

SiO₂-BN 复相陶瓷润湿性及其接头微观组织

杨景红¹, 刘甲坤², 付曦¹, 魏文庆¹, 叶超超¹, 刘永胜¹, 张丽霞³

(1. 潍坊学院, 潍坊, 261061; 2. 潍坊市工业发展促进中心, 潍坊, 261041;
3. 哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨, 150001)

摘要: 采用座滴法开展 Ag-21Cu-4.5Ti 合金钎料对 SiO₂-BN 复相陶瓷润湿与铺展行为研究。利用 SEM、XRD 分析润湿界面微观组织以及形成机理。通过调控 SiO₂-BN 复相陶瓷中 BN 含量, 研究 Ag-21Cu-4.5Ti/SiO₂-BN 复相陶瓷润湿体系的润湿模型。结果表明, Ag-21Cu-4.5Ti/SiO₂-BN 复相陶瓷润湿体系的典型界面反应产物为 TiN 和 TiB₂, 随着体系 BN 含量的增加, 润湿性逐渐变好。对 SiO₂-BN 复相陶瓷与 Nb 进行钎焊试验, 典型界面组织为 SiO₂-BN 复相陶瓷/TiN + TiB₂/Ti₂Cu + (Ag,Cu)/(βTi,Nb)/Nb。接头抗剪强度随着钎焊时间升高先增大后减小, 当钎焊温度为 880 °C, 保温时间 10 min 时, 钎焊接头抗剪强度最高, 到达 39 MPa。

创新点: (1) 阐明钎料对 SiO₂-BN 复相陶瓷润湿机制。
(2) 阐明接头连接机理, 实现 SiO₂-BN 复相陶瓷与 Nb 金属高强度连接。

关键词: 润湿机理; 钎焊连接; 界面组织; 工艺参数; 抗剪强度

中图分类号: TG 454 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20210908002

0 序言

随着现代军事技术发展, 开发新一代的战术导弹已经成为世界大国研究的重点。SiO₂-BN 是近几年最新开发的二氧化硅基功能陶瓷, 因其具有强度高、韧性好、耐高温、抗热震、耐烧蚀、介电常数低的特点而倍受关注^[1-2]。特别是 SiO₂-BN 具有优异的透波性^[3-4], 已成为目前高马赫数导弹天线罩的首选材料^[5]。然而 SiO₂-BN 复相陶瓷因塑性较低, 很难加成为结构复杂的构件。因此, 选取合适的连接方法, 实现 SiO₂-BN 复相陶瓷与金属的连接可以拓宽其应用范围。

目前, 钎焊^[6-7]、扩散焊^[8-9]、瞬时液相反应连接^[10-11]、自蔓延反应连接^[12-13]、熔焊^[14]和搅拌摩擦焊^[15-16]被广泛应用于陶瓷与金属的连接。扩散连接过程中因为需施加较大压力, 这会使得 SiO₂-BN 复相陶瓷的力学性能严重受损。采用钎焊的方式可以实现 SiO₂-BN 复相陶瓷的高质量连接。但仍需要解决两个方面的问题: (1) 金属钎料需要对陶瓷实现

良好润湿; (2) 钎料需要与陶瓷形成较为理想的连接界面。Zhang 等人^[17]采用 AgCuTi 钎料对 SiO₂-BN 与 Invar 合金进行钎焊连接, 和直接钎焊相对比经过垂直生长石墨烯修饰后钎焊接头的抗剪强度提高了 20%。Ba 等人^[18]采用 TiZrNiCu 钎料和 CNT-Ni 泡沫中间层对 SiO₂-BN 和 Ti6Al4V 进行整体钎焊, 当钎焊温度为 970 °C, 保温时间为 10 min 时, 接头的平均抗剪强度约是无泡沫接头的 5 倍。研究发现, 目前为止针对 SiO₂-BN 的润湿的研究较少, 需要对其润湿机理展开系统的分析。

文中采用座滴法对 SiO₂-BN 复相陶瓷进行润湿试验, 研究 Ag-21Cu-4.5Ti/SiO₂-BN 复相陶瓷润湿体系润湿模型, 同时对 SiO₂-BN 复相陶瓷与 Nb 金属钎焊, 并研究钎焊工艺参数对接头组织及力学性能的影响。

1 试验材料

文中采用的 SiO₂-BN 复相陶瓷 (SiO₂-BN) 由哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所提供, 该陶瓷由 h-BN 与 SiO₂ 粉末经过热压烧结制备而成, 其相对密度达到 95%、抗弯强度可达 150 MPa。烧结后的

$\text{SiO}_2\text{-BN}$ 复相陶瓷由 $h\text{-BN}$ 和不定形 $\text{SiO}_2(a\text{-SiO}_2)$ 组成。试验所采用的金属母材牌号为 Nb1, 采用轧制工艺制作而成, 纯度大于 99.96% (质量分数)。试验采用 Ag-21Cu-4.5Ti 合金 (AgCuTi 合金钎料) 箔片 (50 μm) 作为钎料进行润湿与钎焊试验。

采用内圆切割机将 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 切割为 10 mm \times 10 mm \times 1 mm, AgCuTi 合金钎料 20 mg。试验前, 将 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 待润湿面进行抛光处理。使用丙酮溶液对 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 与 AgCuTi 合金钎料进行超声清洗 30 min。试验时, 保持 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 始终处于水平位置, 并将 AgCuTi 合金钎料置于 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 中央位置, 如图 1 所示。进行钎焊试验前, 采用内圆切割机将 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 切割为 4 mm \times 4 mm \times 4 mm, 采用线切割将 Nb 切割为 10 mm \times 25 mm \times 2.5 mm。使用砂纸将 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 和 Nb 的待焊表面进行打磨去除氧化膜, 最后使丙酮溶液对 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 与 Nb 进行超声清洗 30 min。钎焊试验装配如图 1b 所示。

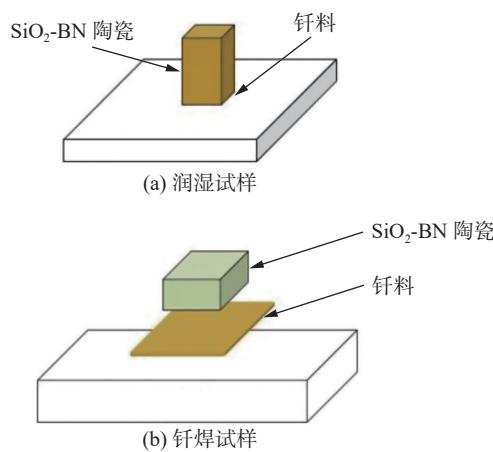


图 1 试样及其装配图

Fig. 1 Schematic diagram of assembly structure illustration. (a) wetting sample; (b) brazing sample

润湿试验采用德国 OCA20 真空润湿角测量仪, 其真空间度可达到 6×10^{-4} Pa, 最大升温速度为 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热最高温度可达到 1600 $^{\circ}\text{C}$ 。润湿角测量仪配备高速摄像机, 可对润湿过程进行记录, 速度为 25 帧/秒。试验结束后, 使用 OCA 软件对润湿过程进行分析, 测量润湿角和润湿直径等。钎焊采用真空等离子体活化焊接设备, 该设备由沈阳新蓝天技术有限公司生产, 最高真空间度为 5×10^{-4} Pa, 最高加热温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$ 。

润湿试验以及钎焊试验后, 沿着垂直于钎焊界面的方向切开, 随后将切好后的金相试样进行镶嵌, 采用水砂纸和金相砂纸逐级打磨, 最后采用金

刚石抛光剂进行抛光。采用场发射环境扫描电镜 (Quanta 200FEG-SEM) 对界面微观组织形貌进行观察, 该设备自带的能谱仪 (EDS, TN4700) 对微观组织的成分进行分析。使用 Empyrean 智能 X 射线衍射仪 (XRD) 对反应层位置和断口位置的物相进行鉴定。

接头的力学性能采用抗剪强度作为衡量指标。使用电子万能试验机 (Instron5569 50 kN/1 kN) 对接头进行抗剪试验。对每组测量试样, 固定压头速度以 0.5 mm/s 进行向下移动, 保证每个参数下至少测量 5 个接头的抗剪强度, 其平均值作为最终测试结果。

2 结果与分析

2.1 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 复相陶瓷表面润湿过程

采用座滴法研究 AgCuTi/SiO₂-BN 体系在真空条件下的润湿与铺展过程。图 2 所示为 1170 $^{\circ}\text{C}$ 时, AgCuTi/SiO₂-BN 体系中, AgCuTi 液体钎料在 SiO₂-BN 表面润湿角 θ 随时间的变化曲线。

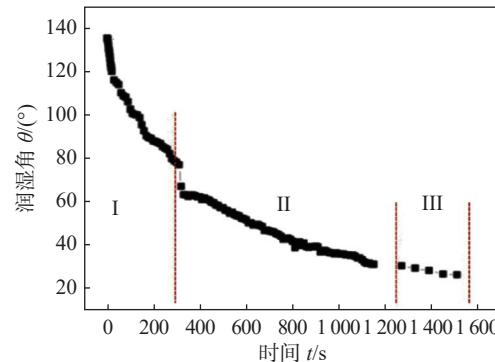


图 2 AgCuTi/SiO₂-BN 体系接触角随着保温时间的变化曲线

Fig. 2 Contact angle and temperature as a function of time

由图可见, AgCuTi 钎料在 SiO₂-BN 陶瓷表面的铺展可以分为 3 个阶段: 快速铺展阶段 (I), 稳定铺展阶段 (II) 和平衡阶段 (III)。高润湿角的阶段持续约为 4 s, 润湿角保持在 137° 左右; 随着保温时间, AgCuTi 钎料在 SiO₂-BN 陶瓷表面进行快速铺展, AgCuTi 钎料的快速铺展持续约为 300 s; 随着保温时间进一步延长, 体系进入稳定铺展阶段, 相比快速铺展阶段而言, 此阶段的铺展速度较慢持续 1000 s 左右。随着保温时间的进一步延长润湿角保持稳定, 最终约为 27.8°。

从图 3 中分析反应层附近线扫描的结果可以发现, 活性元素 Ti 在界面处发生富集. 结合反应层侧的 XRD 结果, 如图 4 所示, 可以判断出反应层主要由 TiN 和 TiB_2 组成.

为了进一步研究 $\text{AgCuTi}/\text{SiO}_2$ -BN 体系润湿性

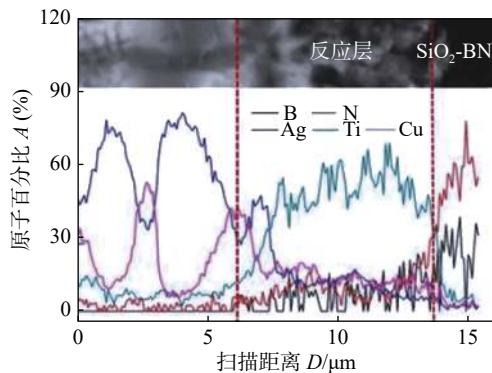


图 3 SiO_2 -BN 侧反应层线扫描

Fig. 3 EDS line profiles across SiO_2 -BN reaction layer

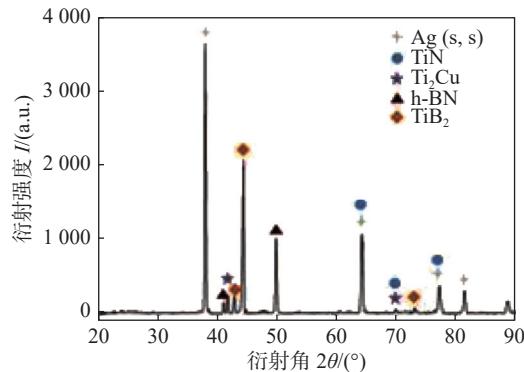


图 4 SiO_2 -BN 侧反应层 XRD 分析结果

Fig. 4 XRD profiles of SiO_2 -BN reaction layer

的影响因素, 分别采用 BN 含量不同的 SiO_2 -BN 陶瓷进行润湿试验, 结果如图 5 所示.

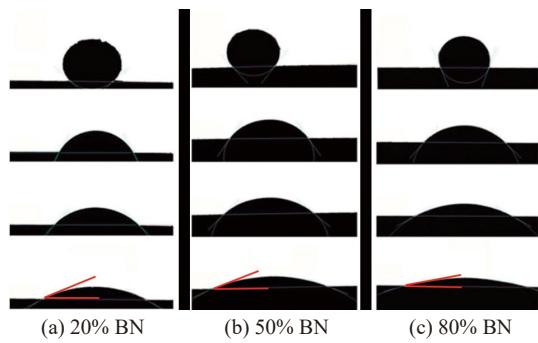


图 5 铺展过程中典型液滴截面图

Fig. 5 Drop profile images of the spreading process.
(a) 20% BN; (b) 50% BN; (c) 80% BN

随着 BN 含量的增加, SiO_2 -BN 陶瓷的润湿性变好. 当 BN 含量为 20%, 最终润湿角为 27.8° ; 当 BN 含量为 80%, 最终润湿角为 16° . 对 BN 含量不同的 $\text{AgCuTi}/\text{SiO}_2$ -BN 体系的润湿表面进行观察, 表面润湿的俯视图如图 6 所示. 在 SiO_2 -BN 陶瓷表面主要分为 2 个区域: 主体钎料区 I 与主体钎料之外的薄膜区域 II. 值得注意的是, 薄膜区域 II 的宽度 (S) 随着 BN 的含量增加而变宽. 当 BN 含量为 20% 时, $S \approx 100 \mu\text{m}$; BN 含量为 50% 时, $S \approx 400 \mu\text{m}$; BN 含量为 80% 时, $S \approx 680 \mu\text{m}$. 分别对薄膜区域 II 进行放大, 可发现在薄膜区外侧处的润湿前沿, 与薄膜区域 II 类似, 润湿前沿宽度随着 BN 的含量增加而变宽, 当 BN 含量为 20% 时, $S_1 \approx 1 \mu\text{m}$; BN 含量为 50% 时, $S_1 \approx 2 \mu\text{m}$; BN 含量为 80% 时;

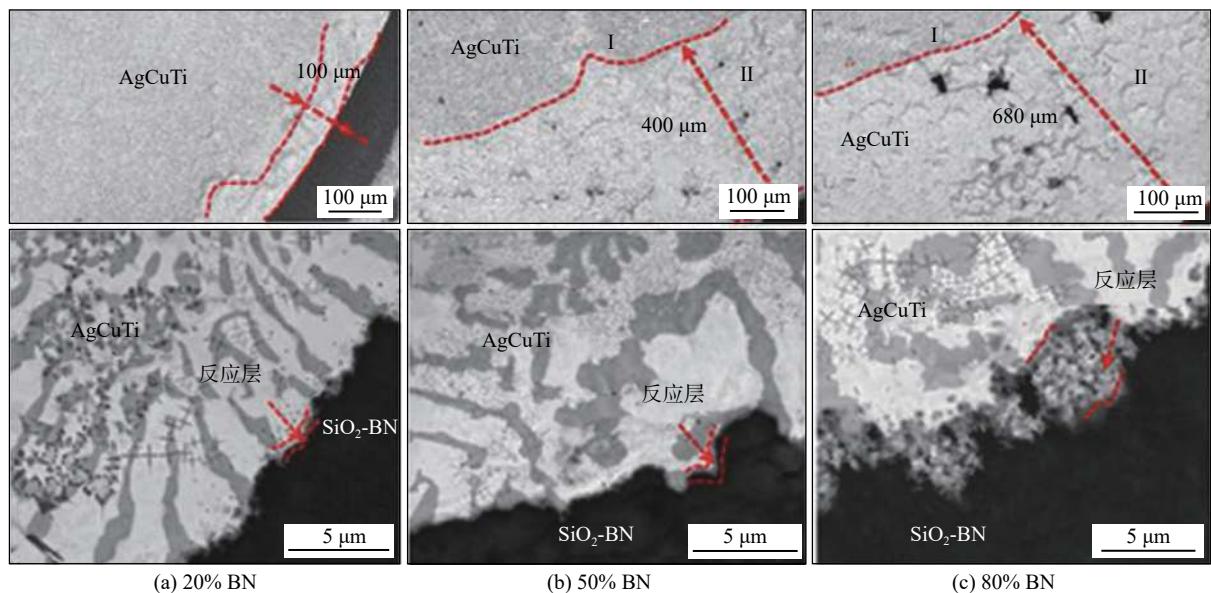


图 6 润湿试样俯视图

Fig. 6 Top-view images of the wetting system. (a) 20% BN; (b) 50% BN; (c) 80% BN

$S_1 \approx 6 \mu\text{m}$, 这也进一步表明陶瓷中 BN 是影响体系润湿性的主要因素。产生这种现象的主要原因是 AgCuTi 钎料对 BN 的润湿性要好于对 SiO_2 的润湿性, 随着陶瓷中 BN 含量的增加有利于钎料的铺展, 因此铺展速度更快; 其次, 结合润湿界面反应产物发现 SiO_2 -BN 陶瓷中不定形 SiO_2 未发生化学反应, 即可认为体系的润湿动力主要由钎料中 Ti 与 SiO_2 -BN 陶瓷中 BN 的界面反应提供, 因此 BN 含量越高, 界面反应越充分, 体系润湿性越好; 最后, 随着 BN 含量的增加, 在界面处形成的有利于润湿的界面反应产物越多, 降低了液态 AgCuTi 钎料与陶瓷固/液界面张力, 从而进一步提高了 AgCuTi 钎料对 SiO_2 -BN 陶瓷的润湿性。

2.2 SiO_2 -BN 复相陶瓷与 Nb 钎焊连接

图 7 是钎焊温度为 880°C 保温时间为 10 min,

表 1 图 7 中各反应相的成分 (原子分数, %)

Table 1 Chemical compositions of each reactant in Fig. 7

位置	Ti	Ag	Cu	O	Nb	N	Si	可能相
A	58.71	4.36	6.64	8.03		21.11	1.14	TiN
B	16.99	12.45	62.25	4.98	0.97	—	2.37	$\text{Ti}_2\text{Cu}, (\text{Ag}, \text{Cu})$
C	6.01	82.71	10.75	0.42		—	0.11	富 Ag 相
D	2.38	3.89	89.51	0.83	3.01	—	0.38	富 Cu 相
E	19.19	25.47	29.46	0.14	17.39	—	1.37	$(\beta\text{Ti}, \text{Nb})$

从图 7a 中可以看出, Nb 与 SiO_2 -BN 连接较为良好, 接头中没有观察到明显的孔洞。接头界面中主要形成 3 种典型特征区域。 SiO_2 -BN 陶瓷侧界面反应层 (I 区, 主要为 TiN); 固溶体组织区 (II, 主要为 Ag 基固溶体以及 Cu 基固溶体); Nb 侧反应区 (III, 主要为 $(\beta\text{Ti}, \text{Nb})$)。为了进一步确定陶瓷侧界面反应产物, 对陶瓷侧反应层进行 XRD 分析 (图 8)。陶瓷侧反应产物为 TiN 以及 TiB_2 。

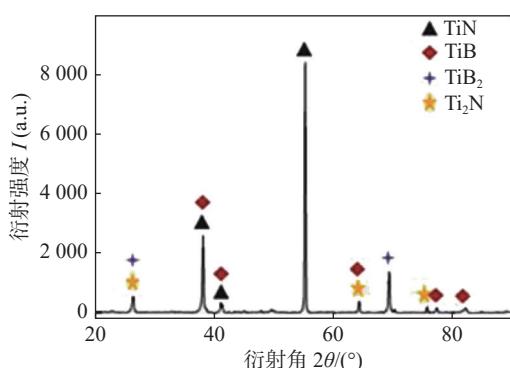


图 8 SiO_2 -BN 侧反应层 XRD 分析结果

Fig. 8 XRD profiles of SiO_2 -BN reaction layer

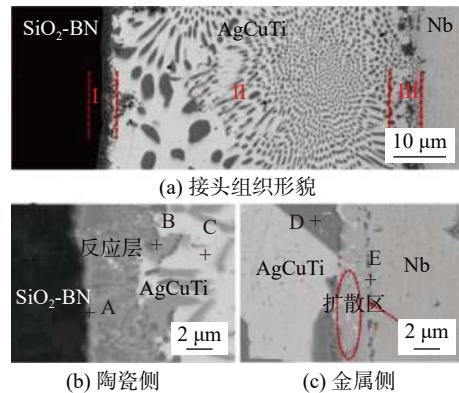


图 7 SiO_2 -BN/Nb 接头界面微观组织

Fig. 7 Microstructure of SiO_2 -BN/Nb joint. (a) the whole joint; (b) ceramic side; (c) metal side

采用 AgCuTi 钎料钎焊 Nb 和 SiO_2 -BN 陶瓷 (BN 含量为 50%) 的接头界面组织形貌。对图中各点进行能谱分析, 结果如表 1 所示。

为进一步了解接头形成机理, 对接头主要元素分布进行分析, 结果如图 9 所示。

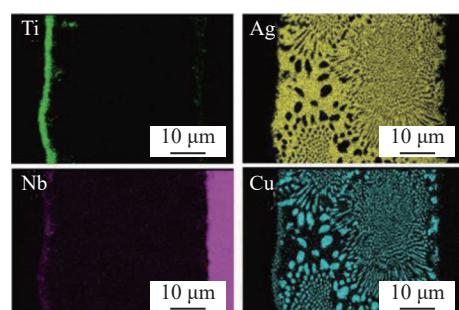


图 9 接头界面组织相关元素面扫描分析

Fig. 9 EDS compositional maps of joints

在钎焊过程中, 钎料中活性元素 Ti 向 SiO_2 -BN 侧富集, 与 SiO_2 -BN 中的 BN 发生反应生成 TiN, TiB_2 , TiB 和 Ti_2N 。金属 Nb 向钎料中溶解, 结合 Ti-Nb 二元合金相图可知, Ti 与 Nb 可以无限固溶, 因此在金属 Nb 侧形成 $(\beta\text{Ti}, \text{Nb})$ 。在 880°C 保温 10 min 时, SiO_2 -BN 陶瓷与 Nb 钎焊连接接头的典型界面组织为 SiO_2 -BN 陶瓷/TiN + TiB_2 /(Ag,Cu)/ $(\beta\text{Ti}, \text{Nb})$ 。

2.3 保温时间对接头界面组织和性能的影响

图 10 为固定钎焊温度为 880 °C 时, 随保温时间变化的接头界面组织。结果显示, 随着保温时间的延长, $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 侧的反应层逐渐变厚, 且 Nb 侧有

明显 ($\beta\text{Ti}, \text{Nb}$) 形成。当保温时间为 5 min 时, $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 侧的反应层厚度为 6.34 μm ; 当保温时间为 15 min 时, 反应层厚度可达到 12.4 μm , 但在 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 侧出现明显的裂纹。

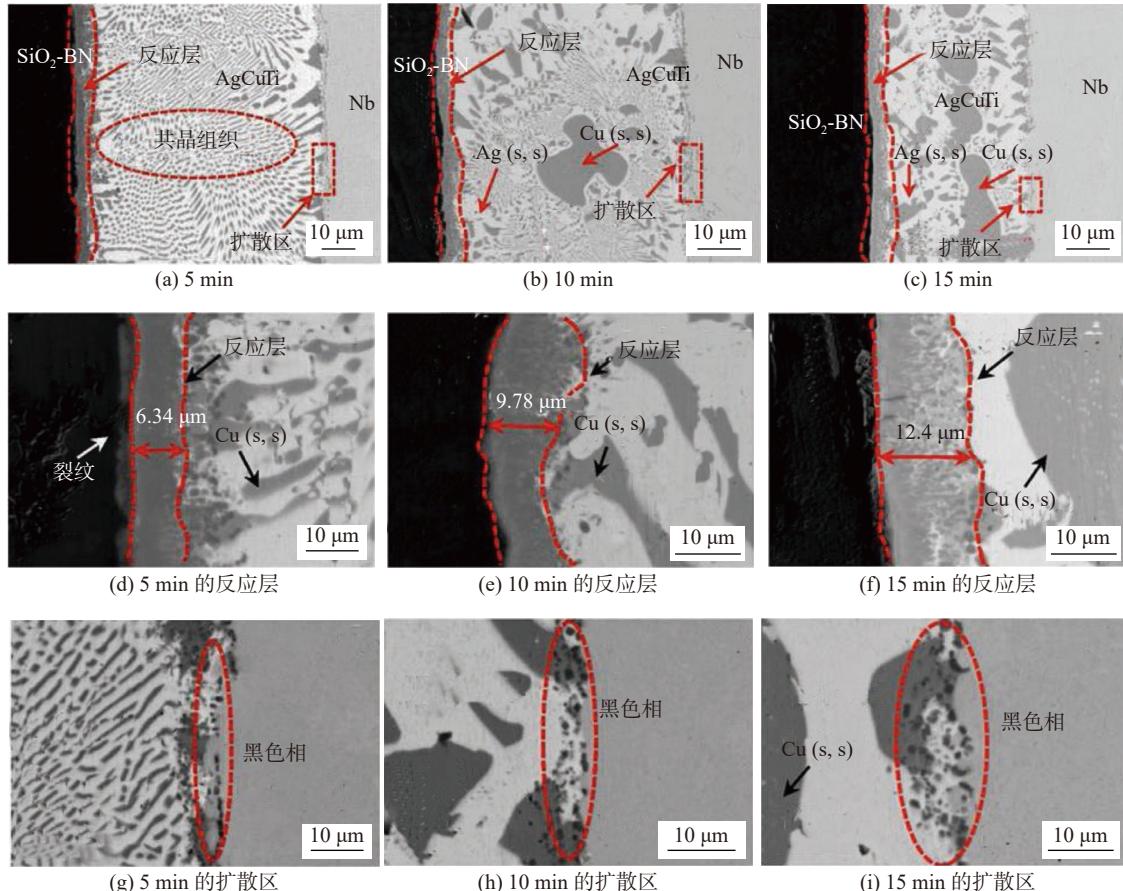


图 10 保温时间对接头界面组织的影响

Fig. 10 Effect of holding time on the microstructure of brazed joints. (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) reaction layer of 5 min; (e) reaction layer of 10 min; (f) reaction layer of 15 min; (g) diffusion zone of 5 min; (h) diffusion zone of 10 min; (i) diffusion zone of 15 min

为了研究保温时间对接头力学性能的影响, 分别对不同保温时间工艺下所获得 Nb/ $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 陶瓷接头力学性能进行了测试, 结果如图 11 所示。当保

温时间较低时, 陶瓷侧反应不充分, 界面结合较弱; 当保温时间过长时, 接头冷却过程中存在较大的残余应力, 弱化了接头的性能。当保温时间为 10 min 时, Nb/ $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 陶瓷接头具有最优的力学性能, 抗剪强度达 39 MPa。

3 结论

(1) 采用座滴法研究 Ag-21Cu-4.5Ti/ $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 复相陶瓷润湿体系的润湿模型。 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 陶瓷中 BN 是影响体系润湿性的主要因素, 随着体系 BN 含量的增加, 润湿性逐渐变好。

(2) 采钎焊连接方式对 Nb 与 $\text{SiO}_2\text{-BN}$ 进行连接, 在 880 °C/10 min 工艺条件下, 接头的典型界面组织为: Nb/($\beta\text{Ti}, \text{Nb}$)/(Ag,Cu)/TiN + $\text{TiB}_2/\text{SiO}_2\text{-BN}$

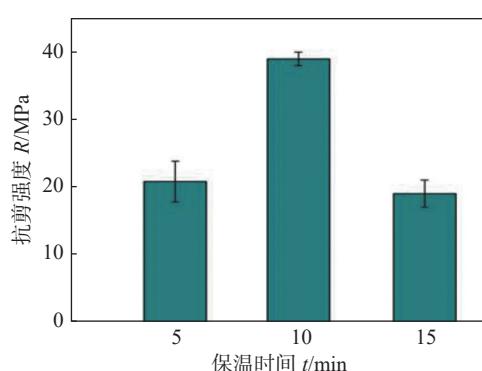


图 11 保温时间对接头抗剪强度的影响

Fig. 11 Effect of holding time on shear strength of brazed joints

陶瓷。

(3) 随着保温时间的延长,接头抗剪强度逐渐升高。当钎焊温度为 880 °C, 保温时间 10 min 时,接头抗剪强度达 39 MPa。随后随着保温时间延长,接头力学性能下降。

参考文献

- [1] Wen G, Wu G L, Lei T Q, *et al.* Co-enhanced SiO_2 -BN ceramics for high-temperature dielectric applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(12): 1923 – 1928.
- [2] Kandi K K, Punugupati G, Pagidi M, *et al.* A novel gelcast SiO_2 - Si_3N_4 -BN ceramic composites for radome applications[J]. Silicon, 2022: 1 – 14.
- [3] Wang J, Wen G W, Meng Q C. Preparation of BN/ SiO_2 ceramics by PIP method[J]. Journal of Central South University of Technology, 2005, 12(1): 31 – 34.
- [4] 陈贵清, 韩杰才, 张宇民, 等. 高压气-固自蔓延高温合成 h-BN- SiO_2 陶瓷材料的研究 [J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 437 – 442.
Chen G Q, Han J C, Zhang Y M, *et al.* Investigation of high pressure gas-solid self propagating high temperature synthesis h-BN- SiO_2 ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(3): 437 – 442.
- [5] Liu X, Yu C, Qu D, *et al.* Preparation of porous β -SiAlON ceramics using corn starch as pore-forming agent[J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2022, 58(2): 531 – 537.
- [6] 王颖, 夏永红, 杨振文, 等. Ti_3SiC_2 陶瓷与 TC4 合金钎焊接头微观组织及性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019(9): 3041 – 3047.
Wang Y, Xia Y H, Yang Z W, *et al.* Interfacial Microstructure and Properties of Brazed Joints of Ti_3SiC_2 Ceramic and TC4 Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019(9): 3041 – 3047.
- [7] 付伟, 宋晓国, 赵一璇, 等. Al_2O_3 陶瓷与紫铜的间接钎焊 [J]. 焊接学报, 2015(6): 27 – 30.
Fu W, Song X G, Zhao Y X, *et al.* Indirect brazing alumina to copper[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015(6): 27 – 30.
- [8] Yin X H, Zhou Y C. Direct diffusion bonding of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 [J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(6): 1379 – 1384.
- [9] Yin X H, Zhou Y C. Diffusion bonding of Ti_3AlC_2 ceramic via a Si interlayer[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(17): 7081 – 7085.
- [10] Li J, Sheng G M, Huang L. Impulse pressuring diffusion bonding of TiC cermet to stainless steel using Ti/Nb interlayer[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(3): 54 – 59.
- [11] 陈铮, 楼宏青, 李志章. Si_3N_4 / $\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ni}$ 二次部分瞬间液相连接 [J]. 材料研究学报, 1999, 13(3): 313 – 316.
Chen Z, Lou H Q, Li Z Z. Double partial transient liquid phase bonding of Si_3N_4 / $\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ni}$ [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(3): 313 – 316.
- [12] 史延利. C/C 复合材料与 TiAl 合金自蔓延反应连接工艺及机理研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2012.
Shi Yanli. Research on process and mechanism of self-propagating reaction joining between C/C composites and TiAl alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [13] 韩绍华, 薛丁琪. 感应加热辅助原位合成 Ti_3SiC_2 连接 SiC 陶瓷 [J]. 焊接学报, 2018, 39(3): 61 – 66.
Han Z H, Ding D Q. Joining of SiC ceramics by induction heated combustion synthesis of Ti_3SiC_2 [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(3): 61 – 66.
- [14] Hua Z, Zhai H, Huang Z, *et al.* Argon-arc welding of Cu/ Ti_3AlC_2 cermet[J]. Key Engineering Materials, 2008, 368-372(p2): 1001 – 1003.
- [15] Cioffi F, Fernandez R, Gesto D, *et al.* Friction stir welding of thick plates of aluminum alloy matrix composite with a high volume fraction of ceramic reinforcement[J]. Composites Part A Applied ence and Manufacturing, 2013, 54(24): 117 – 123.
- [16] Rajan H, Dinaharan I, Ramabalan S, *et al.* Influence of friction stir processing on microstructure and properties of AA7075/TiB₂ in situ composite[J]. Journal of Alloys Compounds, 2016, 657: 250 – 260.
- [17] Zhang L X, Sun Z, Shi J M, *et al.* Controlling the intermetallics growth in the SiO_2 -BN/Invar brazed joint by vertical few-layer graphene[J]. Ceramics International, 2018, 44(16): 20012 – 20018.
- [18] Ba J, Zheng X H, Ning R, *et al.* Brazing of SiO_2 -BN modified with in situ synthesized CNTs to Ti6Al4V alloy by TiZrNiCu brazing alloy[J]. Ceramics International, 2018, 44(9): 10210 – 10214.

第一作者: 杨景红, 博士, 讲师, 博士研究生导师; 主要从事异种材料连接; Email: hityjh89@126.com.

通信作者: 魏文庆, 博士, 副教授; Email: hitweiwenqing@wfu.edu.cn.

(编辑: 张宏强)