

碳化硼陶瓷与高氮钢钎焊接头组织和性能

杨晶¹, 薛鹏², 张永峰², 房旭², 江晨雨², 石凯³

(1. 北京空间机电研究所, 北京, 100190; 2. 南京理工大学, 材料科学与工程学院, 南京, 210094;
3. 杭州华光焊接新材料股份有限公司, 杭州, 311107)

摘要: 使用 Ag-Cu-Ti 钎料实现了碳化硼 (B_4C) 陶瓷与高氮钢之间的可靠钎焊连接, 研究了 Ti 元素含量对 Ag-Cu-Ti 钎料润湿铺展性能的影响, 分析了 Ti 元素影响钎焊接头界面组织的作用机制, 并在室温条件下测试了钎焊接头的抗剪强度。结果表明, 当钎料 Ag-Cu-Ti 钎料中的 Ti 元素含量为 4.5% 时, 钎料在 B_4C 陶瓷与高氮钢上均表现出良好的润湿性能, 铺展形貌良好, 铺展面积更大, 在钎焊温度 910 °C, 保温时间 25 min 的焊接条件下, Ti 元素含量为 4.5% 的钎料与 B_4C 陶瓷和高氮钢均实现了良好的冶金结合, 显微组织分析结果表明, 钎焊接头组织在陶瓷侧反应层存在 TiB 和 TiC, 而在高氮钢侧反应层中出现了 $TiFe_2$, TiN 和 $CuTi_2$, B_4C 陶瓷/高氮钢钎焊接头的最大抗剪强度为 54 MPa。

创新点: (1) 实现了碳化硼陶瓷与高氮钢之间的可靠连接。
(2) B_4C 陶瓷/高氮钢钎焊接头的最大抗剪强度达到 54 MPa。

关键词: Ag-Cu-Ti 钎料; 碳化硼陶瓷; 高氮钢; 润湿铺展性能; 抗剪强度

中图分类号: TG 425 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20230601001

Microstructure and properties of boron carbide ceramic brazed joints with high nitrogen steel

YANG Jing¹, XUE Peng², ZHANG Yongfeng², FANG Xu², JIANG Chenyu², SHI Kai³

(1. Beijing Institute of Space Mechanics & Electricity, Beijing, 100910, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094, China; 3. Hangzhou Huaguan Advanced Welding Materials Co., Ltd, Hangzhou, 311107, China)

Abstract: The reliable joining between B_4C ceramic and high nitrogen steel was obtained using Ag-Cu-Ti filler metal. The wettability and spreadability of Ag-Cu-Ti filler metal with different Ti contents on B_4C ceramics and high nitrogen steel were studied, as well as the microstructure and shear strength of brazed joints were investigated. The results indicated that when the Ti content reaches 4.5wt%, the filler metal possess better wettability and spreadability effect on both B_4C ceramics and high nitrogen steel. The result of microstructure analysis indicated that TiC and TiB exist in the microstructure of brazing joints along ceramic side, while $TiFe_2$, TiN and $CuTi_2$ exist along steel side. As a result, the maximum shear strength of brazed joint reached 54 MPa.

Highlights: (1) The reliable joining between B_4C ceramic and high nitrogen steel was obtained.
(2) The maximum shear strength of brazed joint reached 54 MPa.

Key words: Ag-Cu-Ti filler metal; B_4C ceramic; high nitrogen steel; wettability; shear strength

0 序言

B_4C 陶瓷具有低密度、高硬度、高强度、高弹性

模量、高熔点以及良好的热稳定性和耐腐蚀性等特点, 在高温研磨材料、核工业等领域^[1-3]有着独一无二的优势, 尽管 B_4C 陶瓷拥有众多优异的材料性能, 但其韧性差、易脆裂等特点使其难以加工, 极大限制了 B_4C 陶瓷的应用。

为了解决这一问题, 可以将 B_4C 陶瓷与钢等金

属连接后使用, 实现优势互补, 兼具 B_4C 陶瓷本身的优异性能及金属较好的塑性韧性^[4-5]。陶瓷与金属连接的方法主要分为钎焊、扩散焊和自蔓延高温合成焊接等^[6-8], 活性钎焊法是目前最广泛运用的技术, 工艺简单一步即可完成, 使用高温熔化液态钎料中的活性元素如 Ti, Zr, Ta 等, 通过与陶瓷发生化学反应, 从而达到连接的目的, 该方法整体连接强度高, 接头性能稳定^[9]。

关于 Si_3N_4 , Al_2O_3 陶瓷和不锈钢的连接在现有研究中取得了成果, 周澄^[10]采用 Ag-Cu-Ti 钎焊 Si_3N_4 陶瓷和 316L 不锈钢, 在 890 °C 保温 10 min 时接头最大剪切强度为 89 MPa; 吴立舟^[11]采用 Ag-Cu-Ti 钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 304 不锈钢, 当钎焊温度为 810 ~ 830 °C、保温时间为 5 ~ 20 min 时, 接头处热应力相对较小。

国内外目前关于 B_4C 陶瓷与金属的连接研究较少, 文中基于活性钎焊进行 B_4C 陶瓷与高氮钢的连接研究, 高氮钢由于其优异的性能, 被广泛应用于海洋工程、航空航天等领域, 相比传统奥氏体不

锈钢, 高氮钢中所添加的 N 元素作为合金元素可以和钢中的其他合金元素(如 Mn, Cr, V, Ti 等)共同作用, 在不牺牲塑性和韧性的同时, 还能提高高氮钢的强度等性能。

文中采用 Ag-Cu-Ti 活性钎料实现了 B_4C 陶瓷与高氮钢的真空钎焊连接, 研究了不同 Ti 元素含量的钎料在 B_4C 陶瓷与高氮钢上的润湿铺展性能, 以及钎焊接头的组织形貌与力学性能, 研究结果可为复杂结构的 B_4C 陶瓷与高氮钢结构件连接提供理论和试验基础。

1 试验方法

试验采用纯度 99.95% 的 B_4C 陶瓷和 P900N 高氮钢, 高氮钢的化学成分见表 1, 钎料为 Ag-Cu-Ti 钎料粉末, 成分为(质量分数, %)68.8Ag, 26.7Cu, 4.5Ti 和 70.2Ag, 27.3Cu, 2.5Ti, 为了便于接头钎焊, 使用常用溶剂、助剂将钎料粉末配置成膏状钎料。

表 1 高氮钢主要化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of high nitrogen steel

C	Ni	Cr	Mn	N	S	Si
0.02	1.07	19.58	18.53	0.75	0.001	0.02

B_4C 陶瓷和 P900N 高氮钢的铺展试样尺寸均为 20 mm × 20 mm × 3 mm, 接头试样尺寸分别为 10 mm × 10 mm × 10 mm 和 20 mm × 20 mm × 3 mm。根据国家标准 GB/T 11364—2008《钎料润湿性试验方法》进行 Ag-Cu-Ti 钎料在母材表面的铺展性能测试, 试验前使用金相砂纸对高氮钢待焊表面进行打磨, 再使用丙酮超声清洗 B_4C 陶瓷和高氮钢试样约 5 ~ 10 min 以去除表面脏污, 铺展试验时将 200 mg ± 5 mg 钎料置于母材中央, 将试样放入真空热压炉在 910 °C 下保温 10 ~ 25 min, 冷却后取出试样, 测量记录钎料在 B_4C 陶瓷和高氮钢上的铺展面积, 测量 5 组试样结果取平均值。

连接试验时将焊前处理好的 B_4C 陶瓷、钎料和高氮钢组装成焊件, 如图 1 所示, 放入真空钎焊炉进行钎焊, 钎焊过程中不施加压力, 炉中的真空度保持在 5×10^{-3} Pa, 以 10 °C/min 升温至 910 °C 后保温 25 min, 再以 10 °C/min 降温至 400 °C, 然后随炉冷却至室温。

根据国家标准 GB/T 11363—2008《钎焊接头

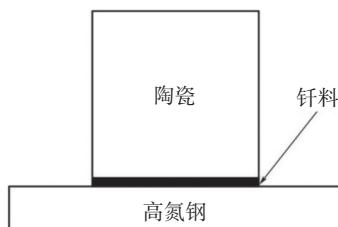


图 1 钎焊接头示意图
Fig. 1 Diagrammatic sketch of welding joint

强度试验方法》测试 B_4C 陶瓷/高氮钢钎焊接头的抗剪强度, 使用自制夹具在岛津电子万能试验机 AG-Xplus 上进行测试, 加载速率为 0.05 mm/s, 每种钎焊接头均测试 5 个试样, 取其平均值作为抗剪强度。使用 Quanta250 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)与能谱分析仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对接头的组织形貌以及反应层各元素的含量进行观察分析, 并通过 Bruker-AXS D 8 Advance X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析组织中界面反应产物的成分。

2 试验结果与分析

2.1 Ag-Cu-Ti 钎料的润湿铺展性能

图 2 为不同 Ti 元素含量的 Ag-Cu-Ti 在 B_4C

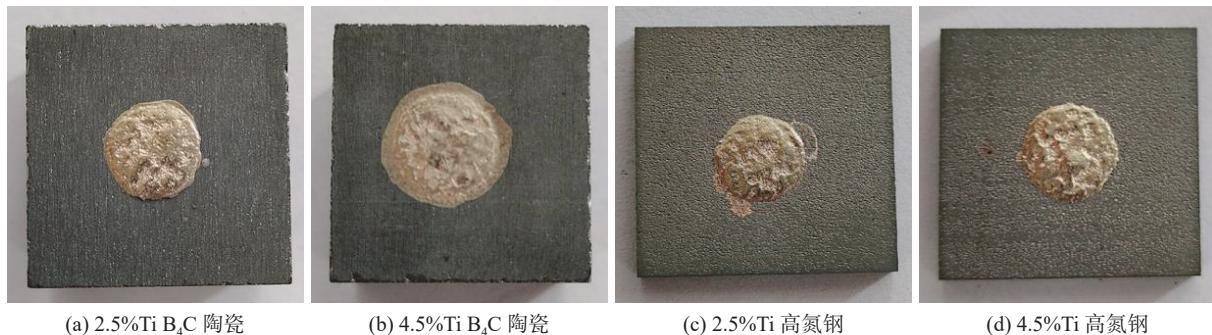


图 2 不同 Ti 元素含量的 Ag-Cu-Ti 在 B_4C 陶瓷与高氮钢表面的铺展形貌

Fig. 2 Spreading morphology of Ag-Cu-Ti filler metal with different Ti content on B_4C and high nitrogen. (a) 2.5% Ti on B_4C ; (b) 4.5% Ti on B_4C ; (c) 2.5% Ti on high nitrogen steel; (d) 4.5% Ti on high nitrogen steel

两者在 B_4C 陶瓷和高氮钢上的润湿铺展性能存在差异, 图 3 为两种钎料在 B_4C 陶瓷和高氮钢上的铺展面积结果, 结合图 2 和图 3 可以发现, 含 4.5%Ti 元素钎料在 B_4C 陶瓷和高氮钢上的铺展面积大于含 2.5%Ti 元素钎料, 含 4.5%Ti 元素钎料能够实现对 B_4C 陶瓷和高氮钢更好的润湿, Ti 元素一方面能够降低固/液界面以及钎料合金熔体的表面张力, 另一方面能够与 B_4C 陶瓷和高氮钢在界面发生化学反应, 改善钎料润湿铺展性能.

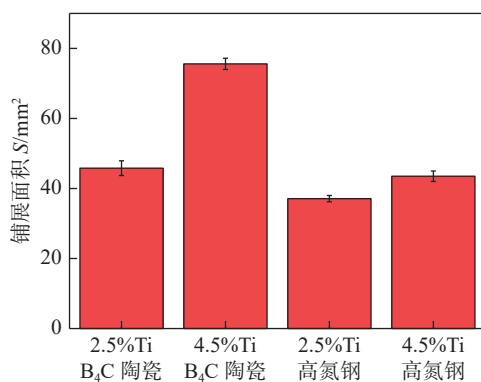


图 3 Ag-Cu-Ti 钎料在 B_4C 陶瓷与高氮钢表面铺展面积
Fig. 3 Spreading area of Ag-Cu-Ti filler metal on B_4C and high nitrogen steel

2.2 钎焊接头显微组织

图 4 为两种钎料连接 B_4C 陶瓷/高氮钢接头的界面组织典型形貌, 接头显微组织从左到右分别为: B_4C 陶瓷、陶瓷侧反应层、钎料层、高氮钢侧反

应层和高氮钢, 见图 4(a) 和图 4(b), 钎料层中分布着浅色相和深色相, 这两种不同的相是在冷却过程中组织生成的 Ag 基固溶体与 Cu 基固溶体.

使用含 2.5%Ti 元素钎料所形成的接头在 B_4C 陶瓷一侧, 可以观察到明显的孔洞见图 4(c), 在高氮钢一侧钎料与母材连接良好没有缺陷的出现见图 4(d), 而使用含 4.5%Ti 元素钎料所形成的接头情况又有所不同见图 4(e) 和图 4(f), 接头在陶瓷侧反应层平整连续且厚度均匀, 钎料与两种母材的连接情况均十分良好, 没有孔洞和微裂纹等明显缺陷.

试验过程中, 随着温度的升高, 钎料中的助剂发生气化, 钎料逐渐开始熔化, Ti 元素向两侧母材扩散并与母材发生反应, 结合 2.1 的试验结果, 含 2.5%Ti 元素钎料在 B_4C 陶瓷表面润湿铺展性能较差, 较差的润湿铺展性能会导致钎料的流动性不足, 无法形成良好的接头.

表 2 为图 4 中各点的 EDS 分析结果, 从表中可以看出, 两种钎料所获得的接头组织中 Ti 元素均聚集在靠近界面反应层处, 而含 4.5%Ti 元素钎料获得的接头组织中 Ti 元素整体含量更高.

对于 B_4C 陶瓷/高氮钢接头的连接, 反应层的形成主要依赖于 Ti 元素与母材的反应, 当 Ti 元素含量不足时, 钎料与母材间的反应不够充分, 导致钎料与母材无法形成稳定的反应层, 因此当钎料中 Ti 元素含量为 2.5% 时, 接头组织中出现了孔洞、

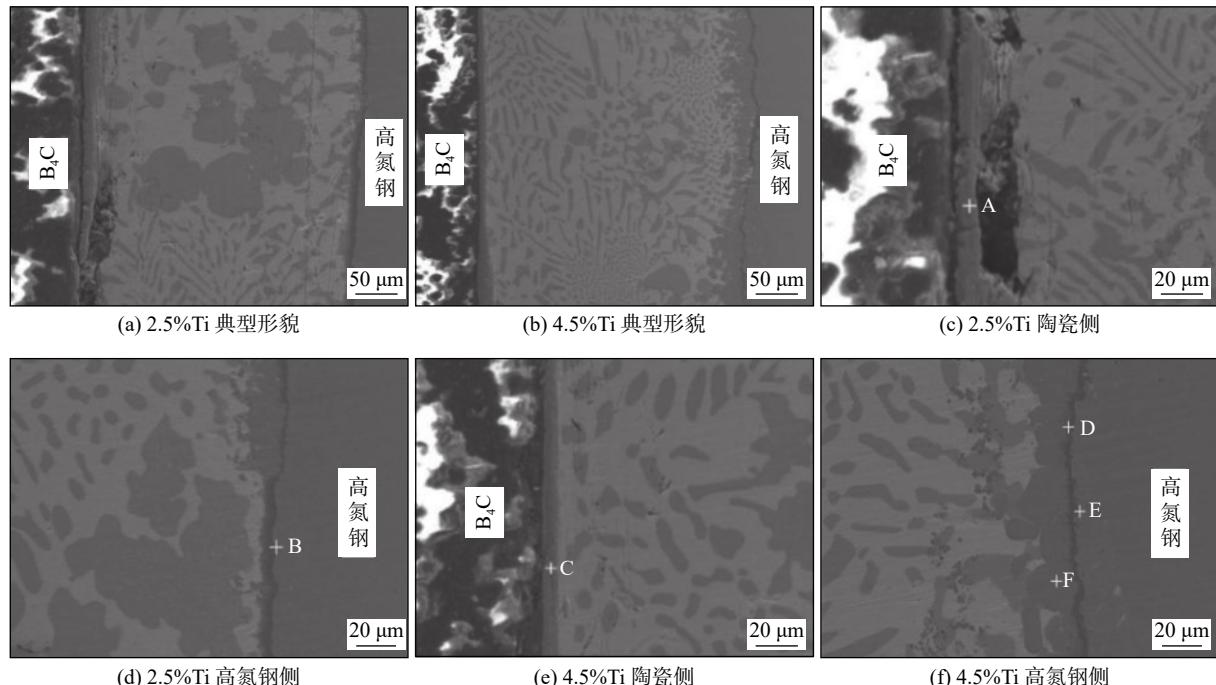
图 4 B₄C 陶瓷/高氮钢接头显微组织

Fig. 4 Microstructure of B₄C/ high nitrogen steel brazed joint. (a) 2.5% Ti joint; (b) 4.5% Ti joint; (c) 2.5% Ti along ceramic; (d) 2.5% Ti along high nitrogen steel; (e) 4.5% Ti along ceramic; (f) 4.5% Ti along high nitrogen steel

表 2 图 4 中各点的 EDS 分析结果 (原子分数, %)

Table 2 EDS analyzed results of Fig.4

点	B	C	Ag	Cu	Ti	Fe	N
A	14.09	35.46	0.82	13.90	35.56	0.17	—
B	—	—	1.97	14.34	33.87	42.2	7.62
C	12.94	28.08	4.12	4.62	49.95	0.29	—
D	—	—	2.15	8.74	41.66	36.74	10.71
E	—	—	0.67	6.73	47.83	16.12	28.65
F	—	—	3.99	62.43	21.66	5.82	6.1

反应层不连续等缺陷, 如图 4(c) 所示。

C 点处的能谱结果表明, 该处主要由 B、C 和 Ti 元素组成, 与文献 [12] 的结果一致, 说明文中钎料也与 B₄C 陶瓷反应生成了 Ti-C 和 Ti-B 化合物, 高氮钢一侧反应层主要由 D 点的灰色相构成, 能谱结果表明其主要成分为 Ti, Fe, Cu, 还含有少量的 N, 同时在靠近高氮钢母材侧的 E 点能谱结果显示 N, Ti 含量较高, F 点靠近反应层灰色相的主要元素为 Cu 和 Ti。在试验焊接温度下, Ti 元素与母材中的 Fe 元素能够发生反应生成 Fe-Ti 相, 与 N 元素反应会生成 Ti-N 化合物, 与钎料中的 Cu 元素可生成 Cu-Ti 相^[13]。

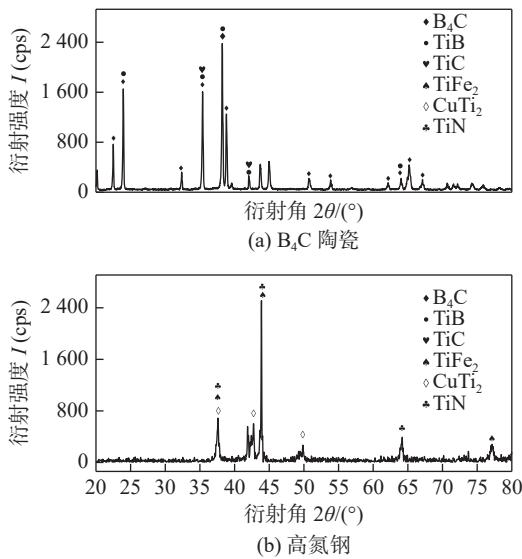
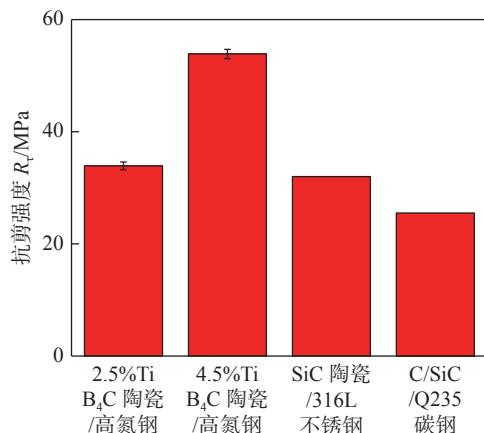
为了确定组织中各相的成分, 通过 XRD 对使用含 4.5%Ti 元素钎料获得的接头进行分析, 结果

如图 5 所示, 可以发现接头界面组织中包含 TiB, TiC, TiFe₂, TiN, CuTi₂ 等金属间化合物, 说明钎料与母材实现了良好的结合, 在钎焊接头中 B₄C 陶瓷侧反应层存在 TiB 和 TiC, 而在高氮钢侧反应层中存在 TiFe₂, TiN 和 CuTi₂。

2.3 抗剪强度

对两种钎料所形成的接头在室温下进行了抗剪强度测试如图 6 所示, 含 4.5%Ti 元素钎料接头强度可以达到 54 MPa, 而含 2.5%Ti 元素钎料接头强度为 33.9 MPa, 明显低于含 4.5%Ti 元素钎料接头强度, 这是因为含 2.5%Ti 元素钎料 Ti 元素含量较低, 导致钎焊接头陶瓷侧出现了缺陷, 对抗剪强度造成了不利的影响。

国内外目前 B₄C 陶瓷钎焊资料较少, 在以往的

图 5 B₄C 陶瓷/高氮钢接头 XRD 分析结果Fig. 5 XRD patterns of B₄C/high nitrogen steel joint. (a) B₄C; (b) high nitrogen steel图 6 B₄C 陶瓷/高氮钢与 SiC/316 不锈钢和 C/SiC/Q235 接头抗剪强度Fig. 6 Shear strengths of B₄C/ high nitrogen steel joint and SiC/316L stainless steel and C/SiC/Q235 joint

研究结果中^[14], 同为碳基陶瓷的 SiC 与 316L 不锈钢的接头抗剪强度最大为 32 MPa, 碳/碳化硅复合材料 (C/SiC) 与 Q235 碳钢的接头抗剪强度最大为 25.5 MPa. 而文中的结果, 使用含 4.5%Ti 元素钎料所获得的接头抗剪强度达到了 54 MPa, 已明显优于其他类别陶瓷与钢的抗剪强度.

3 结论

(1) 钎料在 B₄C 陶瓷和高氮钢上均表现出良好的润湿铺展性能, 含 4.5%Ti 元素的钎料在 B₄C 陶瓷与高氮钢上铺展形貌良好, 铺展面积更大.

(2) 在钎焊温度 910 °C, 保温时间 25 min 的焊接条件下, 使用 4.5%Ti 元素的钎料与 B₄C 陶瓷和高氮钢均实现了良好的冶金结合, 在陶瓷侧反应层存在 TiB 和 TiC, 而在高氮钢侧反应层中出现了 TiFe₂, TiN 和 CuTi₂.

(3) 使用 4.5%Ti 元素的钎料获得的 B₄C 陶瓷/高氮钢钎焊接头抗剪强度为 54 MPa, 比使用 2.5%Ti 含量获得接头的抗剪强度高约 59%.

参考文献

- [1] Song Q, Zhang Z H, Hu Z Y, et al. Microstructure and mechanical properties of super-hard B₄C ceramic fabricated by spark plasma sintering with (Ti₃SiC₂ + Si) as sintering aid[J]. Ceramics International, 2019, 45(7): 8790 – 8797.
- [2] Domnick V, Reynolds, Richard A, et al. Boron Carbide: structure, properties, and stability under stress[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(11): 3605 – 3628.
- [3] 龙亮, 刘炳刚, 罗昊, 等. 碳化硼的研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 184 – 190.
Long Liang, Liu Bingang, Luo Hao, et al. Research progress in boron carbide[J]. Materials Reports, 2019, 33(S1): 184 – 190.
- [4] 张宇昆, 陈继春, 张劲松. 碳化硅复合材料与碳钢钎焊接头的抗剪强度及微观结构 [J]. 焊接学报, 2020, 41(7): 78 – 82.
Zhang Yukun, Chen Jichun, Zhang Jinsong. Microstructure and shear strength of the C/SiC and Q235 brazing joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(7): 78 – 82.
- [5] Zhang Y, Feng D, He Z, et al. Progress in joining ceramics to metals[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2006, 13(2): 1 – 5.
- [6] Yuan Z Z, Dai Q X, Cheng X N, et al. Microstructural thermostability of high nitrogen austenitic stainless steel[J]. Materials Characterization, 2006, 58(1): 87 – 91.
- [7] Liu G W, Qiao G J, Wang H J, et al. Bonding mechanisms and shear properties of alumina ceramic/stainless steel brazed joint[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2011, 20(9): 1563 – 1568.
- [8] Cao J, Song X G, Wu L Z, et al. Characterization of Al/Ni multilayers and their application in diffusion bonding of TiAl to TiC cermet[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(9): 3528 – 3531.
- [9] Fernie J A, Drew R A L, Knowles K M. Joining of engineering ceramics[J]. International Materials Reviews, 2009, 54(5): 283 – 331.
- [10] 周澄. Si₃N₄ 与 316L 不锈钢的连接工艺研究 [D]. 江苏: 江苏科技大学, 2019.
Zhou Cheng. Study on process of Si₃N₄ and 316L stainless steel[D]. Jiangsu: Jiangsu University of Science and Technology,

2019.

- [11] 吴立舟. Al_2O_3 陶瓷与奥氏体不锈钢真空钎焊接头抗裂性研究 [D]. 江西: 南昌航空大学, 2017.
Wu Lizhou. Research on crack resistance of vacuum brazed joint of Al_2O_3 ceramic and austenitic stainless steel[D]. Jiangxi: Nan-chang Hangkong University, 2017.
- [12] 陶拥, 王睿, 宋奎晶, 等. 基于 Ti 中间层的 B_4C 复合陶瓷扩散连接接头界面微观组织与力学性能 [J]. 焊接学报, 2022, 43(1): 29–35.
Tao Yong, Wang Rui, Song Kuijing, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of B_4C matrix composite joints diffusion bonded with Ti interlayer[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2022, 43(1): 29–35.

- [13] Lee J G, Lee Min-Ku. Microstructure and mechanical behavior of a titanium-to-stainless steel dissimilar joint brazed with Ag-Cu alloy filler and an Ag interlayer[J]. Materials Characterization, 2017, 129(7): 98–103.
- [14] 欧婷, 张德库, 王康, 等. SiC 陶瓷与 316L 不锈钢真空活性钎焊 [J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(10): 846–851.
Ou Ting, Zhang Deku, Wang Kang, et al. Vacuum brazing of SiC ceramic and 316L stainless steel[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2018, 38(10): 846–851.

第一作者: 杨晶, 硕士, 高级工程师; 主要从事连接工艺研究; Email: 85403075@qq.com.

通信作者: 薛鹏, 副教授; Email: xuepeng@njust.edu.cn.

(编辑: 刘启明)

[上接第 55 页]

- [10] 杨义成, 黄瑞生, 蒋宝, 等. 激光送粉增材制造光粉交互作用机制分析 [J]. 焊接学报, 2019, 40(11): 68–74.
Yang Yicheng, Huang Ruisheng, Jiang Bao, et al. Analysis of the interaction mechanism of laser powder for additive manufacturing[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(11): 68–74.
- [11] 朱明, 王博, 颜步云, 等. 激光熔覆过程预置粉末熔化行为的动态检测与分析 [J]. 中国激光, 2021, 48 (14): 135–144.
Zhu Ming, Wang Bo, Yan Buyun, et al. Dynamic detection and analysis of fore put powder melting behavior in diode laser cladding process[J]. Chinese Journal of Lasers 2021, 48 (14): 135 –

144.

- [12] Zhu Ming, Yan Buyun, Li Xubin, et al. Process research on diode laser-TIG hybrid overlaying welding process[J]. Transactions on Intelligent Welding Manufacturing, 2019(1): 161–168.
- [13] 席明哲, 虞钢, 张永忠, 等. 同轴送粉激光成形中粉末与激光的相互作用 [J]. 中国激光, 2005(4): 562–566.
Xi Mingzhe, Yu Gang, Zhang Yongzhong, et al. Interaction of the laser beam and the metal powder conveyed by coaxial powder feeder[J]. Chinese Journal of Lasers, 2005(4): 562–566.

第一作者: 朱明, 博士, 副研究员; 主要从事先进焊接方法自动化、激光增材与再制造领域的科研与教学工作; Email: zhumings@yeah.net.

(编辑: 刘启明)