

# 碳化硼陶瓷与高氮钢钎焊接头组织和性能

杨晶<sup>1</sup>, 薛鹏<sup>2</sup>, 张永锋<sup>2</sup>, 房旭<sup>2</sup>, 江晨雨<sup>2</sup>, 石凯<sup>3</sup>

(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 Jing<sup>1</sup>, XUE Peng<sup>2</sup>, ZHANG Yongfeng<sup>2</sup>, FANG Xu<sup>2</sup>, JIANG Chenyu<sup>2</sup>, SHI Kai<sup>3</sup>

(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 Huaguang 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<sup>[1-3]</sup> 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<sup>[4-5]</sup>.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<sup>[6-8]</sup>,活性钎焊法是目前最广泛应用的技术,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<sup>[9]</sup>.

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<sup>[10]</sup>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<sup>[11]</sup>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  $5 \times 10^{-3}$  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

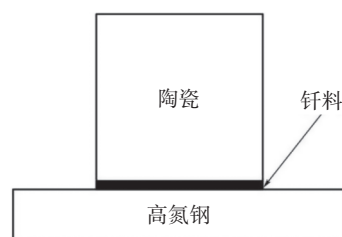


图 1 钎焊接头示意图

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 $B_4C$

陶瓷与高氮钢表面的铺展形貌,图2(a)和图2(b)为 $B_4C$ 陶瓷上的典型铺展形貌,图2(c)和图2(d)为高氮钢上的典型铺展形貌,从图中可以看出,两种钎料在两种母材上的铺展形貌均较为规整,且基本没有飞溅的产生。

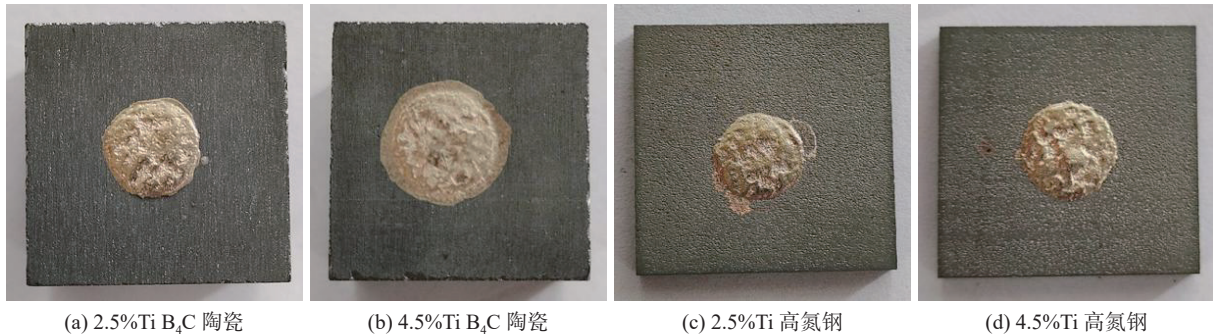


图2 不同Ti元素含量的Ag-Cu-Ti在 $B_4C$ 陶瓷与高氮钢表面的铺展形貌

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于 $B_4C$ 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。

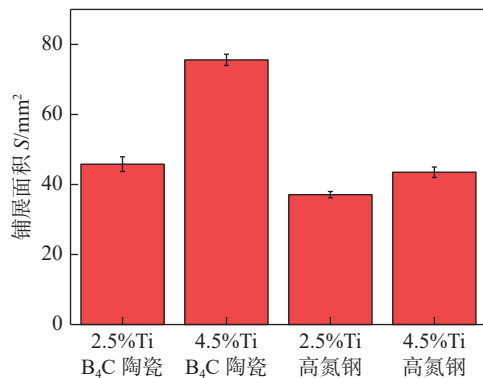


图3 Ag-Cu-Ti 钎料在 $B_4C$ 陶瓷与高氮钢表面铺展面积  
Fig. 3 Spreading area of Ag-Cu-Ti filler metal on  $B_4C$  and high nitrogen steel

### 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、



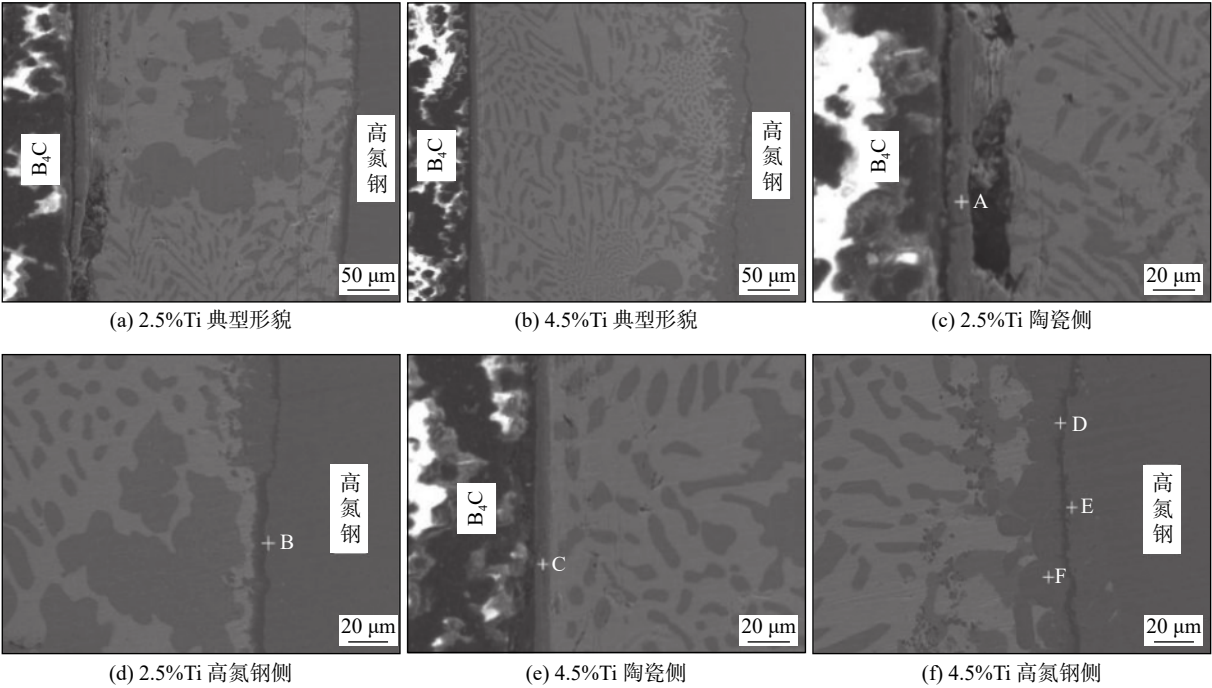


图 4 B<sub>4</sub>C 陶瓷/高氮钢接头显微组织

Fig. 4 Microstructure of B<sub>4</sub>C/ 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 B<sub>4</sub>C 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<sup>[13]</sup>。

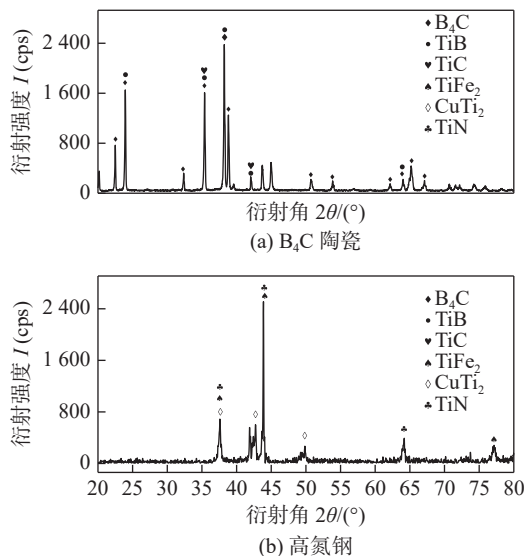
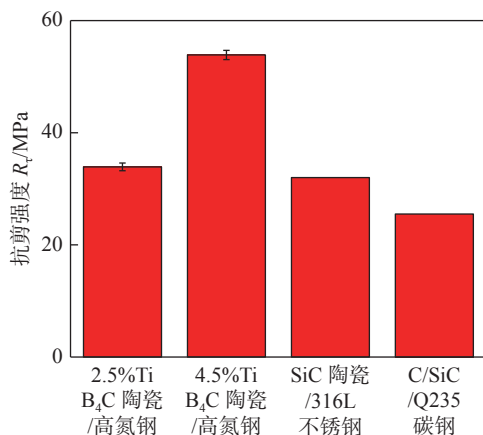
为了确定组织中各相的成分,通过 XRD 对使用含 4.5%Ti 元素钎料获得的接头进行分析,结果

如图 5 所示,可以发现接头界面组织中包含 TiB, TiC, TiFe<sub>2</sub>, TiN, CuTi<sub>2</sub> 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 B<sub>4</sub>C 陶瓷侧反应层存在 TiB 和 TiC,而在高氮钢侧反应层中存在 TiFe<sub>2</sub>, TiN 和 CuTi<sub>2</sub>。

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 B<sub>4</sub>C 陶瓷钎焊资料较少,在以往的

图5 B<sub>4</sub>C陶瓷/高氮钢接头XRD分析结果Fig. 5 XRD patterns of B<sub>4</sub>C/high nitrogen steel joint. (a) B<sub>4</sub>C; (b) high nitrogen steel图6 B<sub>4</sub>C陶瓷/高氮钢与SiC/316L不锈钢和C/SiC/Q235接头抗剪强度Fig. 6 Shear strengths of B<sub>4</sub>C/ high nitrogen steel joint and SiC/316L stainless steel and C/SiC/Q235 joint

研究结果中<sup>[14]</sup>,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B<sub>4</sub>C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B<sub>4</sub>C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℃,保温时间25 min的焊接条件下,使用4.5%Ti元素的钎料与B<sub>4</sub>C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TiFe<sub>2</sub>,TiN和CuTi<sub>2</sub>.

(3) 使用4.5%Ti元素的钎料获得的B<sub>4</sub>C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 B<sub>4</sub>C ceramic fabricated by spark plasma sintering with (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> + Si) as sintering aid[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7): 8790 – 8797.
- [2] Domnich V, Reynauds, 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钎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. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and 316L stainless steel[D]. Jiangsu: Jiangsu University of Science and Technology,

- 2019.
- [11] 吴立舟.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic and austenitic stainless steel[D]. Jiangxi: Nanchang Hangkong University, 2017.
- [12] 陶拥, 王睿, 宋奎晶, 等. 基于 Ti 中间层的  $\text{B}_4\text{C}$  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  $\text{B}_4\text{C}$  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: zhumin@syeah.net.

(编辑: 刘启明)