

Al₂O₃ 陶瓷玻璃钎焊接头原位强化及机理

赵雨微¹, 王策^{1,2}, 郑淮北³, 林盼盼¹, 何皓铎¹, 林铁松¹, 何鹏¹

(1. 哈尔滨工业大学, 材料结构精密焊接与连接全国重点实验室, 哈尔滨, 150001; 2. 哈尔滨工业大学郑州研究院, 郑州 450018; 3. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 成都, 610000)

摘要: 针对 Al₂O₃ 陶瓷可加工性差、复杂结构及大尺寸构件制备困难等问题, 文中提出采用具有优异力学性能且与 Al₂O₃ 陶瓷原位形成增强相的 48.5%SiO₂-48.5%B₂O₃-3%Na₂O 硼硅酸盐玻璃钎料钎焊连接 Al₂O₃ 陶瓷。结果表明, 在钎焊连接过程中, Al₂O₃ 陶瓷向玻璃钎料内部扩散溶解, 焊缝区域由 SiO₂-B₂O₃-Na₂O 玻璃转变为 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O, Al₂O₃ 的融入强化了玻璃基体, 同时在玻璃基体内部以及玻璃钎料与 Al₂O₃ 陶瓷界面结合处均原位生成了大量弥散分布的硼酸铝晶须, 形成了 Al₂O₃ 陶瓷的硼酸铝晶须增强硼硅酸盐玻璃复合接头, 晶须通过拔出效应、裂纹偏转、裂纹桥联、吸收效应等不仅进一步强化玻璃基体, 对连接界面处更是起到了钉扎、缝合的作用, 实现了 Al₂O₃ 陶瓷高强度、高可靠连接。当连接温度为 1 250 °C, 保温时间为 60 min 时, 接头剪切强度达到 136 MPa。

创新点: (1) 形成 Al₂O₃ 陶瓷的硼酸铝晶须原位增强硼硅酸盐玻璃复合接头。

(2) 阐明了硼硅酸盐玻璃钎焊 Al₂O₃ 陶瓷界面反应机制及接头形成机理。

(3) 揭示了基于玻璃基体增强和晶须原位增强的接头协同强化机理。

关键词: Al₂O₃ 陶瓷; 硼硅酸盐玻璃; 硼酸铝晶须; 原位强化

中图分类号: TG 425 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20231221003

In-situ strengthening mechanism of glass brazing Al₂O₃ ceramics joints

ZHAO Yuwei¹, WANG Ce^{1,2}, ZHENG Huaibei³, LIN Panpan¹, HE Haohua¹,
LIN Tiesong¹, HE Peng¹

(1. State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Zhengzhou, 450018, China; 3. Chengdu Advanced Metal Materials Industrial Technology Research Institute Co., Ltd, Chengdu, 610000, China)

Abstract: In view of the problems of poor machinability, difficult preparation of complex structure and large-size components of Al₂O₃ ceramics, 48.5%SiO₂-48.5%B₂O₃-3%Na₂O borosilicate glass was used to obtain reliable bonding of Al₂O₃ ceramic which not only had excellent mechanical properties, but also can form an in-situ reinforced phase with Al₂O₃ ceramics. It was shown that during the brazing process, as Al₂O₃ ceramics diffusing and dissolving into the glass braze, SiO₂-B₂O₃-Na₂O glass transformed to SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O glass in the seam. The integration of Al₂O₃ strengthened the glass matrix. Furthermore, a large number of dispersed aluminum borate whiskers were in-situ generated not only inside the glass matrix but also at the interface between glass braze and Al₂O₃ ceramics, forming the in-situ aluminum borate whiskers reinforced composite Al₂O₃/Al₂O₃ joints brazed by borosilicate glass. The whiskers not only further strengthened the glass matrix through pull-out effect, crack deflection, crack bridging, absorption effect, etc., but also played the role of nailing and suturing at the interface, realizing a high-strength and high-reliability connection of Al₂O₃ ceramics. When temperature is 1 250 °C and time is 60 min, the joint strength reached the highest value of 136 MPa.

收稿日期: 2023-12-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52305353); 国家磁约束核聚变能发展研究专项资助项目 (2019YFE03100100); 国家自然科学基金项目 (U21A20128, 52175302 和 U22A20185); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2022FRFK060009)

Highlights: (1) In-situ aluminum borate whiskers reinforced composite borosilicate glass brazing $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints was formed.
 (2) The interfacial reaction mechanisms and formation mechanisms of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints brazed by borosilicate glass were expounded.
 (3) The synergic reinforcement mechanism based on glass matrix reinforcement and in situ whiskers reinforcement was revealed.

Key words: Al_2O_3 cramic; borosilicate glass; aluminum borate whiskers; in situ strengthening

0 序言

Al_2O_3 陶瓷因其高强度、耐高温性、耐腐蚀性、优异的电绝缘性、生物相容性等,在航空航天、机械、电子、国防军工及医疗等领域发挥了不可替代的作用^[1-2],然而 Al_2O_3 陶瓷固有的硬脆性使得其加工难度大,难以制得复杂结构件及大尺寸性能均一的陶瓷材料,严重限制了 Al_2O_3 陶瓷的发展与应用^[3],因此,如何实现 Al_2O_3 陶瓷高强度连接,是 Al_2O_3 陶瓷发展中亟待解决的瓶颈难题^[4].

玻璃钎料是一种具有优异的化学稳定性、热稳定性、抗氧化性以及耐腐蚀性的类陶瓷材料,在陶瓷表面润湿良好且热膨胀系数与陶瓷接近,大幅降低接头残余应力^[5-6].其中硼硅酸盐玻璃具有热膨胀系数小、热稳定性好、化学性质稳定等特性,作为钎料用于 Al_2O_3 陶瓷的连接,可以获得性能良好的中间层. B_2O_3 可与 Al_2O_3 陶瓷原位反应生成具有良好力学性能、高温性能、耐腐蚀性及高弹性模量的硼酸铝 ($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$) 晶须.硼酸铝晶须被作为增强相广泛应用于金属、高分子材料和陶瓷材料^[7].Kminikowska 等人^[8]在微晶玻璃—刚玉陶瓷复材内部生成 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 晶须,发现弥散细小晶须的存在能够提高材料力学强度;Liu 等人^[9]在铜基复材引入纳米硼铝氧化物,发现硼酸铝晶须的

存在能够提高材料的硬度及抗拉强度.

文中提出采用硼硅酸盐玻璃钎焊 Al_2O_3 陶瓷,结合硼硅酸盐玻璃基体的良好性能和晶须对连接界面的增强作用,提高 Al_2O_3 陶瓷接头强度.文中设计制备了 3 种硼硅酸盐玻璃钎料,综合分析其特征温度、网络结构组成等,采用 48.5% SiO_2 -48.5% B_2O_3 -3% Na_2O 进行焊接,探究了接头组织形貌及力学性能随温度的演变规律,揭示了复合接头形成机理,并阐明了硼酸铝晶须对 Al_2O_3 陶瓷玻璃钎焊接头的原位强化机制.

1 试验方法

1.1 玻璃钎料制备工艺

原材料粉末为石英砂 SiO_2 、硼酸 H_3BO_3 、碳酸钠 Na_2CO_3 ,为了保证玻璃的澄清,在原材料中加入少量 NaCl ,平均 100 g 玻璃加入 0.3 g NaCl ,试验试剂见表 1.采用高温熔融法结合水淬法制备玻璃钎料,工艺流程如图 1 所示.将 3 种原料混合均匀后,倒入经过加热的坩埚中高温熔炼均匀,接着倒入水中进行水淬,制得的玻璃钎料组成见表 2,将玻璃粉碎后用行星式球磨机,先以转速 600 r/min 干磨 3 h 后加入无水乙醇,以 500 r/min 湿磨 12 h,最后进行过筛、烘干,制得玻璃钎料粉末.

表 1 试验试剂及生产厂家
Table 1 Reagents and manufacturers

中文名称	分子式	分子量 $M_r/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	纯度	生产厂家
石英砂	SiO_2	60.08	AR	天津石英钟厂霸州市化学分工
无水碳酸钠	Na_2CO_3	105.99	AR	天津市光复科技发展有限公司
硼酸	H_3BO_3	61.83	AR	天津市大茂化学试剂厂

1.2 Al_2O_3 陶瓷连接工艺

将制备好的玻璃粉末与松油醇以一定比例均匀混合,形成玻璃焊膏,均匀涂覆在磨抛干净的 Al_2O_3 陶瓷待连接表面,置于烘干箱内,120 °C 下烘干 1 h,按照“三明治”结构进行装配见图 2(a).使用

马弗炉进行连接,工艺温度曲线见图 2 (b).

1.3 玻璃钎料及 Al_2O_3 陶瓷连接接头表征

采用高温润湿角测量仪结合高温显微镜观察计算玻璃钎料润湿角,钎料热学性能通过 STA4493F3 型 TG/DSC 同步热分析仪进行表征,采用 is50 型傅

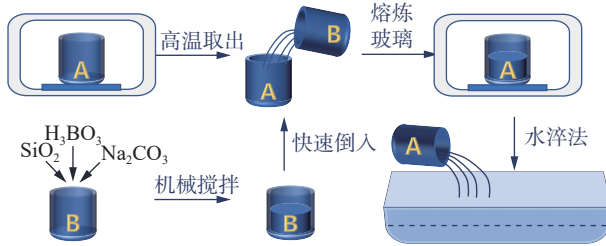
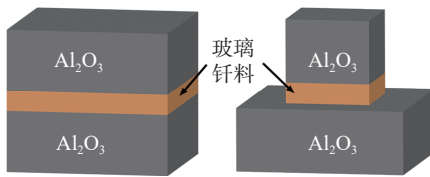


图 1 玻璃钎料制备工艺流程图

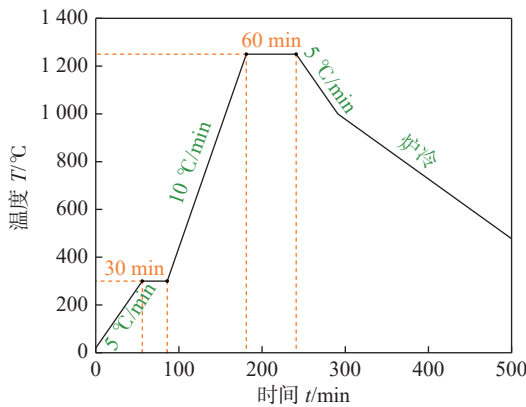
Fig. 1 Process for manufacturing glass braze

表 2 玻璃钎料组分及其热膨胀系数
Table 2 Composition of glass fillers and their coefficient of thermal expansion

编号	元素			摩尔比 $n(\text{SiO}_2: \text{B}_2\text{O}_3)$	热膨胀系数 $\alpha/^\circ\text{C}^{-1}$
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O		
1	32.3	64.7	3	1:2	7.8×10^{-6}
2	48.5	48.5	3	1:1	5.5×10^{-6}
3	64.7	32.3	3	2:1	4.3×10^{-6}



(a) 连接装配示意图



(b) 工艺温度曲线

图 2 Al_2O_3 陶瓷母材连接工艺.

Fig. 2 Bonding method of Al_2O_3 ceramics. (a) diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints assembly; (b) temperature curve for the brazing process

立叶红外光谱仪对玻璃钎料测试确定其网络结构, 采用 Quanta 200FEG 型场发射环境扫描电镜表征接头形貌, 钎料物相和界面组成使用 Empyrean 智能 X 射线衍射仪进行表征, 衍射角 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 电流 40 mA, 加速电压 40 kV, 使用铜靶 $K\alpha$ 射线进行扫描, 采用岛津电子万能试验机对接头剪切强度进行测试, 压头移动速率为 0.3 mm/min.

2 试验结果讨论

2.1 玻璃钎料表征

2.1.1 玻璃钎料物相

3 种玻璃钎料的 XRD 衍射结果, 如图 3 所示, 表明试验制得的 3 种玻璃均为非晶态玻璃, 其内部无晶体相产生.

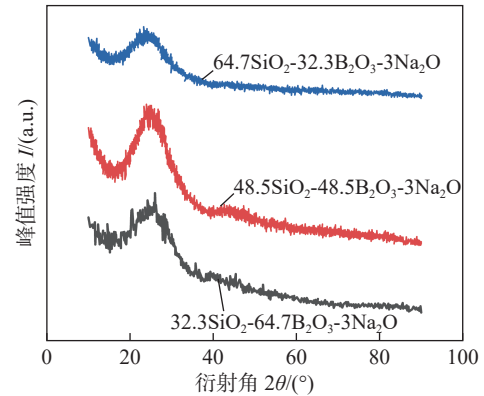


图 3 3 种玻璃钎料的 XRD 分析结果

Fig. 3 XRD pattern of 3 kinds of glass powders filler

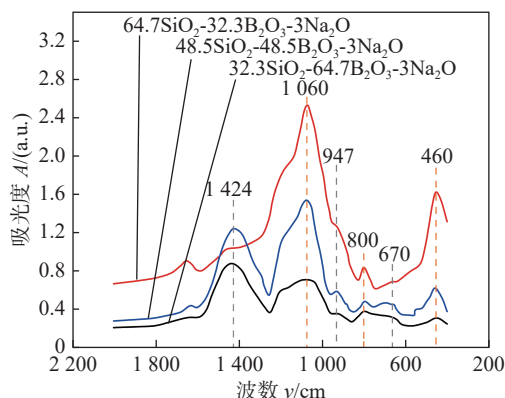
2.1.2 玻璃钎料的网络结构组成

玻璃钎料的网络结构, 如图 4 所示, 图 4(a) 为 3 种玻璃钎料的傅里叶红外吸收光谱, 结合表 3 分析可知, 硼硅酸盐玻璃主要由 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 基团组成^[10-16].

2.1.3 玻璃钎料热分析测试

分别测试了 3 种玻璃钎料 TG/DSC 曲线, 发现 3 种玻璃在加热过程中质量基本保持不变, 玻璃化转变温度随着 $n(\text{SiO}_2: \text{B}_2\text{O}_3)$ 增加而升高, 分别为 349°C 、 599°C 和 765°C .

通过 32.3% SiO_2 -64.7% B_2O_3 -3% Na_2O 玻璃钎焊实现了 Al_2O_3 陶瓷的连接, 但是由于玻璃中间层自身在力学性能方面的限制使接头强度仍有待提高. 而 64.7% SiO_2 -32.3% B_2O_3 -3% Na_2O 玻璃的热膨胀系数为 $4.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 与 Al_2O_3 热膨胀系数 ($7.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 相对差距较大, 并且钎焊过程中由于玻璃性质影响, 在较高的连接温度会导致接头中不能形成有效的晶须增强相, 对连接接头强度造成不利影响. 48.5% SiO_2 -48.5% B_2O_3 -3% Na_2O 玻璃特征温度适中, 且与 32.3% SiO_2 -64.7% B_2O_3 -3% Na_2O 玻璃相比, SiO_2 含量有所提升, 理论上具有更为优异的力学性能, 因此综合考虑玻璃的成分和网络结构对接头力学强度的影响, 以及过高的特征温度导致连接温度过高使得接头晶须粗化降低接头强度等因素, 文中



(a) 3 种玻璃钎料的红外吸收光谱图

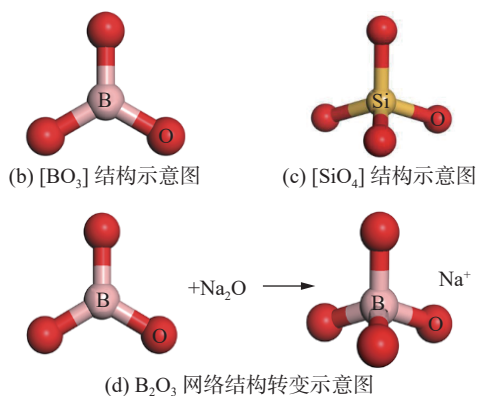


图 4 玻璃钎料的网络结构

Fig. 4 Network structure of glass. (a) Infrared absorption spectrum of glass braze; (b) $[\text{BO}_3]$ units; (c) $[\text{SiO}_4]$ units; (d) transformation of B_2O_3 network structure

表 3 玻璃钎料中测得的红外光谱吸收峰及其对应的特征振动类型

Table 3 Infrared absorption peaks and corresponding characteristic vibrational types of glass

波数 ν/cm	振动类型
460	$[\text{SiO}_4]$ 四面体单元中 Si-O-Si 的弯曲振动
650 ~ 700	$[\text{BO}_3]$ 三角体中 B-O-B 弯曲振动
800	$[\text{SiO}_4]$ 四面体单元中 O-Si-O 的伸缩振动
940 ~ 1020	$[\text{BO}_4]$ 四面体单元中 B-O 的伸缩振动
1020 ~ 1080	$[\text{SiO}_4]$ 四面体单元中 Si-O 和 Si-O-Si 的伸缩振动
1400 ~ 1500	$[\text{BO}_3]$ 三角体单元中 B-O 的伸缩振动

以 $48.5\text{SiO}_2-48.5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Na}_2\text{O}$ 玻璃作为钎料, 进行 Al_2O_3 的连接。

2.2 Al_2O_3 陶瓷硼硅酸盐玻璃钎焊接头显微组织结构研究

针对 $48.5\text{SiO}_2-48.5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Na}_2\text{O}$ 玻璃钎料进行润湿铺展试验, 如图 5 所示。玻璃在 $700^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 开始软化, 随温度升高, 玻璃在陶瓷母材上接触角不断减小, 当温度高于 1000°C

时, 接触角基本稳定在 24° 左右, 表现出良好的润湿性, 说明 $48.5\text{SiO}_2-48.5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Na}_2\text{O}$ 玻璃可以作为钎料用于 Al_2O_3 陶瓷连接, 连接温度应高于 1050°C 。

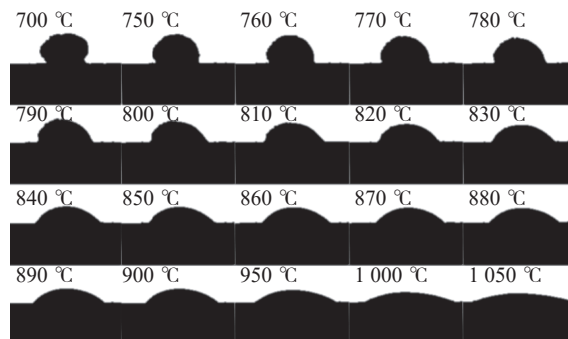


图 5 玻璃钎料在 Al_2O_3 陶瓷表面的润湿性
Fig. 5 Wettability of glass on Al_2O_3 surface

连接接头形貌及面扫描如图 6 所示, 图 6(a) 为以 $48.5\text{SiO}_2-48.5\text{B}_2\text{O}_3-3\text{Na}_2\text{O}$ 玻璃为钎料, 在 1250°C 保温 60 min 得到的 Al_2O_3 陶瓷接头组织形貌及 Al、Si、Na 的分布图。玻璃钎料与 Al_2O_3 陶瓷母材形成良好的结合界面, 焊缝内无孔洞、裂纹等不良缺陷, 界面处未观测到明显反应层。表 4 为图 6(a) 中各点的 EDS 能谱分析结果, 可以看出 B、E 两点的 Al 含量较高, 甚至高于更接近母材的 C 点的 Al 含量, 这说明 B、E 两点处可能存在晶须。

根据连接接头面扫描分析结果发现, 两侧母材中存在大量 Al 元素, 焊缝区均匀分布着 Si 元素、Al 元素、Na 元素, 玻璃相基体中成分均匀, 图 6(b) 为钎焊接头连接界面的线扫描分析图, 界面处存在宽度约为 $3\mu\text{m}$ 的扩散层, 母材中大量 Al 元素扩散进入焊缝的玻璃基体中。在焊接过程中, 随着母材的 Al 元素溶解扩散进入钎料, 使原钎料转变为 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 玻璃相。

为进一步确定焊缝中晶须的生成, 通过氢氟酸对连接接头进行腐蚀, 图 7 为腐蚀后的显微组织形貌, 在连接界面及焊缝内部出现了大量沿不同方向生长、错综复杂的晶须。

图 8 为图 7(b) 接头截面的 XRD 衍射图谱, 图中出现了母材 Al_2O_3 和大量 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 的衍射峰和少量的 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 的衍射峰, 说明在 1250°C 保温 60 min 条件下, 接头中硼酸铝晶须以 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 晶须为主体, 包含有少量的 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 晶须。

2.3 Al_2O_3 陶瓷玻璃钎焊接头形成机理研究

图 9 为不同温度下保温 60min 获得的连接接

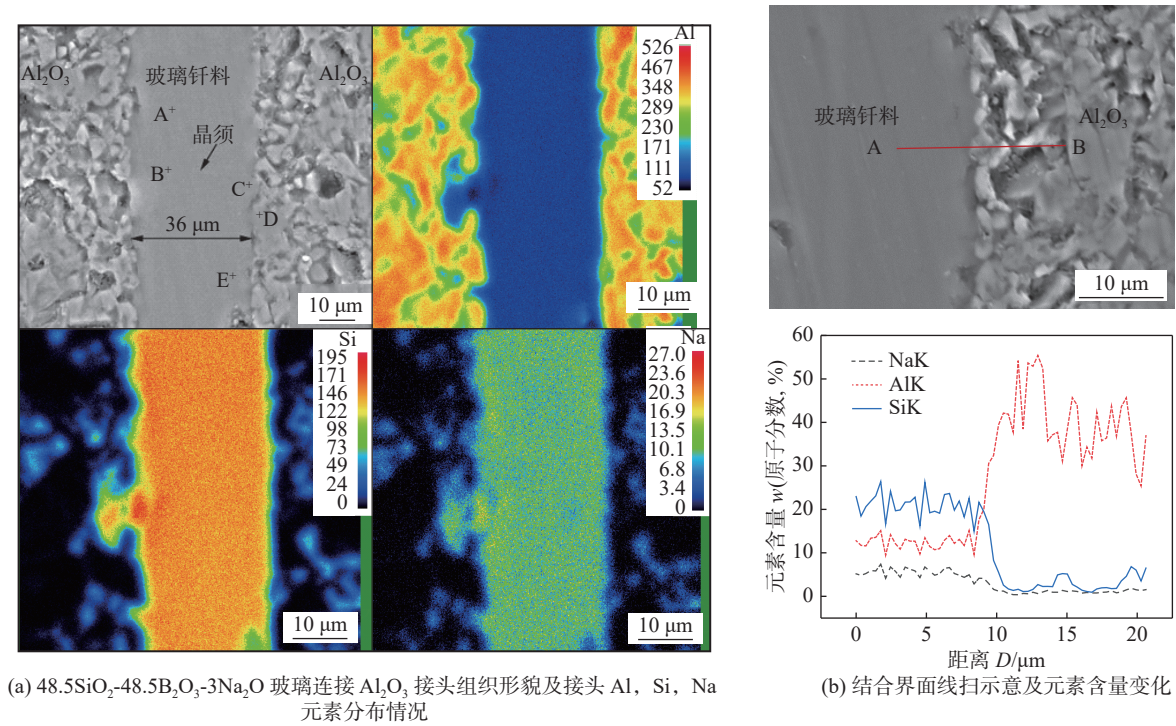


图 6 连接接头形貌及面扫描 ($T = 1\,250\,^{\circ}\text{C}$, $t = 60\,\text{min}$).

Fig. 6 Microstructure and map scanning of joint. (a) microstructure of joint brazed by 48.5SiO₂-48.5B₂O₃-3Na₂O glass and map scanning of Al, Si, and Na of the Al_2O_3 join; (b) microstructure of joint and the the illustration of interface line scanning and the variation of element content

表 4 图 6(a) 中各点的 EDS 能谱分析结果 (质量分数, %)
Table 4 EDS analysis results of the points in Figs. 6(a)

位置	Si	B	Al	Na	O
A	23.72	19.13	10.42	4.59	42.14
B	20.98	16.20	14.57	5.22	43.02
C	20.14	22.67	13.00	4.24	39.94
D	—	14.17	43.83	0.43	41.57
E	20.52	17.92	14.64	5.08	41.85

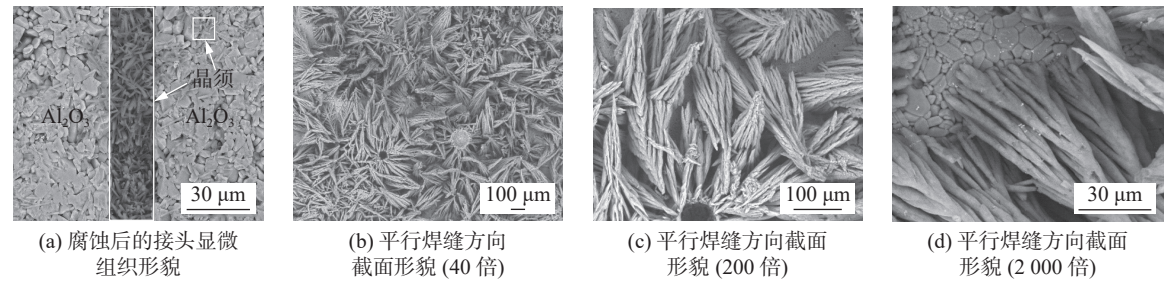


图 7 经酸腐蚀的连接接头形貌 ($T = 1\,250\,^{\circ}\text{C}$, $t = 60\,\text{min}$)

Fig. 7 Microstructures of the corroded joints. (a) microstructures of the corroded joints; (b-d) Cross section morphology of parallel weld direction; (b) magnify 40 times; (c) magnify 200 times; (d) magnify 2000 time

头组织形貌图。玻璃钎料与陶瓷母材之间均形成了良好的连接, 图 10 为经 HF 酸腐蚀的不同温度下获得的连接接头微观形貌图, 当连接温度较低时, 形核率较低只有晶界处存在较细的针状晶须, 晶须随温度升高而变长变粗。当连接温度达到 $1\,250\,^{\circ}\text{C}$, 焊缝内部及连接界面出现大量生长方向各异的晶须。结合图 7 晶须形貌分析认为, 当温度达到 $1\,275\,^{\circ}\text{C}$, 形核数目增多, 晶须直径大, 相邻晶须根部粘连无

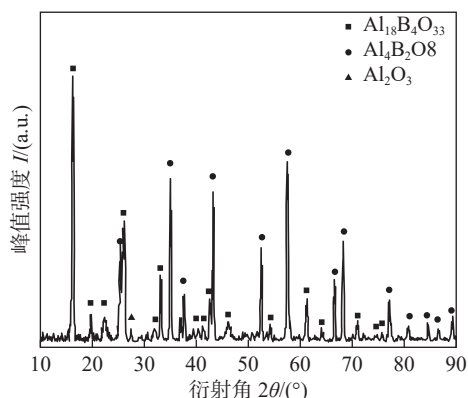


图 8 图 7(b) 接头截面的 XRD 衍射图谱

Fig. 8 XRD pattern of joint in Fig. 7(b)

法如图 7 所示的尖端相遇合并生长为具有共同尖端的晶须, 然而随着保温的进行, 钎料中 Al^{3+} 和 B^{3+} 继续发生化学反应, 晶须相互制约, 无法在一维方向生长, 而是发生粗化形成大量堆叠粘连的晶粒, 晶粒尺寸约为 $5\ \mu\text{m}$. 研究发现, 随着温度升高, 晶须的长度、直径和长径比几乎随温度呈线性增

长, 在 $1250\ ^\circ\text{C}$ 时达到最大.

综合以上玻璃基体及内部晶须随连接温度的组织形貌演变可知, 硼硅酸盐玻璃钎焊 Al_2O_3 陶瓷连接接头的形成主要包括两方面, 其一, Al_2O_3 母材中的 Al^{3+} 在高温条件下向钎料内部扩散, 与原成分玻璃熔融形成新的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 玻璃. 由于原始钎料中 Na_2O 破坏了部分 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构, 桥氧键转化为与游离氧结合的非桥氧键. 而随着 Al^{3+} 扩散到钎料, 夺取游离氧, 形成 $[\text{AlO}_4]$ 并恢复 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的桥氧键, 起到修补网络结构的作用见图 11 (a). 随着扩散的进行, Al^{3+} 数目增多, 当游离氧被完全消耗后, Al^{3+} 会进一步夺取 $[\text{BO}_4]$ 四面体中的游离氧见图 11(b), 最终形成 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 玻璃.

其二, 接头中硼酸铝晶须形成机理的生成, 如图 12 所示. 钎焊过程中, 玻璃中的 B_2O_3 成分与扩散进入玻璃的 Al 元素及 Al_2O_3 母材发生剧烈化学反应, 在焊缝及界面区域生成了大量以

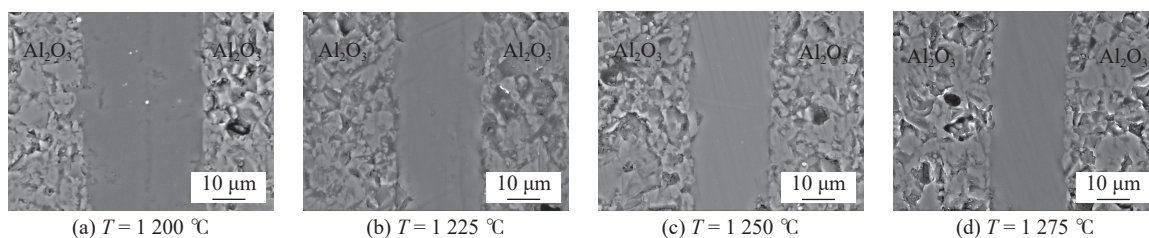
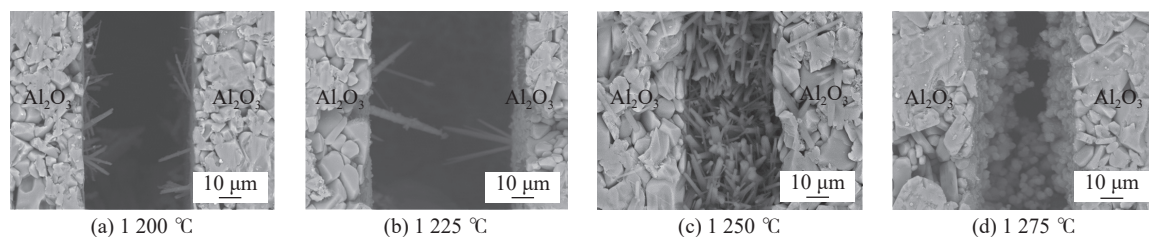
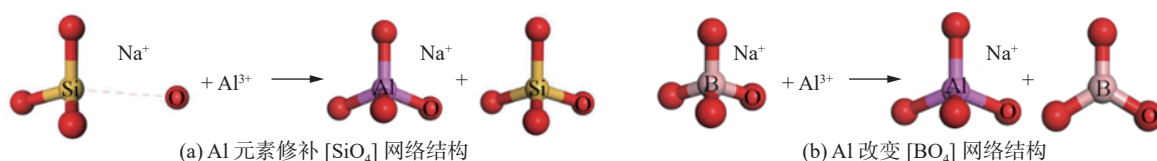
图 9 不同连接温度下接头组织形貌 ($t = 60\ \text{min}$)Fig. 9 FE-SEM morphologies of the joints brazed at different temperatures. (a) $1200\ ^\circ\text{C}$; (b) $1225\ ^\circ\text{C}$; (c) $1250\ ^\circ\text{C}$; (d) $1275\ ^\circ\text{C}$ 图 10 不同连接温度下经腐蚀之后的接头组织形貌 ($t = 60\ \text{min}$)Fig. 10 Microstructures of the corroded joints brazed at different joining temperature. (a) $1200\ ^\circ\text{C}$; (b) $1225\ ^\circ\text{C}$; (c) $1250\ ^\circ\text{C}$; (d) $1275\ ^\circ\text{C}$ 

图 11 玻璃网络结构转变示意图

Fig. 11 Transformation diagram of glass grid structure. (a) affection of Al for network structure of $[\text{SiO}_4]$ units; (b) affection of Al for network structure of $[\text{BO}_4]$ units

$\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 为主要成分的硼酸铝晶须。当连接温度达到 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在接头界面和焊缝内部形成弥散

分布的晶须及晶须丛,形成硼酸铝晶须增强硼硅酸盐玻璃复合接头。

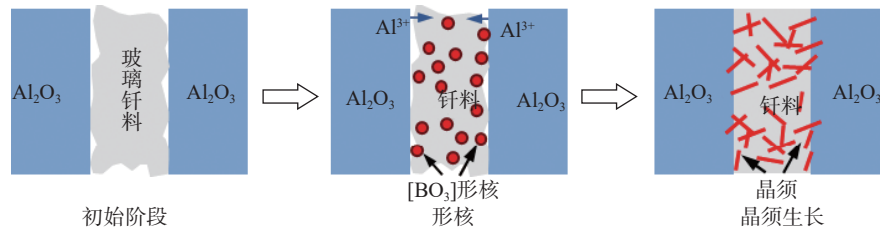


图 12 玻璃钎料连接 Al_2O_3 接头形成机理

Fig. 12 Mechanism of the formation of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joint

2.4 Al_2O_3 陶瓷玻璃钎焊接头原位强化及机理研究

连接温度对接头力学性能的影响规律,如图 13 所示,随温度升高,接头剪切强度不断提高,主要是由于玻璃基体的强度提升以及晶须的长径比增加对接头界面的强化作用。在 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$,不仅界面处有晶须的增强作用,焊缝内大量的晶须形成了对玻璃钎料基体的原位强化,进一步提高了接头的强度,最高达到 136 MPa 。随着温度的进一步提高,焊缝没有出现晶须增强相,而存在大量粘连的晶粒,接头强度大幅降低,仅为 56 MPa 。

不同连接温度接头经剪切后的断裂形貌,如图 14 所示。连接温度较低时,断裂发生在玻璃内部

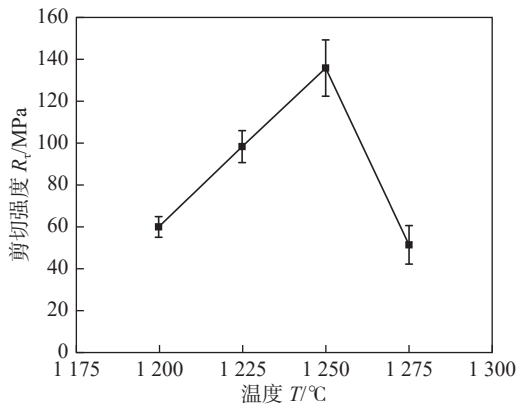


图 13 连接温度对接头力学性能的影响规律

Fig. 13 Shear strength of the joints brazed at different temperatures

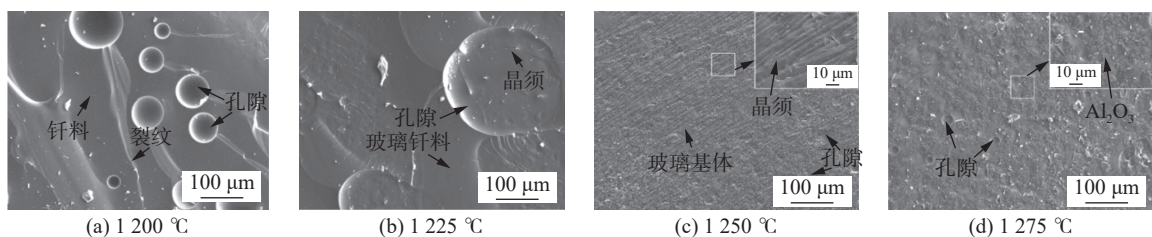


图 14 不同连接温度下的断口形貌 ($t = 60\text{ min}$)

Fig. 14 Representative fracture morphologies of the joints brazed at (a) $1200\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $1225\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $1250\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $1275\text{ }^\circ\text{C}$

靠近母材一侧,断口形貌为典型的玻璃脆性断裂。随着温度的升高,钎料粘度降低,接头内部气孔及未焊合区域减少。断口表面出现了部分晶须见图 14(b)。在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$,玻璃钎料析出大量方向各异互相穿插的晶须弥散分布在焊缝中,显著提高了玻璃钎料的强度,断裂发生在界面处。由图 14(c)可见原本分布方向各异的晶须在断口表面均沿断裂方向顺延,正是晶须的拔出效应的作用。当温度升高至 $1275\text{ }^\circ\text{C}$ 时,图 14(d)中没有类似图 14(b)和图 14(c)的晶须。这是因为,焊缝内部晶须增强相消失,失去了晶须的增强作用。同时,基于此前的研究[17]中发现 Al^{3+} 扩散进入钎料,成功修补了原钎料的网格结构,增强了中间层钎料的机械强度。

接头的强化机制主要包括, Al^{3+} 的扩散对钎料的增强作用[18]和晶须对玻璃钎料基体以及连接界面区域的原位强化作用。

从 Al_2O_3 陶瓷的硼酸铝晶须增强硼硅酸盐玻璃复合接头断口分析可知,晶须增强机制包括拔出效应、裂纹偏转、裂纹桥联、吸收效应等[19-22]。其中拔出效应及裂纹偏转主要体现为,当连接试样受到切应力作用时,扩展至晶须表面的裂纹受到具有良好弹性模量和力学性能晶须[23]的阻碍,迫使裂纹扩展方向发生偏转,部分裂纹沿着玻璃钎料与晶须结合界面扩展,使晶须从玻璃基体中拔出,如图 15 所示,晶须长度及长径比越大,则裂纹扩展路径越长、

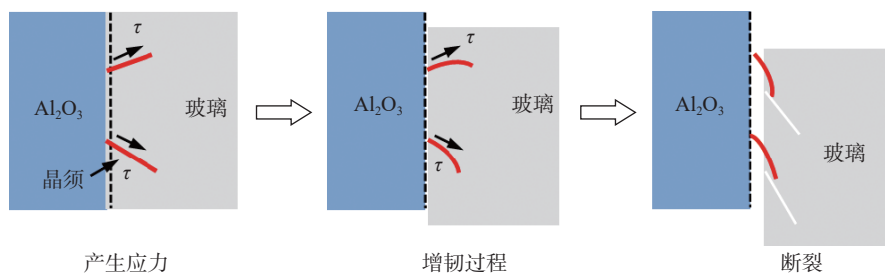


图 15 硼酸铝晶须拔出效应示意图

Fig. 15 Schematic diagram of pull-out effect

断裂所需的断裂能也越高,晶须的强化效果也愈加明显,晶须也对玻璃钎料起到了钉扎、缝合的作用,提升了界面结合强度。

晶须强化的裂纹桥联机制体现在,晶须在裂纹表面附加闭合应力,晶须本身的弹性、强度、晶须与基体的结合显著提高了裂纹扩展所需能量,如图 16 所示,阻止裂纹扩展见图 16(a)。晶须对连接接头的强化机制还包含吸收效应见图 16(b)。48.5SiO₂-48.5B₂O₃-3Na₂O 玻璃的热膨胀系数为 $5.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 与 Al₂O₃ 陶瓷的热膨胀系数 ($7.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 差值相对较小但接头仍存在残余应力,晶须能缓解残余应力,当接头受力时,微裂纹会集中在晶须与玻璃基体界面处。微裂纹在残余应力作用下膨胀、汇集成为一条钝化的难以扩展的主裂纹,最终将部分玻璃基体钉扎在界面处。

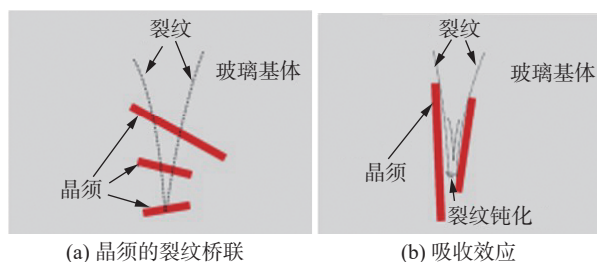


图 16 晶须强化机制

Fig. 16 Mechanism of in-situ strengthening of whiskers.
(a) crack-bridging; (b) absorption effect

3 结论

(1) 以 48.5SiO₂-48.5B₂O₃-3Na₂O 玻璃为钎料,在 1 250 °C 保温 60 min 条件下对 Al₂O₃ 陶瓷进行钎焊连接,可获得硼酸铝晶须增强硼硅酸盐玻璃复合接头。其中硼酸铝晶须增强相主要成分为 Al₁₈B₄O₃₃,硼硅酸盐玻璃基体组成为 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O。

(2) 连接接头剪切强度随温度升高呈先升高后降低的变化趋势,当连接温度升高至 1 250 °C 时,

接头剪切强度达到最高 136 MPa,温度升高至 1 275 °C 时,由于晶须粗化导致接头强度急剧下降。

(3) 接头强度提升主要有两方面原因,一是随着 Al₂O₃ 母材不断向硼硅酸盐玻璃钎料中溶解扩散,使玻璃基体自身强度不断提升;二是在焊缝以及界面区域原位生成的硼酸铝晶须增强相,通过拔出效应、裂纹扩展、裂纹桥联和吸收效应等机制,原位强化玻璃基体及连接界面,从而实现了 Al₂O₃ 陶瓷高强度、高可靠连接。

参考文献

- [1] 刘藏宝. 氧化铝陶瓷的高温抗热震性能及其机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
Liu Cangbao. Study on high-temperature thermal shock resistance and thermal shock mechanism of alumina ceramics[D]. Changsha: Hunan University, 2022.
- [2] Hao P, Li Y P, Zhang H F. Design and optimization of circularly polarized dielectric resonator antenna array based on Al₂O₃ ceramic[J]. Alexandria Engineering Journal, 2023, 82: 154 – 166.
- [3] Yin X N, Zhang Y, Chen C. Effect of process parameters on surface formation in laser welding of Al₂O₃ ceramic[J]. Optics & Laser Technology, 2024, 169: 110199.
- [4] 席亚斌. SiO₂-Al₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃-CaO 高熵玻璃钎料连接 Al₂O₃ 陶瓷的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
Xi YaBin. Study on the connection of SiO₂-Al₂O₃-Bi₂O₃-B₂O₃-CaO high-entropy glass brazing filler metal to Al₂O₃ ceramics. [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [5] Wu X W, Fu J H, Wei S J, et al. Bonding mechanisms of SiO₂ glass and 1060 Al by ultrasonic assisted active metal soldering process[J]. China Welding, 2023, 32(2): 52 – 62.
- [6] 马菁, 王涛, 陈永威, 何鹏, 陈晓江, 金晓, 郑斌. 3D-SiO₂-fiber 中间层对 SiC 与 Nb 真空钎焊的影响 [J]. 焊接学报, 2023, 44(8): 21 – 27.
Ma Qiang, Wang Tao, Chen Yongwei, et al. Effect of 3D-SiO₂-fiber interlayer on SiC and Nb vacuum brazing[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2023, 44(8): 21 – 27.

- [7] Feng M, Ji G R, Wu Y Q, *et al.* Preparation and characterization of aluminum borate whiskers reinforced ceramics with MnO_2 addition[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19(3): 1293 – 1299.
- [8] Kminikowska K. , Herman D, Pander A. Effect of $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ and $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskers synthesized in situ on the evolution of microstructure and mechanical properties of white fused alumina and cubitron glass-ceramic composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(6): 2564 – 2577.
- [9] Liu X E, Dong X, Li X, *et al.* Aluminum borate whisker-based lattices with a hierarchical pore structure obtained via digital light processing[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(16): 23024 – 23032.
- [10] Kulwinder K, Singh K J, Anand V. Structural properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O glasses for gamma ray shielding applications[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016(120): 63 – 72.
- [11] Mahdy E A, Khattari Z Y, Salem W M, *et al.* Study the structural, physical, and optical properties of CaO - MgO - SiO_2 - CaF_2 bioactive glasses with Na_2O and P_2O_5 dopants[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 286: 126231.
- [12] Ilik E, Kavaz E, Kilic G, *et al.* Synthesis and characterization of vanadium(V) oxide reinforced calcium-borate glasses: Experimental assessments on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaO}_2/\text{ZnO}$ contributions[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 580: 121397.
- [13] Hammad A H, Abdel-wahab M S. , Vattamkandathil S. An investigation into the morphology and crystallization process of lithium borate glass containing vanadium oxide[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 16: 1713 – 1731.
- [14] Khalil E M A, Youness R A, Amer M S, *et al.* Mechanical properties, in vitro and in vivo bioactivity assessment of Na_2O - CaO - P_2O_5 - B_2O_3 - SiO_2 Glass-Ceramics[J]. *Ceramics International*, 2018(44): 7867 – 7876.
- [15] Shaaban K S, Saddeek Y B. Effect of MoO_3 content on structural, thermal, mechanical and optical properties of (B_2O_3 - SiO_2 - Bi_2O_3 - Na_2O - Fe_2O_3) glass system[J]. *Original Paper*, 2017(9): 785 – 793.
- [16] Rohilla R, Dahiya M S, Hooda A, *et al.* Effect of Li^+ ions on structural, optical and nano-crystallization behaviour of Na_2O - CaO - P_2O_5 - B_2O_3 glass system: Biomedical applications[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 593: 121774.
- [17] Wang C, Lin P P, Liu X, *et al.* Microstructure evolution and cooperative reinforcement mechanisms of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints brazed by low-melting borosilicate glass[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 186 – 195.
- [18] Grandjean A , Malki M , Simonnet C. Effect of composition on ionic transport in SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(26): 2731 – 2736.
- [19] 刘玲, 殷宁, 亢茂青, 等. 晶须增韧复合材料机理的研究 [J]. *材料科学与工程*, 2000, 18(2): 116-119.
Liu Ling, Yin Ning, Kang Maoqing, *et al.* Reserch on whisker toughening mechanism for coposites[J] *Materials Science and Engineering*, 2000, 18(2): 116-119.
- [20] Yang C, Zong Y Y, Zheng Z Z, *et al.* Experimental and theoretical investigation on the compressive behavior of aluminum borate whisker reinforced 2024Al composites[J]. *Material Characterization*, 2014(96): 84 – 92.
- [21] Wang J, Wei H M, He P, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Tin-Bismuth solder reinforced by aluminum borate whiskers[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44(10): 3872 – 3879.
- [22] Gao X, Yue H Y, Guo E J, *et al.* Design and tensile properties of aluminum borate whiskers reinforced aluminum composite with low whisker volume fraction[J]. *Composite Interfaces*, 2017(24): 371 – 379.
- [23] Hernández M F, López P V, Ferrari B, *et al.* Colloidal processing, sintering and properties of aluminum borate $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ porous ceramics[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1, Part B): 1615 – 1622.

第一作者: 赵雨微, 博士研究生; 主要研究方向陶瓷材料连接 Email: zywhitm@163.com.

通信作者: 王策, 博士, 副研究员; Email: cwanghit@hit.edu.cn.

(编辑: 刘启明)