

分类号: TG146.21

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220111



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 Al₂O₃陶瓷和 TC4 合金的钎焊连接

工艺与力学性能研究

论 文 作 者 戴必胜

校 内 导 师 王刚

校 外 导 师 王昊

专业学位类别 材料与化工

研究方向(领域) 材料连接

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号: TG146.21

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220111

Al₂O₃ 陶瓷和 TC4 合金的钎焊连接工艺与力学性能研究

Research on brazing process and mechanical properties of Al₂O₃ ceramics and TC4 alloy

学生姓名: 戴必胜

校内导师: 王刚

校外导师: 王昊

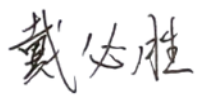
专 业: 材料与化工

研究方向: 材料连接

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 2025 年 5 月 15 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：戴必胜

日期：2025 年 5 月 15 日

指导教师签名：王州

日期：2025 年 5 月 15 日

Al₂O₃ 陶瓷和 TC4 合金的钎焊连接工艺与力学性能研究

摘 要

Al₂O₃ 陶瓷因具有高强度、良好的耐磨性、耐高温性、抗腐蚀性以及绝缘性等优异性能，在航空航天、医疗、军工和电子领域得到了广泛的应用。然而由于其较高的脆性和硬度，难以加工成形状复杂的构件，限制了其应用。Ti-6Al-4V 合金（TC4）具有比强度高，良好的耐腐蚀性和耐热性，在航空航天等领域得到广泛的应用。因此，将 Al₂O₃ 陶瓷与 TC4 合金连接起来，可以获得兼具二者优良性能的构件，从而拓展二者的应用范围。钎焊是一种广泛应用于陶瓷和金属连接的技术，具有接头强度高、接头气密性好和工艺简单成熟等优势，但由于陶瓷、钎料和金属之间热膨胀系数的差异，导致接头存在较大残余应力，严重削弱接头的力学性能。添加软中间层或硬中间层，均是有效缓解接头残余应力的办法。因此，本文分别采用 Cu，Cu/Nb/Cu 作为钎料，钎焊连接 Al₂O₃ 陶瓷和 TC4 合金。研究钎焊工艺参数对接头微观组织和力学性能的影响，揭示接头形成机理。

首先，采用 Cu 钎焊 Al₂O₃ 陶瓷和 TC4 合金时，在 910℃，保温 10 min 下接头的典型界面组织为 Al₂O₃/Ti₃(Cu,Al)₃O+(Ti,V)₂(Cu,Al)+AlCu₂Ti+Ti(Cu,Al)+Ti₃Cu₄+α-Ti+β-Ti+Ti₂Cu/TC4。研究钎焊工艺参数对接头显微组织和力学性能的影响。结果表明：钎焊温度升高，Ti₃(Cu,Al)₃O 反应层的厚度增加，焊缝整体宽度逐渐变窄，接头中的脆性金属化合物连续成层。保温时间增加，Ti₃(Cu,Al)₃O 反应层变宽，

接头整体宽度变窄。过厚的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层对接头的力学性能产生不利影响,接头的剪切强度在 910°C ,保温 10 min 时达到最大值为 102 MPa。

其次,采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 和 TC4 时,在 910°C 下保温 10 min 后接头的典型界面微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+\text{Nb}(\text{s},\text{s})+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+\text{TiCu}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})/\text{Nb}/(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$ 。研究钎焊工艺参数对接头显微组织和力学性能的影响。结果表明:钎焊温度升高, Al_2O_3 陶瓷侧的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层变厚且更加致密均匀,接头中硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量增加,中间层 Nb 的厚度变薄。钎焊温度继续升高,陶瓷破碎,接头出现裂纹等缺陷。保温时间延长,接头的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层更加致密均匀,硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量逐渐增加并团聚形成大块组织。接头的剪切强度在 910°C ,保温 10 min 时达到最大值为 89 MPa。通过有限元模拟分析可知,由于中间层 Nb 的添加,接头的最大应力从 Al_2O_3 陶瓷与 Cu 界面处转移至 Cu 与 Nb 界面处,且降低了 Al_2O_3 陶瓷侧界面处的残余应力,有助于提高接头性能。

最后,先采用磁控溅射法在 Al_2O_3 陶瓷表面镀 Ti 膜,再使用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 和 TC4,在 910°C 保温 10 min 下的钎焊接头的典型界面微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{TiCu}+\text{Nb}(\text{s},\text{s})/\text{Nb}/\text{Ti}_2\text{Cu}+\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$ 。研究钎焊工艺参数对接头显微组织和力学性能的影响。结果表明:钎焊温度升高, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度先增加后基本不变。接头中 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$

含量逐渐增多, Nb(s,s)的含量先减少再增多, Nb 层的厚度逐渐变薄。温度继续升高, 接头开始出现微裂纹。保温时间延长, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度变化不大, 硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量逐渐增多且团聚形成大块组织, 在接头中引起应力集中, 并且保温时间过长或过短接头中均出现裂纹。接头的剪切强度在 910°C , 保温 10 min 时达到最大值为 106 MPa。

关键词: Al_2O_3 陶瓷, TC4 合金, 中间层, 钎焊, 剪切强度

RESEARCH ON BRAZING PROCESS AND MECHANICAL PROPERTIES OF Al_2O_3 CERAMICS AND TC4 ALLOY

ABSTRACT

Al_2O_3 ceramics are widely used in aerospace, medical, military and electronic applications due to their excellent properties such as high strength, good wear resistance, high temperature resistance, corrosion resistance and insulating properties. However, because of higher brittleness and hardness, it is difficult to manufacture into components with complex shapes, limiting its application. Ti-6Al-4V alloy (TC4) has high specific strength, good corrosion and heat resistance, and is extensively used in aerospace applications. Therefore, joining Al_2O_3 ceramics with TC4 alloy to obtain a component that combines the excellent properties of both, whereby expanding the application range of both. Brazing is a widely used technology for joining ceramics and metals, which has the advantages of high joint strength, good airtightness and simple and mature technology. However, the difference in the coefficients of thermal expansion between ceramics, fillers and metals results in the existence of large residual stresses in the joints, which seriously weaken

the mechanical properties of the joints. The addition of soft interlayer and hard interlayer is an effective way to relieve the residual stress in the joint. Therefore, in this paper, Cu, Cu/Nb/Cu are used as fillers to braze Al_2O_3 ceramics and TC4 alloy, respectively. The effects of brazing process parameters on the microstructure and mechanical properties of the joints are investigated, and the joint formation mechanism is revealed.

Firstly, when brazing Al_2O_3 and TC4 with Cu, the typical microstructure of the joints is $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+\text{AlCu}_2\text{Ti}+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_3\text{Cu}_4+\alpha\text{-Ti}+\beta\text{-Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}/\text{TC4}$. The effects of brazing process parameters on the microstructure and mechanical properties of the joints were investigated. The effects of brazing process parameters on the microstructure and mechanical properties of the joints were investigated. The results indicate that the thickness of the $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer increases as the brazing temperature increases, the overall width of the joint gradually decreases, and the brittle metal compounds in the joint form a continuous layer. The holding time increases, the $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer becomes wider, and the overall width of the joint becomes narrower. The excessively thick $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer negatively affects the mechanical properties of the joints, and the shear strength of the joints reaches a maximum value of 102 MPa at 910°C and 10 min of holding time.

Secondly, when brazing Al_2O_3 and TC4 with a Cu/Nb/Cu composite

interlayer at 910°C with a holding time of 10 min, the typical interfacial microstructure of the joints is $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+\text{Nb}(\text{s},\text{s})+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+\text{TiCu}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})/\text{Nb}/(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$. The effect of brazing process parameters on the microstructure and mechanical properties of the joints is studied. The results revealed that the $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer on the Al_2O_3 ceramic side is thicker and more dense and homogeneous with the increase of brazing temperature, the content of hard and brittle phases $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ in the joint increases, and the thickness of the intermediate layer of Nb is thinner. The brazing temperature continues to increase, the ceramic is broken, and cracks and other defects appear in the joint. As the holding time increases, the $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer of the joint is more dense and homogeneous, and the content of hard and brittle phases $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ gradually increases and agglomerates to form a massive microstructure. The shear strength of the joint reaches a maximum value of 89 MPa at 910°C with 10 min of holding time. The finite element simulation analysis indicates that because of the addition of the intermediate layer of Nb, the maximum stress of the joint is transferred from the interface of ceramic and Cu to the interface of Cu and Nb, as well as the residual stress at the interface of ceramic and Cu decreases, which contributes to the improvement of the mechanical properties of the joint.

Finally, the Ti film was first plated on the surface of Al_2O_3 ceramics

by magnetron sputtering, and then the Cu/Nb/Cu composite interlayer is used to braze Al_2O_3 and TC4. The typical interfacial microstructure of the brazed joints under the 910°C for 10 min was $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+\text{TiCu}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{Nb}(\text{s},\text{s})/\text{Nb}/\text{Ti}_2\text{Cu}+\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$. The influence of brazing process parameters on the microstructure and mechanical properties of the joints is investigated. The results demonstrate that the thickness of the $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer increases and then remains stable when the brazing temperature is increased. The content of $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ in the joint increases gradually, the content of $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ decreases and then increases, and the thickness of the Nb layer is gradually thinner. As the temperature continued to increase, microcracks began to appear in the joint. When the holding time is extended, the thickness of $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer has little change, and the content of hard and brittle phase $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ gradually increases and agglomerates to form a massive microstructure, which induces stress concentration in joints and cracks appear in joints with too long or too short holding time. The shear strength of the joints reached a maximum of 106 MPa at 910°C with a holding time of 10 min.

Bisheng Dai (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Gang Wang

KEY WORDS: Al_2O_3 ceramics, TC4 alloy, interlayer, brazing, shear strength

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 课题背景及研究目的.....	1
1.2 Al ₂ O ₃ 陶瓷连接研究现状.....	2
1.2.1 钎焊连接.....	2
1.2.2 扩散连接.....	4
1.2.3 瞬时液相连接.....	7
1.3 陶瓷和金属钎焊接头缓解残余应力研究现状.....	9
1.3.1 添加软中间层.....	9
1.3.2 添加硬中间层.....	12
1.3.3 复合钎料法.....	14
1.4 本课题的主要研究内容.....	17
第 2 章 试验材料与方法.....	18
2.1 试验材料及前期预处理.....	18
2.1.1 试验材料.....	18
2.1.2 试验材料预处理.....	18
2.2 实验设备及工艺.....	18
2.2.1 钎焊连接设备及工艺.....	18
2.2.2 磁控溅射镀膜设备及工艺.....	19
2.3 试样表征及力学性能测试.....	20
2.3.1 微观组织表征.....	20
2.3.2 力学性能测试.....	21
第 3 章 Cu 箔钎焊 Al ₂ O ₃ 和 TC4 接头组织及力学性能研究.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 Al ₂ O ₃ /Cu/TC4 接头的典型微观组织分析	22

3.3 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织和力学性能的影响	26
3.3.1 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响	26
3.3.2 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响	28
3.4 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织和力学性能的影响	29
3.4.1 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响	29
3.4.2 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响	30
3.5 接头形成机理.....	31
3.6 本章小结.....	32
第 4 章 $\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}$ 复合中间层钎焊 Al_2O_3 和 TC4 接头组织及力学性能研究.....	34
4.1 引言.....	34
4.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的典型微观组织分析	34
4.3 钎焊温度对接头微观组织和力学性能的影响.....	37
4.3.1 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响	37
4.3.2 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响	39
4.4 保温时间对接头微观组织和力学性能的影响.....	41
4.4.1 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响	41
4.4.2 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响	42
4.5 接头形成机理.....	43
4.6 接头残余应力分析.....	45
4.7 本章小结.....	47
第 5 章 $\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}$ 复合中间层钎焊 PVD 镀 Ti 膜后 Al_2O_3 和 TC4 接头组织及力学性能研究.....	48
5.1 引言.....	48
5.2 Al_2O_3 陶瓷表面磁控溅射 Ti 膜	48
5.3 镀 Ti 膜后 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的典型微观组织分析	49
5.4 钎焊温度对接头微观组织和力学性能的影响.....	52
5.4.1 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响	52
5.4.2 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响	53
5.5 保温时间对接头微观组织和力学性能的影响.....	54

5.5.1 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响	54
5.5.2 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响	56
5.6 本章小结.....	56
结论.....	58
参考文献.....	60
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	71
致谢.....	72

第 1 章 绪论

1.1 课题背景及研究目的

随着当代社会科学技术的飞速发展,高新技术产业对工程材料的要求愈发严格,传统金属材料已无法满足当下社会发展和工业生产对构件的应用要求。近年来,工程陶瓷材料因其卓越的性能优势,发展迅速,在众多领域有着良好的表现,成为解决众多技术难题的关键材料,具有广阔的应用前景。

作为一种先进工程陶瓷材料,氧化铝陶瓷(Al_2O_3)具有强度高,良好的耐磨性,耐高温性,抗腐蚀性以及绝缘性等优异的性能,广泛应用于航空航天、医疗军工和光学领域等^[1-6]。然而由于其高脆性和低韧性的特点,难以加工成形状复杂的部件,限制了 Al_2O_3 陶瓷的应用^[7,8]。Ti-6Al-4V 钛合金(TC4)作为一种轻质合金,具有优异的比强度,良好的耐腐蚀性和耐高温性,是电子信息、汽车制造和新能源等众多领域中常用的金属材料^[9-14]。因此,通过相关技术实现 Al_2O_3 陶瓷与 TC4 合金之间的可靠连接,不仅可以获得兼具二者优异性能的构件,从而最大程度发挥二者的性能优势,还能满足极端环境下如高温光学窗口、激光器组件和航空航天热端部件等对材料性能的苛刻要求。

目前,实现陶瓷和金属之间可靠连接的方法有很多。其中,钎焊作为一种常用的连接陶瓷材料与陶瓷或金属材料的技术,相较于其他连接方法,能够在较低的温度和较小的压力甚至是无压条件下对复杂构件进行连接,受到了社会的广泛关注^[15,16]。它具有适用范围广,接头强度高,工艺简单成熟等多方面的显著优势,具有广阔的应用前景^[17-19]。然而,由于陶瓷材料和金属材料性质上存在着显著差异,容易在钎焊接头处产生残余应力,从而明显地降低接头的力学性能和可靠性,这对二者的钎焊提出严苛的要求。因此,如何缓解钎焊接头中产生的残余应力成为当下钎焊连接研究中最热门的课题之一^[20-25]。

一般来说,含陶瓷母材的钎焊接头中产生的残余应力的主要来源有两个方面。其一是母材之间或者母材和钎料之间物理性能的差异,尤其是热膨胀系数(CTE)差异较大,导致接头结合区存在着较大的应力梯度。其二是陶瓷具有强度高、硬度大等特点,导致残余应力不易释放。目前,常采用添加软中间层法、添加硬中

间层法和复合钎料法等方法缓解残余应力。纯金属 Cu 具有较好的延展性，可通过自身的塑性变形吸收接头产生的残余应力，故常作为软中间层应用于钎焊连接过程中；纯金属 Nb 具有较低的热膨胀系数，作为中间层可实现接头热膨胀的平稳过渡，从而减小接头的残余应力，也得到研究者的密切关注。

基于此，为缓解 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金在钎焊连接过程中所产生的残余应力，本课题分别采用纯金属 Cu 箔和 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊连接 Al_2O_3 和 TC4。研究钎焊温度和保温时间对接头微观组织和力学性能的影响，揭示接头形成机理，并且通过磁控溅射镀膜技术，对 Al_2O_3 陶瓷表面金属化，实现组织调控，提高接头力学性能，对 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间的钎焊连接具有指导意义，对缓解钎焊接头产生的残余应力具有借鉴意义。

1.2 Al_2O_3 陶瓷连接研究现状

目前，实现 Al_2O_3 陶瓷与陶瓷或金属材料之间可靠连接的方法有许多，主要包括钎焊连接^[26-34]、扩散连接^[35-41]、瞬时液相连接（TLP）^[42-45]、激光焊连接^[46-50]和超声波焊连接^[51]等，现对于主要的常用连接方法加以总结。

1.2.1 钎焊连接

钎焊连接是一种通过加热，使钎料熔化并填充接头间隙以实现材料连接的技术。当焊接温度达到钎料的熔点以上时，钎料熔化，润湿母材表面，通过毛细作用填充接头间隙，冷却后，与母材形成牢固的冶金结合。钎焊连接适用于连接金属、陶瓷等同种或异种材料，具有接头强度高、接头气密性好和工艺简单成熟等优势，广泛应用于航空航天、能源动力和电子信息等领域。

Wang 等人^[52]通过采用 Ag-5Cu-1Al-1.25Ti 的银基钎料，实现了 Al_2O_3 陶瓷和 Kovar 4J34 合金钎焊连接。结果表明：在 960℃ 下保温 10 min 后接头的典型界面组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}/\text{Ag}(\text{s},\text{s})+\text{Cu}(\text{s},\text{s})+\text{AlCu}_2\text{Ti}/\text{Ti}_2\text{Ni}+\text{TiFe}_2/\text{Kovar 4J34}$ ，如图 1-1 所示。研究并发现钎焊工艺参数对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kovar 4J34}$ 钎焊接头的微观组织和力学性能具有决定性影响。钎焊接头的最大剪切强度可达 150 MPa，断裂主要发生在陶瓷基体和 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层。此外，还研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kovar 4J34}$ 钎焊接头在高温下的结构稳定性。在 600℃ 下热循环 3 h 后，钎焊接头中仅发现反应层增厚，其他组织并无明显变化，接头剪切强度保持在 130 MPa。然而，在该测试温度下，由于银的软化，裂纹沿着接头中的银基固溶体传播。此时接头的平均剪

切强度降低至 73 MPa。

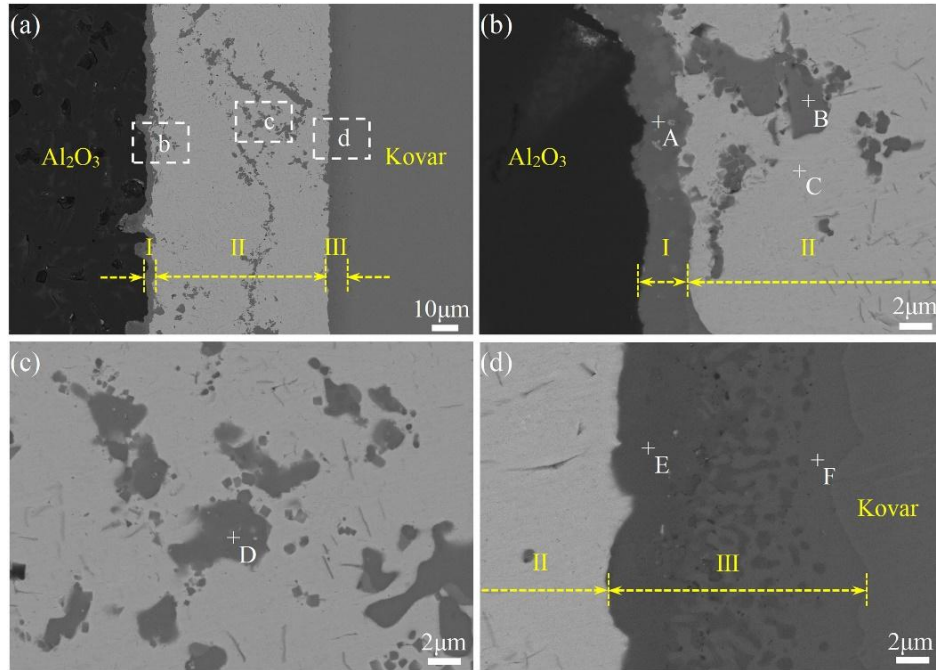


图 1-1 在 960°C 下保温 10 min 的 Al_2O_3 陶瓷和 Kovar 4J34 接头的界面微观结构^[52]

Zhang 等人^[53]在真空环境下，采用活性 Ni-Ti 钎料钎焊 Al_2O_3 陶瓷，获得了性能可靠的钎焊接头，同时使用第一性原理计算了界面反应相的结构、性能和弹性模量。研究发现：在 1320°C 保温 30 min 下，在 Al_2O_3 陶瓷的界面处形成了 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 反应层和柱状 AlNi_2Ti 组织。当钎焊温度从 1300°C 升高至 1380°C，反应层逐渐增厚，组织含量增加。当钎焊温度达到 1400°C 时，界面处出现 TiO 相，而 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 含量显著降低；此外，块状 AlNi_2Ti 和 TiNi_3 分布在钎缝中，如图 1-2 所示。在 1350°C 下保温 30 min 时，钎焊接头达到最大剪切强度 129 MPa。根据第一性原理计算， $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 比 AlNi_2Ti 更容易形成，但 AlNi_2Ti 比 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 更加稳定。 AlNi_2Ti 和 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 都有助于钎料与 Al_2O_3 陶瓷结合。同时计算出 AlNi_2Ti 和 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 的弹性模量和泊松比，计算结果表明， AlNi_2Ti 和 $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 都具有延展性，有利于缓解接头中的残余应力。

Wen 等人^[54]制备了四种不同 Ti 含量的 Ag-Cu-Ti 钎焊膏，在 Al_2O_3 陶瓷上进行润湿实验，并且在 880°C 下钎焊 Al_2O_3 陶瓷和无氧铜。实验结果表明：Ti 含量逐渐增加，反应层的厚度逐渐增加，但润湿角逐渐减小。当 Ti 含量为 4.6 wt% 时，反应层厚度为 5.38 μm ，润湿角为 7°。反应层随着 Ti 含量的增加发生了分层现象。当 Ti 含量为 2 wt% 时，反应层主要为 Ti-O 层；当 Ti 含量在 3 wt% 至 3.75 wt% 的

范围内时, 反应层为 Ti-O 层和 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 层组成的双反应层; 当 Ti 含量上升为 4.6 wt% 时, Ti-O 层逐渐被 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 层所取代, 反应层为单 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 层。接头的剪切强度随着 Ti 含量的升高而提高, 在 Ti 含量为 4.6 wt% 时达到最大, 为 53 MPa, 且此时钎焊接头成型良好, 无缺陷, 如图 1-3 所示。

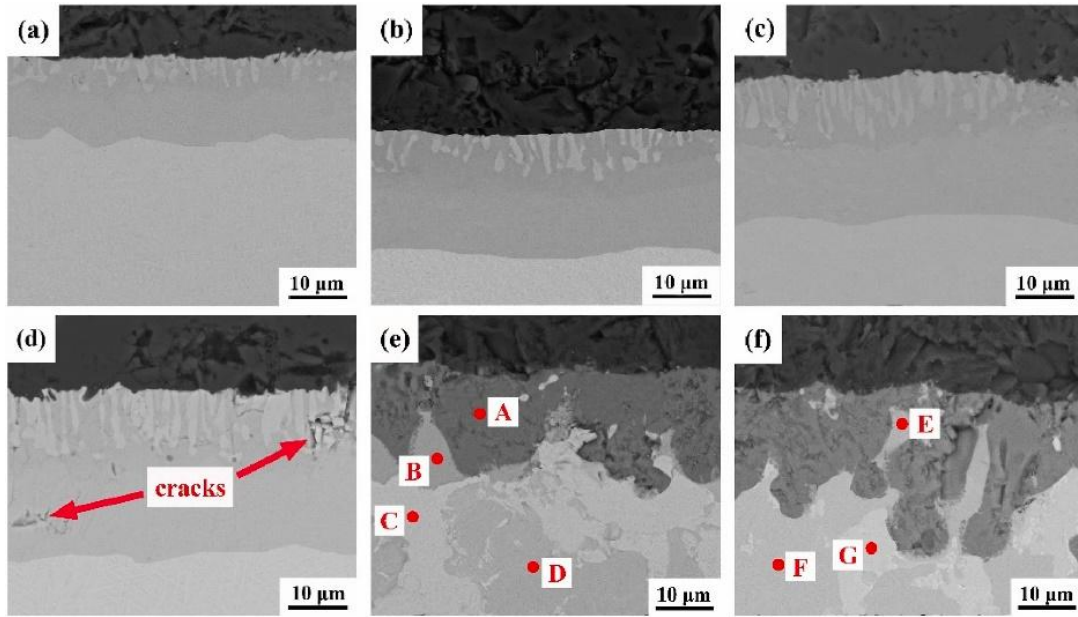


图 1-2 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头微观结构的影响:

(a)1300°C; (b)1320°C; (c)1350°C, (d)1380°C; (e)1400°C; (f)1420°C^[53]

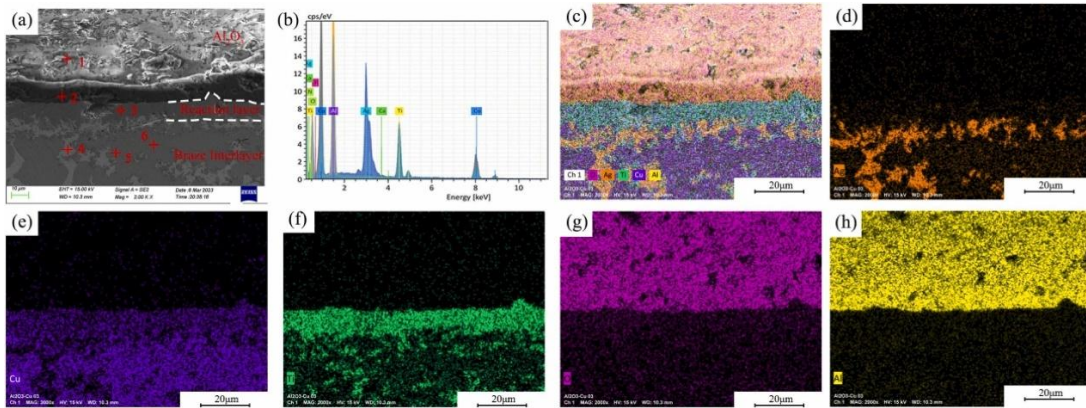


图 1-3 当 Ti 含量为 4.6 wt% 时, $\text{Cu}/\text{AgCuTi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 钎焊接头的显微组织:

(a)接头 SEM; (b~h)各元素 EDS 结果^[54]

1.2.2 扩散连接

扩散连接是一种在高温和施加一定压力下, 两母材接触表面的原子相互扩散, 从而实现材料之间冶金结合的连接技术。与钎焊连接不同, 扩散连接不需要钎料, 且连接过程中材料不发生熔化, 而是依靠原子在固态下的扩散来实现连接。扩散连接具有接头强度高, 接头组织纯净等优势, 在高端制造领域具有广泛的应用,

但对焊接母材的表面粗糙度要求较为严格，工艺成本较高，周期较长，具有一定的局限性。

Silva 等人^[36]使用 Ni/Ti 纳米多层膜中间层成功实现了 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间的可靠的扩散连接。首先通过磁控溅射在 Al_2O_3 陶瓷表面分别沉积了 12 nm、25 nm 和 60 nm 厚度的 Ni/Ti 多层薄膜，然后分别在 750°C 和 800°C 下，施加 5 MPa 压力下，进行 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间的扩散连接，扩散时间为 60 min。实验结果表明：无论采用哪一种厚度的 Ni/Ti 多层薄膜和扩散连接温度，均可实现 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间的有效连接，同时证明了通过改变纳米层薄膜的厚度来调控扩散接头显微组织的实验方案是可行的。当扩散连接温度为 750°C，薄膜厚度为 25 nm 时，焊缝的微观组织主要由 Ti_3Al 、 AlNi_2Ti 、NiTi 和 NiTi_2 相组成，如图 1-4 所示。同时纳米压痕实验结果表明，当薄膜厚度从 25 nm 增加到 60 nm 时，接头的硬度和弹性模量降低。

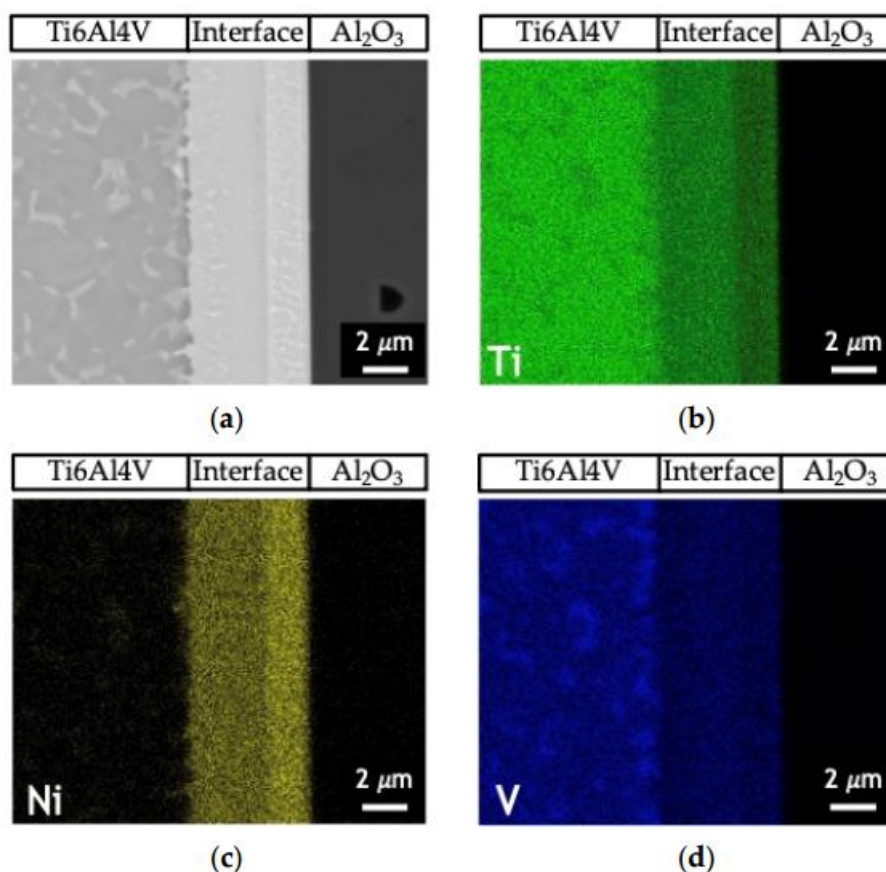


图 1-4 在 750°C，施加 5 MPa 下，采用 25 nm Ni/Ti 纳米薄膜扩散连接 Al_2O_3 和 TC4 接头的

SEM 和 EDS：(a) 整个接头；(b) Ti；(c) Ni；(d) V^[36]

Lin 等人^[38]分别在 250°C、300°C 和 350°C 的温度下，使用 Ti-0.8La(wt%) 的金

属中间层对 Al_2O_3 陶瓷和纯铜基板进行扩散连接。实验结果表明：在扩散温度为 350°C ，施加 22~28 MPa 压力下，扩散 120 min 后 Al_2O_3 陶瓷和纯铜基板实现了可靠连接，接头成型良好。在反应过程中，Ti 和 La 向 Al_2O_3 陶瓷侧扩散，在界面处形成了均匀的扩散区域，没有裂纹或孔隙，如图 1-5 所示。研究还发现， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 接头的硬度从 Cu 到 Al_2O_3 陶瓷逐渐增加。由于 La 原子可以降低扩散过程中原子扩散所需的活化能，所以扩散温度升高，两种母材的硬度值略有下降，但由于 La 原子溶解到基质中，产生类似于固溶强化的强化机制，形成能够桥接裂纹并保持基体完整性的塑性区域，故扩散区域的硬度值升高。

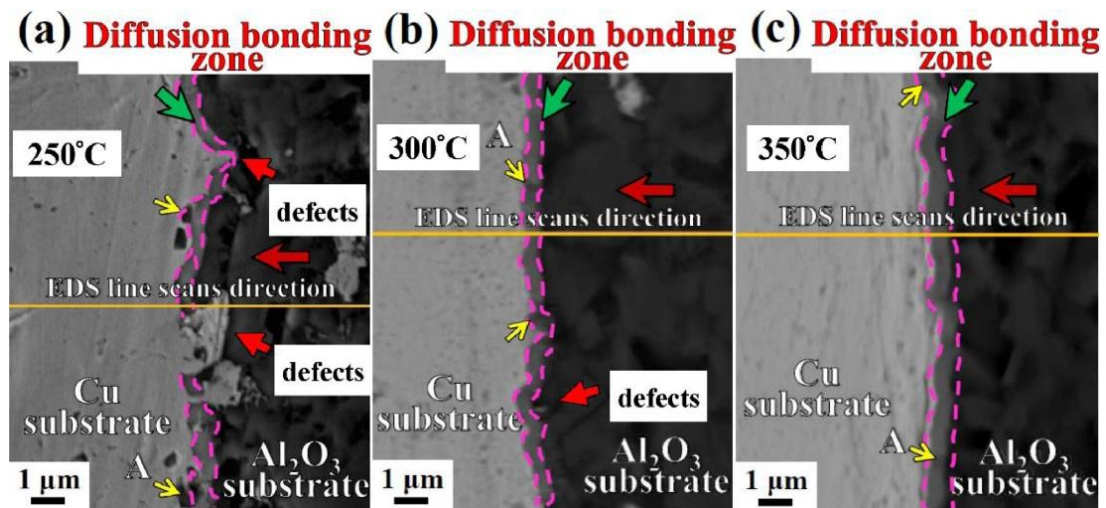


图 1-5 采用 Ti-0.8La(wt%)金属中间层扩散连接 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 接头的横截面 SEM:

(a) 250°C ; (b) 300°C ; (c) 350°C ^[38]

Bian 等人^[40]成功实现了 Al_2O_3 陶瓷和 Ti-13Nb-13Zr (TNZ) 合金之间的扩散连接。研究表明：在 1175°C ，施加 3 MPa 的压力下，扩散连接 60 min 后，得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TNZ}$ 接头的典型微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}+\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{AlNb}_2/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Ti}_3\text{Al}+\text{Ti}(\text{s},\text{s})/\text{TNZ}$ ，如图 1-6 所示。Ti 元素的存在有助于 TNZ 和 Al_2O_3 陶瓷之间的冶金结合。Nb 与 Al_2O_3 陶瓷反应形成 Nb_2O_5 和 AlNb_2 相，在接头结合中起着重要作用，能够显著地提高接头的力学性能。当扩散连接温度升高，TiAl 层和 Ti_3Al 层逐渐增厚，而 Nb_2O_5 和 AlNb_2 的含量先增加后减少。当扩散连接时间延长时，接头的显微组织也发生同样的变化。当扩散温度为 1175°C ，施加 3 MPa 的压力下，扩散 60 min 后，接头平均剪切强度达到最大值为 52.0 MPa，接头断裂主要发生在 Al_2O_3 陶瓷处。

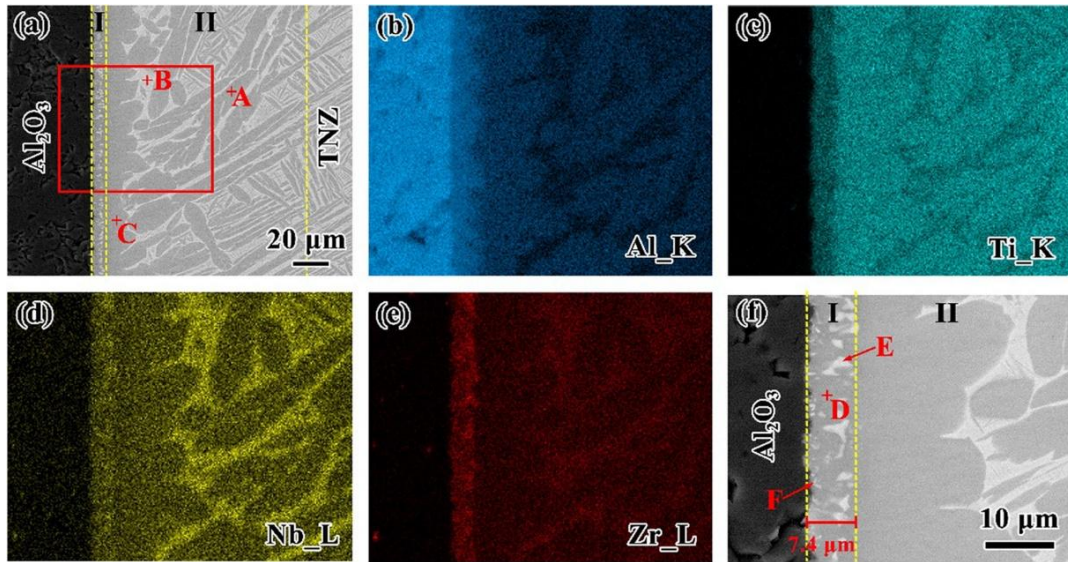


图 1-6 在 1175°C，施加 3 MPa 的压力下，扩散连接 60 min 后，

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TNZ}$ 扩散焊接的接头的典型显微组织^[40]

1.2.3 瞬时液相连接

瞬时液相连接（TLP）是一种先进的材料连接方法，在接头处会先形成短暂的液相，润湿母材表面，随后液相发生等温凝固，最终实现母材之间的可靠连接。它结合了钎焊和扩散焊的优点，不仅降低了连接时的反应温度，而且具有接头成分均匀化等优势，被广泛应用于材料的连接。

Long 等人^[42]通过磁控溅射制备了独立的 Al/Ni 纳米多层薄膜，并使用其作为中间层实现了 Al_2O_3 陶瓷和 Cu 之间的瞬态液相连接。结果表明：在氮气环境中，分别在 550°C、650°C 和 750°C 连接温度下，保温 30 min 后，均得到成型良好的接头，如图 1-7 所示。接头的剪切强度测试结果表明，使用 Ni/Al 纳米多层薄膜作为中间层的接头剪切强度明显高于不使用中间层的接头。此外，接头的剪切强度随着温度的升高而提高，在 750°C 时最大达到 88 MPa，证明了在连接过程中，固态原子扩散速率和扩散程度都随着温度的升高而上升，从而提高了接头的剪切强度。

Dehkordi 等人^[43]采用不同厚度的氧化铈实现了 Al_2O_3 陶瓷之间的瞬态液相连接，并且得出结论：当连接温度为 880°C，保温时间为 8 h，氧化铈的厚度为 15 μm 时，接头的剪切强度最高，达到 55 MPa。随着保温时间的延长，生成的晶须化合物从母材生长到焊缝中，晶须化合物会削弱接头力学性能，如图 1-8 所示，故接头平均剪切强度逐渐下降。同时剪切强度测试结果还表明，在相同连接

温度和保温时间下,采用厚度为 $15\ \mu\text{m}$ 的氧化铈所得到的接头剪切强度优于采用 $20\ \mu\text{m}$ 的氧化铈所得到的接头。

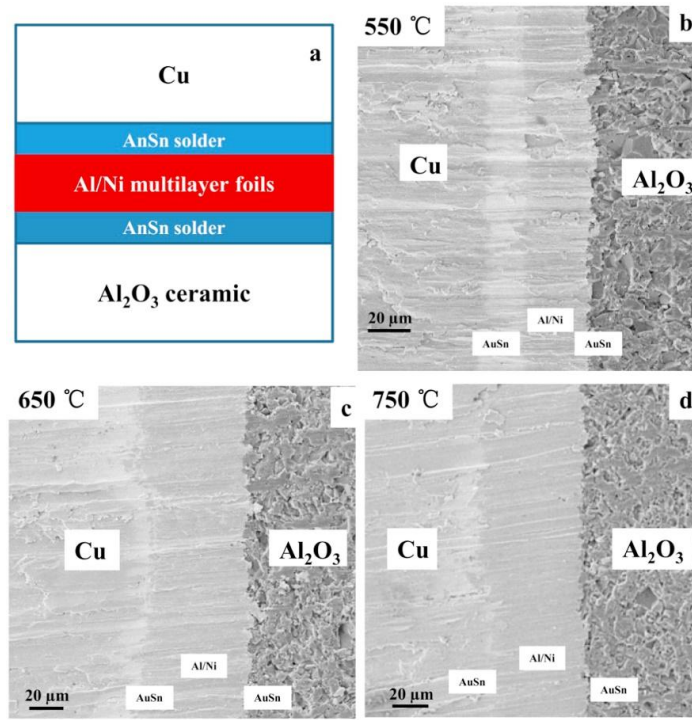


图 1-7 不同连接温度下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 接头的 SEM:

(a)装配方式示意图; (b)550°C; (c)650°C; (d)750°C^[42]

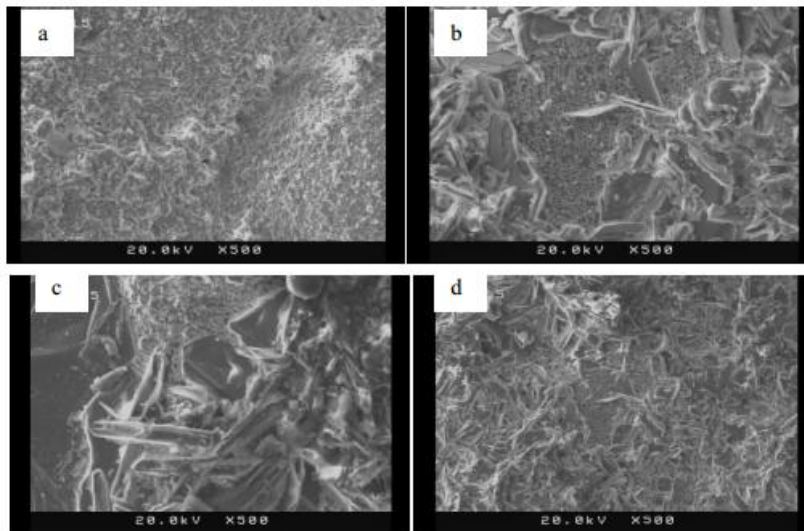


图 1-8 在 880°C 下, TLP 连接的接头断裂表面的 SEM:

(a)0.5 h; (b)2 h; (c)4 h; (d)8 h^[43]

Cheng 等人^[44]首先在 Al_2O_3 陶瓷上分别沉积了 Ni、Cu、Ge 和 Si 薄膜,再使用瞬态液相连接实现了与 Al 和 Al_2O_3 陶瓷之间的有效连接,如图 1-9 所示。结果表明:所有沉积的金属膜都与 Al 反应,溶解在 Al 中,并在接头中形成共晶液

相，润湿并结合 Al_2O_3 。由于 Al 中含有杂质 Fe，故在母材 Al 中形成 Al_9Fe_2 和 Al_3Fe 金属间化合物。剪切强度测试结果表明：沉积有 Ni 膜的 Al/ Al_2O_3 接头剪切强度最高，为 33.74 MPa；沉积有 Ge 膜和 Si 膜的 Al/ Al_2O_3 试样在与 Al 结合之前，由于 Ge 和 Si 在 Al_2O_3 表面发生氧化，故接头力学性能较差。

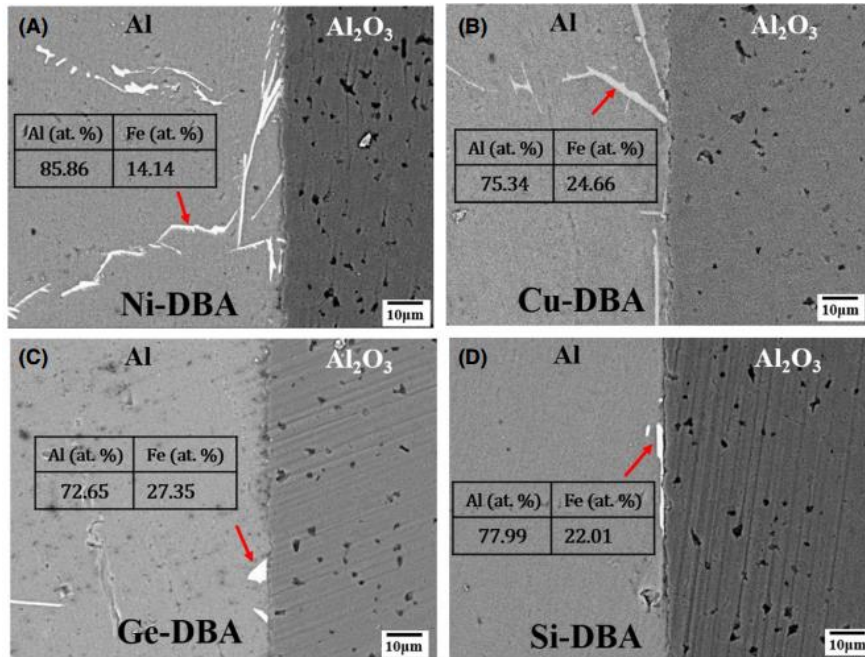


图 1-9 Al_2O_3 表面沉积不同金属薄膜后，Al/ Al_2O_3 接头的 SEM:

(a)Ni; (b)Cu; (c)Ge; (d)Si^[44]

1.3 陶瓷和金属钎焊接头缓解残余应力研究现状

在陶瓷和金属的钎焊连接过程中，由于母材之间或者母材和钎料之间的 CTE 差异，会导致钎焊接头中产生较大的残余应力，严重的削弱接头的力学性能，影响接头的质量。故缓解接头的残余应力成为当下研究的热点之一。目前，缓解接头的残余应力的方法主要有添加软中间层，添加硬中间层和复合钎料法。

1.3.1 添加软中间层

添加软中间层法：在接头处添加硬度低但延展性较好的金属材料如纯金属 Al、Ni 和 Cu 等^[55-59]，或者具有泡沫骨架的金属，如泡沫 Cu 和泡沫 Ni 等^[60-64]，借助软中间层的塑性变形来吸收接头产生的残余应力，从而提高接头的力学性能。

Zhu 等人^[58]采用两步钎焊法，使用 Ag-Cu-Ti/Cu/BNi-2 复合中间层钎料钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 4J42，研究中间层 Cu 的厚度对 Al_2O_3 /4J42 接头显微组织和力学性能的影响。结果表明： Al_2O_3 陶瓷侧的主要反应物是 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 、Ti-O 和 Al 基化合

物。研究发现，Cu 的厚度是影响接头微观组织和力学性能的一个重要因素。当中间层 Cu 的厚度较薄，为 50 μm 时，无法阻止 Ti 元素的扩散，接头组织呈现出不连续的岛状结构，导致反应层宽度较薄，接头剪切强度较低；当 Cu 的厚度增加到 100 μm 时，不仅有效地阻止了 Ti 元素的扩散，如图 1-10 所示，而且还可以吸收接头中产生的残余应力，此时接头的剪切强度达到最大，为 100 MPa；随着中间层 Cu 的厚度进一步增加至 150 μm 或 200 μm 时，则可以完全阻止 Ti 的扩散，但较厚的 Cu 层会降低接头的力学性能。

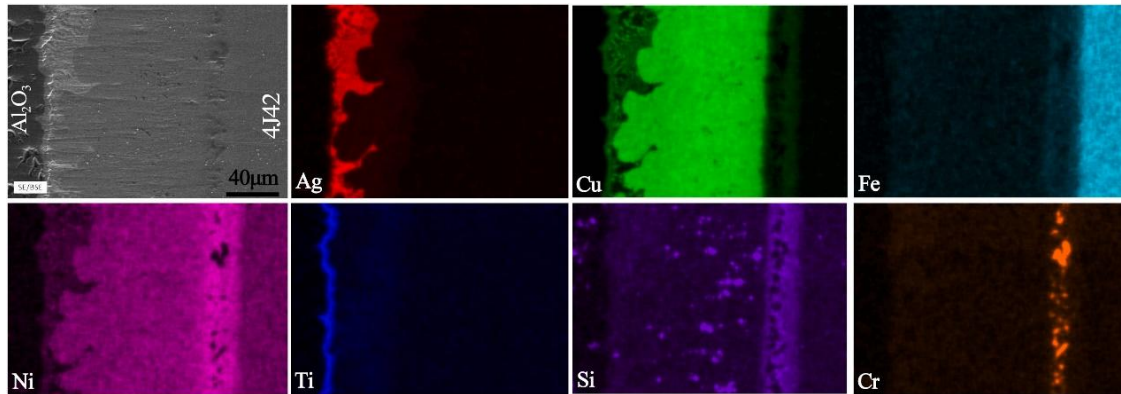


图 1-10 使用 100 μm 中间层 Cu 得到的 Al_2O_3 /4J42 接头的 SEM 和各元素分布^[58]

Wang 等人^[61]使用 AgCuTi/泡沫 Cu/AgCuTi 多层钎料在真空环境下钎焊 Inconel 718 (In718) 镍基高温合金和 SiC 陶瓷，如图 1-11 所示。结果表明：泡沫 Cu 的存在有效地缓解了接头的残余应力。钎焊接头在不同温度下均实现了有效连接，在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 15 min 后钎焊接头的显微组织主要为 TiC、TiC+Ti₅Si₃+Ni₂Si+Cu(s,s)+Ag(s,s)和 TiC+TiNi₃。当钎焊温度为 880 $^{\circ}\text{C}$ 时，界面结合较弱，反应层厚度非常薄；在 910 $^{\circ}\text{C}$ 时，接头处的脆性相 TiC 和 Ti₅Si₃生成并团聚，对接头强度产生不利影响；而当钎焊温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时，钎焊接头两侧的反应层厚度适中，故在 900 $^{\circ}\text{C}$ 时接头剪切强度达到最大，为 43 MPa。在不同钎焊温度下得到的钎焊接头的断裂模式均为脆性断裂。

Sun 等人^[62]分别使用 Ag-Cu-Ti 单层钎料和 Ag-Cu-Ti/泡沫 Ni/Ag-Cu-Ti 多层钎料真空钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。结果表明：当使用 Ag-Cu-Ti 单层钎料时，接头出现裂纹；而当使用 Ag-Cu-Ti/泡沫 Ni/Ag-Cu-Ti 多层钎料时，得到了无裂纹缺陷的钎焊接头，如图 1-12 所示，并且接头的剪切强度得到了显著提高，从 18.4 MPa 提高至 72.1 MPa，增加了 292%。同时使用 Abaqus 软件模拟了钎焊过程中的热残余应力，模拟结果表明，采用 Ag-Cu-Ti/泡沫 Ni/Ag-Cu-Ti

多层钎料钎焊接头的残余应力分布比 Ag-Cu-Ti 单层钎料钎焊接头更均匀，并且 Al_2O_3 陶瓷上的最大残余应力从 449.9 MPa 降低到 74.7 MPa。

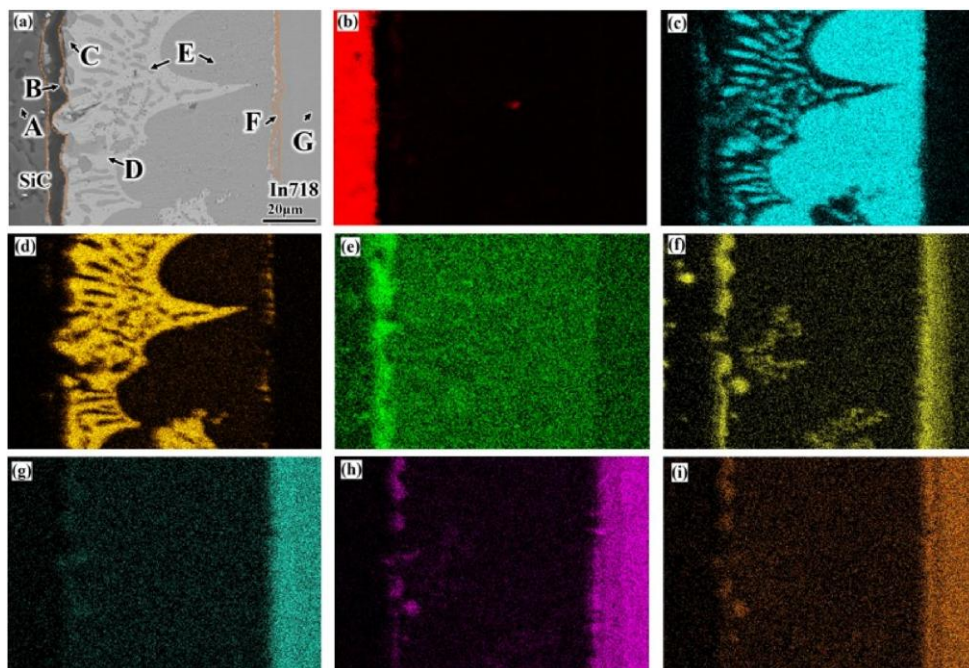


图 1-11 在 900°C 下保温 15 min 后 SiC/In718 接头的微观结构和各元素分布：

(a) 钎焊接头的微观结构；(b) Si；(c) Cu；(d) Ag；(e) C；(f) Ti；(g) Cr；(h) Ni；(i) Fe^[61]

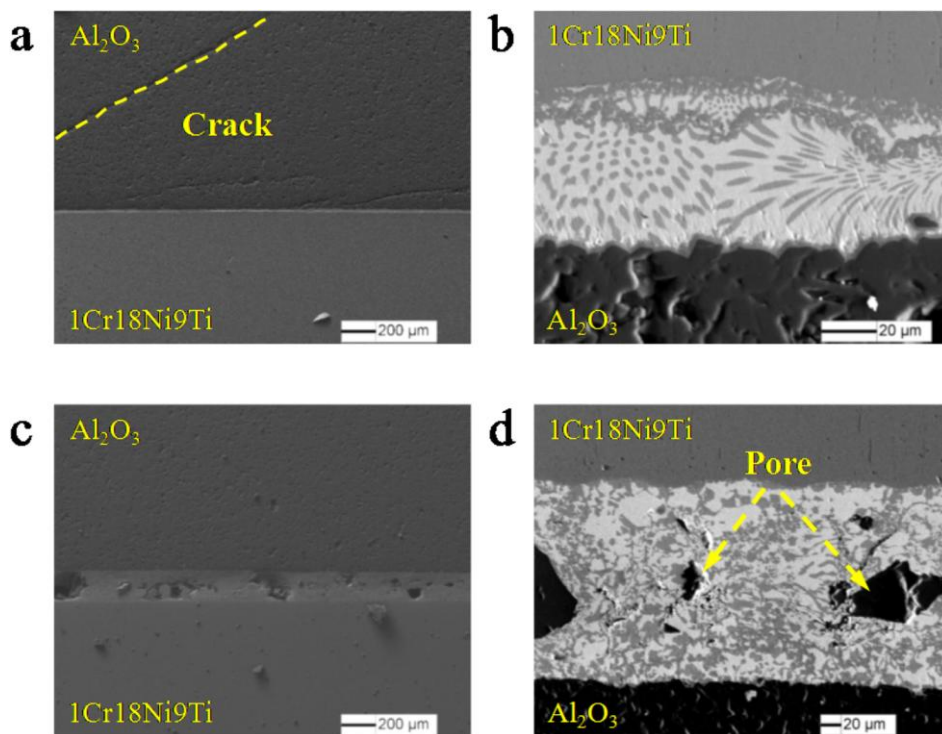


图 1-12 钎焊接头的 SEM：

(a, b) 使用 Ag-Cu-Ti 单层钎料；(c, d) 使用 Ag-Cu-Ti/泡沫 Ni/Ag-Cu-Ti 多层钎料^[62]

1.3.2 添加硬中间层

添加硬中间层法：一般采用热膨胀系数较低，弹性模量较高的硬质材料作为中间层，如 W、Nb 和 Mo 等^[65-69]，利用其自身较小的 CTE 实现陶瓷和金属之间热膨胀的平稳过渡，从根源上减小接头产生的残余应力。

Sun 等人^[65]采用在 Ag-Cu-Ti 钎料中添加中间层 W 钎焊 Invar 合金和 $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ 陶瓷，得到了成型良好的钎焊接头，还详细地分析了中间层 W 的添加对接头性能的影响。研究发现：与单层 Ag-Cu-Ti 钎料相比，中间层 W 可以有效地防止 Fe 原子和 Ni 原子在 $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ 陶瓷侧与 Ti 原子发生反应。同时有限元分析结果表明，中间层 W 的添加不仅可以将接头最高应力峰值从 350 MPa 降低到 225 MPa，而且可以将最高应力峰值从 $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ 陶瓷与钎料结合界面处转移到中间层 W 和钎料结合界面处， $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ 陶瓷与钎料结合界面的最高应力从 350 MPa 降至 110 MPa，如图 1-13 所示。

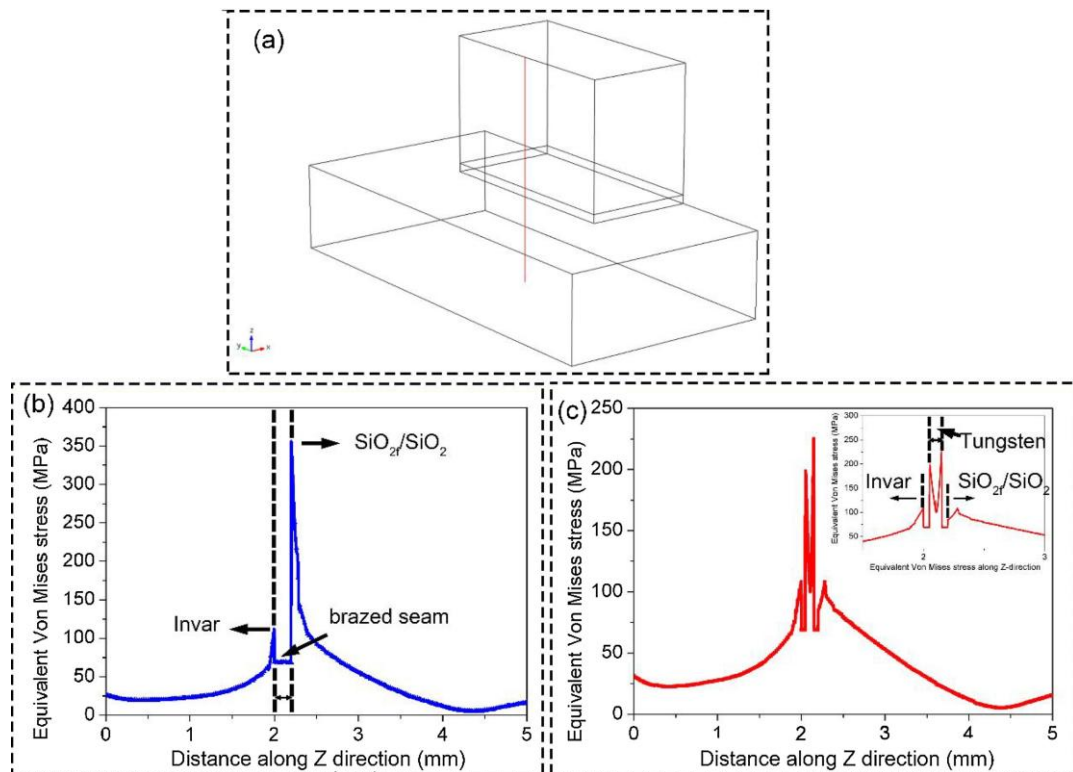


图 1-13 钎焊接头的等效 Von Mises 应力分布：

(a)应力分布路径示意图；(b)单层 AgCuTi 中间层钎焊接头的等效 Von Mises 应力与沿 Z 方向距离的关系；(c)复合中间层^[65]

Pan 等人^[66]使用 Ag-Cu-Ti/Mo/Ag-Cu-Ti 复合中层间钎焊 2Si-B-3C-N 陶瓷和金属 Nb，如图 1-14 所示。研究表明：在不使用中间层 Mo 或使用 50 μm 厚度的

中间层 Mo 时，在 2Si-B-3C-N/TiC 界面附近出现贯穿裂纹；在使用厚度超过 100 μm 的中间层 Mo 进行钎焊时，接头中没有发现微裂纹等缺陷，如图 1-14 所示，随着中间层 Mo 厚度的增加，接头的力学性能逐渐提高，当中间层 Mo 厚度为 250 μm 时，剪切强度达到最大，为 48 MPa。对不同中间层 Mo 厚度的试样进行有限元残余应力分析，结果表明，中间层 Mo 的添加可有效降低接头的残余应力，初始裂纹的尺寸随着 Mo 层厚度的增加而减小。

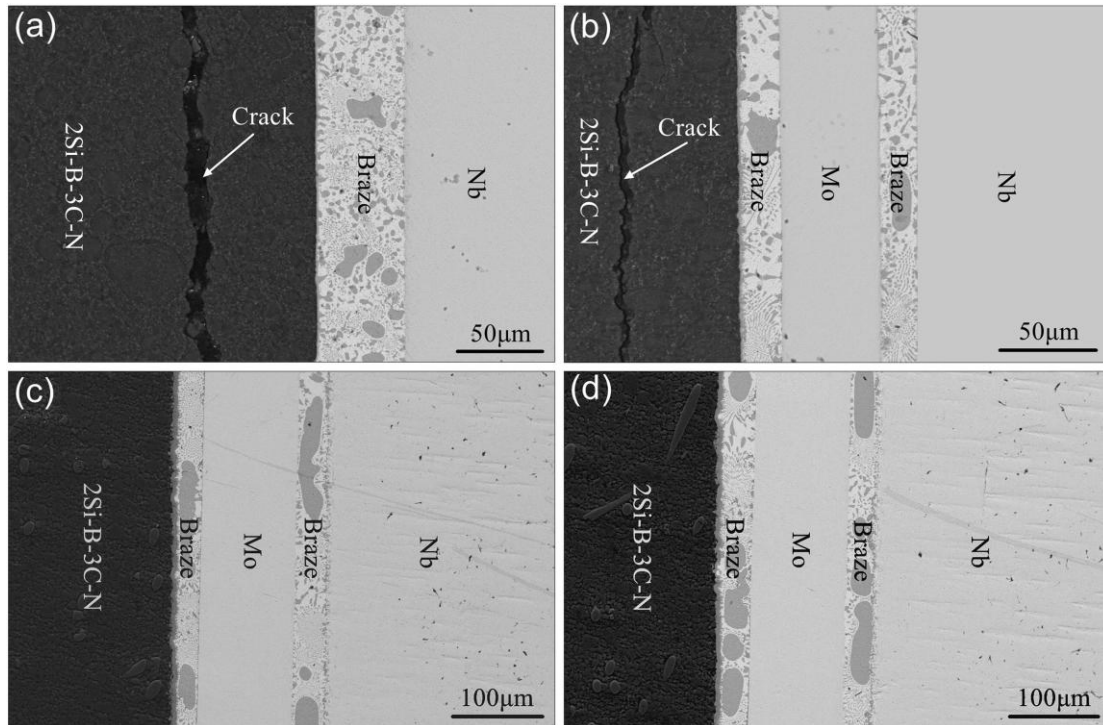
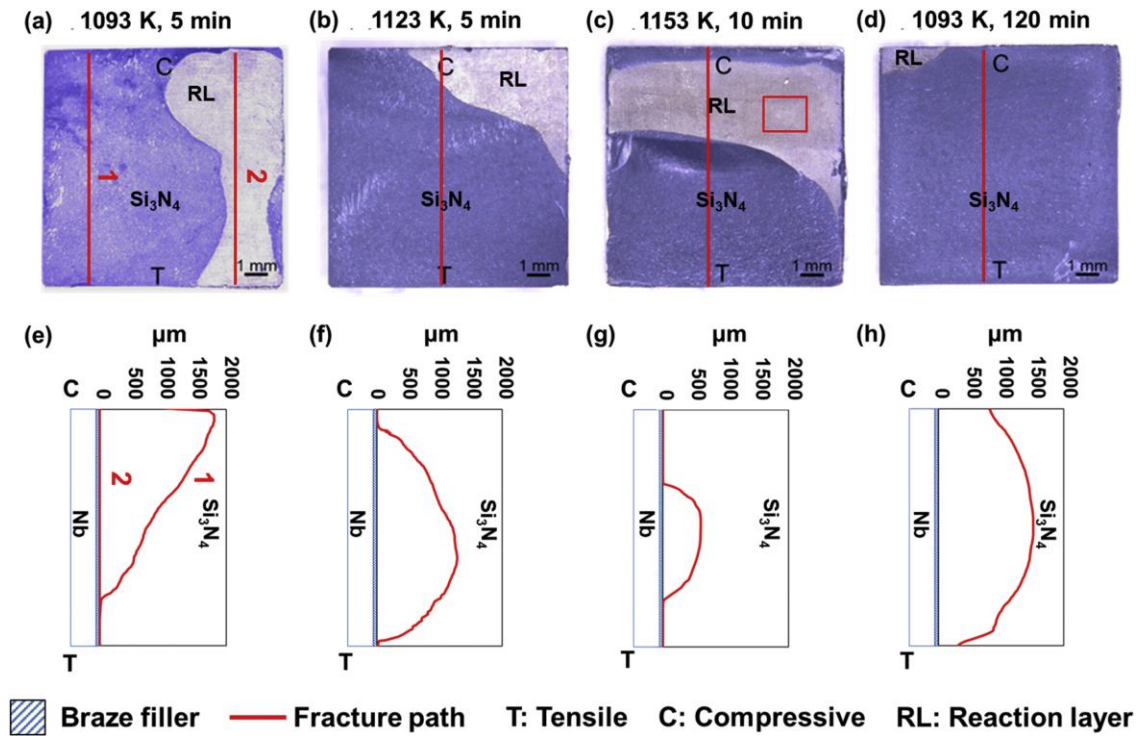


图 1-14 采用不同厚度的中间层 Mo 钎焊 2Si-B-3C-N 陶瓷和金属 Nb 得到的钎焊接头的 SEM 和 BSE: (a)不含中间层 Mo; (b)50 μm ; (c)100 μm ; (d) 150 μm ^[66]

Ong 等人^[67]使用 AgCuTi 钎料和 2 mm 厚的 Nb 片组成复合中间层成功实现了 Si_3N_4 和 Ti 的钎焊连接。研究发现，中间层 Nb 的添加不仅有效地阻止了过多的 Ti 原子向 Si_3N_4 陶瓷侧扩散，而且减少了 Si_3N_4 和 Ti 母材之间的 CTE 失配。当在低温下短时间钎焊时，在 Ti/Nb 界面，由于较高的 Ti 浓度导致形成由 $\text{CuTi}_2/\text{CuTi}/\text{Cu}_4\text{Ti}_3/\text{Ag (s.s)}/\text{Cu}_4\text{Ti}/\text{Cu}_4\text{Ti}_5$ 组成的多层金属间化合物，然后随着温度的上升或保温时间的增加转变为 $\text{CuTi}_2/\text{CuTi}/\text{Ag(s.s)}/\text{CuTi}$ 。在室温下进行接头弯曲强度测试时，发现所有接头在 Nb/ Si_3N_4 界面处断裂， Si_3N_4 中残余应力的相对强度表现为其断裂高度，其中残余应力较大的接头断裂向远离 Nb 表面的方向传播，导致弯曲强度较低，如图 1-15 所示。


 图 1-15 不同钎焊工艺下，Nb/Si₃N₄ 的典型断裂形态和高度分布^[67]

1.3.3 复合钎料法

复合钎料法一般是指先往钎料中添加弹性模量高、热膨胀系数低的陶瓷颗粒，金属颗粒或负膨胀材料，如 Mo 颗粒^[70]、Nb 颗粒^[71]、Al₂O₃颗粒^[72]等^[73-77]，制备出复合钎料，然后采用复合钎料钎焊陶瓷和金属，最终在接头中形成具有热膨胀梯度的界面组织。该方法不仅可以降低钎料的热膨胀系数，减小钎料与陶瓷材料之间热膨胀系数的差异，从而减小接头中产生的残余应力；另一方面，在焊接过程中，硬质颗粒始终存在或者发生反应，在接头中充当增强相或生成增强相。由于弥散强化机制，对接头的力学性能产生有利影响^[78]。

Wang 等人^[70]分别采用 Ag-Cu-Ti 和 Ag-Cu-Ti+Mo 颗粒两种钎料在真空环境下实现了 Al₂O₃ 陶瓷和金属 Nb 之间的钎焊连接。研究表明：在 900°C 下保温 10 min 后，采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊 Al₂O₃/Nb 接头的典型界面组织为 Al₂O₃/Ti₃(Cu,Al)₃O/TiCu+Ti₂Cu₃+TiCu₄+Ag(s,s)+Cu(s,s)/Nb，采用 Mo 颗粒改性的复合钎料得到的钎焊接头中，大块 Ti-Cu 化合物消失，焊缝中形成大量细小相，如图 1-16 所示。与大块未溶解的 Mo 颗粒相比，溶解的 Mo 在细化组织方面能发挥更好的作用。采用有限元法（FEM）计算接头的残余应力变化，结果表明，当复合钎料中添加 8 wt% 的 Mo 颗粒时，Al₂O₃/Nb 钎焊接头的残余应力峰值降低至 253 MPa。

在 900°C 下保温 10 min 时 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ 钎焊接头的剪切强度可达 203 MPa。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ 钎焊接头的力学性能主要取决于细小 Ti-Cu 化合物的分散程度和 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度。

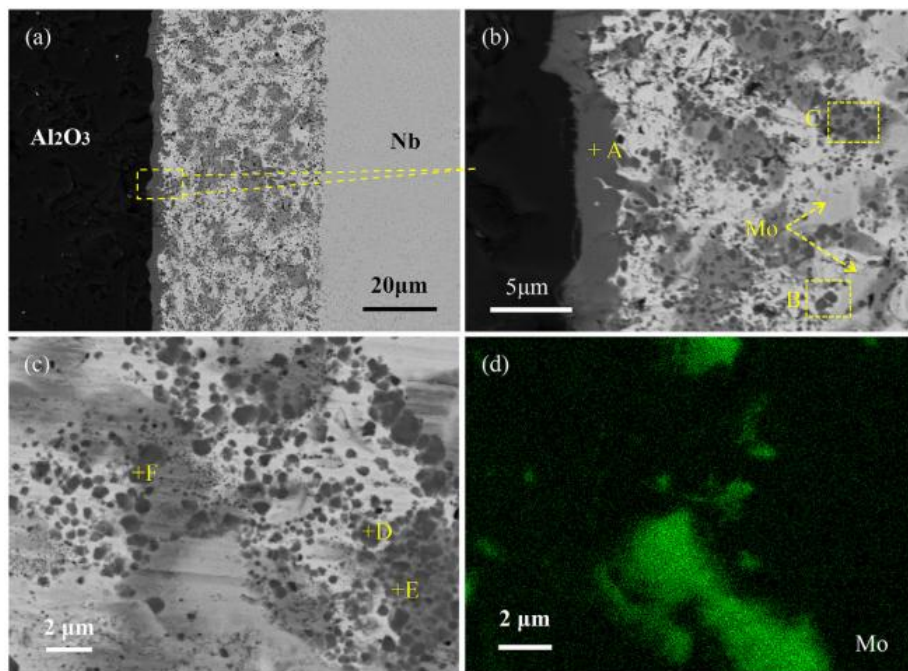


图 1-16 在 900°C 下保温 10 min 用 Ag-Cu-Ti+4 wt%Mo 复合钎料钎焊的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ 接头的微观组织：(a)整个接头；(b) Al_2O_3 陶瓷侧界面；(c)接头中部；(d)图(c)中的 Mo 元素分布^[70]

Dong 等人^[71]采用 Ag-Cu 钎料中添加 Nb 颗粒形成的复合钎料成功连接了高 Nb-TiAl 合金和 Al_2O_3 陶瓷。结果表明：在 900°C 下的钎焊接头可分为三个区域，且接头典型微观组织是 Nb-TiAl/ $\text{AlCuTi}+\text{AlCu}_2\text{Ti}/\text{Ag}(\text{s},\text{s})+\text{Cu}(\text{s},\text{s})+\text{Nb}/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，如图 1-17 所示。在 810°C 下，可以在接头中观察到宏观缺陷，但随着钎焊温度升高，可以获得没有任何缺陷的钎焊接头。 AlCu_2Ti 相的增加导致接头中 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度的增加。在 870°C 下保温 10 min 后，钎焊接头的剪切强度达到 228 MPa，与传统钎焊工艺相比有了显著提高。添加 Nb 颗粒和形成合适厚度的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层是提高剪切强度的主要原因。然而在高于 900°C 的温度下钎焊会导致 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度和接头中 AlCuTi 相的体积分数进一步增加，从而降低剪切强度。

Peng 等人^[72]采用往 AgCu28 钎料中添加不同含量的 Al_2O_3 颗粒形成的复合钎料钎焊 Ti_2AlNb 合金和 Al_2O_3 陶瓷。结果表明：不同 Al_2O_3 颗粒添加量下，钎焊接头均分为四个区域，分别是 Ti_2AlNb 附近的扩散区、复合固溶体区、

Ag(s,s)+Cu(s,s)基体反应区和 $Ti_3(Cu,Al)_3O$ 区。接头的剪切强度范围为 10.02 MPa 至 110.49 MPa。不同含量下，接头的断口形貌如图 1-18 所示。当 Al_2O_3 颗粒的添加量为 2 wt% 时，钎焊接头的剪切强度为 110.49 MPa。由于添加了 Al_2O_3 颗粒，可降低钎料的 CTE，减小钎焊过程中产生的残余应力，改善接头性能。但当 Al_2O_3 颗粒添加量过高时，由于 Ti_3Cu_3O 包覆的 Al_2O_3 颗粒的高弹性模量产生的钉扎效应降低了钎焊梁的塑性变形能力，对接头的力学性能有着不利影响。

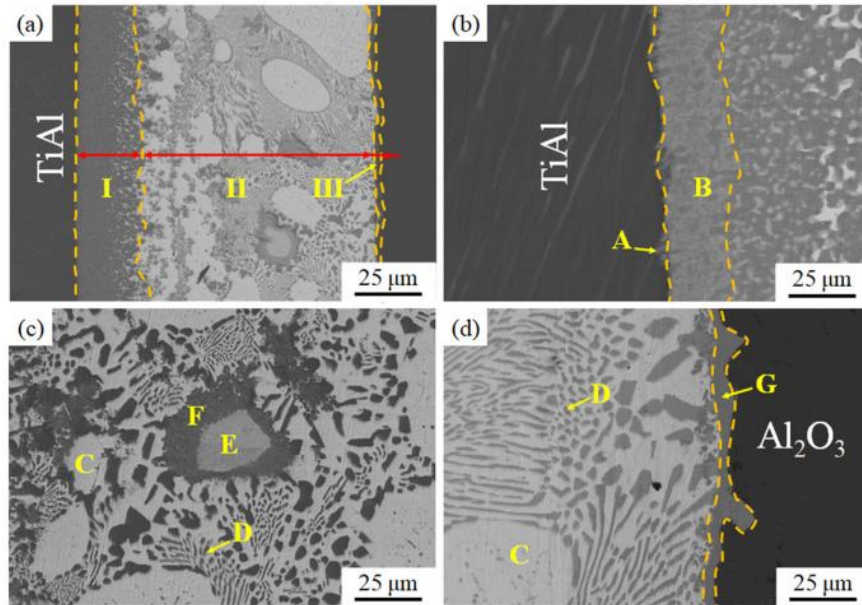


图 1-17 在 900°C 下保温 10 min 的高 Nb-TiAl/ Al_2O_3 接头的 SEM 图像：(a) 整个接头；(b) 反应区 I 中的 a 和 b 相；(c) 区 II 中标记的不同相；(d) 反应区 III 中的相^[71]

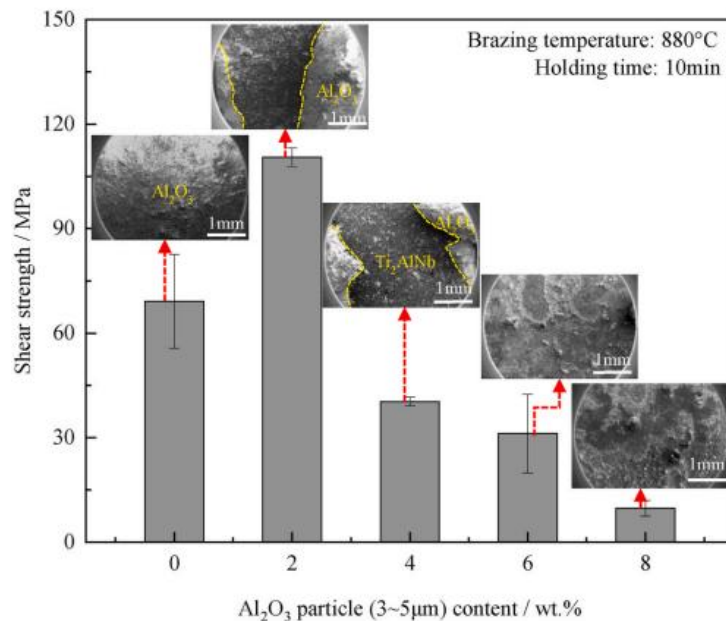


图 1-18 不同 Al_2O_3 颗粒添加量下 Al_2O_3/Ti_2AlNb 接头的剪切强度和断口形貌^[72]

1.4 本课题的主要研究内容

本课题为实现 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间可靠的钎焊连接,并缓解钎焊过程中产生的残余应力,拟采用纯 Cu 箔, Cu/Nb/Cu 复合中间层在真空环境下对二者进行钎焊连接,研究不同的钎焊工艺参数对接头显微组织和力学性能的影响。采用多种材料表征方法,对接头进行物相分析,探究接头界面的形成机理,通过万能力学试验机对接头的剪切强度进行测试,采用有限元模拟分析接头的残余应力,评估接头的力学性能。主要研究内容如下:

(1) 采用纯 Cu 箔钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金,对接头的典型组织进行分析。研究不同钎焊工艺参数对接头显微组织和力学性能的影响,对钎焊接头界面形成机理进行探讨。

(2) 采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金,分析接头的典型组织。研究不同钎焊工艺参数对接头显微组织和力学性能的影响,揭示接头形成机理。通过有限元模拟分析中间层 Nb 的添加对接头残余应力的影响。

(3) 先采用磁控溅射镀膜技术在 Al_2O_3 陶瓷表面镀 Ti 膜,再采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金。分析接头的典型微观组织,研究不同钎焊工艺参数对接头的显微组织和力学性能影响。

第 2 章 试验材料与方法

2.1 试验材料及前期预处理

2.1.1 试验材料

本文所使用的钎焊母材为 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金。其中, Al_2O_3 陶瓷通过干压烧结制备而成, 由广州市北龙电子有限公司提供, 其纯度为 96%, 密度为 3.7 g/cm^3 , 初始尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。金属母材 TC4 合金通过热轧制备而成, 由北京佳铭铂业有色金属有限公司提供, 密度为 4.5 g/cm^3 , 初始尺寸为 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。试验所用的 Cu 箔由安徽华东光电技术研究有限公司提供, 其纯度为 99.9%, 厚度分别为 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 和 $50 \text{ }\mu\text{m}$, 其中第三章试验所用 Cu 箔为 $100 \text{ }\mu\text{m}$, 第四章和第五章试验所用 Cu 箔为 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 。中间层所用 Nb 箔由清源金属材料有限公司提供, 其纯度为 99%, 厚度为 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 。

2.1.2 试验材料预处理

Al_2O_3 陶瓷因其硬度高且绝缘等特点, 故采用 STX-202A 型金刚石线切割机将其切割成 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 大小的试样。切割完成后, 依次采用 1000 目-2000 目的金刚石磨片将其表面打磨平整, 再分别使用粒度为 2.5 和 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏对待焊面进行粗抛和细抛处理。TC4 合金因其导电性良好, 使用 DK7720 型电火花切割机将其切割成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 大小的试样。切割完成后, 依次采用 1000 目-2000 目的 SiC 砂纸去除表面氧化层和杂质, 并打磨平整。采用 2000 目的 SiC 砂纸去除 Cu 箔和 Nb 箔表面的杂质, 随后将其切割成 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的薄片。在焊接前, 将所有实验材料放进装有无水乙醇的烧杯中超声清洗 10 min, 随后取出放置恒温干燥箱里干燥, 干燥完真空保存, 等待焊接。

2.2 实验设备及工艺

2.2.1 钎焊连接设备及工艺

本文所有的钎焊实验均使用来自上海钜晶提供的 SML-1550 型真空钎焊炉进行, 该设备如图 2-1 所示。该设备额定功率为 45 kW, 工作区域尺寸为 $250 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, 工作温度范围为 1550°C , 极限真空度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。



图 2-1 真空钎焊炉

具体的钎焊实验流程：首先将试验材料按照如图 2-2 所示（以第四章实验为例）装配好放置石墨模具中，确保各试验材料之间紧密接触，随后将石墨模具放置真空钎焊炉工作台中央，最后关紧钎焊炉腔门，准备焊接。首先打开机械泵，将腔体内真空度抽至 8 Pa 以下，随后打开扩散泵预热。预热 40 min 后，继续将腔体真空度抽至低于 5.0×10^{-3} Pa 以下，开始运行加热程序。由于本文探讨的是不同温度和保温时间对接头组织和力学性能的影响，故先从室温升温至 500°C ，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，在 500°C 时，保温 10 min，再从 500°C 升温至目标温度，升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，根据工艺要求，在目标温度停留相应时间。工艺结束后，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率至 500°C ，最后随炉冷却至室温。

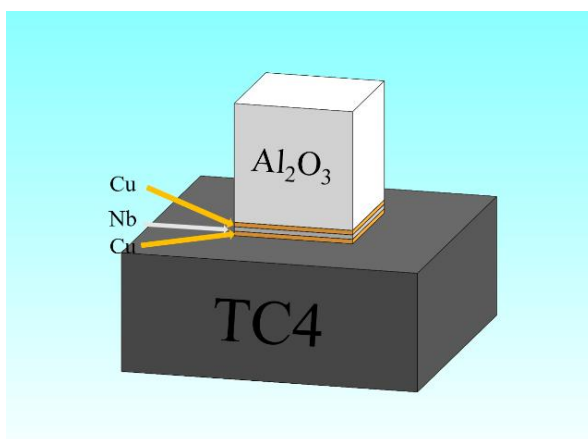


图 2-2 样品装配示意图

2.2.2 磁控溅射镀膜设备及工艺

Al_2O_3 陶瓷表面金属化镀膜使用的设备是鹏程半导体技术（深圳）有限公司生产的多功能磁控溅射仪，该设备如图 2-3 所示。该设备的极限真空度为 8×10^{-4}

Pa，设备包含两个溅射靶材，故可在真空环境下溅射多层薄膜。本文使用交流磁控溅射靶在 Al_2O_3 陶瓷表面沉积单层 Ti 膜。



图 2-3 多功能磁控溅射仪

磁控溅射镀膜的具体流程：将抛光处理后的 Al_2O_3 陶瓷试样用高温胶带粘在基片架上，随后关闭腔门，打开机械泵，降低腔内真空度。当腔体真空度达到 1.0×10^{-3} Pa 以下时，加热基底至 200°C ，待温度稳定后，打开保护气体气瓶阀门，通入 Ar 气至腔内气压为 1~5 Pa。然后将交流射频靶的工作功率升至 200 W，开始镀膜，镀膜时间为 2 h。

2.3 试样表征及力学性能测试

2.3.1 微观组织表征

钎焊实验完成后，将钎焊试样用金刚石线切割机垂直焊缝切割，依次使用 1000-2000 目的金刚石磨片打磨平整后，再使用粒度为 2.5 和 $1\ \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏对待焊面进行粗抛和细抛处理，最后使用震动抛光机，加入粒度为 $0.25\ \mu\text{m}$ 的金刚石悬浮液进行进一步的抛光处理，处理时间为 3 h。处理完成后，用无水乙醇超声清洗 10 min，清洗表面残留悬浮液。采用如图 2-4(a)所示日立 SU8010 冷发射场扫描电子显微镜 (SEM) 观察钎焊接头的显微组织，并使用其配备的 EDS 能谱仪分析各种元素在接头中的分布情况。

为了进一步研究接头的相组成，使用如图 2-4(b)所示 X 射线衍射仪 (XRD, RIGAKU, D-MAX Rapid II, 日本) 对钎接头进行物相分析，测试时的参数如下：工作功率为 5.4 kW，扫描光斑直径大小为 $200\ \mu\text{m}$ ，扫描范围角 (2θ) 为 $20^\circ \sim 80^\circ$ ，扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。采用共聚焦离子束 (FIB) 对接头中陶瓷侧附近的特征区域

进行切割减薄处理。采用如图 2-4(c)所示的美国 FEI 公司生产的 TecnaiG2F20, 220KV 场发射透射电子显微镜 (TEM) 结合选区电子衍射观察接头中典型组织的微观形貌, 并配备布鲁克能谱仪 (XFlash Detector 5030) 进行 EDS 能谱分析。



图 2-4 (a)扫描电子显微镜; (b)X 射线衍射仪; (c)FEI 透射电子显微镜

2.3.2 力学性能测试

将钎焊后的试样放置剪切模具中, 如图 2-5(a)所示, 并采用如图 2-5(b)所示日本 AGS-X10KN 型万能力学试验机对试样施加压力, 进行剪切强度测试, 测试时压头加载速度为 1 N/s。记录试样在断裂时的最大剪切力 F , 为确保数据的可靠性, 每个工艺参数的试样至少进行 3 次测试, 并取平均值。

接头的剪切强度计算公式为

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (2-1)$$

式中 τ ——剪切强度/MPa; F ——试样断裂时的最大载荷/N; S ——试样的横截面积/ mm^2

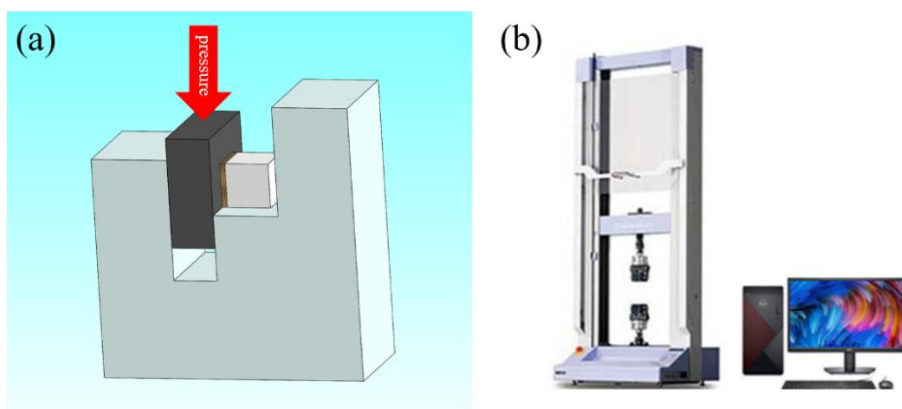


图 2-5 (a)剪切强度测试示意图; (b)万能力学试验机

采用英国 MML Nano Test Vantage 型纳米压痕仪对钎焊接头中组织的弹性模量和显微硬度进行测试, 测试时设置固定载荷为 50 mN, 得到载荷-压痕深度曲线。

第3章 Cu 箔钎焊 Al_2O_3 和 TC4 接头组织及力学性能研究

3.1 引言

Al_2O_3 陶瓷具有强度高, 良好的耐磨性, 耐高温性等独特的性能优势, 广泛应用于在航空航天、医疗军工和电子信息等领域。TC4 合金具有较高的比强度, 良好的耐热性和耐腐蚀性, 在航空航天领域等得到广泛的应用。钎焊是一种广泛应用于陶瓷材料与金属材料之间连接的方法, 通过钎焊实现 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间的可靠连接, 获得兼具二者优良性能的构件, 从而拓展二者的应用范围。纯金属 Cu 具有较低的弹性模量, 可通过自身的塑性变形, 吸收接头产生的残余应力, 提高接头的力学性能, 故在钎焊过程中常作为中间层使用。因此, 本章实验采用 $100\ \mu\text{m}$ Cu 箔在真空环境下钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金, 对接头的典型微观组织进行表征。研究钎焊工艺参数对接头显微组织和力学性能的影响, 对接头界面的形成机理进行探讨。

3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的典型微观组织分析

图 3-1 为使用 Cu 箔在 910°C 下保温 10 min 后得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的微观组织和各元素分布。如图 3-1(a)所示, 钎焊接头成型良好, 无气孔、微裂纹等缺陷。整个接头区域宽度约为 $93\ \mu\text{m}$, 并且可以明显看出, 接头由三个特征区域组成: Al_2O_3 陶瓷侧的连续反应层 (区域 I)、接头的中心区域 (区域 II) 和 TC4 合金侧的连续扩散层 (区域 III)。图 3-1(b)~(f)所示的元素分布表明: 区域 I 宽度很薄, 并出现了 Ti、Cu 元素的富集, 同时还有 Al 和 O 元素, 由此可以推测, 从 TC4 合金中扩散出来的 Ti 原子与来自 Cu 箔的 Cu 原子, 以及 Al_2O_3 陶瓷中的 Al 和 O 原子在 Al_2O_3 陶瓷侧发生反应, 形成反应层。该反应层的形成是实现陶瓷和焊缝之间良好结合的关键; 区域 II 主要含 Ti、Cu 元素, 还有少量的 Al 元素, 可以推测, 在钎焊过程中, Cu 和 TC4 发生冶金反应, 最终形成不同原子比例的 Cu-Ti 金属化合物; 区域 III 主要含有 Ti 元素, 同时还含有少量的 Cu、Al 和 V 元素, 说明 Cu 箔中的 Cu 原子也向 TC4 合金中扩散, 在 TC4 合金侧形成花纹状的扩散区域。

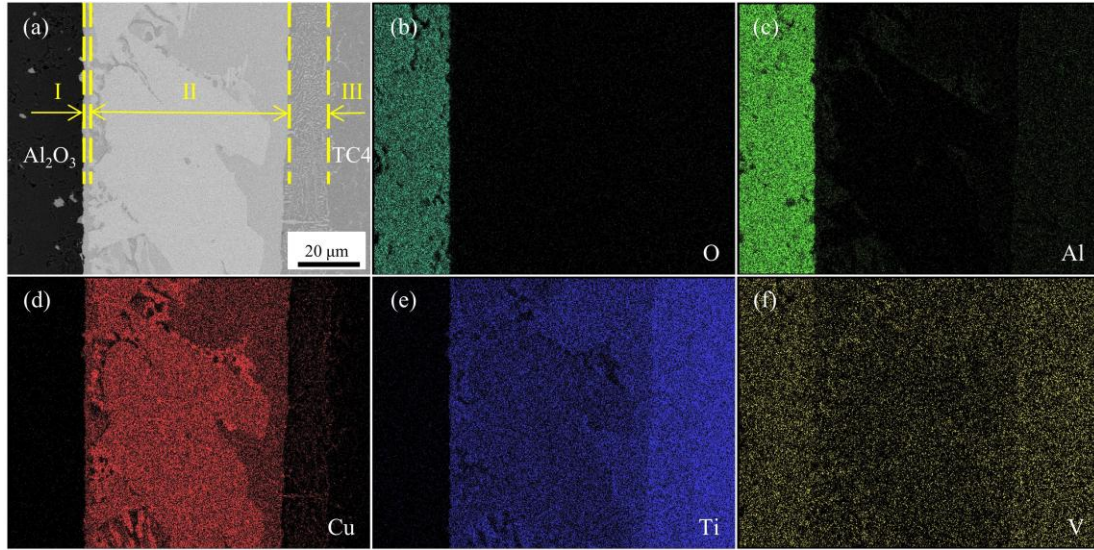


图 3-1 在 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头的 SEM 和 EDS:

(a) 接头 SEM; (b~f) 各元素 EDS 结果

图 3-2 为整个接头的微观组织及母材两侧放大后的特征区域。为了确定各区域的相组成，对图 3-2 中各相进行了能谱分析，结果如表 3-1 所示。I 区的连续反应层中的 A 相由 38.43 at.%Ti、33.49 at.%Cu 和 10.40 at.%O 元素组成，元素组成趋近于 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ ，此外还有 17.14 at.%的 Al。由文献可知^[79-82]，该反应物的产生是由于 TC4 母材中的 Ti 原子扩散到了 Al_2O_3 侧，且 Al_2O_3 陶瓷中的 O 原子对 Ti 原子有强烈的吸引作用，生成 TiO，随后 TiO 与钎料中的 Cu 和 TC4 母材溶解的 Ti 发生反应生成 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ ，该反应过程可以表述为：



由于 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 为 M_6X 型化合物^[83,84]， Al_2O_3 中解离的 Al 原子能够置换 Cu 原子，并且占据 Wyckoff c 位置^[85]，最终形成的产物为 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 。在区域 II 中，B 相由 Cu，Ti 和 Al 三种元素组成，且原子比接近于 2:1:1，结合 Al-Cu-Ti 的三元相图和文献分析^[52,71,85]，可推测该相可能为 AlCu_2Ti 。C 相中存在 Ti、V、Al 和 Cu 元素，由相关文献可知^[86,87]，Ti，V 元素可以以任意比例互溶，所以可以将 Ti 与 V 元素看成同一种元素，而 Al 原子可以占据 Cu 原子晶格，故可以将 Cu 元素和 Al 元素看成同一种元素。因为 C 相中 Ti 原子加 V 原子之和与 Cu 原子加 Al 原子之和的比例接近于 2:1，所以推测 C 相可能为 $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ ，具有 Ti_2Cu 类似的晶体结构和性质。D 相主要由 Ti 和 Cu 元素组成，且 Ti 原子与 Cu

原子和 Al 原子之和的比例趋近于 1:1, 推测可能的相为 $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})$ ^[87,88]。板条状 E 相由 Cu 和 Ti 元素组成, 且原子比接近 4:3, 可以推测 E 相可能为 Ti_3Cu_4 。在区域 III 中, F 相和 G 相中均含有大量 Ti 元素, F 相和 G 相中分别检测到 Al(17.06 at.%) 和 V(17.40 at.%)。由于 Al 是 α -Ti 稳定元素, V 是 β -Ti 稳定元素。因此, F 相为 α -Ti, G 相为 β -Ti。H 相主要由 Ti 和 Cu 元素组成, 且 Ti 和 Cu 元素比趋近于 2:1。由文献可知^[89], 在升温过程中, 钎料中 Cu 原子向 TC4 内扩散, Cu 元素可以降低 α -Ti 向 β -Ti 转变温度, 在 TC4 侧形成过饱和的 β -Ti。在冷却过程中, 过饱和的 β -Ti 会发生共析转变, 形成 $\text{Ti}_2\text{Cu} + \alpha$ -Ti, 故 H 相为 Ti_2Cu , 反应式如下:



α -Ti、 β -Ti 和 Ti_2Cu 三相混合在 TC4 侧形成扩散反应区, 形状类似于花纹状, 该花纹状组织在众多文献中均有报道^[90,91]。

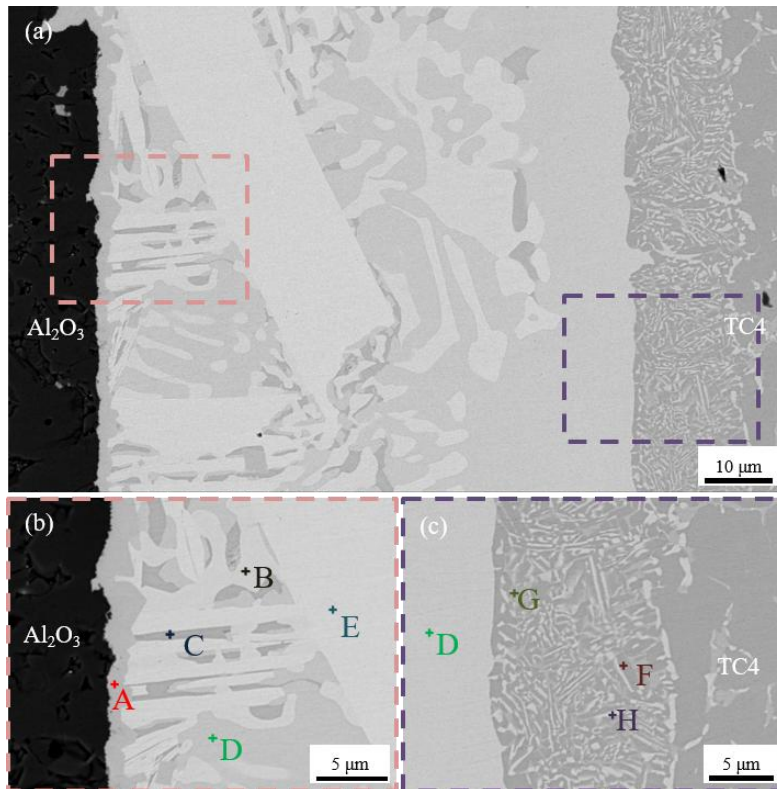


图 3-2 在 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头典型微观组织

为了获得更详细的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头信息, 并进一步确认接头中的相组成, 对接头进行了 TEM 分析, 结果如图 3-3 所示。根据界面的明场像和不同区域的选择区域电子衍射(SAED)结果, 可以确定标记为 i 的相的晶体结构为 TiCu (四方晶系, $P4/nmm$, 空间群 129, $a = b = 3.108 \text{ \AA}$, $c = 5.887 \text{ \AA}$)。标记为 ii 的相的晶体结构为 AlCu_2Ti (立方晶系, $Fm-3m$, 空间群 225, $a = b = c = 6.1094 \text{ \AA}$)。

标记为iii的相的晶体结构为 Ti_2Cu (四方晶系, $I4/mmm$, 空间群 139, $a = b = 2.944 \text{ \AA}$, $c = 10.786 \text{ \AA}$)。此外, 图 3-3(g~j)中的 SAED 图像中的斑点被分别识别为来自 $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[111]$ 晶带轴的衍射。

表 3-1 图 3-2 中各点 EDS 结果(原子分数, at.%)

点	O	Al	Ti	V	Cu	可能相
A	10.40	17.14	38.43	0.54	33.49	$\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$
B	0.97	22.88	21.36	0.00	54.79	AlCu_2Ti
C	7.51	17.31	45.40	16.06	13.72	$(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$
D	3.77	8.76	51.20	1.78	34.49	$\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$
E	-	3.09	41.88	1.09	53.94	Ti_3Cu_4
F	-	17.06	78.68	2.72	1.54	$\alpha\text{-Ti}$
G	-	9.21	67.86	17.40	5.53	$\beta\text{-Ti}$
H	5.72	8.74	60.32	0.67	24.55	Ti_2Cu

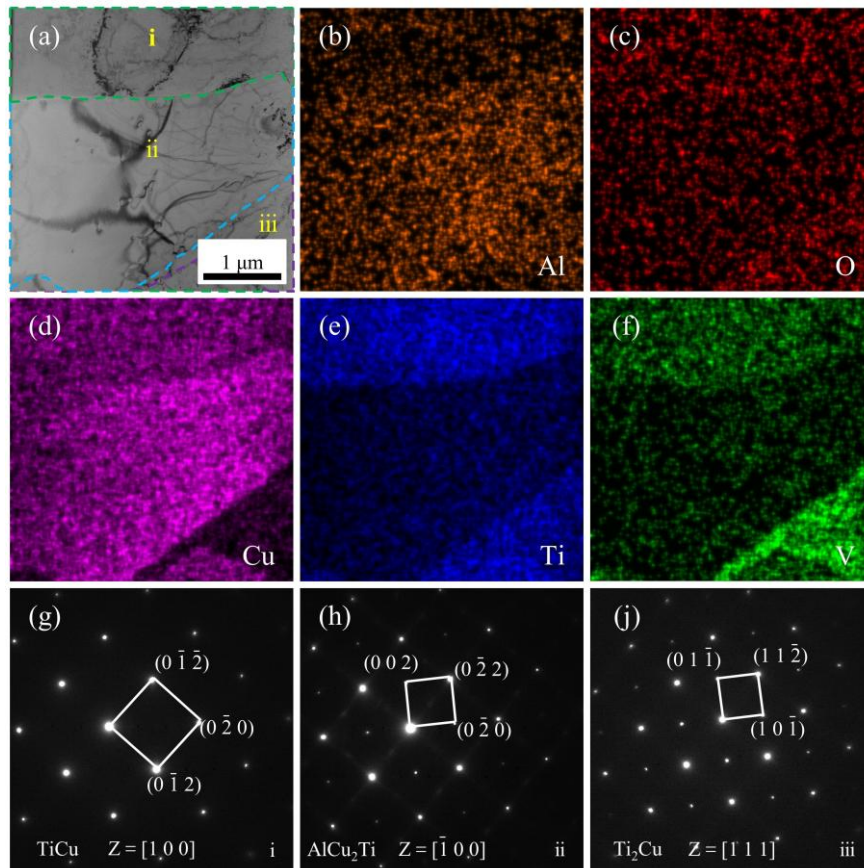


图 3-3 在 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头的 TEM 结果:

(a)界面的明场像; (b~f) Al、O、Cu、Ti 和 V 的元素分布; (g~j)相应的 SAED 图像

为了进一步确定接头中的相组成,对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头进行微区 XRD 分析, 结果如图 3-4 所示。XRD 结果表明, 接头中主要的相为 Al_2O_3 、 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 、 AlCu_2Ti 、 $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 、 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 和 Ti_3Cu_4 , 这与 EDS 和 TEM 分析结果一致。

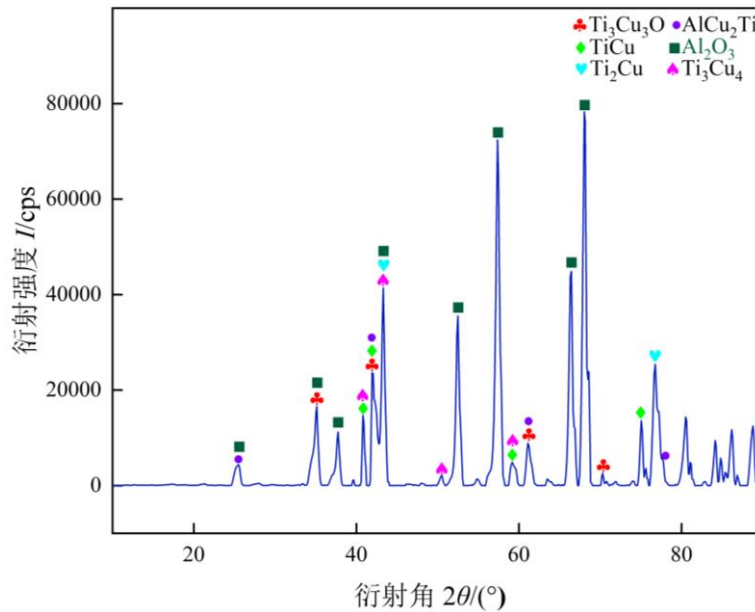


图 3-4 在 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头 XRD 图像

综合以上分析, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头的典型微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}/\text{AlCu}_2\text{Ti}+(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_3\text{Cu}_4/\alpha\text{-Ti}+\beta\text{-Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}/\text{TC4}$ 。

3.3 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织和力学性能的影响

3.3.1 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响

图 3-5 为不同钎焊温度下保温 10 min 得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 焊接接头的 SEM 图片。结果显示, 在各钎焊温度下, 均形成了结合良好的钎焊接头。

当钎焊温度较低, 为 900°C 时, 如图 3-5(a~c) 所示, 焊接接头整体宽度约为 133 μm 。由于接头中各原子扩散能力有限, 界面反应不充分, 所以位于 Al_2O_3 陶瓷侧的 I 区 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层整体宽度较窄。在 II 区中, 主要由大量的板条状的 Ti_3Cu_4 , 以及一些的不规则分布的 AlCu_2Ti 、 $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 和 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 金属化合物组成。同时在 TC4 合金侧的 III 区, 由于钎料中的 Cu 向 TC4 侧扩散能力有限, 生成的过饱和的 $\beta\text{-Ti}$ 较少, 因此最终冷却的 III 区的花纹状组织宽度较窄, 约为 12 μm 。当钎焊温度上升到 910°C 时, 如图 3-5(d~f) 所示, 焊缝整体宽度约为 93 μm 。由于钎焊温度升高, 接头中各原子扩散能力增强, 所以 I 区的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层和 III 区的花纹状组织整体宽度变厚, III 区宽度约为 17 μm 。同时钎焊温度升高, 钎焊过程中形成液态金属化合物流动性增强, 部分液态金属化合物溢出焊接接头。接头中液态金属化合物减少, 是接头整体宽度变窄的主要原因。当钎焊温度进一步升高至 920°C 时, 如图 3-5(g~i) 所示, 接头整体宽度约

为 64 μm 。由于温度进一步提高，原子的扩散能力进一步增强， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层变化不大，但III区的花纹状组织宽度继续变厚，约为 25 μm 。液态金属的金属流动性继续增强，溢出接头，因此接头整体宽度继续变窄。II 区中原来呈板条状的 Ti_3Cu_4 现连接成层， AlCu_2Ti 、 $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 和 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 等金属化合物含量减少。图 3-6 为在不同温度下，保温 10 min 后得到的接头的 XRD 图像，进一步证实了上述变化。

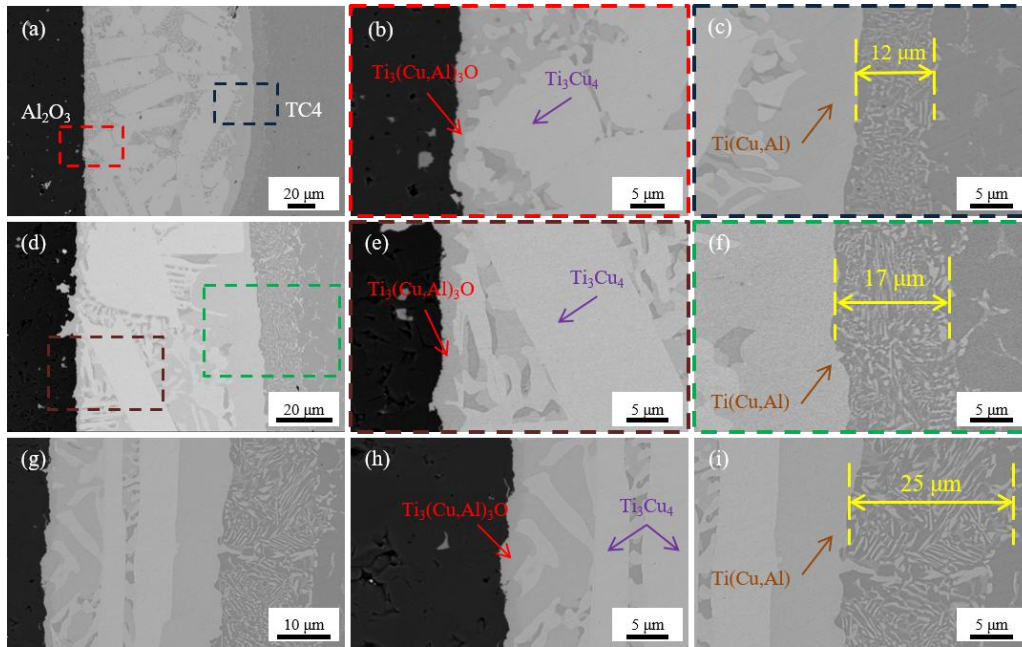


图 3-5 不同钎焊温度下，保温 10 min 的接头的微观组织：

(a~c)900°C；(d~f)910°C；(g~i)920°C

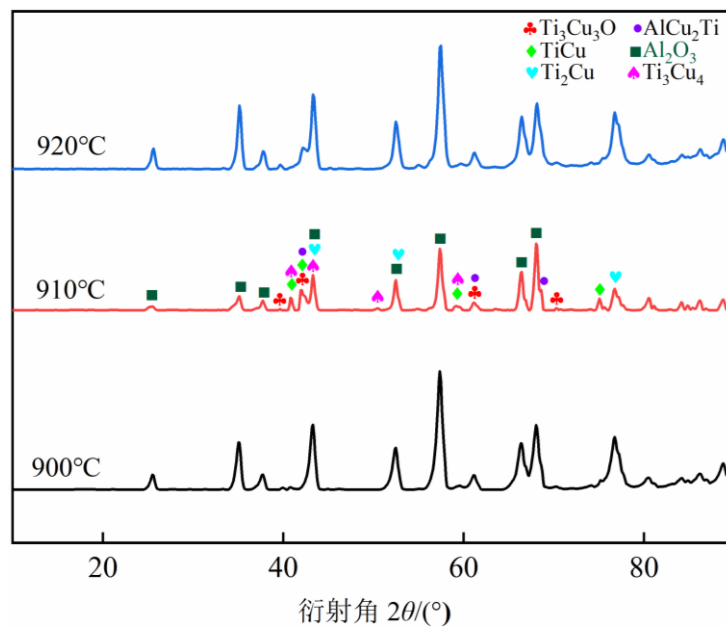


图 3-6 在不同温度下，保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头 XRD 图像

3.3.2 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响

通过剪切试验得到了不同温度下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的剪切强度如图 3-7 所示。由钎焊温度对接头显微组织的影响可知,当钎焊温度较低为 900°C 时, Al_2O_3 陶瓷侧的界面反应较弱,生成的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层较薄,故陶瓷与接头的连接强度较弱。对断裂处进行 SEM 观察,结果如图 3-8(a)和(d)所示。在接头断裂处仅发现 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 和 Al_2O_3 。因此可以推断, Al_2O_3 陶瓷与反应层之间残余应力较大,裂纹从较薄的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层和 Al_2O_3 陶瓷结合处萌生,最终沿着结合面向 Al_2O_3 陶瓷内部扩展发生断裂。此时剪切强度为 83 MPa。当钎焊温度升高到 910°C 时, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层变厚, Al_2O_3 陶瓷与接头结合较好。如图 3-8(b)和(e)所示,在断裂处不仅发现 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 和 Al_2O_3 , 还发现少许的 Ti_3Cu_4 。可以推断,反应层和陶瓷之间结合良好,裂纹在 I 区 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 和 II 区中 Ti_3Cu_4 晶界处萌生,穿过 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层,最终在 Al_2O_3 中发生断裂。其他金属化合物如 AlCu_2Ti 、 $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 和 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 晶粒细小,不规则的分布于 II 区中,起到细晶强化的作用,增强接头性能。因此, 910°C 的接头具有最大剪切强度为 102 MPa。当钎焊温度进一步升高到 920°C 时,在断裂处发现大量的 Ti_3Cu_4 , 如图 3-8(c)和(f)所示。这表明当 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 厚度达到一定时,接头中脆性的连续成层的 Ti_3Cu_4 对接头的力学性能产生不利影响,从而接头的剪切强度下降,此时剪切强度为 89 MPa。

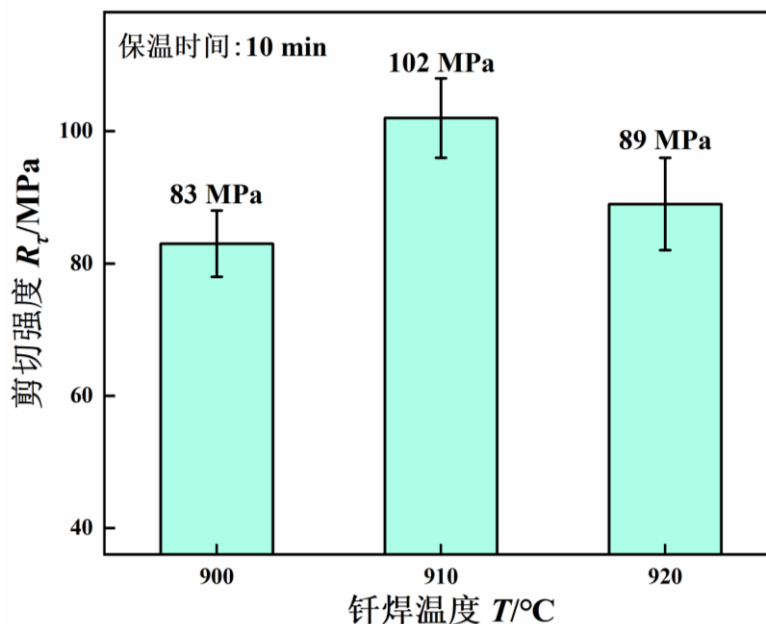


图 3-7 不同钎焊温度下, 保温 10 min 的接头的力学性能

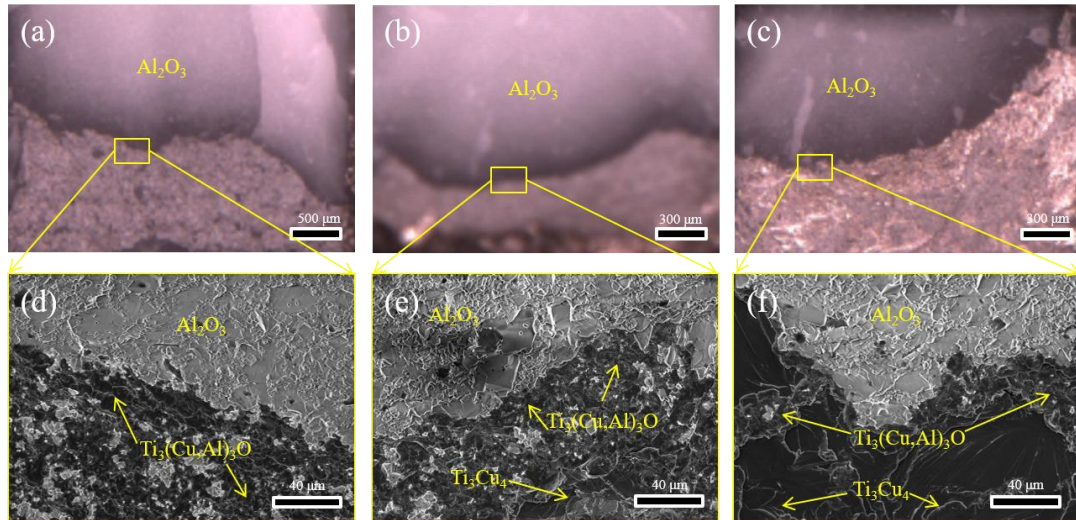


图 3-8 不同钎焊温度下，接头断口的宏观形貌和显微组织：

(a), (d)900°C; (b), (e)910°C; (c), (f)920°C

3.4 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织和力学性能的影响

3.4.1 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响

图 3-9 显示了在 910°C 下，不同保温时间下的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 焊接接头的 SEM 图片。当保温时间为 5 min 时，各原子扩散程度有限， Al_2O_3 陶瓷侧发生的界面反应程度有限，位于 I 区的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层宽度较窄。焊接接头的 II 区，主要由板条状的 Ti_3Cu_4 和不规则分布的 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 组成，还有部分 $\text{AlCu}_2\text{Ti} + (\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 组成，这与保温时间为 10 min 下的接头显微组织类型及分布基本一致。位于 TC4 一侧的 III 区的花纹组织宽度较薄，为 14 μm 。焊接接头整体宽度约为 103 μm 。当保温时间延长至 10 min 时，原子扩散程度提高，界面反应更加充分， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层宽度变厚^[92]。但由于在高温下 II 区中液态金属的流动性，部分液态金属随着保温时间的延长溢出焊接接头，II 区宽度变窄。III 区中的花纹状组织由于保温时间的延长，Cu 原子向 TC4 中扩散量增大，所以宽度增加到 17 μm 。此时焊接接头宽度为 93 μm ，呈缩小趋势。随着保温时间继续延长至 15 min，Ti 和 Cu 的扩散程度得到进一步提高， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层继续变厚，同时液态金属溢出量继续增加，使得 II 区宽度进一步缩小，金属相在接头中仍然存在，但含量相对较少。III 区的花纹状组织宽度增长到了 19 μm ，此时焊接接头宽度为 75 μm 。图 3-10 为在 910°C 下，不同保温时间下得到的接头的 XRD 图像，进一步证实了上述变化。

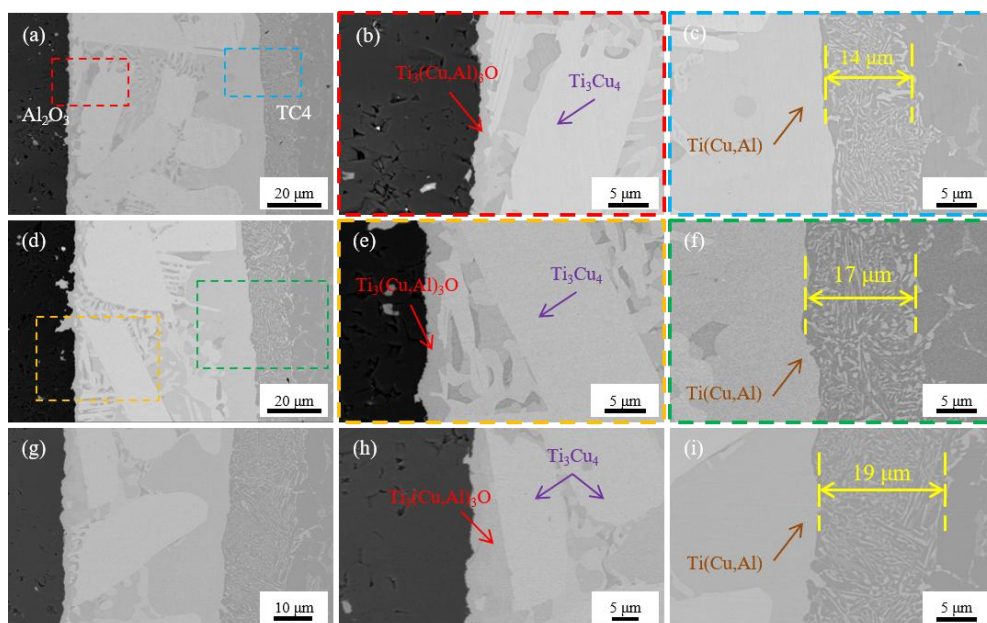


图 3-9 在 910°C 下，不同保温时间的接头的微观组织：

(a~c)5 min; (d~f)10 min; (g~i)15 min

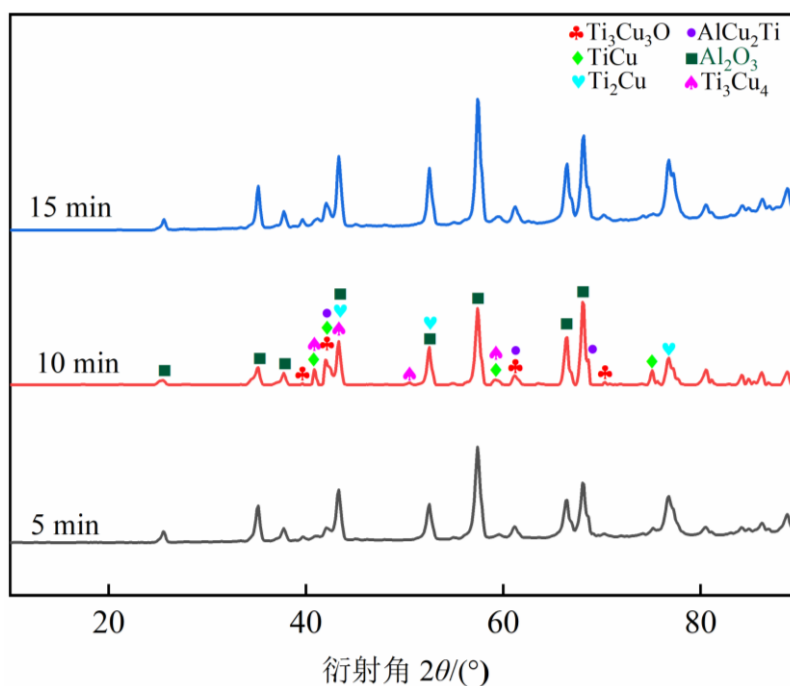


图 3-10 在 910°C，保温不同时间下的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头 XRD 图像

3.4.2 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响

通过剪切试验确定了在 910°C 下，不同保温时间的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的剪切强度如图 3-11 所示。当保温时间较短为 5 min 时，由于界面反应不充分， Al_2O_3 陶瓷侧的 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层太薄，接头与 Al_2O_3 陶瓷连接较弱。此时焊接接头断裂发生在 Al_2O_3 陶瓷和 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层界面处，接头的剪切强度较低，为

84 MPa。当保温时间延长至 10 min 时, $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层变厚, Al_2O_3 陶瓷与接头结合较好, 此时接头达到最大的剪切强度为 102 MPa。当保温时间继续增加至 15 min, $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层继续增厚。 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 是富含金属的稀释陶瓷相, 具有介于金属材料与陶瓷材料之间的物理性能, 具有硬度高, 脆性大的特点, 极易被压碎, 出现裂纹等缺陷。同时, $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 的热膨胀系数为 $15.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[93,94], 与 Al_2O_3 陶瓷的热膨胀系数 $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 相差较大, 导致接头产生较大的残余应力, 并且过厚的硬脆性反应层在接头中不利于残余应力的释放, 容易产生应力集中, 对接头的力学性能产生不利影响。众多文献报道称^[95,96], $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度需要控制在一定的范围内才能获得力学性能优异的钎焊接头。因此, 此时的剪切强度降低至 89 MPa。

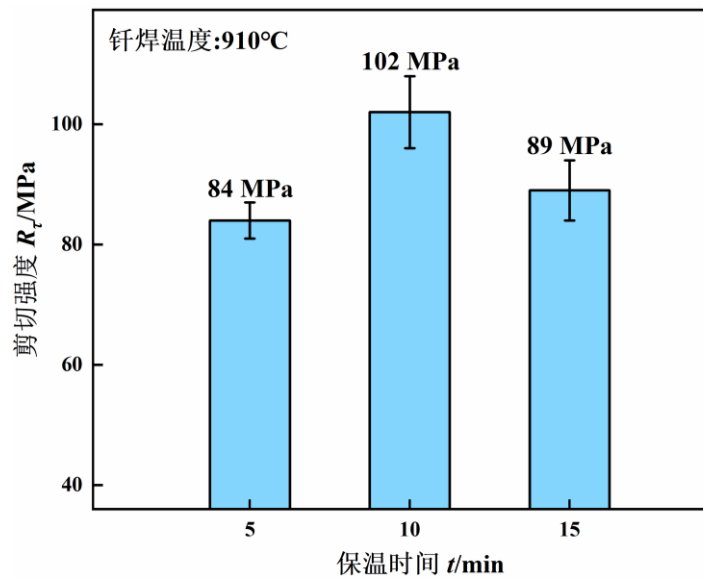


图 3-11 在 910°C 下, 不同保温时间的接头的剪切强度

3.5 接头形成机理

为了更好地理解 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的微观组织演变机理, 建立了物理模型, 如图 3-12 所示。具体钎焊过程如下: 第一阶段, 当炉内温度小于 Cu-Ti 共晶温度 875°C 时^[97], Cu 箔逐渐软化, 未与 TC4 发生反应, 并且与 Al_2O_3 和 TC4 之间紧密接触。这为 Cu 与 TC4 之间的相互作用和界面反应提供了前提, 此时无化学反应发生, 如图 3-12(a)所示。

当温度上升至 875°C 时, Cu 与 TC4 发生共晶反应, 二者接触的局部区域开始出现液相。随着炉内温度继续升高, 液相区逐渐扩大并向 Al_2O_3 侧扩展。钎料

中 Cu 原子向 TC4 内扩散，在 TC4 侧形成 β -Ti 层。TC4 中的 Ti、Al 和 V 原子向液相中扩散，如图 3-12(b)所示。随着温度进一步提高至钎焊温度时，Cu 全部发生共晶反应，并且液相中的 Ti 原子和 Cu 原子在 Al_2O_3 侧富集，与 Al_2O_3 中的 Al 原子和 O 原子发生反应，形成 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 化合物。随着保温时间的增加， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 连续成层，部分液相由于高温下的流动性，开始溢出接头。液相中的 Cu 原子仍继续向 TC4 内扩散并向其中固溶， β -Ti 层宽度进一步扩大，如图 3-12(c)所示。

当保温时间结束，炉内温度开始下降时，结合 Cu-Ti 相图可知^[67]，在液相区发生等温凝固。起初液相区 Ti 元素含量高，液相中生成 $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 和 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 。此外，液相中存在着 Al_2O_3 解离的 Al 原子和 TC4 向液相区扩散的 Al 原子，这些游离的 Al 原子不仅会固溶于 TiCu 、 Ti_2Cu 相中，还会直接与 Ti 原子和 Cu 原子发生反应，在凝固过程中生成 AlCu_2Ti 。当液相中 Ti 元素含量下降时，液相中生成 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 和 Ti_3Cu_4 ，直至 II 区完全凝固。III 区中的部分 β -Ti 发生共析转变，生成 α -Ti+ Ti_2Cu ，最终在 III 区形成 β -Ti+ α -Ti+ Ti_2Cu 花纹状组织。至此 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TC4}$ 钎焊接头界面完全形成，接头界面组织如图 3-12(d)所示。

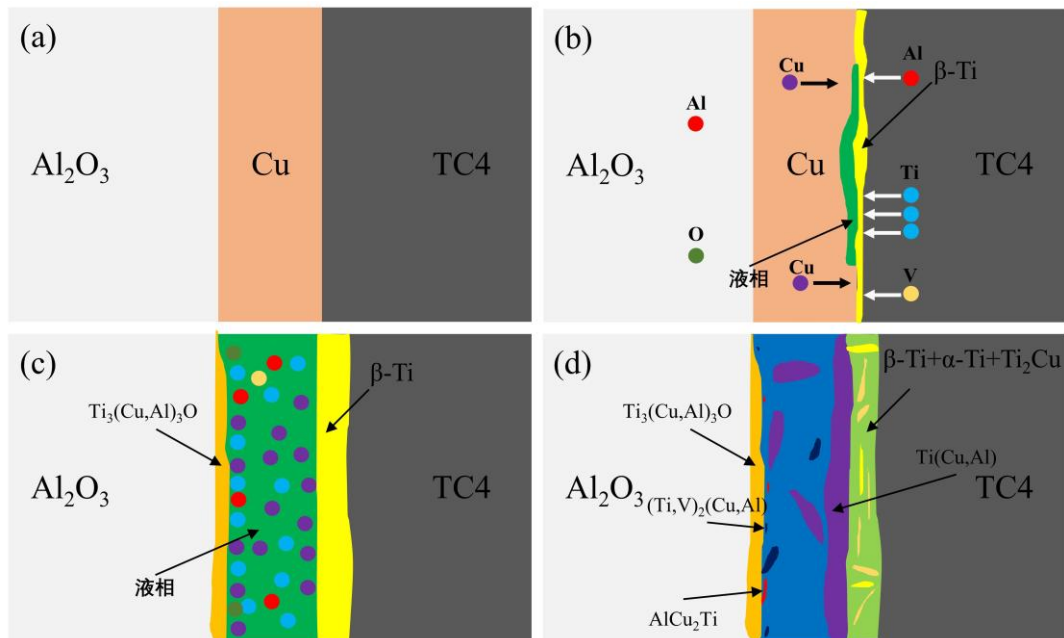


图 3-12 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的微观组织形成机理

3.6 本章小结

本章采用纯 Cu 箔钎焊连接 Al_2O_3 陶瓷与 TC4 合金，研究钎焊工艺参数对钎

焊接头显微组织和力学性能的影响，得出以下结论：

(1) 采用 Cu 箔成功实现了 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间的可靠连接。在 910°C 下，保温 10 min 的钎焊接头的典型界面微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}/\text{AlCu}_2\text{Ti}+(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_3\text{Cu}_4/\alpha\text{-Ti}+\beta\text{-Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}/\text{TC4}$ 。

(2) 钎焊温度升高， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度增加，接头中液态金属化合物流动性增加，溢出接头，焊缝整体宽度逐渐变窄。接头中的脆性金属化合物连续成层。温度较低时，断裂发生在 Al_2O_3 陶瓷和反应层界面处；温度较高时，裂纹在反应层和金属化合物界面处萌生，随后向 Al_2O_3 陶瓷内扩展，最终发生断裂。接头的剪切强度在 910°C 时达到最大值为 102 MPa， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度与接头中金属化合物的组织大小和分布是影响接头力学性能的主要因素。

(3) 保温时间增加， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层变宽，接头处液态金属化合物溢出，接头整体宽度变窄。由于 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 具有具有硬度高，脆性大的特点以及与 Al_2O_3 陶瓷相差较大的热膨胀系数，故过厚的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层对接头的力学性能产生不利影响，接头的剪切强度在 10 min 时达到最大值为 102 MPa， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度是影响接头力学性能的主要因素。

第 4 章 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 和 TC4 接头组织及力学性能研究

4.1 引言

为了减小接头残余应力,提高接头性能,可以通过在钎料中添加硬中间层的方法,实现陶瓷与金属之间热膨胀的平稳过渡。Nb 是一种热膨胀系数较低的金属,因其优异的性能,常作为中间层,广泛应用于钎焊连接中。本章实验采用 $50\text{ }\mu\text{mCu}$ 箔和 $50\text{ }\mu\text{mNb}$ 箔组合成 Cu/Nb/Cu 复合中间层,在真空环境下钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金,对接头的典型微观组织进行表征,分析钎焊工艺参数对接头显微组织和力学性能的影响,探究接头的形成机理。采用有限元模拟分析添加 Nb 中间层后,接头残余应力的变化情况。

4.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的典型微观组织分析

图 4-1 为使用 Cu/Nb/Cu 复合中间层在 910°C 保温 10 min 下得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的微观组织和各个元素分布图像。从图 4-1(a)可以推测,接头由三个特征区域组成: Al_2O_3 陶瓷与中间层 Nb 之间的扩散反应区(区域 I)、焊缝中心区域的中间层 Nb(区域 II)和中间层 Nb 和 TC4 合金之间的扩散反应区(区域 III)。结合图 4-1(b~g)所示的各个元素的分布可以推测出:区域 I 和区域 III 主要是 Ti 和 Cu 元素的富集,这说明在钎焊过程中, Nb 两侧 Cu 层均与 TC4 合金发生了共晶反应,生成液相,成功地润湿 Al_2O_3 陶瓷,实现 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间可靠的连接。值得注意的是,区域 II 仅有 Nb 元素的分布,区域 II 的宽度约为 $36\text{ }\mu\text{m}$,相较于初始宽度, Nb 中间层的厚度发生了部分减少,且在区域 I 和区域 III 发现了部分 Nb 元素的分布,如图 4-1(e)所示,这表明在反应过程中, Nb 向液相中发生了扩散,但是没有完全反应。此外,在区域 III 中,发现了和上一章节中 TC4 侧相同的花纹状组织,说明 Cu 原子也向 TC4 合金中发生了扩散。

图 4-2 展示了在 910°C 保温 10 min 下, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的典型微观组织及各个区域的放大图像。可以看出, Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金实现了良好的结合,接头无孔洞,微裂纹等缺陷,如图 4-2(a)所示。图 4-2(b~d)为各个区域放大

图像，从中可以看出，区域I主要由连续的深灰色相 A，零散的白色相 B 和黑色相 C，大块的灰色相 D 以及紧邻着区域 II 的浅灰色相 E 组成；区域 II 中仅存在亮白色相 F；而区域III主要存在与区域I相同衬度的浅灰色相 E，连续的扩散层 G 相，以及花纹状组织中的三种不同衬度相 H、K 和 J 组成。

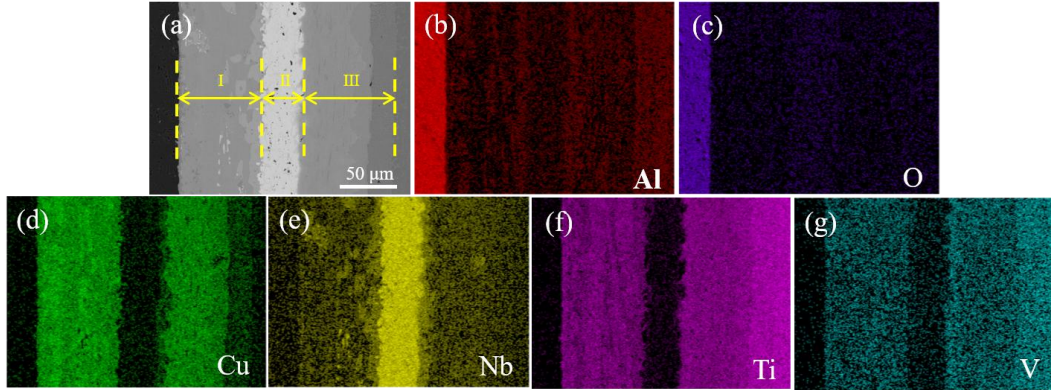


图 4-1 在 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头的 SEM 和 EDS

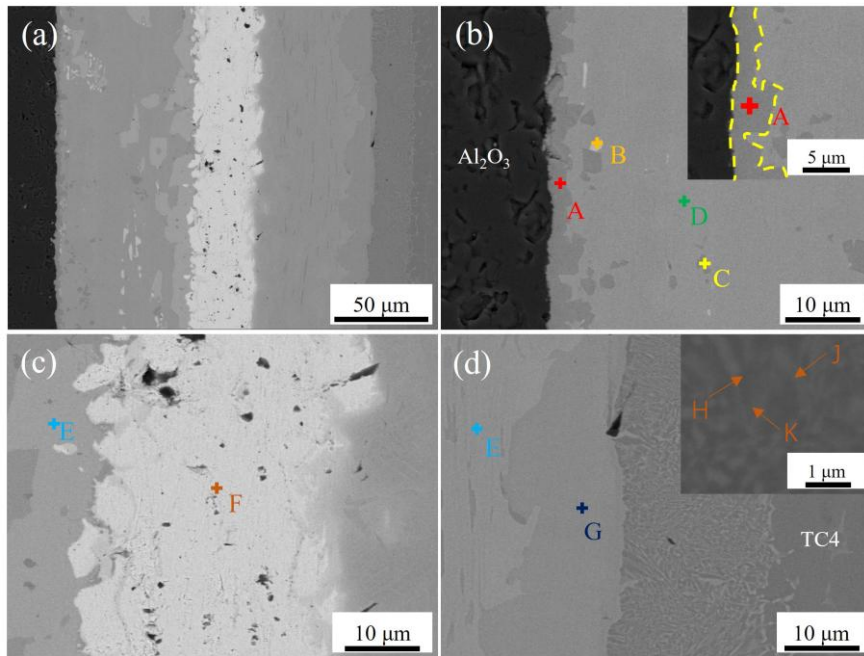


图 4-2 在 910°C 保温 10 min 下的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头典型界面组织：

(a) 整个接头；(b) Al_2O_3 陶瓷侧；(c) 焊缝中部；(d) TC4 侧

为了探究接头的物相组成，对图 4-2(b~d)中各相进行 EDS 点扫分析，其结果如表 4-1 所示。根据表 4-1 可知，深灰色相 A 的化学组成为 18.31%O, 9.17%Al, 39.98%Ti, 0.42%V, 31.66%Cu, 0.46%Nb。根据上一章节的研究可知，推测 A 相为 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ ，它是 Al_2O_3 陶瓷与含 Ti 元素钎焊体系中常见的反应层，是 Al_2O_3 陶瓷钎焊连接的关键。它的存在证明了 Cu 与 TC4 发生共晶反应，形成液

相,液相润湿了 Al_2O_3 , 实现了接头的有效连接。白色相 B 主要由 Nb 元素组成, 因此可以推测 B 相为 Nb(s,s) , 该相是在钎焊过程中, 由于中间层 Nb 中的 Nb 原子向液相中扩散, 在冷却过程中, 又重新聚集, 与 Ti 原子, V 原子形成 Nb 基固溶体。黑色相 C 主要由 Ti, Cu 元素组成, 同时含有少量的 Al, 且 Ti 原子与 Cu 原子和 Al 原子之和原子比约为 1:1, 推测 C 相是 Al_2O_3 中的 Al 原子和 TC4 中的 Al 原子占据了 TiCu 中 Cu 原子晶格的位置, 故为 Ti(Cu,Al) 。大块的灰色相 D 主要含有 Ti 元素和 Cu 元素, 其摩尔比约为 1:1, 故推测 D 相为 TiCu。紧邻着区域 II 的浅灰色相 E 的化学组成为 8.77%Al, 34.52%Ti, 1.95%V, 42.96%Cu, 11.80%Nb, 仔细观察可以发现, Ti 原子和 Nb 原子之和与 Cu 原子和 Al 原子之和原子比约为 1:1。根据 Ti-Nb 二元相图以及相关文献报道^[71,98], Ti-Nb 是一个混溶体系, Ti 原子和 Nb 原子的原子半径十分接近, 故此时可将二者看成同一种元素, 推测出 E 相为 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$, 它是液相冷却过程中, Nb 原子固溶进 Ti(Cu,Al) 里所生成的产物, 故它的生成位置紧靠中间层 Nb。由文献可知^[99,100], 在本实验的钎焊温度下, TiCu 的形成焓均小于 0, 且 TiCu 相的形成焓小于 Ti_3Cu_4 相和 Ti_2Cu_3 相形成焓, 在 Ti 原子和 Cu 原子均足够的情况下, 最容易生成。然而由于不同元素的原子固溶进 TiCu 相, 导致 TiCu 呈现出不同的衬度, 故推测出 C、D 和 E 相化学结构均为 TiCu。F 相几乎只含 Nb 元素, 因此可以断定, F 相为纯 Nb, 是未反应与扩散的中间层。G 相为扩散层, 紧邻花纹状组织, 其包含 Ti 元素和 Cu 元素, 其二者元素之比接近 2:1, 推测为 Ti_2Cu 。花纹状组织中包含 H 相, J 相和 K 相, 均是富 Ti 相, 且 H 相含 Al 元素较多, J 相含 Cu 元素较多, K 相含 V 元素较多, 根据上一章节的分析, 故依次推测为 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\text{Ti}_2(\text{Cu,Al})$ 和 $\beta\text{-Ti}$ 。

表 4-1 图 4-2 中各点 EDS 结果(原子分数, at.%)

点	O	Al	Ti	V	Cu	Nb	可能相
A	18.31	9.17	39.98	0.42	31.66	0.46	$\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$
B	18.15	1.34	16.92	17.15	3.39	43.05	Nb(s,s)
C	-	10.01	50.10	0.23	38.92	0.74	Ti(Cu,Al)
D	-	1.26	47.24	1.05	47.87	2.58	TiCu
E	-	8.77	34.52	1.95	42.96	11.80	$(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$
F	-	0.50	1.89	0.51	0.77	96.33	Nb
G	-	3.55	59.05	0.62	33.86	2.92	Ti_2Cu
H	-	9.60	72.47	2.80	13.12	2.01	$\alpha\text{-Ti}$
J	-	4.51	68.79	2.57	22.01	2.12	$\text{Ti}_2(\text{Cu,Al})$
K	-	5.65	70.34	10.52	10.59	2.90	$\beta\text{-Ti}$

为了进一步确定接头中的相组成,对接头进行微区 XRD 分析,结果如图 4-3 所示。接头的 XRD 结果表明,接头中主要的相为 Al_2O_3 、 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 、Nb、 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 、TiCu、Ti(Cu,Al)、 α -Ti、 β -Ti、和 Ti_2Cu , 这与 EDS 分析结果一致。综上所述,在 910°C 保温 10 min 下,采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 和 TC4 的接头的典型组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+\text{Nb}(\text{s},\text{s})+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+\text{TiCu}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})/\text{Nb}/(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$ 。

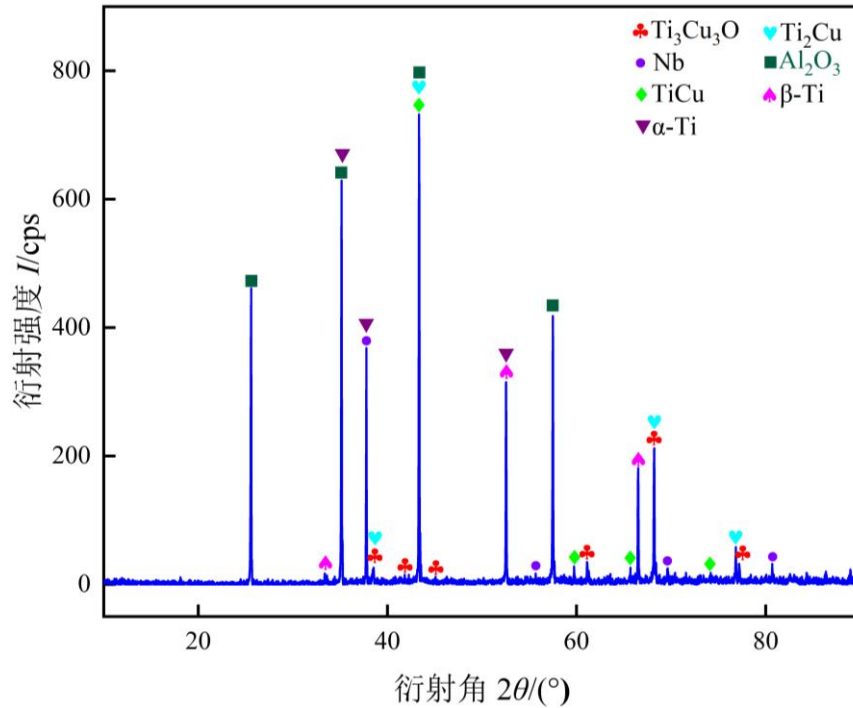


图 4-3 在 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头 XRD 图像

4.3 钎焊温度对接头微观组织和力学性能的影响

4.3.1 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响

图 4-4 为采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层,在不同钎焊温度,保温 10 min 下, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头的显微组织图像。当钎焊温度为 900°C 时,接头仍明显分成三个区域,如图 4-4(a~c)所示。按照上述的分析,对三个区域进行相同的命名并加以描述。在区域I中,靠近 Al_2O_3 侧发现了 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层,反应层整体厚度较薄且厚度不均,这是由于温度较低, Al_2O_3 陶瓷侧界面反应不充分所导致的;区域I中含有一些 Nb(s,s),说明在 900°C 时, Nb 向液相中发生扩散,并在冷却过程中形成 Nb(s,s),并且在I区中还存在着少量的 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$;同时,由于钎焊温度较低,TC4 扩散出的 Al 原子和陶瓷中解离出的 Al 原子较少,故区

域I主要由 TiCu 组成。区域 II 仍为 Nb 层，且 Nb 层厚度约为 $45\ \mu\text{m}$ ，说明钎焊温度较低，Nb 原子扩散程度有限，故 Nb 层厚度发生略微减少。在区域III中，在 Nb 层界面处发现了 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ ，却未在区域III中发现 Nb(s,s) ，由此可以推测，区域III中的 Nb 原子更容易固溶进 $\text{Ti}(\text{Cu,Al})$ 中形成 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ ；同时还发现区域III中还存在 TiCu 、 Ti_2Cu 以及花纹状组织。钎焊过程中所生成的化合物一方面受热力学影响，一方面受分子扩散动力学的影响，故越靠近 TC4 侧，生成的化合物含 Cu 量越低，含 Ti 量越高，越靠近 Nb 层则反之。

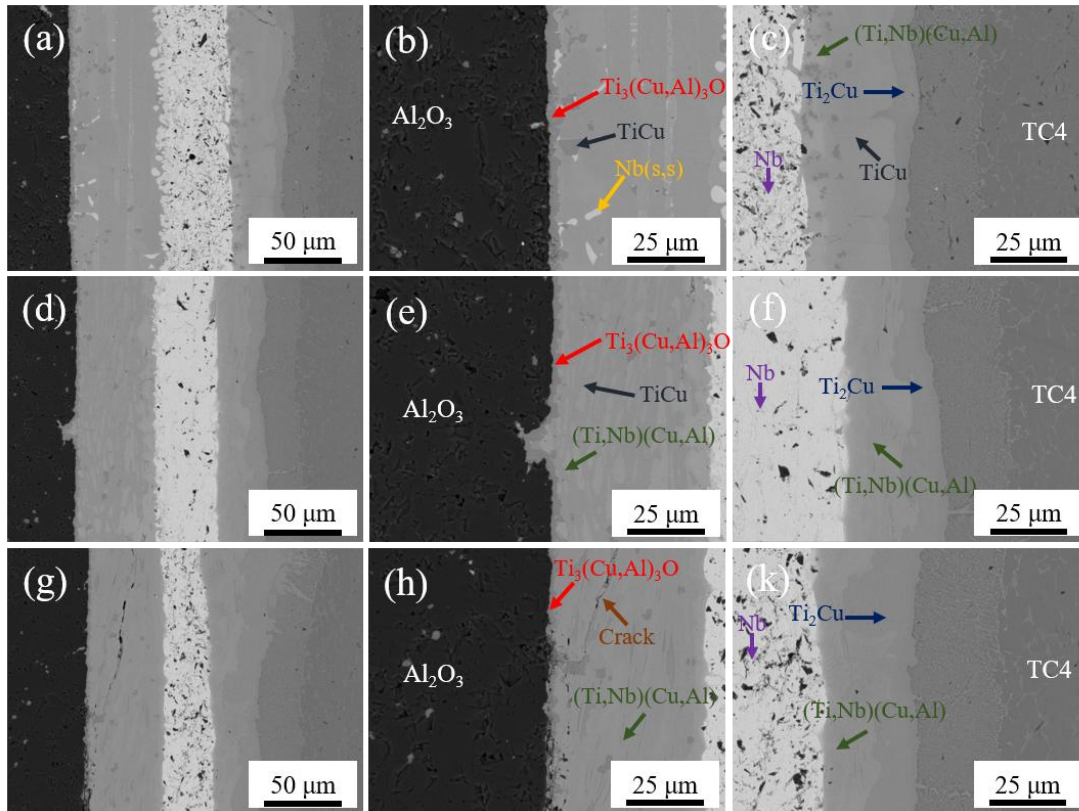


图 4-4 不同钎焊温度下，保温 10 min 的接头的微观组织：

(a~c)900℃；(d~f)910℃；(g~k)920℃

当温度上升到 910°C 时，接头的显微组织发生了变化，如图 4-4(d~f)所示。区域I发现 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层，相较于 900°C ，反应层明显更加致密均匀。在区域I并未发现过多的 Nb(s,s) ，但发现一些 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ ，可以推测随着钎焊温度的升高，液相中的 Nb 原子更倾向固溶进 $\text{Ti}(\text{Cu,Al})$ 中形成 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ ，而不是富集形成 Nb(s,s) 固溶体。此时区域I主要由 TiCu 和 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 组成。区域 II 相较于 900°C 时，宽度进一步缩小，大约为 $38\ \mu\text{m}$ 。这表明，随着钎焊温度的升高，有助于提高 Nb 层中的 Nb 原子的扩散程度，更多的 Nb 向液相中扩散。相

较于 900°C, 区域III中 TiCu 消失, 靠近 Nb 层的反应物都是(Ti,Nb)(Cu,Al), 靠近 TC4 侧物相组成仍保持不变, 为 Ti₂Cu 和花纹状组织, 但随着钎焊温度的提高, Cu 原子和 Ti 原子的扩散能力增强, 二者的宽度略有增加。

当温度继续上升到 920°C时, 接头的组织发生了明显的变化, 如图 4-4(g~k) 所示。在区域I中发现了 Ti₃(Cu,Al)₃O 反应层, 但是由于反应温度过高, 不仅 Al₂O₃ 陶瓷出现破碎, 并且区域I中出现裂纹等缺陷, 此时区域I主要由(Ti,Nb)(Cu,Al)组成, 无 Nb(s,s)。由于温度升高, Nb 层中的 Nb 原子扩散程度进一步增加, 更多的 Nb 原子向液相中扩散, 导致区域 II 的 Nb 层的厚度进一步减小, 约为 30 μm。区域III中组织类型与 910°C并无差别, 但是 Ti₂Cu 扩散层的厚度和花纹状组织的厚度进一步增加, 由此进一步证明, 温度升高, 原子的扩散程度提高。

4.3.2 钎焊温度对 Al₂O₃/Cu/Nb/Cu/TC4 接头力学性能的影响

为了分析接头不同物相对接头力学性能的影响, 所以对接头不同物相进行纳米压痕试验来得到各物相的物理性质。通过试验得到各物相的载荷-位移曲线和各物相的纳米硬度和弹性模量结果如图 4-5 所示。

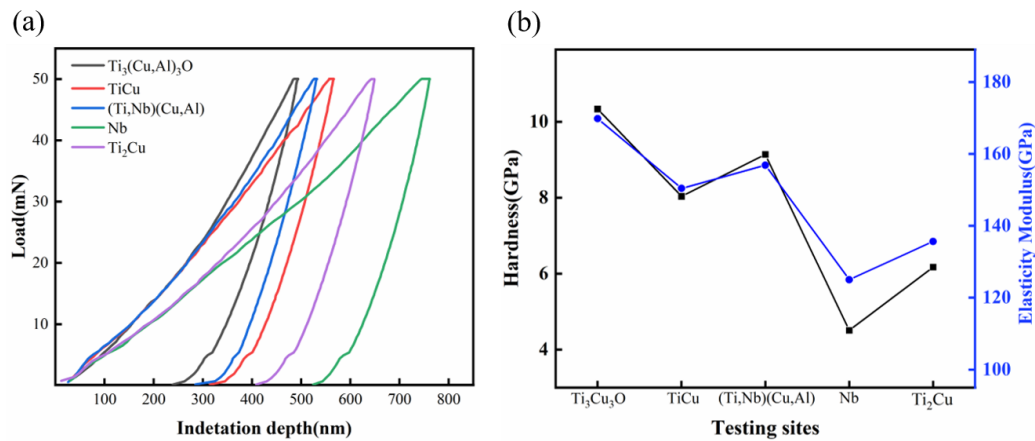


图 4-5 纳米压痕试验测试结果:

(a)不同物相的载荷位移曲线; (b)不同物相的纳米硬度和弹性模量

不同物相的载荷-位移曲线具有很大差异, 在相同载荷 50 mN 下, Ti₃(Cu,Al)₃O 压痕的最大深度最浅, Nb 的压痕深度最深, 如图 4-5(a)所示。不同物相的纳米硬度和弹性模量结果如图 4-5(b)所示, Ti₃(Cu,Al)₃O 具有较高的纳米硬度和弹性模量, 分别为 10.30 GPa 和 169.82 GPa。众多文献报道称, Ti₃(Cu,Al)₃O 是稀释陶瓷相, 具有较高的纳米硬度和弹性模量, 该试验结果与文献描述基本一致^[72]。TiCu 的纳米硬度为 8.04 GPa, 弹性模量为 150.43 GPa, 而(Ti,Nb)(Cu,Al)

的纳米硬度为 9.13 GPa，弹性模量为 156.84 GPa。TiCu 的纳米硬度和弹性模量均小于(Ti,Nb)(Cu,Al)，这是因为由于 Nb 原子和 Al 原子作为溶质原子，固溶进 TiCu 相中，分别占据了 Ti 原子和 Cu 原子的晶格位置，引起的晶格畸变，晶格畸变增大了位错运动的阻力，使滑移难以进行，从而提高了 TiCu 的显微硬度和弹性模量，但同时脆性也随之提高。Ti₂Cu 作为一种 Ti-Cu 金属化合物，也具有较高的显微硬度和弹性模量，分别为 6.16 GPa 和 135.62 GPa。在接头不同物相中，Nb 的显微硬度和弹性模量最低，仅为 4.49 GPa 和 124.99 GPa，与文献结果相符^[56]。这是因为 Nb 作为纯金属，相比于 Ti-Cu 脆性金属化合物，具有较低的硬度和较好的延展性。

图 4-6 显示了不同钎焊温度保温 10 min 下 Al₂O₃/Cu/Nb/Cu/TC4 钎焊接头的剪切强度。在钎焊温度较低为 900℃时，Ti 原子扩散能力较弱，Al₂O₃ 陶瓷侧界面反应不充分，形成的 Ti₃(Cu,Al)₃O 反应层厚度整体较薄且十分不均匀，界面结合能力较弱，严重影响接头性能，故此时接头的力学性能较低，接头的剪切强度仅为 76 MPa。当温度升高至 910℃时，原子扩散能力提高，Al₂O₃ 陶瓷侧界面反应充分，Ti₃(Cu,Al)₃O 反应层厚度适中，Al₂O₃ 陶瓷母材和焊缝连接良好，较脆的(Ti,Nb)(Cu,Al)相生成量较少，与 TiCu 互相交织，所以接头的力学性能最好，接头剪切强度达到 89 MPa。当温度进一步升高至 920℃时，陶瓷与反应层之间的热应力增加，较大的热应力使陶瓷发生破碎，并且区域I中出现大量硬度更高的(Ti,Nb)(Cu,Al)取代 TiCu，接头中的脆性相含量增多，导致区域I出现裂纹，严重地削弱接头力学性能，此时剪切强度最低，为 75 MPa。

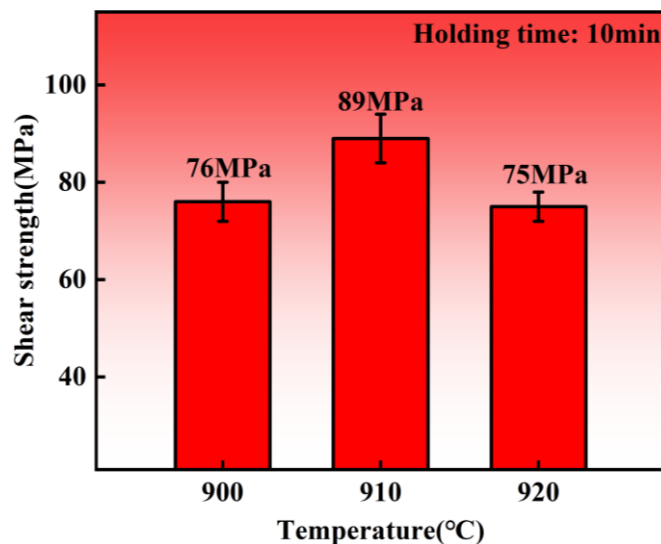


图 4-6 不同钎焊温度下，保温 10 min 的接头的力学性能

4.4 保温时间对接头微观组织和力学性能的影响

4.4.1 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响

图 4-7 展示了在 910°C 下, 保温时间分别为 0 min、10 min、20 min 的钎焊接头的显微组织图像。可以发现, 不同保温时间下, 接头仍分为三个特征区域, 采用上述的方法对三个特征区域进行命名。当保温时间较短为 0 min 时, 在 Al_2O_3 陶瓷侧发现 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层, 反应层较薄且不均匀, 在 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的附近发现了 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$, 说明在保温时间较短时, Nb 中间层仍发生了扩散, Nb 原子向液相中扩散, 且在冷却过程中, 液相中的 Nb 原子在区域 I 中富集形成 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ 。此时区域 I 主要是 TiCu 组成, 推测原因为反应时间较短, 原子扩散不充分, 区域 I 的液相中含 Nb 原子与 Al 原子较少。区域 II 为 Nb 层, 厚度发生略微的减少, 整体厚度约为 $45\text{ }\mu\text{m}$, 也证实了上述推测, 即由于保温时间较短, 原子扩散不充分。在区域 III 中, 发现少量的 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$, 但未发现 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$, 一方面表明在钎焊过程中, 区域 III 的液相中也含有 Nb 原子, 但由于扩散不足, Nb 原子相对较少, 生成的 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 较少; 另一方面说明区域 III 中, Nb 原子全部固溶于 TiCu 相中, 不会产生聚集而形成 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$, 此时区域 III 主要由 TiCu、 Ti_2Cu 以及花纹状组织组成。当保温时间延长至 10 min 时, Al_2O_3 陶瓷侧生成的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层宽度变厚且更加致密均匀, 区域 I 主要由 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 和 TiCu 组成。区域 II 相较于保温时间为 0 min 时, 宽度进一步缩小, 大约为 $38\text{ }\mu\text{m}$ 。这表明, 随着保温时间的延长, 有助于提高 Nb 原子的扩散程度, 更多的 Nb 原子向液相中扩散。相较于 0 min, 区域 III 中 TiCu 消失, 全部被 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 所取代, 并随着保温时间的延长, Ti_2Cu 和花纹状组织由于 Cu 原子和 Ti 原子的扩散更充分, 二者的宽度略有增加。

但保温时间进一步延长至 20 min 时, Al_2O_3 陶瓷侧发现 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层无明显变化, 区域 I 中存在着大块的 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$, 还有部分 TiCu, 整体上看, $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 的体积分数增加。区域 II 的 Nb 中间层宽度进一步缩小, 但宽度缩小不明显, 说明保温时间超过一定范围时, Nb 层中的 Nb 原子扩散程度变化很小。此时区域 II 的宽度约为 $36\text{ }\mu\text{m}$ 。区域 III 无明显变化, 主要由 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 、 Ti_2Cu 以及花纹状组织组成, 且花纹状组织的宽度变厚, 说明 Cu 原子和 Ti 原子在该保温时间内, 扩散程度继续增加。

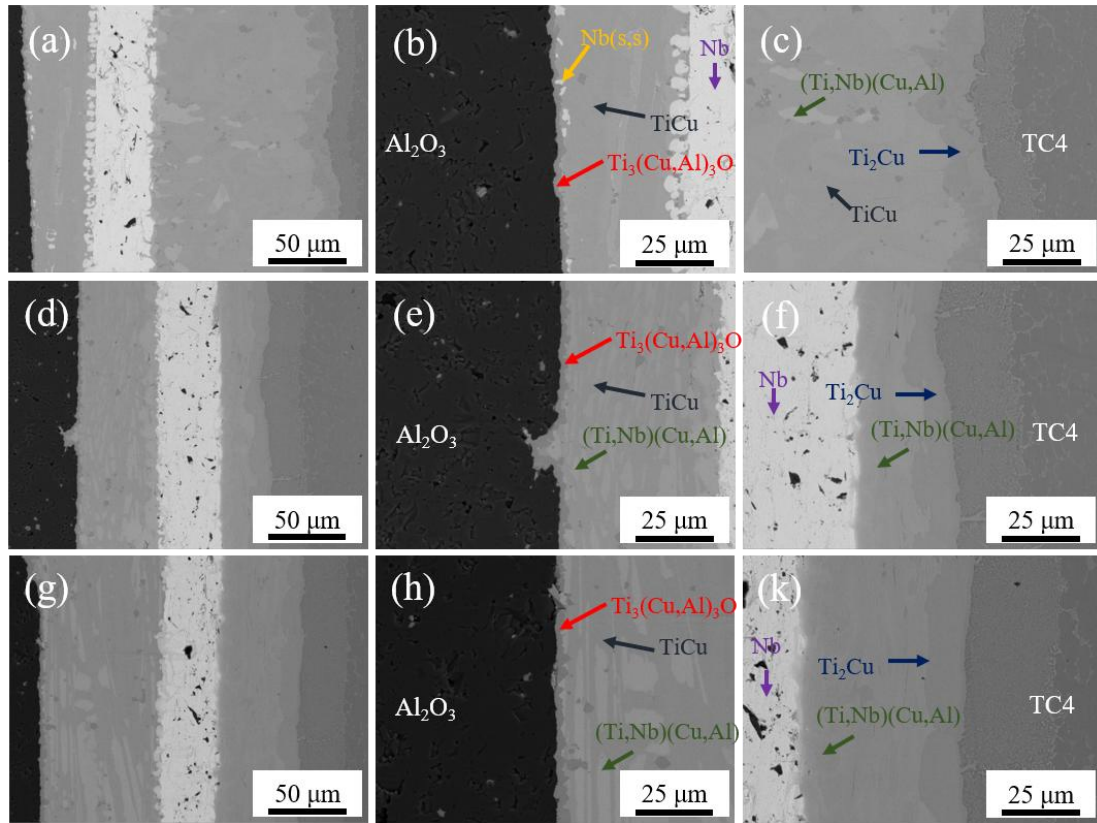


图 4-7 910°C下，不同保温时间的接头的界面组织：

(a~c)0 min; (d~f)10 min; (g~i)20 min

4.4.2 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响

对在 910°C 下,保温不同时间的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头进行剪切试验,得到的试验结果如图 4-8 所示。在保温时间较短,为 0 min 时,液相润湿 Al_2O_3 效果不佳,接头界面反应不足,生成的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层较薄且不均匀,并且保温时间较短,使得接头组织迅速凝固,钎缝中的残余应力得不到及时释放,此时接头的剪切强度为 75 MPa。当保温时间为 5 min 时,液相润湿 Al_2O_3 陶瓷的时间增加,界面反应较为充分,有助于 Al_2O_3 陶瓷与钎缝之间结合,此时剪切强度略有上升,为 78 MPa。当保温时间为 10 min 时,界面反应更为充分, $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 和 TiCu 组织较为细小,有利于提高接头的力学性能,此时接头的剪切强度达到最大,为 89 MPa。

进一步延长保温时间,接头中出现大块的 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 组织,根据前文的分析, $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 为硬脆相,大块 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 组织的生成会在接头中引起应力集中,削弱了接头的力学性能。同时纯金属 Nb 具有延展性,可以吸收接头中产生的残余应力,提高接头的力学性能,但随着保温时间的延长, Nb 层的厚度

逐渐变薄，吸收残余应力的能力减弱，故在保温时间为 15 min 时，接头的剪切强度为 79 MPa。继续延长保温时间至 20 min 时，接头的剪切强度进一步下降，为 74 MPa。

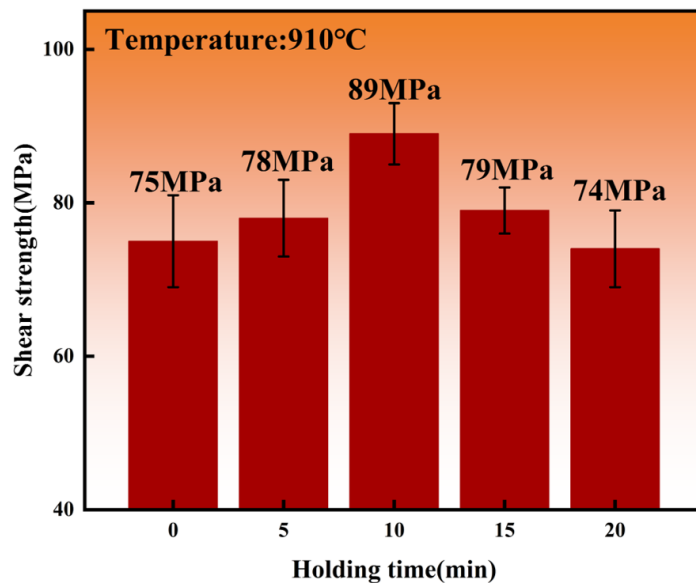


图 4-8 在 910°C 下，不同保温时间的接头的剪切强度

4.5 接头形成机理

根据钎焊温度与保温时间对接头显微组织的影响，可以推测出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头形成机理。为了更好地理解，建立了如图 4-9 的物理模型。接头的形成过程可以分为以下四个阶段。第一阶段，在低于 Ti-Cu 共晶温度 875°C 的加热过程中， Al_2O_3 、Cu 箔、Nb 箔和 TC4 合金之间紧密接触，没有宏观变化，如图 4-9(a) 所示。第二阶段，如图 4-9(b) 所示，当温度达到 875°C 时，Nb 和 TC4 之间的 Cu 与 TC4 发生共晶反应，生成液相，刚开始液相只在 Cu 和 TC4 的局部接触区域生成，随着温度继续升高，液相区逐渐扩大。TC4 中的 Ti 原子和 Al 原子，向液相区中扩散，Cu 箔中的 Cu 原子也不断向 TC4 中扩散，在 TC4 侧形成 $\beta\text{-Ti}$ 层。当该 Cu 箔全部发生共晶反应，形成液相，一方面 Nb 箔会向液相中扩散 Nb 原子，但是由于 Nb 箔的阻碍作用，液相无法穿过中间 Nb 层；另一方面，由于重力作用 and 高温下液相的流动性， Al_2O_3 陶瓷、另一层未发生反应的 Cu 箔和中间层 Nb 会挤压液相，当生成的液相接触到 Al_2O_3 陶瓷和 Nb 层之间的 Cu 箔时，将会继续发生共晶反应，在 Al_2O_3 陶瓷和 Nb 层中间继续生成液相，直至接头中 Cu 全部发生共晶反应。当生成的液相接触到 Al_2O_3 陶瓷时，液相会润湿 Al_2O_3

陶瓷，形成 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层，这是接头连接的关键。

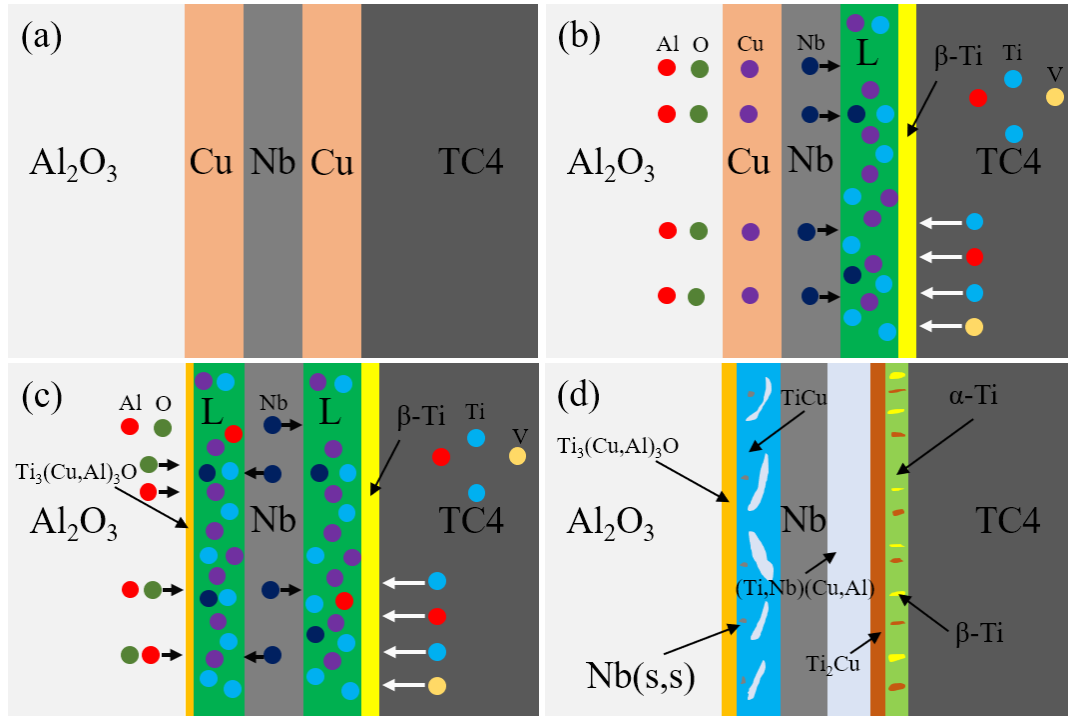


图 4-9 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的微观组织演变示意图

在第三阶段,如图 4-9(c)所示温度达到钎焊温度并开始保温时, $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层厚度逐渐变厚, 并且逐渐致密均匀, 中间层 Nb 中的 Nb 原子不断向两边液相中扩散, Nb 层的厚度逐渐减小, 两边液相中的 Nb 原子的含量逐渐增多, TC4 中的 Ti 原子不断向液相中扩散, 液相中的 Cu 原子也逐渐向 TC4 中扩散, TC4 侧形成的 $\beta\text{-Ti}$ 层的厚度逐渐变宽。在最后阶段, 随着保温时间的结束, 温度开始下降, 液相区发生等温凝固, 区域I中的液相析出生成焓较小 TiCu , 随着 TiCu 相的析出, 导致液相中的 Ti 原子浓度减小, 此时一部分 Nb 原子聚集形成 Nb(s,s) , 一部分 Nb 原子会固溶进 TiCu 中, 形成 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$, 若钎焊温度较高或者保温时间较长, 区域I中液相 Ti 原子浓度高, 则 Nb 原子全部固溶进 TiCu 中, 液相中不会析出 Nb(s,s) 。区域III中的液相由于率先生成, 并且紧挨 TC4, 所以 Ti 原子浓度比区域I中的液相高, 故在液相析出 TiCu , 且 Nb 原子全部固溶进 TiCu 中形成 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$, 不会聚集形成 Nb(s,s) 。随着 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 的析出, 液相中 Cu 原子的减少, 则在 $\beta\text{-Ti}$ 层侧, 生成含 Ti 量更高的 Ti_2Cu 。 $\beta\text{-Ti}$ 层发生共析转变, 生成 $\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu,Al})$, 最终在 TC4 侧形成 $\beta\text{-Ti}+\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}$ 花纹状组织^[101], 该组织随着钎焊温度的升高和保温时间的延长含量增多。至此 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/$

Nb/Cu/TC4 钎焊接头界面完全形成，接头界面结构如图 4-9(d)所示。

4.6 接头残余应力分析

为了更好地理解 Nb 中间层的添加对接头残余应力的影响，通过有限元分析分别模拟使用纯 Cu 和使用 Cu/Nb/Cu 复合中间层对钎焊接头中的残余应力分布情况。通过 Ansys 建立了温度-位移耦合模型，模型尺寸大小与钎焊样品的大小保持一致。由于钎焊过程十分复杂，故参照前人的研究^[78]，作出以下假设：1. 钎焊过程， Al_2O_3 发生弹性变形，Cu、Nb 和 TC4 发生弹塑性变形；2.假设所有材料温度均匀；3.所有材料的物理性能呈各向同性，且材料符合 Mises 屈服；4.在微小时间增量，与温度相关的物理、力学性能和应力应变均呈线性变化。为获得了精确的残余应力分布，细化中间层和母材的网格。模拟设置初始温度为 910℃，结束温度为 20℃，即从钎焊温度冷却到室温。在软件中设定了在冷却过程中形成牢固接头并各个接触面保持稳定的条件。边界条件为 TC4 底部节点不能发生位移保持固定。

通过查阅文献得知^[56]，有限元分析所需要的部分材料性能参数如表 4-2 所示。

表 4-2 各种材料的机械和热物理性能

材料	温度 (°C)	E (GPa)	α ($\times 10^{-6} K^{-1}$)
TC4	20	110	8.6
Cu	20	125	16.7
	200	110	17.2
Al_2O_3	20	380	6
	200	380	7.5
Nb	20	122	8.3
	200	119	9.7

图 4-10 显示了不同钎焊接头的 von Mises 应力分布。使用纯 Cu 钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金时，接头的 von Mises 应力分布如图 4-10(a)所示，可以明显看出，接头的最大应力处在 Al_2O_3 陶瓷和 Cu 界面处，这是由于 Al_2O_3 陶瓷的热膨胀系数太低，与 Cu 的热膨胀系数差异过大，故在 Al_2O_3 陶瓷和 Cu 界面处产生较大残余应力。使用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊时接头的 von Mises 应力分布情

况如图 4-10(b)所示。接头中最大应力处在 Nb 的两侧。

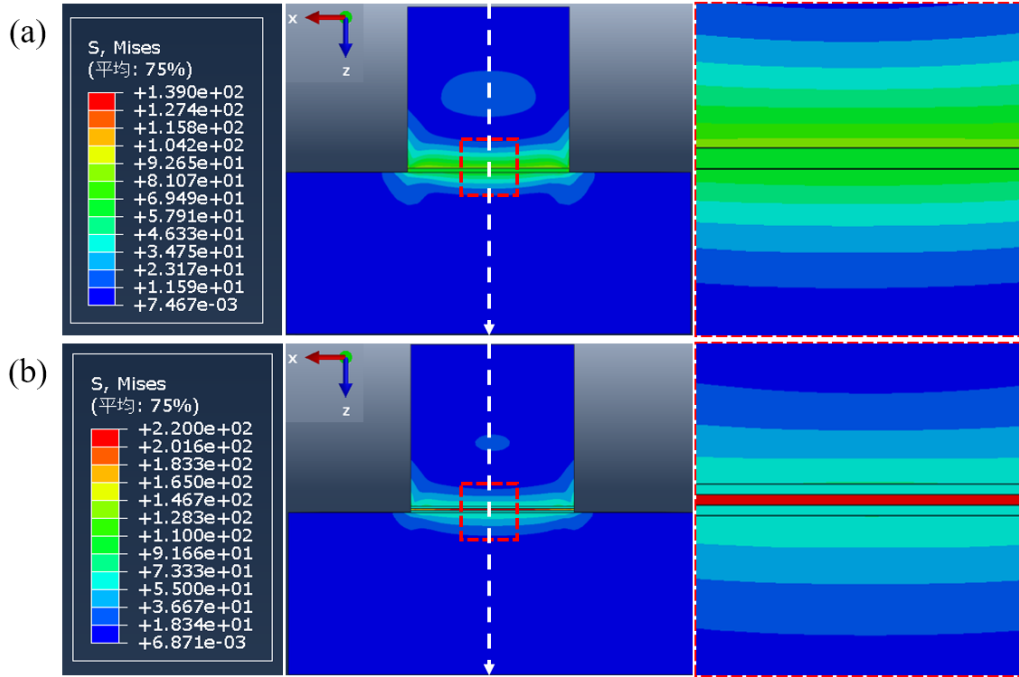


图 4-10 不同钎焊接头的 von Mises 应力分布情况:

(a) $Al_2O_3/Cu/TC4$ 接头; (b) $Al_2O_3/Cu/Nb/Cu/TC4$ 接头

为了更精确地了解接头的应力分布,沿图 4-10 中白色虚线提取不同接头的 von Mises 应力分布如图 4-11 所示。可以发现,添加 Nb 中间层后, Al_2O_3 陶瓷和 Cu 界面的残余应力有所下降,从原来的 88.35 MPa 下降到 69.01 MPa,且最高应力峰值出现在中间层 Nb 的两侧,为 219.91 MPa。由文献可知^[65],Sun 等人采用在 Ag-Cu-Ti 钎料中添加硬中间层 W 钎焊 Invar 合金和 $SiO_{2f}-SiO_2$ 陶瓷并进行有限元模拟分析时,发现添加硬中间层 W 后,不仅接头最高应力峰值处从薄弱的陶瓷与钎料界面处转移至钎料与硬中间层 W 界面处,而且薄弱的陶瓷与钎料界面处的残余应力从 350 MPa 降至 110 MPa,且接头的最高应力为 225 MPa。故当采用 Cu 箔进行钎焊时,接头中的残余应力峰值出现在 Al_2O_3 陶瓷和 Cu 界面处,添加中间层 Nb 后,由于 Nb 是低 CTE 金属,和 Cu 的 CTE 差别较大,且 Nb 两侧均是 Cu,在冷却过程中,Nb 两侧产生较大残余应力,接头最大应力处出现在 Nb 和 Cu 的界面处,但同时由于 Nb 的低 CTE 能够在接头中起到陶瓷和金属之间热膨胀的平稳过渡,故 Al_2O_3 陶瓷与 Cu 界面处的应力有所下降。综上,中间层 Nb 的添加有助于缓解 Al_2O_3 陶瓷侧的残余应力,提高接头的力学性能。

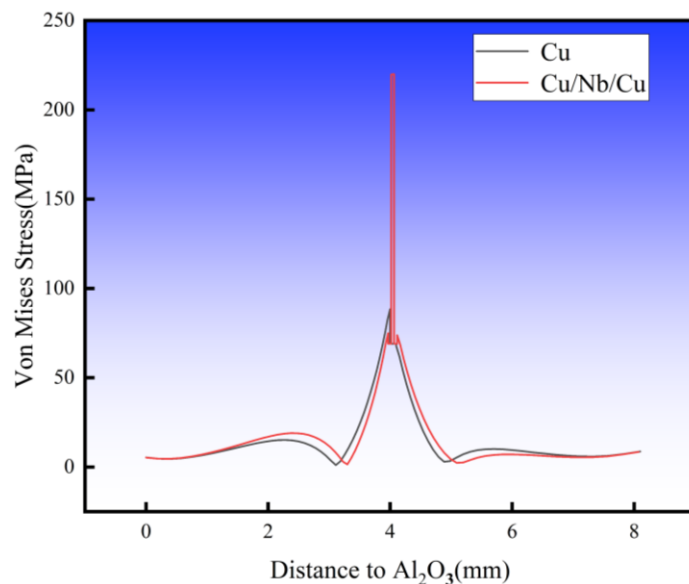


图 4-11 沿图 4-10 中白色虚线不同接头的 von Mises 应力分布

4.7 本章小结

本章采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金，研究钎焊工艺对钎焊接头显微组织和力学性能的影响，得出以下结论：

(1) 采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层成功实现了 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间的可靠连接。在 910°C 下，保温 10 min 的钎焊接头的典型界面微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+\text{Nb}(\text{s},\text{s})+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+\text{TiCu}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})/\text{Nb}/(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$ 。

(2) 钎焊温度升高， Al_2O_3 陶瓷侧的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层增厚且更加致密均匀，接头中硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量增加，中间层 Nb 的厚度逐渐变薄。钎焊温度继续升高，接头残余应力增大，陶瓷破碎，接头出现裂纹等缺陷，对接头力学性能产生不利影响。接头的剪切强度在 910°C 时达到最大值为 89 MPa。

(3) 保温时间延长， Al_2O_3 陶瓷侧界面反应更加充分，接头的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层更加致密均匀， $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量逐渐增加。保温时间进一步延长，硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 团聚形成大块组织，引起应力集中，影响接头力学性能。接头的剪切强度在 10 min 时达到最大值 89 MPa。

(4) 通过有限元模拟分析可知，由于中间层 Nb 的添加，接头的最大应力从 Al_2O_3 陶瓷与 Cu 界面处转移至 Cu 与 Nb 界面处，且降低了 Al_2O_3 陶瓷侧界面处的残余应力，有助于提高接头性能。

第 5 章 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 PVD 镀 Ti 膜后 Al_2O_3 和 TC4 接头组织及力学性能研究

5.1 引言

在上一章中，基于往钎料中添加硬中间层，利用其自身较小的 CTE 实现陶瓷和金属之间热膨胀的平稳过渡，从根源上减小接头产生的残余应力的思想，采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金，通过有限元模拟计算，证实了添加 Nb 中间层，有助于降低 Al_2O_3 陶瓷界面处的残余应力，但从剪切试验结果上看，力学性能不如采用纯 Cu 钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金，推测力学性能下降的原因是，采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金时，先生成的液态合金无法穿过 Nb 层，需等 Al_2O_3 陶瓷和 Nb 中间的 Cu 发生共晶反应，形成液态合金才可以润湿 Al_2O_3 陶瓷，因此导致 Al_2O_3 陶瓷界面反应不充分，润湿不足，形成的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度较薄且不均匀。为了验证上述猜想，本章采用 Al_2O_3 陶瓷表面金属化的方法，利用磁控溅射镀膜技术，先在 Al_2O_3 陶瓷表面镀一层 Ti 膜，厚度大约为 $1\ \mu\text{m}$ ，再使用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金，对接头的典型组织进行分析，研究钎焊温度和保温时间对接头显微组织和力学性能的影响。

5.2 Al_2O_3 陶瓷表面磁控溅射 Ti 膜

在给 Al_2O_3 陶瓷表面镀膜之前，对磁控溅射镀 Ti 膜工艺进行探究。经过多次尝试与探索，图 5-1(a)展示了在溅射温度为 200°C ，溅射功率为 200W ，溅射时间为 2h 的镀膜工艺参数下，Ti 膜层截面的微观形貌。通过测量可知，Ti 膜的厚度大约为 $1\ \mu\text{m}$ 。工艺探索完成后，开始对 Al_2O_3 陶瓷进行镀膜。先对氧化铝表面进行抛光处理，然后放在装有无水乙醇的烧杯中，超声清洗 10min 并迅速烘干，放置多功能磁控溅射仪的基片托架上。关闭舱门，抽真空，待真空度达到要求时，开始加热，同时通入高纯 Ar 气，将气压稳定在 $1\sim 5\text{Pa}$ 后开始溅射。图 5-1(b)为在 Al_2O_3 陶瓷表面溅射 Ti 膜后的 SEM 图像，可以看出在上述镀膜工艺参数下，Ti 膜致密，均匀。

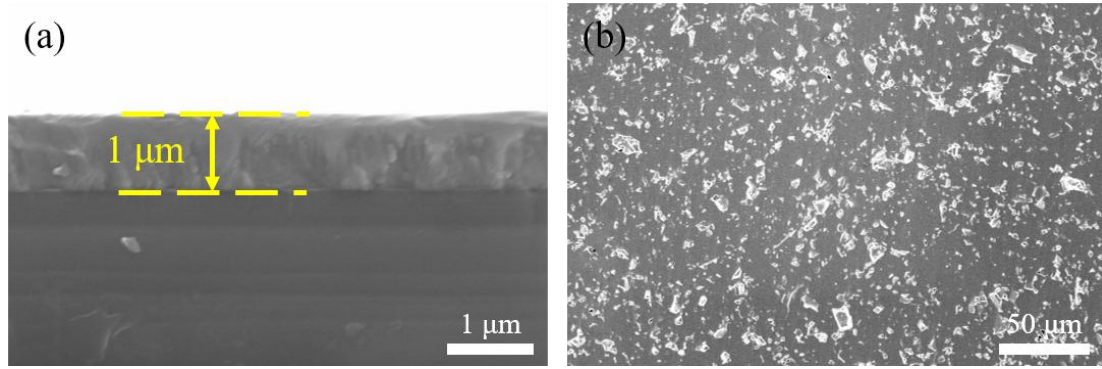


图 5-1 (a)在 200°C下，功率 200W 下磁控溅射 2h 后，Ti 膜层截面的微观形貌；(b)Ti 膜沉积后 Al_2O_3 表面的 SEM 照片

5.3 镀 Ti 膜后 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的典型微观组织分析

图 5-2 所示为在 910°C保温 10 min 条件下，采用 $\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}$ 复合中间层钎焊连接表面镀有 Ti 膜的 Al_2O_3 陶瓷与 TC4 合金的接头的显微组织及其面扫图谱。从图 5-2(a)可以看出，接头仍由三个区域组成：位于 Al_2O_3 陶瓷侧的界面反应区（I 区）、位于焊缝的中心区域的中间层区（II 区）和 TC4 侧的扩散反应区（III 区）。图 5-2(b~g)显示了接头中各元素的分布情况。值得注意的是，II 区仅有 Nb 元素的分布，且宽度为 37 μm ，厚度明显小于 50 μm ，说明中间层 Nb 中的 Nb 原子发生了扩散。同时可以明显看出， Al_2O_3 陶瓷侧有一条 Ti 元素的富集区，说明 Al_2O_3 陶瓷侧形成了一层致密的反应层。I 区和 III 区主要是由 Ti 和 Cu 元素组成，形成了不同的金属化合物，且还有少量的 Nb 元素，说明 Nb 固溶进部分 Ti-Cu 金属化合物中。

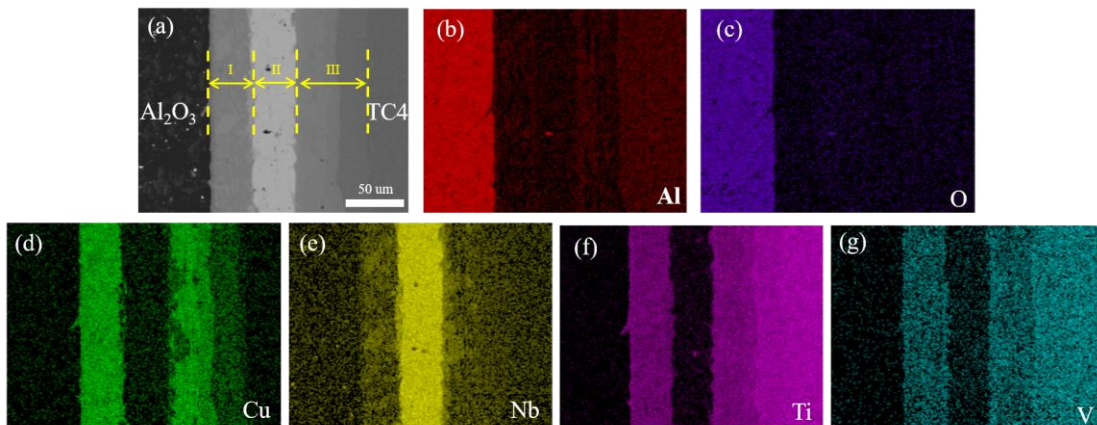


图 5-2 在 910°C，保温 10 min 下的镀 Ti 膜后 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头的 SEM 和 EDS

图 5-3 展示了在 910°C保温 10 min 条件下，采用 $\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}$ 复合中间层钎焊

连接表面镀有 Ti 膜的 Al_2O_3 陶瓷与 TC4 合金的接头的典型显微组织。可以看出，经磁控溅射表面镀 Ti 膜后， Al_2O_3 陶瓷与 TC4 之间实现了良好的结合，焊缝成型良好，无孔洞和微裂纹等缺陷，如图 5-3(a)所示。图 5-3(b~d)是接头不同区域的放大图像。从中可以看出，I 区由紧邻着 Al_2O_3 陶瓷侧的深灰色相 A，浅灰色相 B 和灰色相 C，II 区附近的白灰色相 D；II 区只有亮白色相 E；III 区含有与区域 I 浅灰色相 B 相同衬度的 F 相，连续的扩散层 G 相，以及花纹状组织中的三种不同衬度相 H、K 和 J 组成。

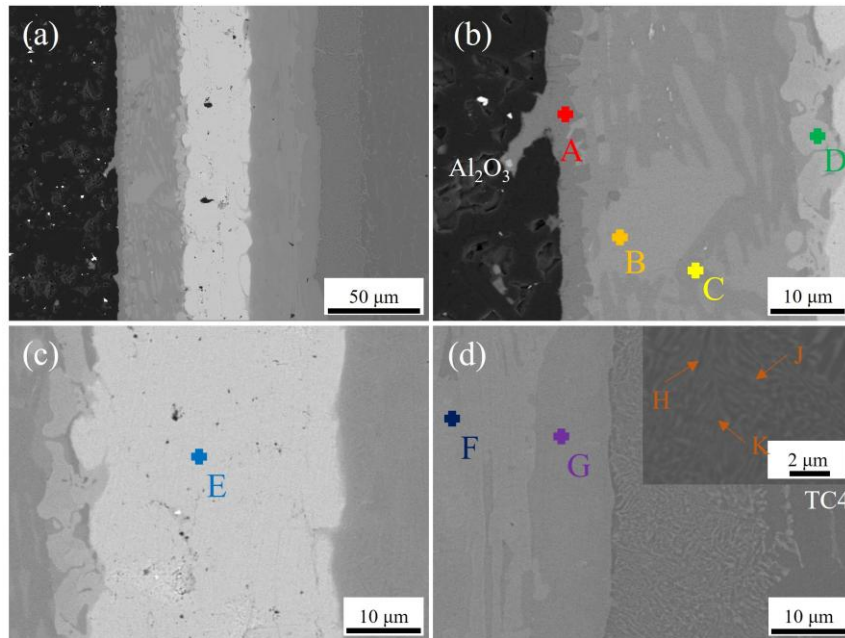


图 5-3 在 910°C ，保温 10 min 下的镀 Ti 膜后 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头的典型微观组织：

(a) 整个接头；(b) Al_2O_3 陶瓷侧；(c) 焊缝中部；(d) TC4 侧

为了探究接头的物相组成，对图 5-3(b~d)中所示各相进行了 EDS 点扫分析，其分析结果如表 5-1 所示。根据表 5-1 可知，深灰色相 A 的化学组成为 17.59%O、9.10%Al、39.61%Ti、0.67%V、32.55%Cu、0.48%Nb。根据前文的分析，推测该相为 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 。值得注意的是，此时该反应层厚度适中，十分致密且均匀，推测镀膜后， Al_2O_3 陶瓷侧的 Ti 源足够充分，界面反应充分，界面结合良好。B 相主要含 Ti 元素和 Cu 元素，且二者原子比接近 1:1，同时还含有少量的 Nb 元素和 Al 元素，根据上一章的分析可推测该相为 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 。C 相主要含有 Ti 元素和 Cu 元素，同时二者原子比也接近 1:1，但其他元素均可忽略不计，故推测 C 相为 TiCu 。D 相紧靠 II 区，且主要含有 Nb 元素和 Ti 元素，且 Nb-Ti 是一个混溶体系，Nb-Ti 可以任意比例互溶，故推测 D 相为 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ 。位于 II 区的 E

相只存在 Nb 元素，推测 E 相为未发生扩散的中间层 Nb。F 相主要由 Ti 元素和 Cu 元素组成，并且还含有少量的 Nb 元素和 Al 元素，推测 F 相也为 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 。G 相紧邻花纹状组织，且 Ti 元素和 Cu 元素原子比接近于 2:1，故推测 G 相为 Ti_2Cu 。花纹状组织中包含不同衬度的 H 相，J 相和 K 相，均是富含 Ti 元素的相，同时发现三者分别含有一部分 Al 元素，Cu 元素和 V 元素较多，根据第三章的分析，故依次推测为 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\text{Ti}_2(\text{Cu,Al})$ 和 $\beta\text{-Ti}$ 。为进一步确定接头中的相组成，对接头进行微区 XRD 分析，结果如图 5-4 所示。接头的 XRD 结果表明，接头中主要的相为 Al_2O_3 、 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 、Nb、 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 、 TiCu 、 $\text{Ti}(\text{Cu,Al})$ 、 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 、和 Ti_2Cu ，这与 EDS 分析结果一致。

表 5-1 图 5-2 中各点 EDS 结果(at.%)

点	O	Al	Ti	V	Cu	Nb	可能相
A	17.59	9.10	39.61	0.67	32.55	0.48	$\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$
B	-	9.85	37.26	1.61	37.59	13.69	$(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$
C	-	1.68	44.46	1.06	49.45	3.35	TiCu
D	-	4.93	30.43	17.30	4.54	42.80	Nb(s,s)
E	-	0.33	1.09	0.21	0.84	97.53	Nb
F	-	9.82	44.32	1.70	36.68	7.48	$(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$
G	-	4.25	58.33	0.95	32.26	4.21	Ti_2Cu
H	-	17.05	77.38	2.73	1.54	1.30	$\alpha\text{-Ti}$
J	-	1.63	63.32	5.43	27.28	2.34	$\text{Ti}_2(\text{Cu,Al})$
K	-	3.88	67.85	17.65	8.65	1.97	$\beta\text{-Ti}$

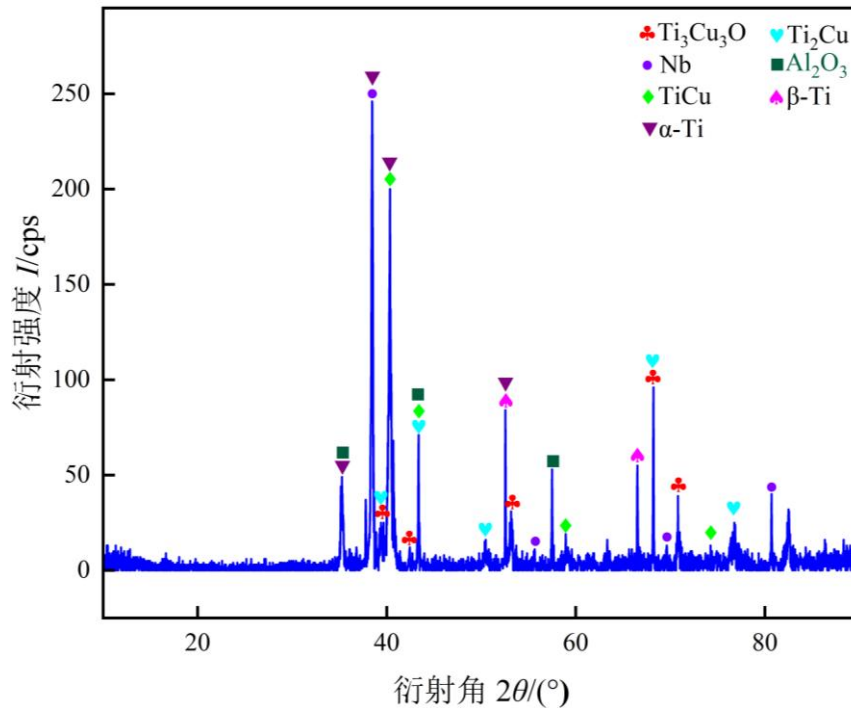


图 5-4 在 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头 XRD 图像

结合上述分析,可以确定在 910℃保温 10 min 条件下采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊连接镀 Ti 膜后 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TC4}$ 接头中的主要相为 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 、 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 、 TiCu 、 Nb(s,s) 、 Nb 、 Ti_2Cu 、 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\text{Ti}_2(\text{Cu,Al})$ 和 $\beta\text{-Ti}$ 。

5.4 钎焊温度对接头微观组织和力学性能的影响

5.4.1 钎焊温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu/Nb/Cu/TC4}$ 接头微观组织的影响

图 5-5 为采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层,在不同温度下保温 10 min 钎焊连接镀 Ti 膜 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TC4}$ 接头的微观组织图像。当钎焊温度较低为 900℃时,由于温度较低,界面反应不充分, Al_2O_3 陶瓷侧的 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层厚度较薄。此外, Nb 的扩散能力较弱, Nb 原子往两边液相区扩散较少, II 区中间层 Nb 的厚度从初始的 50 μm 减小到 43 μm , 故在 I 区中存在 Nb 基固溶体,在 III 区存在着 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 。III 区靠近 TC4 侧的出现 Ti_2Cu 和花纹状组织,可以明显发现,从 II 区到 TC4,相中 Cu 元素和 Nb 元素的含量逐渐减小, Ti 元素的含量逐渐升高,这符合扩散动力学的理论。当温度上升到 910℃,界面反应充分, $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层厚度适当增加且十分均匀,接头连接较好,无孔洞裂纹等缺陷。I 区存在少量的 Nb(s,s) ,大部分 Nb 原子固溶进 TiCu ,形成 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$,未发生固溶的 TiCu 和 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 交错分布在 I 区。温度升高, Nb 原子扩散能力增强, II 区中间层 Nb 的厚度减小,此时约为 39 μm 。III 区组织并未发现特别变化,依旧为 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 、 Ti_2Cu 和花纹状组织。但花纹状组织宽度明显增厚,说明温度升高, Ti 原子和 Cu 原子扩散能力均提高。

当温度进一步提高到 920℃时, Al_2O_3 陶瓷侧的 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$ 反应层变化不大。I 区的 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 不再与 TiCu 交织一起,二者各自聚集形成大块组织。值得注意的是, I 区在中间层 Nb 侧发现了大量的 Nb(s,s) ,推测可能的原因是, I 区发生共晶反应较晚,液相中 Ti 原子数量有限,而提高温度, Nb 原子的扩散能力增强,大量的 Nb 原子在高温时扩散进液相中,部分固溶进 TiCu 中,形成 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$,许多 Nb 原子刚扩散进液相中,就进入了冷却阶段,所以在 Nb 层旁形成 Nb(s,s) 。同时,温度过高,接头应力增大,在 I 区中出现裂纹。II 区中间层 Nb 的厚度进一步减小,约为 33 μm 。III 区组织并未发现明显变化,仍为 $(\text{Ti,Nb})(\text{Cu,Al})$ 、 Ti_2Cu 和花纹状组织。但花纹状组织宽度明显进一步增厚,符合温度升高可以提高原子扩散能力的变化规律。

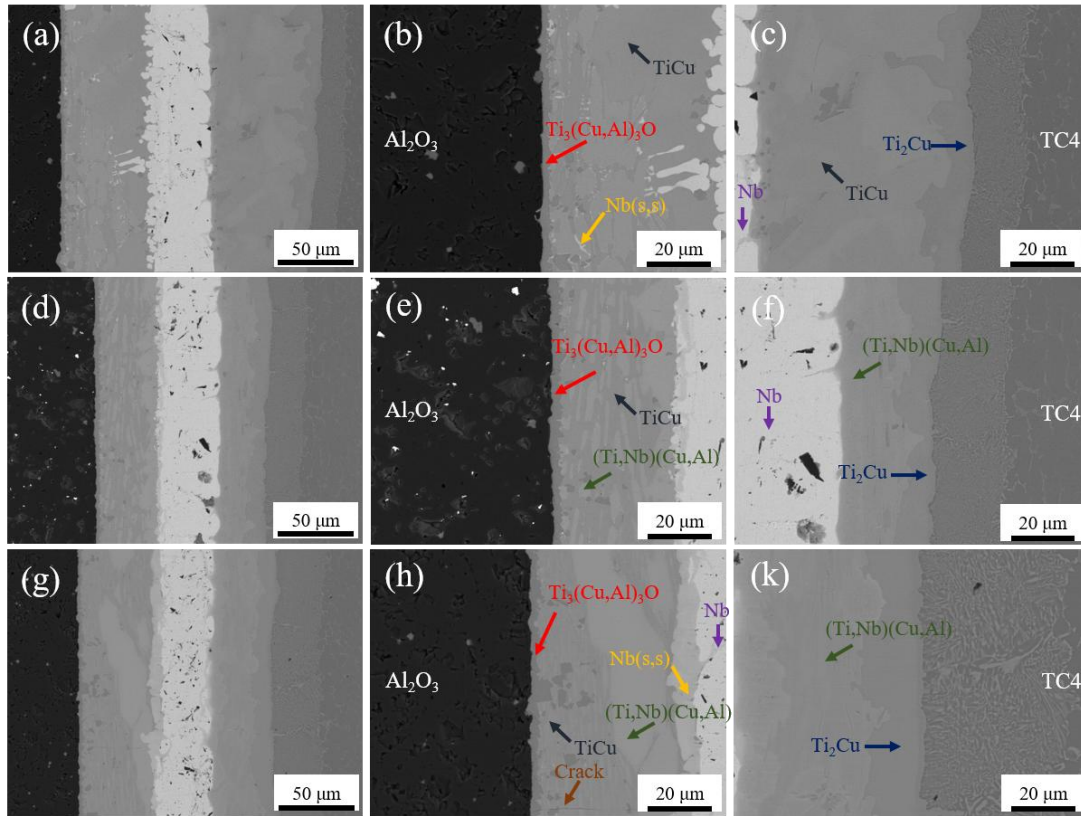


图 5-5 采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层，在不同温度下保温 10 min 钎焊连接镀 Ti 膜 Al_2O_3 /TC4 接头的微观组织：(a~c)900℃；(d~f)910℃；(g~k)920℃

5.4.2 钎焊温度对 Al_2O_3 /Cu/Nb/Cu/TC4 接头力学性能的影响

图 5-6 显示了不同温度下，保温 10 min 采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊连接镀 Ti 膜 Al_2O_3 /TC4 钎焊接头的剪切强度。与未在 Al_2O_3 陶瓷表面镀 Ti 膜的接头相比，由于陶瓷表面存在一层致密的 Ti 膜，故 Al_2O_3 陶瓷侧的界面反应更加充分，形成的反应层更加致密均匀，接头连接更加良好，接头的剪切强度有所提高，验证了本章引言中的推测。当钎焊温度较低，为 900℃时，界面反应不充分，生成的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度较薄，故接头结合较弱，较薄的反应层对接头的力学性能产生不利影响，故接头剪切强度较低，为 83 MPa。当钎焊温度升高到 910℃时，界面反应充分， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度适中且致密均匀，接头结合良好，且焊缝中部无裂纹等缺陷，故此时接头强度达到最大，为 106 MPa。当温度继续升高至 920℃时，由于温度过高，钎焊接头残余应力增大，接头出现微裂纹等缺陷，缺陷的存在严重的影响接头力学性能，导致接头的剪切强度快速下降。此外，大块的 TiCu 和 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 聚集在焊缝中部，二者均是硬脆相，大块的硬脆相在接头中容易产生应力集中，削弱接头的力学性能。此时的接头的剪切强度急剧

下降，仅为 64 MPa。

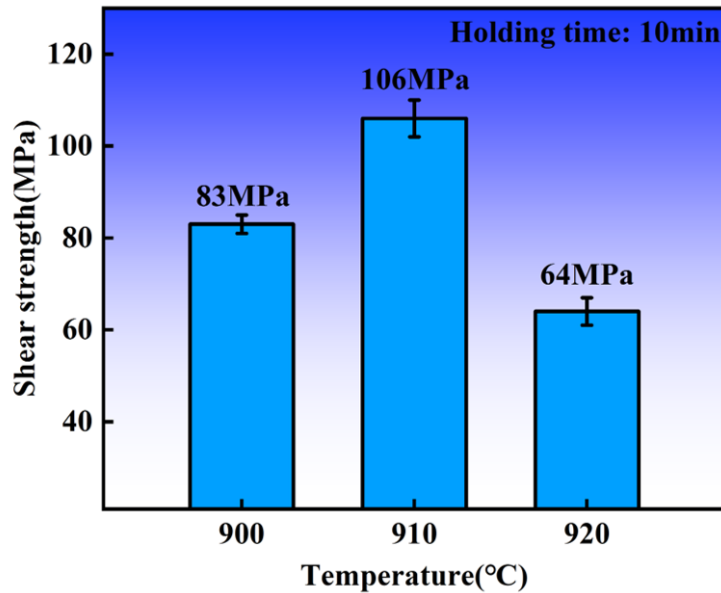


图 5-6 不同钎焊温度下，保温 10 min 的接头的力学性能

5.5 保温时间对接头微观组织和力学性能的影响

5.5.1 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头微观组织的影响

图 5-7 展示了在 910°C 下，保温时间分别为 0 min、10 min、20 min 的钎焊接头的显微组织图像。不同保温时间下，接头仍分为三个特征区域，依旧采用上一节的方法对三个特征区域进行命名。当保温时间较短为 0 min 时，由于在 Al_2O_3 陶瓷表面镀了 Ti 膜， Al_2O_3 陶瓷侧界面反应较为充分， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度适中，但由于保温时间较短，反应层刚形成就快速进入液相冷却过程，由于反应层与 Al_2O_3 之间的 CTE 差别较大，故此时接头界面处应力较大，较大的应力使得 Al_2O_3 陶瓷出现了裂纹。在 I 区中发现了 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ ，说明在保温时间较短时，Nb 中间层仍发生了扩散，Nb 原子向液相中扩散，且在冷却过程中，液相中的 Nb 原子在 I 区中富集形成 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ 。此时 I 区主要是 TiCu 组成，推测原因为反应时间较短，Nb 原子未能来得及固溶进 TiCu 中形成 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ ，故 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量较少。II 区为 Nb 层，由于保温时间较短，原子扩散不充分，厚度发生略微减少，整体厚度约为 $44\ \mu\text{m}$ 。在 III 区中，发现少量的 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ ，但未发现 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ ，表明在钎焊过程中，由于扩散不足，III 区中 Nb 原子相对较少，Nb 原子固溶于 TiCu 相中，生成 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 较少，不会产生聚集而形成 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ ，此时 III 区主要由 TiCu、 Ti_2Cu 以及花纹状组织组成。当保温时间延长至 10 min 时，

Al_2O_3 陶瓷侧生成的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层宽度变厚且更加致密均匀，区域I主要由 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 和 TiCu 组成，二者互相交错。随着保温时间的延长，更多的 Nb 原子向液相中扩散，II 区相较于保温时间为 0 min 时，宽度进一步缩小，大约为 $37\ \mu\text{m}$ 。相较于 0 min，区域III中 TiCu 消失，全部被 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 所取代，并随着保温时间的延长， Ti_2Cu 和花纹状组织由于 Cu 原子和 Ti 原子的扩散更充分，二者的宽度有所增加。

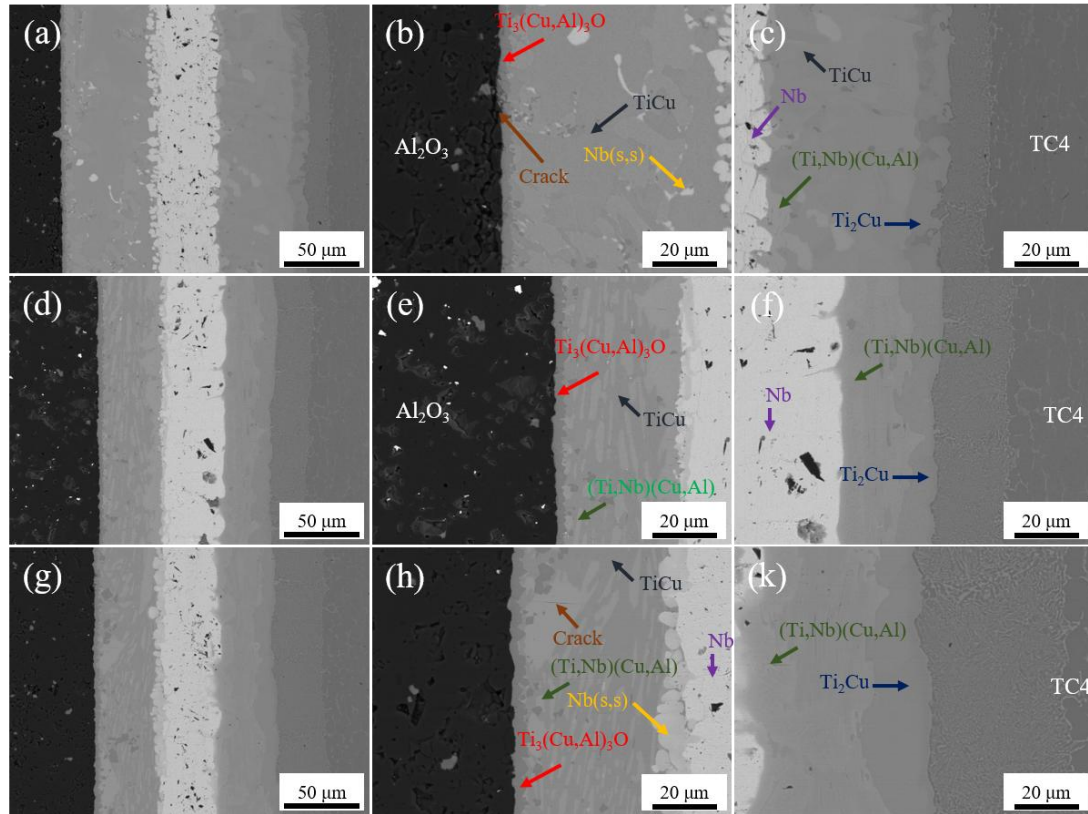


图 5-7 910°C下，不同保温时间的接头的显微组织：

(a~c)0 min; (d~f)10 min; (g~i)20 min

当保温时间进一步延长至 20 min 时， Al_2O_3 陶瓷侧 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层无明显变化，但在I区中发现微裂纹。此外I区中仍存在着 TiCu ，且在 Nb 侧发现大量 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ ，推测原因是I区液相形成较晚，Nb 原子刚从 Nb 层扩散进液相区，就进入液相冷却过程，故在 Nb 层侧形成 $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ 。II 区的 Nb 中间层宽度进一步缩小，此时 II 区的宽度仅为 $33\ \mu\text{m}$ 。III区无明显变化，主要由 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 、 Ti_2Cu 以及花纹状组织组成，随着保温时间的增加，Cu 原子和 Ti 原子扩散程度继续提高，故花纹状组织的宽度变厚。

5.5.2 保温时间对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头力学性能的影响

对在 910°C 下,保温不同时间的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头进行剪切试验,得到的试验结果如图 5-8 所示。在保温时间较短,为 0 min 时,由于 Ti 膜的存在,界面反应良好,但是冷却时间短,反应层刚形成就快速进入液相冷却过程,由于反应层与 Al_2O_3 之间的热失配,故此时接头界面处应力较大,较大的应力使得 Al_2O_3 陶瓷出现了裂纹,裂纹严重的影响接头的力学性能。故此时接头的剪切强度为 82 MPa。当保温时间为 5 min 时,反应更加充分,有助于 Al_2O_3 陶瓷与钎缝之间结合,此时剪切强度略有上升,为 90 MPa。当保温时间为 10 min 时,界面反应更为充分, $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 和 TiCu 组织较为细小,互相交织,且接头成型良好,无明显缺陷,此时接头的剪切强度达到最大,为 106 MPa。

进一步延长保温时间,II 区的 Nb 中间层具有延展性,可以吸收接头中产生的残余应力,提高接头的力学性能,但随着保温时间的延长, Nb 层的厚度逐渐变薄,吸收残余应力的能力减弱,故在保温时间为 15 min 时,接头的剪切强度为 80 MPa。且继续延长保温时间至 20 min 时,接头出现微裂纹等缺陷,缺陷严重的影响接头的力学性能,故接头的剪切强度进一步下降,为 70 MPa。

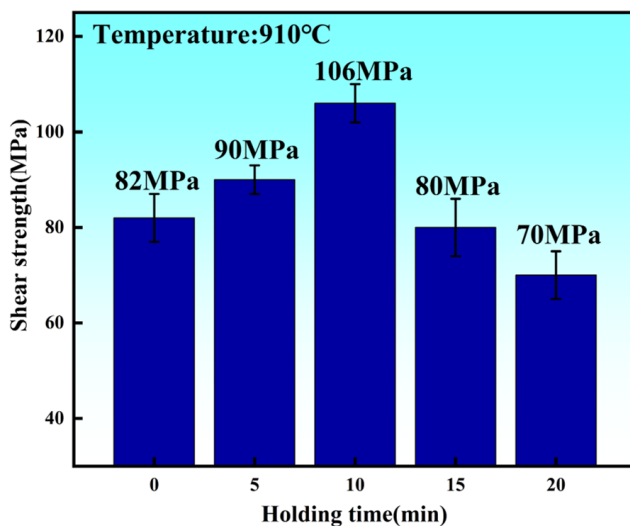


图 5-8 在 910°C 下,不同保温时间的接头的剪切强度

5.6 本章小结

本章先采用磁控溅射的方法在 Al_2O_3 陶瓷表面镀 Ti 膜,再采用 $\text{Cu}/\text{Nb}/\text{Cu}$ 复合中间层钎焊表面镀有 Ti 膜的 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金,研究钎焊工艺对钎焊接头显微组织和力学性能的影响,得出以下结论:

(1) 采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层成功实现了表面镀有 Ti 膜的 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金之间的钎焊连接。在 910°C 保温 10 min 下的钎焊接头的典型界面微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{TiCu}+\text{Nb}(\text{s},\text{s})/\text{Nb}/\text{Ti}_2\text{Cu}+\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$ 。

(2) 钎焊温度升高, 界面反应更加充分, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度先增加后基本不变。接头中 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量逐渐增多, $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ 的含量先减少再增多, Nb 层的厚度逐渐变薄。温度继续升高, 接头开始出现微裂纹, 裂纹的存在严重的影响接头的力学性能, 接头的剪切强度在 910°C 时达到最大值为 106 MPa。

(3) 保温时间延长, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度变化不大, 但保温时间过长或过短接头中均出现裂纹等缺陷, 硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量逐渐增多, 且团聚形成大块组织, 接头的剪切强度在 10 min 时达到最大值 106 MPa。接头中硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 的含量和组织形态以及接头中是否存在微裂纹等缺陷是影响接头力学性能的主要因素。

结论

本文采用 Cu 箔、Cu/Nb/Cu 复合中间层作为钎料，在真空环境下钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金。在 Al_2O_3 陶瓷表面磁控溅射 Ti 膜以提升连接效果。使用 SEM、EDS、微区 XRD 和 TEM 等分析方法，对 Al_2O_3 /TC4 接头的微观组织进行分析与表征。研究不同钎焊温度和保温时间对接头微观组织和力学性能的影响，揭示接头的形成机理，得出以下结论：

(1) 采用 Cu 钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金，在 910°C 下，保温 10 min 获得的钎焊接头典型界面微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}/\text{AlCu}_2\text{Ti}+(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_3\text{Cu}_4/\alpha\text{-Ti}+\beta\text{-Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}/\text{TC4}$ 。钎焊温度升高， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度增加，接头中液态金属化合物流动性增加并溢出接头，焊缝整体宽度逐渐变窄，接头中的脆性金属化合物连续成层。温度较低时，断裂发生在 Al_2O_3 陶瓷和反应层界面处；温度较高时，裂纹在反应层和金属化合物界面处萌生，随后向 Al_2O_3 陶瓷内扩展，最终发生断裂。保温时间增加， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层变宽，接头处液态金属化合物溢出，接头整体宽度变窄。过厚的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层对接头的力学性能产生不利影响。接头的剪切强度在 910°C ，保温 10 min 时达到最大值为 102 MPa。 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度是影响接头力学性能的主要因素。

(2) 采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层钎焊连接 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金，在 910°C 下，保温 10 min 的钎焊接头的典型界面微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+\text{Nb}(\text{s},\text{s})+\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})+\text{TiCu}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})/\text{Nb}/(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$ 。钎焊温度升高， Al_2O_3 陶瓷侧的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层变厚且更加致密均匀，接头中硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量增加，中间层 Nb 的厚度逐渐变薄。钎焊温度继续升高，陶瓷破碎，接头出现裂纹等缺陷。保温时间延长，接头的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层更加致密均匀， $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量逐渐增加。保温时间进一步延长，硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 团聚形成大块组织。接头的剪切强度在 910°C ，保温 10 min 时达到最大值为 89 MPa。通过有限元模拟分析可知，由于中间层 Nb 的添加，接头的最大应力从 Al_2O_3 陶瓷与 Cu 界面处转移至 Cu 与 Nb 界面处，且降低了 Al_2O_3 陶瓷侧界面处的残余应力，有助于提高接头性能。

(3) 采用 Cu/Nb/Cu 复合中间层成功实现了表面镀有 Ti 膜的 Al_2O_3 陶瓷和

TC4 合金之间的钎焊连接。在 910°C 保温 10 min 下的钎焊接头的典型界面微观组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}+(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})+\text{TiCu}+\text{Nb}(\text{s},\text{s})/\text{Nb}/\text{Ti}_2\text{Cu}+\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Al})+\beta\text{-Ti}/\text{TC4}$ 。钎焊温度升高，界面反应更加充分， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度先增加后基本不变。接头中 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量逐渐增多， $\text{Nb}(\text{s},\text{s})$ 的含量先减少再增多，Nb 层的厚度逐渐变薄。温度继续升高，接头开始出现微裂纹，裂纹的存在严重的影响接头的力学性能。保温时间延长， $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度变化不大，但保温时间过长或过短接头中均出现裂纹等缺陷，硬脆相 $(\text{Ti},\text{Nb})(\text{Cu},\text{Al})$ 含量逐渐增多，且团聚大块组织，在接头中引起应力集中。接头的剪切强度在 910°C，保温 10 min 时达到最大值为 106 MPa。

参考文献

- [1]Alhamayani A, Al-lehaibi M. The effect of adding hybrid nanoparticles ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) on the performance of parabolic trough solar collectors using different thermal oils and molten salts[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2024, 59: 104593.
- [2]Niu M, Jiang Y, Zhang X, et al. Promoted stability of $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalysts formethanol production from CO_2 hydrogenation by La modification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52(8): 1095-1102.
- [3]Ahsan MD, Chand P, Namrata K. Development and performance analysis of cold storage systems utilising aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticle-enhanced phase change materials integrated with photovoltaic solar energy[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2025, 102(2): 101565.
- [4]Tailor S, Modi A. Dense Al_2O_3 coating performance and its corrosion properties in molten zinc for sink roll applications[J]. Ceramics International, 2025, 51(4): 5061-5068.
- [5]Wu Z, Chen J, Miao Z, et al. Brittleness reduction of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories: Microstructure evolution and role of carbon fibers[J]. Ceramics International, 2024, 50(18, Part A): 32163-32170.
- [6]李建慧, 石健, 左政, 等. 氧化铝陶瓷部件在半导体领域应用及市场概览[J]. 中国集成电路, 2025, 34(Z1): 29-33.
- [7]Shi S, Cho S, Goto T, et al. The effects of microstructure on mechanical and electrical properties of W dispersed Al_2O_3 ceramics[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2022, 19(3): 1746-1755.
- [8]Yang R, Li K, Yin L, et al. Study on the Penetration Power of ZrO_2 Toughened Al_2O_3 Ceramic Composite Projectile into Ceramic Composite Armor[J]. Materials, 2022, 15(8): 2909.
- [9]Qiu D, Gao Z, Ba X, et al. Vacuum brazing of SiC_p/Al composites and TC4 titanium alloy: Microstructure evolution and mechanical properties[J]. Vacuum,

2023, 218: 112662.

[10]Qiao Q, Cristino VAM, Tam LM, et al. Tribo-corrosion behavior of hypoeutectoid and hypereutectoid TC4-Cu coatings fabricated by laser surface alloying[J]. Surface and Coatings Technology, 2025, 496: 131660.

[11]Li N, Wang L, Zhou Z, et al. The interaction mechanism of titanium alloy TC4 between passive film and sulfate reducing bacteria biofilm in marine environment[J]. Applied Surface Science, 2025, 690: 162620.

[12]丁坤杰. TC4 钛合金加工工艺在汽车工业中的应用[J]. 汽车测试报告, 2024(17): 59-61.

[13]Okonkwo BO, Li Z, Li L, et al. Multifaceted study of the galvanic corrosion behaviour of titanium-TC4 and 304 stainless steel dissimilar metals couple in deep-sea environment[J]. Electrochimica Acta, 2025, 517: 145753.

[14]Wang T, Wen J, Zhu L, et al. Enhancing the wear resistance of Nano-TiC/TC4 composites through the annular oscillating laser deposition[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2025, 189: 108927.

[15]Xin C, Yan J, Wang Q, et al. The microstructural evolution and formation mechanism in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgCuTi/Kovar}$ braze joints[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 820: 153189.

[16]Fang J, Qi Q, Sun L, et al. Brazing SiC ceramic to Zircaloy-4 using Zr-Ni filler alloy: Microstructure, mechanical properties and irradiation behavior[J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 564: 153715.

[17]Jiang N, Song X, Bian H, et al. Interfacial microstructure evolution and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints brazed with Ti-Ni-Nb filler metal.[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 3901-3912.

[18]Zhang Q, Lu Y, Wang J, et al. Enhanced bonding of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints brazed by $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ master alloy interlayer[J]. Vacuum, 2021, 185: 110000.

[19]Zhang D, Wei Z, Wang K, et al. Brazing of Al_2O_3 -6061 aluminum alloy based on femtosecond laser surface groove structure[J]. Ceramics International, 2022, 48(24): 36953-36960.

[20]Li P, Yan Y, Ba J, et al. The regulation strategy for releasing residual stress in

- ceramic-metal brazed joints[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 85: 935-947.
- [21]Zhao S, Nai X, Chen H, et al. Role of Nb elements in SiC_f/SiC/(CoFeNiCrMn)_{100-x}Nb_x/GH536 brazed joints: Joint residual stress transfer and pinning of dislocations[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 891: 145914.
- [22]Ma L, Li Y, Wang J, et al. Numerical investigation of deformation and residual stress in vacuum brazing of titanium alloy plate-fin structure[J]. *Vacuum*, 2024, 227: 113443.
- [23]Prakashraj E, Ghosh A. Finite element based 3-D modelling of residual stress in high vacuum actively brazed diamond/Ni-Cr filler/C45 steel joint[J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 139: 110359.
- [24]Liu J, Zhang J, Zhang M, et al. Finite element analysis and experimental verification of residual stress in brazed diamond with Ni-Cr filler alloy[J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 139: 110350.
- [25]Wang P, Liu W, Gu L, et al. A novel negative thermal expansion ceramic network interlayer for releasing high residual stress of C_f/SiC heterogeneous brazed joint[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(24, Part A): 52507-52513.
- [26]Lin P, Lin T, He P, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of a vacuum-brazed Al₂O₃/Ti joint with Mo-coating on Al₂O₃ and Ti surfaces[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 11195-11203.
- [27]Lu Y, Zhu M, Zhang Q, et al. Microstructure evolution and bonding strength of the Al₂O₃/Al₂O₃ interface brazed via Ni-Ti intermetallic phases[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(4): 1496-1504.
- [28]Fan B, Xu J, Lei H, et al. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/Cu joints brazed with Ag-Cu-Ti+Zn composite fillers[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(13): 18551-18557.
- [29]Yang ZW, Yang JH, Han YJ, et al. Microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel and Al₂O₃ ceramic joints brazed with graphene reinforced Ag-Cu-Ti brazing alloy[J]. *Vacuum*, 2020, 181: 109604.

- [30]Lu Y, Wang J, Zheng K. Interfacial microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K-52}$ austenitic stainless-steel-brazed joints based on the Ni-45Ti filler alloy[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 68: 1303-1313.
- [31]Song Y, Zhu T, Bian H, et al. Induction brazing of Al_2O_3 ceramic and 316L stainless steel with Sn-Ti filler alloy[J]. Ceramics International, 2023, 49(17): 27904-27911.
- [32]Xue H, Li T, Guo W, et al. Effect of graphite content on microstructure and properties of Al_2O_3 ceramic and 304 stainless steel brazed joints[J]. Materials Letters, 2022, 307: 131050.
- [33]Xing L, Ao R, Yang W. Design of a functional $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joint for sensing the brazing seam temperature with high sensitivity[J]. Journal of Luminescence, 2021, 231: 117773.
- [34]Liu S, Xiao B, Xiao H, et al. Characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{diamond/c-BN/SiC}$ grain steel brazing joints using Cu-Sn-Ti active filler powder alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 376-382.
- [35]Chen Q, Qin D, Ouyang L, et al. Understanding solid phase diffusion-bonding process of Ni (000)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) interface[J]. Energy Storage and Saving, 2023, 2(3): 495-502.
- [36]Silva M, Ramos AS, Vieira MT, et al. Joining of Ti6Al4V to Al_2O_3 Using Nanomultilayers[J]. Nanomaterials, 2022, 12(4): 706.
- [37]Wan X jun, Lin J guo. Interfacial microstructure and chemical stability during diffusion bonding of single crystal Al_2O_3 -fibres with Ni_{25.8}Al_{9.6}Ta_{8.3}Cr matrix[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1023-1028.
- [38]Lin CM, Hsins TP. Facilitating low-temperature diffusion bonding between oxygen-free Al_2O_3 ceramic and pure Cu through inclusion of 0.8 La (wt%) to Ti pre-metallized interlayer: Microstructural evolution, metallurgical reactions, and mechanical properties[J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 21: 100738.
- [39]Silva M, Ramos AS, Vieira MT, et al. Diffusion Bonding of Ti6Al4V to Al_2O_3 Using Ni/Ti Reactive Multilayers[J]. Metals, 2021, 11(4): 655.

- [40]Bian H, Liu Y, Song X, et al. Diffusion bonding of implantable $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ joints: Interfacial microstructure and mechanical properties[J]. *Materials Characterization*, 2022, 184: 111665.
- [41]Shen X, Yajiang L, Juan W, et al. Diffusion bonding of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ composite ceramic and W18Cr4V high speed steel in vacuum[J]. *Vacuum*, 2009, 84(3): 378-381.
- [42]Long Z, Dai B, Tan S, et al. Transient liquid phase bonding of copper and ceramic Al_2O_3 by Al/Ni nano multilayers[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18): 17000-17004.
- [43]Dehkordi OB, Hadian AM. Joining of Alumina to Alumina Using Bismuth Oxide Nano Powder[J]. *Procedia Materials Science*, 2015, 11: 733-737.
- [44]Cheng Y, Lin C, Lin K. Direct-bonded Al/ Al_2O_3 using a transient eutectic liquid phase[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(4): 1652-1660.
- [45]Yi JL, Zhang YP, Hu HC, et al. Characterization of Al/Ni Nanoscale Multilayer Used for Transient-Liquid-Phase Bonding of Copper and Al_2O_3 Ceramic[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(11): 2593-2596.
- [46]Zhang M, Kai X, Du C, et al. Microstructure and mechanical properties of laser beam welding joint of in-situ $(\text{ZrB}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{AA7N01}$ nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 871: 144902.
- [47]Börner FD, Lippmann W, Hurtado A. Laser-joined Al_2O_3 and ZrO_2 ceramics for high-temperature applications[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 405(1): 1-8.
- [48]Luo B, Jiang S, Zhu W, et al. Laser joining of Al_2O_3 liners with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ glass-ceramic fillers[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 260: 48-56.
- [49]Yin X, Zhang Y, Chen C. Effect of process parameters on surface formation in laser welding of Al_2O_3 ceramic[J]. *Optics & Laser Technology*, 2024, 169: 110199.
- [50]Döhler F, Zscheckel T, Kasch S, et al. A glass in the $\text{CaO/MgO/Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

- System for the rapid laser sealing of alumina[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(5): 4302-4308.
- [51]Li H, Li Y, Chen C. Microstructure and formation mechanism of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zn}_5\text{Al}/2024\text{Al}$ joint by ultrasonic assisted soldering process[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 83: 313-324.
- [52]Wang JL, Yang ZW, Wang Y, et al. Microstructural stability and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kovar 4J34}$ joint vacuum brazed using Ag-5Cu-1Al-1.25Ti (wt%) filler metal[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 72: 553-564.
- [53]Zhang Q, Zheng K, Wang J, et al. Interfacial microstructure evolution and mechanical characterization of brazed Al_2O_3 joints with Ni-Ti interlayer: An experimental and theoretical approach[J]. *Intermetallics*, 2024, 175: 108544.
- [54]Wen Y, Zhang S, Huang W, et al. Effect of Ti content on microstructure and properties of Cu/AgCuTi/ Al_2O_3 brazed joints[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 40: 109507.
- [55]Shi JM, Feng JC, Liu H, et al. Vacuum brazing of the Gr/2024Al composite and TC4 alloy using AgCuTi filler alloy with Ni-Al interlayer as auxiliary heat source[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 672-681.
- [56]Zhao Y, Wang Y, Yang Z, et al. Relief of residual stress in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ joints brazed with Ag-Cu-Ti/Cu/Ag-Cu-Ti composite interlayer[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2019, 19(1): 1-10.
- [57]Zhu Q, Li S, Hu K, et al. Enhanced mechanical properties and thermal cycling stability of Al_2O_3 -4J42 joints brazed using Ag-Cu-Ti/Cu/Ag-Cu composite filler[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(21): 30247-30255.
- [58]Zhu Q, Cai Y, Liu Z, et al. Brazing Al_2O_3 to 4J42 using Ag-Cu-Ti/Cu/BNi-2 composite fillers with different thicknesses of Cu interlayer[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(6): 9779-9788.
- [59]Hao Z, Wang D, Yang Z, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti_2AlNb alloy and C/C composite joints brazed with Ag-Cu-Zn and Ag-Cu-Zn/Cu/Ag-Cu-Ti filler metals[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2019, 19(4): 1083-1094.

- [60]Jia Y, Li T, Chen X, et al. Graphite-reinforced AgCuTi/Cu foam composite filler to braze Al_2O_3 ceramic and 304 stainless steel[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(13): 21296-21307.
- [61]Wang W, Luo Z, Wang G. Microstructure and mechanical properties of brazed In718/SiC joints with AgCuTi/Cu foam/AgCuTi composite filler[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 4757-4765.
- [62]Sun R, Zhu Y, Guo W, et al. Microstructural evolution and thermal stress relaxation of Al_2O_3 /1Cr18Ni9Ti brazed joints with nickel foam[J]. *Vacuum*, 2018, 148: 18-26.
- [63]Guo W, Yu Z, Ding Z, et al. Effect of Ni foam on the microstructure and properties of AlN ceramic/Cu brazed joint[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, 20(4): 2610-2619.
- [64]Zhang Y, Guo X, Guo W, et al. Effect of Cu foam on the microstructure and strength of the SiC_f/SiC-GH536 brazed joint[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(9): 12945-12953.
- [65]Sun Z, Zhang LX, Chang Q, et al. Active brazed Invar-SiO_{2f}/SiO₂ joint using a low-expansion composite interlayer[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 255: 8-16.
- [66]Pan R, Kovacevic S, Lin T, et al. Control of residual stresses in 2Si-B-3C-N and Nb joints by the Ag-Cu-Ti+Mo composite interlayer[J]. *Materials & Design*, 2016, 99: 193-200.
- [67]Ong FS, Tobe H, Sato E. Intermetallics evolution and fracture behavior of Nb interlayer inserted Si₃N₄/Ti joints brazed with AgCuTi filler[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 762: 138096.
- [68]Ong FS, Tobe H, Fujii G, et al. Microstructural evolution and mechanical characterization of Nb-interlayer-inserted Ti-6Al-4V/Si₃N₄ joints brazed with AuNiTi filler[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 778: 139093.
- [69]Yang Z, Lin J, Wang Y, et al. Characterization of microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 /TiAl joints vacuum-brazed with Ag-Cu-Ti plus W composite filler[J]. *Vacuum*, 2017, 143: 294-302.

- [70]Wang Y, Zhao YT, Yang ZW, et al. Microstructure, residual stress and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ joints vacuum-brazed with two Ag-based active fillers[J]. Vacuum, 2018, 158: 14-23.
- [71]Dong D, Zhu D, Liang Y, et al. Microstructure, characterization of interfacial phases and mechanical properties of high Nb-TiAl/ Al_2O_3 joints brazed by novel Nb particle-reinforced Ag-Cu filler alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 1942-1952.
- [72]Peng Y, Li J, Shi J, et al. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 ceramic and Ti_2AlNb alloy joints brazed with Al_2O_3 particles reinforced Ag-Cu filler metal[J]. Vacuum, 2021, 192: 110430.
- [73]Jiang J, Wang G, Wang H, et al. Negative thermal expansion of LiAlSiO_4 interlayer with AgCuTi filler for brazing SiC joints[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2025.
- [74]Luo Z, Wang G, Zhao Y, et al. Microstructure and shear strength of SiC/Zr joint brazed with LiAlSiO_4 /graphene-coated Cu-foam composite interlayer[J]. Ceramics International, 2023, 49(24): 40073-40083.
- [75]Zhao YX, Wang MR, Cao J, et al. Brazing TC4 alloy to Si_3N_4 ceramic using nano- Si_3N_4 reinforced AgCu composite filler[J]. Materials & Design, 2015, 76: 40-46.
- [76]Han A, Wang G, Wang W, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of SiC and Nb joint brazed with AgCuTi/ $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$ -Cu/AgCuTi composite fillers[J]. Ceramics International, 2024, 50(18): 34005-34016.
- [77]Si X, Cao J, Song X, et al. Reactive air brazing of YSZ ceramic with novel Al_2O_3 nanoparticles reinforced Ag-CuO- Al_2O_3 composite filler: Microstructure and joint properties[J]. Materials & Design, 2017, 114: 176-184.
- [78]杨敏旋. 原位自生 TiB 晶须增强 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TC4}$ 钎焊接头组织结构及性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2012.
- [79]Kelkar GP, Carim AH. Synthesis, Properties, and Ternary Phase Stability of M_6X Compounds in the Ti-Cu-O System[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(7): 1815-1820.

- [80]Wang N, Wang DP, Yang ZW, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of zirconia ceramic and niobium joints vacuum brazed with two Ag-based active filler metals[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(11): 12815-12824.
- [81]Lin KL, Singh M, Asthana R. Interfacial characterization of alumina-to-alumina joints fabricated using silver-copper-titanium interlayers[J]. *Materials Characterization*, 2014, 90: 40-51.
- [82]Xue H, Wei X, Guo W, et al. Bonding mechanism study of active Ti element and α -Al₂O₃ by using first-principle calculation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153070.
- [83]Voytovych R, Robaut F, Eustathopoulos N. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(8): 2205-2214.
- [84]Liu XP, Zhang LX, Sun Z, et al. Microstructure and mechanical properties of transparent alumina and TiAl alloy joints brazed using Ag-Cu-Ti filler metal[J]. *Vacuum*, 2018, 151: 80-89.
- [85]牛国宾. Al₂O₃ 陶瓷与 TiAl 合金真空活性钎焊工艺与机理研究[D]. 天津大学, 2017.
- [86]Song XG, Cao J, Chen HY, et al. Contact reactive brazing of Ti53311S alloy using Cu foil as interlayer: Interfacial microstructure and joining properties[J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2013, 46: 895-901.
- [87]Deng Y, Sheng G, Wang F, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of transient liquid phase bonded Ti-6Al-4V joint with copper interlayer[J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 1-7.
- [88]Niu SY, Wu XF, Yang ZW, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of Ti₃SiC₂ ceramic and TC11 alloy joint diffusion bonded with a Cu interlayer[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 130-137.
- [89]Wang Y, Xia YH, Yang ZW, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of TC4/Ti₃SiC₂ contact-reactive brazed joints using a Cu interlayer[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 22154-22164.

- [90]Ong FS, Nishi R, Tobe H, et al. Strength optimization of two-step-bonded Ti-6Al-4V/Si₃N₄ joint with Nb interlayer via transient-liquid-phase bonding and active-metal brazing[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(6): 2707-2717.
- [91]Ong FS, Tobe H, Sato E. Simultaneous intermetallics suppression and residual-stress relaxation of heat-resistant Nb-interlayer-inserted Ti-6Al-4V/Si₃N₄ joints via one-step transient liquid phase bonding and brazing[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 139: 79-91.
- [92]牛国宾, 王东坡, 杨振文, 等. Al₂O₃ 陶瓷与 TiAl 合金真空钎焊接头界面组织及性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(11): 3282-3287.
- [93]Cao J, Zheng ZJ, Wu LZ, et al. Processing, microstructure and mechanical properties of vacuum-brazed Al₂O₃/Ti6Al4V joints[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 535: 62-67.
- [94]Qiu Q, Wang Y, Yang Z, et al. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ ceramic and Ti6Al4V alloy joint brazed with inactive Ag-Cu and Ag-Cu+B[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(8): 2067-2074.
- [95]Yang M, Lin T, He P. Cu+TiB₂ composite filler for brazing Al₂O₃ and Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 512(1): 282-289.
- [96]杨敏旋, 林铁松, 韩春, 等. 工艺参数对 Al₂O₃/TC4 合金接头界面组织及力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2012, 33(8): 53-56+115-116.
- [97]杨敏旋, 林铁松, 韩春, 等. Cu+B 复合钎料配比对 Al₂O₃/TC4 合金钎焊接头界面组织的影响[J]. 焊接学报, 2012, 33(7): 33-36+40+114-115.
- [98]Tripathi A, Kumar KCH, Kulkarni KN. Kinetic modeling of β -BCC phase in Ti-Al-Nb system in the temperature range of 1060–1200 °C[J]. Calphad, 2020, 68: 101725.
- [99]Lam NQ, Okamoto PR, Sabochick MJ, et al. Radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in intermetallic compounds of the Cu-Ti alloy system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 194(2): 429-437.
- [100]Jin C, Wang Y, Yang Z, et al. C/C composite surface modified by electrophoretic depositing SiC nanowires and its brazing to Nb[J]. Ceramics

International, 2020, 46(1): 204-211.

[101]刘亚萍, 王刚, 王微, 等. ZrB₂基陶瓷/Ti-6Al-4V 合金钎焊接头形成机理与反应层生长规律[J]. 兵器材料科学与工程, 2018, 41(05): 65-69.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1]戴必胜, 王昊, 赵禹, 等. Cu 箔钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金的界面组织和力学性能研究[J]. 焊接学报 (已录用)

致谢

行文至此，三年的硕士生涯即将画上句号。在这段过程中，我经历过磨砺与历练，也不断努力与奋斗，这些都会成为我人生中无比珍贵的记忆。在此，我满怀无比感激的心情，想要对在这一段硕士生涯中所有帮助过我的人表达我最真挚的谢意。

首先，我最感谢的是我的导师王刚教授。感谢王刚老师三年的悉心指导，不仅在学术上给予我宝贵的建议和指导，而且在生活上也给我很多的关心与支持，在我遇到困难时，总是给予我鼓励与帮助。王刚老师言传身教，在学术上态度严谨，对待问题与困难积极乐观，对科学研究有着独特的见解，这些优秀品质都对我影响深远，使我能够不断进步，是我最宝贵的精神财富。

其次，我要感谢课题组的赵禹副教授，感谢赵禹老师不仅在平时充当亦师亦友的角色，还给我提供许多指导与思路。感谢同门韩澳同学的陪伴以及他在我进行实验过程中以及撰写论文上对我的帮助。感谢课题组罗镇远师兄、王荣沛师兄、丁慕晗师兄、蒋建师兄、李增产同学、程嘉玲师妹、张高举师弟、李源师弟对我的帮助以及鼓励，你们的出现让我的研究生生涯更加丰富多彩。

此外，我要感谢安徽工程大学和材料科学与工程学院，给我提供了丰富的仪器资源和良好的学术氛围，为我的科研实验以及论文撰写提供了极大的便利。学院多次组织的学术讲座也让我接触到了前沿的研究成果，拓宽了我的学术视野。

最后，我要感谢我的家人和余梦恒同志。他们一直是我坚实的后盾，给了我无尽的关爱与支持。他们对我的鼓励与帮助，让我感受到了温暖与力量，让我有勇气面对各种挑战与困难。

回首过往，我深感自己的成长和进步离不开每一位帮助过我的人。在以后的生活中，我会继续努力，奋发向上，以此来回报大家对我的期待与支持。再次感谢所有人的帮助和支持，谢谢你们！

尚德敏学 唯实惟新

