

分类号: TG146.21

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220119



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 ($\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}$) TiO_3 复合钎料钎焊 SiC
与 Nb 接头组织及力学性能研究

论 文 作 者 韩澳
校 内 导 师 王刚
校 外 导 师 丁义
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: 2220220119

**(Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO₃ 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头组织及
力学性能研究**

**Study on microstructure and mechanical properties
of SiC and Nb joints brazed with (Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO₃
composite fillers**

学生姓名: 韩澳

校内导师: 王刚

校外导师: 丁义

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：韩澳

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：韩渠

日期：2025 年 5 月 15 日

指导教师签名：孙

日期：2025 年 5 月 15 日

($\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}$) TiO_3 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头组织及力学性能研究

摘 要

SiC 作为一种先进陶瓷材料,具有高熔点($2700\text{ }^{\circ}\text{C}$),高热导率以及卓越的化学稳定性,使其成为新一代核反应堆关键部件的理想候选材料。在实际应用中, SiC 难以加工成复杂的构件,因此常采用与金属铌(Nb)钎焊连接的方式满足使用需求。采用活性钎料 AgCuTi 钎焊 SiC 和 Nb 时,由于钎料与母材间的热膨胀系数存在差异,导致接头中容易产生较大的残余应力,严重降低接头的力学性能。因此,本文基于利用具有负热膨胀系数特性的钛酸锶钡 ($(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$, SBT) 来降低钎料热膨胀系数的思路,通过多种方式将 SBT 引入钎料体系,成功制备复合钎料。深入研究了不同复合钎料对 SiC/Nb 接头显微组织及力学性能的影响。

首先,采用球磨和二次烧结工艺制备了 SBT 纳米颗粒,再通过压片工艺将其与 AgCuTi 粉末制备成复合钎料。采用 SBT/AgCuTi 复合钎料连接 SiC 与 Nb 时,接头的典型微观组织包括 TiC, Ti_3SiC_2 , Nb(s, s), Cu(s, s), Ag(s, s)和 CuTi。系统研究了 SBT 纳米颗粒含量对 SiC/Nb 接头微观组织和力学性能的影响。结果表明, SBT 颗粒作为形核点在接头中均匀分布,促进了 CuTi 相的形成和细化,提升了接头的力学性能。在复合钎料中添加 SBT 颗粒减少了 SiC/Nb 接头中的裂纹,而且缓解了 SiC 与钎料热膨胀系数不匹配的问题。因此,当 SBT 含量

为 1 wt%时, SiC/AgCuTi/STB/Nb 接头的剪切强度达到峰值 50 MPa。但当 STB 含量过高时, Ti 原子被过度消耗, 导致 SiC 界面的反应层消失, 萌生微裂纹以及接头的宽度急剧增加, 严重降低了接头的力学性能。

其次, 基于泡沫 Cu 独特的网络骨架结构与 STB 的负热膨胀特性, 创新设计了 STB 纳米颗粒涂覆泡沫 Cu 复合中间层。采用 AgCuTi/STB/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 和 Nb 时, 接头的典型微观组织为 SiC/Ti₃SiC₂+Cu(s, s)+Ag(s, s)+STB+CuTi/Nb。重点研究了 STB 的涂覆含量对 SiC/Nb 接头微观组织, 力学性能和断裂机制的影响。结果表明, 当 STB 的涂覆含量为 1 wt%时, 接头剪切强度达到最大值 72 MPa, 较未添加 STB 的接头提高 158%。对 SiC/Nb 接头显微组织的分析显示, Ti₃SiC₂ 反应层厚度从 0.5 μm 增加至 1.4 μm 以及 TiCu 脆性金属化合物含量降低。同时, STB 降低了接头中的残余应力。上述因素的协同作用显著提升了 SiC/Nb 接头的力学性能。

最后, 通过真空热压烧结的工艺制备了 STB-Cu 复合材料。采用 AgCuTi/STB-Cu/AgCuTi 复合钎料连接 SiC 和 Nb 时, 接头主要由 TiC, Ti₅Si₃, Cu₄Ti₃, Cu(s, s), STB, Ag(s, s)和 CuTi 相组成。深入研究了钎焊工艺参数对接头组织和力学性能的影响。研究结果表明, 随着钎焊温度的上升, 接头中的 TiC+Ti₅Si₃ 反应层厚度呈现出持续增长的趋势。同时, CuTi 和 Cu₄Ti₃ 相的尺寸减小, 并向两侧弥散分布。这些微观结构的变化, 显著强化了接头的力学性能。因此, 当钎焊温度 900 °C, 保温 15 min 以及 STB-Cu 的厚度为 80 μm 时, SiC/AgCuTi/STB-

Cu/AgCuTiNb 接头的剪切强度达到峰值 64 MPa，与未添加 SBT-Cu 中间层的接头相比提升了 146%。根据有限元模拟和残余应力计算结果，证明了添加负热膨胀系数的 SBT 降低了 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料的热膨胀系数，并且与未添加 SBT-Cu 中间层钎焊的接头相比，残余应力从 845 MPa 降至 216 MPa。

关键词： $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$ ，残余应力，负热膨胀系数，活性钎焊，复合钎料

STUDY ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SiC AND Nb JOINTS BRAZED WITH ($\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}$) TiO_3 COMPOSITE FILLERS

ABSTRACT

SiC is an advanced ceramic material with a high melting point (2700 °C), high coefficient of thermal conductivity, and outstanding chemical stability, making it an ideal candidate for key components of next-generation nuclear reactors. In practice, SiC is difficult to process into complex components. Therefore, it is usually brazed with Nb metal to achieve the application requirements. When brazing SiC and Nb with the active filler AgCuTi, the difference in the coefficient of thermal expansion between the filler and the base material leads to the formation of high residual stresses in the joints, which seriously reduces the mechanical properties of the joints. Therefore, based on the idea of utilizing barium strontium titanate ($(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$, SBT), which has a negative thermal expansion, to reduce the coefficient of thermal expansion of filler. In this paper, SBT is introduced into the filler system through various ways, and the composite filler is successfully prepared. The effects of different

composite fillers on the microstructure and mechanical properties of SiC/Nb joints are investigated.

Firstly, SBT nanoparticles were produced by ball milling and twice sintering processes, followed by pelleting process with AgCuTi powder to form a composite filler. When SBT/AgCuTi composite filler was used to joining SiC with Nb, the typical microstructures of the joints consisted of TiC, Ti_3SiC_2 , Nb(s, s), Cu(s, s), Ag(s, s) and CuTi. The effects of SBT nanoparticle content on the microstructure and mechanical properties of SiC/Nb joints were systematically investigated. The results indicated that SBT particles were uniformly distributed as nucleation points in the joints, which promoted the formation and refinement of the CuTi phase and enhanced the mechanical properties of the joints. The addition of SBT particles to the composite filler reduced cracking in SiC/Nb joints, and it relieved the mismatch between the coefficients of thermal expansion of SiC and filler. Consequently, the mechanical properties of SiC/AgCuTi/SBT/Nb joints reached the peak of 50 MPa when the SBT content was 1 wt%. However, when the content of SBT was excessive, the Ti atoms were consumed excessively, resulting in the disappearance of the reaction layer at the SiC interface, the formation of microcracks as well as the dramatic increase in the width of the joints, which seriously decreased the mechanical properties of the joints.

Secondly, based on the unique network skeleton structure of foam Cu and the negative thermal expansion property of SBT, SBT nanoparticles were innovatively designed to coat the foam Cu interlayer. When AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi composite filler was used to braze SiC and Nb, the typical microstructure of the joints was SiC/Ti₃SiC₂+Cu(s, s)+Ag(s, s)+SBT+CuTi/Nb. The effects of the coating content of SBT on the microstructure, mechanical properties and fracture mechanism of the joints were investigated. The results revealed that when the coating content of SBT was 1 wt%, the mechanical properties of the joints reached a maximum of 72 MPa, which was 158% higher than the joints without SBT. The microstructure of SiC/Nb joints was analyzed to exhibit an increase in the thickness of the Ti₃SiC₂ reactive layer from 0.5 μm to 1.4 μm as well as the decrease in the content of TiCu brittle metal compounds. Meanwhile, SBT nanoparticles reduced the residual stresses in the joints. The synergistic effect of the above factors significantly enhanced the mechanical properties of SiC/Nb joints.

Finally, SBT-Cu composites were produced by vacuum hot pressed sintering process. When AgCuTi/SBT/AgCuTi composite fillers were used to connect SiC and Nb, the joints were mainly composed of TiC, Ti₅Si₃, Cu₄Ti₃, Cu(s, s), SBT, Ag(s, s) and CuTi phases. The effects of brazing process parameters on the microstructure and mechanical properties of the joints were investigated. The results demonstrated that the thickness of the

TiC+Ti₅Si₃ reaction layer in the joints exhibited a continuous increase with the increase of brazing temperature. Meanwhile, the sizes of CuTi and Cu₄Ti₃ phases decreased and dispersed to both sides. These microstructural changes significantly strengthened the mechanical properties of the joints. When the brazing temperature was 900 °C, the soaking time was 15 min and the thickness of SBT was 80 μm, the mechanical properties of SiC/AgCuTi/SBT/AgCuTi/Nb joints reached the peak of 64 MPa, which was 146% higher than the joints without added SBT-Cu. The results of finite element simulations and residual stress calculations demonstrated that the addition of SBT with negative thermal expansion reduced the coefficient of thermal expansion of AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi composite filler, and the residual stress was decreased from 845 MPa to 216 MPa compared to the joints without the addition of the SBT-Cu interlayer.

Ao Han (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Gang Wang

KEY WORDS: (Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO₃, Residual stress, Negative thermal expansion, Active brazing, Composite filler

目 录

摘 要	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章绪论	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 SiC 陶瓷与金属 Nb 的焊接性分析.....	2
1.3 钎焊接头的残余应力缓解.....	4
1.4 负热膨胀系数材料在钎焊领域的应用.....	7
1.4.1 热胀冷缩的物理本质.....	7
1.4.2 负膨胀材料.....	7
1.4.3 负膨胀材料在钎焊领域的应用.....	8
1.5 钛酸锶钡及研究现状.....	12
1.6 本文的主要研究内容.....	14
第 2 章 试验材料和设备	15
2.1 试验材料.....	15
2.2 试验设备.....	15
2.2.1 钎焊设备.....	15
2.2.2 钛酸锶钡制备设备.....	16
2.2.3 其他设备.....	17
2.3 试验流程.....	17
2.3.1 制备 SBT 纳米颗粒	17
2.3.2 制备 SBT 纳米颗粒增强 AgCuTi 复合钎料	18
2.3.3 制备 SBT 纳米颗粒涂覆泡沫 Cu 中间层.....	19
2.3.4 制备 SBT-Cu 复合材料.....	19
2.3.5 钎焊实验过程及工艺.....	20
2.4 微观组织表征及力学性能测试.....	21
2.4.1 接头微观组织表征测试.....	21
2.4.2 力学性能测试.....	21
第 3 章 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头组织及力学性能研究	23

3.1 引言.....	23
3.2 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的典型组织	23
3.3 不同质量分数的 SBT 对 SiC/Nb 钎焊接头微观组织的影响	26
3.4 不同质量分数 SBT 对 SiC/Nb 钎焊接头力学性能的影响	27
3.5 本章小结.....	30
第 4 章 AgCuTi/SBT/Cu _f /AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头组织及力学性能研究	31
4.1 引言.....	31
4.2 SBT/Cu _f 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的典型组织	31
4.3 不同质量分数的 SBT/Cu _f 中间层对 SiC/Nb 接头微观组织的影响	33
4.4 不同质量分数 SBT/Cu _f 中间层对 SiC/Nb 接头力学性能的影响	35
4.5 SiC/AgCuTi/SBT/Cu _f /AgCuTi/Nb 接头的微观组织形成机理	38
4.6 SBT 与泡沫 Cu 对 SiC/Nb 接头力学性能的强化机制探究.....	39
4.7 本章小结.....	41
第 5 章 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头组织及力学性能研究	42
5.1 引言.....	42
5.2 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的典型组织.....	42
5.3 钎焊工艺对 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的影 响.....	48
5.4 SBT-Cu 缓解 SiC/Nb 接头残余应力的作用机制.....	54
5.5 本章小结.....	56
结论	57
参考文献	59
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录	69
致 谢	70

第 1 章绪论

1.1 研究背景及意义

近年来,我国科技实力不断增强,热核聚变实验堆项目托卡马克装置项目建设取得巨大进展,神舟飞船的发射取得成功等,意味着航空航天工程和原子能领域的快速发展已成为时代标志。由于 SiC 具有优异的力学性能、良好的耐高温性^[1-4]和高硬度,广受科研者的关注。金属铌(Nb)作为一种高熔点(2468 °C)的难熔金属,在核反应堆包壳材料、超导器件及高温结构件中具有重要应用价值^[5-10]。现有研究多集中于 SiC 与常规金属(如 Al、Cu、Ti)的连接,但针对 SiC/Nb 接头体系的基础界面行为,反应层演化机制及力学性能的系统研究仍存在空白。然而,由于 SiC、钎料和 Nb 之间的热膨胀系数(Coefficient of thermal expansion, CTE)差异较大,导致接头中存在较大的残余应力,削弱接头的力学性能^[11-13]。因此,实现 SiC 和 Nb 的可靠连接是突破航天航空和原子能领域技术瓶颈的关键。

一般采用螺栓式连接,扩散焊和钎焊等方法连接陶瓷与金属。这些连接技术中,传统螺栓式连接因为螺栓预紧力在连接界面产生非均匀接触压力,导致 SiC 表面易萌生微裂纹,尤其在载荷作用下,裂纹沿晶界扩展,造成连接失效,应力集中与界面损伤等问题,而且常规螺栓材料(如 304 不锈钢和 Inconel 600)在温度过高时发生显著蠕变,在核反应堆中,这类松弛可能引发冷却剂泄漏事故。扩散焊作为一种前沿的连接技术,在材料连接领域展现出诸多优势,但也存在一些缺点^[14-16]。首先,对焊接表面要求高。任何微小的杂质或不平整,这些都可能^[14-16]导致焊接缺陷。例如,表面的氧化层、油污或灰尘会影响原子扩散过程,导致焊接不牢固。其次,扩散焊的热循环时间较长,每次焊接可能从几分钟到几十小时不等。这种长周期的焊接过程限制了其在大规模生产中的应用,生产效率较低。最后,扩散焊接需要精确控制焊接参数,如温度、压力、时间和保护气体的纯度。需要具备专业知识和技能,才能确保焊接质量。综上所述,扩散焊接虽然在焊接质量、材料适应性等方面具有显著优势,但其高成本、低效率和复杂的工艺要求使其在实际应用中受到一定限制。

钎焊具有显著的技术优势^[17,18], 包括: (1)焊缝的完整性极佳, 可保持接近母材的力学性能; (2)通过最大限度地减少能源投入和材料浪费, 实现卓越的经济效益; (3)极佳的几何适应性, 可实现传统熔焊技术无法实现的复杂接头配置。这种固态连接工艺通过填充金属在高于自身熔点但低于母材熔点的温度下的受控毛细作用实现冶金结合, 在保持部件尺寸稳定性的同时, 通过优化界面润湿性来适应复杂的连接设计。然而, 陶瓷和活性钎料间的 CTE 不匹配一直是导致接头中存在较大残余应力的原因, 这是钎焊过程中的一大难题。为了缓解接头中的残余应力, 研究人员一般会在钎料中引入泡沫金属和低热膨胀系数材料制备复合钎料。泡沫金属的多孔结构有利于消除残余应力, 提高接头的力学性能。在金属基体中引入低膨胀陶瓷材料, 构建陶瓷增强金属基复合材料, 能够使该材料兼具金属的高导热特性与陶瓷的低热膨胀系数优势。采用低热膨胀系数特性的材料缓解金属钎料的热膨胀系数, 也有一定的局限性, 主要问题在于增强体的热膨胀系数与钎料的差异仍较大, 而且添加量高会发生易团聚的现象^[19]。负膨胀陶瓷材料是一种具有负热膨胀系数(Negative thermal expansion, NTE)的材料, 广受研究者的关注。研究指出, 将负热膨胀系数材料添加到金属中制备陶瓷增强金属基复合材料, 可以结合金属和陶瓷的优点^[19-21]。其中, 负热膨胀系数陶瓷的相变对降低复合材料的 CTE 具有显著效果。钛酸锶钡 ($(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$, SBT) 是一种典型钙钛矿结构铁电陶瓷, 具有负热膨胀系数的特性, 在改善复合材料的 CTE 方面具有很大优势^[22]。然而, 在钎焊领域, 很少有研究关注用 SBT 作为增强材料获得高性能接头。

本课题中, 采用 SBT 纳米颗粒制备了多种复合钎料, 实现了 SiC 陶瓷与 Nb 金属的高质量连接。研究了多种复合钎料钎焊 SiC/Nb 钎焊接头的显微组织与力学性能, 揭示了接头中显微结构的形成过程。此外, 通过在钎料中引入 SBT, 可有效调控复合钎料的热膨胀系数, 进而降低接头处的残余应力, 及显著提升了接头的力学性能。

1.2 SiC 陶瓷与金属 Nb 的焊接性分析

SiC 陶瓷与金属 Nb 之间的材料性能(如弹性模量和热膨胀系数)有所不同, 将两者连接起来时, 接头中会存在较大的残余应力^[18]。而且一般的钎料难以润湿

SiC 陶瓷的表面，需要使用带有活性元素的钎料进行 SiC 的钎焊。例如 Ag 基钎料，Ti 基活性钎料和 Sn 基活性钎料。

杨佳等^[23]使用 CuTi+NbB₂ 活性钎料成功钎焊连接了 SiC_f/SiC 复合材料与 GH5188 钴基高温合金，探究了不同钎焊温度对接头微观组织以及力学性能的影响。结果表明，由于添加了 NbB₂ 粉末，提供了更多的形核位点。在此作用下，金属间化合物更易以小颗粒相的形式析出，并在钎缝中呈现弥散分布状态。随着焊接温度升高，界面处金属溶解速率显著提升，然而，微观结构表征表明，温度变化对界面各反应层厚度未产生显著影响，说明界面反应动力学主要受扩散控制而非热力学相平衡主导。值得注意的是，陶瓷侧的活性元素也随着温度而增多。因此，在 1050 °C/10 min 的工艺条件下，接头的室温剪切强度达到峰值 72 MPa。

Ti 是最常用的活性元素，使用活性钎料 AgCuTi 对 SiC 进行钎焊，可有效润湿陶瓷表面，而且 Ti 与 SiC 反应产生的反应层可促进液体填料的进一步润湿和扩散^[24-28]。李冰等^[29]通过调整 AgCuTi 膏状钎料和 AgCu+Ti 组合钎料的质量分数，以及采用不同的焊接工艺参数，进行碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的活性钎焊试验。结果表明，Ti 元素是活性钎焊中的关键要素，其能与 C_f/SiC 复合材料发生界面反应，有效提升钎料的润湿性，促使形成牢固的界面结合。在采用 AgCuTi 膏状钎料进行活性钎焊时，该钎料对 C_f/SiC 复合材料展现出良好的润湿性。研究表明，AgCu+Ti 体系对 C_f/SiC 复合材料的润湿性，会随着 Ti 元素质量分数的增加而增强。当 Ti 元素质量分数超过 5% 时，复合钎料对 C_f/SiC 复合材料可实现完全润湿。

Yang 等^[30]使用活性钎料 AgCuInTi 成功地钎焊钇铝石榴石（Yttrium Aluminum Garnet, YGA）与 Cu。系统地探究了钎焊温度与保温时间对钎焊接头微观结构以及力学性能所产生的影响。结果表明，接头中的反应和扩散随着温度和保温时间的增加而加剧。所有的接头都从 YAG 侧断裂，表明了钎焊过程中产生的残余应力是影响接头机械性能的主要因素。当钎焊参数为 600 °C/20 min 时，获得的 YAG/Cu 接头外观良好，无明显缺陷，最大剪切强度为 38.3 MPa。接头强度达到了 YAG 母材的 79%。

基于以上分析，含有 Ti 元素的活性钎料对 SiC 的钎焊连接有显著作用。但活性钎料与 SiC 间的热膨胀系数差异较大，导致钎焊过程中接头产生较大的残余

应力，影响连接质量。所以，要实现 SiC 陶瓷与金属 Nb 的高强度连接，不仅要确保陶瓷表面被润湿或发生界面反应，而且需要控制接头中较大的残余应力。

1.3 钎焊接头的残余应力缓解

目前的研究中，国内外学者主要通过钎料中引入低膨胀增强体，软中间层^[31-33]和对母材表面进行结构设计^[12,34]，缓解 SiC 表面附近存在较高的残余应力以及改变连续脆性层，提升接头的力学性能。残余应力的产生一般认为是从冷却阶段开始算起，金属钎料的熔点取决于材料本身的属性，所以很难通过降低钎焊温度实现残余应力的降低。因此，通过在钎料中添加低热膨胀系数增强体降低热膨胀系数，从而修正接头与陶瓷之间热膨胀系数差异，根本上降低钎焊接头中的残余应力。

Zhang 等^[35]创新性地引入多孔泡沫铜作为中间层，通过其独特的结构特征与扩散调控机制显著提升了 SiC_f/SiC-GH536 异质接头的连接性能。接头的典型微观组织和元素分布如图 1-1 所示，泡沫 Cu 中间层通过加入 Cu 基固溶体稀释接头，抑制 Ti 在接头中的扩散，减少了陶瓷侧的脆性反应层的形成。泡沫铜在钎焊过程中保持了独特的结构稳定性，仍保留着基本骨架。当钎焊温度 890 °C，保温 10 min 时，获得了良好的 SiC_f/SiC-GH536 钎焊接头。力学性能测试显示，与未添加泡沫铜的钎焊接头相比，添加泡沫铜可使钎焊接头的整体剪切强度提高 224%。

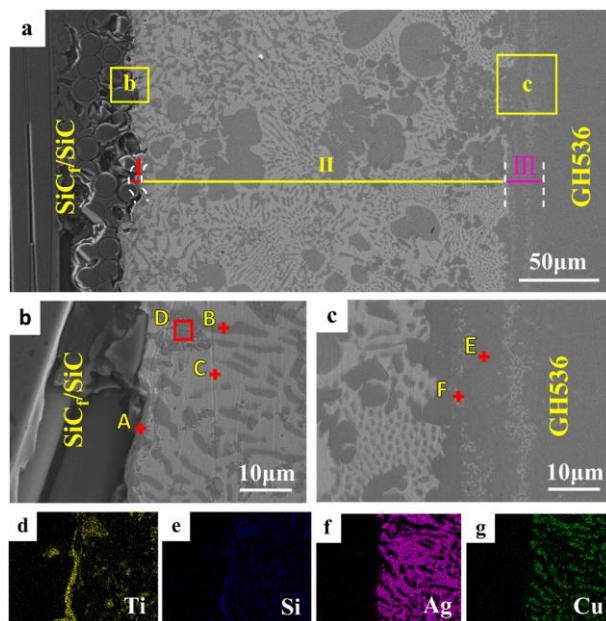


图 1-1 泡沫铜钎焊 SiC_f/SiC-GH536 接头的微观结构^[35]

Li 等^[32]提出了一种用于钎焊 SiC 陶瓷的纳米 Si_3N_4 增强 BNi-2 复合钎料的制备方法。如图 1-2 所示制备了纳米 Si_3N_4 增强 BNi-2 复合钎料。与超声搅拌相比，高剪切搅拌复合钎料中纳米 Si_3N_4 的粒径较小。纳米 Si_3N_4 的加入改变了复合材料的界面结构和力学性能。结果表明，纳米 Si_3N_4 的加入优化了石墨的分布，调节了焊缝的热膨胀系数，提高了 SiC/SiC 接头的剪切强度。采用复合钎料钎焊接头的剪切强度为 26.1 MPa，比相同试验条件下采用 BNi-2 钎料钎焊接头的剪切强度提高了 222.2%。

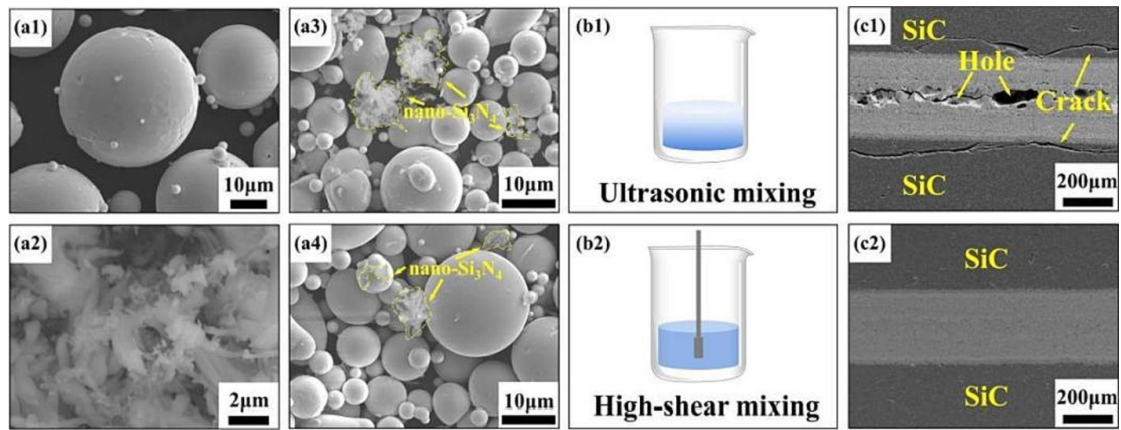


图 1-2 a1)BNi-2 粉末；a2)纳米 Si_3N_4 ；a3)通过高剪切混合的复合钎料；a4)通过超声混合的复合钎料；b1)-b2)在不同混合方法期间粉末在液体中的分布示意图；c1)通过高剪切混合的复合钎料和 c2)通过超声混合的复合钎料钎焊接头横截面的 SEM 图像^[32]

Zhou 等^[36]采用石墨烯纳米片增强 AgCuTi 钎料成功地钎焊了 C/C 复合材料和 Ti6Al4V 合金。采用球磨工艺将低 CTE 以及高强度的石墨烯纳米片分散到 AgCuTi 钎料中。通过多种分析手段对界面微观结构进行了系统的表征。结果表明，在 880 °C 钎焊 10 min 时，接头的典型界面组织由 Ti6Al4V/扩散层/ $\text{Ti}_2\text{Cu}+\text{TiCu}+\text{Ti}_3\text{Cu}_4+\text{TiCu}_4$ /GNSs+TiCu+TiC+Ag(s, s)+Cu(s, s)/TiC/C/C 复合材料组成。钎焊接头界面组织和力学性能随温度的升高而发生显著变化。高温促进了 TiCu 和 TiC 相的生长，并附着在 GNS 上。随着温度的升高，扩散层和主反应层增厚，而焊缝厚度减小。GNS 降低了脆性反应层的厚度，增加了 TiCu 和 TiC 相的含量以及降低了接头的热膨胀系数失配。在钎焊温度 900 °C，保温 10 min 条件下，接头的力学性能达到峰值 30 MPa。

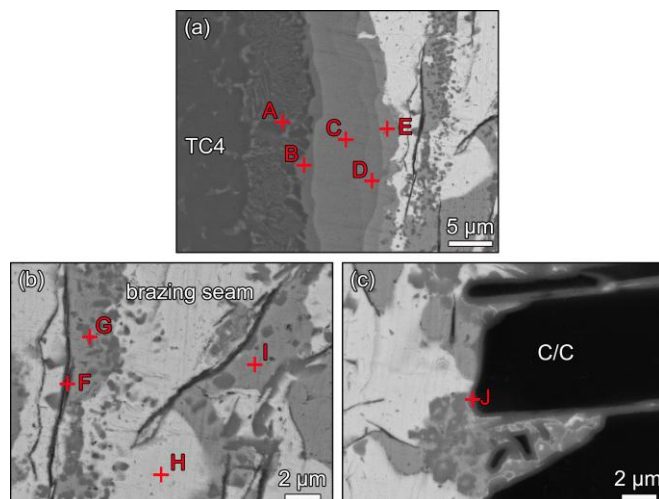


图 1-3 采用 AgCuTi+0.3wt%GNSs 复合钎料钎焊 C/C 复合材料/TC4 接头的显微组织,

a)TC4/复合钎料界面, b)钎焊焊缝, c)复合钎料/C/C 复合材料界面^[36]

Yang 等^[37]研究人员通过对 C/C 复合材料进行表面改性的方法, 结合了预氧化处理和 CNT 原位生长, 可在 Nb-C/C 钎焊接头中形成增强的界面结构。图 1-4 展示 C/C 复合材料不同表面条件下的界面结构及其对室温和高温下钎焊接头机械性能的影响。借助预氧化工艺, 在碳纤维周边均匀构建出尺寸可控的环形间隙, 这些间隙作为人工通道, 为液态钎料的渗入创造了有利条件。研究发现, 将 C/C 复合材料于 800 °C 环境下氧化 5 min 后, Nb-C/C 接头在室温条件下的剪切强度从初始的 29 MPa 显著提升至 57 MPa。此外, 碳纳米管的生长能够改善润湿性, 有利于液态钎焊合金填充环形间隙。Ti 和 CNT 之间的反应还形成了带有细小 TiC 颗粒的增强接缝。

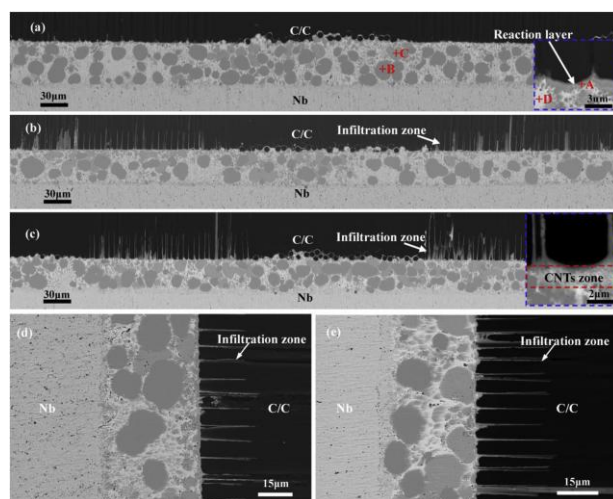


图 1-4 在不同的 C/C 复合材料表面改性条件下, 采用 AgCuTi 钎焊合金钎焊 Nb-C/C 接头的界面结构^[37]

1.4 负热膨胀系数材料在钎焊领域的应用

1.4.1 热胀冷缩的物理本质

热胀冷缩是物质在温度变化时体积发生变化的宏观现象，其物理本质源于微观粒子（原子、分子或离子）热运动与相互作用势能的动态平衡势能曲线的非对称性，原子间相互作用势能曲线呈现非对称特征^[38]。当原子间距小于平衡距离时，势能随原子间距减小急剧上升（斥力主导）；当子间距大于平衡距离时，势能随原子间距增大平缓下降（引力主导）。这种非对称性导致原子热振动偏离严格的简谐性（非简谐效应）。温度升高时，原子振幅增大，由于势能曲线的非对称性，原子振动的平均位置会略大平衡距离，宏观表现为原子间距增大，即体积膨胀。晶格振动模式与热激发，固体中原子通过晶格振动（声子）传递能量。温度升高时，声子密度增加，高能振动模式（如横向声子）被激发，加剧原子偏离平衡位置的幅度，进一步放大非简谐效应。对于晶体材料，各向异性的晶格振动还会导致热膨胀系数的各向异性（如石墨沿层间方向的热膨胀系数远高于层内方向）。

1.4.2 负膨胀材料

NTE 材料在特定温度范围内体积随温度升高而反常收缩的物理行为，其微观机制源于原子半径收缩、柔性结构（图 1-5）或磁致体积变化的协同作用^[38-41]。负热膨胀现象起源于超分子结构机制。当前研究范围内，并未发现任何一种负膨胀物质是由于温度升高致使原子间结合键缩短而产生该特性。对负膨胀物质的深入探究发现，其潜在的负膨胀机制与体系展现出的更高有序程度有着密切关联。铁电体，位移型相变，低频声子模型以及刚性单元模式等，都和这一机制有所联系。在铁电体的铁电顺电的相变过程中，晶格内电偶极矩的有序排列起着关键作用。以铁电相的 BaTiO_3 为例， TiO_6 正八面体产生的细微扭曲，使得电偶极矩呈现出定向排列的状态。而在顺电相的 BaTiO_3 中，电偶极矩则处于随机排列的情况。在铁磁-顺磁相的结构转变期间，也存在和铁电-顺电转变类似的结构变化，也就是电子自旋的排列方式从有序变为无序。位移型相变在 ZrV_2O_7 和石英等金属氧化物体系中较为常见。在这些体系里，负膨胀现象的出现是因为单胞内的每一个原子都相对周围环境发生了微小的位移。上述所提到的各种相变，都未涉及

化学键的断裂与重新形成，而是通过明显的对称性改变实现了结构转变，刚性多面体单元的旋转就是很好的证明。

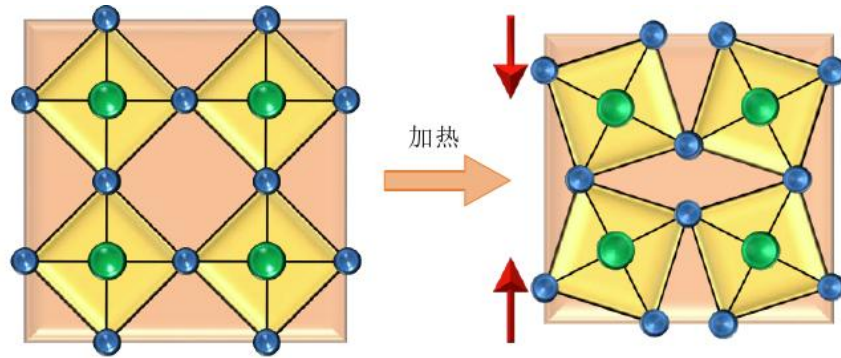


图 1-5 柔性结构负膨胀起因示意图^[38-41]

1.4.3 负膨胀材料在钎焊领域的应用

NTE 材料可以在低体积分数的条件下作为金属基复合材料的替代材料，保证复合材料的其它性能，在钎焊领域应用中显示出巨大的潜力。NTE 材料可以降低复合材料的 CTE。迄今为止，科研者已经开展了通过在金属基中加入负膨胀材料来制备具有低 CTE 的 NTE 陶瓷增强金属基复合材料。例如， $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ， β -锂霞石和 ZrW_2O_8 都被研究为 NTE 陶瓷增强体^[40,42-45]。

Gao 等^[46]首次制备了均匀的 NTE 亚微米级 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 粉体，并以此为原料合成了 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{Cu}$ 复合材料（图 1-6）。由于 Cu 的高导热性和 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的 NTE 之间良好结合，所获得的复合材料具有比 Cu 低大约 50% 的 CTE 和比大多数普通陶瓷更高的热导率。此外，该复合材料具有稳定和高的维氏硬度。通过热机械分析， $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{Cu}$ 复合材料表现出非常稳定的热膨胀系数。但复合材料的 CTE 仍远低于预期。这主要是因为它们对复合材料中的热失配应力都很敏感，热失配应力会导致负膨胀晶体结构向正膨胀晶体结构的相变^[47]。

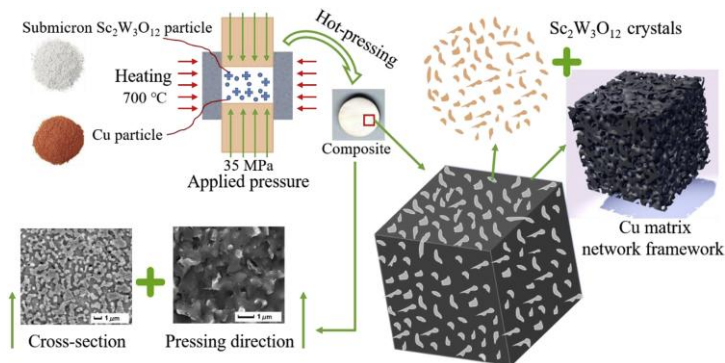


图 1-6 $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{Cu}$ 复合材料的合成策略示意图及其微观结构模型^[46]

将负膨胀材料与钎料机械混合制备复合钎料也是其在钎焊领域的应用。成前等^[48]使用 $\text{AgCuTi}/\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{AgCuTi}/\text{MXene}$ 两种复合钎料连接 AlN 陶瓷。采用 $\text{AgCuTi}/\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 复合钎料连接 AlN 陶瓷时，接头典型界面结构如图 1-7 所示。 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 的添加，会消耗钎料中的 Ti 元素生成 Ti_3O_5 和 TiCu 化合物，影响了界面反应，削弱了钎料/陶瓷之间的界面结合强度。当采用 $\text{AgCuTi}+\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 复合钎料连接 AlN 陶瓷，通过在 AlN 陶瓷表面进行金属化处理，避免了钎焊过程中 Ti 元素的消耗对界面结合强度的影响。同时 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 可以强化接头组织并且通过自身负热膨胀性质降低钎料热膨胀系数。两步法连接接头抗弯曲强度达到最大值为 197.5MPa ，相较于使用 $\text{AgCuTi}+\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 钎料接头强度提高了 101.3% ，相较于仅使用 AgCuTi 钎料，接头强度提高了 143.6% 。采用 $\text{AgCuTi}/\text{MXene}$ 复合钎料连接 AlN 陶瓷，接头典型界面结构为如图 1-8 所示。 MXene 与 TiCu 化合物发挥协同效应，有效强化了接头组织，同时对钎料的热膨胀系数进行精准调节，成功缓解了金属钎料与陶瓷之间热膨胀系数不匹配的问题。结果表明，采用 $\text{AgCuTi}+3\text{ wt\%MXene}$ 复合钎料的接头，其弯曲强度峰值可达 189.4MPa 。与单纯使用 AgCuTi 钎料相比，该复合钎料接头的剪切强度提升幅度高达 133.6% 。

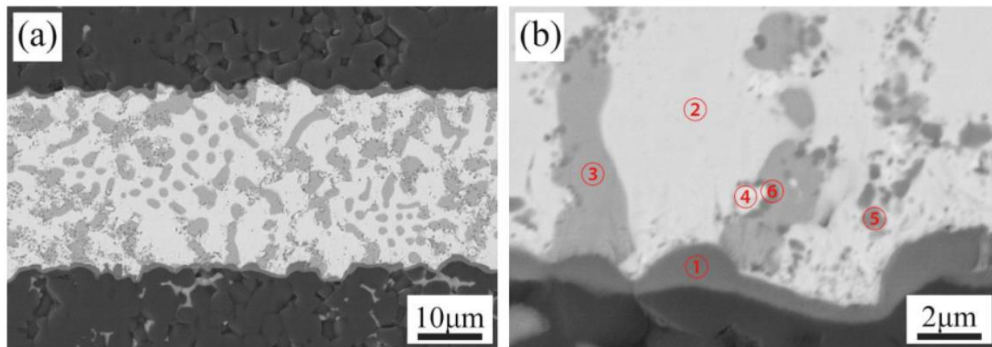


图 1-7 典型 $\text{AlN}/\text{AgCuTi}/\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{AlN}$ 接头微观组织

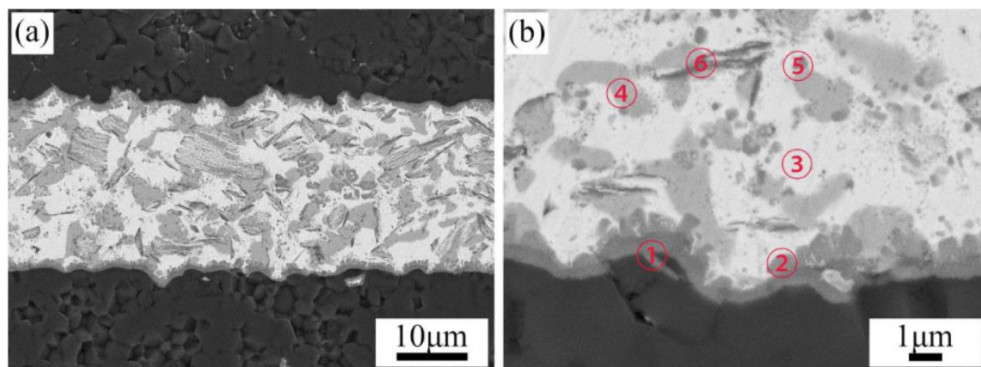


图 1-8 典型 $\text{AlN}/\text{AgCuTi}/3\text{ wt\%MXene}/\text{AlN}$ 接头微观组织^[48]

负膨胀材料网络化将是扩大陶瓷中间层并扩展负膨胀材料在钎焊领域应用的一种理想途径。Ba 等^[49]将 β -LiAlSiO₄(LAS)制备成具有相同晶体结构的开孔网络结构。其支撑强度为 193 MPa，足以支撑界面应力。烧结的 LAS 网状材料形态与性能如图 1-9 所示。该网络具有良好的开孔率，PU 海绵的孔隙率不超过 50 PPI。AgCuTi 合金在 LAS 上的润湿角为 14.5°，满足 AgCuTi 与 LAS 的润湿。由于 Ag 和 Cu₃Ti₃O 的良好变形，LAS 与钎焊合金之间可以获得无缺陷的界面，并得益于交织结构。残余应力向网络转移，C/C 侧的残余应力降低了 57 MPa。当 LAS 网络 PPI 为 50 时，接头的剪切强度可达 46 MPa。

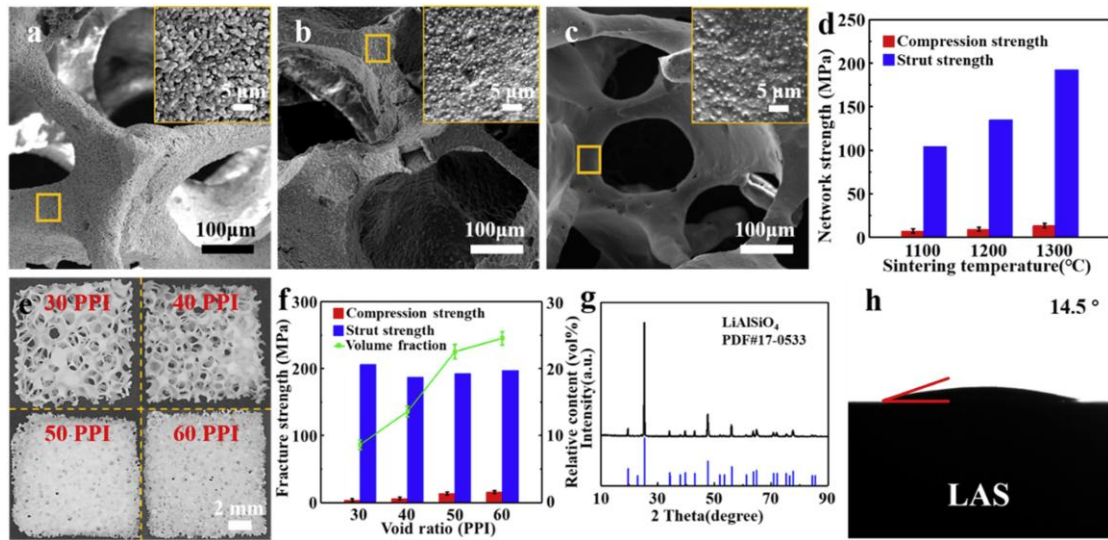


图 1-9 a)1100 °C、b)1200 °C和 c)1300 °C下烧结的 LAS 网络的形态和表面；d)烧结温度对网络强度的影响，e)-f)不同孔隙率下 LAS 网络的形态和强度，g)烧结 LAS 的 X 射线衍射图样和 h)润湿角^[49]

Ba 等^[50]采用 $Zr_2P_2WO_{12}$ (ZWP) 纳米颗粒增强 AgCu 钎料成功地连接了 C/SiC-Ti6Al4V 合金。研究表明：在 880 °C 保温 10 min 时，3 wt%的 ZWP 纳米颗粒能均匀地分散在焊缝中，且不与 Ti 元素发生反应，能稳定地保持焊缝组织复合材料的剪切强度最高，达到 146MPa，比未加入 ZWP 时提高了 70.8%。ZWP 可以吸附 Ti 元素，起到 Ti-Cu 相形核的作用，ZWP 的引入使得接头的显微组织更加细小，且分布均匀。3 wt%ZWP 的引入使 C/SiC 侧反应层的宽度从 8.3 μ m 减小到 4.2 μ m。而且反应层宽度随 ZWP 含量的增加而减小（图 1-10）。7 wt%的 ZWP 引入导致缺乏 Ti 元素而将附聚。ZWP 可以改善残余应力的分散性，消除反应层间残余应力的突变。当 ZWP 的质量分数为 3%时，接头的最大残余应力从 183.9 MPa 降低到 131.0 MPa。

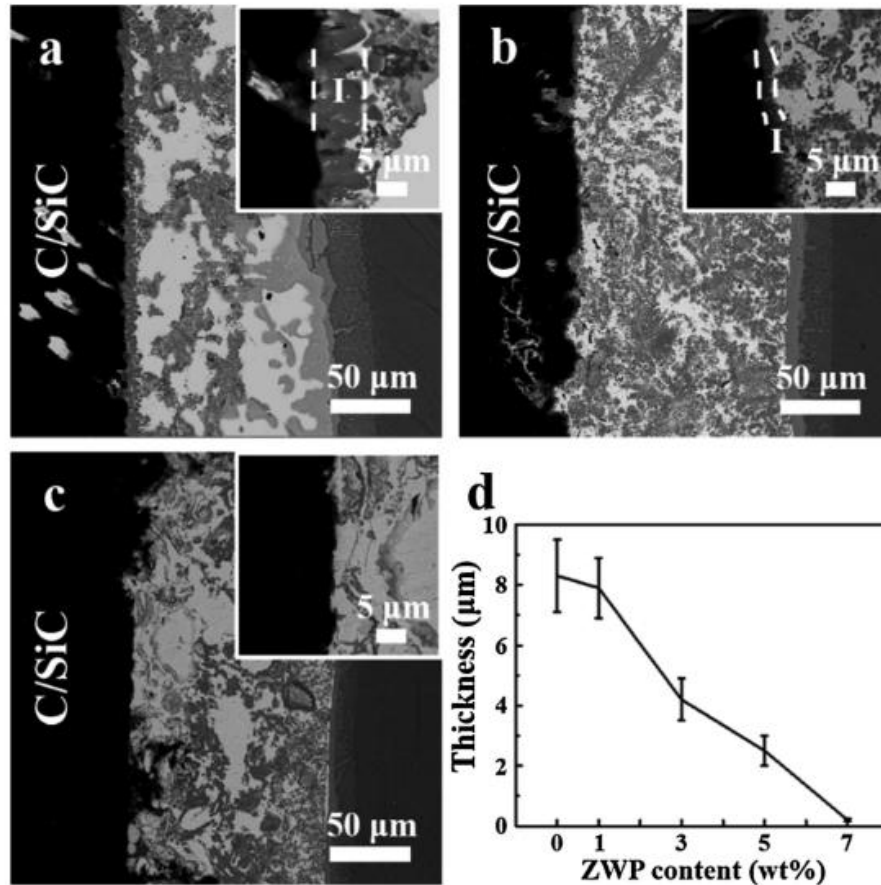


图 1-10 用 AgCu+a)1 wt%, b)5 wt%和 c)7 wt% ZWP 钎焊 C/SiC-Ti6Al4V 接头的扫描电镜图像和 d)ZWP 含量对反应层厚度的影响^[50]

Wang 等^[51]发了一种 Ag-Cu-Ti+Sc₂(WO₄)₃ 复合钎料，用于连接 C_f/SiC 和 GH3536。在 Ag-Cu-Ti 合金中引入了新型 NTESc₂(WO₄)₃ 材料，以制备具有较低 CTE 的复合填料。将 Sc₂(WO₄)₃ 作为负热膨胀(NTE)增强相引入 Ag-Cu-Ti 系统，发现 Sc₂(WO₄)₃ 均匀地分布在钎缝中，并与 Ti 反应形成 Ti₃O₅ 反应层，在钎焊过程中，Sc₂(WO₄)₃ 增强相保持其 NTE 行为并释放残余应力。有限元分析结果表明，通过引入 Sc₂(WO₄)₃ 增强相，接头的残余应力得到了有效释放，米赛斯应力从 447 MPa 降至 401 MPa。通过引入 Sc₂(WO₄)₃ 增强相，优化了 C_f/SiC 与钎料之间的反应层厚度。此外，连续的 Ti-Cr-Ni-Fe 脆性层被打断，形成了颗粒状的增强相。使用 Ag-Cu-Ti+6vol% Sc₂(WO₄)₃ 填充合金钎焊的 C_f/SiC-GH3536 接头的最大剪切强度为 64MPa，是 Ag-Cu-Ti 合金的约 2.6 倍。Ag-Cu-Ti+Sc₂(WO₄)₃ 复合填料合金成功钎焊了 C_f/SiC-GH3536 接头。该研究为负膨胀材料钎焊提供了一种可行的策略，并提高了复合钎焊合金在钎焊中的可靠性和可行性。

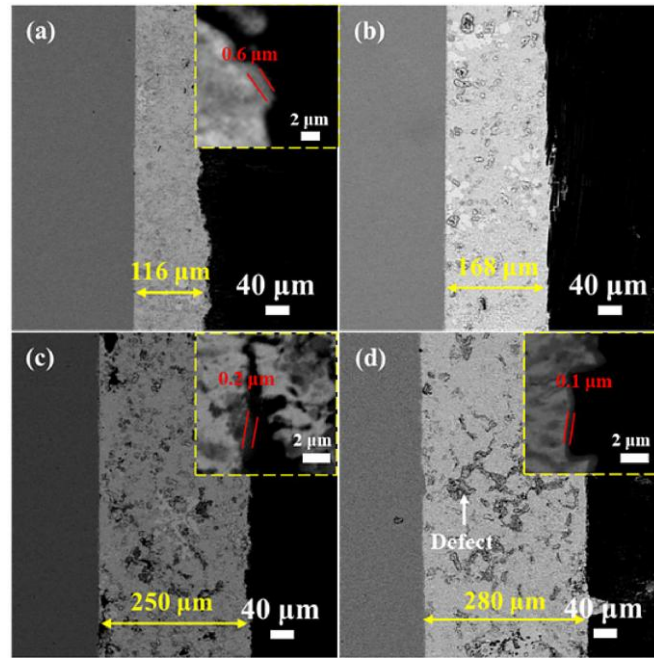
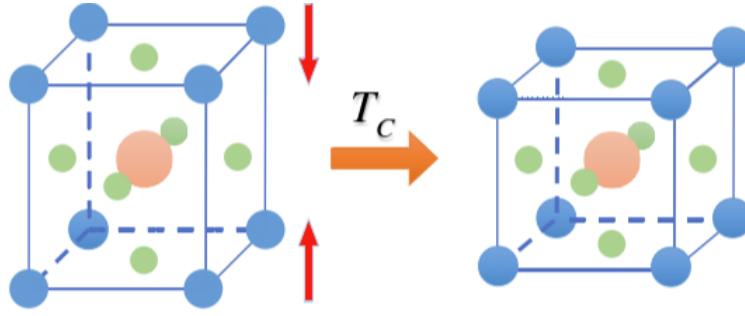


图 1-11 a)-d)采用 Ag-Cu-Ti-2, 6, 10 和 14 钎焊 C_6/SiC -GH3536 接头的扫描电镜图像^[51]

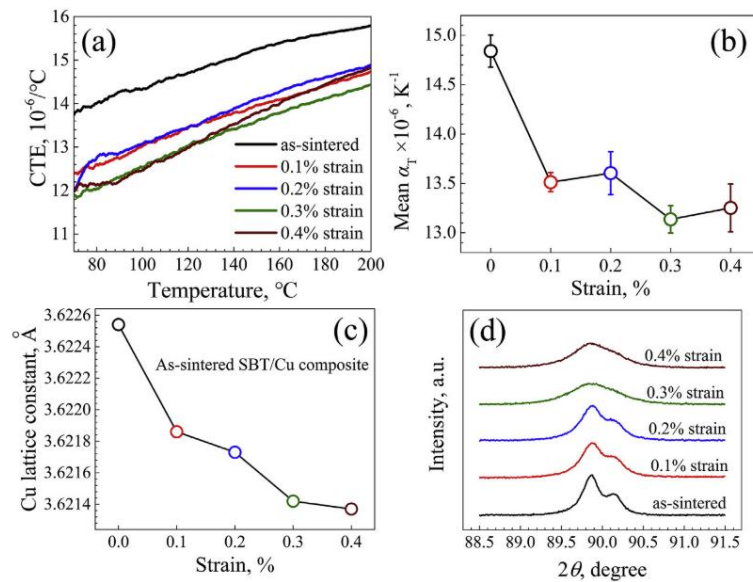
上述结果证实，在钎料中加入 NTE 材料可有效缓解接头的残余应力。为了更有效地降低复合材料的热膨胀系数，已经使用具有负热膨胀系数的材料作为钎料来调节复合材料的热性能，例如 ZrW_2O_8 、 $LiAlSiO_4$ 等^[42,52,53]。一些具有 ABO_3 钙钛矿结构的铁电陶瓷，如 $PbTiO_3$ (PT) 和 $Sr_{0.2}Ba_{0.8}TiO_3$ (SBT)，由于四方铁电相 (T 相) 的晶胞体积大于立方顺电相 (C 相) 的晶胞体积，因此在发生铁电顺电相变时，表现出较大的 NTE^[39,54,55]。铁电陶瓷颗粒的相变在降低 SBT 增强体金属基复合材料的热膨胀系数中起着重要作用。因此，本课题将 SBT 引入 AgCuTi 钎料体系中，即向焊缝中加入高含量的具有 NTE 的 SBT 增强相，以获得高性能的接头。

1.5 钛酸锶钡及研究现状

设计新的复合材料体系，这是突破低膨胀复合材料应用瓶颈的关键。SBT 具有钙钛矿结构，高介电常数，低介电损耗以及 NTE 特性，在电子陶瓷中领域广受关注。 $Sr_xBa_{1-x}TiO_3$ 是 $BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 的完全固溶体。由于 $BaTiO_3$ 属于钙钛矿结构，当其温度到达居里温度时，晶体结构将发生从四方晶系变为立方晶系(图 1-12) 的变化，晶体体积大大缩小，其负热膨胀效应可达 $-50 \times 10^{-6} K^{-1}$ ^[39,56,57]，这为设计新型复合材料提供了可能。


 图 1-12 BaTiO₃ 铁电-顺电相变结构变化示意图^[39,56,57]

目前，一些研究人员使用 SBT 陶瓷作为增强材料来形成复合材料。例如，Sheng 等^[58]设计了一种 Sr_{0.2}Ba_{0.8}TiO₃ 增强 Cu 基复合材料(SBT-Cu)，系统考察了塑性变形处理对烧结态与退火态 SBT-Cu 复合材料热膨胀性能的影响。图 1-13 显示了烧结和变形 SBT-Cu 复合材料在不同变形应变下从 60 °C到 200 °C的 CTE 曲线。烧结态的复合材料表现出相对高的 CTE，复合材料的热膨胀系数降低。图 1-13 给出了在所测温度范围内不同应变下变形后复合材料的平均 CTE，这也表明了变形对复合材料 CTE 的降低作用。SBT 颗粒的四方-立方相变伴随的负热膨胀效应，在调控金属基复合材料热膨胀性能方面具有重要应用价值。然而，复合材料中由残余应力导致的部分 SBT 颗粒在加热过程中未能发生相变，反而表现出正热膨胀行为。结果表明，退火工艺与塑性变形的协同作用可有效降低复合材料内部残余应力，进而减少未发生相变的立方相 SBT 颗粒含量。通过分析证实，残余应力的释放促进了 Sr_{0.2}Ba_{0.8}TiO₃ 颗粒在加热过程中的四方-立方相变，从而显著降低复合材料的热膨胀系数。


 图 1-13 a)热膨胀系数曲线，b)平均热膨胀系数，c)铜晶格常数和 d)铜的衍射峰^[58]

Li 等^[55]利用 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 和 Cu 开发了复合材料, 该复合材料具有低膨胀、高导热性和良好的导电性等优异性能。在 30~300 °C 温度范围内, SBT/Cu 复合材料中 SBT 的增强相保持相变状态。当温度低于 220 °C 时, 复合材料的热膨胀系数基本不发生变化。当温度达到 250 °C 时, 相变是由内应力的变化引起的, SBT/Cu 复合材料的热膨胀系数线性下降。SBT 在调控复合材料的 CTE 具有巨大的潜力和优势。然而, 很少有研究报道 SBT 纳米颗粒在钎焊中的应用。

1.6 本文的主要研究内容

SiC 陶瓷与 Nb 金属的高质量连接在推动航天航空和原子能领域的建设发展具有十分重要的战略意义。由于异种材料热膨胀系数差异较大, 导致接头中形成较大的残余应力和界面缺陷的问题, 严重降低了钎焊接头的力学性能。本研究采用具有负热膨胀系数特性的钛酸锶钡与 AgCuTi 开发低膨胀复合钎料, 并采用复合钎料真空钎焊连接 SiC 与 Nb。针对不同复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的显微组织及力学性能展开深入研究, 阐明了 SiC/Nb 接头的形成机理, 验证了 SBT 缓解残余应力的作用。本文的主要研究内容如下:

(1) 通过球磨, 旋转蒸发和二次烧结等工艺制备了纳米 SBT 陶瓷颗粒。采用使用不同质量分数的 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊连接 SiC/Nb。表征了 SiC/SBT/AgCuTi/Nb 接头的典型界面组织, 研究了 SBT 含量对接头界面组织与力学性能的影响, 并分析了 SiC/Nb 接头的断裂机制。

(2) 为进一步改善 SiC/Nb 接头显微组织和提升力学性能, 设计了泡沫 Cu 涂覆 SBT 颗粒增强 AgCuTi 复合钎料。采用 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料连接 SiC 与 Nb, 分析接头的典型微观组织, 重点研究了 SBT 含量变化对接头的界面微观组织及力学性能的影响。此外, 通过对复合钎料的 CTE 和接头的残余应力理论计算, 证实 SBT/Cu_f 复合中间层对于接头残余应力的缓解作用。

(3) 以上述研究为基础, 制备了 SBT-Cu 复合材料。采用 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料连接 SiC/Nb。表征了 SiC/Nb 接头的典型微观组织, 深入研究钎焊工艺对接头显微组织和力学性能的影响。同时, 利用有限元模拟结合残余应力计算, 验证了 SBT-Cu 降低接头中残余应力的效果。

第 2 章 试验材料和设备

2.1 试验材料

在本试验中，无压烧结 SiC 陶瓷由上海豫北精密陶瓷有限公司提供，SiC 陶瓷的孔隙率约为 5.98%，其部分物理及力学性能如表 2-1 所示。Nb 基板购自北京佳铭铂业有色金属有限公司，其部分物理及力学性能如表 2-2 所示。

表 2-1 SiC 材料部分物理及力学性能

弹性模量 (GPa)	热膨胀系数 (10^{-6}K^{-1})	密度 (g/cm^3)	硬度	抗拉强度 (MPa)
450	4.8	3.21	9.5	350–700

表 2-2 金属 Nb 基板物理及力学性能

弹性模量 (GPa)	热膨胀系数 (10^{-6}K^{-1})	密度 (g/cm^3)	泊松比	屈服强度 (MPa)
450	8.3	8.5	0.33	207

试验中所用的活性钎料 Ag26.7Cu4.5Ti 由长沙天久金属有限公司提供，分为两种，一种为箔片状，一种为粉末状，并且其熔点大约在 780 °C-820 °C（Ag26.7Cu4.5Ti 钎料常温下热膨胀系数为 $17.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ）。泡沫 Cu 材料和 Cu 粉由昆山广嘉源新材料有限公司提供。泡沫 Cu 的孔径为 50 PPI，厚度为 0.4 mm，其微观组织形貌如图 2-1a)-b)所示。BaCO₃（AR，纯度 $\geq 99\%$ ），SrCO₃（AR，纯度 $\geq 99\%$ ）和 TiO₂（纯度 $\geq 99\%$ ）粉末均从阿拉丁生化科技股份有限公司购买，用于制备 SBT 纳米颗粒。

2.2 试验设备

2.2.1 钎焊设备

本试验采用来自上海钜晶的 SML-1550 型真空钎焊炉进行 SiC 陶瓷和 Nb 金属的真空钎焊连接。真空钎焊炉主要由五个部分组成，分别是真空系统（将炉内抽至钎焊工艺所需要的真空度，通常包括机械泵和扩散泵等泵组，以及上下阀和

主阀), 加热控制系统 (负责将炉内温度提升到焊接所需的温度, 并通过钨丝辐射加热), 控制系统 (用于精确控制炉内的温度、真空度和焊接时间等参数), 冷却系统 (使用循环超纯水保证器件高温运作和焊接完成后迅速降低炉内温度) 和充气系统 (在预抽真空阶段对炉内充氮气置换, 以进一步优化焊接环境)。钎焊炉在工作时, 最高使用温度 $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大真空度为 $1.5\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。



图 2-1 真空钎焊炉

2.2.2 钛酸锶钡制备设备

本试验使用 QM-3SP 型行星式球磨机, 旋转蒸发仪和 KSL-1400X 型高温马弗炉设备制备钛酸锶钡粉末, 各设备如图 2-2 所示。行星式球磨机由南大仪器有限公司生产, 最大转速可达 265 r/min 。马弗炉由合肥科晶材料技术有限公司生产, 加热温度可达 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

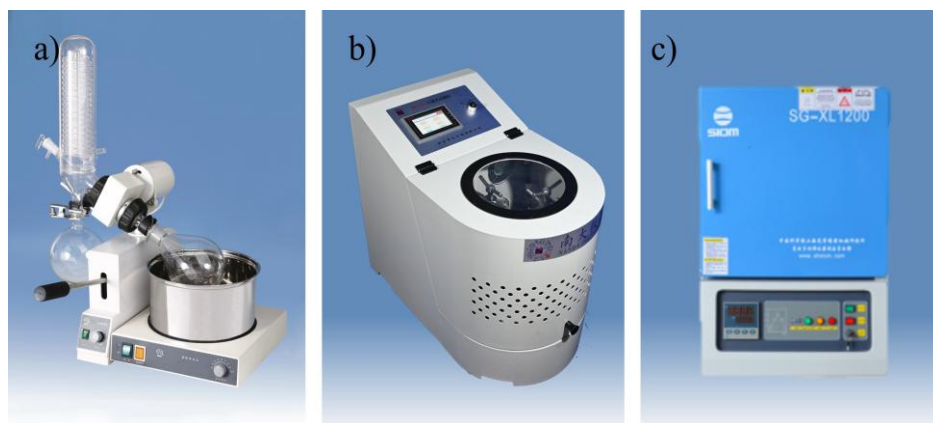


图 2-2 a) 旋转蒸发仪和 b) 行星式球磨机和 c) 马弗炉

2.2.3 其他设备

如表 2-3 所示，除了上述主要设备外，本研究中还用到以下试验设备处理材料。

表 2-3 其他主要试验设备的名称及生产公司

设备名称	生产公司
电火花切割机	正光机电科技有限公司
金刚石线切割机	合肥科晶有限公司
电子天平	杭州胜斐仪器科技有限公司
金相试样磨抛机	宁波鸿鉴仪器科技有限公司
超声波清洗仪	深圳福洋科技集团有限公司
陶瓷粉末压片机	天津天光光学仪器有限公司
真空热压烧结炉	沈阳北真真空科技有限公司

2.3 试验流程

2.3.1 制备 SBT 纳米颗粒

制备 SBT 纳米颗粒的详细流程如图 2-4 所示。首先，根据合成钛酸锶钡的化学反应方程式(2-1)，分别计算出所需 BaCO_3 ， SrCO_3 和 TiO_2 的质量分数。随后，称取 BaCO_3 ， SrCO_3 ， TiO_2 粉末，将这些粉末，碳化钨珠和无水乙醇放入球磨罐中以 200 r/min 的转速球磨 12 小时。待球磨工序结束后，取出浆料，使用旋转蒸发仪干燥浆料得到粉末。最后，将粉末装入坩埚中并放入马弗炉中进行二次烧结（表 2-4），得到 SBT 粉末。图 2-3 展示了制备的粉色粉末的微观形貌，粉末的颗粒半径约为 300 nm，对其进行 XRD 分析，结果与标准的钛酸锶钡 PDF 卡片一致，这充分表明制备的粉末为标准的 $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$ 。

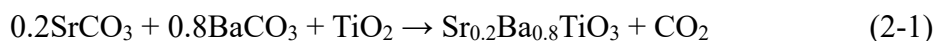


表 2-4 制备钛酸锶钡的二次烧结工艺

工艺	预烧结	烧结
加热速率	5 °C/min	5 °C/min
烧结温度	1050 °C	1150 °C
保温时间	60 min	120 min

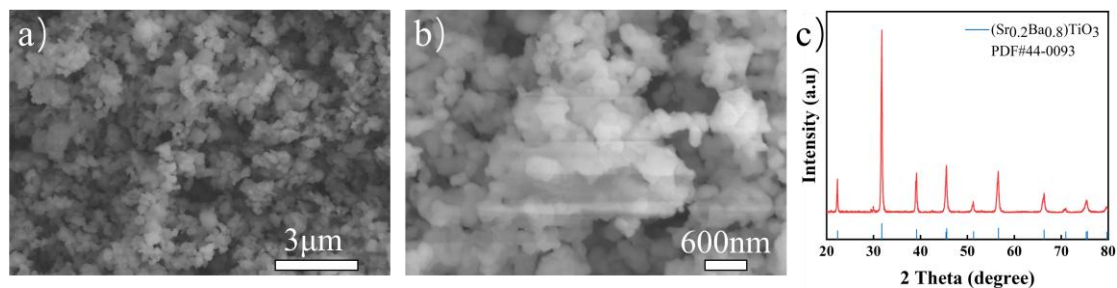


图 2-3 a) SBT 纳米颗粒的微观形貌图像；b) 局部放大图像和 c) SBT 的 XRD 图谱

2.3.2 制备 SBT 纳米颗粒增强 AgCuTi 复合钎料

利用行星式球磨机将 SBT 纳米颗粒和 AgCuTi 粉末混合，并使用电子天平称量 0.2 g 的混合粉末加入压片模具中。然后，采用陶瓷粉末压片机对混合均匀的 SBT/AgCuTi 粉末进行压片，先加压到 5 MPa，保压 35 s 后取出片状复合钎料。

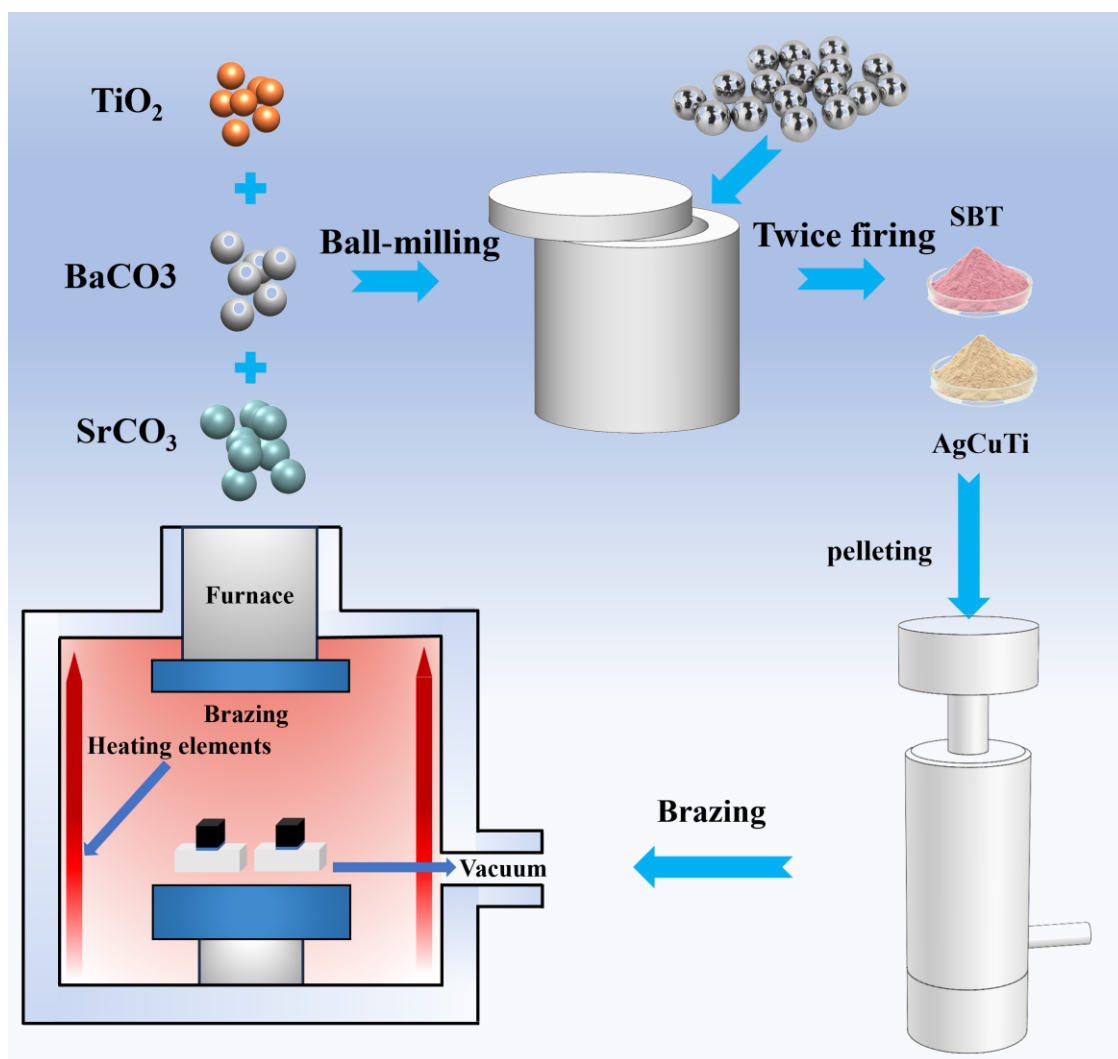


图 2-4 SBT/AgCuTi 复合钎料制备流程及采用该复合钎料钎焊 SiC 和 Nb 的示意图

2.3.3 制备 SBT 纳米颗粒涂覆泡沫 Cu 中间层

图 2-5 描述了制备 SBT/Cu_f 复合中间层的示意图。首先清洗泡沫 Cu，并将其放置于精密无铅回焊炉中低温烘干。然后，将与无水乙醇混合均匀的不同质量分数 SBT 浆料均匀涂覆在泡沫 Cu 中，再低温烘干。对涂覆 SBT 浆料的泡沫 Cu 和泡沫 Cu 的三维网络结构进行表征，结果如图 2-6 所示。泡沫 Cu 骨架保持良好，SBT 附着在泡沫 Cu 骨架中，成功制备出 SBT/Cu_f 复合中间层。

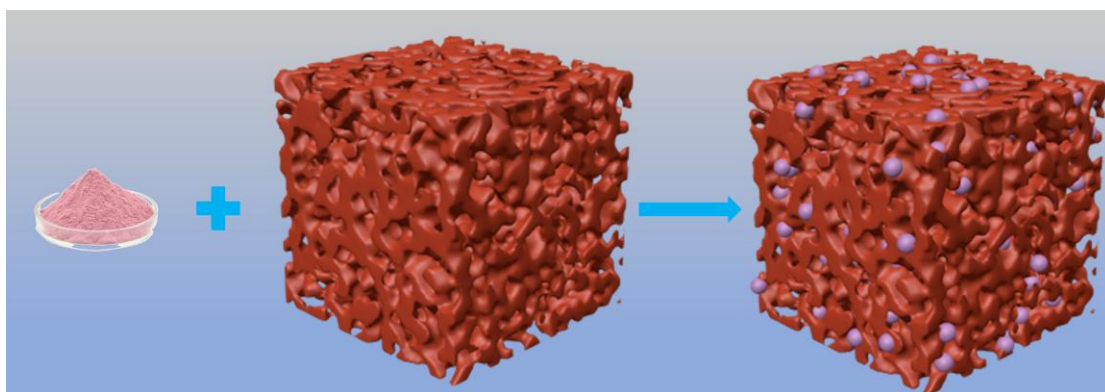


图 2-5 SBT 纳米颗粒涂覆泡沫 Cu 示意图

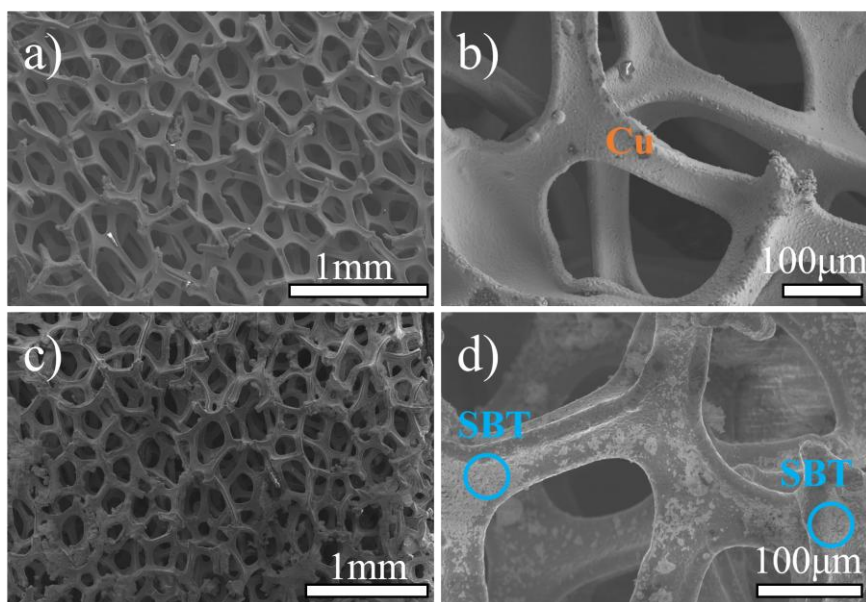


图 2-6 a)-b)泡沫 Cu 的微观形貌和 c)-d)SBT 涂覆泡沫 Cu 复合中间层微观形貌

2.3.4 制备 SBT-Cu 复合材料

通过球磨工艺 SBT 纳米颗粒和 Cu 粉充分混合。随后，对混合后的粉末实施冷压和真空热压烧结工艺，制备出 SBT-Cu 复合材料。真空热压烧结的工艺如表

2-5 所示。在 SBT-Cu 复合材料中，SBT 增强体和 Cu 基体的体积分数分别为 40% 和 60%，该复合材料的熔点约为 1270 °C。如图 2-7 所示，使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了 SBT-Cu 复合材料的显微组织。根据复合材料的能量色散型 X 射线光谱分析结果（表 2-6），A 相中 Sr:Ba:Ti:O 原子比接近 0.2:0.8:1:3，推断为 SBT 相，而 B 相则为 Cu^[39]。

表 2-5 真空热压烧结 SBT-Cu 的工艺

工艺	真空热压烧结
升温速率	10 °C/min
烧结温度	950 °C
烧结压力	50 MPa
保温时间	120 min

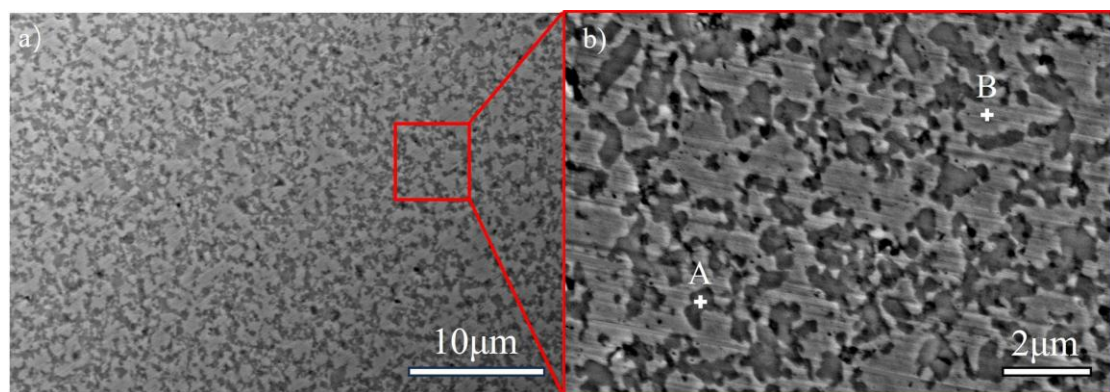


图 2-7 a) SBT-Cu 的微观组织形貌图像和 b) 区域的局部放大图像

表 2-6 图 2-7 中 A-B 相的具体 EDS 分析结果(at%)

位置	Sr	Ba	Ti	O	Cu	物相
A	3.18	13.25	14.65	32.31	36.7	(Sr _{0.2} Ba _{0.8})TiO ₃
B	0.28	-	1.04	2.34	96.34	Cu(s, s)

2.3.5 钎焊实验过程及工艺

钎焊实验前，需对母材进行精细加工与清洁处理。首先，使用金刚石线切割机将 SiC 加工成 4 mm×4 mm×4 mm 的尺寸。同时，采用电火花线切割机将金属 Nb 加成为 10 mm×10 mm×4 mm 的大小。完成加工后，用无水乙醇清洗母材，以去除加工过程中附着的油污和切屑液。随后，使用金刚石砂片将 SiC 表面打磨至 2000 目，依次采用 400#~2000#SiC 砂纸打磨抛光 Nb 的焊接面。最后，

将处理好的母材以及钎料一同放入超声波清洗设备清洗 15 min。如图 2-9 所示，将处理好的试样组装至石墨模具中，之后放入真空钎焊炉中进行连接。在加热过程中，真空钎焊炉以每分钟 10 °C 的加热速率加热到目标温度，之后开始保温。保温结束后，以 5 °C/min 的速度从保温温度冷却到 500 °C，然后炉冷到室温。

2.4 微观组织表征及力学性能测试

2.4.1 接头微观组织表征测试

钎焊完成后，使用金刚石线切割机对钎焊样品进行横切，然后使用砂纸和金刚石砂片进行打磨，最后抛光和清洗用于后续表征。SiC/Nb 接头的显微组织及其剪切测试后的断口是由 Thermo Fisher Scientific 的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察，并使用附属的能量色散型 X 射线光谱(Energy dispersive spectrometer, EDS)表征物相。为了进一步确认接头中的物相组成，采用 Rigaku D/MAX Rapid II 型微区 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 和 FEI F20 场发射透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 对钎焊接头进行深入分析。

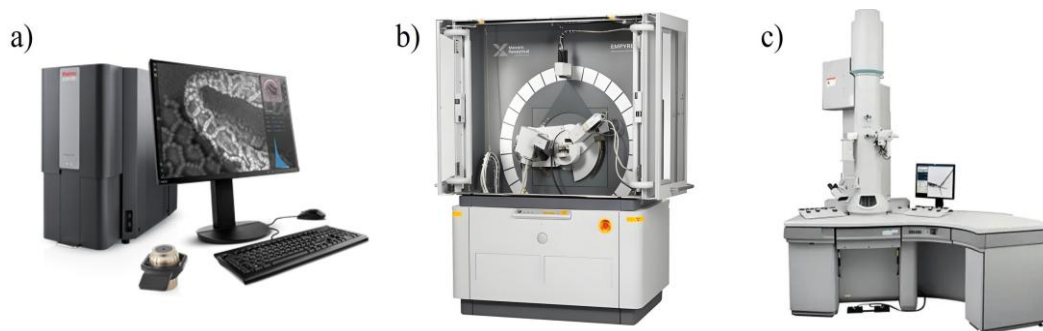


图 2-8 a)桌面式扫描电子显微镜, b)X 射线衍射仪和 c)透射电子显微镜

2.4.2 力学性能测试

如图 2-9 所示，使用 Instron 5500 万能试验机测试钎焊接头的力学性能。如图 2-9 所示，先将钎焊样品装入剪切模具中，随后压头以 0.5 N/S 的恒定速率下压测量 SiC/Nb 接头的剪切强度。每次剪切测试至少 5 个样品，以确保实验的可靠性。

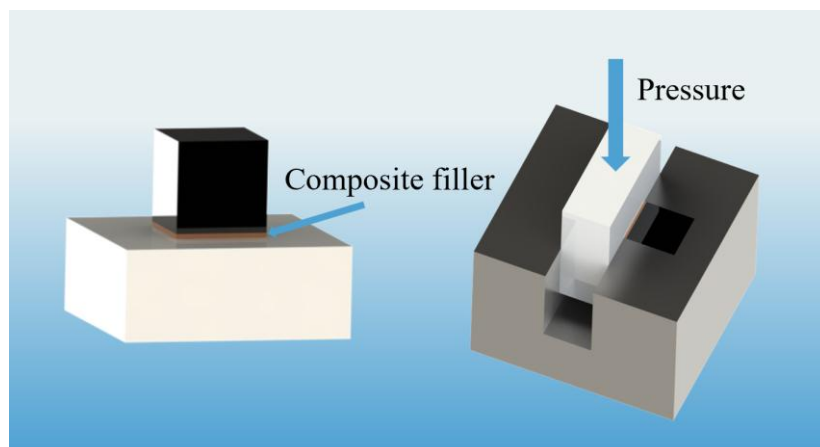


图 2-9 钎焊样品的装配示意图和剪切强度测试示意图

剪切测试结束后获得接头的最大载荷, 根据公式(2-2)计算钎焊接头的剪切强度。

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

式中 τ ——剪切强度/MPa; F ——最大抗剪载荷/N; S ——钎焊接头的有效面积/ mm^2 。

第3章 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头组织及力学性能研究

3.1 引言

采用活性钎料 AgCuTi 钎焊 SiC 和 Nb 过程中, AgCuTi 钎料与 SiC 之间的热膨胀系数不匹配, 导致 SiC 侧界面处产生较大的残余应力, 在剪切实验中, SiC 侧接头容易优先发生断裂, 严重影响接头的连接质量^[35,59,60]。基于上述研究背景, 本章节提出在钎料中引入负热膨胀系数的 SBT 来调控金属复合钎料的热膨胀系数, 以降低钎焊接头中较大的残余应力并提升接头的力学性能。负热膨胀系数材料凭借其独特的负热膨胀特性, 可有效降低复合钎料的热膨胀系数。该技术路径的核心在于通过调控复合钎料的热膨胀系数, 缓解钎料与母材间的热膨胀系数失配的现象, 从而缓解接头中较大的残余应力。值得注意的是, 接头界面反应产物的物相组成和缺陷的生成决定了接头界面的结合强度与稳定性。

本章节首先研究了 SBT/AgCuTi 复合钎料直接钎焊 SiC 陶瓷与金属 Nb 接头的典型微观组织。再通过机械混合和压片的工艺将不同质量分数的负热膨胀系数 SBT 纳米颗粒和 AgCuTi 制备成复合钎料, 以调控复合钎料的热膨胀系数。采用不同质量分数的 SBT/AgCuTi 复合钎料和 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 与 Nb, 分析了不同质量分数 SBT 对 SiC/Nb 接头的微观组织及力学性能的影响以及 SBT 对接头力学性能的强化效果。最后, 通过断口的表征分析了 SiC/SBT/AgCuTi/Nb 钎焊接头的断裂机理。

3.2 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的典型组织

图 3-1 揭示了采用 SBT/AgCuTi 复合钎料在钎焊温度 900 °C, 保温时间 15 min 的工艺条件下, 所获得的 SiC/Nb 接头典型显微组织。图 3-1 a)表征了接头的整体微观组织, 使用 SBT/AgCuTi 复合钎料对 SiC 与 Nb 进行连接时, 接头界面结合良好, 接头中主要存在 A-E 六种特征相。图 3-1 b)表明 SiC 侧主要存在 A 相和 B 相, A 为 SiC 与活性 Ti 元素界面反应生成的反应层, B 相弥散在 SiC 侧界

面附近。接头中主要由 C, D 和 E 组成, 大块的灰色 D 相以及深灰色的颗粒相 E 分布在白色的 C 相中。图 3-2 展示了接头中不同元素分布的面扫描结果。结果表明, SiC 侧界面的反应层 A 中, 主要富集了 C 和 Ti 元素, 表明该反应层 A 是 Ti 和 C 在扩散过程发生反应而生成的。Si 和 Nb 元素分别从母材中扩散至 SiC 侧界面处形成富集。B 位置处富集 C, Si, Ti 和 Nb 元素, 可能形成了 Ti-Si-C 的化合物。此外 Ag, Cu 和 Ti 三种元素扩散并充满了整个接头。对接头中的特征相采用 EDS 进行分析, 各位置的分析结果如表 3-1 所示。A 位置中 Ti 和 C 原子比接近 1:1, 推测为 TiC 相。而 B 位置可能由多种物相组成, 其中 Si, C, Ti 和 Nb 占比最多, 根据文献参考^[61,62], 其可能为 Ti_3SiC_2 和 Nb(s, s)。C 和 D 中原子占比最多的分别是 Ag 和 Cu, 很可能是 Ag(s, s)和 Cu(s, s)。E 位置处 Cu 和 Ti 的原子占比相似, 接近 1:1, 判断为 CuTi^[3,63]。

值得注意的是, 由于通过 EDS 测量的轻元素 C 的不准确性, 通过微区 XRD 对接头中的各相进一步分析, 鉴定其物相组成。XRD 分析结果表明, SiC 陶瓷侧界面的物相组成由 TiC 和 Ti_3SiC_2 +Nb(s, s)组成。而接头中的物相由 Ag(s, s), Cu(s, s)和 CuTi 物相组成。SBT 由于含量低, 信号峰较弱。经过分析, 接头中分散的 CuTi 相的形成机制可归因于 SBT 对 Ti 原子的吸附作用^[50,60], SBT 间接作为 CuTi 化合物的形核点, 同时有效抑制了 Cu(s, s)固溶体的形成, 该机理解释与接头显微组织的特征呈现出明确的对应关系。接头中各相的 XRD 与 EDS 分析结果基本一致。表明接头的典型组织为 SiC/TiC+ Ti_3SiC_2 +Nb(s, s)+Cu(s, s)+Ag(s, s)+CuTi/Nb。

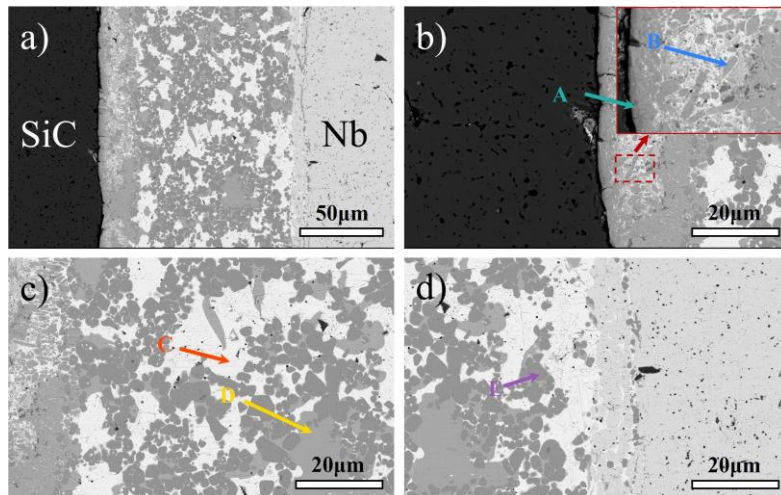


图 3-1 SiC/SBT/AgCuTi/Nb 接头的典型微观组织: a)接头的整体形貌, b)SiC 侧界面组织, c)接头局部放大图像和 d)Nb 侧界面组织

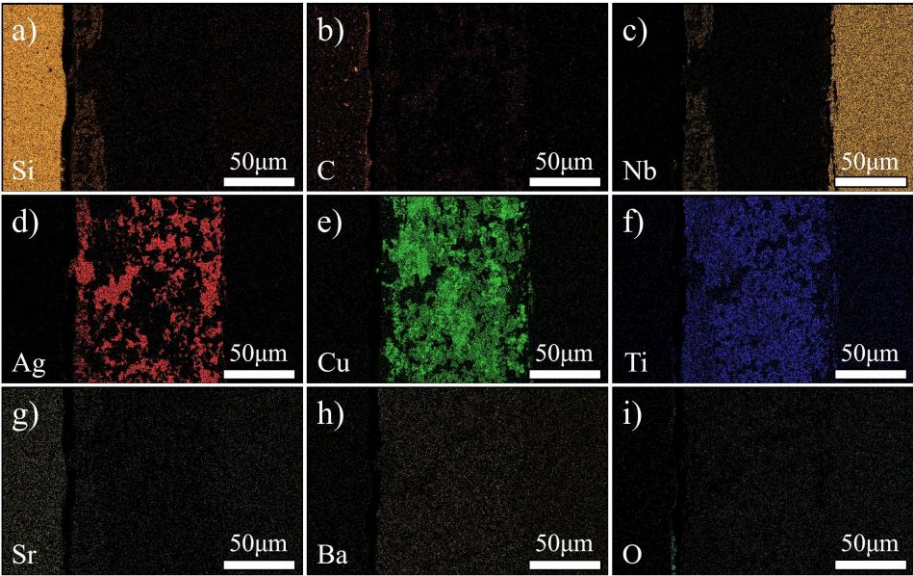


图 3-2 SiC/Nb 接头中各元素的分布图谱

表 3-1 SiC/Nb 接头中不同位置的 EDS 分析结果(at%)

位置	Si	C	Ag	Cu	Ti	Sr	Ba	O	Nb	可能相
A	0.86	35.85	21.29	0.99	33.12	-	0.52	4.23	3.14	TiC
B	25.25	15.95	0.86	4.15	23.04	0.12	0.79	0.97	28.87	Ti ₃ SiC ₂ +Nb (s, s)
C	0.77	31.67	59.08	3.12	0.30	0.08	0.47	3.59	0.92	Ag(s, s)
D	0.70	25.53	1.33	67.01	3.61	0.11	-	1.55	0.16	Cu(s, s)
E	1.27	34.10	0.25	31.78	28.71	0.05	-	2.98	0.86	CuTi

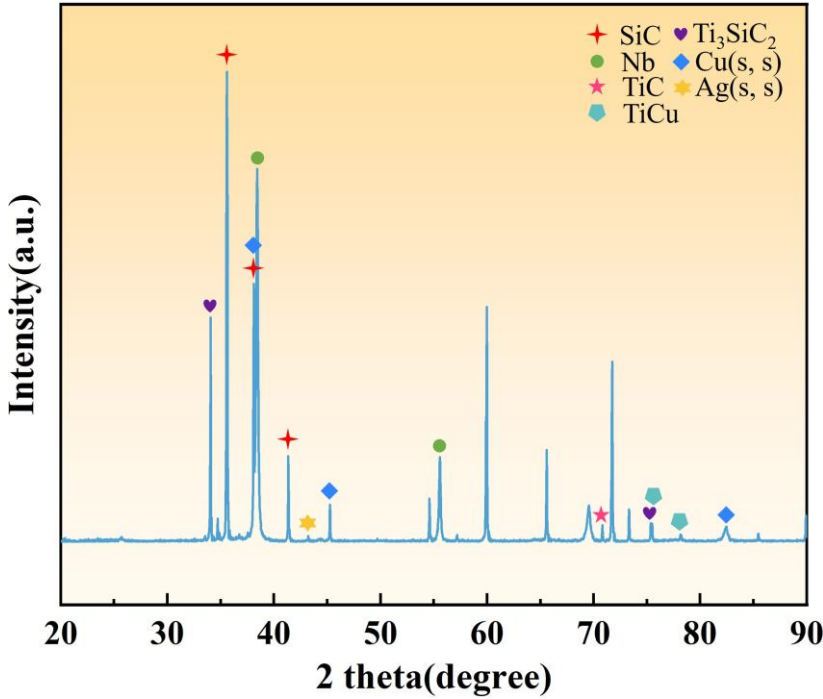


图 3-3 SiC/Nb 接头的微区 XRD 图谱

3.3 不同质量分数的 SBT 对 SiC/Nb 钎接头微观组织的影响

为系统研究复合钎料中 SBT 含量对 SiC/Nb 接头显微组织及力学性能的影响，本节采用质量分数梯度设计方法，制备了不同质量分数的 SBT 颗粒增强 AgCuTi 复合钎料，具体为 0 wt%，0.5 wt%，2 wt% 及 3 wt% 四个梯度。图 3-4 展示了不同质量分数 SBT 的复合钎料钎焊 SiC 和 Nb 接头的显微组织。直接使用 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 与 Nb 时，得到的接头中存在较多裂纹缺陷。当复合钎料中的 SBT 质量分数增加到 0.5 wt% 和 1 wt% 时，SiC/Nb 接头的微裂纹减少。随着复合钎料中 SBT 含量的继续增加，SiC 侧界面又逐渐产生裂纹，影响了接头的连接质量。

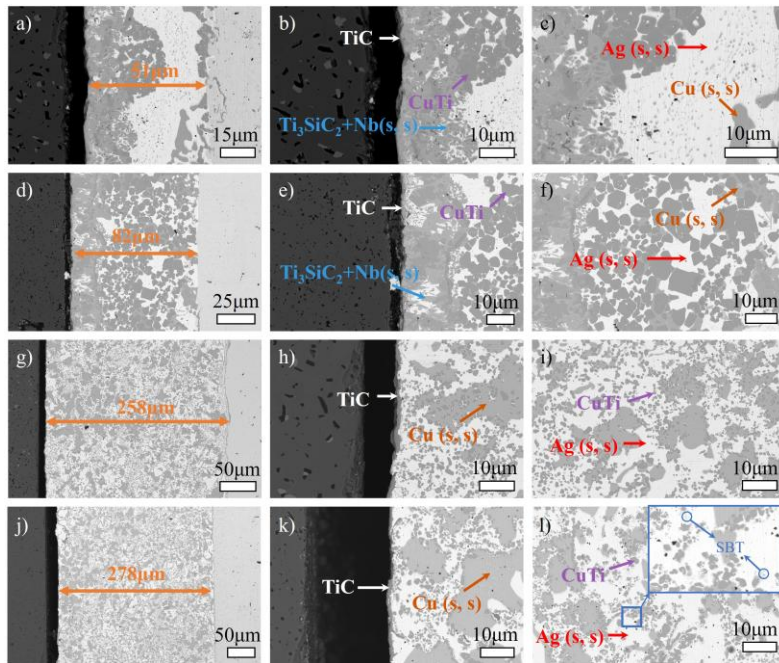


图 3-4 不同质量分数 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头的微观组织：a)-c) 0 wt%，d)-f) 0.5 wt%，g)-i) 2 wt% 和 j)-l) 3 wt%

如图 3-5 所示，使用 XRD 分析了不同质量分数 SBT 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头的微观组织。结果表明，当 SBT 质量分数在 0-1 wt% 范围内，接头中的物相由 TiC， Ti_3SiC_2 ，Nb(s,s)，Cu(s,s)，Ag(s,s) 和 CuTi 组成，而 SBT 质量分数增加至 2 wt% 和 3 wt% 时，未在接头显微组织中发现 Ti_3SiC_2 。而且 SBT 颗粒极其细小，虽然 XRD 分析结果中存在其衍射峰，但在接头中难以观察到其在接头的组织中观察到，当复合钎料中 SBT 质量分数为 3 wt% 时，在接头中观察到 SBT 纳米颗粒（图 3-4l）。采用 AgCuTi 钎料钎焊的 SiC/Nb 接头中，CuTi 组织较少，且

存在较大残余应力导致产生裂纹。由于球磨混合的工艺，SBT 在复合钎料中分布均匀，SBT 能够吸附 Ti 原子，随着 SBT 含量的增加，促进了接头中的 Cu 和 Ti 之间的反应，使接头中的 CuTi 化合物含量增加以及反应层的厚度逐渐减小。当复合钎料中引入 SBT 后，接头的组织随着 SBT 含量增加而分布的更加均匀且细小。SiC/Nb 接头的整体宽度也随着 SBT 的增加而增加，最大宽度为 278 μm 。

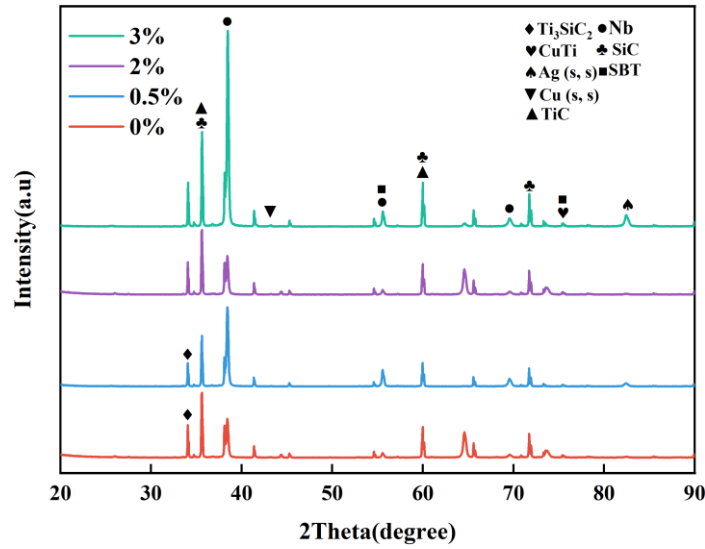


图 3-5 不同质量分数 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头的 XRD 图谱

3.4 不同质量分数 SBT 对 SiC/Nb 钎焊接头力学性能的影响

图 3-6 展示了在钎焊温度 900 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 15 min 条件下，采用不同质量分数的 SBT 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的力学性能。结果表明，与使用 AgCuTi 钎料钎焊的 SiC/Nb 接头的力学性能相比，采用复合钎料的 SiC/Nb 接头力学性能有明显提高，且接头的强度随复合钎料中的 SBT 质量分数的增加而呈现先增大后减小的趋势。由于 SiC 和 AgCuTi 之间热膨胀系数不匹配，在 SiC 界面处会产生较大的残余应力以及接头的宽度较窄会限制接头的连接强度。采用 AgCuTi 直接钎焊 SiC 和 Nb 时，接头的剪切强度仅有 20 MPa，且接头的宽度最低，仅有 51 μm 。当添加的 SBT 含量为 0.5 wt% 时，接头中的缺陷减少，剪切强度上升至 36 MPa。SBT 的引入缓解了接头中热膨胀系数不匹配的现象，而且 CuTi 相在接头中逐渐均匀分布和细化，优化了接头的微观结构。但引入的 SBT 含量较少，缓解 AgCuTi 钎料与陶瓷之间的热膨胀失配效果并不明显^[64]。随着 SBT 含量增加至 1 wt% 时，SiC/Nb 接头的剪切强度最大，达到 50 MPa。在复合钎料中合理添

加适当含量的 SBT，导致接头的缺陷几乎消失，同时 CuTi 金属间化合物倾向于以小颗粒相的形态析出并弥散分布在接头中，进而实现了对接头力学性能的协同强化^[65]。

当复合钎料中 SBT 的含量超过 1 wt% 时，钎料中的 Ti 原子与 Cu 反应更加剧烈，Ti 原子的过度消耗导致 SiC 侧界面的反应层几乎消失，而且残余应力的增大导致 SiC 侧界面产生微裂纹。接头中的 Cu 原子大部分都被反应生成了 CuTi 相，直接增加了接头的宽度。此外，接头中的细小 CuTi 组织分布的更加均匀，TiC 反应层和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2(\text{MAX})$ 相的消失，以及残余应力随着 SBT 含量增加而增加，这些因素都导致了接头的力学性能急剧下降。当 SBT 含量为 3 wt% 时，接头的剪切强度达到最低 8 MPa。综上所述，当 SBT 含量为 1 wt% 时，SiC/Nb 接头的力学性能和微观组织最佳。

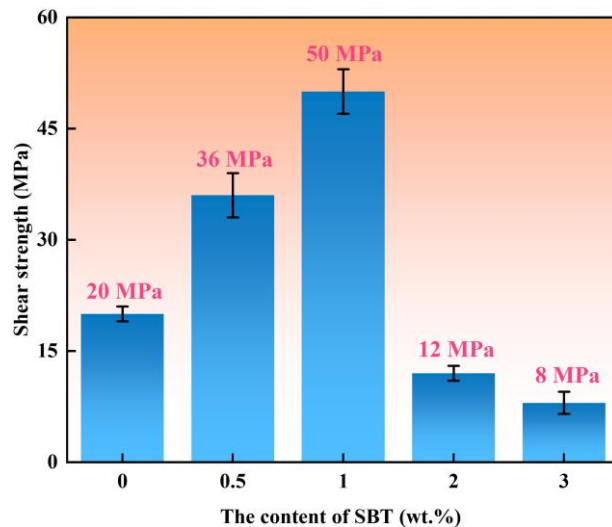


图 3-6 不同质量分数 SBT 钎焊的 SiC/Nb 接头的剪切强度

如图 3-7 和 3-8 所示，为探究不同质量分数 SBT 对 SiC/Nb 接头断裂机理的影响，对其断口进行了宏观观察以及表征。使用 AgCuTi 直接钎焊 SiC 与 Nb 时，接头的断口中存在少量 SiC，其余为 TiC 相，表明断裂是沿着反应层发生的。采用 0.5 wt% SBT/AgCuTi 复合钎料时，断口形貌呈现典型脆性断裂特征，SiC 陶瓷基体断裂面积占比约 50%（图 3-7b），表明裂纹优先萌生于 SiC 陶瓷内部。进一步表征发现，裂纹扩展呈现跨尺度特征，沿 TiC 反应层/发生二次扩展（图 3-8b），这归因于界面结合强度梯度分布导致的应力集中效应。当 SBT 含量提升至 1 wt% 时，断口表面发生显著转变，外围区域保留陶瓷基体断裂特征，而中心区域转移至反应层，形成环形断裂构型（图 3-8c）。机理分析表明，该转变源于接

头中心区域残余应力的缓解,并通过形成合适厚度的 TiC 反应层从而实现接头承载能力提升。随着 SBT 含量增加至 1 wt%以上时,断面上 SiC 的占比大大下降。断裂沿着接头显微组织中的裂纹缺陷发生,这与显微组织的相关分析一致,也验证了直接在接头中引入过量的 SBT 增强体对接头连接质量产生了严重影响。

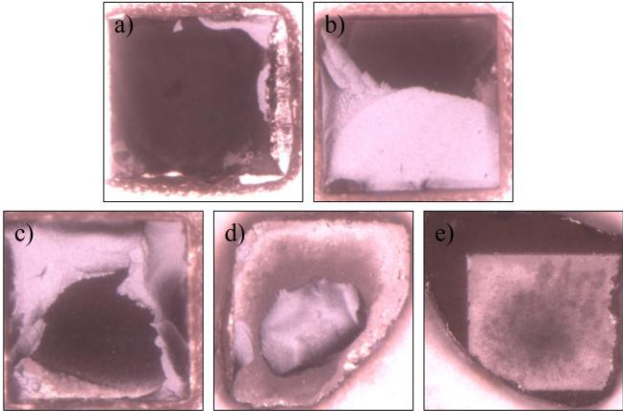


图 3-7 不同含量 SBT 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的剪切测试后宏观断口形貌: a)0 wt%, b)0.5 wt%, c)1 wt%, d)2 wt%, e)3 wt%

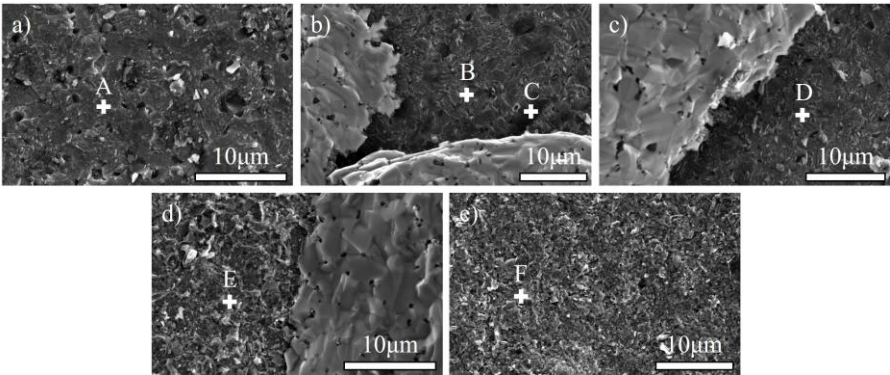


图 3-8 不同含量 SBT 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的剪切测试后断口形貌: a)0 wt%, b)0.5 wt%, c)1 wt%, d)2 wt%, e)3 wt%

表 3-2 断口中 A-F 各位置的 EDS 分析结果

位置	Si	C	Ag	Cu	Ti	Sr	Ba	O	Nb	可能相
A	0.33	55.86	2.99	2.74	36.99	0.11	-	0	0.99	TiC
B	1.43	73.57	4.91	1.49	17.67	0.03	0.54	-	0.35	TiC
C	1.37	86.99	1.57	0.55	8.79	0.02	-	0.32	0.38	C-rich
D	2.24	63.86	5.54	1.26	26.17	0.033	0.27	-	0.62	TiC
E	1.64	64.14	-	2.37	31.66	-	-	-	-	TiC
F	1.58	45.0	4.03	1.99	47.35	0.04	-	-	-	TiC

3.5 本章小结

通过球磨和压片工艺制备了 SBT/AgCuTi 复合钎料，调控了复合钎料的热膨胀系数，分析了在复合钎料中添加不同质量分数的 SBT，对接头显微组织，力学性能和断裂行为的影响。本章节的主要结论如下：

(1)使用 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头的典型界面组织为 SiC/TiC+Ti₃SiC₂+Nb(s, s)+Cu(s, s)+Ag(s, s)+CuTi/Nb。

(2)当复合钎料中添加的 SBT 含量为 1 wt%时，SiC/Nb 接头中的缺陷消失，同时 CuTi 微观组织的细化和弥散现象也更加明显，进而实现了对接头力学性能的协同强化。此外，SBT 纳米颗粒缓解了 SiC 与 AgCuTi 钎料热膨胀系数不匹配的问题。因此，接头的剪切强度达到峰值 50 MPa。

(3)不同质量分数 SBT 钎焊 SiC/Nb 接头的显微组织分析表明，过量的添加 SBT 硬质颗粒导致接头中反应层厚度降低，萌生裂纹以及接头的宽度急剧增加，这些因素严重削弱接头的连接质量。

第 4 章 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头组织及力学性能研究

4.1 引言

采用 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 和 Nb，对钎焊接头力学性能提升确实存在一定的作用。由于过量 SBT 硬质颗粒直接混合到钎料中，导致 CuTi 脆性相局部团聚，接头宽度过厚和裂纹缺陷增多，这些因素都会降低接头的力学性能。基于此，本章节创新性地提出采用泡沫 Cu 负载 SBT 的复合中间层结构，通过利用泡沫铜的三维开孔骨架协同 SBT 的负热膨胀效应用于缓解 SiC/Nb 接头中较大的残余应力，希望借此提升接头 SiC/Nb 接头的力学性能。

采用 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊了 SiC 与 Nb，并对 SiC/Nb 接头的典型组织进行了表征。系统研究了不同质量分数 SBT 纳米颗粒负载泡沫 Cu 复合中间层对 SiC/Nb 接头的显微组织和力学性能的影响。还揭示了 SiC/AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi/Nb 钎焊接头的微观组织形成机理。最后，通过对 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料的热膨胀系数和接头的残余应力计算，证明 SBT/Cu_f 对接头残余应力的缓解效果。在复合钎料中添加网状结构的泡沫 Cu 以及负热膨胀系数 SBT 有利于缓解接头中较大的残余应力，并减轻 SBT 在接头中的扩散，提升接头的力学性能。

4.2 SBT/Cu_f 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的典型组织

图 4-1 显示了在钎焊温度 900 °C，保温 15 min 的工艺条件下，采用 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的典型微观组织。如图 4-1a)所示，复合钎料实现了 SiC 与 Nb 的有效连接，接头界面结合致密，显微组织完整，未发现孔洞、裂纹等界面缺陷。SiC/Nb 接头的主要由共晶微观结构组成，在碳化硅界面上还形成了厚度为 1.4 μm 的连续反应层 A。接头主要由 B 和 C 两种组织组成，在 Nb 侧存在深灰色颗粒组织 D。

图 4-2 和 4-3 分别展示了 SiC/AgCuTi/STB/Cu_f/AgCuTi/Nb 接头中的元素分布图和 A-D 物相的详细化学成分。结果表明，A 位置处富含 Ti，C，Si 和 Nb 元素，该特征反应层可能是一种富 Ti 元素的金属间化合物。根据 EDS 分析结果并结合 Ti-Si-C 三元相图（图 4-3）可知，该金属间化合物中 Ti、Si 和 C 三种元素的组成比例分布于三元相图中的 E 区域。因此，进一步推断该金属间化合物 A 为 Ti₃SiC₂ 相^[66]。同时，元素 Cu 和 Ag 大量出现在位置 B 和 C，并表现为共晶结构，推测分别为 Cu(s,s)和 Ag(s,s)^[35]。此外，还观察到 D 位置处主要是 Cu 和 Ti 元素，且它们的原子比接近 1:1，可能是 CuTi 相^[31,67]。采用 AgCuTi/STB/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的显微组织由 Ti₃SiC₂+Cu(s,s)+Ag(s,s)+CuTi 组成。

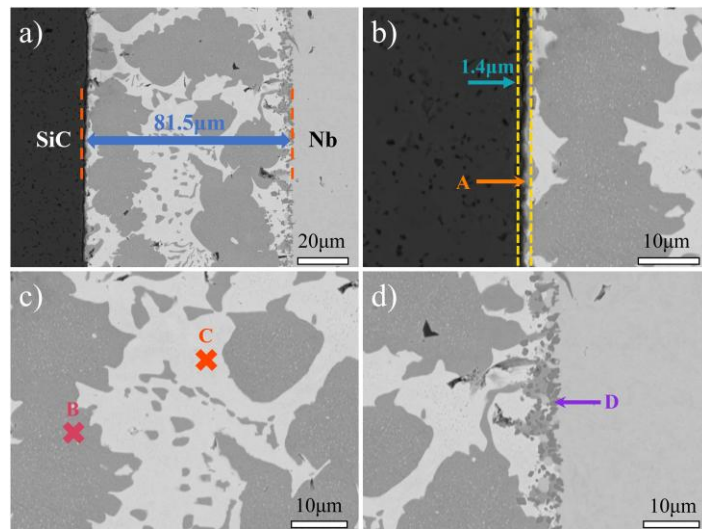


图 4-1 a)SiC/AgCuTi/STB/Cu_f/AgCuTi/Nb 接头的典型组织，b)SiC 侧接头的微观界面组织，
c)接头局部放大显微组织和 d)Nb 侧接头的微观界面组织

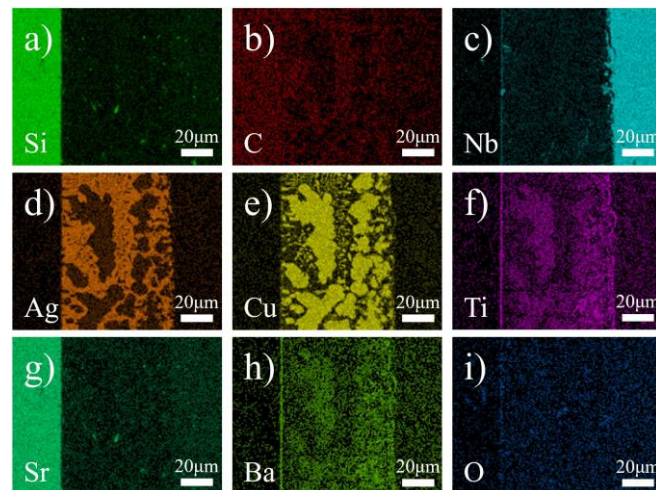


图 4-2 SiC/Nb 接头中不同元素的分布

表 4-1 SiC/Nb 接头中各位置的详细元素成分(at%)

位置	Si	C	Ag	Cu	Ti	Sr	Ba	O	Nb	相
A	10.47	39.32	1.98	2.39	12.61	-	0.04	26.42	6.77	Ti ₃ SiC ₂
B	0.44	25.41	2.48	66.23	4.55	0.04	-	0.73	0.11	Cu(s, s)
C	0.39	16.11	68.29	11.79	0.09	0.15	-	2.99	0.2	Ag(s, s)
D	0.54	15.80	0.26	35.20	33.76	0.08	-	12.19	2.17	CuTi

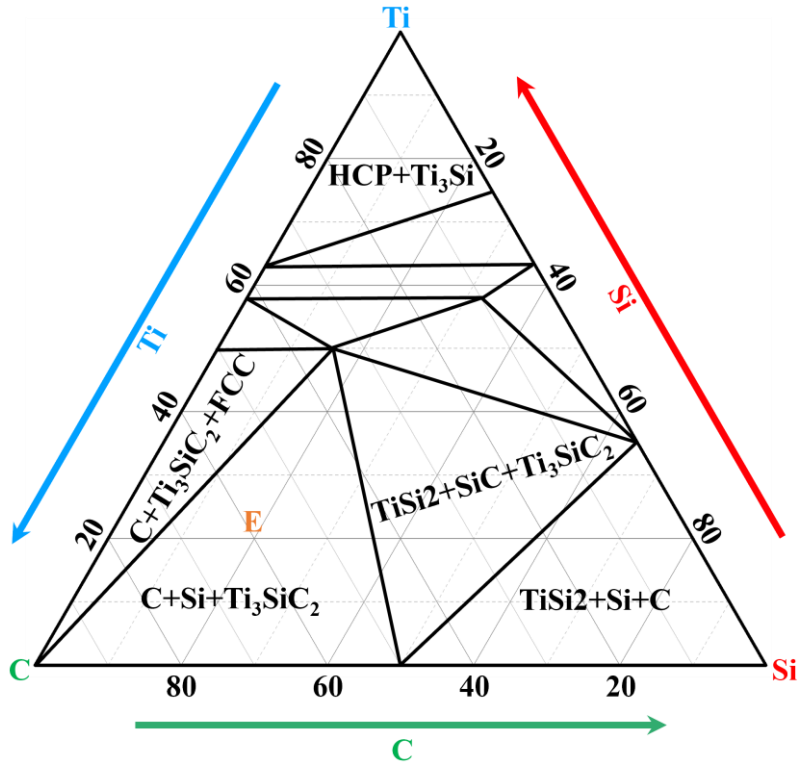


图 4-3 Ti, Si 和 C 的三元相图

4.3 不同质量分数的 SBT/Cu_f 中间层对 SiC/Nb 接头微观组织的影响

为探究泡沫 Cu 中 SBT 的涂覆含量对 SiC/Nb 接头微观组织的影响，对不同质量分数 SBT/Cu_f 钎焊的 SiC/Nb 接头进行了表征。图 4-4 展示了使用不同质量分数的 SBT/Cu_f 中间层钎焊的 SiC/Nb 接头的微观组织。随着复合钎料中的 SBT 含量增加，导致接头的宽度也逐渐增加。当 SBT 含量增加至 3 wt% 时，接头的最大宽度达到峰值 141 μm。此外，AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料中 SBT 的含量变化也会导致接头微观结构的变化。例如，Cu 基固溶体的尺寸减小以及反应层的厚度发生改变。对 SiC/AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi/Nb 接头进行 XRD 分析（图 4-5），结果表明使用复合钎料钎焊的接头中的组织由 Ti₃SiC₂，Cu(s, s)，Ag(s, s)，

SBT 和 CuTi 组成。此外，在使用 0 wt% 和 2 wt% SBT 的 SiC/AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi/Nb 接头中，SiC 侧界面产生了 Nb(s, s)。

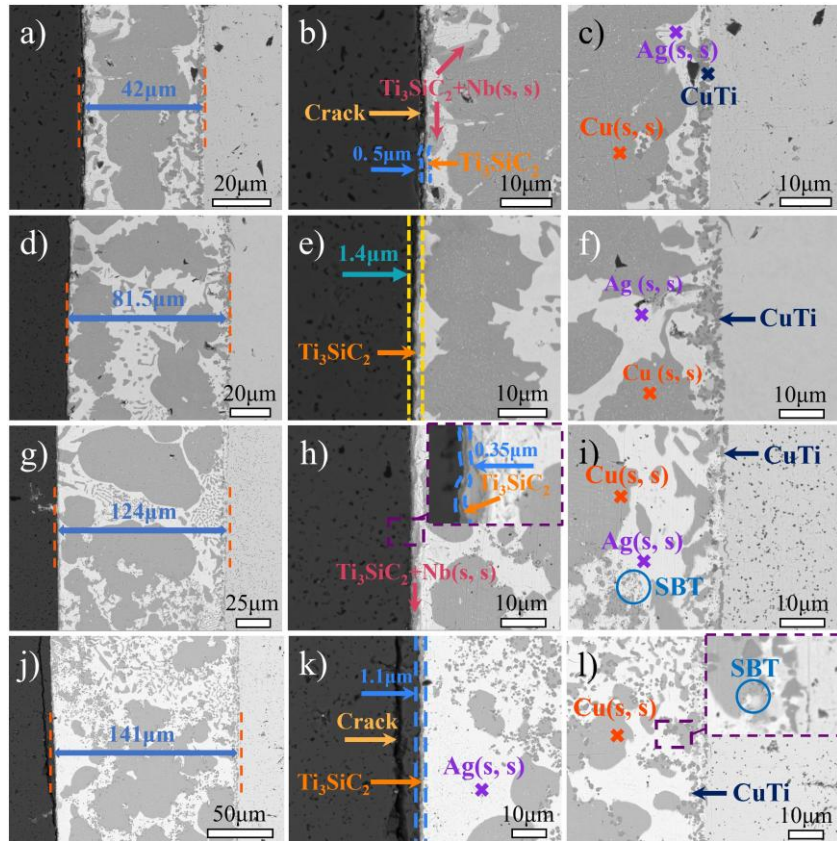


图 4-4 不同含量的 SBT 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的微观组织: a)-c)0wt%, e)-f)1wt%, h)-i)2 wt%, j)-l)3 wt%

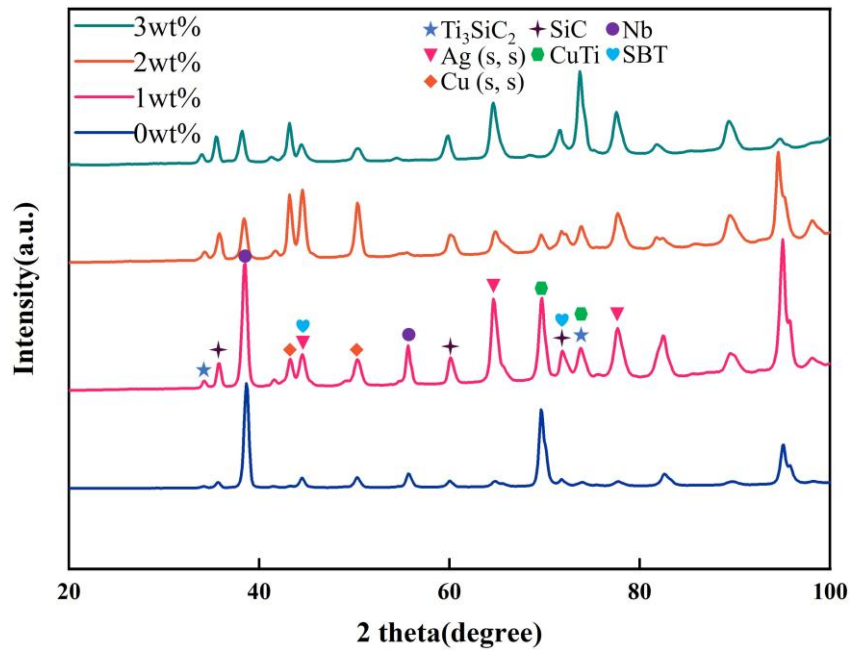


图 4-5 不同质量分数 SBT/Cu_f中间层钎焊 SiC/Nb 接头的 XRD 图谱

4.4 不同质量分数 SBT/Cu_f 中间层对 SiC/Nb 接头力学性能的影响

图 4-6 揭示了采用不同质量分数的 SBT/Cu_f 复合钎料连接 SiC/Nb 接头的力学性能及接头宽度演变规律^[68]。当泡沫 Cu 中未涂覆 SBT 纳米颗粒时, 采用 AgCuTi/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的剪切强度仅有 44 MPa。研究证实, SiC 与 AgCuTi 之间显著的热膨胀系数 (CTE) 差异是主要诱因^[60,69], 这种差异在钎焊冷却过程中于 SiC 侧界面处诱发微裂纹生成, 从而显著降低了接头载荷承载能力^[65]。同时微裂纹还会破坏 Ti₃SiC₂反应层的连续性, 进而严重损害接头结构的完整性。当采用 1 wt% SBT 纳米颗粒涂覆的泡沫 Cu 中间层时, SiC/Nb 接头的剪切强度显著提升至 72 MPa, 同时 SiC 界面处 Ti₃SiC₂反应层厚度由 0.5 μm 增至 1.4 μm。分析表明, Ti₃SiC₂反应层的厚度的增加有效强化了界面结合。这得益于 Ti₃SiC₂作为典型 MAX 相材料的独特属性, 其兼具金属的塑性与陶瓷的高强度特性, 可有效提升接头的力学性能^[70-72]。此外, SBT 的含量为 1 wt%时, 接头宽度得到优化以及 Nb 界面处 TiCu 脆性金属间化合物相减少。这些微观结构的变化显著增强了 SiC/Nb 接头的力学性能^[73]。

随着 SBT 含量的进一步增加, SiC/Nb 接头的力学性能逐渐降低, Ti₃SiC₂ 反应层厚度的减少是接头力学性能下降的关键因素(2 wt%)。当在泡沫 Cu 中涂覆 3 wt%的 SBT 时, 接头的剪切强度仅有 15 MPa。分析表明, 造成接头力学性能下降主要由两方面原因: 一方面 SBT 能够吸引 Ti 原子, 并作为 CuTi 相的形核点, 因此过量的 SBT 会导致接头中的韧性 Cu(s, s)减少, 并在接头中形成的过量的脆性相 CuTi, 严重降低接头的力学性能; 另一方面, SiC 侧界面的微裂纹和过厚的接头宽度限制了 SiC/Nb 接头的力学强度。表 4-2 列出了多种陶瓷与 Nb 金属连接后的力学性能数据。经过对比, 使用 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头具有更优异的机械性能, AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料在金属与陶瓷连接方面, 具有更显著的优势。总之, 在钎料中中添加适当质量分数的 SBT 纳米颗粒能够有效地实现 SiC 与 Nb 的连接。

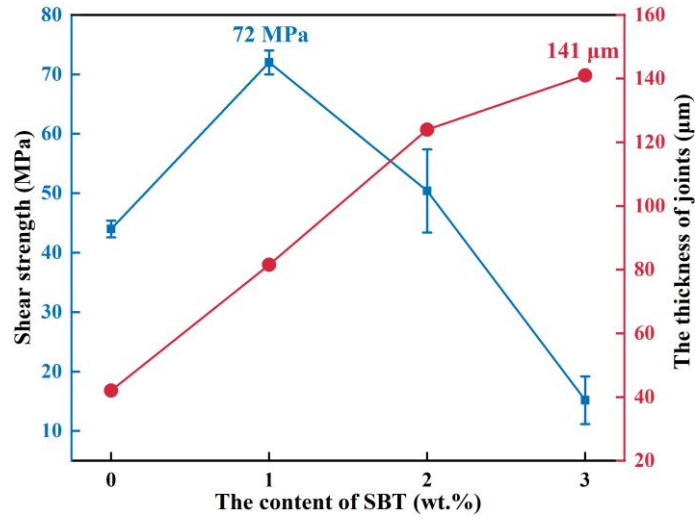


图 4-6 不同质量分数的 SBT 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的剪切强度和接头厚度

表 4-2 各种金属与陶瓷连接的力学性能

钎焊母材	钎料	工艺参数	剪切强度	参考文献
SiC/Nb	AgCuTi/ SBT/ Cu ₆ / AgCuTi	900 °C, 15 min	72 MPa	本章节
SiC/Nb	Cu-5TiH ₂	1060 °C, 5 min	52.6 MPa	[74]
SiC/Nb	AgCuTi + Ti+ 3D-SiO ₂ -fiber	-	45 MPa	[75]
C/C 复合材料 /Nb	Nb _{0.74} CoCrFeNi ₂	1260 °C, 15 min	32.3 MPa	[76]
C/C 复合材料 /Nb	AgCuTi + LAS-Cu	880 °C, 10 min	40.9 MPa	[64]
C/C 复合材料 /Nb	AgCuTi foil + C-Cu foam	880 °C, 10 min	52.8 MPa	[77]

图 4-7 与图 4-8 分别揭示了采用不同质量分数的 SBT 复合钎料连接的 SiC/Nb 接头断裂形貌特征及断裂路径演变规律。当采用 AgCuTi/Cu₆/AgCuTi 复合钎料时, SiC/Nb 接头的断口表面主要被 SiC 陶瓷基体覆盖 (图 4-7b), 推测断裂发生在 SiC 基体内部的位置, 断裂路径贯穿 SiC 基体内部。这归因于钎焊过程中 SiC 界面处较大的残余应力, 导致陶瓷侧发生脆性断裂, 最终导致接头剪切强度显著降低。随着复合钎料中引入 SBT 纳米颗粒, 在断口表面可检测到 Ti₃SiC₂相的存在 (图 4-7d), 表明断裂路径从陶瓷基体侧转移至 Ti₃SiC₂反应层的位置, 同时也间接证明了 SBT 有效缓解了接头内部较大的残余应力^[78]。当 SBT 质量分数增加至 2 wt%时, 断口表面观察到富 C 相与残留 SiC 陶瓷基体 (图 11f)。此时断裂行为呈现两个阶段, 裂纹优先在 SiC 内部扩展, 随后向反应层邻近区域偏移。当 SBT 质量分数增加至 3 wt%时, 断口形貌分析表明, 断口表面以光滑 SiC 陶瓷基体为

主，仅存在微量 Ag 基固溶体及 Ti_3SiC_2 相（图 4-7h）。裂纹扩展路径表现为优先沿 SiC 陶瓷基体内部萌生并扩展，最终贯穿反应层并延伸至焊缝。研究发现，泡沫 Cu 相较于金属 Cu 具有更优异的塑性变形能力与能量吸收特性，可有效缓解接头残余应力^[77,79]，但过量的 SBT 引入加剧了泡沫 Cu 与 SBT 之间的热膨胀系数(CTE)失配的现象，导致接头中残余应力水平升高，引发局部微裂纹破坏接头的连接质量，最终严重降低接头的力学性能。

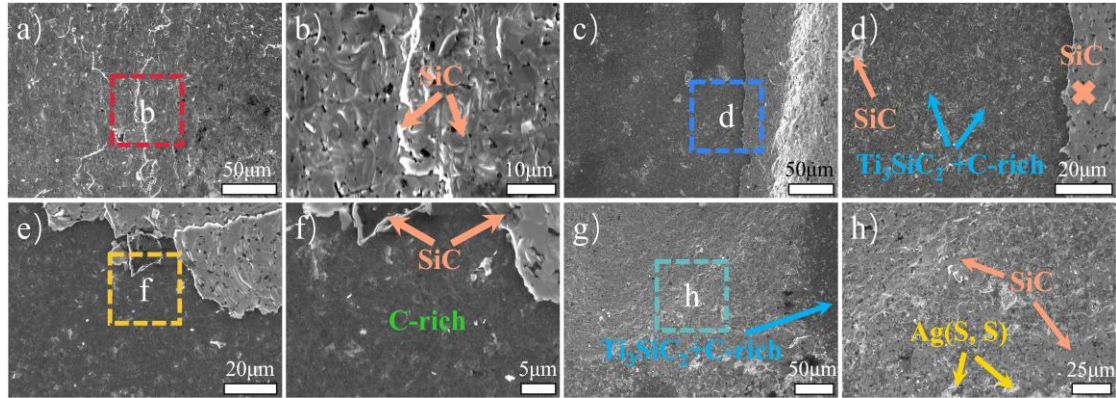


图 4-7 不同 SBT 含量的 SiC/Nb 焊接接头的断裂微观形貌：a)-b)0 wt% c)-d)1 wt%，e)-f)2 wt%和 h)-i)3 wt%

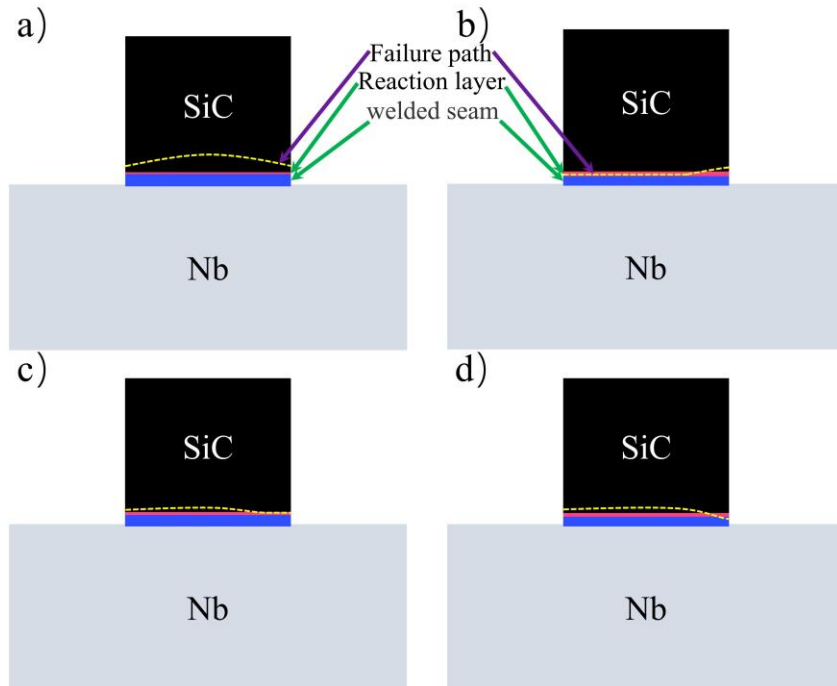


图 4-8 不同 SBT 含量钎焊的 SiC/AgCuTi/SBT/CuTi/AgCuTi/Nb 接头的断裂路径：a)0 wt% b)1 wt% c)2 wt% d) 3 wt%

4.5 SiC/AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi/Nb 接头的微观组织形成机理

图 4-9 揭示了 SiC/AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi/Nb 接头的微观结构演变和形成机理。主要从四个阶段来解释 SiC/Nb 接头微观组织的形成过程。阶段 I，当钎焊温度上升到液相线时，钎焊合金熔化成液态。由于 AgCuTi 钎料在 SiC 界面和泡沫 Cu 夹层上具有良好的润湿性，AgCuTi 得以 SBT/Cu_f 三维网络空间中扩散和润湿。阶段 II，随着温度的升高，元素的扩散加快，溶解也不断增大。由于存在化学元素浓度梯度差^[62]，元素浓度高的一侧会向低浓度侧扩散，Ag, Cu 和 Ti 元素会向两侧母材附近扩散，而 Si 和 C 原子则扩散到接头中。由于 C 的原子半径较小，能够在其他原子的间隙中扩散，所以扩散速率较快。Ti 原子在 SiC 界面处优先与 C 原子相接触并发生反应，形成 TiC 相^[65]。

阶段 III，不同原子之间的界面反应。随着 Si 原子进入 SiC 侧接头处，Ti, Si 和 TiC 进一步反应形成 Ti₃SiC₂ 物相。根据公式(4-1)和(4-2)^[34,61,80]的热力学计算结果，Ti₃SiC₂ 形成的吉布斯自由能大大低于 TiC，因此接头中 Ti, Si 和 C 形成的化合物以 Ti₃SiC₂ 相存在，而不是 TiC 相。同时，Ti 在扩散过程中与接头中 Cu 原子反应形成 Ti-Cu 金属间化合物，但仍存在一些 Cu 泡沫。Chen 等^[81]研究了各种 TiCu 化合物的形成焓，在 TiCu₄, Ti₂Cu₃, Ti₃Cu₄ 和 TiCu 化合物的形成焓中，TiCu 的形成焓最低。同时根据多种 Ti-Cu 金属间化合物的吉布斯自由能计算结果（图 4-10），CuTi 相的形成在热力学上是可行的^[82,83]，导致了接头中 TiCu 相的稳定形成。剩余的液体钎料被完全消耗，形成 Ag(s, s) 和 Cu(s, s)。阶段 IV，冷却过程。Ag(s, s)和 Cu(s, s)共晶微观组织开始凝固，析出和生长，从而形成完整的接头。当液相转变为固相时，扩散速率降低，在真空钎焊炉的自由冷却过程中完成了整个接头组织的演变过程。



$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Ti}_3\text{SiC}_2} &= -674.333 + 0.11857 \times 10^{-3} T \\ &= -674.19 \text{ kJ/mol (900 } ^\circ\text{C)} \end{aligned}$$



$$\Delta G = -186.6 + 0.0132T$$

$$= -171.12 \text{ kJ/mol (900 } ^\circ\text{C)}$$

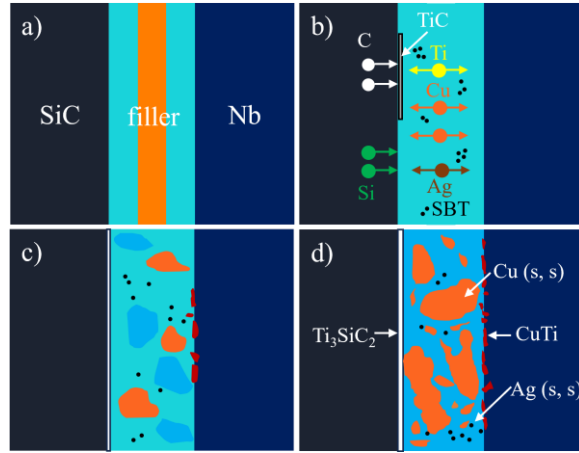


图 4-不同阶段中接头微观组织的演变：a)阶段 I，b)阶段 II，c)阶段 III 和 d)阶段 IV

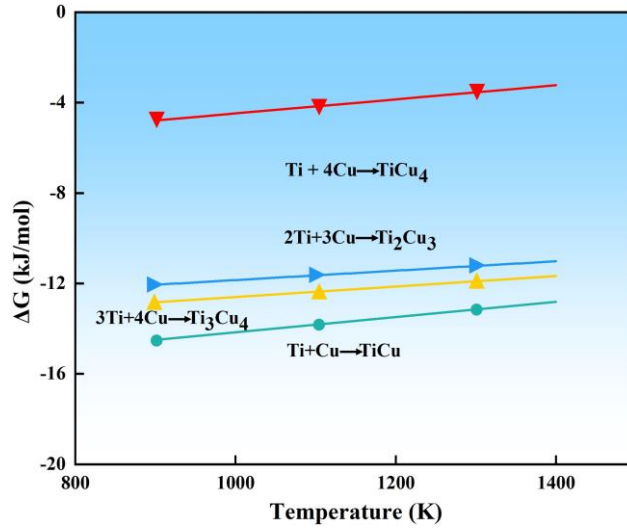


图 4-10 Ti-Cu 金属间化合物在不同温度下的吉布斯自由能的计算函数图

4.6 SBT 与泡沫 Cu 对 SiC/Nb 接头力学性能的强化机制探究

残余应力(σ)对 SiC/Nb 接头剪切强度的影响至关重要。在钎焊的热循环过程中，残余应力会受到材料的杨氏模量(E)、温度变化(ΔT)和 CTE(α)变化的显著影响。在使用一致工艺的钎焊过程中， ΔT 始终保持在 880 °C。 E 和 α 因钎料中引入 SBT 和泡沫 Cu 而变得复杂，导致接头内的残余应力变化难以用有限元模拟进行准确分析。因此，利用公式(4-3)和(4-4)估算复合钎料的杨氏模量(E_m)和 CTE(α_m)是较为可行的^[78,84]。

$$E_m = E_n \left[1 - \frac{3V_f(E_f - E_n)}{(E_f - E_n)(1 - 2V_f) + 3E_n} \right]^{-1} \quad (4-3)$$

$$\alpha_m = \alpha_n - \frac{3V_f E_f (\alpha_n - \alpha_f)}{(E_f - E_n)(1 + 2V_f) + 3E_n} \quad (4-4)$$

其中, E_n 和 E_f 分别为 AgCuTi 活性金属钎料和 SBT 纳米粒子的杨氏模量。 V_f 是 SBT 增强体在复合钎料中的体积分数, α_n 和 α_f 分别是 AgCuTi/Cu_f/AgCuTi 金属钎料和 SBT 的 CTE (已根据公式提前计算出 AgCuTi/Cu_f/AgCuTi 钎料的热膨胀系数和杨氏模量)。表 5-3 列出了用于计算的各种材料的物理参数和力学参数。根据计算结果, 当 SBT 的质量分数为 1 wt% 时, 复合钎料的 CTE 从 $17.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降至 $14.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。当 SBT 质量分数增加至 2 wt% 和 3 wt% 时, 复合钎料的 CTE 分别下降至 $12.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $11.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 计算结果证明了 SBT 纳米颗粒降低了复合钎料的 CTE, 改善了 SiC 和钎料之间的 CTE 失配现象。同时, 接头的残余应力由公式(4-5)计算得出:

$$\sigma = \frac{E_c E_m}{E_c + E_m} (\alpha_c - \alpha_m) \Delta T \quad (4-5)$$

其中 E_c 和 α_c 分别为 SiC 陶瓷的杨氏模量和 CTE。分别计算了 AgCuTi/Cu_f/AgCuTi 和 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的残余应力。计算结果表明, 当 SBT 的质量分数为 1 wt%, 2 wt% 和 3 wt% 时, 接头的残余应力分别从 824.9 MPa 下降至 713.4 MPa, 683.6 MPa 和 668.2 MPa。在泡沫 Cu 上涂覆 SBT 有效地改善了接头的连接质量。由于 SBT 属于铁电陶瓷, 具有钙钛矿结构以及 NTE 特性, 当钎焊温度上升至居里温度时, 会发生从四方铁电相 (T 相) 到立方顺电相 (C 相) 的转变过程。T 相的晶胞体积大于 C 相, 会导致晶胞体积收缩。因此 SBT 具有显著的 NTE 特性^[47,85-87], 能够有效的降低接头中较大的残余应力。

表 4-3 实验中所用各种材料的物理特性^[80,88,89]

材料	温度(°C)	杨氏模量(GPa)	$\alpha (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$
SiC	20	420	4.8
AgCuTi	20	100	17.1
	200	90	18.3
SBT	20	90	4.8
	120	100	-50
Nb	20	122	8.3
	200	119	9.7
Cu foam	20	100.95	16.8
	200	92.1	17.0

4.7 本章小结

在本章节中，设计了一种 SBT/Cu_f 中间层用于调控复合钎料的热膨胀系数，并采用 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料成功地连接了 SiC 和 Nb。通过多种表征技术详细分析了 SiC/Nb 接头的界面微观组织，揭示了接头微观组织的形成过程。通过对泡沫 Cu 中 SBT 的涂覆含量进行调整，系统研究了 SBT 含量(0-3 wt%) 对 SiC/Nb 接头组织和力学性能的影响，获得以下创新性结论：

(1)使用 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头的典型微观组织为 SiC/Ti₃SiC₂+Cu(s, s)+SBT+Ag(s, s)+CuTi/Nb。

(2)当 SBT 含量为 1 wt%时，接头剪切强度达到峰值 72 MPa，比采用 AgCuTi/Cu_f/AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头提升了 158%。这得益于 Ti₃SiC₂(MAX 相)反应层厚度的增加以及接头中 TiCu 脆性相含量的降低。同时，断裂路径从 SiC 陶瓷基体转向 Ti₃SiC₂ 反应层中，也表明接头力学性能得到增强。

(3)SBT 纳米颗粒有效降低 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料 CTE，进而缓解了 SiC/Nb 接头中较大的残余应力。与 AgCuTi 钎料相比，添加 SBT/Cu_f 更显著提升接头连接质量，优化接头的微观结构。

第 5 章 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头组织及力学性能研究

5.1 引言

通过在泡沫 Cu 中涂覆 SBT 的方式加入 SBT 对 SiC/Nb 接头力学性能的提升有一定作用，但 SBT 颗粒会在接头中分散，促进脆性相的形成和团聚，同时反应层的厚度也会降低，严重影响 SiC 与 Nb 的连接质量^[64,90]。

在本章节中，通过制备具有负热膨胀系数的 SBT 增强 Cu 基复合材料(SBT-Cu)，并将其加工成中间层，与 AgCuTi 活性钎料组成复合钎料，以此实现 SiC 与 Nb 的连接。系统研究了钎焊温度和 SBT-Cu 厚度对 SiC/Nb 接头微观组织，力学性能和断裂行为的影响。通过分析不同工艺条件下钎焊的 SiC/Nb 接头显微组织，揭示了 SiC/AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi/Nb 接头组织的形成机理。最后，借助有限元分析建立了 SiC/Nb 接头的模型并进行分析，结合残余应力计算结果，验证了 SBT 缓解残余应力的效果以及对接头力学性能的强化作用。

5.2 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的典型组织

图 5-1 展示了在钎焊温度 900 °C，保温 15 min 下，采用 AgCuTi 钎料钎焊的 SiC/Nb 接头的典型微观组织。由于 SiC 与 AgCuTi 之间的 CTE 不匹配形成较大的残余应力以及 SiC 本身的高脆性^[69]，导致 SiC 侧界面形成了裂纹。图 5-1b)和 c)中 A-E 位置的化学成分是通过 EDS 测定的。根据图 5d)-j)呈现的接头中的元素分布和 EDS 分析结果（表 5-1），在 A 位置中 Ti 和 C 元素形成富集，这一现象表明，Ti 元素已扩散至 SiC 内部，并发生化学反应生成了 TiC 相。Ti 与 C 间的化学反应可用反应式(3-1)描述^[3,35,77]。位置 B 可能是 Ti 和 SiC 之间发生的界面反应生成的 TiC、Ti₅Si₃ 和 TiSi₂ 相组成。Ti 与 SiC 间的反应可以用反应式(5-1)，(5-2)和(5-3)来解释。由于 Ti₅Si₃ 相的吉布斯自由能较于 TiSi₂ 相更低，依据热力学原理，其在反应产物中具备更高的稳定性^[50,91]，因此位置 B 被推断为由 TiC 和 Ti₅Si₃

组成^[11,31]。C 和 D 位置中富含 Cu 和 Ag 元素，分别被判断为 Cu(s, s)和 Ag(s, s)。同时 E 和 F 位置中主要由 Cu 和 Ti 元素组成，E 中 Cu 和 Ti 的原子比为 1:2，而 F 中 Cu 和 Ti 原子比接近 4:3。因此，E 和 F 可能是 CuTi₂ 和 Cu₄Ti₃ 相^[3,92]。采用 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头中的元素分布如图 5-2 所示，Si、C 和 Nb 在母材中富集，未发生明显的扩散。Cu 和 Ag 在接头中呈现共晶分布，这表明接头很可能由 Cu(s, s)和 Ag(s, s)构成^[36]。同时，Ti 元素主要富集在接头两侧和母材的界面处，这一现象表明，Ti 向接头两侧扩散，并与母材以及钎料中的其他元素发生化学反应，进而改变了接头的微观结构。此外，Sr、Ba 和 O 元素主要分布在接头中部，暗示 SBT 在钎焊过程中保持相对稳定。



$$\begin{aligned} \Delta G &= -586555.92 + 106.7T - 17.81T \ln T + 9.12 \times 10^{-3} T^2 + 4.73 \times 10^5 / T \\ &= -590.87 \text{ kJ/mol (900 } ^\circ\text{C)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G &= -135728.51 + 25.74T - 2.62T \ln T + 2.15 \times 10^{-4} T + 9.79 \times 10^4 / T \\ &= -127.17 \text{ kJ/mol (900 } ^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

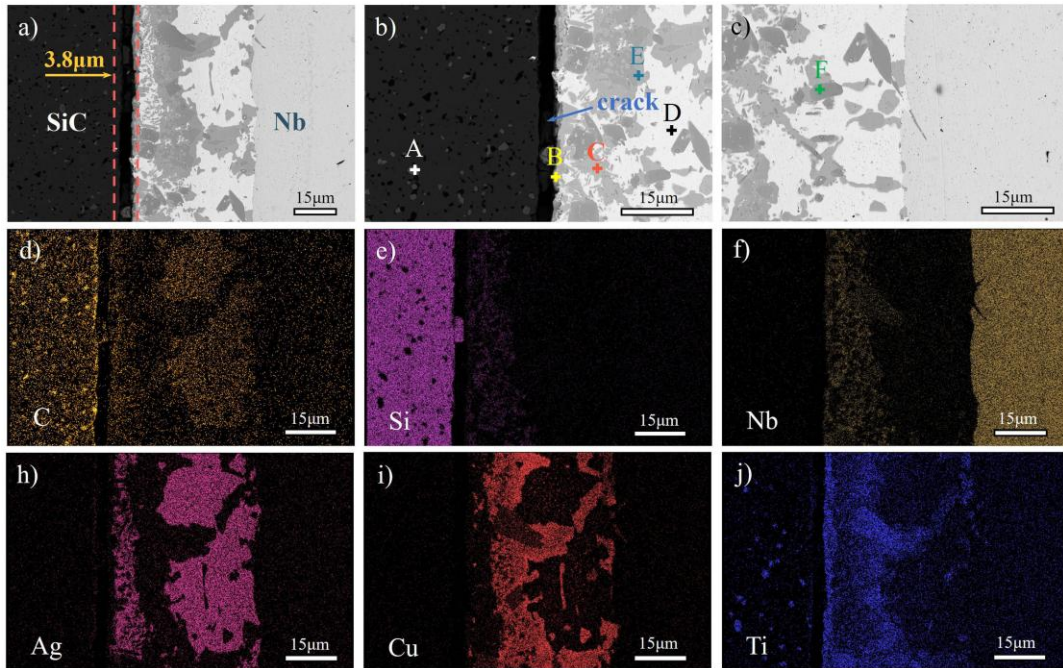


图 5-1 AgCuTi 钎焊 SiC 与 Nb 接头的 SEM 图像：a)SiC/Nb 接头，b)SiC 侧界面的微观组织，c)Nb 侧的微观组织和 d)-j)接头中不同元素的分布

表 5-1 图 5-1 中不同位置的 EDS 分析结果

位置	Si	C	Ag	Cu	Ti	Nb	可能的相
A	2.41	60.19	0.24	0.27	31.37	5.52	TiC
B	9.13	29.90	1.15	2.89	43.02	13.91	TiC + Ti ₅ Si ₃
C	0.61	5.2	1.42	65.26	24.88	2.63	Cu(s, s)
D	0.77	33.12	61.17	6.26	0.45	0.47	Ag(s, s)
E	1.99	17.37	1.27	18.97	47.26	13.14	CuTi ₂
F	1.01	4.77	1.65	56.60	32.76	3.02	Cu ₄ Ti ₃

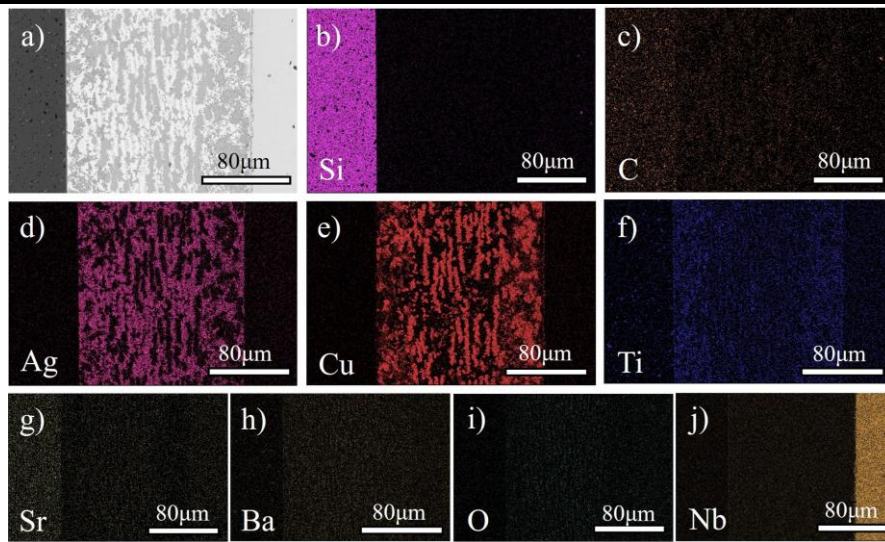


图 5-2 a) SiC/AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi/Nb 接头的显微组织和 b)-j) 接头中各元素的分布图

图 5-3 显示了在钎焊温度 900 °C，保温时间 15 min 以及 SBT-Cu 厚度为 80 μm 的条件下钎焊 SiC 与 Nb 接头的微观组织。从图 5-3a) 可以清晰地观察到，采用复合钎料对 SiC 与 Nb 进行钎焊后，二者之间实现了良好的冶金连接，与采用 AgCuTi 钎焊的 SiC/Nb 接头相比，未出现裂纹缺陷，且接头中的微观组织产生了一定程度的细化。表 5-2 中的 EDS 分析结果，揭示了采用 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头中各相的成分。SiC 界面处存在 1.3 μm 厚的反应层 A，其中 Ti 与 C 的原子比接近 1:1，可能是 TiC 相。B 相分布在接头两侧的 C 相周围，根据 Cu 和 Ti 的原子比推测其为 Cu₄Ti₃ 相。相 C 中富含大量的 Cu，可能是 Cu(s, s)。相 D 分布在 Cu(s, s) 和 Ag(s, s) 的共晶微观组织中，经 EDS 分析测定，Sr, Ba, Ti 和 O 的原子比接近 0.2:0.8:1:3，合理推断其为 SBT。Nb 界面处还存在一层不连续扩散区域 E，其中 Cu 和 Ti 的原子比为 1:1，推断其为 CuTi。

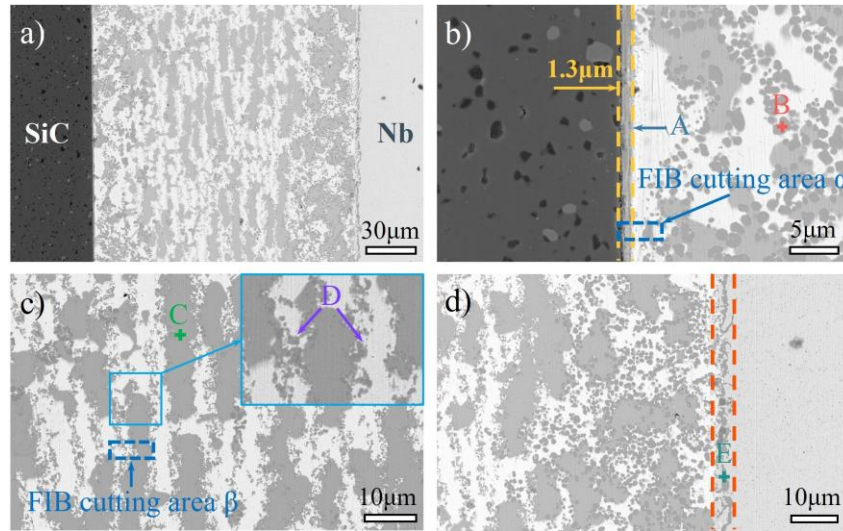


图 5-3 a) AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头的微观组织, b)SiC 界面处的反应层, c)接头的局部放大图像和 d)Nb 侧的扩散区域

表 5-2 图 5-3 中 A-E 各相的 EDS 分析结果(at%)

位置	Si	C	Ag	Cu	Ti	Sr	Ba	O	Nb	可能的相
A	3.18	46.07	3.41	2.59	35.83	0.04	-	-	8.86	TiC
B	2.20	15.86	0.35	34.03	29.63	-	-	10.12	7.79	Cu ₄ Ti ₃
C	0.80	18.22	1.61	68.99	0.47	-	-	1.75	8.16	Cu(s, s)
D	0.37	17.54	16.29	0.57	11.16	1.88	8.83	36.62	6.75	(Sr _{0.2} Ba _{0.8})TiO ₃
E	0.77	28.85	0.60	28.36	26.04	0.05	-	7.58	7.74	CuTi

采用 TEM 分析了 SiC 侧界面的物相成分。首先,使用聚焦离子束系统(FIB)切割图 5-3b)和 5-3c)中所标记的区域 α 和 β , 然后使用选区电子衍射(SAED)对区域中的特征位置进行分析。图 5-4a)显示了相 I 和相 II 的形貌特征和位置, 根据对应的 SAED 分析结果, I 相的晶体结构确认为 Ag(s, s) (立方晶体, Fm-3m, 空间群 225), 单胞长度为 4.086Å; II 位置的晶体结构与 Cu₄Ti₃ 相对应(四方晶体, 14/mmm, 空间群 139, a=b=3.13Å, b=19.94Å)。图 3-4d)揭示了反应层主要由两种不同类型的晶粒组成。根据图 5-4e)和 f)所示的 SAED 图案, 黑色颗粒的相 III 证实为 TiC (立方体, Fm-3m, 空间群 225, a=4.328Å), 而灰色晶粒 IV 则被确定为 Ti₅Si₃ (六方体, P63/mcm, 空间群 193, a=b=7.461Å, c=5.151Å)。因此, TEM 分析结果证实 SiC 侧反应层是由 TiC 和 Ti₅Si₃ 组成。此外, 图 5-4 中的 SAED 是确定来自 $[\bar{1}12]$ 、 $[5\bar{5}\bar{1}]$ 、 $[110]$ 和 $[0\bar{1}\bar{1}]$ 区轴的衍射。

对 SiC/Nb 接头中的晶体结构和主要相也进行了 TEM 分析。图 5-5a)展示了接头中 SBT 颗粒周围区域的明场像。图 5-5b)-g)展示了 β 区域中的元素分布。A 区域中富含 Cu，进一步分析其 SAED 图案后证实其为 Cu(s, s) (图 5-5h)。Sr, Ba, Ti 和 O 主要分布在区域 B 中，SAED 图案分析结果表明 B 区域为 SBT。C 区域中富含 Ag 元素，分析表明其为 Ag(s, s)。图 5-5a)中 SBT 的位置也验证了 SBT 分布在 Ag(s, s)和 Cu(s, s)的共晶微观组织之间。

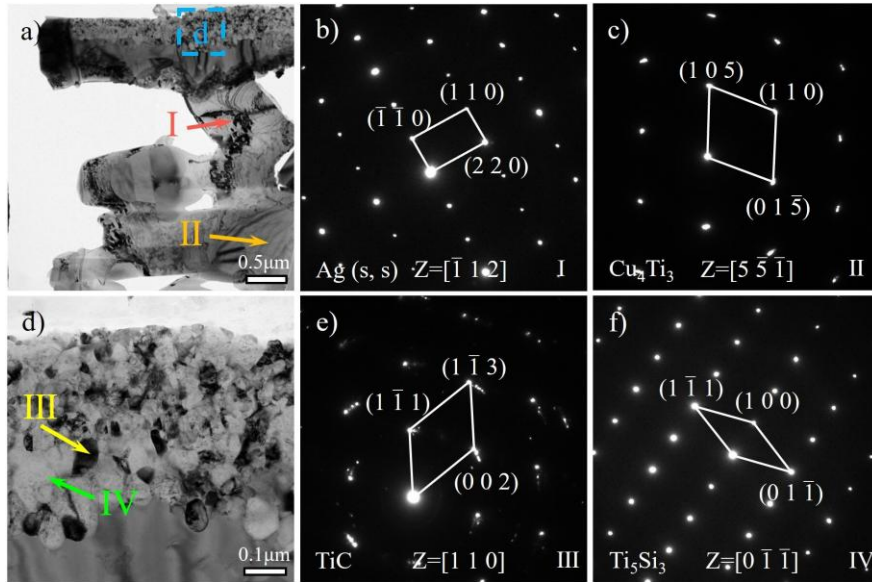


图 5-4 α 区域的 TEM 分析: a) α 区域明场像, b)-c)相 I 和相 II 的 SAED 图案, d)反应层放大的明场像以及 e)-f)相 III 和相 V 的 SAED 图案

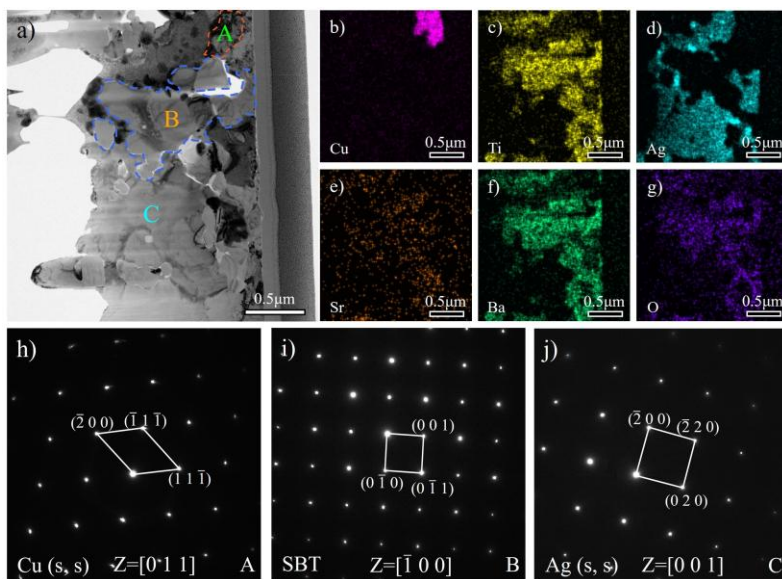


图 5-5 a)图 5c 中 β 区域的明场像, b)-g)区域中主要元素的分布, h)-j)Cu(s, s), SBT 和 Ag(s, s)的 SAED 图案

为了进一步证实接头中存在 SBT，采用微区 XRD 分析了采用 AgCuTi 钎料和 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头（图 5-6）。结果表明，采用 AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头的主要由 TiC，Ti₅Si₃，Cu(s, s)，Cu₄Ti₃，CuTi₂ 和 Ag(s, s)相组成。采用 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料连接 SiC 与 Nb 时，出现在 50°-80°区域检测到了 SBT 的峰。SiC/AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi/Nb 接头的典型组织为 TiC，Ti₅Si₃，Cu₄Ti₃，Cu(s, s)，SBT，Ag(s, s)和 CuTi，XRD 分析结果与之前对接头的 EDS 和 TEM 分析结果一致。

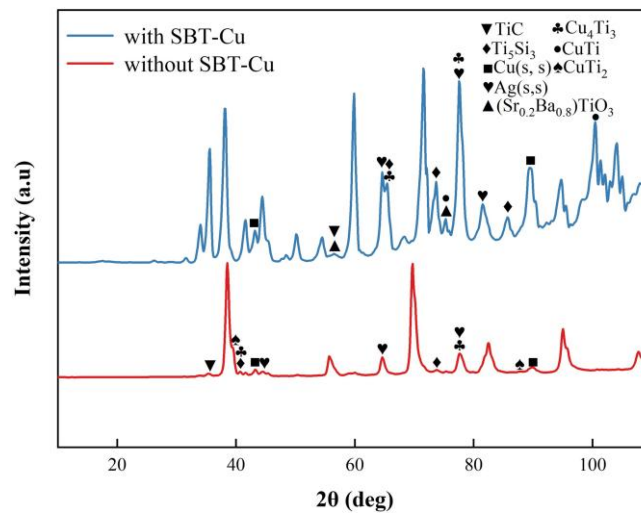


图 5-6 AgCuTi 和 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头的 XRD 图谱

图 5-7 揭示了 SiC/AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi/Nb 钎焊接头的微观组织形成机理。接头形成过程描述如下：最开始钎焊温度未达到钎料熔点，钎料和母材间紧密接触，没有发生宏观变化；当钎焊温度超过 AgCuTi 的熔点时，钎料开始熔化并润湿母材的表面。由于钎料和母材之间的元素存在浓度差，C 原子通过间隙扩散向接头中扩散，而 Ti 原子则向 SiC 和 Nb 侧扩散。同时，由于柯肯达尔效应(kirkendall effect)，Ag 原子和 Cu 原子以不同的扩散速率在接头中扩散，从而形成了相互独立的富集区域^[93]；随着钎焊温度进一步升高，C，Si 和 Ti 原子扩散至 SiC 界面，并发生化学反应形成 TiC 和 Ti₅Si₃ 相。同时，接头中的 Ti 和 Cu 原子在扩散过程中发生化学反应，形成 Cu₄Ti₃ 相。随着保温阶段的的开始，更多的 Ti 扩散至 SiC 界面，导致 SiC 界面形成的反应层厚度逐渐增加，同时接头两侧也形成了更多的 Cu₄Ti₃ 相。Ti 的耗尽导致接头中液体成分发生变化，在反应层附近区域会形成更多的 Cu-Ti 金属间化合物^[34]。已有研究表明^[81,94]，CuTi 的形成焓小于 Cu₄Ti₃ 的，Nb 界面的 Cu₄Ti₃ 相受热力学特性发生转变形成 CuTi 相，其具

体反应过程由公式(5-4)和(5-5)精确描述；最后随着温度的降低，接头中开始析出 Cu_4Ti_3 和 CuTi 相。当温度进一步下降至共晶结晶点以下时， Ag 和 Cu 析出并形成共晶微观组织。

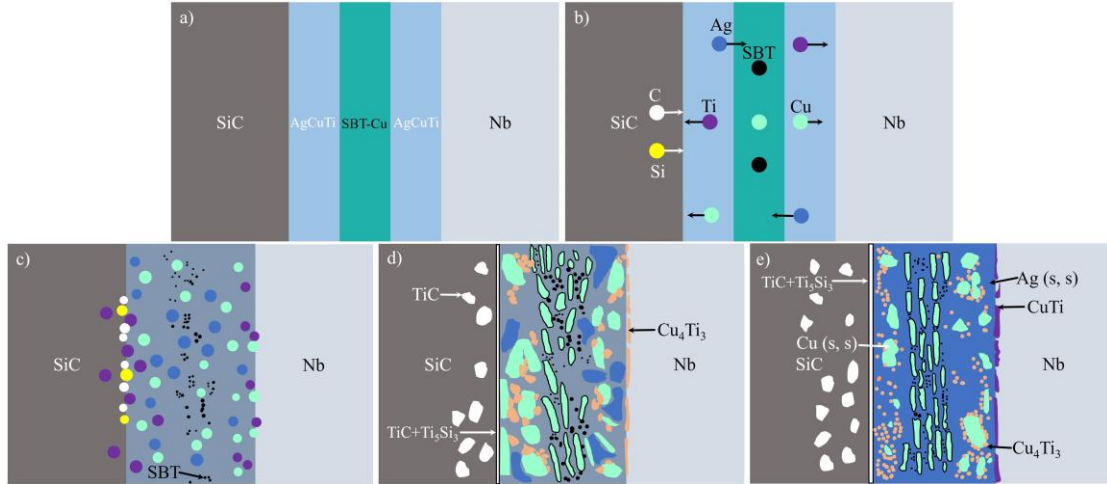
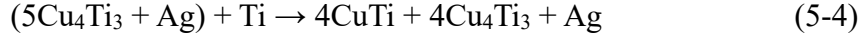


图 5-7 AgCuTi/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头显微组织的形成过程

5.3 钎焊工艺对 AgCuTi/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 接头的影响

图 5-8 显示了不同钎焊温度对复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头微观组织的影响，在 880 °C至 920 °C的钎焊温度范围内，SiC 和 Nb 实现了可靠连接，未在接头组织中发现明显的裂纹。当钎焊温度为 880 °C时，SiC 侧界面的反应层的厚度较薄，随着温度的升高，钎料在基体材料表面的流动性和润湿性得到改善，更多的 Ti 元素和 Cu 元素发生反应，接头中形成了更多的 CuTi 相，而 Cu(s, s) 的含量呈现减少的趋势。当温度升高到 940 °C时，SiC 侧界面形成微裂纹并扩展。图 5-9 展示了不同钎焊温度钎焊 SiC/Nb 接头的 XRD 图谱。结果表明，随着钎焊温度的升高，接头物相组成发生了细微变化。当钎焊温度处于 880 °C至 920 °C区间时，接头主要由 TiC ， Ti_5Si_3 ， Cu_4Ti_3 ， Ag(s, s) ， Cu(s, s) ，SBT 和 CuTi 相组成。而当钎焊温度升高至 940 °C时，接头中检测到 CuTi_2 相生成。

图 5-9 呈现了不同钎焊温度下 SiC/AgCuTi/AgCuTi/Nb 接头的力学性能变化趋势。随着钎焊温度逐步升高，接头的剪切强度起初呈现上升趋势，在达

到 900 °C 时，剪切强度达到峰值 64 MPa。当钎焊温度超过 900 °C 时，SiC/Nb 接头的剪切强度转而下降。当钎焊温度为 880 °C 时，由于温度较低，AgCuTi/ SBT-Cu/AgCuTi 钎料和母材元素之间的扩散反应难以充分进行。SiC 界面上形成的反应层较薄无法有效承受的载荷^[31]。随着钎焊温度的升高，反应层的厚度持续增加，接头中的 CuTi 和 Cu₄Ti₃ 相的尺寸减小，并向接头两侧均匀分散。从材料强化机制角度来看，CuTi 和 Cu₄Ti₃ 通过细晶强化与弥散强化机制提高了接头的力学性能。当钎焊温度超过 900 °C 时，SiC/Nb 接头力学性能下降的主要原因是残余应力随温度升高而升高，这已被众多研究证实^[95]。过高的残余应力促使接头内部产生裂纹，破坏了接头结构完整性。同时，温度升高还导致钎料流失，Cu(s,s) 和 Ag(s,s) 韧性相含量减少，进一步降低了 SiC/Nb 接头的力学性能。当温度为 940 °C，接头中的反应层被裂缝取代，导致接头与 SiC 之间的连接失效。与在钎焊温度 920 °C 下钎焊 SiC/Nb 接头的力学性能相比，钎焊温度为 940 °C 时，接头的剪切强度仅下降约 5 MPa。依据公式(5-6)与(5-7)可知，在 940 °C 时，CuTi₂ 的吉布斯自由能低于 Cu₄Ti₃，这促使接头中形成 CuTi₂ 相。鉴于 CuTi₂ 具有较高的密度，其颗粒间距离较短，增大了位错运动的阻力，故而对接头力学性能具有显著的强化效果^[96]。

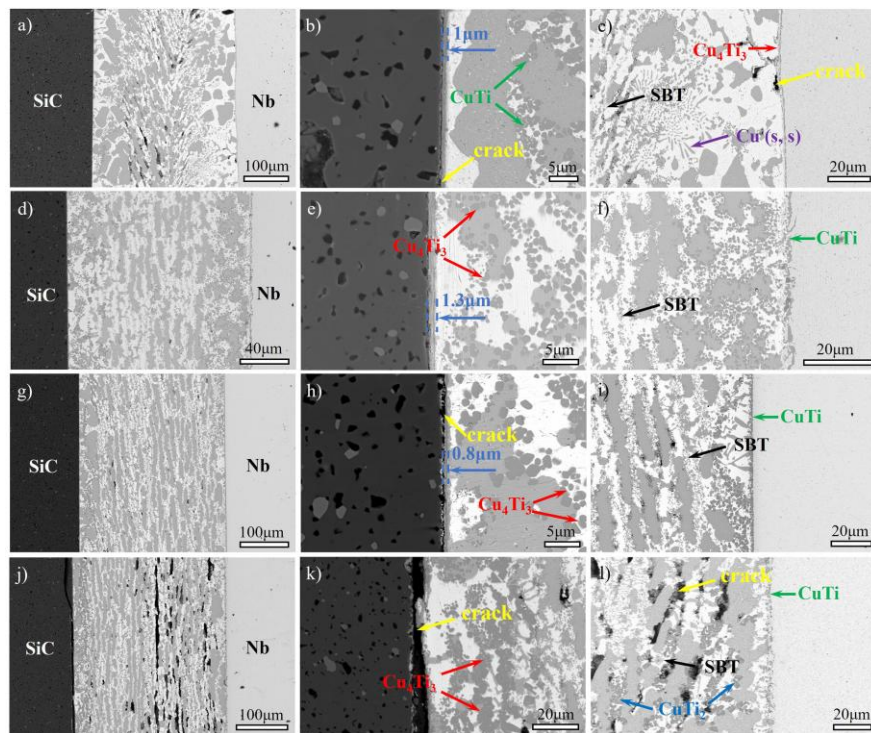


图 5-8 不同钎焊温度下采用 AgCuTi/ SBT-Cu/AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头的显微组织：a)-c)880 °C，d)-f)900 °C，g)-i) 920 °C，j)-l)940 °C

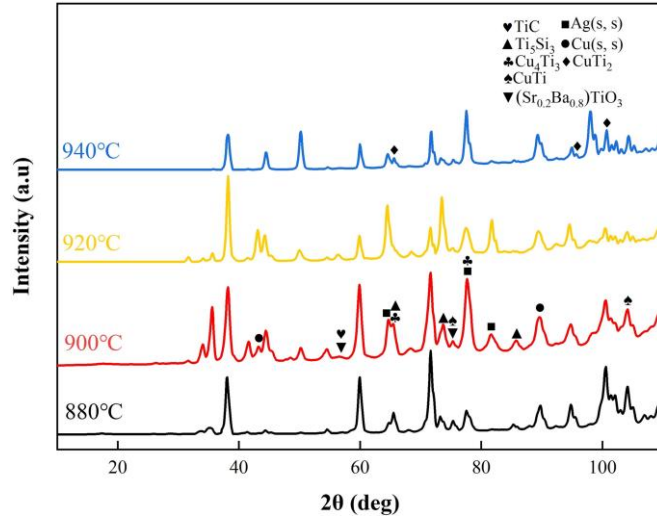


图 5-9 不同温度下采用 AgCuTi/AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头的 XRD 图谱



$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Cu}_4\text{Ti}_3} &= -14.92 + 2.32 \times 10^{-3} T \\ &= -12.106 \text{ kJ/mol (900 }^\circ\text{C)} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{CuTi}_2} &= -24.22 + 8.5 \times 10^{-3} T \\ &= -13.91 \text{ kJ/mol (900 }^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

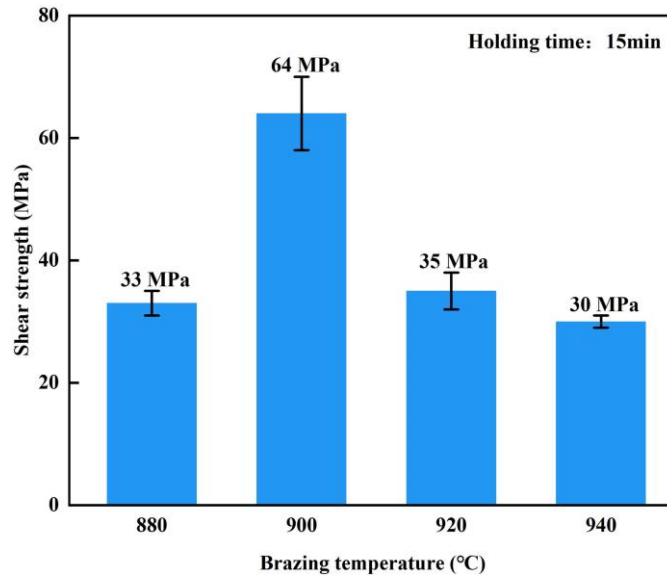


图 5-10 880 °C至 940 °C范围内采用复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的剪切强度

使用三维形貌扫描仪对 SiC/Nb 接头进行剪切测试后的断口进行了分析，结果如图 5-11 所示。当钎焊温度为 880 °C时，断口表面主要被 SiC 基体占据，其

高度大约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，接头的断裂发生在在碳化硅内部。然而，随着钎焊温度升高至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，断裂表面上主要由接头的组织占据，其断面高度降至 $6.7\text{ }\mu\text{m}$ （图 5-11b）。经分析推断，接头的断裂路径沿着焊缝区域。随着温度的升高，裂纹主要在 SiC 陶瓷内部萌生并扩展，断面的高度呈现出持续增长的趋势（图 5-11c 和 d），在温度上升至 $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，断面高度达到 $16\text{ }\mu\text{m}$ 。上述现象表明，在剪切实验中，接头的断裂优先发生在陶瓷侧。

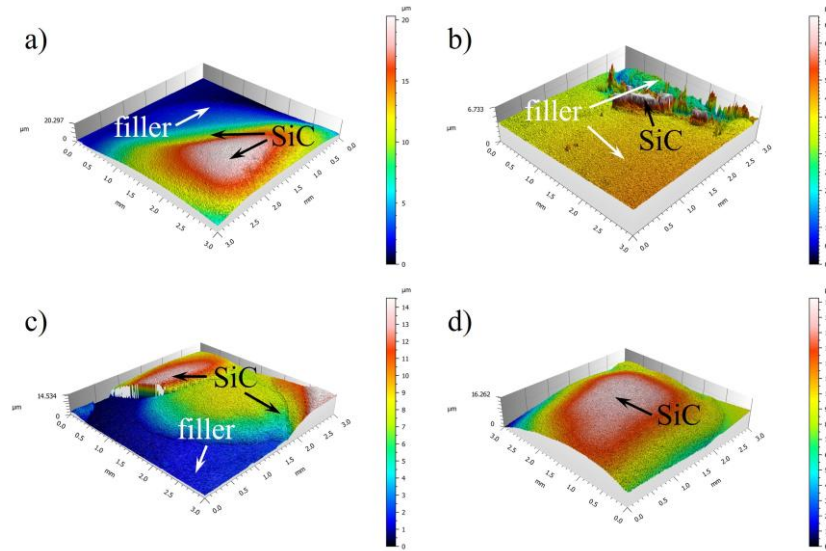


图 5-11 a)880 $^{\circ}\text{C}$ ，b)900 $^{\circ}\text{C}$ ，c)920 $^{\circ}\text{C}$ 和 d)940 $^{\circ}\text{C}$ 钎焊温度下采用复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的断口三维形貌

为了选择合适的 SBT-Cu 中间层厚度用于连接 SiC 和 Nb，研究了复合钎料中 SBT-Cu 厚度对 SiC/Nb 接头力学性能的影响。图 5-12 展示了在钎焊温度 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 15 min 下，采用不同厚度 SBT-Cu 中间层钎焊 SiC/Nb 接头的显微组织。如图 5-12a)所示，当 SBT-Cu 的厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 和 $80\text{ }\mu\text{m}$ 时，接头结构完整，未发现明显的裂缝。当 SBT-Cu 中间层的厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 时，接头的宽度约为 $138\text{ }\mu\text{m}$ ，SiC 侧的反应层厚度约为 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 。随着 SBT-Cu 厚度的增加，接头的厚度也呈现增加的趋势。当 SBT-Cu 厚度增加至 $110\text{ }\mu\text{m}$ 时，接头的宽度达到峰值 $322\text{ }\mu\text{m}$ ，SiC 侧界面产生了贯穿性裂纹。图 5-13 展示了不同厚度 SBT-Cu 钎焊 SiC/Nb 接头的剪切强度。相较于采用 AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头的剪切强度，在钎料中添加 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的 SBT-Cu 中间层后，接头的剪切强度增加至 36 MPa 。在这一过程中，Cu 原子倾向于在 $\text{TiC}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 反应层附近富集，并形成 CuTi 金属间化合物^[97]。一些参考文献指出^[98]，尽管 Cu 和 SBT 之间存在 CTE 不匹配的问题，

但 Cu 所具备的优异塑性能够有效缓解由此产生的残余应力。此外，由于引入了 SBT，接头的微观组织得以细化，并在接头中形成了均匀分布的 Cu_4Ti_3 相^[36,99]。综上所述，上述因素协同作用，使得接头的力学性能得以显著增强。当接头中加入 $80\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 SBT-Cu 层时，接头的剪切强度达到峰值 64 MPa 。然而，随着 SBT-Cu 厚度的进一步增加，接头中大部分 Ti 元素残余反应，致使 SiC 侧的反应层厚度极薄，难以识别。同时，大量的 CuTi 化合物限制了 Ag(s, s) 和 Cu(s, s) 的变形能力^[100]，从而削弱了连接强度。因此，当 SBT-Cu 厚度为 $110\text{ }\mu\text{m}$ 时，接头的剪切强度仅为 13 MPa 。

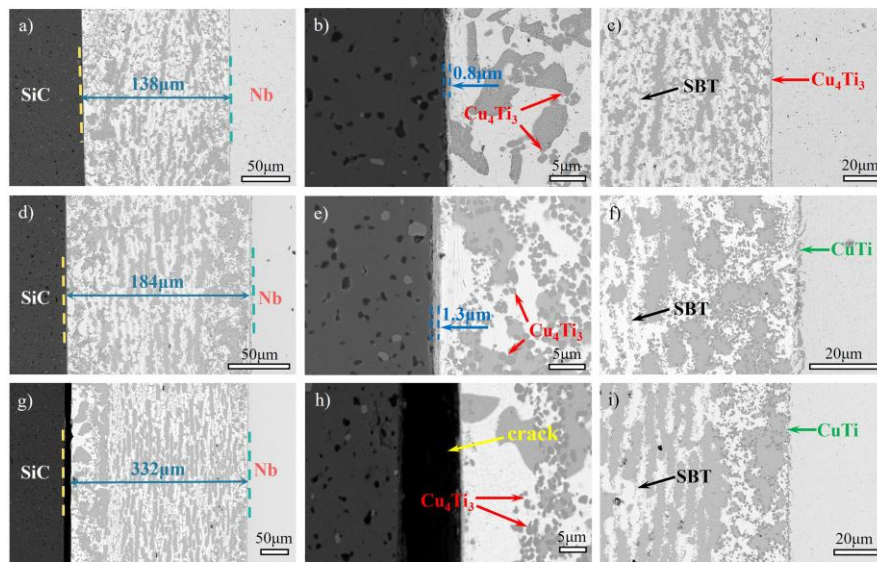


图 5-12 不同厚度的 SBT-Cu 对接头微观组织的影响：a)-c) $50\text{ }\mu\text{m}$ ，d)-f) $80\text{ }\mu\text{m}$ 和 g)-i) $110\text{ }\mu\text{m}$

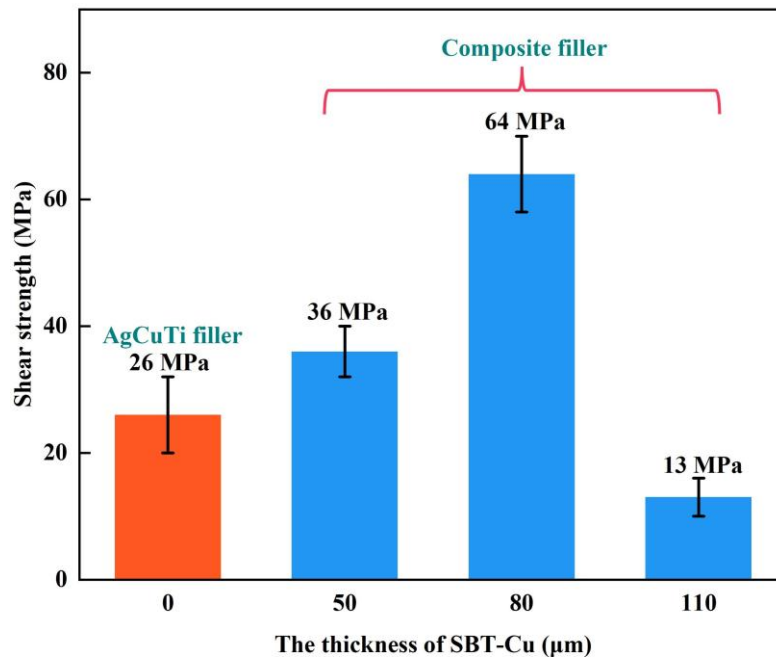


图 5-13 不同厚度的 SBT-Cu 钎焊 SiC/Nb 接头的剪切强度

图 5-14 和 5-15 分别展示了不同厚度 SBT-Cu 钎焊 SiC/Nb 接头的断面形貌和断裂路径。如图 5-14a)和 5-15a)所示,采用 AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头时,断裂发生在 SiC 侧。然而,随着 SBT-Cu 复合材料加入到钎料中,断裂路径逐渐从 SiC 陶瓷内部转移到接头中(图 5-14b)和 5-15b)。图 5-14c)和 5-15c)表明当 SBT-Cu 厚度增加到 $80\text{ }\mu\text{m}$ 时,接头的断口表面主要是反应层,断裂路径转移至反应层内部。当 SBT-Cu 厚度进一步增加到 $110\text{ }\mu\text{m}$ 时,从图 5-14d)和 5-15d)可以看出,断裂路径再次转移至陶瓷内部。在钎料中加入过厚的 SBT-Cu 会形成导致缺陷,从而破坏接头的连接质量。

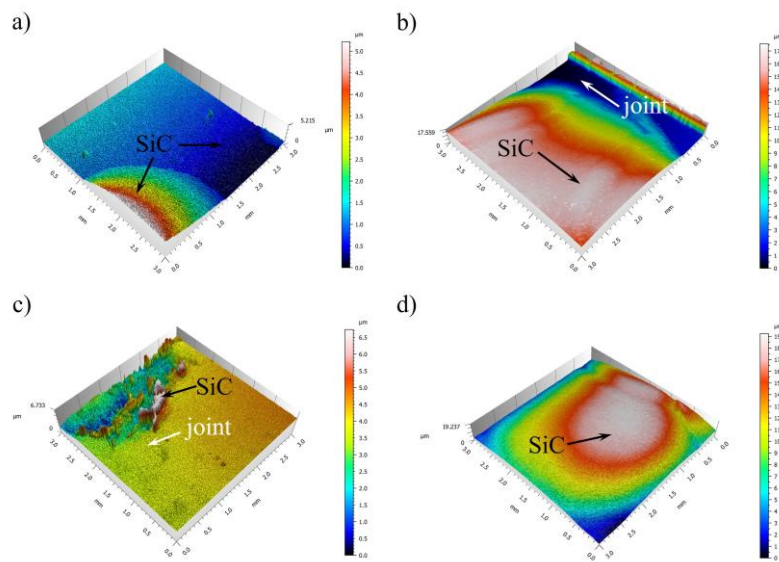


图 5-14 不同厚度的 SBT-Cu 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的断口三维形貌: a) $0\text{ }\mu\text{m}$, b) $50\text{ }\mu\text{m}$, c) $80\text{ }\mu\text{m}$ 和 d) $110\text{ }\mu\text{m}$

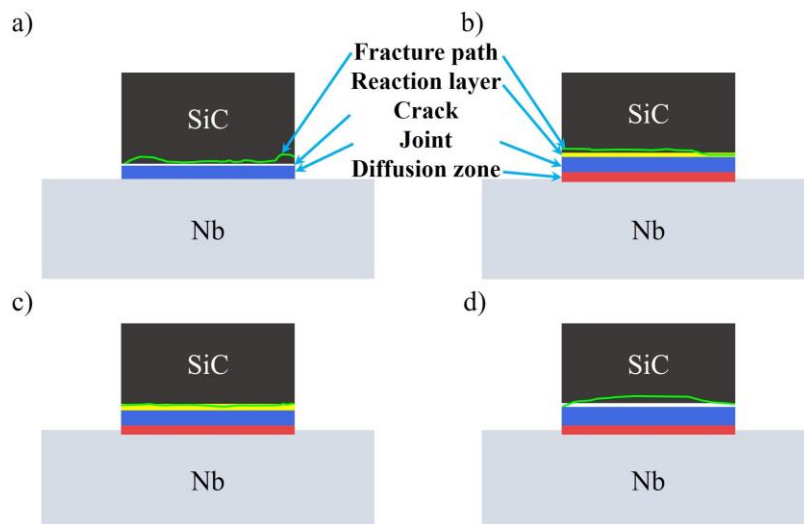


图 5-14 不同厚度的 SBT-Cu 作为中间层钎焊 SiC/Nb 接头的断裂路径: a) $0\text{ }\mu\text{m}$, b) $50\text{ }\mu\text{m}$, c) $80\text{ }\mu\text{m}$ 和 d) $110\text{ }\mu\text{m}$

5.4 SBT-Cu 缓解 SiC/Nb 接头残余应力的作用机制

为了验证 SBT 颗粒缓解残余应力的作用，本节采用有限元模拟技术，对采用 AgCuTi 和 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊的 SiC/Nb 接头中残余应力分布情况展开分析（图 5-15）。通过 ansys 建立了 SiC/Nb 接头的温度-位移耦合模型，其尺寸大小与钎焊样品大小保持一致。无应力温度为 900 °C，即钎料的熔化温度。在软件中建立了在冷却过程中形成牢固接头并保持稳定的假设，有限元分析中使用的 AgCuTi 和 SBT-Cu 的厚度均为 80 μm。边界条件为 Nb 底部节点不能发生位移保持固定。通过细化钎料和母材的网格以及赋予材料相对应的物理参数，获得了 SiC 焊接 Nb 接头中精确的残余应力分布。

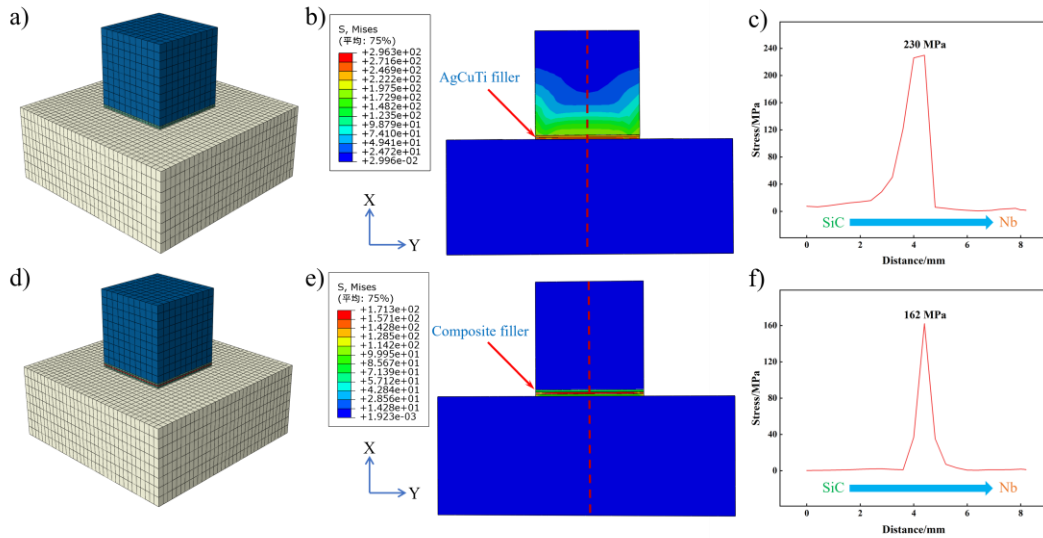


图 5-15 a)-c)AgCuTi 钎焊 SiC 和 Nb 模型，等高线图和接头的米塞斯应力分布图，d)-f)AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 和 Nb，等高线图和接头的米塞斯应力分布

所用材料的物理性能如表 5-3 所示。因为复合钎料由多种材料组成，所以引入 SBT-Cu 后，复合钎料的 CTE 和弹性模量通过公式(5-8)和(5-9)估算^[50,84]：

$$\alpha_m = \alpha_n - \frac{3V_f E_f (\alpha_n - \alpha_f)}{(E_f - E_n)(1 + 2V_f) + 3E_n} \quad (5-8)$$

$$E_m = E_n \left[\frac{3V_f E_f (E_f - E_n)}{(E_f - E_n)(1 - 2V_f) + 3E_n} \right]^{-1} \quad (5-9)$$

在公式中， α_m 和 E_m 分别为复合钎料的 CTE 和弹性模量， E_n 和 α_n 分别为 AgCuTi 钎料的弹性模量和 CTE， V_f 为复合钎料中 SBT 增强材料的体积分数， E_f

和 α_f 分别为 SBT-Cu 复合材料的弹性模量和 CTE。根据公式(5-8)的计算结果, AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料的 CTE 从 $16.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降至 $7.83 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。这一数据变化表明, SBT-Cu 的引入成功构建了从 SiC/AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi/Nb 的 CTE 梯度过渡。图 5-15b)显示了采用 AgCuTi 钎焊 SiC/Nb 接头中的残余应力分布。结果显示, 接头中产生的米赛斯应力峰值为 230 MPa。值得关注的是, 接头中的残余应力主要集中在 SiC 界面。这主要归因于 SiC 和 AgCuTi 合金之间存在较大的热膨胀系数差异, 导致形成较大的残余应力, 促进了反应层和 SiC 中裂纹的萌生和扩展。在剪切试验过程中, 压应力与剪切测试期间施加的力的叠加导致累积应力接近接头 SiC 界面的结合强度, 从而使 SiC 侧界面成为断裂起始点。当在钎料中加入 SBT-Cu 复合中间层后, SiC 侧界面处原本较高的残余应力得到显著降低。与此同时, 得益于 SBT-Cu 复合中间层的作用, 接头的米赛斯应力下降至约 162 MPa。

为了进一步验证 SBT 缓解的残余应力效果, 在钎焊温度 900°C , 保温 15 分钟条件下, 计算了使用 AgCuTi 和 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 钎料钎焊 SiC/Nb 接头的残余应力。计算中各种材料的物理性质见表 5-3。根据公式(5-10)^[79]计算了 SiC/Nb 接头中的残余应力 σ :

$$\sigma = \frac{E_c E_m}{E_c + E_m} (\alpha_c - \alpha_m) \Delta T \quad (5-10)$$

其中, ΔT 表示室温与钎焊温度之间的温差, E_c 和 E_m 分别为 SiC 和钎料的弹性模量, α_c 和 α_m 分别为 SiC 和钎料的 CTE。SiC 陶瓷与 AgCuTi 存在 CTE 不匹配问题, 且 SiC 的弹性模量大于 Nb, 这限制了 AgCuTi 钎料在冷却过程中的收缩, 进而促使接头内部形成裂纹。因此, 未添加 SBT-Cu 的钎焊接头中残余应力处于较高水平。根据公式 (5-10) 计算得出 SiC/AgCuTi/Nb 接头的残余应力为 845 MPa。而引入 SBT-Cu 复合材料后, 接头中的残余应力下降至 216 MPa。依据文献^[84,101], 由于 SBT 的 NTE 特性, 当温度降低到 SBT 的居里温度时, 它从立方晶体 (结构对称性为 3 mm) 转变为四方晶体 (结构对称性为 4 mm), 从而导致其体积迅速膨胀。这种现象可以抵消冷却过程中复合钎料的收缩并降低其 CTE^[102], 进而降低接头中较大的残余应力。综上所述, 有限元分析模拟和残余应力计算结果表明, SBT-Cu 能够有效的缓解残余应力以及调整复合钎料的热膨胀

系数。SiC/AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi/Nb 接头的显微组织分析进一步证实了 SBT 在保持接头微观组织完好的情况下改变残余应力的优异效果。

表 5-3 各种材料的机械和热物理性能^[58,85,103]

材料	温度 (°C)	E (GPa)	α ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
SiC	20	420	4.8
AgCuTi	20	100	16.7
	200	90	17.2
SBT-Cu	20	100	9.58
	200	83	-50
Nb	20	122	8.3
	200	119	9.7

5.5 本章小结

在本章节中, 采用 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料成功实现了 SiC 陶瓷与 Nb 金属的钎焊连接。基于本章节的讨论, 主要结论如下:

(1)采用 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的界面微观结构为 SiC/TiC+Ti₅Si₃+Cu₄Ti₃+Cu(s, s)+SBT+Ag(s, s)+CuTi/Nb。

(2)当钎焊温度为 900 °C, 采用 AgCuTi/SBT-Cu(80 μm)/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 时, 接头的剪切强度达到峰值 64 MPa, 与采用 AgCuTi 钎焊 SiC/Nb 的接头相比提高了 146%。通过显微组织分析发现, 接头中形成了厚度最大的 TiC+Ti₅Si₃ 复合反应层, 并且接头中 CuTi 与 Cu₄Ti₃ 金属间化合物起到了细晶强化与弥散强化的作用, 这些因素显著提升了接头的力学性能。

(3) SBT 的 NTE 效应降低了 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料的 CTE, 同时采用该复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的残余应力从 845 MPa 降低到 216 MPa, 进而提高了接头的力学性能。

结论

针对 SiC 陶瓷与 AgCuTi 活性钎料之间热膨胀系数差异较大, 导致 SiC/Nb 接头中产生较大的残余应力这一关键问题。本文分别采用三种方法在钎料中引入 SBT: 其一, 通过将 SBT 纳米颗粒与 AgCuTi 压片制备复合钎料; 其二, 在泡沫 Cu 中涂覆 SBT 作为中间层; 其三, 采用真空热压烧结工艺制备 SBT-Cu 复合中间层。通过上述方法, 成功降低了复合钎料的热膨胀系数, 进而缓解了 SiC/Nb 接头中过大的残余应力, 最终提升了 SiC/Nb 接头的力学性能。此外, 通过对 SiC/Nb 接头形成机理分析、有限元模拟以及残余应力计算等方法, 对各种方法提升接头力学性能的实际效果进行验证。本文的主要结论如下:

(1) 采用 SBT/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的典型界面微观结构为 SiC/TiC+Ti₃SiC₂+Nb(s, s)+Cu(s, s)+Ag(s, s)+CuTi/Nb。当复合钎料中添加的 SBT 含量为 1 wt% 时, SiC/Nb 接头中的缺陷几乎消失, 同时 CuTi 组织的细化和弥散现象也更加明显, 优化了接头微观组织, 进而实现了对接头力学性能的协同强化。同时, SBT 纳米颗粒缓解了 SiC 与 AgCuTi 钎料热膨胀系数不匹配的问题。因此, 接头的剪切强度达到峰值 50 MPa。

(2) 采用 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的典型微观结构为 SiC/Ti₃SiC₂+Cu(s, s)+SBT+Ag(s, s)+CuTi/Nb。当 SBT 含量为 1 wt% 时, SiC/Nb 接头的剪切强度达到最大值 72 MPa, 相较于采用 AgCuTi/Cu_f/AgCuTi 钎料钎焊的接头, 力学性能提升了 158%。这一增强源于 Ti₃SiC₂(MAX 相)反应层厚度的增加以及接头中 TiCu 脆性相含量的降低。同时, 断裂路径从 SiC 陶瓷基体转移至 Ti₃SiC₂ 反应层, 进一步证实了接头力学性能的显著改善。计算结果表明, SBT 纳米颗粒显著降低了 AgCuTi/SBT/Cu_f/AgCuTi 复合钎料的热膨胀系数, 有效缓解了 SiC/Nb 接头中残余应力。

(3) 采用 AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/Nb 接头的界面微观结构为 SiC/TiC+Ti₅Si₃+Cu₄Ti₃+Cu(s, s)+SBT+Ag(s, s)+CuTi/Nb。当钎焊温度为 900 °C, 采用 AgCuTi/SBT-Cu(80 μm)/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 与 Nb 时, 接头的剪切强度达到峰值 64 MPa, 与采用 AgCuTi 钎焊 SiC/Nb 的接头相比, 力学性能提高了 146%。显微组织分析表明, SiC/AgCuTi/SBT-Cu/AgCuTi/Nb 接头中形成了最大厚

度 $\text{TiC}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 反应层, 并且 CuTi 与 Cu_4Ti_3 金属间化合物起到细晶强化与弥散强化的作用, 这些因素显著提升了接头的力学性能。残余应力的有限元模拟和计算结果表明, SBT 的 NTE 效应降低了 $\text{AgCuTi}/\text{SBT-Cu}/\text{AgCuTi}$ 复合钎料的 CTE。同时, 采用该复合钎料连接 SiC/Nb 时, 接头的残余应力从 845 MPa 降至 216 MPa。

参考文献

- [1] 卢露. SiC 陶瓷制备方法研究进展[J]. 山东工业技术, 2024(06): 117-121.
- [2] 唐润, 刘洪军, 李亚军, 等. 多孔石墨烯/SiC 基复合材料的直写 3D 打印制备[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2024(06): 505-513.
- [3] Xiong J H, Huang J H, Zhang H, etc. Brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 using Ag–Cu–Ti active brazing alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(4-5): 1096-1101.
- [4] Kong F, Chen X, Li Y, etc. A novel approach to prepare high density SiC ceramics by powder extrusion printing (PEP) combined with one-step sintering method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023: S0955221923007744.
- [5] Holgate C S, Frey C, Endsley M A, etc. Design of an alumina forming coating for Nb-base refractory alloys[J]. Materials & Design, 2025, 251: 113652.
- [6] Chen H, Hu S, Wang L, etc. Directional design and preparation of Ti-Nb based alloys with predicted high strength and low modulus for biomedical applications: Insights from first-principles calculations[J]. Intermetallics, 2025, 177: 108580.
- [7] Eroshenko A Yu, Legostaeva E V, Uvarin P V, etc. Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Zr-Ta-Sn alloys in severe plastic deformation[J]. Materials Letters, 2025, 382: 137805.
- [8] Tang C, Wang D, Deng B, etc. Improving strength and elongation of laser directed energy deposited Cu-Nb alloy via Ti addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1010: 177947.
- [9] Han A, Wang G, Wang W, etc. Microstructure evolution and mechanical properties of SiC and Nb joint brazed with AgCuTi/(Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO₃–Cu/AgCuTi composite fillers[J]. Ceramics International, 2024, 50(18, Part B): 34005-34016.
- [10] Zhao S, Pan R, Zhang Y, etc. Unveiling the synergistic effects of irradiation-induced defects and the β -Nb phase on the corrosion behavior of Nb-containing Zr-alloys from TEM observation[J]. Materials Today Communications, 2025, 44: 111920.

- [11]Song Y, Liu D, Hu S, etc. Graphene nanoplatelets reinforced AgCuTi composite filler for brazing SiC ceramic[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 696-704.
- [12]Liu G, Yan C, Shi Y. Effect of preoxidation treatment for SiC preforms on the microstructures and properties of aluminum matrix composites prepared via a hybrid additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2025, 97: 104611.
- [13]Mu R, Wang Y, Niu S, etc. Excellent high-temperature strength of (HfZrTiTaNb)C high-entropy carbide diffusion-bonded joint via *in-situ* alloying of Ni/Nb/Ni composite interlayer[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2025, 14(1): 9221010.
- [14]Ma Y, Xue Q, Kong M, etc. Study of atomic diffusion behavior in diffusion welding of NiTi alloy - based on molecular dynamics[J]. Materials Today Communications, 2024, 41: 110965.
- [15]Torabi K, Beygi R, Alikhani A, etc. Study on friction stir diffusion bonding of aluminum to zinc-coated steel: A comparison to weld-brazing[J]. Materials Today Communications, 2025, 43: 111833.
- [16]Zhou M, Li J, Zhang K, etc. Precipitation behavior and strengthening mechanism of the interfacial nano-O phase of Ti₂AlNb diffusion welded joints with high-entropy interlayer during aging process[J]. Materials Characterization, 2025, 220: 114704.
- [17]史康桥, 李敏, 朱冬冬, 等. 陶瓷与金属钎焊连接的研究进展[J]. 热加工工艺, 2021(13): 7-12.
- [18]韩春福, 高天翔, 吴坤. SiC 基陶瓷与 Q235A 钢钎焊连接的接头组织与性能研究[J]. 贵金属, 2024(03): 52-58.
- [19]王鹏程. 低膨胀 Sc₂W₃O₁₂ 复合钎料制备及 C_f/SiC 与 GH3536 钎焊机理研究[D].哈尔滨工业大学. 2023.
- [20]闫晓升. 负膨胀材料 Zr₂P₂WO₁₂ 及 Zr₂P₂WO₁₂/PI 复合材料的制备与性能研究[D].郑州大学. 2017.
- [21]陈万小男. Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 陶瓷增强铝基复合材料的热膨胀性能[D].哈尔滨工业大学. 2020.

- [22]王鹏程, 刘维瀚, 陈海燕, 等. 负膨胀材料与 AgCuTi 活性钎料界面反应调控方法[J]. 航天制造技术, 2024(05): 44-48.
- [23]杨佳, 徐新, 何鹏, 等. SiC/SiC 与 GH5188 钎焊接头的界面产物及机制研究[J]. 稀有金属, 2023(05): 769-777.
- [24]作明杰. SiC 陶瓷管与 Kovar 合金的无压活性钎焊连接[D].长安大学. 2024.
- [25]宋蕊立, 杨森, 王泽羽, 等. Ag-Cu 基活性钎料减小陶瓷与金属焊接残余应力的研究进展[J]. 焊接技术, 2025(01): 1-7+145.
- [26]陈席国, 姜文雍, 王胜. 陶瓷-金属钎焊接头残余热应力研究进展[J]. 南方农机, 2024(03): 131-137.
- [27]谭开慧. 锡基活性金属在氧化锆陶瓷表面润湿性以及钎焊界面反应性[D].兰州理工大学. 2023.
- [28]刘国化, 魏明霞, 高勤琴, 等. AgCuTi 活性钎料的研究进展[J]. 贵金属, 2020(S1): 27-33.
- [29]李冰. 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的活性钎焊研究[D].山东大学. 2019.
- [30]Yang H, Li C, Si X, etc. Active brazing of YAG crystal and Cu using AgCuInTi filler: Microstructure and joint properties[J]. Materials Characterization, 2024, 211: 113867.
- [31]Xue H, Ding Z, Guo W, etc. Effect of Mo addition on residual stress and mechanical properties of SiC ceramic/Nb521 alloy joints brazed by using AgCuTi filler[J]. Materials Letters, 2022, 310: 131500.
- [32]Li J X, Fu W, Song X G, etc. Improving the brazing of SiC ceramic by nano-Si₃N₄ reinforced BNi-2 composite filler prepared by high-shear processing[J]. Materials Letters, 2023, 331: 133452.
- [33]Jiang H, Li C, Mao X, etc. Vacuum brazing of AlON and Ti₂AlNb with LiAlSiO₄ enhanced Ag-Cu-Ti composite fillers: Microstructure, mechanical properties and measurement of residual stress[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 846: 143277.
- [34]Jin C, Wang Y, Yang Z, etc. C/C composite surface modified by electrophoretic depositing SiC nanowires and its brazing to Nb[J]. Ceramics International, 2020, 46(1): 204-211.

- [35]Zhang Y, Guo X, Guo W, etc. 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.
- [36]Zhou Y, Liu D, Song X, etc. Characterization of carbon/carbon composite/Ti6Al4V joints brazed with graphene nanosheets strengthened AgCuTi filler[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18): 16600-16610.
- [37]Yang Z W, Wang C L, Han Y, etc. Design of reinforced interfacial structure in brazed joints of C/C composites and Nb by pre-oxidation surface treatment combined with in situ growth of CNTs[J]. *Carbon*, 2019, 143: 494-506.
- [38]Pilate P, Delobel F. Low Thermal Expansion Ceramic and Glass-Ceramic Materials[M]//Pomeroy M. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Oxford: Elsevier, 2021: 47-58.
- [39]盛捷. ABO₃ 铁电陶瓷增强铜基复合材料的热物理性能及相变行为[D].哈尔滨工业大学. 2017.
- [40]Wang L, Xue Z, Liu Z, etc. Thermal expansion behavior of a β -LiAlSiO₄/Cu composite[J]. *Rare Metals*, 2009, 28(1): 82-85.
- [41]Pelletant A, Reveron H, Chevalier J, etc. Thermal expansion of β -eucryptite in oxide-based ceramic composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(3): 531-538.
- [42]Li X, Fang L, Chen B, etc. High-pressure and high-temperature synthesis and study of the thermal properties of ZrW₂O₈/Cu composites[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2016, 487: 37-41.
- [43]薛志岗, 郑兴益, 张弘毅, 等. 锂霞石复合氧化铝陶瓷材料性能的研究[J]. *江苏陶瓷*, 2023(01): 35-37.
- [44]钱潜, 刘小康, 王路路, 等. 负热膨胀材料及 β -锂霞石研究进展及应用前景[J]. *建材世界*, 2022(02): 14-17.
- [45]Xue Z W, Wang L D, Liu Z, etc. Effect of interfacial state on thermal expansion behaviors of β -LiAlSiO₄ particulate-reinforced Cu composites[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(11): 867-870.

- [46] Gao S, Zhao N, Liu Q, etc. $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}/\text{Cu}$ composites with low thermal expansion coefficient and high thermal conductivity for efficient cooling of electronics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 108-114.
- [47] Wang Y, Sheng J, Wang L, etc. Enhanced thermal and mechanical properties of $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Cu}$ composites by introducing Cu_2O interface coating[J]. *Materials & Design*, 2019, 166: 107594.
- [48] 成前. 复合钎料钎焊氮化铝陶瓷的工艺及机理的研究[D]. 长春工业大学. 2024.
- [49] Ba J, Wang B, Ji X, etc. $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ negative thermal expansion network interlayer for C/C–Nb brazing joint[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 14232-14234.
- [50] Ba J, Zheng X H, Ning R, etc. C/SiC composite-Ti6Al4V joints brazed with negative thermal expansion $\text{ZrP}_2\text{WO}_{12}$ nanoparticle reinforced AgCu alloy[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 755-761.
- [51] Wang P, Liu X, Wang H, etc. Releasing the residual stress of C_f/SiC-GH3536 joint by designing an Ag-Cu-Ti + $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ composite filler metal[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 108: 102-109.
- [52] Zhou C, Zhou Y, Zhang Q, etc. Near-zero thermal expansion of $\text{ZrW}_2\text{O}_8/\text{Al-Si}$ composites with three dimensional interpenetrating network structure[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 211: 108678.
- [53] Yang J, Yang Y, Liu Q, etc. Preparation of Negative Thermal Expansion ZrW_2O_8 Powders and Its Application in Polyimide/ ZrW_2O_8 Composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(7): 665-668.
- [54] Sheng J, Wang L, Li S, etc. Phase-Transformation-Induced Extra Thermal Expansion Behavior of $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3/\text{Cu}$ Composite[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 27118.
- [55] Li S, Liang P, Ming X, etc. Study of the fabrication and organization properties of copper-based $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composites[C]//2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT). Shanghai: IEEE, 2018: 161-164.
- [56] 殷本珂. 含 (Sr,Ba) TiO_3 铜基复合材料制备及热成型性能研究[D]. 哈尔滨工业大学. 2015.

- [57]李守委. 铜基 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 复合材料的制备及组织性能研究[D]. 哈尔滨工业大学. 2015.
- [58]Sheng J, Wang L D, Cao W P, etc. Effect of deformation on thermal expansion behavior of $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Cu}$ composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 735-741.
- [59]Xiong J, Li J, Zhang F, etc. Joining of 3D C/SiC composites to niobium alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(2): 151-154.
- [60]Liu D, Niu H, Liu J, etc. Effect of processing parameters on the formation of C_f/LAS composites/Ag Cu Ti/TC4 brazed joint[J]. *Materials Characterization*, 2016, 120: 249-256.
- [61]Racault C, Langlais F, Naslain R. Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti_3SiC_2 [J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(13): 3384-3392.
- [62]Zheng K, Yang Z W, Wang Y, etc. Microstructure and mechanical properties of the C/C composite and Nb joints brazed with an active Ag-based filler metal[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(7): 9621-9630.
- [63]Li C, Huang C, Chen L, etc. Microstructure and mechanical properties of the SiC/Nb joint brazed using AgCuTi+B₄C composite filler metal[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 85: 105049.
- [64]Qi J, Ba J, Li H, etc. $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ reinforced Cu composite interlayer for brazing C/C composites and Nb[J]. *Vacuum*, 2020, 172: 109102.
- [65]Li G, Wang Z, Butt H A, etc. Electrophoretic deposition of CNTs on a Cu foam interlayer for enhancing C_f/SiC–Nb brazed joint performance[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(20): 38884-38895.
- [66]Wu J, Yan J, Peng H, etc. Reaction mechanism and mechanical properties of SiC joint brazed by in-situ formation of Ti_3SiC_2 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(6): 3777-3783.
- [67]Ning H L, Lan L F, Wang L, etc. Interface Reaction Thermodynamics of AgCuTi Brazing Filler Metal and Alumina Ceramic[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 936: 1239-1246.

- [68] 马志鹏, 张玉亭, 李岩, 等. 石墨烯增强 SiC 陶瓷界面结合的第一性原理计算[J]. 复合材料学报: 1-9.
- [69] Zhao Y, Wang Y, Yang Z, etc. Relief of residual stress in Al₂O₃/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.
- [70] Nai X, Wang P, Zhao S, etc. Unveiling the strengthening effect of Nb in Ti₃SiC₂/Ti₂₅Zr₂₅Ni₂₅Cu₂₅ + Nb/GH3536 brazed joint[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 3334-3346.
- [71] Wang Q, Li M hao, Chen G qing, etc. Effects of texture orientation in Ti₃SiC₂ on growth kinetics of interfacial compound layers in diffusion bonded TiAl/Ti₃SiC₂ joints[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(1): 244-251.
- [72] Nai X. Investigation on the role of Nb in strengthening Ti₃SiC₂/Ti₂₅Zr₂₅Ni₂₅Cu₂₅ + Nb/Ti60 brazed joint[J]. Ceramics International, 2024.
- [73] Luo Y, Bian H, Niu H W, etc. Interfacial microstructure and mechanical properties of C/C composites and Nb joints brazed with Cu75Pt25 filler metal[J]. Vacuum, 2018, 157: 202-209.
- [74] Ma Q, Zhu Z, He P, etc. Design a self-reinforcement buffer layer to assist braze SiC and Nb with Cu-xTiH₂ filler alloy[J]. Vacuum, 2025, 231: 113829.
- [75] Ma Q, Li Z R, Wang Z Y, etc. Relieving residual stress in brazed joint between SiC and Nb using a 3D-SiO₂-fiber ceramic interlayer[J]. Vacuum, 2018, 149: 93-95.
- [76] Hu J, Lin D, Li X, etc. Interfacial strengthening mechanism of C/C/Nb_{0.74}CoCrFeNi₂/Nb brazed joints: Stress-relieving effects of the FCC phase[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 854: 143895.
- [77] Wang Z Y, Li M N, Ba J, etc. In-Situ synthesized TiC nano-flakes reinforced C/C composite-Nb brazed joint[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(4): 1059-1068.
- [78] Wang P, Lin J, Xu Z, etc. Negative thermal expansion of Sc₂W₃O₁₂ interlayer with three-dimensional interpenetrating network structure for brazing C/SiC composites and GH3536[J]. Carbon, 2023, 201: 765-775.

- [79] Wang G, Cai Y, Wang W, etc. Brazing ZrB₂-SiC ceramics to Inconel 600 alloy without and with Cu foam[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 41: 29-35.
- [80] Wang Y, Wang W, Huang J, etc. Joining of Cf/SiC composite and 304 stainless steel assisted by surface honeycomb modification[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(14): 6824-6833.
- [81] Chen S, Duan Y H, Huang B, etc. Structural properties, phase stability, elastic properties and electronic structures of Cu–Ti intermetallics[J]. Philosophical Magazine, 2015, 95(32): 3535-3553.
- [82] Xiao Y, Song Z, Zhang Q, etc. Effect of foam interlayer thickness and pore size on the microstructure and properties of brazed joints[J]. Journal of Advanced Joining Processes, 2024, 10: 100242.
- [83] Wang N, Wang D P, Yang Z W, etc. 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.
- [84] Wang P, Li J, Liu W, etc. Design and preparation of high-content Sc₂W₃O₁₂ dispersed interlayer: alleviating the high residual stress of Cf/SiC and GH3536 joint[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 630-640.
- [85] Li S, Liang P, Ming X, etc. Study of the fabrication and organization properties of copper-based Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ composites[C]//2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT). Shanghai: IEEE, 2018: 161-164.
- [86] Sheng J, Wang L, Li S, etc. Phase-Transformation-Induced Extra Thermal Expansion Behavior of (Sr_xBa_{1-x})TiO₃/Cu Composite[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 27118.
- [87] Sutar M M, Tarale A N, Jigajeni S R, etc. Magnetoelectric and magnetodielectric effect in Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ and Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_{2-x}Mn_xO₄ composites[J]. Solid State Sciences, 2012, 14(8): 1064-1070.
- [88] Harbola V, Pesquera D, Xu R, etc. Flexoelectric Enhancement of Strain Gradient Elasticity Across a Ferroelectric-to-Paraelectric Phase Transition[J]. Nano Letters, 2024, 24(33): 10331-10336.

- [89] Shirjang E, Akbarpour M R. Influence of severe plastic deformation of Cu powder and space holder content on microstructure, thermal and mechanical properties of copper foams fabricated by lost carbonate sintering method[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 5437-5449.
- [90] 齐宝鑫. 锂霞石辅助钎焊 C/C 复合材料与 Nb 工艺及机理研究[D]. 哈尔滨工业大学. 2019.
- [91] Kamal A, Shukla A K, Shinde V M, etc. Microstructure and mechanical properties of C/SiC-niobium alloy (C103) joint brazed with TiCuAg alloy for aerospace applications[J]. Ceramics International, 2023, 49(17): 29265-29273.
- [92] Ong F S, Tobe H, Sato E. Intermetallics evolution and fracture behavior of Nb interlayer inserted $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ joints brazed with AgCuTi filler[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 762: 138096.
- [93] 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.
- [94] Lam N Q, Okamoto P R, Sabochick M J, etc. 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.
- [95] Zaoui M, Menasri N. Effect of heat treatments on the residual stresses in a welded joint[J]. World Journal of Engineering, 2014, 11(2): 117-122.
- [96] Yang Z W, Zhang L X, Ren W, etc. Interfacial microstructure and strengthening mechanism of BN-doped metal brazed Ti/SiO₂-BN joints[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(4): 759-768.
- [97] Dyal Ukabhai K, Curle U A, Masia N D E, etc. Formation of Ti₂Cu in Ti-Cu Alloys[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2022, 43(3): 332-344.
- [98] Chen H, Nai X, Zhao S, etc. Improvement for Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of Ti₃SiC₂/Cu Joint Brazed by Ag-Cu-Ti Filler with Copper Mesh[J]. Crystals, 2021, 11(4): 401.

- [99]Xue Z W, Wang L D, Liu Z, etc. Effect of interfacial state on thermal expansion behaviors of β -LiAlSiO₄ particulate-reinforced Cu composites[J]. Scripta Materialia, 2010, 62(11): 867-870.
- [100] Shojaei Zoeram A, Akbari Mousavi S A A. Effect of interlayer thickness on microstructure and mechanical properties of as welded Ti6Al4V/Cu/NiTi joints[J]. Materials Letters, 2014, 133: 5-8.
- [101] Wang P, Liu X, Wang H, etc. Negative thermal expansion Y₂Mo₃O₁₂ particles reinforced AgCuTi composite filler for brazing Cf/SiC and GH3536[J]. Materials Characterization, 2022, 185: 111754.
- [102] Si X, Cao J, Talic B, etc. A novel Ag based sealant for solid oxide cells with a fully tunable thermal expansion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 831: 154608.
- [103] Wang P, Xu Z, Liu X, etc. Regulating the interfacial reaction of Sc₂W₃O₁₂/AgCuTi composite filler by introducing a carbon barrier layer[J]. Carbon, 2022, 191: 290-300.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] A. Han, G. Wang, W. Wang, etc. Microstructure evolution and mechanical properties of SiC and Nb joint brazed with AgCuTi/(Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO₃-Cu/AgCuTi composite fillers, Ceram. Int. 50 (2024) 34005–34016.
- [2] A. Han, G. Wang, W. Wang, etc. Enhancing SiC/Nb brazed joints via negative thermal expansion (Sr_{0.2}Ba_{0.8})TiO₃ nanoparticle-coated Cu foam. (在投)

致 谢

行文至此，落笔为终。回首硕士三年的历程，感慨良多，谨此向所有给予我支持与帮助的老师 and 亲友致以最诚挚的感谢。

首先，衷心感谢我的导师王刚教授。从论文选题、实验设计到成果凝练等过程都离不开导师的细心指导。导师严谨的治学态度、渊博的专业知识以及敏锐的学术洞察力令我受益匪浅。在读研的生活中，每当遇到瓶颈时，导师的耐心指导与鞭策总能让我拨云见日，他的认真钻研，严谨对待和毫不松懈的精神更将指引我未来的人生之路。

感谢赵禹副教授在实验环节提供的技术支持，以及在日常生活中对我的关心和帮助。感谢课题组的戴必胜和程嘉玲同学在数据采集与讨论中给予我的无私帮助，同窗共勉的情谊为这段科研时光增添了温暖。同时，感谢安徽省高性能有色金属材料重点实验室以及材料科学与工程学院提供的先进设备与科研平台，为论文的完成奠定了坚实基础。

深深感激我的父母和家人，是你们始终如一的理解与支持，让我在求学路上心无旁骛、勇毅前行。最后，感谢一路坚持的自己，纵然科研之路荆棘丛生，但每一次挑战都让我更加笃定“细节决定成败，精益求精”的信念。韶华易逝，学海无涯。

谨以此文献给所有关心、鼓励我的人，愿以今日所学，回报社会，不负期许。

尚德敏学 唯实惟新

