on the interfacial microstructure and mechanical properties of the joints were investigated. The results show that Ag-Cu-Ti brazing alloy has a good wettability with BTST and Ti reacts with BTST to form TiC and TiB. The thickness of reaction layer increases with the increase in brazing temperature or holding time, and Ag-Cu eutectic alloy forms in the brazing seam. The bending strength of the joints increases first with the brazing temperature or holding time and then decreases. The addition of B₄C into the Ag-Cu-Ti refines the microstructure of brazing seam and reduces the thickness of reaction layer. The maximum bending strength of the joint achieved is 314.2 MPa, when the BTST composite ceramic is brazed at 890 °C for 15 min by the Ag-Cu-Ti with 1% B₄C (mass fraction).

Key words: composite ceramic; boron carbide; brazing; microstructure; bending strength

Corresponding author: Zhong Zhihong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Email: zhong@hfut.edu.cn