

分类号: TG146.21
密 级: 公开

学校代码: 10363
学 号: 2210220119

LiAlSiO₄ 增强 AgCuTi 基复合钎料钎焊 SiC 接头组织 与性能研究

Study on Microstructure and Shear Strength of SiC Joints Brazed with LiAlSiO₄ Reinforced AgCuTi Composite Brazing Filler

学生姓名: _____ 蒋建

指导教师: _____ 王刚

专 业: _____ 材料与化工

研究方向: _____ 材料连接

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 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：蒋建
日期：2024年5月29日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

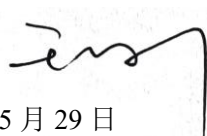
学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

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：蒋建
日期：2024 年 5 月 29 日

指导教师签名：
日期：2024 年 5 月 29 日

LiAlSiO₄ 增强 AgCuTi 基复合钎料钎焊 SiC 接头组织与性能研究

摘 要

常压烧结碳化硅材料具有优异的比刚度和热学性能,非常适合于大尺寸碳化硅空间反射镜的制造,但由于其脆性大、硬度高,难以一次加工成型,通常采用连接的方法对其进行组装。钎焊,作为一种简单高效的连接技术,可以实现陶瓷材料的复杂结构以及大尺寸部件的成型,但钎料和母材间热膨胀系数的巨大差异使得界面存在很大的残余应力,导致接头力学性能下降。负膨胀材料锂霞石(LiAlSiO₄)具有良好的热稳定性,利用热膨胀系数的可加性,可将其与钎料复合,用以调节钎料的热膨胀系数。本文制备了 LiAlSiO₄ 增强 AgCuTi 基复合钎料用于缓解钎焊过程中 SiC 接头产生的残余应力,研究了不同钎焊工艺参数及 LiAlSiO₄ 添加量对钎焊焊缝微观组织、界面形成机理及剪切性能的影响。

采用 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 接头时,焊缝组织主要为 Ti₅Si₃、TiC、Cu(s, s)、Ag(s, s)。焊缝中组织分布不均匀,存在大块的 Cu(s, s)。焊缝中存在较大的残余应力,两侧陶瓷处均存在明显的裂纹。

采用 AgCuTi/LiAlSiO₄ 复合中间层钎焊 SiC 接头时,接头界面主要析出相为 Ti₅Si₃、TiC、TiCu₂、TiO₂、LiAlSiO₄、LiAlSi₂O₆、Cu(s, s)、

Ag(s, s)。钎焊过程中, 活性元素 Ti 向两边母材扩散, 形成 $\text{TiC}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 反应层, 其厚度对接头力学性能有着重要影响。随着保温时间的改变, 没有发现钎焊接头中新相的生成。添加了 LiAlSiO_4 的 SiC 接头中, Cu(s, s) 、 Ag(s, s) 、Cu-Ti 金属间化合物组织得到了明显细化, 且分布均匀。当 LiAlSiO_4 添加量为 1wt% 时, 在 900°C 下, 保温时间 10 min, 接头的最大剪切强度为 106.47 MPa, 是不添加 LiAlSiO_4 条件下的 4.7 倍。当 LiAlSiO_4 添加量为 3wt% 时, 高添加量将导致钎焊接头中产生团聚及孔洞等缺陷, 损害接头性能。

为了避免 SiC 接头中团聚的产生, 利用泡沫铜独特的三维骨架结构, 制备了 LiAlSiO_4 增强的 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层对 SiC 陶瓷进行钎焊。焊缝组织主要为 Ti_5Si_3 、TiC、 Cu_4Ti_3 、CuTi、 LiAlSiO_4 、 Cu(s, s) 、 Ag(s, s) 。不同工艺参数下, 接头界面产物种类没有变化。反应生成的 TiC 阻挡层有助于减小界面反应, 使复合中间层充分发挥负热膨胀效应。 LiAlSiO_4 的引入, 有助于细化焊缝中组织尺寸。钎焊温度 890°C , 保温时间 10 min, LiAlSiO_4 添加量为 1wt% 时, SiC 达到最大剪切强度 118.7 MPa, 比未引入 LiAlSiO_4 的 SiC 接头强度高出接近 100 MPa。最后通过理论计算, 有效佐证了添加 LiAlSiO_4 , 可有效缓解接头残余应力。

关键词: SiC 陶瓷, AgCuTi 钎料, LiAlSiO_4 , 钎焊, 复合中间层, 残余应力

STUDY ON MICROSTRUCTURE AND SHEAR STRENGTH OF SiC JOINTS BRAZED WITH LiAlSiO_4 REINFORCED AgCuTi COMPOSITE BRAZING FILLER

ABSTRACT

Silicon carbide materials sintered at atmospheric pressure exhibit excellent specific stiffness and thermal properties, making them highly suitable for manufacturing large silicon carbide space reflectors. However, due to their high brittleness and hardness, it's difficult to shape them in one processing step, so they are typically assembled using bonding methods. Brazing, as a simple and efficient bonding technique, can achieve complex structures and large component shapes in ceramic materials. However, the significant difference in the coefficient of thermal expansion between the filler material and the substrate causes considerable residual stress at the interface, leading to a degradation of the mechanical properties of the joint. Negative expansion material LiAlSiO_4 has good thermal stability. Utilizing the additive nature of thermal expansion coefficients, it can be combined with brazing filler to adjust the brazing filler's coefficient of thermal expansion. This paper developed LiAlSiO_4 -reinforced AgCuTi composite brazing filler to alleviate the residual stress in SiC joints during brazing, and studied the effects of different brazing process parameters and LiAlSiO_4 content on the microstructure of brazing joints, interface formation mechanisms, and

shear strength.

When brazing SiC joints with AgCuTi filler, the seam structure mainly consists of Ti_5Si_3 , TiC, Cu (s, s), and Ag (s, s). The distribution of phases in the seam is uneven, with large areas of Cu (s, s) present. Significant residual stress is present in the seam, with noticeable cracks at the ceramic on both sides.

When brazing SiC joints with an AgCuTi/LiAlSiO₄ composite interlayer, the main precipitated phases at the joint interface are Ti_5Si_3 , TiC, TiCu_2 , TiO_2 , LiAlSiO₄, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, Cu (s, s), and Ag (s, s). During the brazing process, the active element Ti diffuses towards both sides of the base material, forming a TiC+ Ti_5Si_3 reaction layer, the thickness of which significantly impacts the mechanical properties of the joint. No new phases were found in the brazed joints as the holding time changed. In SiC joints with added LiAlSiO₄, the grains of Cu (s, s), Ag (s, s), and Cu-Ti intermetallic compounds were significantly refined and evenly distributed. With 1wt% LiAlSiO₄ addition, at 900°C and a holding time of 10 minutes, the maximum shear strength of the joint was 106.47 MPa, which is 4.7 times higher than that without LiAlSiO₄ addition. When the addition of LiAlSiO₄ is 3wt%, the high addition level leads to defects such as agglomeration and porosity in the brazed joint, compromising the joint performance.

To prevent agglomeration in SiC joints, a LiAlSiO₄-reinforced AgCuTi/Cu-foam composite interlayer brazing was prepared using the unique three-dimensional structure of copper foam. The seam structure mainly consists of Ti_5Si_3 , TiC, Cu_4Ti_3 , CuTi, LiAlSiO₄, Cu (s, s), and Ag (s, s). Under different process parameters, the types of products at the joint interface did not change. The TiC barrier layer formed by the reaction helps reduce interface reactions, allowing the composite

interlayer to fully utilize the negative thermal expansion effect. The addition of LiAlSiO_4 helps refine the microstructure size in the joint. At a brazing temperature of 890°C and a holding time of 10 minutes with 1wt% LiAlSiO_4 addition, the SiC achieved a maximum shear strength of 118.7 MPa, nearly 100 MPa higher than the strength of SiC joints without LiAlSiO_4 . Theoretical calculations effectively corroborate that adding LiAlSiO_4 can effectively mitigate residual stress in the joint.

Jian Jiang (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Gang Wang

KEY WORDS: SiC ceramic, AgCuTi filler, LiAlSiO_4 , brazing, composite interlayer, residual stress

目 录

摘要.....	IV
ABSTRACT.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 课题背景及研究目的.....	1
1.2 SiC 陶瓷连接的研究现状.....	2
1.2.1 钎焊连接.....	2
1.2.2 扩散连接.....	6
1.2.3 MAX 相连接	8
1.3 钎焊接头应力缓解研究现状.....	9
1.3.1 中间层添加.....	9
1.3.2 焊缝复合化.....	11
1.3.3 母材表面处理.....	12
1.4 钎焊中添加 LiAlSiO ₄ 研究现状.....	14
1.5 本课题的主要研究内容.....	15
第 2 章 试验材料和方法.....	17
2.1 试验材料及前期预处理.....	17
2.1.1 试验材料.....	17
2.1.2 试验材料预处理.....	18
2.2 实验设备及实验过程.....	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 AgCuTi/LAS 复合中间层钎焊 SiC 接头组织及性能研究.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 接头的界面组织分析.....	23

3.3 AgCuTi/LAS 复合钎料钎焊 SiC 接头的界面组织分析	24
3.4 保温时间对接头微观组织及力学性能的影响.....	28
3.4.1 保温时间对接头微观组织的影响.....	28
3.4.2 保温时间对接头力学性能的影响.....	29
3.5 LAS 添加量对接头微观组织及力学性能的影响	30
3.5.1 LAS 添加量对接头微观组织的影响	30
3.5.2 LAS 添加量对接头力学性能的影响	32
3.6 钎焊接头形成机理及残余应力计算.....	33
3.7 本章小结.....	35
第 4 章 泡沫铜负载 LAS/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 组织及性能研究	36
4.1 引言.....	36
4.2 AgCuTi/Cu-form 复合中间层钎焊 SiC 接头的典型界面组织分析	36
4.3 LAS 增强 AgCuTi/Cu-form 复合中间层钎焊 SiC 接头的典型界面组织分析	38
4.4 钎焊温度对接头微观组织及力学性能的影响.....	41
4.4.1 钎焊温度对接头微观组织的影响.....	41
4.4.2 钎焊温度对接头力学性能的影响.....	43
4.5 保温时间对接头微观组织及力学性能的影响.....	44
4.5.1 保温时间对接头微观组织的影响.....	44
4.5.2 保温时间对接头力学性能的影响.....	46
4.6 LAS 添加量对接头微观组织及力学性能的影响	47
4.6.1 LAS 添加量对接头微观组织的影响	47
4.6.2 LAS 添加量对接头力学性能的影响	49
4.7 钎焊接头形成机理及残余应力计算.....	50
4.8 本章小结.....	53
第 5 章 结论.....	55
参考文献.....	57
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	67

致 谢.....	68
----------	----

第 1 章 绪论

1.1 课题背景及研究目的

空间遥感技术因其在深空探测^[1]、军事监视^[2]、森林火灾预防^[3]、国家资源调查^[4]以及气象预测^[5]等对地监测应用中的高效率和实时性能，获得了全球的高度关注。作为空间遥感系统关键组件的反射镜，在太空环境中必须维持优良的面形稳定性^[6]，其关键技术包括材料选择、反射镜设计与制造、光学处理等多个领域。近年来，伴随遥感技术的迅猛发展，空间遥感系统的分辨能力已从米级逐步提升至亚米级乃至更精细的分米级，反射镜呈现出以下发展趋势^[7]：（1）为满足更高的分辨率需求，反射镜的设计向更大口径发展；（2）从微晶玻璃^[8]、低膨胀玻璃^[9]等材料向碳化硅^[10]等具备更高比刚度和热学性能的材料转变，以适应大型反射镜对减轻重量的需求；（3）反射镜的生产技术也在从单一成型向能够生产更大尺寸部件的拼接技术^[11]转变。因此，开发大型碳化硅反射镜成为各国竞相发展的空间关键技术^[12]。

目前用于制作反射镜的主流材料包括 Zerodur 微晶玻璃^[13]、ULE 玻璃^[14]、金属铍^[15]、反应烧结碳化硅^[16]、常压烧结碳化硅^[17]以及 C_f/SiC 复合材料^[18]等。Zerodur 微晶玻璃和 ULE 玻璃，因其比刚度明显低于碳化硅和金属铍，通常不被优先考虑^[19]。碳化硅陶瓷和金属铍在空间光学应用中因其优异的比刚度和热力学稳定性，相对于玻璃材料具有明显优势，能够通过先进的加工技术实现更高的轻量化水平^[20]，以 Herschel 和 JWST 系统^[21]的主镜为例，其面密度分别达到 25kg/m^2 和 35kg/m^2 ，证明了其良好的应用前景。从当前国际上关于大口径空间反射镜的研发进展来看，铍材料因为其剧毒性，加工过程中需要特殊的安全措施，仅在美国的 JWST 项目中有应用报道，碳化硅材料因其综合性能优势仍为多数空间项目首选，展望未来，碳化硅有望继续作为超大口径空间反射镜的首选材料。

常压烧结碳化硅材料的比刚度和热学性能都非常优异，通过严格的工艺技术控制，可以保证材料指标的均匀一致性^[22]，非常适合于大尺寸碳化硅空间反射镜的制造^[23]。在常用的制造技术路径中，一种方法是在碳化硅材料致密化完成

后,采用钎焊技术来实现其大尺寸化^[24],但母材和钎料之间热膨胀系数存在较大差异,使得界面容易产生很大的残余应力,进而导致接头力学性能下降^[25]。

锂霞石(LiAlSiO_4),简称为LAS,以其显著的负热膨胀系数、较轻的密度、卓越的抗热震能力、优良的介电属性以及红外辐射特性,经常被用来调控复合材料热膨胀系数^[26]。通过与其他材料的复合,锂霞石能够制备出负热膨胀或近乎“零热膨胀”的复合材料^[27],这一过程可以显著增强材料的抗热震能力和尺寸稳定性,从而延长了材料的服役周期。因此,锂霞石被广泛应用于低膨胀陶瓷、微晶玻璃、金属基等复合材料的制备中^[28]。

作为具有三维多孔结构^[29]和优良塑性的特种结构材料,泡沫铜(Cu-foam)也可以较好的缓解钎焊接头残余应力^[30]。基于此,为解决钎焊过程中,SiC接头中残余应力较大的问题,本课题通过压片工艺制备了AgCuTi/LAS复合钎料及LAS增强的AgCuTi/Cu-foam复合中间层,研究了不同工艺参数及LAS掺杂量对于SiC接头微观组织及力学性能的影响,并通过理论计算佐证了LAS的引入,可有效缓解接头残余应力,为SiC接头残余应力缓解及负膨胀材料复合中间层开发提供了一种新的思路。

1.2 SiC 陶瓷连接的研究现状

具备密度低、优良的抗热震能力、耐高温氧化及耐辐射特性等卓越的机械和物理性能^[31],碳化硅(SiC)材料在航空、航天、军事及核能等多个领域得到了广泛的应用。SiC基材料的连接可以在一定程度上解决因其固有脆性大、冲击韧性低而导致的加工性能差、大型复杂形状构件难以制造的问题^[32]。

目前,SiC陶瓷与陶瓷或金属的连接技术主要涉及钎焊(包括活性金属钎焊^[33]和表面金属化后的钎焊^[34])、扩散连接^[35]、MAX相连接^[36]、瞬时液相(TLP)连接^[37]、自蔓延高温合成(SHS)焊接^[38]、摩擦焊^[39]等其他新型焊接方法^[40],以下对于部分常用连接方法予以总结。

1.2.1 钎焊连接

钎焊技术,依靠使用熔点低于基体材料的金属钎料^[41],通过加热钎料至其

熔点以上而又不超过基材熔点的特定温度，实现填充材料的熔化，钎料随后润湿基体材料并依靠毛细作用充填至接合面缝隙中。这一过程中，液态钎料与基体材料之间形成的冶金结合^[42]，确保了连接的可靠性，是目前 SiC 陶瓷连接采用最多的方法^[43]。

在 620°C 的空气环境下，Chen 等人^[44]使用 Al-12Si 钎料，在超声波辅助下，对 SiC 陶瓷材料进行钎焊连接。结果表明，当超声波作用持续时间在 2 至 16 秒范围内，接头的最大剪切强度能够达到 84 MPa。通过对接头的断口形貌分析，揭示了断裂路径主要在接头的合金区域内发生和扩展。在超声波的作用下，由于空化效应，SiC 表面在加热过程中形成的非晶态 SiO₂ 层被 Al-12Si 液态金属侵蚀。这一现象通过另一辅助实验得到了验证，在此实验中，通过在钎焊之前对 SiC 进行热氧化处理，增加了 SiC 表面 SiO₂ 层的厚度，发现即使是较厚的 SiO₂ 层，也会被 Al-12Si 侵蚀，在侵蚀区域局部发生化学反应，形成 Al₂SiO₅ 相。在超声辅助钎焊中，SiO₂ 层不会影响 Al-12Si 钎料在 SiC 陶瓷表面的润湿和结合过程，反而在超声作用下，SiO₂ 与 Al-12Si 之间形成了更坚固的化学键合。

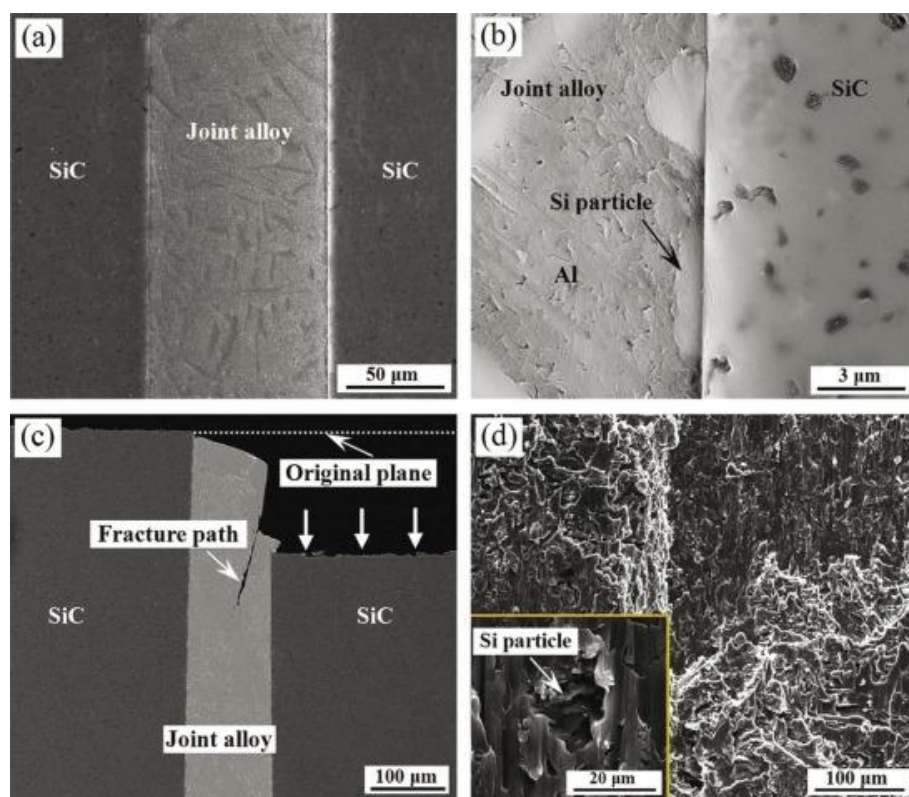


图 1-1 超声时间为 4 s 的接头的微观结构和断口形貌：（a）接头组织形貌；（b）反应界面；（c）接头中的断裂路径；（d）断裂表面和局部放大图^[44]

Li 等人^[45]研究了在 Si-29wt%Cr 共晶钎料中添加钇对 SiC 接头组织和剪切强度的影响, 比较了钇在薄层和块体合金中的微合金化效果。结果表明: 当钇含量为 0.1wt% 时, 钇在各相中的分布比较均匀, 当钇含量进一步增加到 0.5wt% 和 1.0wt% 时, 形成了形状不规则的富 Y-Si 硅化物相。钇改变了 Si-29wt%Cr 共晶合金的组织形貌。当钇含量达到 0.1wt% 时, 钇使 CrSi_2 晶粒尺寸减小, Si- CrSi_2 共晶的比例增加。细化 CrSi_2 相是提高接头强度的关键, 添加 0.1wt%Y 的 Si-Cr 共晶合金钎焊接头的抗剪强度最高, 为 88.17 ± 2.05 MPa, 比未添加钇的接头强度提高约 20%。

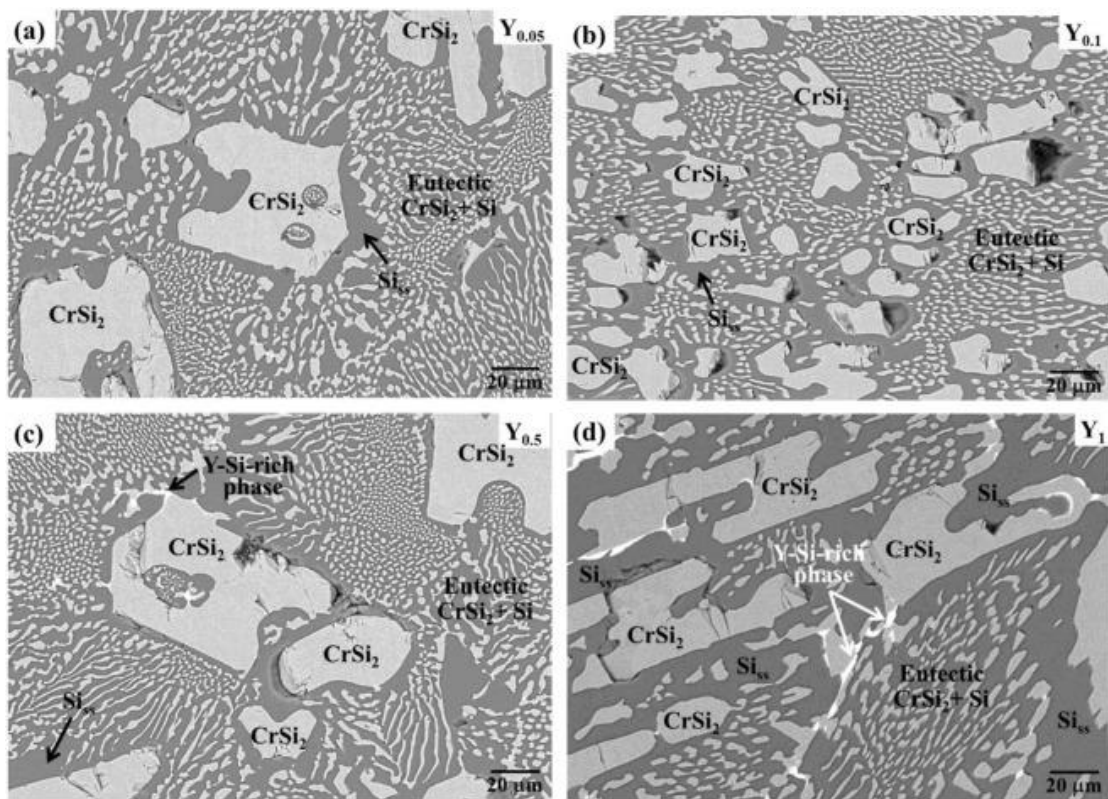


图 1-2 添加 (a) Y0.05; (b) Y0.1; (c) Y0.5; (d) Y1 的焊缝组织 SEM 形貌^[45]

Wu 等人^[46]首次在 1500°C 和无压条件下在常规石墨加热炉中实现了以 Ti-Si 为中间层的 SiC 陶瓷钎焊连接, 所得 SiC 接头的剪切强度仅为 2.7 ± 1.2 MPa。随后其在 Ti-Si 中间层中加入 Fe、Co、Ni 等金属, 发现在相同工艺条件下, 接头的剪切强度可达 73.7 ± 11.7 MPa, 结果显著高于未添加金属元素的 SiC 接头。在 SiC 连接过程中, 中间层的 Ti_3SiC_2 相分解为 TiC_x 和 Si。石墨蒸气环境和 Si 向液相 (Fe、Co 和 Ni) 中的溶解促进了 Ti_3SiC_2 的分解, 并在中间层中形成孔隙, 由

于 SiC 接头中孔隙的存在, Fe、Co、Ni 等金属的渗入更容易渗入 SiC 接头中, 形成致密的中间层。

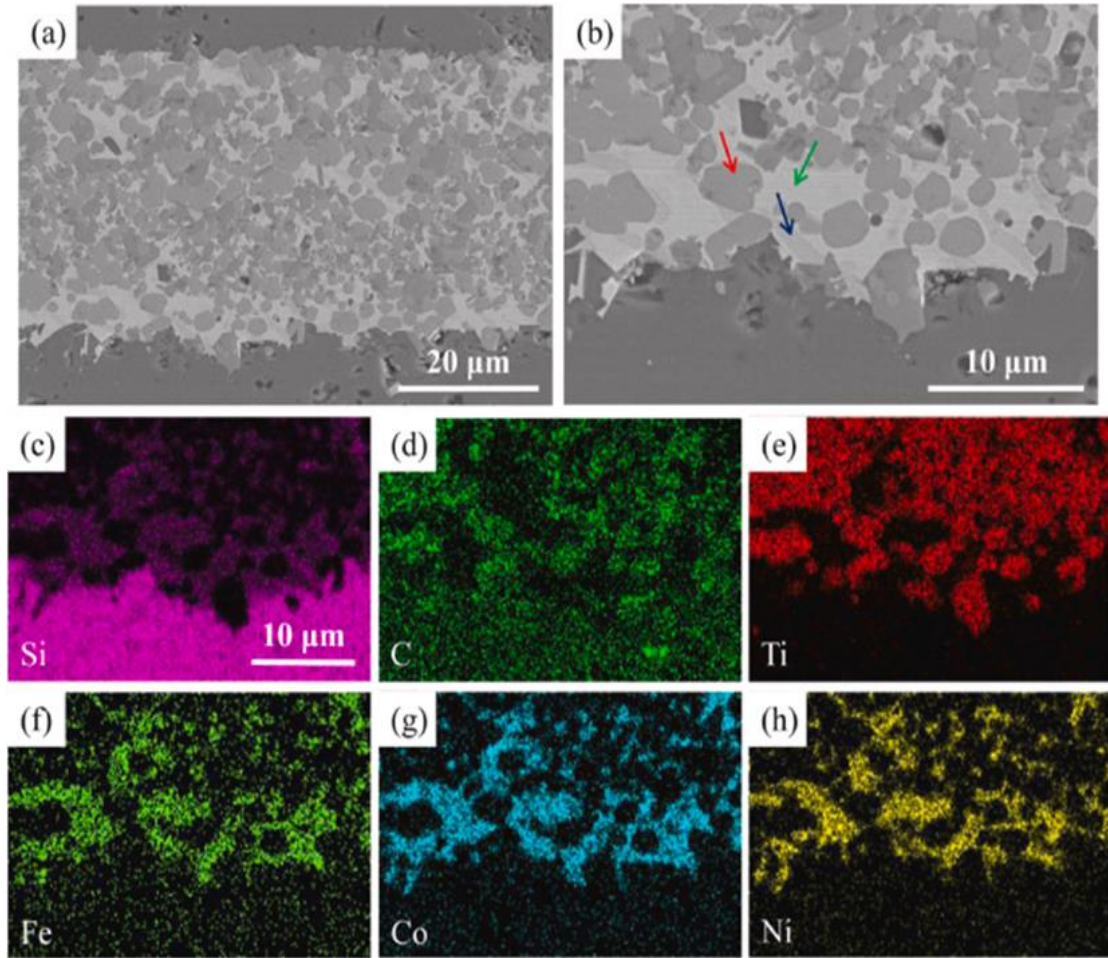


图 1-3 1500°C 下进行 Fe、Co 和 Ni 的金属渗透 SiC 接头 SEM 图像及其元素分布^[46]

Li 等人^[47]在 1380°C 的真空条件下, 使用 Si-24Ti (wt%) 钎料, 对 SiC 陶瓷进行了钎焊, 同时在钎料中加入了碳纳米管, 研究了 CNT 的含量 (0.5~5wt%) 对钎料润湿性、接头的微观结构、剪切强度以及维氏硬度的影响。实验结果表明, 钎料在 SiC 基体上展现出良好的铺展性和润湿性。微观结构的分析显示, Si-24Ti 钎料与添加的碳纳米管反应生 SiC 颗粒, 反应生成的 SiC 颗粒在钎缝区域实现了均匀分布。随着 CNT 含量的增加, 接头的剪切强度先增加后减小。当 CNT 的添加量为 3wt% 时, 钎焊接头达到了最大的剪切强度 108.1 MPa, 相比于未添加 CNT 的接头, 剪切强度提高了 21.3%。

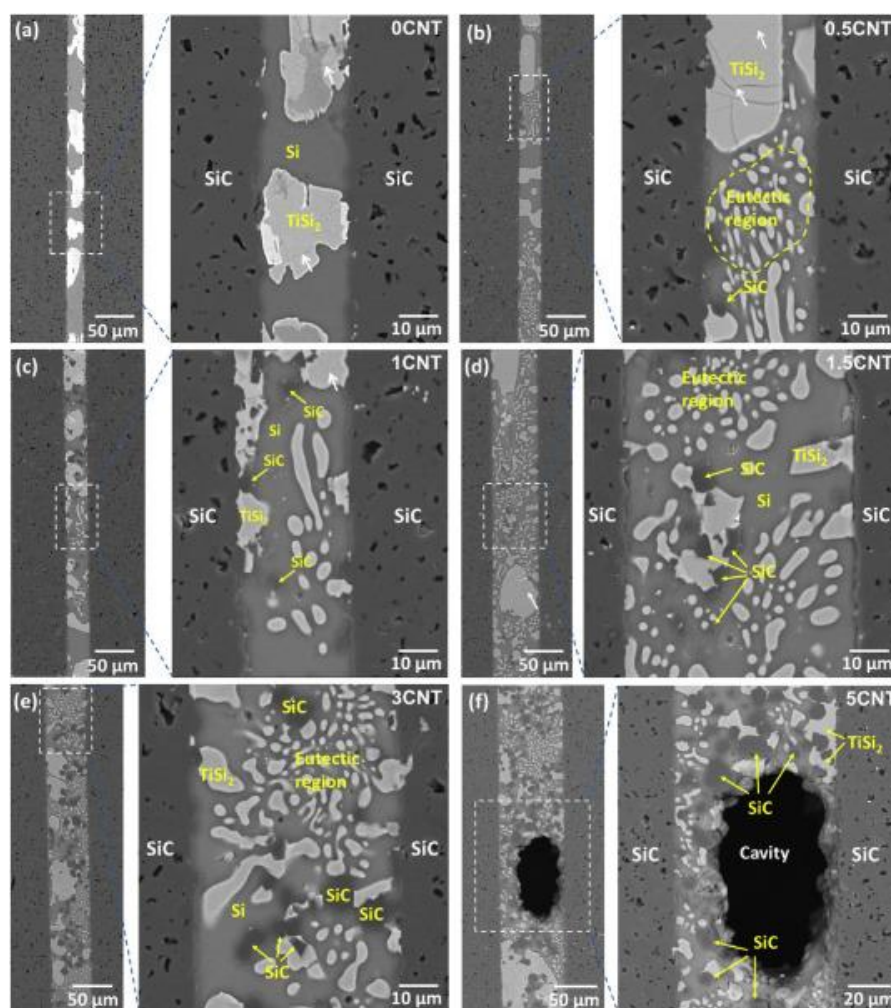


图 1-4 采用不同量 CNT (a) 0CNT; (b) 0.5CNT; (c) 1CNT; (d) 1.5CNT; (e) 3CNT; (f) 5CNT 的 Si-24Ti 合金钎焊的 SiC 接头的低放大率和高放大率 SEM 图像^[47]

1.2.2 扩散连接

扩散焊依赖于连接界面处原子间的互相扩散作用, 实现材料之间的可靠连接^[48]。扩散连接对设备和部件连接表面质量的要求很高, 特别是大型复杂形状零件的连接^[49], 虽然可以获得高性能的接头^[50], 但不能有效地进行连续批量生产。

Joo-Hyung Kim 等人^[51]在 1400~1600°C 的温度范围内, 在 25 MPa 的压力下, 用 Ti 中间层热压 2 h, 成功地将 Re 连接到 SiC 上。SiC-Ti-Re 类陶瓷接头界面稳定, 无微裂纹、气孔和缺陷。在 Ti 中间层中形成了多组分相 (TiC、 $Ti_5Si_3C_x$ 和 Ti_3SiC_2), 在 Re 与 Ti 的界面处形成了一条含有柱状析出相 (bcc-Ti 和 ReTi) 的带状物, 由于连接温度的升高, 该带状物转变为 Re-Ti-Si 合金梯度夹层。实验测

量了 SiC/Ti/Re 沿着整个界面的显微硬度，从脆性相 $Ti_5Si_3C_x$ 的厚度、Re/Ti 界面的梯度层以及平均硬度的分布来看，SiC/Ti/Re 接头在 1600°C 时具有良好的连接结构。

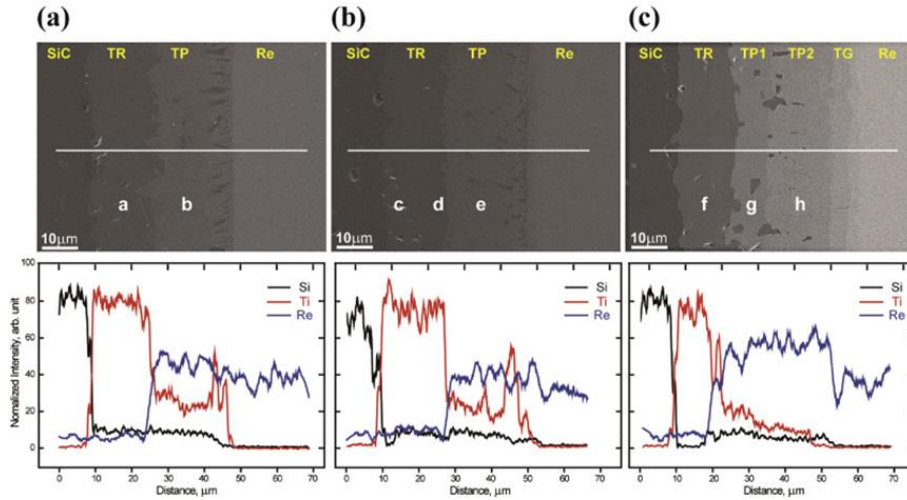


图 1-5 不同温度 (a) 1400°C; (b) 1500°C; (c) 1600°C 热压连接试样界面元素分布^[51]

Li 等人^[52]研究了在 1500°C-1700°C 温度范围内采用 Ta-5W 中间层放电等离子烧结扩散连接 SiC 高温接头的界面组织演变和剪切强度。界面微观结构分析表明，SiC/Ta-5W 界面首先形成 (Ta, W)C 相，随后形成 (Ta, W)-Si 金属间化合物。钎焊温度及保温时间对反应层厚度有显著影响，反应层厚度和界面缺陷对接头的强度有很大的影响，在 1600°C 保温 5 min 时接头的剪切强度最大，为 122 ± 15 MPa。

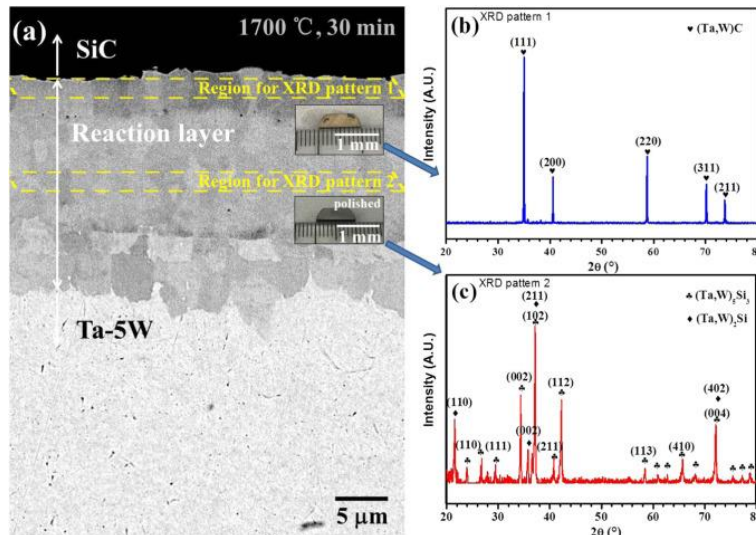


图 1-6 (a) 在 1700°C 下保温 30 min 的 SiC/Ta-5W 界面的 BSE 显微照片; (b) SiC/Ta-5 界面的 XRD 图; (c) 距离 SiC/Ta-5W 界面约 10 μm 区域的 XRD 图^[52]

1.2.3 MAX 相连接

MAX 相陶瓷因其原子间共价键、离子键、金属键三键共存，表现出大硬度和良好的热稳定性^[53]。其层状原子结构，使其具有良好的阻尼性能与断裂韧性^[54]。MAX 相陶瓷润湿性较好，进而常用来连接碳化硅陶瓷，但 MAX 相陶瓷存在高温下易分解的缺点^[55]。常见 MAX 相陶瓷种类包括 Ti-Si-C 系、Cr-Al-C 系、Ti-Al-C 系等^[56]。

Zhou 等人^[57]采用 Ti_3SiC_2 (TSC) 陶瓷，并采用电场辅助烧结技术，成功实现了 SiC 陶瓷的连接。相较于传统的热压连接方法，该技术在更低的连接温度（1300℃）及保温时间 5 min 条件下，便能达到 80.4 MPa 的弯曲强度，说明电场的存在促进了 TSC 与 SiC 之间的扩散和反应。

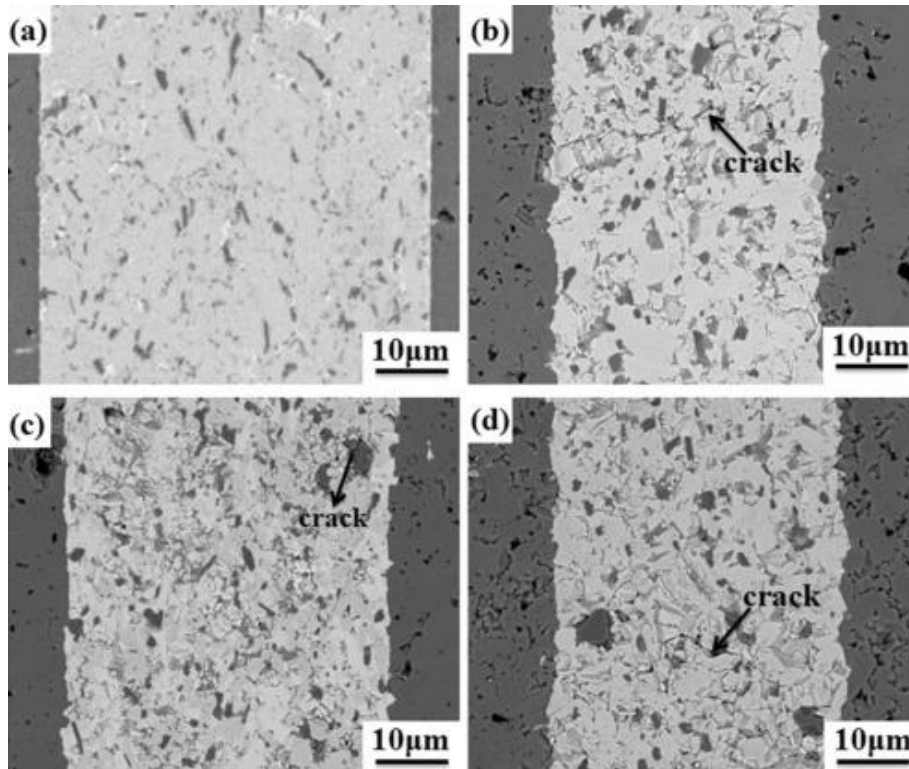


图 1-7 在不同温度下连接的 SiC 的背散射电子 (BSE) 图像: (a) 1300℃; (b) 1400℃; (c) 1500℃; (d) 1600℃^[57]

Wu 等人^[58]采用真空无压钎焊技术实现了 SiC 陶瓷与 TiSi_2 粉末的 MAX 连接。通过热力学和动力学分析，详细阐述了 Ti_3SiC_2 的形成过程。在 1550℃保温 30 min 和 1600℃保温 15 min 时，形成与 SiC 发生原位反应，生成致密连续的 Ti_3SiC_2 (MAX) 相，没有观察到其它相。研究发现温度升高会缩短 MAX 相合成时间，

过长的保温时间会导致焊缝中心出现空隙。室温下，1550℃保温 30 min 的最大平均剪切强度为 127.15 MPa，1600℃保温 15 min 的最大平均剪切强度为 118.15 MPa。

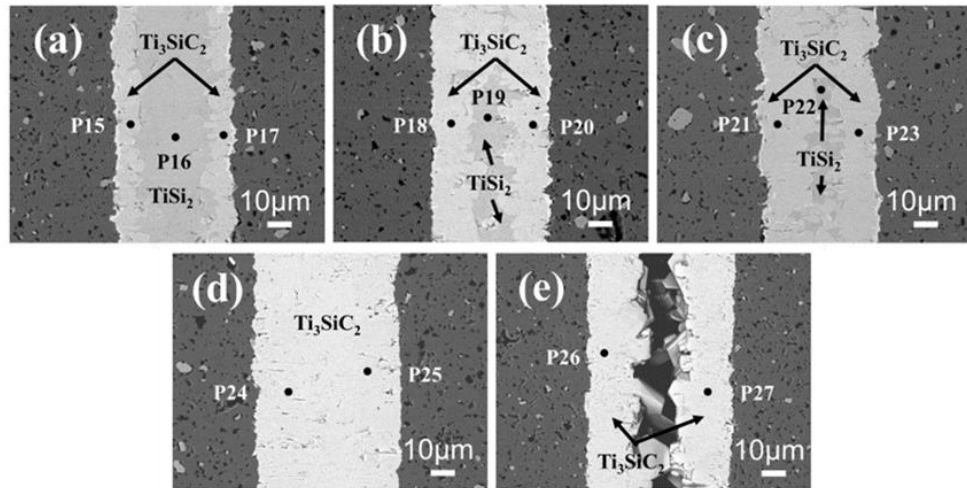


图 1-8 1600℃下 (a) 0.5 min; (B) 10 min; (c) 20 min; (d) 30 min; (e) 45 min 连接 SiC 接头的显微组织^[58]

1.3 钎焊接头应力缓解研究现状

在钎焊过程中，母材与钎料或钎料与不同种母材之间，由于热膨胀系数的差异，会导致钎焊接头中存在较大的残余应力^[59]，从而导致力学性能的下降。因此近年来，调控接头残余应力是钎焊连接的研究方向之一，目前缓解接头残余应力的主要方法有中间层添加^[60]、焊缝复合化及母材表面处理^[61]。

1.3.1 中间层添加

添加中间层是指利用多孔材料，如泡沫 Ni、泡沫 Cu 的塑性变形^[62]，在焊缝中起到缓解残余应力的作用。

Li 等人^[63]通过将纳米 CuO 附着在泡沫铜上，开发出一种 N-Cu foam 复合中间层，用来缓解 YSZ 与 Ti6Al4V 钎焊时从产生的残余应力。通过一系列表征手段发现，纳米 CuO 结构可以吸附在在泡沫铜的骨架上，其三维多孔结构在钎焊过程后仍然存在。钎缝主要由 Ag 固溶体、Cu 固溶体和细小的 Ti₃Cu₃O 第二相组成。采用 N-Cu 泡沫中间层的接头强度为 95.6 MPa，比不采用中间层的接头强度

提高了 83.1%。

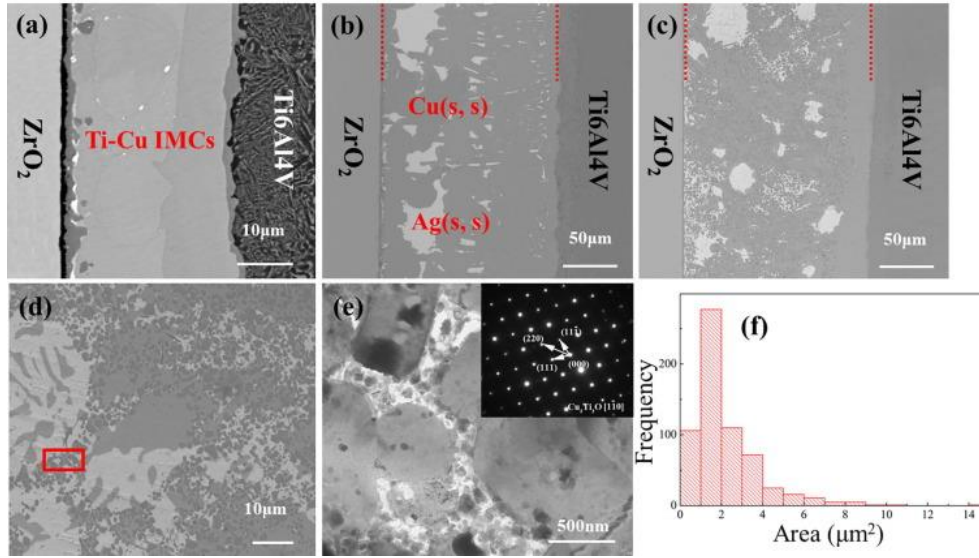


图 1-9 在 870°C 下用 (a) Ag-Cu 钎料; (b) Cu 泡沫中间层; (c) N-Cu 泡沫中间层钎焊, 保温 10 min 的接头的显微组织; (d) 钎焊缝的高放大率图像; (e) 细晶粒相的 TEM 分析; (f) $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ 的尺寸分布^[63]

Luo 等人^[64]通过 CoCrNiFeCuSn 高熵钎料成功钎焊了 SiC 陶瓷与 Zr, 并将石墨烯与锂霞石附着于泡沫铜之上制备了复合中间层, 研究了复合中间层对接头微观组织与力学性能的影响。结果显示, LAS/Go-Cu foam 中间层可有效减小焊缝宽度, 锂霞石与石墨烯可以减少接头中脆性相的生成。使用中间层可有效缓解残余应力, 提升接头剪切强度, 接头最大剪切强度为 235 MPa。

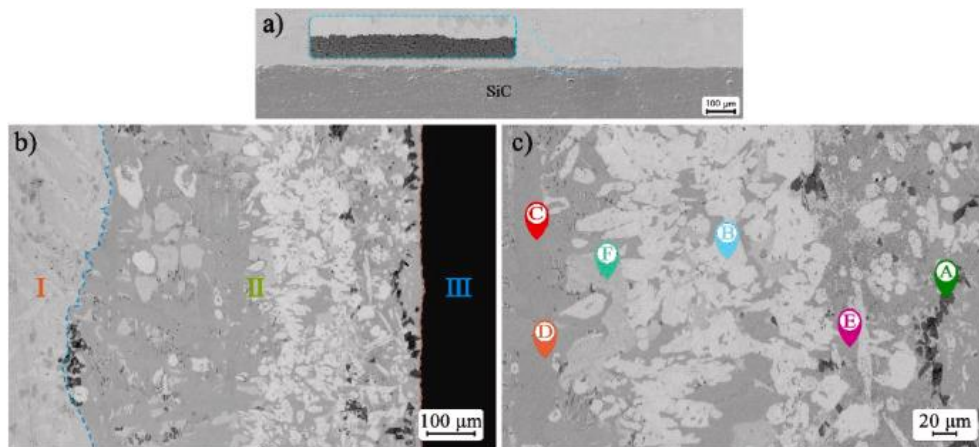


图 1-10 使用 LAS/Go-Cu foam 中间层钎焊 SiC 与 Zr 接头 SEM 图^[64]

1.3.2 焊缝复合化

焊缝复合化是指通过在金属钎料中添入具有低热膨胀系数的增强材料,例如陶瓷纤维或颗粒,调整钎缝的热膨胀特性。采用这种方法能够有效降低因钎缝与基材之间热膨胀系数差异而引起的热应力,从而减轻焊接接头处的残余应力。

Li 等人^[65]通过在 AgCuTi 钎料中添加 B₄C 颗粒对 SiC/Nb 接头进行钎焊,来降低接头中的残余应力。研究了钎焊温度和不同 B₄C 添加量对接头组织和力学性能的影响。结果表明,当 B₄C 添加量不超过 1.5wt%时, B₄C 与 AgCuTi 的反应产物(TiB 和 TiC)均匀分布在接头内部,当 B₄C 质量分数达到 2wt%时,反应产物开始团聚。随着钎焊温度的升高,陶瓷附近的 Ti₃SiC₂ 反应层厚度增加,当钎焊温度达到 910℃ 时,在 Ti₃SiC₂ 反应层附近出现了另一层 Ti₅Si₃ 反应层。接头强度随 B₄C 强化相含量和钎焊温度的增加先增大后减小。采用 AgCuTi+1.5wt%B₄C 钎料,在 890℃ 时接头的剪切强度最高,达到 98 MPa。

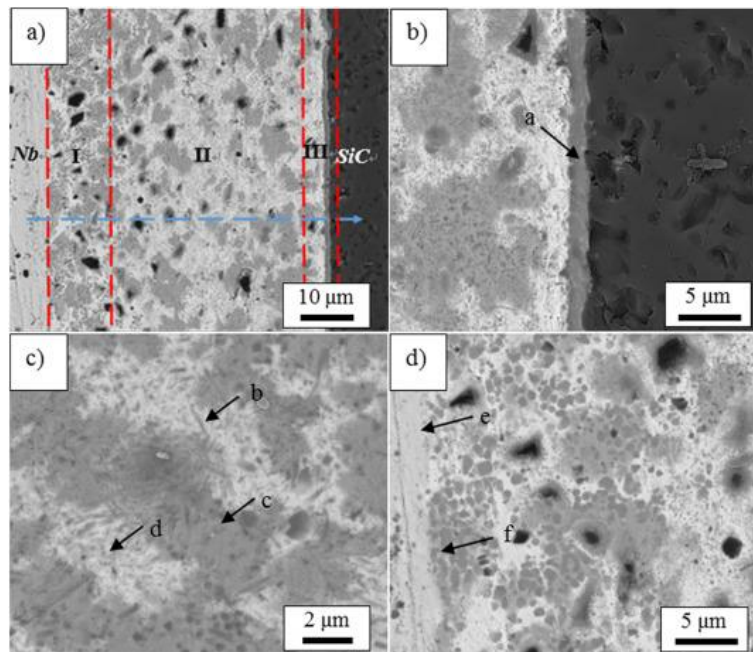


图 1-11 使用 AgCuTi+1.5wt%B₄C 在 890℃ 下保温 10 分钟的 SiC/Nb 接头的显微组织^[65]

Zhang 等人^[66]为提高 AMB 陶瓷钎焊的综合力学性能,研制了 Ag-Cu-Ti-In+X (X=TiC, 石墨)复合钎料。有限元分析的模型结果显示,在减少 AMB 陶瓷钎焊热残余应力方面,含石墨改性的 Ag-Cu-Ti-In 复合钎料相比于含 TiC 改性的 Ag-Cu-Ti-In 复合钎料表现出更优的效果。此外,通过子模型的模拟分析发现,柔软的石墨颗粒有助于协调金属层内的变形,进而减少残余应力。

而相对较硬的 TiC 颗粒, 因其较强的载荷传递能力, 在颗粒周围易形成应力集中现象。

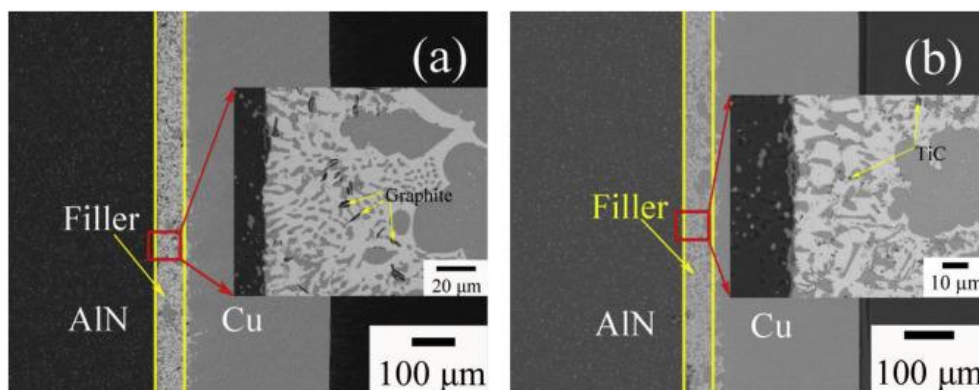


图 1-12 AMB 陶瓷钎焊组织 (a) 采用 Ag-Cu-Ti-In+石墨钎料; (b) 采用 Ag-Cu-Ti-In+TiC 钎料^[66]

1.3.3 母材表面处理

通过在焊接母材表面加工出不同形状的沟槽^[67], 提高母材之间的接触面积, 使焊缝中产生钉扎效应^[68], 也是一种有效缓解焊接接头残余应力, 提高接头质量的方法。

Shen 等人^[69]通过将 C/C 复合材料表面处理成锯齿状, 并通过在 AgCu 钎料中添加氧化铝陶瓷中间层, 成功实现了 C/C 复合材料与 Ni 基高温材料的连接。结果表明, 由于残余应力较大, 无中间层的接头强度较低。添加 Al_2O_3 中间层的接头界面结合良好, Al_2O_3 中间层有效地阻止了 Ni 和 Ti 的扩散和反应。此外, 通过增加焊缝接触面积及焊缝中的钉扎作用, 锯齿形界面结构可以显著缓解接头残余应力, 钎焊接头强度可以达到最高 73 MPa。

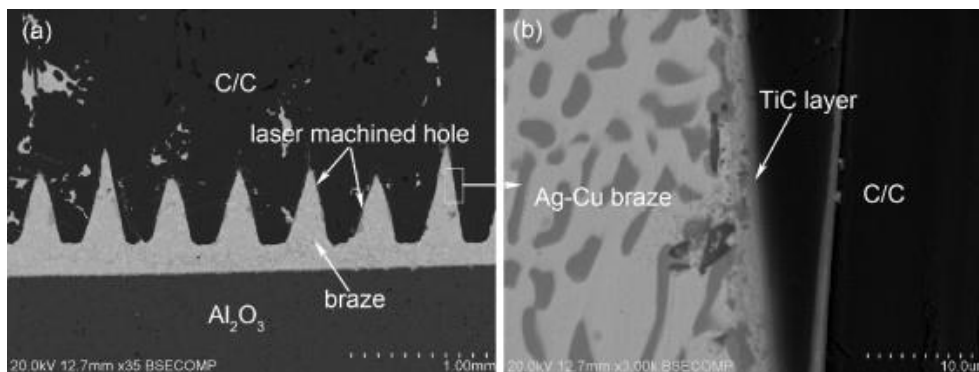


图 1-13 经过表面处理的 C/C-Ni 钎焊接头^[69]

Guo 等人^[70]采用 AgCuTi 钎料，将 C/C 复合材料表面加工成锯齿三角槽，在真空中实现了其与 Rene N5 单晶高温合金的连接。结果表明，锯齿三角槽界面接头的抗剪强度相较平界面接头有很大提高。

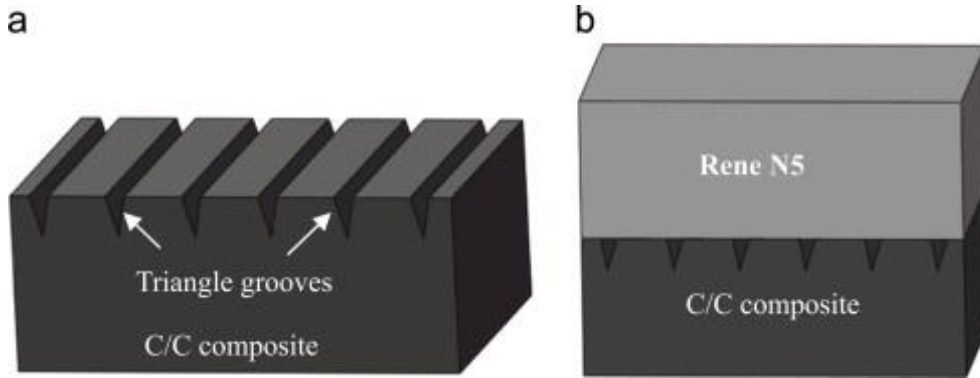


图 1-14 C/C 复合材料上锯齿形三角槽结构示意图^[70]

Zhang 等人^[71]采用飞秒激光在 Al_2O_3 陶瓷上加工出不同形状的沟槽及尺寸，采用 AgCuTi 钎料对 304 不锈钢和表面带沟槽的 Al_2O_3 陶瓷进行了高温真空钎焊。结果表明，在合理设计表面沟槽的情况下，接头平均强度为 66 MPa，是平界面接头的 2.75 倍。有限元分析模型结合断裂路径表明，周期性表面图案可以使残余应力的重新分布，从而提高接头强度。

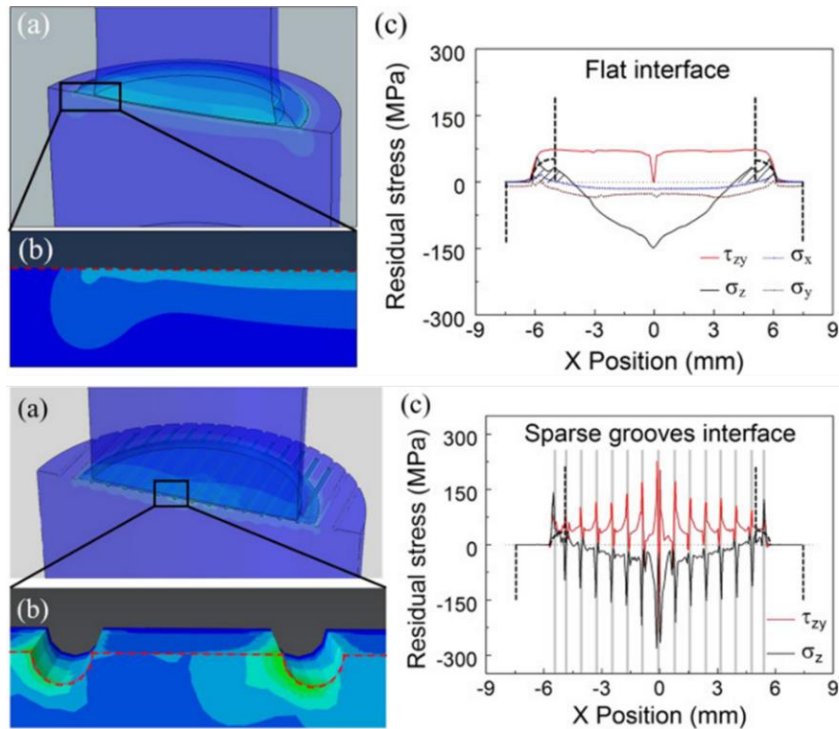


图 1-15 不同疏密程度沟槽的钎焊接头残余应力分布^[71]

1.4 钎焊中添加 LiAlSiO₄ 研究现状

大多数负膨胀（NTE）材料是热各向异性的，并表现出不同的轴向热膨胀系数（CTE），即在某些方向上为正，但在其他方向上为负^[72]。LiAlSiO₄（LAS）是一种六方晶系的硅酸盐负膨胀材料，其在 a 轴方向的 CTE 为 $9.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，在 c 轴方向 CTE 为 $-17.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，在整体上表现的 CTE 为 $-8.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[27]。由于 LAS 的负膨胀特性，在焊接中，常将其与其他物质掺杂，制备出低膨胀的复合材料，缓解焊接过程中出现的残余应力^[27]。

Qi 等人^[73]为降低 AgCuTi 钎焊 C/C-Nb 接头残余应力，制备了一种新型负膨胀 LAS 颗粒增强 Cu 复合钎料。研究表明：LAS-Cu 复合层能使高含量的 LAS 颗粒均匀地分散在焊缝中，使焊缝的 CTE 从 C/C 到 Nb 的呈现梯度变化。添加体积分数为 40%LAS-Cu 中间层的接头剪切强度为 $40.9 \pm 2.8 \text{ MPa}$ ，是未添加中间层接头的 2.3 倍。

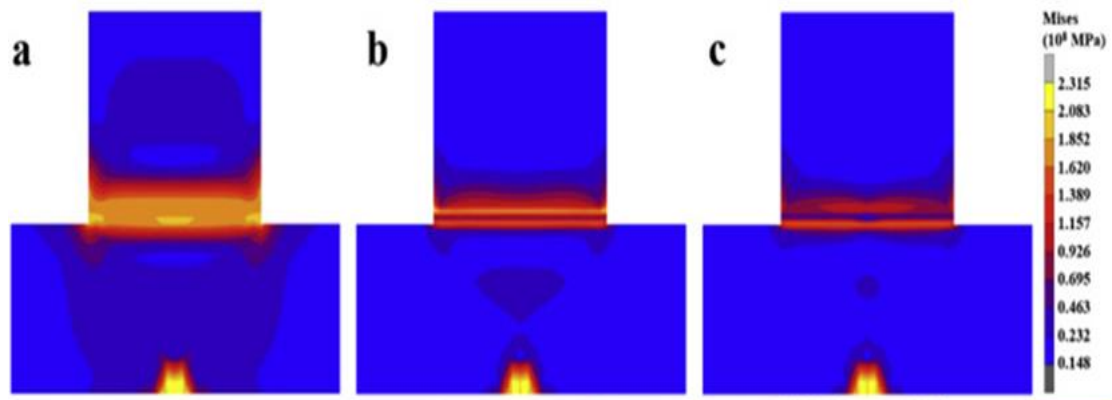


图 1-16 钎焊接头残余应力分布: (a) 单 AgCuTi; (b) AgCuTi/Cu 中间层; (c)

AgCuTi/40vol%LAS-Cu 中间层^[73]

林盼盼等人^[74]将 LAS 添加到复合玻璃（BSL）钎料中，并使用该复合钎料成功连接了 SiC 接头。研究发现，随着 LAS 含量的增加，BSL 复合玻璃钎料的 CTE 逐渐下降，且添加量越大，CTE 下降越快。在焊缝中可观察到 LAS 转变为钾霞石晶体，钾霞石同样是一种负膨胀材料。在 850°C ，保温 10 min 下，SiC 接头达到最大剪切强度 10.9 MPa，比未添加 LAS 的接头高出 5.7 MPa。

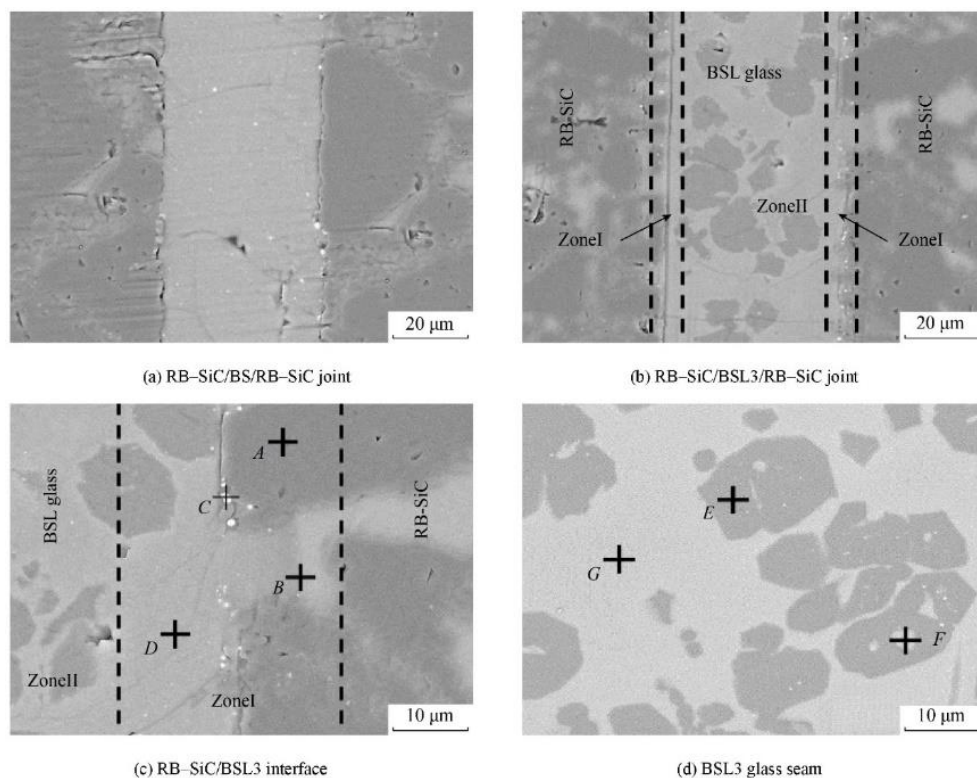


图 1-17 (a)、(b) 未添加 LAS 的 RB-SiC 接头 SEM 图；(c)、(d) 添加 LAS 的 RB-SiC 接头图^[74]

1.5 本课题的主要研究内容

本课题针对常压烧结 SiC 陶瓷连接中出现的残余应力过大问题，拟在 AgCuTi 钎料中添加负膨胀材料 LiAlSiO₄ (LAS) 作为复合中间层，使用真空钎焊技术对其进行连接，研究不同工艺参数及 LAS 添加量对接头微观组织和力学性能的影响。采用多种表征手段，探讨了接头连接界面的微观结构组织及其形成机理，同时，通过万能力学试验机对接头的剪切强度进行了测试，以评估其力学性能。主要研究内容如下：

(1) 900℃下，采用压片工艺制备的 AgCuTi/LAS 复合钎料钎焊 SiC 陶瓷，研究不同保温时间及 LAS 添加量对接头的界面微观组织结构的影响规律；对钎焊接头的界面形成机制进行讨论。研究不同保温时间及 LAS 添加量对接头力学性能的影响，获得最佳钎焊连接工艺，并通过理论计算，研究 LAS 添加对于接头残余应力的缓解效果。

(2) 考虑到泡沫金属与液态金属的良好润湿性, 采用金属泡沫基材可有效提高液态金属填料的填充能力, 此外, 泡沫金属具有良好的塑性变形能力, 可有效降低接头的残余应力。基于此, 通过球磨将不同质量百分比的 LAS 与 AgCuTi 粉末混合, 将 LAS+AgCuTi 浆料涂覆到厚度为 0.5 mm, 孔径为 50 PPI 泡沫铜表面, 制备了 LiAlSiO_4 增强的 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层。研究不同工艺参数及 LAS 添加量对接头的界面微观组织结构及力学性能的影响规律; 对钎焊接头的界面形成机制进行讨论, 通过理论计算, 研究复合中间层对于接头残余应力的缓解效果。

第 2 章 试验材料和方法

2.1 试验材料及前期预处理

2.1.1 试验材料

本文中所使用的常压烧结 SiC 陶瓷片由北京中科言诺新材料科技有限公司提供，图 2-1 展示了 SiC 陶瓷孔隙率标记，通过计算，所使用的 SiC 陶瓷孔隙率约为 5.97%。

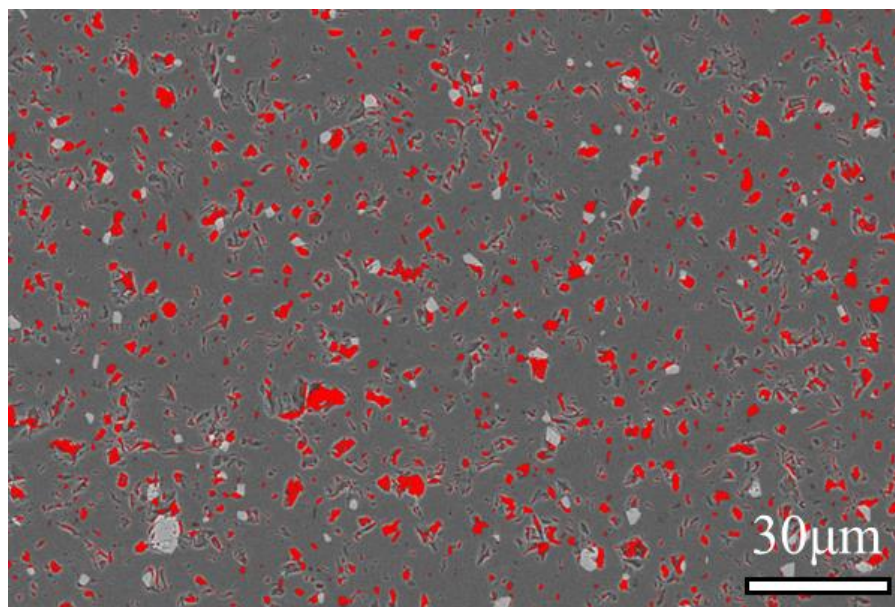


图 2-1 SiC 陶瓷的孔隙率标记

使用的 AgCuTi 粉末由长沙天久金属材料有限公司提供，使用温度为 830℃-930℃，其平均粒径为 48 μm 。实验中所使用的泡沫铜由昆山广嘉源新材料有限公司提供，其孔径为 50PPI，厚度为 1 mm，其宏观形貌如图 2-2 (a) 所示，图 2-2 (b) 为泡沫铜的微观骨架结构。图 2-3 (c)、(d) 分别展示了 LiAlSiO₄ 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层的宏观形貌及微观形貌。

图 2-3 展示了由淄博辰东新材料有限公司提供的锂霞石 LiAlSiO₄ (LAS) 微观形貌，其平均粒径为 2 μm ，常温下负热膨胀系数 $\alpha = -6.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，密度为 2.67 g/cm³。

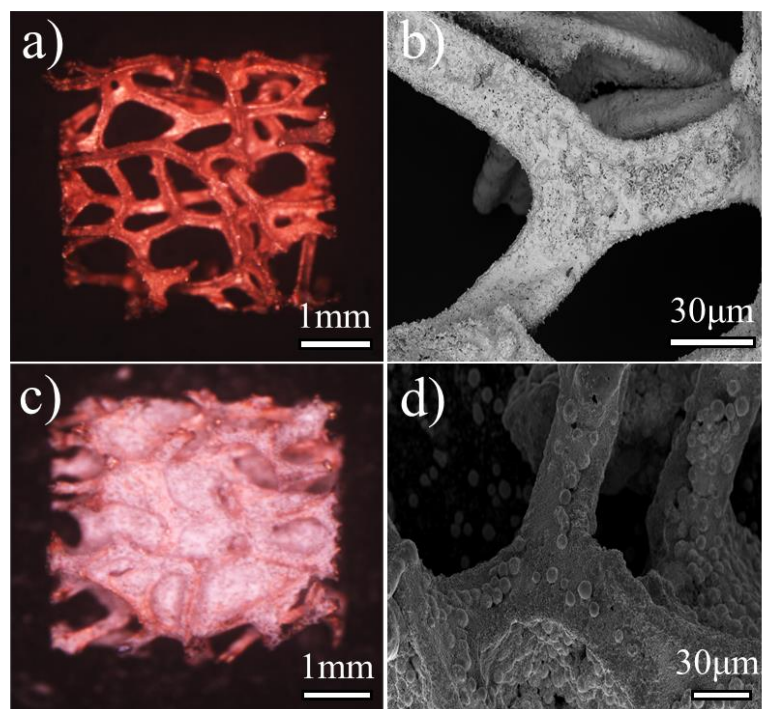


图 2-2 (a)泡沫铜的宏观形貌;(b)泡沫铜的微观形貌;(c)LiAlSiO₄ 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层的宏观形貌;(d) LiAlSiO₄ 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层的微观形貌

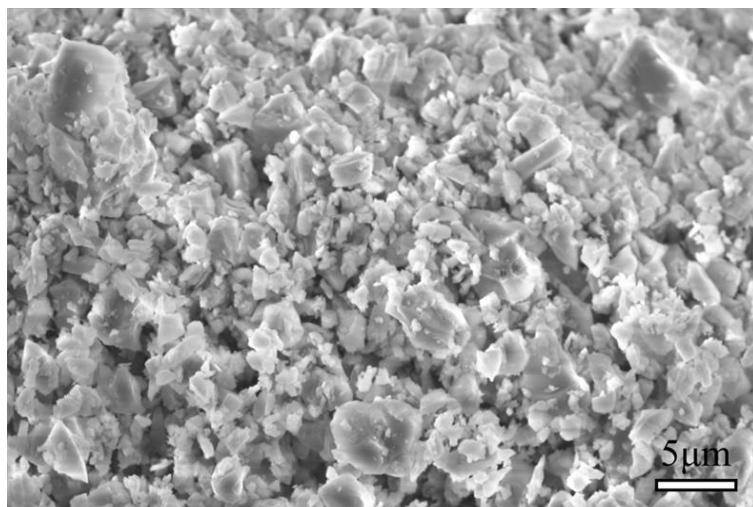


图 2-3 LiAlSiO₄ 的微观形貌

2.1.2 试验材料预处理

实验选用的母材为常压烧结的 40 mm × 40 mm × 10 mm 的 SiC 陶瓷块，焊接前，采用如图 2-4 (a) 所示金刚石线切割机将其切割成 4 mm × 4 mm × 4 mm 的小块，先使用 800# 的砂纸对表面进行打磨，去除表面污渍与切割划痕，处理

完成后再使用 1000#、1200#、1500#、2000#的砂纸将其表面逐级打磨光滑，最后将打磨后的母材置于乙醇中，超声清洗 10 分钟。

第三章中所使用的 AgCuTi/LAS 复合中间层，采用如图 2-4 (b) 所示粉末压片机对混合均匀的 AgCuTi/LAS 粉末进行压片制备，每次称量 0.25 g 钎料加入压片模具中，加压到 3 MPa，保压 30 s 后取出。

在本研究的第四章中，所采用的泡沫铜通过使用 1200#砂纸进行打磨，减少其厚度至 0.5 mm。接着，将其置于稀释的盐酸溶液中，并利用超声波清洗 10 分钟，目的是清除表面的氧化物层及其他杂质。随后，使用无水乙醇清除泡沫铜表面残留的稀盐酸，并将其放置于低温烘干设备中进行干燥处理后，将混合均匀的 AgCuTi/LAS 浆料涂覆于泡沫铜之上。按照图 2-4 (c) 装配，并装入石墨模具中进行钎焊实验。

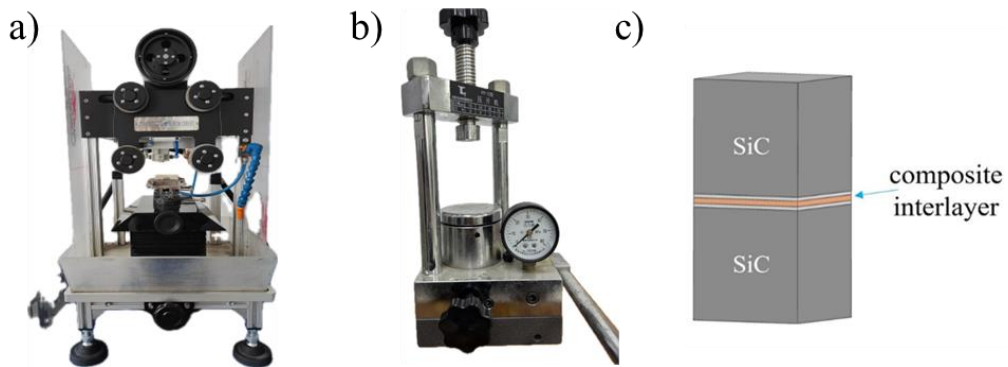


图 2-4 (a) 金刚石线切割机；(b) 压片机示意图；(c) 试样装配示意图

2.2 实验设备及实验过程

本文所有钎焊实验均采用来自上海钜晶提供的 SML-1550 型真空钎焊炉进行加热，该设备如图 2-5 所示。该设备额定功率为 45 kW，最高使用温度 1550°C，极限真空度为 1.5×10^{-4} Pa，压升率小于 2 Pa/h，工作时以氮气及氩气作为填充保护气体。

具体钎焊实验流程如下：首先将实验样品按照图 2-4 (c) 所示放置于石墨模具中，确保试样紧密接触。随后将石墨模具放置在加热腔体工作台中央。钎焊过程中，首先打开机械泵，将腔体真空度抽至 10 Pa 以下，将扩散泵打开预热 40

分钟后，继续抽真空至低于 1.0×10^{-4} Pa 时，开启加热程序。本实验中使用的 AgCuTi 复合钎料选择的钎焊加热温度为 870°C - 900°C，保温时间为 5 - 20 min，在 500°C 之前，升温速率为 10°C/min，500°C 至目标温度改为 5°C/min，以减小升温速率过快，产生的热膨胀。降温速率为 5°C/min，之后随炉冷却。



图 2-5 SML-1550 型真空钎焊炉

2.3 试样表征及力学性能测试

实验中，对 SiC 陶瓷、LAS 粉末以及钎焊接头的结构进行了全面的表征和测试。主要利用了扫描电子显微镜（SEM）、X 射线衍射（XRD）、透射电子显微镜（TEM）以及万能力学试验机等工具，以分析和测试样品的微观结构及其性能。

2.3.1 微观组织表征

将钎焊完成后的样品，依次使用 400-1200 目的金刚石磨片打磨，去除钎料溢出部分，随后使用如图 2-6（a）所示的振动抛光机进行表面处理。采用日立 SU8010 冷发射场扫描电镜观察接头显微组织，并使用其配备的 EDS 能谱仪分析元素在焊缝中的分布情况。

为了进一步研究接头的相组成，使用 X 射线衍射仪（XRD，RIGAKU，D-MAX Rapid II，日本），在 5.4 kW、衍射光束直径为 100 μm 、扫描范围角（ 2θ ）为 20°~80°、扫描速度为 2°/min 的条件下对钎焊接头进行分析。

采用共聚焦离子束（FIB）对 SiC 接头中反应层附近的特征区域进行切割减薄处理。采用如图 2-6（c）所示的美国 FEI 公司生产的 TecnaiG2F20，220KV 场发射透射电镜结合选区电子衍射观察 SiC 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。

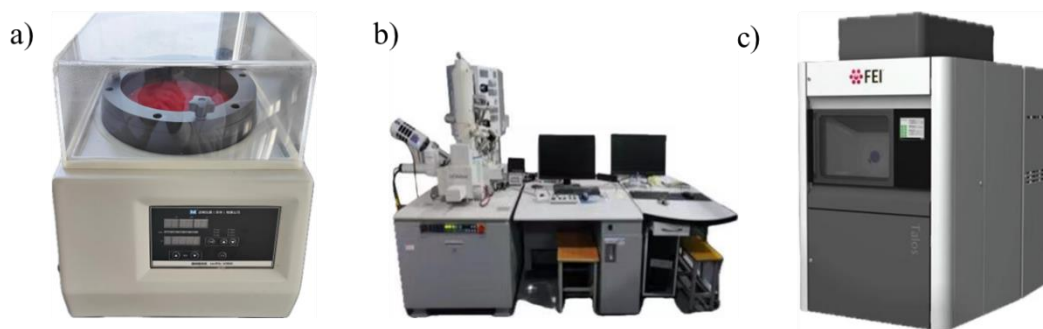


图 2-6 （a）震动抛光机；（b）日立 SU8010 冷发射场扫描电镜观（c）FEI 透射电镜

2.3.2 力学性能测试

依照图 2-7（a）所示的装配原理图进行试样装配，并采用如图 2-7（b）所示万能力学试验机以 1 N/s 的速度对试样施加压力，记录试样在断裂时的最大剪切力 F 。每一组试样进行三次测试，以确保数据的可靠性，并取这三次测试的平均值按式（2-1）进行计算。

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

式中 τ ——剪切强度/MPa； F ——实验力/N； S ——焊缝面积/mm²

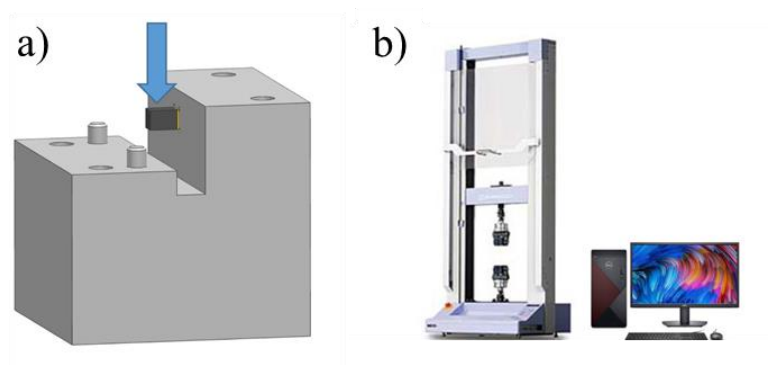


图 2-7 （a）剪切测试示意图；（b）岛津万能力学试验机

第3章 AgCuTi/LAS 复合中间层钎焊 SiC 接头组织及性能研究

3.1 引言

负膨胀材料是一种平均线性膨胀系数和体积膨胀系数在特定温度范围内为负值的材料^[75]。常见的负膨胀材料包括 LiAlSiO_4 ^[76], $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ ^[77], ZrW_2O_8 ^[78], 钨酸盐和钼酸盐系列等^[79]。近年来, 研究人员开始使用负膨胀系数材料进行钎焊。Xue 等人^[80]通过在 AgCuTi 钎料中添加 Mo 颗粒来缓解 SiC 陶瓷和 Nb521 合金钎焊中产生的残余应力。研究发现 AgCuTi+5wt%钎料的剪切强度可以达到 78.5 MPa, 是单 AgCuTi 钎料的 1.18 倍。同样, Ba 等人^[81]通过在 AgCu 钎料中添加 $\text{ZrP}_2\text{WO}_{12}$ (ZWP) 纳米颗粒, 缓解了 C/SiC 和 Ti6Al4V 钎焊接头中的高残余应力。添加 3wt%的 ZWP 颗粒有效地将接头的剪切强度提高到 146.2 MPa, 比不添加 ZWP 的接头力学性能高出约 70.8%。同时有限元分析表明, 引入 3wt%ZWP 后 C/SiC 侧残余应力减小了 52.9 MPa。Wang 等人^[82]为缓解 C_f/SiC -GH3536 钎焊焊接接头的残余应力, 通过在 AgCuTi 钎料中加入具有负膨胀特性的 $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 颗粒, 发现当 $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的添加量为 3wt%时, C_f/SiC -GH3536 焊接接头剪切强度可达到 42 MPa, 是未添加的 1.6 倍, $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的引入可以有效降低复合钎料的热膨胀系数。

LiAlSiO_4 (LAS) 由于其显著的负热膨胀系数、较低的密度 (2.67 g/cm^3)、优良的抗热震能力、介电性质以及红外辐射特性^[26], 经常被选用于制作低膨胀陶瓷、微晶玻璃和金属基复合材料等。将 LAS 与其他材料结合, 能够制备出具有负热膨胀或趋近于零热膨胀特性的复合材料, 这样不仅可以减少热膨胀系数, 还能增强材料的尺寸稳定性, 并进一步延长其使用寿命。Jiang^[83]等通过真空钎焊成功将 AlON 陶瓷与 Ti_2AlNb 结合, 发现在 AgCuTi 钎料中添加 2wt%的 LiAlSiO_4 , 在 860°C 下保温 10 分钟可达到最高 96.1 MPa 的剪切强度, 是未添加 LiAlSiO_4 焊接接头强度的 248%, 并通过拉曼光谱测量发现添加 LiAlSiO_4 可降低 AlON 陶瓷与 Ti_2AlNb 两侧残余应力。

本章通过压片工艺，成功制备了 AgCuTi/LAS 复合钎料，为负热膨胀材料增强金属复合材料的开发提供了一种新方法。使用添加 LAS 改性的 AgCuTi 复合钎料对 SiC 陶瓷进行了钎焊，对典型界面组织进行了分析。研究了 900°C 下，不同保温时间和 LAS 含量对 SiC 钎焊接头界面微观结构和剪切强度的影响。

3.2 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 接头的界面组织分析

图 3-1 展示了在 900°C 下保温 10 min，采用纯 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 的典型界面。从图 3-1 (a) 中可以看出，AgCuTi 钎料与两侧母材发生反应，接头中未发现明显缺陷。图 3-1 (b) 展示了钎焊接头的局部放大视图，基于接头内部的组织分布特征，可以将 AgCuTi 钎焊 SiC/SiC 的接头界面划分为三大区域：区域 I 位于 SiC 材料一侧，区域 II 为接头处的反应层区域，而区域 III 则是焊缝的中心部分。焊缝中主要存在 A-D 四种相，区域 II 中主要包含 A 和 B 相，A 相靠近 SiC 侧，B 相靠近 AgCuTi 钎料侧，为 SiC 与 AgCuTi 活性钎料中 Ti 发生界面反应的反应层，该反应层连续，平均厚度约为 4 μm ，区域 III 主要有 C、D 两项：C 相与 D 相均匀弥散于 III 区域，呈浅灰色的 C 相分布在呈白色的 D 相中。图 3-2 (b) - (f) 展示了接头中的元素分布。

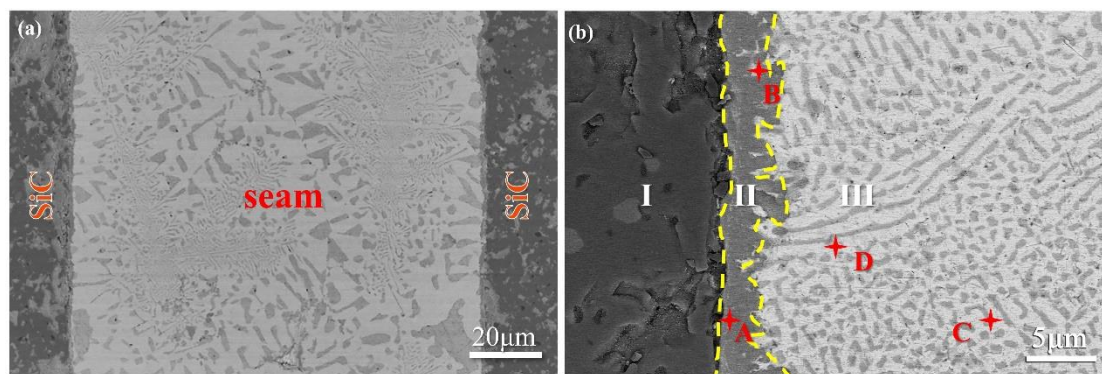


图 3-1 900°C，保温时间 10min，AgCuTi 钎焊 SiC 接头 SEM 图像：(a) 整体形貌；(b) 反应层局部放大图

对图 3-1 (b) 中的 A-D 相进行了点能谱测试，结果如表 3-1 所示，A 相的主要成分为 Ti 元素与 Si 元素，根据原子百分比推测 A 相为 Ti_5Si_3 ，B 相中 Ti 元素与 C 元素原子百分比大约为 1:1，由此推测 B 相为 TiC，浅灰色 C 相主要由 Cu 元素组成，推测 C 相为 Cu 基固溶体，白色相 D 为富含 Ag 元素的相，由此

推测 D 为 Ag 基固溶体。

表 3-1 图 3-1 (b) 中各点的点扫分析 (at%)

position	Ag	Cu	Ti	Si	C	possible phase
A	1.90	2.33	56.06	30.10	9.60	Ti ₅ Si ₃
B	0.75	2.36	48.53	3.48	44.88	TiC
C	2.38	96.80	0.82	-	-	Cu (s, s)
D	83.97	14.92	1.11	-	-	Ag (s, s)

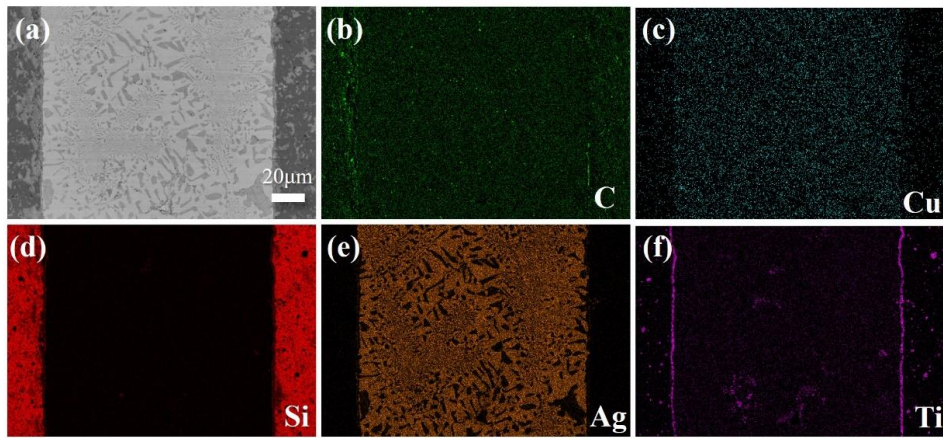


图 3-2 900°C，保温时间 10 min，AgCuTi 钎料钎焊 SiC 接头的微观组织和元素分布：(a) 接头的微观组织；(b) - (f) 元素分布。

3.3 AgCuTi/LAS 复合钎料钎焊 SiC 接头的界面组织分析

图 3-3 为钎焊温度 900°C，保温时间 10 min 时，采用 AgCuTi+1wt%LAS 复合钎料对 SiC 进行钎焊的典型接头界面示意图。从图 3-3 (a) 中可以看出，使用 AgCuTi 复合钎料对 SiC/SiC 进行钎焊时，界面结合良好，无孔洞与裂纹等缺陷。如图 3-3(b)所示为钎焊接头局部放大图，根据接头中的组织分布，可以将 AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/SiC 接头界面分为三个区域，区域I为 SiC 侧区域，区域II为 AgCuTi 复合钎料与 SiC 的反应层，区域III为焊缝中部区域。焊缝中主要存在 A-F 六种相，A 相靠近 SiC 侧，B 相靠近 AgCuTi 钎料侧，浅灰色 C 相呈条状分布于白色 D 相周围中，E 相弥散分布在 C 相周围，颜色相对于 C 相较深，呈深灰色颗粒状，F 相为分布在区域III中的黑色颗粒。图 3-4 (b) - (h) 展示了接头中的

元素分布。

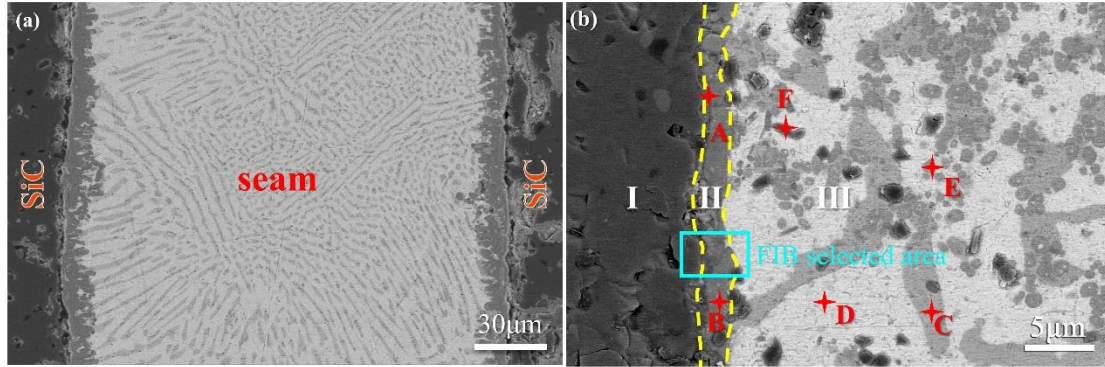


图 3-3 900°C，保温时间 10 min，AgCuTi+1wt%LAS 复合钎料钎焊 SiC 接头 SEM 图像：(a) 整体形貌；(b) 反应层局部放大图

对图 3-3 (b) 中的 A-F 相进行了点能谱测试，用于分析 AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/SiC 接头中各相的具体组成成分，点能谱分析结果如图表 3-2 所示，A 相靠近 SiC 侧，B 相靠近钎料侧，由于 Si 原子半径大于 C 原子半径^[84]，所以 Si 在 AgCuTi 钎料中的扩散速度小于 C 的速率，再结合原子百分比推测，可以推断出 A 相可能为 Ti_5Si_3 相，B 相的组成元素主要为 Ti 与 C，且其比例大约为 1:1，所以 B 相可能为 TiC 相。浅灰色 C 相的主要成分为 Cu 元素，推测 C 相为 Cu 基固溶体，白色相的主要成分 Ag 元素，推测 D 相为 Ag 基固溶体，深灰色 E 相，主要分布于 Cu 基固溶体周围，且其组成元素主要为 Ti 和 Cu，再结合原子百分比可推测 E 相为 $TiCu_2$ 相。黑色颗粒 F 相的组成元素主要为 Si、Al、O，可以推测 F 相为 $LiAlSiO_4$ 。

表 3-2 图 3-3 (b) 中各点的点扫分析 (at%)

position	Ag	Cu	Ti	Si	C	Al	O	possible phase
A	3.07	4.80	54.1	26.51	11.53	-	-	Ti_5Si_3
B	2.28	9.37	57.26	0.49	30.60	-	-	TiC
C	1.38	94.91	1.79	-	-	-	-	Cu (s, s)
D	81.37	16.63	2.00	-	-	-	-	Ag (s, s)
E	6.09	47.50	26.16	8.55	11.7	-	-	$TiCu_2$
F	1.38	11.27	1.79	29.61	-	12.05	43.91	$LiAlSiO_4$

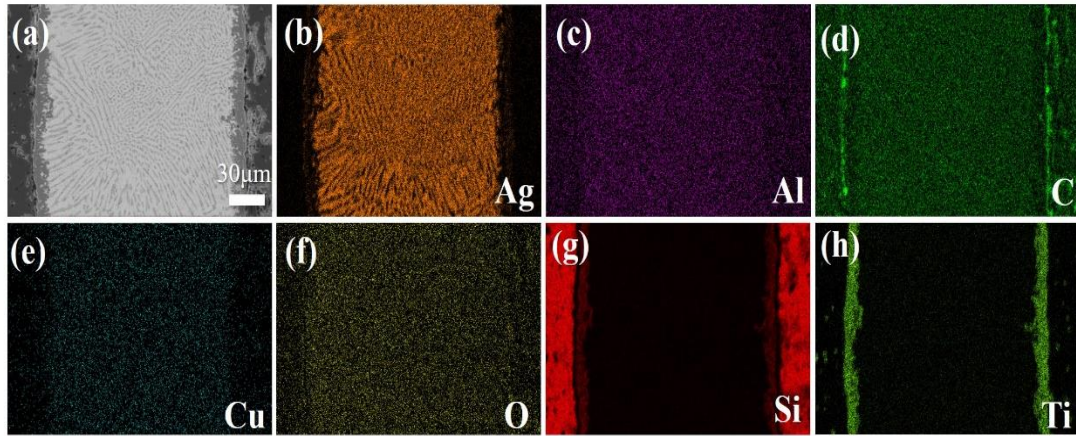


图 3-4 900°C，保温时间 10min，AgCuTi+1wt%LAS 复合钎料钎焊 SiC 接头的微观组织和元素分布：(a) 接头的微观组织；(b) - (h) 元素分布

为了获得更详细的钎焊接头信息并分析图 3-3 (b) 中框选区域中的相，对接头进行了 TEM 分析，结果如图 3-5 所示。根据框选区域的亮场像和不同区域的选择区域电子衍射 (SAED) 结果，标记为 g 的相的晶体结构 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (monoclinic, C12/c1, space group 15, $a = 9.449 \text{ \AA}$, $b = 8.386 \text{ \AA}$, $c = 5.212 \text{ \AA}$)。900°C 时部分 LAS 会分解产生 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 。标记为 h 的相的晶体结构为 TiCu_2 (orthorhombic, A m m a, space group 63, $a = 4.363 \text{ \AA}$, $b = 7.977 \text{ \AA}$, $c = 4.478$)，标记为 i 的相的晶体结构为 TiO_2 (tetragonal, P42/m n m, space group 136, $a = b = 4.5941 \text{ \AA}$, $c = 2.9589$)，此外，图 3-5 (g) - (i) 中的 SAED 图像中的斑点被分别识别为来自 $[11\bar{1}]$, $[\bar{4}13]$, $[41\bar{3}]$ 晶带轴的衍射。结合图 3-5 (b) - (f) 面扫可以观察到，SiC 钎焊接头反应层主要由 Ti、Si 元素组成，Al 元素弥散分布于反应层附近，Cu 元素和 Ag 元素交替分布在反应层右侧。

图 3-6 为不同 LAS 含量增强 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 接头的微区 XRD 图谱，图中四条 XRD 图谱由下至上分别代表 0.5wt%LAS、1wt%LAS、2wt%LAS、3wt%LAS 的掺杂量。从图谱中可以分析出，四组不同含量 LAS 掺杂的 SiC 接头主要由 Cu(s, s) 、 Ag(s, s) 、 Ti_5Si_3 和 TiCu_2 组成。

综上所述，在钎焊温度 900°C，保温时间 10 min 条件下，使用 AgCuTi/LAS 复合钎料钎焊 SiC 接头界面良好，反应层主要由 TiC 与 Ti_5Si_3 组成，反应层厚度约为 $7 \mu\text{m}$ ，界面组织主要为 $\text{SiC/Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC} + \text{TiCu}_2 + \text{TiO}_2 + \text{LAS} + \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{Cu(s, s)} + \text{Ag(s, s)}/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC}/\text{SiC}$ 。

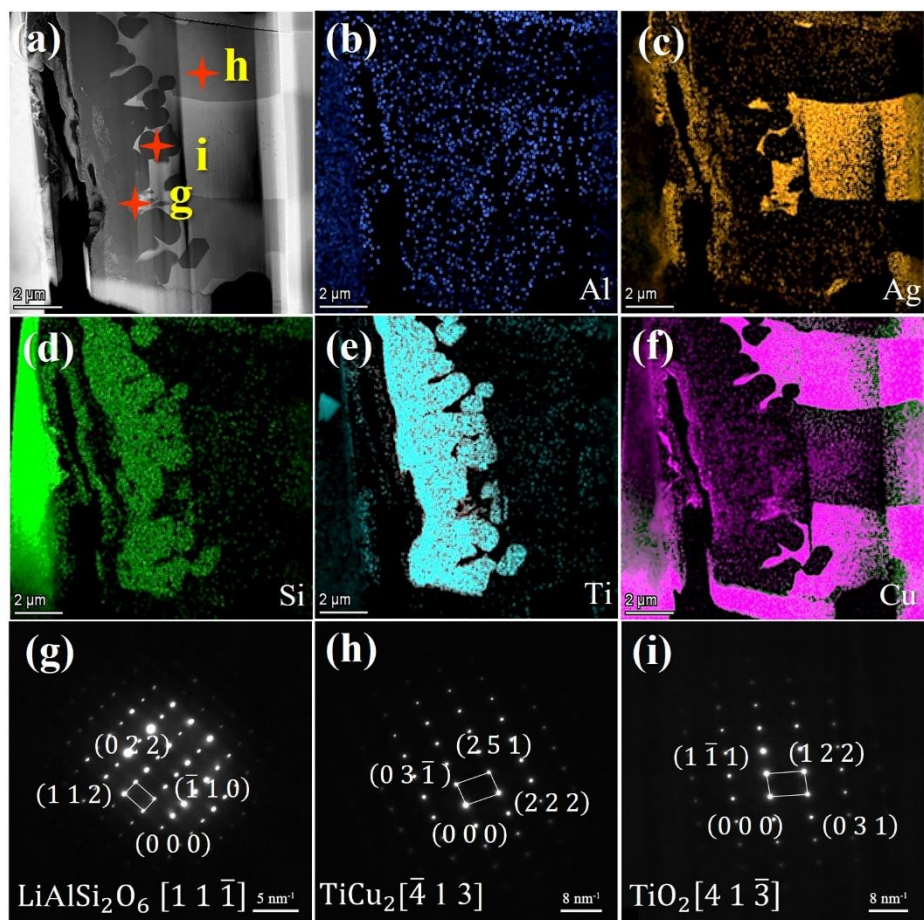


图 3-5 (a) 900°C/10 min 下, AgCuTi+1wt%LiAlSiO₄ 钎焊 SiC 接头的 TEM 明场图像; (b) - (f) Al、Ag、Si、Ti、Cu 对应的元素分布; (g) - (i) 与之对应的选区电子衍射花样

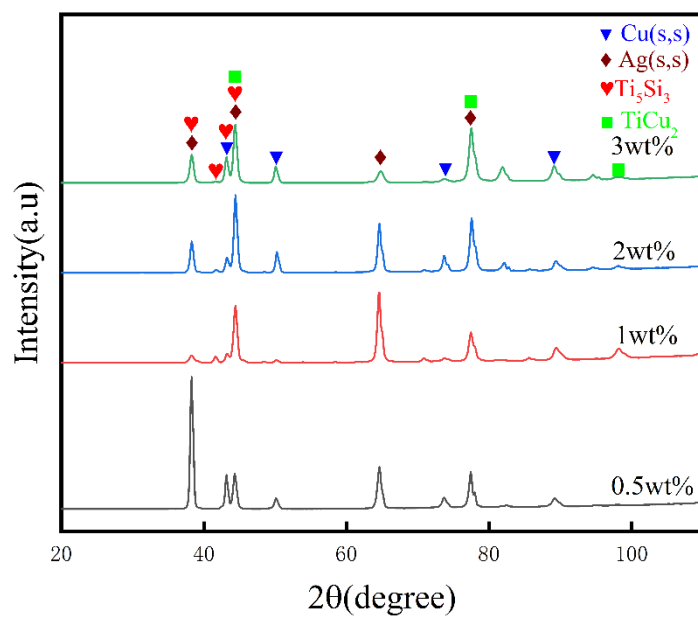


图 3-6 900°C/10 min 下, AgCuTi 与不同 LAS 掺杂量钎焊 SiC 接头的微区 XRD 图

3.4 保温时间对接头微观组织及力学性能的影响

3.4.1 保温时间对接头微观组织的影响

钎焊工艺中保温时间是对接头界面结构及强度影响的重要因素。在钎焊温度 900°C , 采用 $\text{AgCuTi}+1\text{wt}\%\text{LAS}$ 复合钎料, 保温时间分别为 5 min、10 min、15 min、20 min, 对 SiC 进行钎焊实验。图 3-7 为各保温时间下接头的界面组织全貌图, 图 3-8 为与之对应的反应层局部放大图。

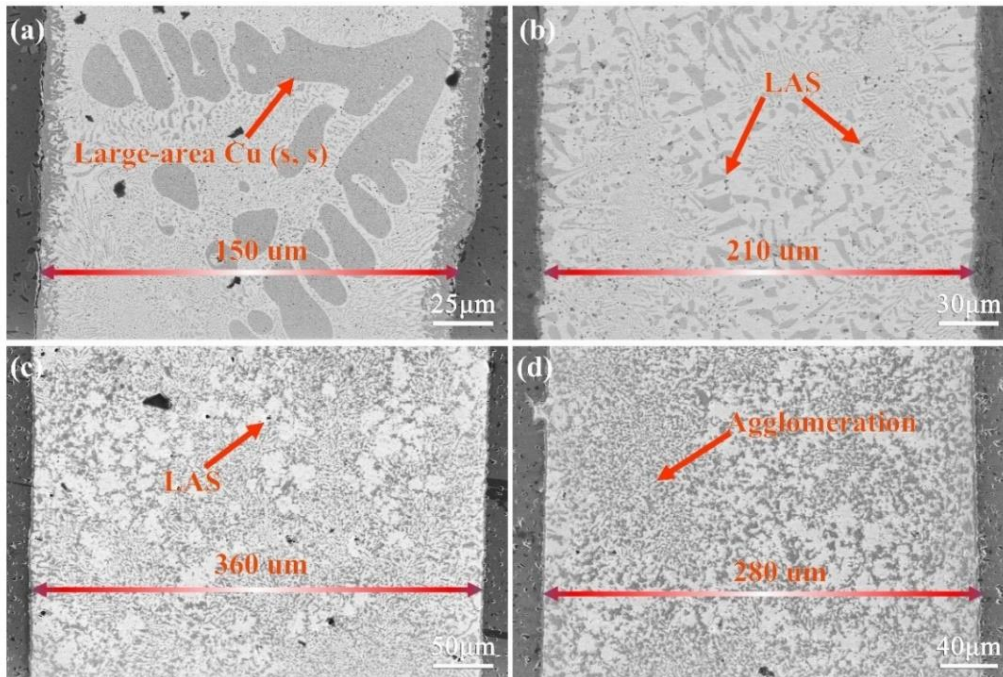


图 3-7 900°C 下, $\text{AgCuTi}+1\text{wt}\%\text{LiAlSiO}_4$ 不同保温时间钎焊 SiC 接头典型界面整体形貌图;

(a) - (d) 保温时间 5 min、10 min、15 min、20 min

反应层与焊缝宽度都随着保温时间的延长, 先增大后减小。如图 3-7 (a)、3-8 (a) 所示, 为保温时间 5 min 时的钎焊接头界面组织结构, 由于保温时间较短, AgCuTi 钎料中的 Ti 元素与 SiC 反应不完全, 产生的 TiC 与 Ti_5Si_3 反应层厚度较薄, 约为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 焊缝宽度为 $150\text{ }\mu\text{m}$, 焊缝主要由较大的条形 Cu (s, s) 和少量的 TiCu_2 组成。当保温时间延长到 10 min 时, 接头的组织界面结构如图 3-7 (b)、3-8 (b) 所示, 焊缝宽度为 $210\text{ }\mu\text{m}$, 此时 Ti 元素与 SiC 的界面反应程度增强, 反应层厚度增加至 $7\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 反应层呈锯齿状分布, 有效增加了与焊缝组织的接触面积。焊缝主要由细化的 AgCu 共晶组织组成, 部分 TiCu_2 相弥散分

布其周围。当保温时间为 15 min 时, 接头的界面组织结构如图 3-7 (c)、3-8 (c) 所示, 焊缝中生成更多的 TiCu_2 相, AgCu 共晶组织几乎消失不见, 焊缝宽度增加至 360 μm 。由于生成 TiCu_2 相消耗大量的 Ti, 反应层厚度减小至 3 μm 。当时间继续增加至 20 min 时, 接头的界面组织结构如图 3-7 (d)、3-8 (d) 所示, 焊缝宽度为 280 μm , 焊缝主要组织与保温 15 min 时类似, 但此时 TiCu_2 相产生团聚, 反应层厚度减小至 2 μm 。

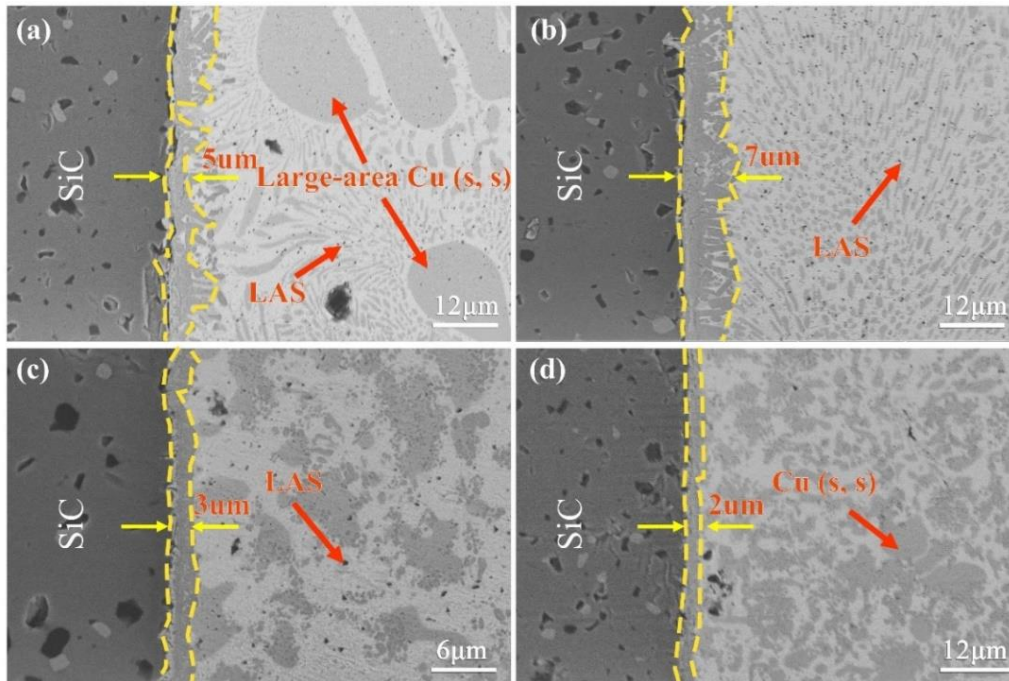


图 3-8 900°C 下, $\text{AgCuTi}+1\text{wt}\%\text{LiAlSiO}_4$ 不同保温时间钎焊 SiC 接头典型界面局部放大图;

(a) - (d) 保温时间 5 min、10 min、15 min、20 min

3.4.2 保温时间对接头力学性能的影响

图 3-9 所示为钎焊温度 900°C 时, 采用 $\text{AgCuTi}+1\text{wt}\%\text{LiAlSiO}_4$ 在不同保温时间的接头剪切强度。随着保温时间的延长, 接头强度先增大后减小, 在保温 5 min 时, 接头的剪切强度为 65.63 MPa, 随着保温时间的进一步延长, 接头强度也逐渐提升, 在保温 10 min 时达到最大 106.47 MPa, 随后保温时间延长到 20 min, 降低至最低 11.84 MPa。保温时间短时, 陶瓷与钎料的反应不充分^[85], 导致接头的剪切强度相对较低。随着保温时间的增加, SiC 陶瓷与 AgCuTi 钎料之间的反应更加充分, 接头强度提高。但当保温时间进一步延长时, 脆性相 Ti_5Si_3 增多^[86], 导致接头应变能增大^[87], 接头强度下降。

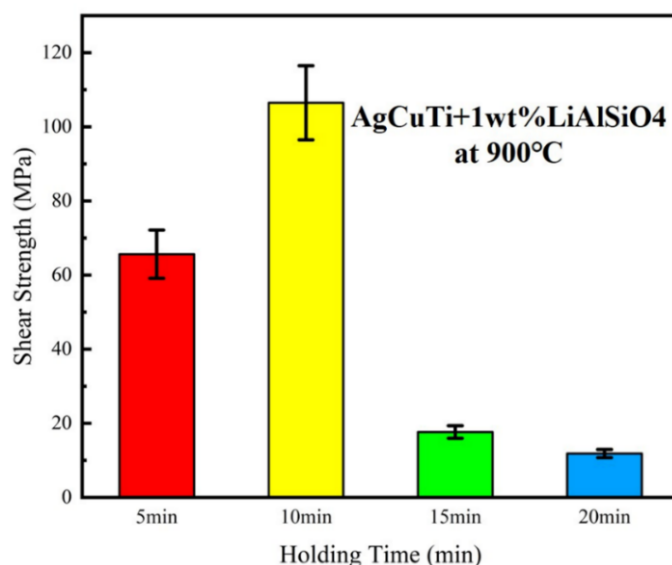


图 3-9 900°C下, AgCuTi + 1wt%LAS, 不同保温时间, 钎焊 SiC 接头力学性能图

3.5 LAS 添加量对接头微观组织及力学性能的影响

3.5.1 LAS 添加量对接头微观组织的影响

LAS 的添加量对接头微观组织及强度影响也存在重要影响。在 900°C/10 min 的条件下, 使用质量分数分别为 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%的 LAS 颗粒增强 AgCuTi 复合钎料, 对 SiC 进行钎焊, 如图 3-10、3-11 所示为不同 LAS 含量下接头的界面组织全貌及反应层局部放大图。图 3-10(a)、3-11(a)为 AgCuTi 钎料直接钎焊 SiC 接头界面组织结构, 此时焊缝宽度约为 70 μm , 反应层厚度约为 3 μm 。焊缝主要由 AgCu 共晶组织组成, 其晶粒尺寸较大。图 3-10 (b)、3-11

(b) 所示为使用 0.5wt%LAS 颗粒增强 AgCuTi 复合钎料时的钎焊接头界面组织结构, 相比于使用 AgCuTi 直接钎焊, 焊缝宽度有所增加, 约为 130 μm , 由于 LAS 添加量较少, 反应层厚度仍为 3 μm 左右, 钎料与 SiC 界面结合良好, 无明显裂纹与孔洞, 界面组织主要仍为 AgCu 共晶组织, 由于 LAS 的引入, AgCu 共晶组织尺寸有所减小, 焊缝中还存在较大尺寸的 Cu (s, s)。可以观察到少量黑色点状 LAS 分布于焊缝中。当 LAS 添加量增加到 1wt%时, 从图 3-10 (c)、3-11 (c) 可以看出焊缝宽度进一步增加, 约为 230 μm , 反应层厚度达到 7 μm 左右, 由于 LAS 添加量的增加, 焊缝中的黑色点状 LAS 也明显增多, 焊缝主要由深灰

色 TiCu_2 相和 AgCu 共晶组织组成，焊缝中组织尺寸进一步减小，分布也更加均匀。当 LAS 添加量达到 2wt% 时，从图 3-10 (d)、3-11 (d) 中可以发现深灰色 TiCu_2 相产生团聚，LAS 被钎料中的 Ti 进一步消耗，此时焊缝中观察不到黑色点状 LAS 的存在，反应层厚度减小到 $2.5\ \mu\text{m}$ 左右，焊缝宽度达到 $320\ \mu\text{m}$ 。当 LAS 添加量达到 3wt% 时，从图 3-10 (e)、3-11 (e) 中可以看到焊缝中的缺陷与孔洞明显增多，焊缝宽度达到 $400\ \mu\text{m}$ ，反应层厚度减小到 $1.5\ \mu\text{m}$ 左，焊缝主要由细化的 AgCu 共晶组织组成，深灰色 TiCu_2 相几乎消失不见。

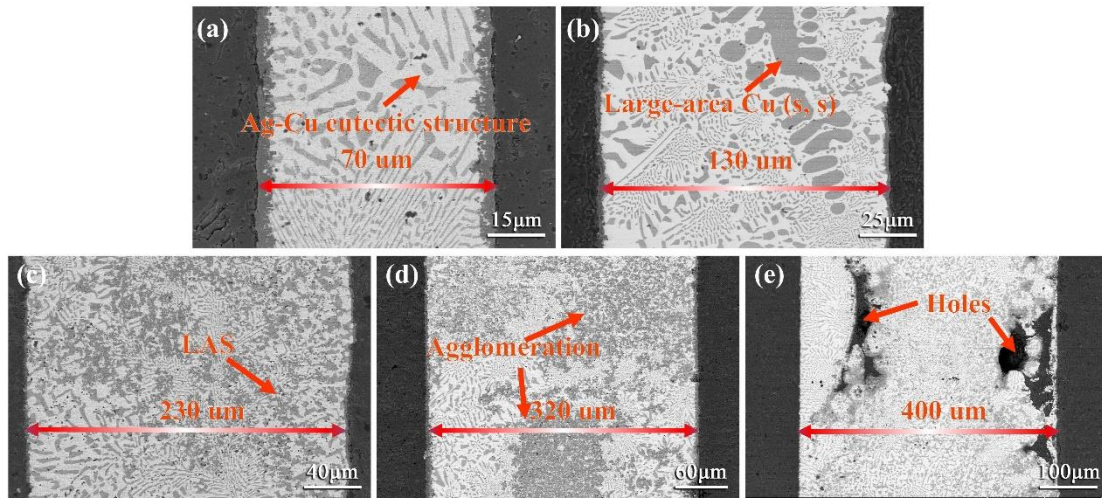


图 3-10 900°C/10 min 下 AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 接头典型界面整体形貌图

(a) - (e) LAS 添加量 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%

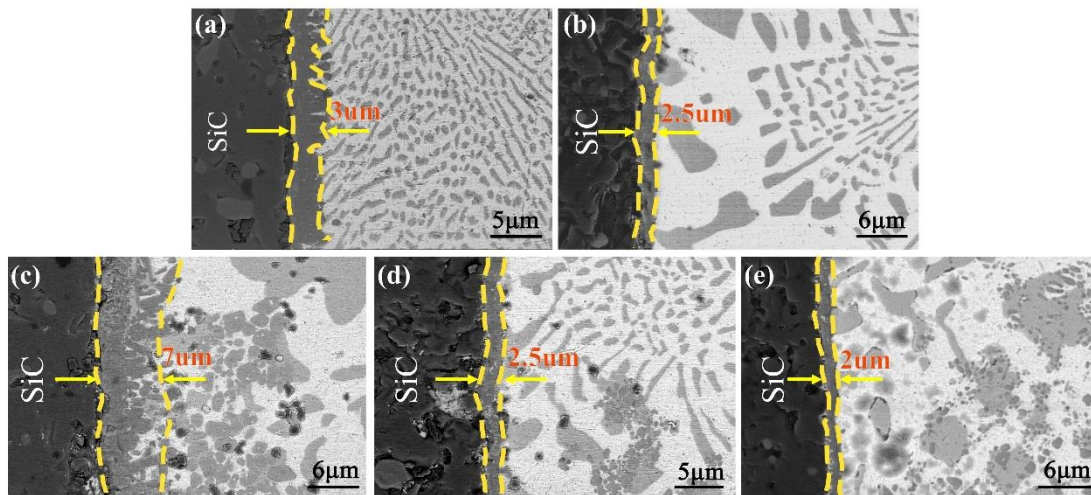


图 3-11 900°C/10 min 下 AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 接头典型界面局部放大图

(a) - (e) LAS 添加量 0wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%

3.5.2 LAS 添加量对接头力学性能的影响

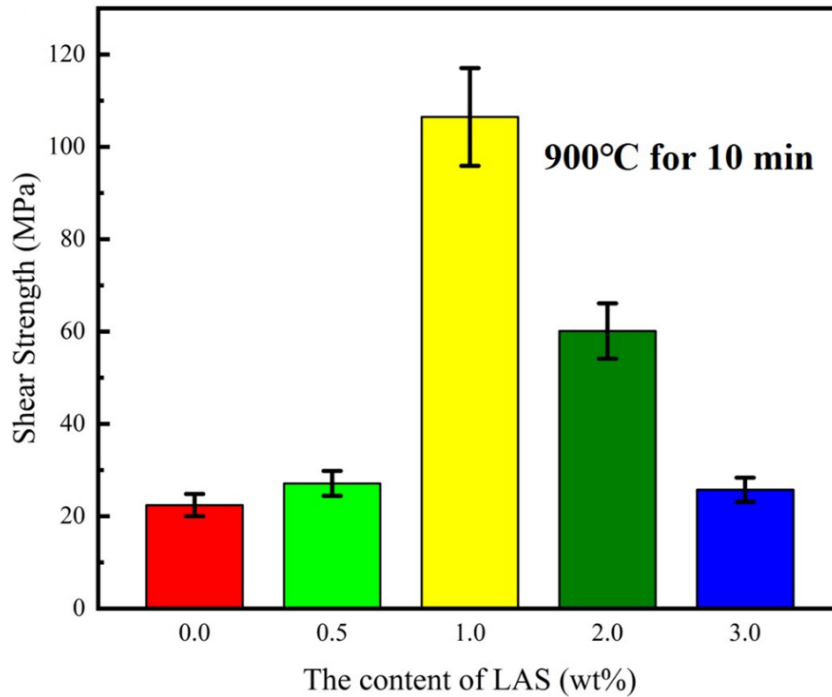


图 3-12 钎焊温度 900°C，保温时间 10 min，不同 LAS 掺杂 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 接头力学性能图

图 3-12 展示了钎焊温度 900°C，保温时间 10 min，AgCuTi 钎料中掺杂不同比例的 LAS 钎焊 SiC 接头的剪切强度。从图中可以看出，添加了 LAS 的接头剪切强度比单使用 AgCuTi 钎料有显著提升，且接头强度随着 LAS 添加量的增加呈现先增加后减小的趋势。当 LAS 含量较少时，LAS 缓解 AgCuTi 钎料与 SiC 陶瓷 CTE 失配的效果不明显^[88]，因此，接头的残余应力仍然相对较高，剪切强度较低。随着 LAS 添加量的增加，在钎焊接头冷却过程中，LAS 作为增强相，阻碍焊缝的塑性变形，导致应力均匀分散到弥散的 LAS 处，应力峰值将减小，接头强度提高。当钎料中 LAS 的含量达到 1wt%时，得到的接头强度最高，为 106.47 MPa，是未添加 LAS 接头强度的 4.7 倍。但当 LAS 含量继续增加时，LAS 消耗反应层中大量的 Ti，致使反应层厚度减少，母材与钎料之间的界面结合强度减弱，接头强度会明显下降。当添加量为 3wt%时，由于接头中孔洞缺陷明显增多，接头剪切强度仅为 25.73 MPa。

3.6 钎焊接头形成机理及残余应力计算

为了系统研究 AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC/SiC 接头的形成机理，将焊接结合过程可视化如图 3-13 所示。钎焊焊缝的形成可以划分为如下四个阶段，首先，如图 3-13 (a) 所示，当钎焊温度未达到复合钎料熔点时，SiC 陶瓷与钎料发生紧密接触，由于 Si、C 原子与 Ti 原子的电负性相差较大^[89]，钎料中的 Ti 原子有向两侧 SiC 扩散的趋势。当钎焊温度达到 AgCuTi 复合钎料熔点时，如图 3-13(b) 所示，Ti 原子向到 SiC 陶瓷侧扩散加剧，在 SiC 侧形成富含 Ti 元素的区域，当 Ti 元素浓度达到界面反应的临界浓度时，根据元素间的焓差以及吉布斯自由能^[90]，Ti 与 SiC 在 SiC 基体界面处反应生成 TiC 和 Ti_5Si_3 ^[91]，由于 Ti 与 SiC 的反应使得连接面上的 Ti 浓度降低，导致 Ti 原子不断地向连接界面扩散生成 TiC 和 Ti_5Si_3 ，随着反应时间的延长，TiC 与 Ti_5Si_3 晶粒相互连接成不连续、较薄的反应层。由于 Si 原子半径大于 C 原子半径^[92]，Si 在 AgCuTi 复合钎料中的扩散速度小于 C 的速率，所以生成的 Ti_5Si_3 相靠近中间钎料侧。同时由于 Si 原子与 C 原子的扩散系数小于 Cu 原子在 AgCuTi 复合钎料中的扩散系数，所以，Ti 元素与 Cu 元素反应生成 $TiCu_2$ 相呈岛状分布于反应层前侧。

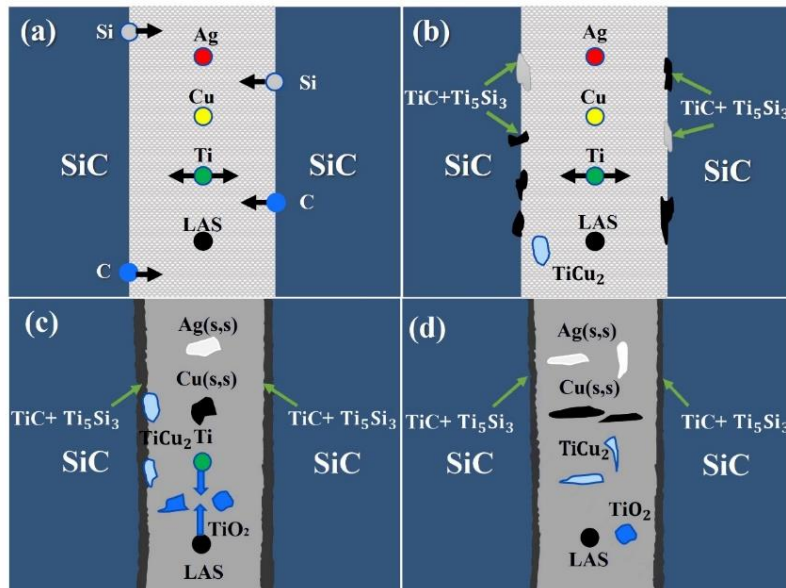


图 3-13 SiC 钎焊接头的微观结构演变示意图

随着保温时间的进一步延长，如图 3-13 (c) 所示，SiC 陶瓷界面反应层厚度有所增加，连续反应层的形成会阻碍界面处 Si、C 原子向钎料中进一步扩散，

此时, Ti 原子主要与 LAS 中的 O 原子结合, 反应生成 TiO_2 , 使反应层厚度减小, TiCu_2 相也进一步增多。最后, 如图 3-13 (d) 所示, 反应生成的 TiCu_2 相、银铜共晶组织晶粒逐步细化, 在连接面中起到细晶强化作用, 随着温度的降低, 接头焊缝整体形成, 界面反应层与剩余凝固钎料组成钎焊焊缝。

为进一步探究钎焊接头的剪切强度受焊缝的微观组织和金属与陶瓷热膨胀系数差异引起的残余应力影响, 对焊缝简化建模, 可按式 (3-1) [93] 计算在 SiC 侧的残余应力 σ 。

$$\sigma = \frac{E_c E_m}{E_c + E_m} (\alpha_c - \alpha_m) \Delta T \quad (3-1)$$

式中: E_c 与 E_m 分别是母材和钎料的弹性模量; α_c 与 α_m 分别是母材与钎料的热膨胀系数; ΔT 是钎焊温度与室温之间的差异。

采用单 AgCuTi 钎焊 SiC 接头时, 在 900°C 时, SiC 的弹性模量值约为 420 GPa, AgCuTi 的弹性模量约为 67 GPa, SiC 的热膨胀系数约为 $4.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, AgCuTi 的热膨胀系数约为 $20.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, ΔT 取 875°C , 根据式 (3-1), AgCuTi 之间钎焊 SiC 陶瓷的钎焊接头残余应力估计为 -0.794 GPa。当在 AgCuTi 中添加 LAS 缓解残余应力时, 钎料改变为 AgCuTi 复合钎料, LAS 作为增强相, AgCuTi 作为基体, 其弹性模量与热膨胀系数可分别按式 (3-2)、(3-3) [94] 进行计算。

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

$$\alpha = \alpha_m - \frac{3V_f E_f (\alpha_m - \alpha_f)}{(E_f - E_m)(1 + 2V_f) + 3E_m} \quad (3-3)$$

式中, E 为复合钎料的弹性模量, E_m 为基体的弹性模量, V_f 为增强相的体积分数即增强相占总体积的百分比, 按照每次称量情况及 AgCuTi 密度 9.76 g/cm^3 、LAS 密度 2.67 g/cm^3 可估算为 0.29, E_f 为增强相的弹性模量, α 为复合钎料的热膨胀系数, α_m 为基体的热膨胀系数, α_f 为增强相的热膨胀系数。根据式 (3-2)、(3-3) 分别计算出 SiC/AgCuTi+LAS/SiC 钎焊接头的弹性模量为 66.134 GPa, 在 SiC 侧的焊接残余应力为 130 MPa, 对比采用 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 接头, 可以得出添加 LAS 作为增强相的钎焊接头残余应力明显减小。

表 3-3 各种材料的物理及力学性能^[95]

材料	温度 (°C)	屈服强度 (MPa)	密度 (g/cm ³)	泊松比	弹性模量 (GPa)	CET (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
SiC	900	300	3.1	0.2	420	4.8
AgCuTi	900	20	9.76	0.363	67	20.5
LAS	900	190	2.67	0.25	64	-8.4

3.7 本章小结

本章采用压片工艺成功制备了 AgCuTi/LAS 复合钎料，并使用该复合中间层成功钎焊 SiC 陶瓷。系统研究了保温时间及 LAS 掺杂量对接头微观结构和性能的影响。主要结论如下：

(1) 使用 AgCuTi/LAS 复合钎料钎焊 SiC 接头时，接头的典型结构为 SiC/Ti₅Si₃/TiC+TiCu₂+TiO₂+LAS+LiAlSi₂O₆+Cu(s, s)+Ag(s, s)Ti₅Si₃/TiC/SiC。

(2) 当 LAS 添加量为 1wt% 时，在 900°C 下，保温时间 10min，接头的最大剪切强度为 106.47 MPa。该值是不添加 LAS 条件下的 4.7 倍。反应层与焊缝宽度都随着保温时间的延长，先增大后减小。LAS 作为增强相，可以促进 TiCu₂ 相的生成。随着 LAS 添加量的增加，Ag-Cu 共晶组织与 TiCu₂ 相的尺寸减小，TiCu₂ 相发生团聚。

(3) 根据理论计算，添加 LAS 可有效降低 SiC 钎焊接头的残余应力。添加 1wt%LAS 后，残余应力从-0.794 GPa 降至 130MPa。

第4章 泡沫铜负载 LAS/AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 组织及性能研究

4.1 引言

负热膨胀 (NTE) 材料因其独特的热收缩特性成为了理想的复合材料增强相,但其添加量往往受到很大限制,高添加量将导致钎焊接头中负热膨胀材料的团聚,导致缺陷和裂纹,从而损害接头性能,降低残余应力消除效果。因此,设计一种新型的复合中间层来解决上述问题是非常重要的。泡沫金属材料,如泡沫铜和泡沫镍,具有良好的塑性变形能力与润湿性,可有效降低接头的残余应力。有研究学者发现网络夹层设计是消除残余应力、实现增强相均匀分布、提高增强相含量的有效途径。在对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{AgCu}/\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 钎焊接头的研究中,张丽霞等人^[96]利用了网状结构泡沫铜来分散原位形成的、连续脆性 TiCuSi 金属间化合物。结果表明,钎焊接头的最大剪切强度为 157 MPa,比未使用泡沫铜的接头力学性能提高了 76%,泡沫铜对脆性 TiCuSi 金属间化合物具有明显的分散效果。但使用泡沫金属作为网络夹层,存在填充不完全及容易产生贯穿性裂纹等缺点^[97],因此,我们希望设计一种新型的具有网络结构的 NTE 材料中间层,既能实现 NTE 材料的均匀分布和高添加量,又能保证高的接头强度。

本章节通过将 AgCuTi 与 LAS 粉末球磨混合均匀后,涂覆于泡沫 Cu 上,设计出一种具有负热膨胀特性的三维网络复合中间层。详细研究了钎焊温度、保温时间及 LAS 添加量对接头微观组织和剪切强度的影响。

4.2 AgCuTi/Cu-form 复合中间层钎焊 SiC 接头的典型界面组织分析

图 4-1 显示了使用 AgCuTi/Cu-foam 复合钎料在 890℃下保温 10 分钟钎焊 SiC 接头的典型微观结构。从图 4-1 (a) 中可以清晰地看出,在反应层与 SiC 母材之间存在明显的裂纹,这是由于 SiC 与 AgCuTi/Cu-foam 之间的 CTE 不匹配,产生了较大的残余应力导致的^[98]。图 4-1 (b) 为反应层附近的局部放大图,反应层

平均厚度约为 $3\mu\text{m}$ ，通过 EDS 测定图 4-1 接头中各相的成分，结果如表 4-1 所示。结合图 4-2 (b) - (j) 接头中元素分布，可以看出，C 元素与 Si 元素部分扩散到焊缝中，Ti 元素主要集中在两侧反应层中，再根据反应式 $5\text{SiC} + 11\text{Ti} \rightarrow 5\text{TiC} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiSi}_2$ ，由于形成的 Ti_5Si_3 的吉布斯自由能相比 TiSi_2 更低，在反应产物中对更加稳定^[99]，由此可以推断图 4-1 (b) 中位置 A 可能由 Ti_5Si_3 和 TiC 组成。图 4-1 中 B 位置和 C 位置，对应的 Cu 元素和 Ag 元素含量分别达到了 88.79% 和 90.97%，再结合图 4-2 中 Cu 元素和 Ag 元素的分布，由此可以推断出 B 位置为 Cu(s, s) ，C 位置为 Ag(s, s) 。值得注意的是，在未添加 LAS 的焊缝中，形成了 Cu 的富集区。

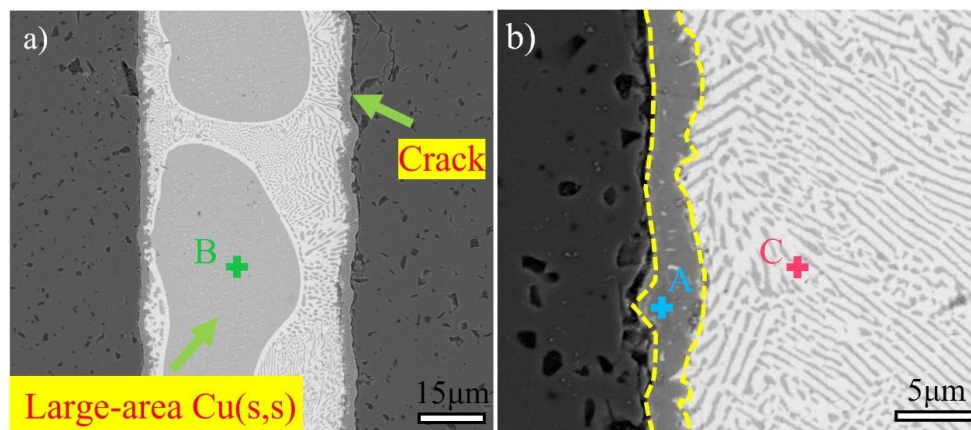


图 4-1 890°C，保温时间 10 min，AgCuTi/Cu-foam 钎焊 SiC 接头典型微观组织结构 SEM 图：

(a) 焊缝整体形貌；(b) 反应层局部放大图

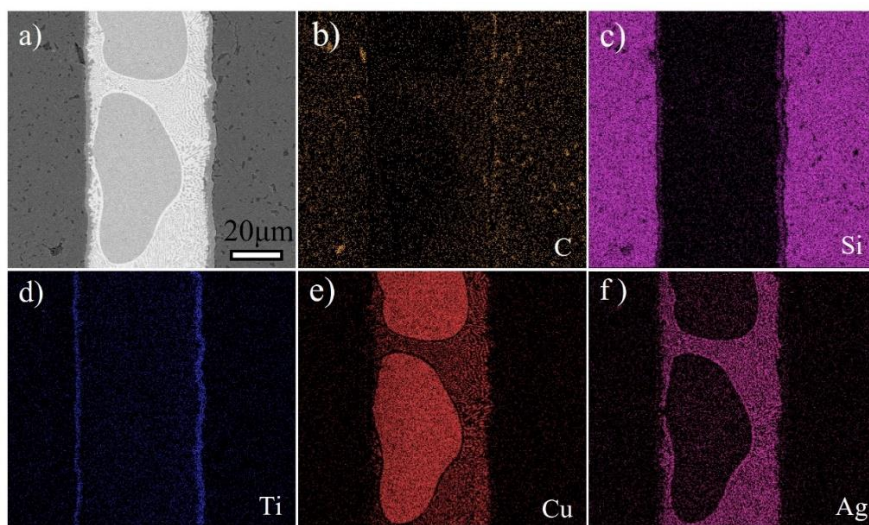


图 4-2 890°C，保温时间 10 min，AgCuTi/Cu-foam 钎焊 SiC 接头 SEM 图和 EDS 图：(a) 钎焊接头 SEM 图；(b) - (f) 元素分布图

表 4-1 图 4-1 中各点的 EDS 分析结果 (at%)

Position	Ag	Cu	Ti	Si	C	Possible Phase
A	0.86	0.78	44.01	26.84	27.50	Ti ₅ Si ₃ +TiC
B	6.95	88.79	0.54	3.71	-	Cu (s, s)
C	90.97	5.54	0.65	2.84	-	Ag (s, s)

4.3 LAS 增强 AgCuTi/Cu-form 复合中间层钎焊 SiC 接头的典型界面组织分析

图 4-3 为 890℃, 保温 10 min, AgCuTi/Cu-foam+1wt%LAS 复合中间层钎焊 SiC 接头的显微组织。图 4-3 (a) 为焊缝整体示意图, 从图中可以看出使用泡沫铜复合中间层对 SiC 进行钎焊时, 焊缝中组织均匀, 界面结合良好, 无孔洞与裂纹等缺陷。图 4-3 (b) 为反应层的局部放大图, 对图 4-3 (b) 中 A-E 点进行了 EDS 分析, 结果如表 4-2 和图 4-4 所示。由图 4-4 (f) 可以看出, Ti 元素主要分布在 SiC 与填充金属的界面上, 说明 Ti 在界面结合中起着重要作用^[100]。结合原子百分比推测, 反应层中 B 相可能为 Ti₅Si₃ 和 TiC 的混合物。反应层的厚度约为 2μm, 相较于未添加 LAS, 反应层厚度有所减小。间接地表明了 LAS 的引入, 可以减少 Ti₅Si₃ 脆性相的生成。此外, Ti 还分布在 Cu 泡沫表面, 形成 Cu-Ti 化合物。由于 Cu-Ti 金属间化合物的形成焓顺序为 CuTi < Cu₄Ti₃ < Cu₃Ti₂ < Cu₂Ti < β-Cu₄Ti < α-Cu₄Ti, 所以 Cu-Ti 金属间化合物的相稳定性顺序为 CuTi > Cu₄Ti₃ > Cu₃Ti₂ > CuTi₂ > Cu₂Ti > β-Cu₄Ti > α-Cu₄Ti^[101]。再结合 A 和 E 两相的原子百分比, 由此可以推断 A 相为 Cu₄Ti₃, E 相为 CuTi。图 4-3 (b) 中 C 位置和 D 位置, 对应的 Ag 元素和 Cu 元素含量分别达到了 71.89% 和 78.48%。再结合图 4-4 中 Ag 元素和 Cu 元素主要分布在焊缝中, 由此可以推断出 C 位置为 Ag(s, s), D 位置为 Cu(s, s)。

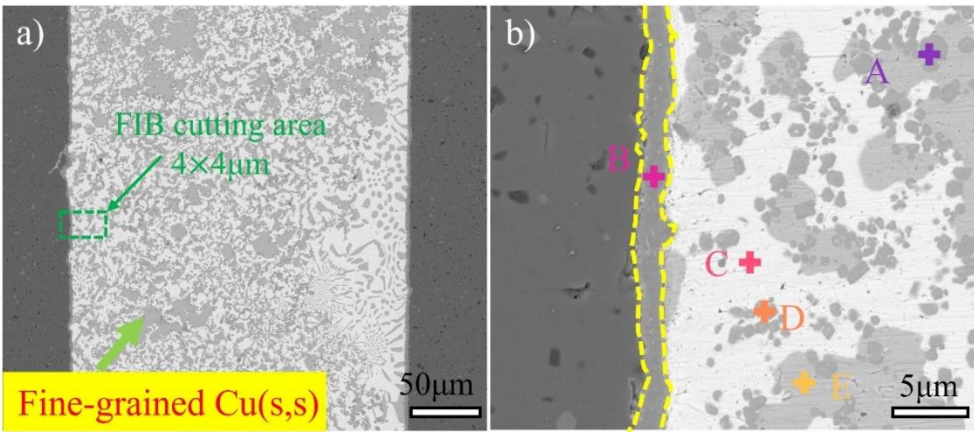


图 4-3 890℃, 保温时间 10 min, 1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头典型微观组织结构 SEM 图: (a) 焊缝整体形貌; (b) 反应层局部放大图

表 4-2 图 4-3 中 A-E 点的 EDS 分析结果 (at%)

Position	Ag	Cu	Ti	Si	C	Al	O	Possible Phase
A	9.60	41.45	28.97	3.55	11.99	1.66	2.77	Cu_4Ti_3
B	1.76	0.91	45.82	20.95	30.03	0.50	0.0	$\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiC}$
C	71.89	4.36	0.87	1.49	16.77	0.93	3.67	Ag (s, s)
D	1.29	78.48	3.95	2.18	10.20	1.45	2.44	Cu (s, s)
E	1.42	34.23	39.11	5.30	11.99	2.42	5.52	CuTi

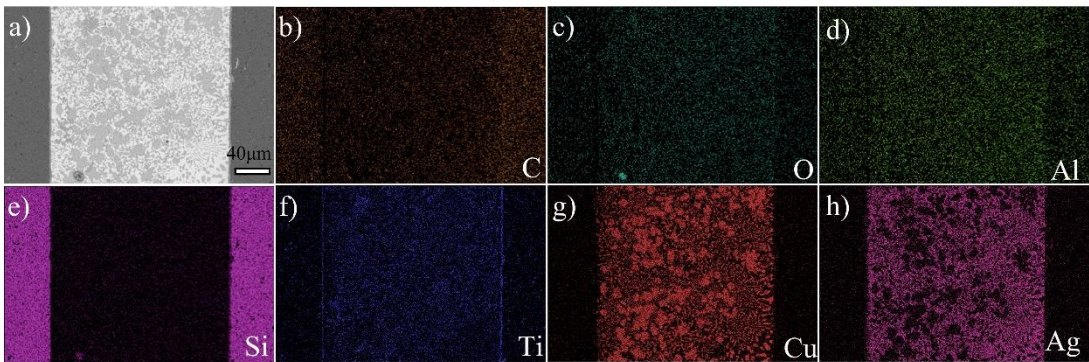


图 4-4 890℃, 保温时间 10 min, 1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头 SEM 图和 EDS 图: (a) 钎焊接头 SEM 图; (b) - (f) 元素分布图

为了获得更详细的钎焊接头信息并分析图 4-3 (a) 中框选区域中的相, 对接头进行了 TEM 分析, 结果如图 4-5 所示。

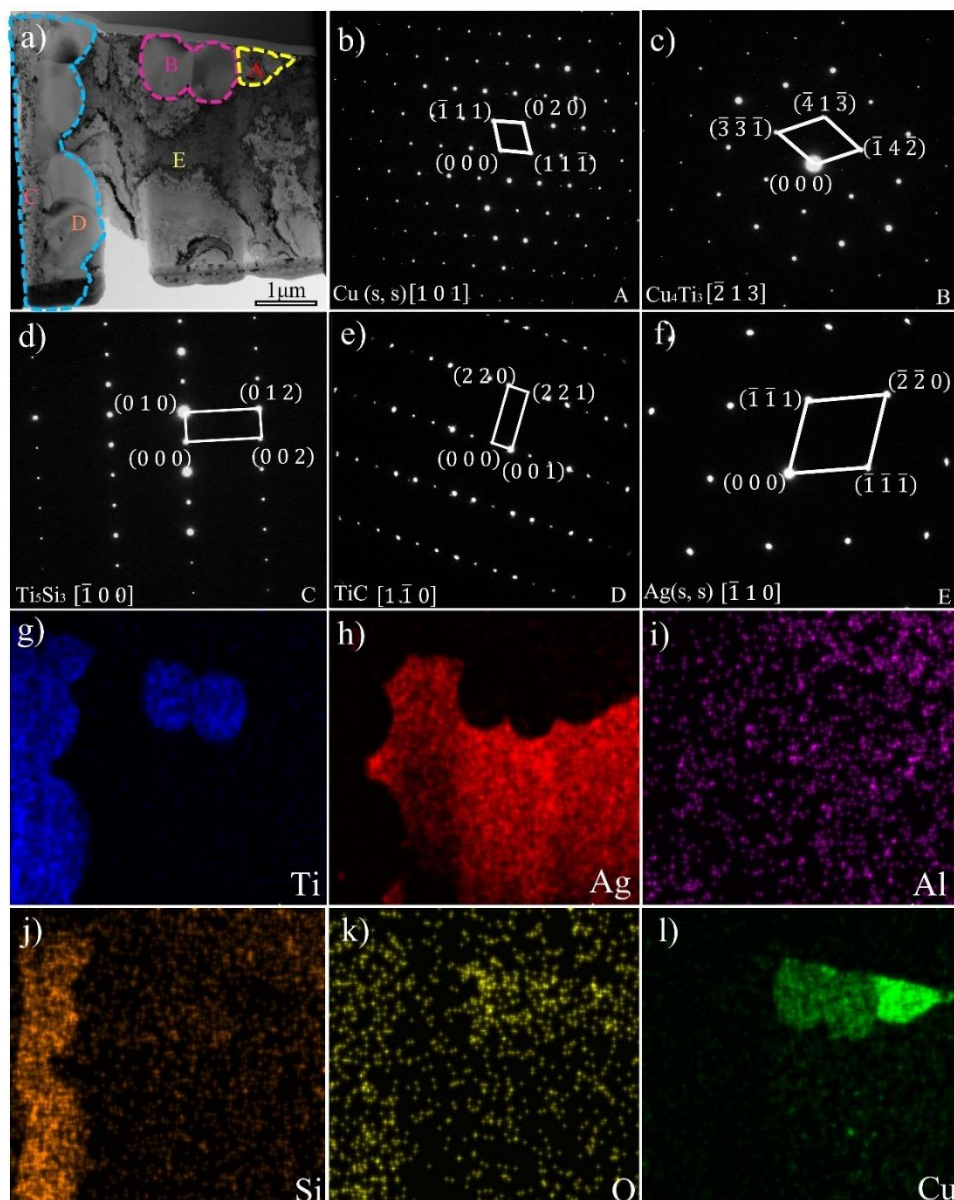


图 4-5 (a) 图 4-3 中框选区域的 TEM 图像; (b) - (f) 图 a 中 A-E 点的电子衍射花样; (g) - (l) Ti、Ag、Al、Si、O 和 Cu 元素的分布

根据框选区域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 A 的相的晶体结构为 Cu(s, s) (cubic, Fm-3m, space group 225, $a = b = c = 3.6199 \text{ \AA}$)。标记为 B 的相的晶体结构为 Cu_4Ti_3 (tetragonal, 14/mmm, space group 139, $a = b = 3.13 \text{ \AA}$, $c = 19.94 \text{ \AA}$)。标记为 C 的相的晶体结构为 Ti_5Si_3 (hexagonal, P63/mcm, space group 193, $a = b = 7.461 \text{ \AA}$, $c = 5.151 \text{ \AA}$)。标记为 D 的相的晶体结构为 TiC (cubic, Fm-3m, space group 225, $a = b = c = 4.328 \text{ \AA}$)。由此可以确定反应层主要由 TiC 与 Ti_5Si_3 组成, 与点扫分析结果一致。标记为 E 的相

的晶体结构为 Ag(s, s) (cubic, Fm-3m, space group 225, $a=b=c=4.084\text{\AA}$)。此外, 图 4-5 (b) - (f) 中的 SAED 图像中的斑点被分别识别为来自 [101], $[\bar{2}13]$, $[\bar{1}00]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$ 晶带轴的衍射。图 4-5 (g) - (l) 分别显示了 Ti、Ag、Al、Si、O 和 Cu 元素的分布, 与前图 4-4 中的 EDS 元素分析一致。

4.4 钎焊温度对接头微观组织及力学性能的影响

4.4.1 钎焊温度对接头微观组织的影响

钎焊温度对接头性能具有重要影响, 接头组织的变化直接影响接头力学性能。图 4-6, 图 4-7 分别展示了使用 1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层, 在保温时间 10 min 条件下, 钎焊温度 870°C、880°C、890°C、900°C, SiC 接头整体形貌图和反应层局部放大图。除 870°C, 接头靠近 SiC 侧存在裂纹, 其余温度下钎焊接头结合良好, 无裂纹孔洞等缺陷。从图 4-6 可以看出, 焊缝宽度随着温度的升高而逐渐减小。870°C-900°C, 焊缝宽度分别为 380 μm , 330 μm , 250 μm , 150 μm , 而反应层厚度, 从图 4-7 可以看出, 随着温度的升高呈现逐渐增加的趋势。870°C-900°C, 反应层厚度分别为 1.2 μm , 1.5 μm , 2 μm , 2.3 μm 。当钎焊温度为 870°C 时, 如图 4-6 (a) 和 4-7 (a) 所示, 由于钎焊温度较低, SiC 陶瓷与 Ti 元素反应不完全, 产生的 TiC+Ti₅Si₃ 反应层较薄。Cu(s, s) 在焊缝右侧呈块状分布, Ti-Cu 金属间相 (Cu₄Ti₃ 和 CuTi) 弥散分布在其周围, Ag(s, s) 主要分布于 Cu(s, s) 与 Ti-Cu 之间的空隙之中。随着温度升高至 880°C, 如图 4-6 (b) 和 4-7 (b) 所示, SiC 陶瓷与 Ti 元素界面反应加强, 反应层厚度增加, 在焊缝中 Cu(s, s) 尺寸减小, 反应生成更多的 Ti-Cu 弥散相分布在其周围。钎焊温度 890°C 时, 如图 4-6 (c) 所示, 由于温度升高, 扩散反应加剧^[102], 部分分散的 Cu(s, s) 在焊缝上侧重新组成块状 Cu(s, s)。当钎焊温度达到 900°C 时, 接头界面组织如图 4-6 (d) 所示, Cu(s, s) 尺寸进一步增大, 并在焊缝中产生富集。

为进一步确定接头组成, 使用微区 XRD 对不同钎焊温度下, 保温时间 10 min, 1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头组织进行了分析, 结果如图 4-8 所示。不同温度下, 钎焊接头组成基本一致, 焊缝主要由 TiC、Ti₅Si₃、CuTi、Ag(s, s)、Cu(s, s)、Cu₄Ti₃、LAS 组成, LAS 由于含量较低, 出现的信号

峰较弱。XRD 分析结果与之前 EDS 和 TEM 分析结果相互印证。

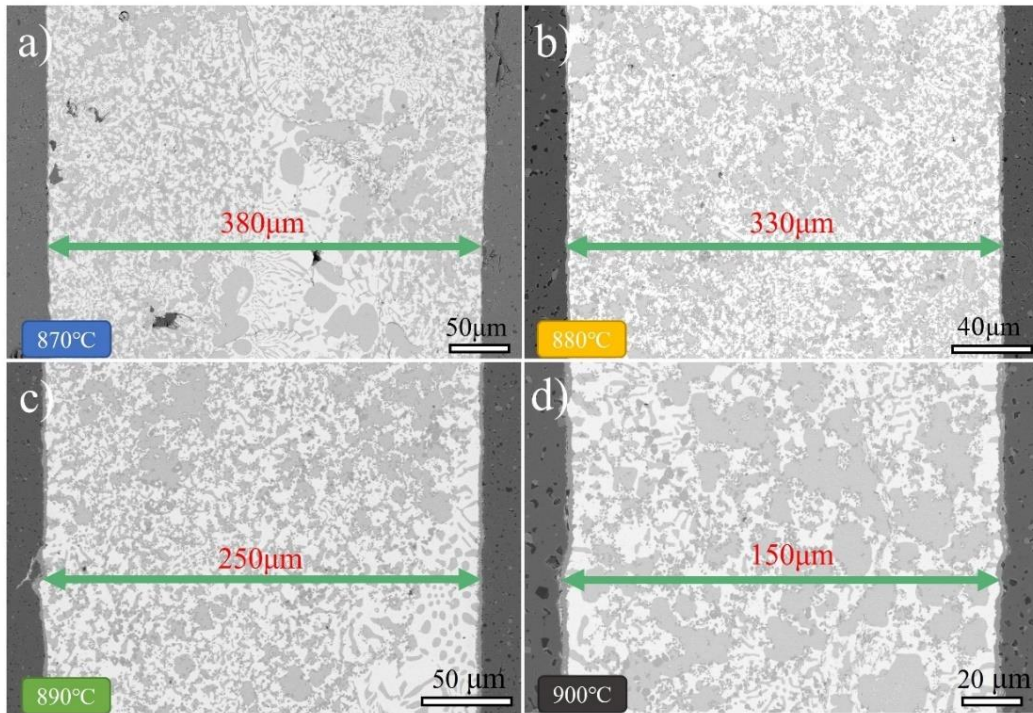


图 4-6 不同钎焊温度下，保温时间 10 min，1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头整体形貌图：（a）870°C；（b）880°C；（c）890°C；（d）900°C

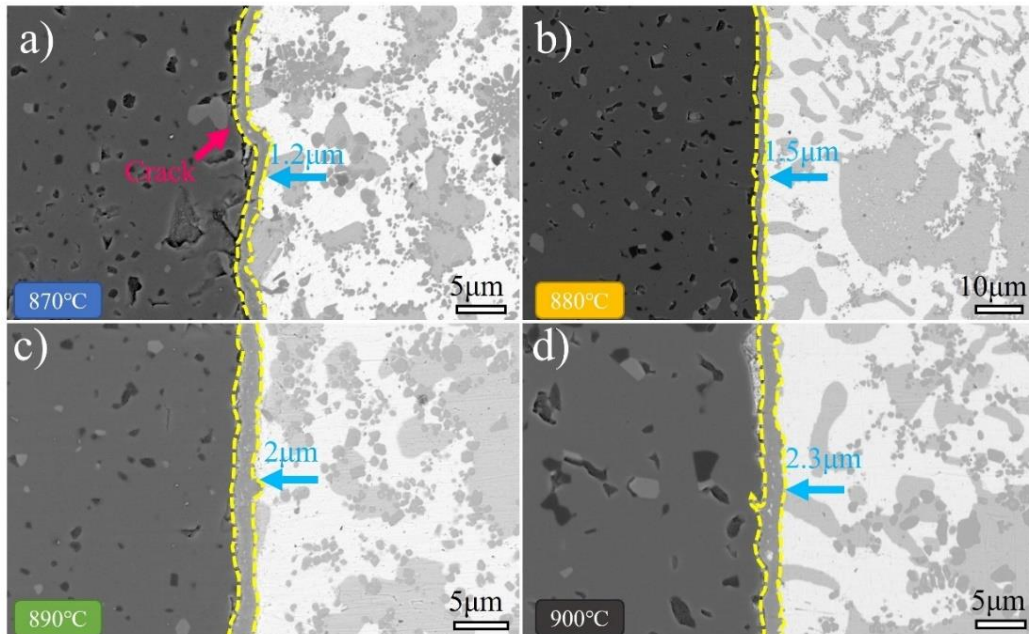


图 4-7 不同钎焊温度下，保温时间 10 min，1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头反应层局部放大图：（a）870°C；（b）880°C；（c）890°C；（d）900°C

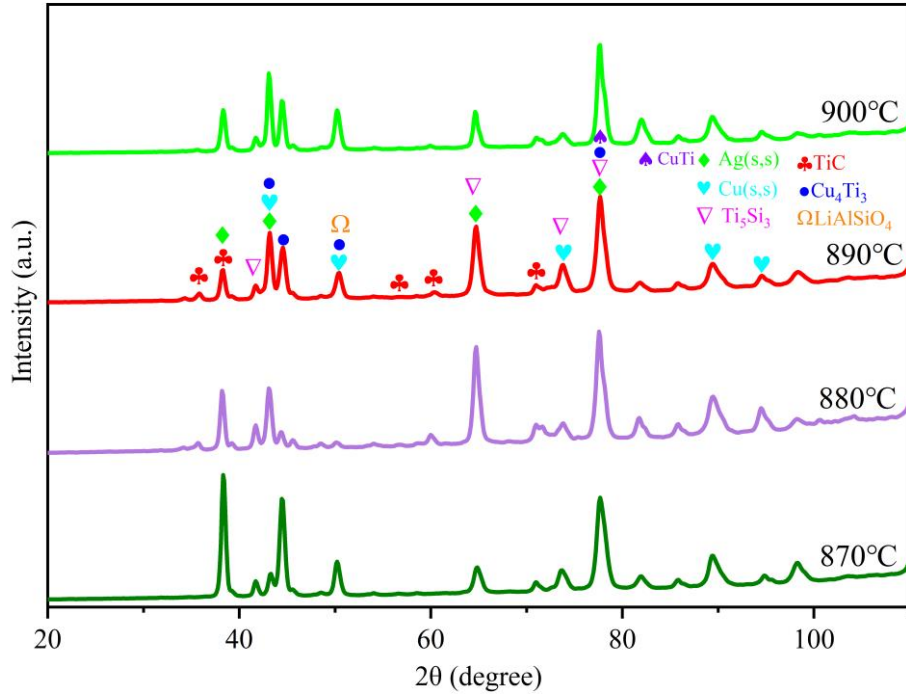


图 4-8 不同钎焊温度下，保温时间 10 min，1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头 XRD 图

4.4.2 钎焊温度对接头力学性能的影响

图 4-9 展示了保温时间 10 min 下，不同钎焊温度的钎焊接头力学性能。接头的剪切强度随着温度的上升，先增大后减小。在 870°C 下接头强度最低 40.59 MPa，在 890°C 下达到最高剪切强度 118.7 MPa。

当钎焊温度较低时，钎料与母材之间相互扩散不足，两者的反应不够充分。SiC 侧生成的 TiC 与 Ti_5Si_3 反应层较薄，而 TiC 阻挡层的厚度有助于减少界面反应，当反应层较薄时，不能使网络中间层充分发挥负热膨胀效应，导致 SiC 侧和焊缝间出现裂纹，接头强度较低。而钎焊温度升高到 890°C 时，TiC 层厚度有所提升，增加了 SiC 母材与金属钎料之间的应力传递能力^[103]，且焊缝中的 CuTi 和 Cu_4Ti_3 作为弥散增强相均匀分布在 Cu(s, s) 周围，进一步减少了热应力失配，接头剪切强度达到最大值。当温度继续升高至 900°C 时，Cu(s, s) 尺寸进一步增大，并在焊缝中产生团聚，Cu(s, s) 作为一种软质相，导致接头强度明显下降。

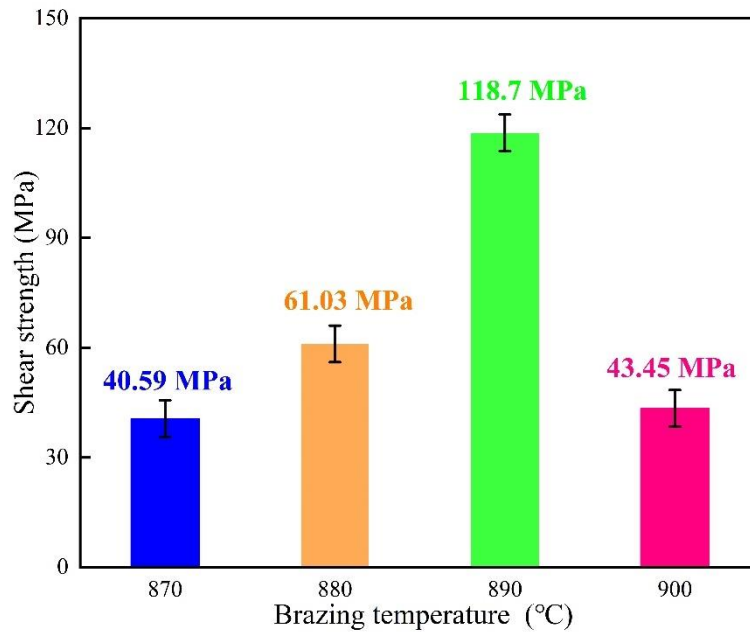


图 4-9 不同钎焊温度下，保温时间 10 min，1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头力学性能图

4.5 保温时间对接头微观组织及力学性能的影响

4.5.1 保温时间对接头微观组织的影响

图 4-10，图 4-11 分别展示了使用 1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层，在钎焊温度 890°C 下，保温时间 5 min、10 min、15 min、20 min，SiC 接头整体形貌图和反应层局部放大图，可以发现保温时间对微观组织影响不大。除保温时间 10 min 外，其余保温时间下，均在焊缝两侧发现了明显的裂纹。焊缝宽度随着保温时间的增长，呈现逐渐减小的趋势。5 - 20min 的接头宽度分别为 295 μm 、250 μm 、190 μm 、190 μm 。反应层厚度随着保温时间的增加，呈现出先增厚后减薄的趋势。保温时间 15 min 时，反应层最厚为 2.7 μm ，保温时间 20 min 时，反应层最薄为 1.3 μm 。当保温时间为 5 min 时，如图 4-10 (a) 所示，Ag(s, s) 被块状的 Cu(s, s) 分割分散于焊缝，Cu₄Ti₃ 和 CuTi 相弥散分布于 Cu(s, s) 周围。当保温时间延长至 10 min 时，如图 4-10 (b) 所示，焊缝中 Cu(s, s) 尺寸明显减小，与 Ag(s, s) 形成 AgCu 共晶组织，AgCu 共晶组织的出现，可以细化焊缝中间层中粗大的组织，缓解接头残余应力，从而提高力学性能^[104]，Cu₄Ti₃ 和 CuTi 相分布

更加均匀。当保温时间进一步增加,如图 4-10 (c) (d) 所示,较多块状 Cu(s, s) 再次生成,由于保温时间长,钎料流失,焊缝宽度明显减小。

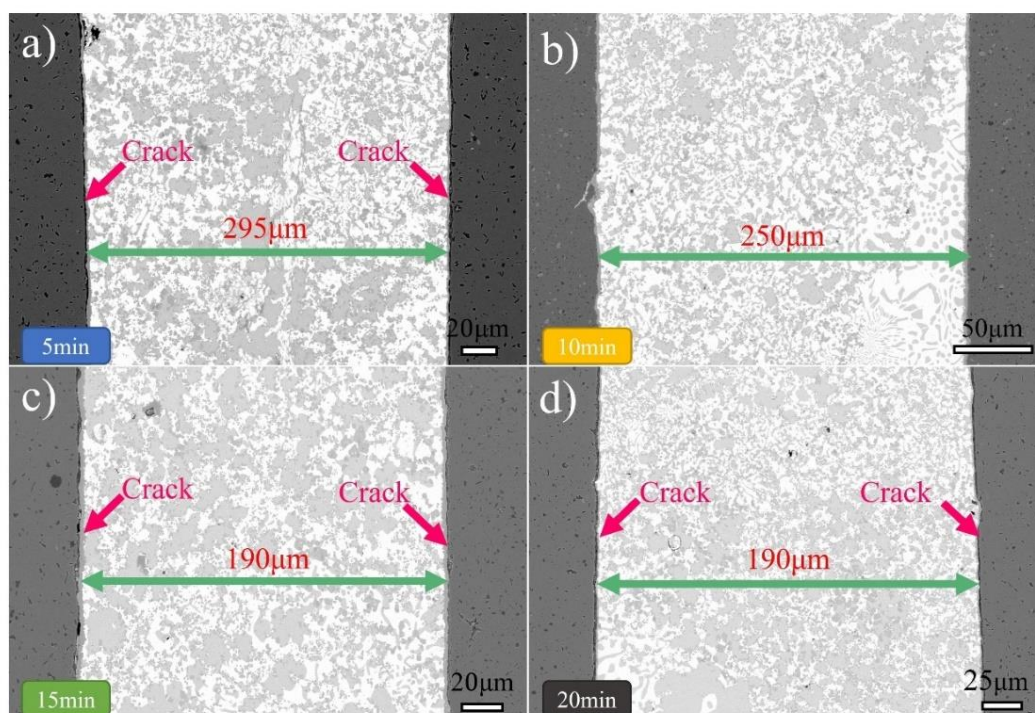


图 4-10 不同保温时间下, 钎焊温度 890°C , 1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头整体形貌图: (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min

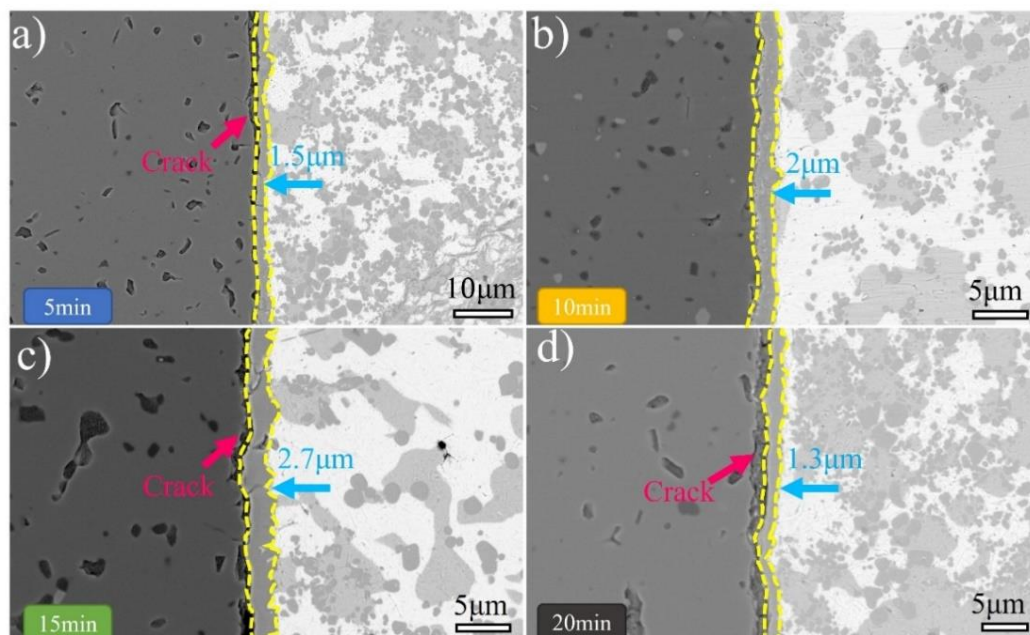


图 4-11 不同保温时间下, 钎焊温度 890°C , 1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头反应层局部放大图: (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min

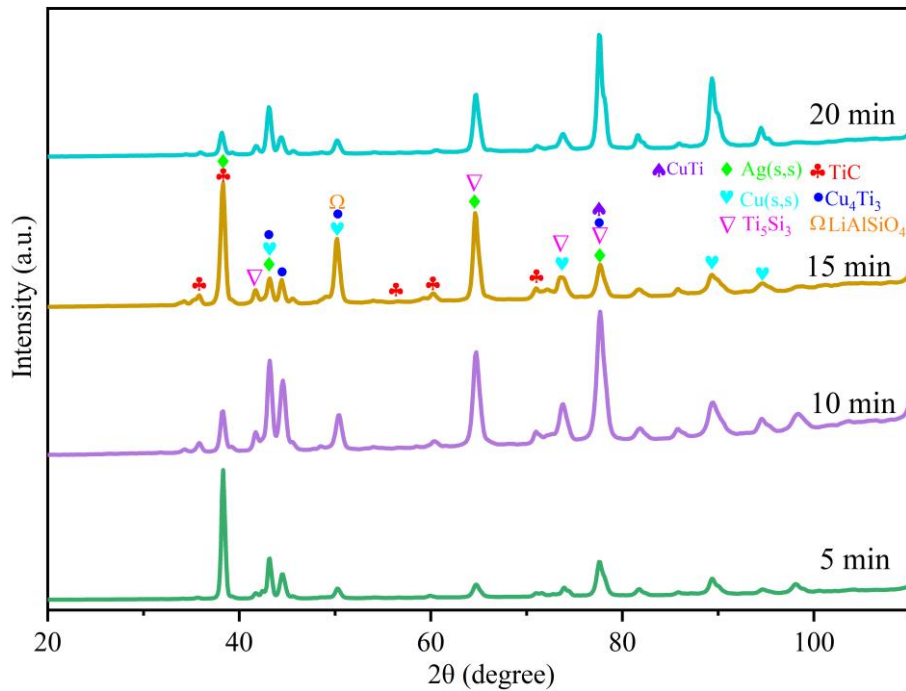


图 4-12 不同保温时间下，钎焊温度 890℃，1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头 XRD 图

4.5.2 保温时间对接头力学性能的影响

为进一步确定接头组成，使用微区 XRD 对钎焊温度 890℃，不同保温时间下，1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头组织进行了分析，结果如图 4-12 所示。不同保温时间下，钎焊接头组成基本一致，焊缝主要由 TiC、Ti₅Si₃、CuTi、Ag(s, s)、Cu(s, s)、Cu₄Ti₃、LAS 组成。

图 4-13 展示了 890℃下，不同钎焊温度的钎焊接头力学性能。接头的剪切强度随着保温时间的延长，先增大后减小。当保温时间 20min 时，接头强度最低为 29.4 MPa，保温时间 10 min 时达到最大剪切强度 118.7 MPa。当保温时间 5 min 时，钎料未能完全填充泡沫铜空隙和润湿 SiC 陶瓷基体，焊缝中存在较多的 Cu(s, s)，接头组织分布不均匀，且保温时间较短，使得接头组织的凝固迅速，钎缝中的残余应力得不到有效的释放，导致接头剪切强度仅有 45.2 MPa。当保温时间延长到 10 min 时，AgCuTi 复合钎料有足够的时间润湿陶瓷表面，界面中主要是 AgCu 共晶组织，且组织进一步细化，细小的 Cu-Ti (Cu₄Ti₃、CuTi 相) 金属间化合物弥散分布其中。共晶组织的出现很大程度改善了焊缝中间层，缓解了接头残余应力，使得接头性能显著提升。但当保温时间进一步延长时，较长的保温时

间使得焊缝宽度减小，Cu(s, s)在焊缝中产生团聚，Cu-Ti 金属化合物的弥散强化作用得不到充分发挥，致使接头剪切性能下降。

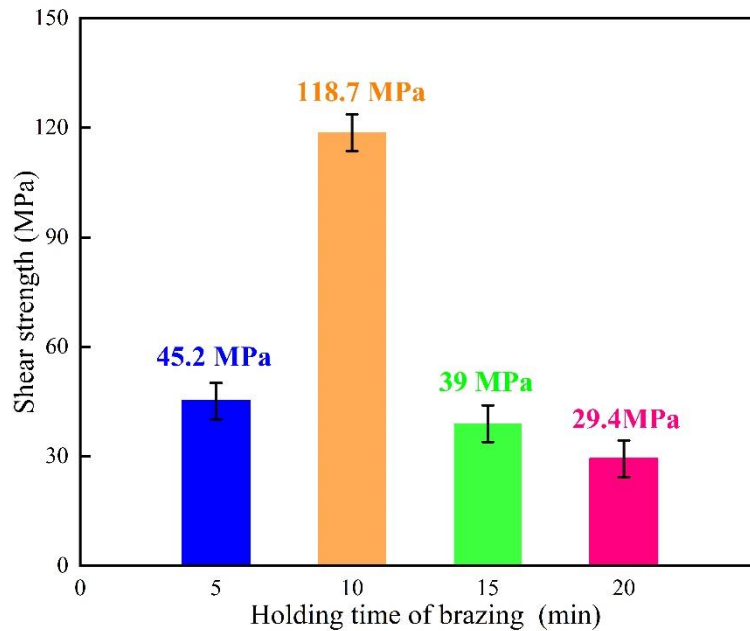


图 4-13 不同保温时间下，钎焊温度 890℃，1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头力学性能图

4.6 LAS 添加量对接头微观组织及力学性能的影响

4.6.1 LAS 添加量对接头微观组织的影响

LAS 添加量对 SiC 接头微观组织及力学性能有着重要的影响。图 4-14 和图 4-15 分别为钎焊温度 890℃，保温时间 10 min，不同 LAS 掺杂量增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头整体形貌图和反应层局部放大图。如图 4-14 所示，焊缝的宽度随着 LAS 添加量的增大呈现先增大后减小的趋势。如图 4-14 (a) 所示，未添加 LAS 的 SiC 接头主要由大块的 Cu(s, s)及少部分 AgCu 共晶相组成。由于泡沫铜熔化后流动性强，此时泡沫铜的 3D 骨架已完全消失，焊缝宽度仅为 50 μm，焊缝两侧均存在明显的裂纹。当 LAS 添加量为 0.5wt%时，此时焊缝中组织相较于未添加 LAS，Cu(s, s)晶粒显著化，但由于 LAS 添加量较少，在焊缝右上部仍存在部分尺寸较大的 Cu(s, s)，Cu-Ti (Cu₄Ti₃、CuTi 相) 金属化合物弥散分布于 AgCu 共晶组织周围。当 LAS 添加量继续增加到 1wt%时，

由于 LAS 作为形核质点，在接头熔体中弥散分布，块状 Cu(s, s) 几乎消失不见，AgCu 共晶组织均匀的分布于整个焊缝中，并被 Cu-Ti 金属化合物包围，此时焊缝中组织分布最为均匀。当 LAS 添加量进一步增大，如图 4-14 (d) (e) 所示，由于 LAS 在焊缝熔体中流动性较差，阻碍其他相流动，致使钎料不能在 SiC 陶瓷表面较好的润湿铺展，在焊接接头中产生了孔洞裂纹等缺陷。此外，值得注意的是，当 LAS 添加量为 3wt% 时，焊缝左侧主要为 AgCu 共晶组织，右侧主要为 Cu(s, s) 和弥散分布在其周围的 Cu-Ti 相。

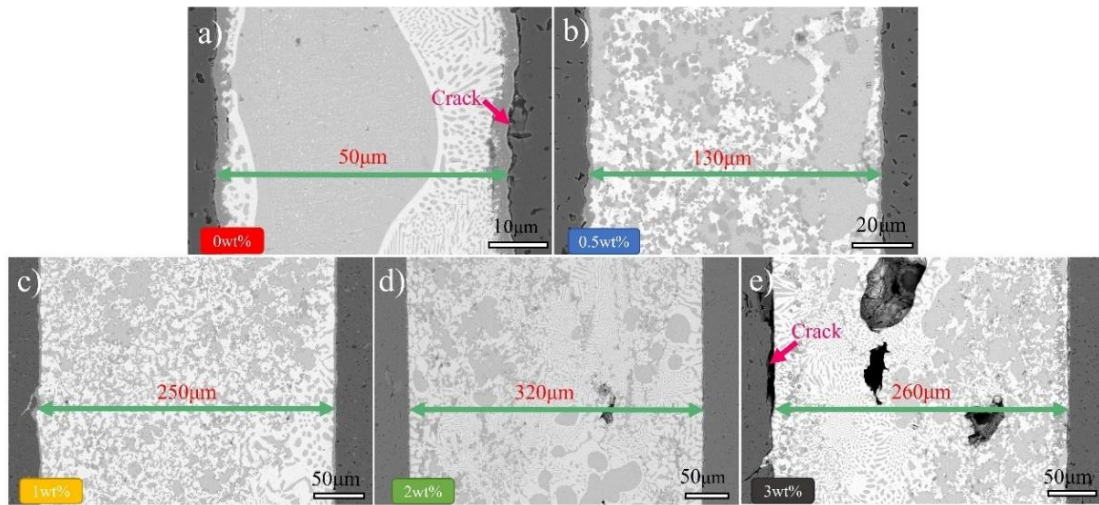


图 4-14 钎焊温度 890℃，保温时间 10min，不同 LAS 掺杂量增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头整体形貌图：(a) 0wt%；(b) 0.5wt%；(c) 1wt%；(d) 2wt%；(e) 3wt%

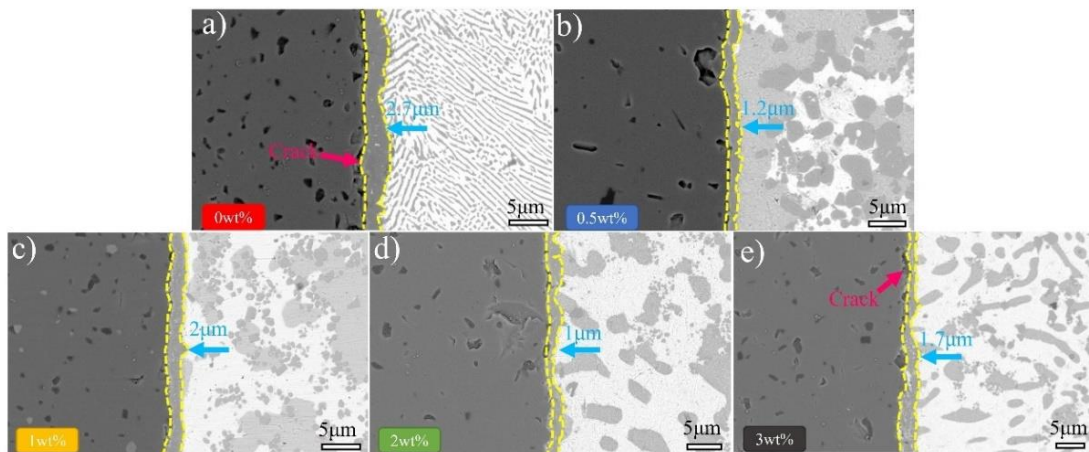


图 4-15 钎焊温度 890℃，保温时间 10min，不同 LAS 掺杂量增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头反应层局部放大图：(a) 0wt%；(b) 0.5wt%；(c) 1wt%；(d) 2wt%；(e)

3wt%

图 4-16 为钎焊温度 890℃，保温时间 10 min，不同 LAS 掺杂量增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头 XRD 图，添加 LAS 的焊缝主要由 TiC、Ti₅Si₃、CuTi、Ag(s, s)、Cu(s, s)、Cu₄Ti₃、LAS 组成。

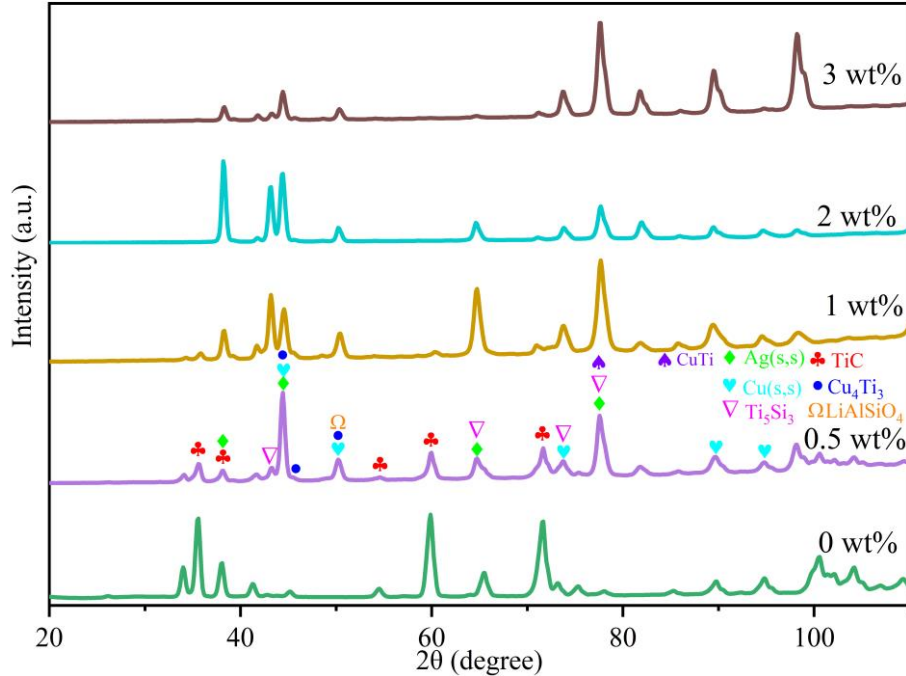


图 4-16 钎焊温度 890℃，保温时间 10 min，不同 LAS 掺杂量增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头 XRD 图

4.6.2 LAS 添加量对接头力学性能的影响

图 4-17 展示了钎焊温度 890℃，保温时间 10 min，不同 LAS 掺杂量增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头的剪切强度。随着 LAS 掺杂量的增加，剪切强度先增大后减小。当未添加 LAS 时，界面组织主要为大块 Cu(s, s) 钎焊接头平均剪切强度仅为 24.2 MPa，单泡沫铜不能有效缓解金属钎料与陶瓷母体间的热膨胀系数差异。当 LAS 添加量为 0.5wt% 时，钎焊接头平均剪切强度为 49.6 MPa，将近未添加 LAS 强度的两倍，钎焊接头中存在较多的 Cu-Ti 相，钎焊过程中产生的原位细化 Cu-Ti 化合物具有良好的强化效果，可以缓解接头应力，在接头中形成良好的应力梯度^[105]。当 LAS 添加量为 1wt%，此时焊缝组织中的 Cu-Ti 弥散强化相与 AgCu 共晶组织相较于其他组别添加量，分散的都更加均匀，故其平均剪切强度能达到最大 118.7 MPa。当 LAS 添加量为 2wt% 时，如图 4-15 (d) 所示，TiC+Ti₅Si₃ 反应层厚度仅有 1 μm，SiC 与 Ti 反应生成的 TiC 阻挡层有助于

减少界面反应,使 LAS 作为形核中心,促进 Cu-Ti 弥散相的生成,有效减小 AgCu 共晶组织尺寸,充分发挥 LAS 的负热膨胀效应,而反应层较薄时,则达不到这一效果。当其 LAS 含量达到 3wt%时,剪切强度急剧下降,仅为 35.4 MPa,其主要原因有两方面:一方面是过量的 LAS 流动性较差,在接头中产生团聚,导致 AgCuTi 钎料不能完全填充进泡沫铜三维骨架中,从而产生如图 4-14 (e) 所示的孔洞缺陷,导致接头力学性能下降。另一方面是,过量的 LAS,如图 4-1 (e) 所示,容易使 Cu(s, s)偏聚在焊缝右侧,不能与左侧的 AgCu 共晶相形成良好的应力梯度,导致接头力学性能下降。

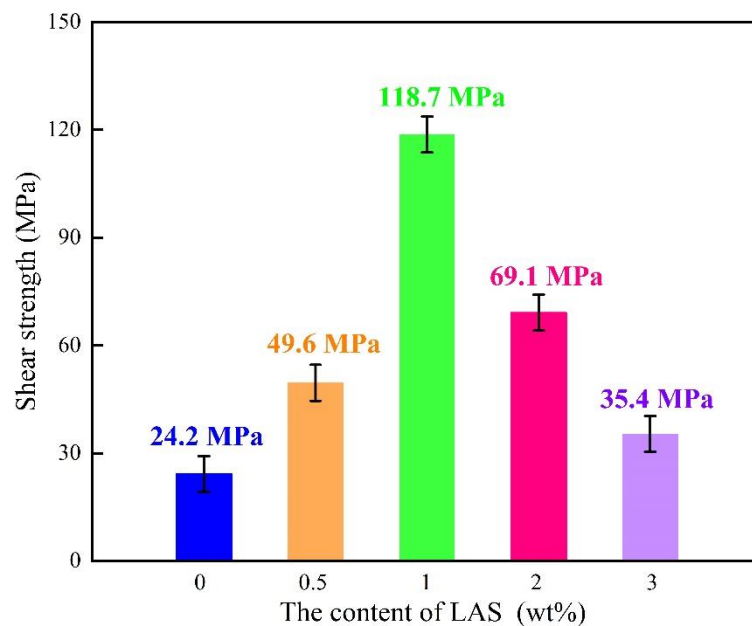


图 4-17 钎焊温度 890℃, 保温时间 10 min, 不同 LAS 掺杂量增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头力学性能图

4.7 钎焊接头形成机理及残余应力计算

综合以上分析,可以建立出 1wt%LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头微观结构演变机理,如图 4-18 (a) - (d) 所示。接头形成过程描述如下。第一阶段发生于未达到钎料熔点时,如图 4-18 (a) 所示,可以观察到钎料与和 SiC 母材紧密接触,没有宏观变化。第二阶段如图 4-18 (b) 所示,当温度升至 AgCuTi 的熔点以上时,由于泡沫铜独特的 3D 骨架结构,AgCuTi/LAS

复合钎料能够借助泡沫铜的骨架结构，均匀分布于焊缝中。同时钎料开始熔化，对泡沫铜的孔隙进行填充，并润湿 SiC 母材的表面。由于钎料和 SiC 母材之间存在浓度梯度差，C 原子通过间隙扩散进入接头，而 Ti 原子则在扩散过程中向 SiC 侧扩散。同时，由于 Kirkendall 效应，Ag 和 Cu 原子以不同的扩散速率扩散，从而形成了独立的富集区^[106]。第三阶段如图 4-18 (c) 所示，随着温度的升高，C、Si 和 Ti 原子在 SiC 界面聚集，并沿着反应路径生成 $TiC+Ti_5Si_3$ 相，在 SiC 侧生成不连续的反应层。同时，焊缝中的 Ti 和 Cu 在扩散过程中发生反应，形成 Cu_4Ti_3 相。由于 $CuTi$ 相的形成焓小于 Cu_4Ti_3 的形成焓^[107]，根据式 (4-1) 和 (4-2) 所示，反应生成的部分 Cu_4Ti_3 相转变为 $CuTi$ 相^[101]。此时反应生成的 $Cu(s, s)$ 、 $Ag(s, s)$ 、 $CuTi$ 、 Cu_4Ti_3 晶粒尺寸较大。第四阶段如图 4-18 (d) 所示，随着保温时间的延长，LAS 作为形核中心，促使焊缝中组织不断细化，当温度下降时，接头中析出了 Cu_4Ti_3 和 $CuTi$ 相，当温度进一步降至共晶点以下时，Ag 和 Cu 在共晶微观结构中析出。

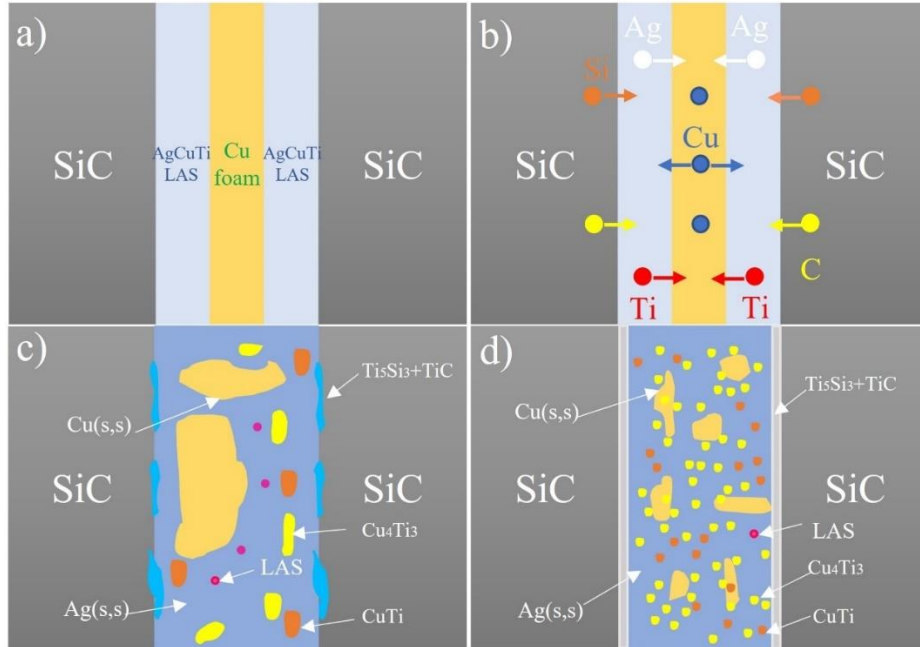
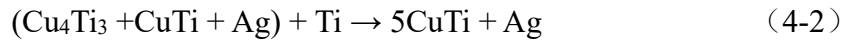


图 4-18 SiC 钎焊接头的微观结构演变示意图

由于复合钎料和 SiC 母材的热膨胀系数不同，接头在冷却过程中会产生较大的残余应力，残余应力对钎焊接头的力学性能影响较大。使用以下理论计算来了

解 LAS 的引入对 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 残余应力的缓解情况。890°C, 保温时间 10 min, LAS 添加量为 1wt%时, 接头的残余应力可按式 (4-3) [108]计算:

$$\sigma = \frac{E_c E_m}{E_c + E_m} (\alpha_c - \alpha_m) \Delta T \quad (4-3)$$

式中: E_c 与 E_m 分别是母材和钎料的弹性模量; α_c 与 α_m 分别是母材与钎料的热膨胀系数; ΔT 是钎焊温度与室温之间的差异, ΔT 取 865°C。

当采用 AgCuTi+Cu-foam 复合钎料钎焊 SiC 接头时, 复合中间层的热膨胀系数可按式 (4-4) [109]计算:

$$\alpha_m = \frac{\alpha_c V_c + \alpha_f V_f}{V_c + V_f} \quad (4-4)$$

式中: α_m 、 α_c 、 α_f 分别为 Cu-foam 复合中间层、泡沫铜、AgCuTi 的负热膨胀系数, V_c 和 V_f 分别为泡沫铜和 AgCuTi 的体积。

当采用 AgCuTi+Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头时, 复合中间层的弹性模量可按式 (4-5) [100]计算:

$$E_s = a^2 E_{Cu} + (1 - a)^2 E_m + \frac{2a(1 - a)E_{Cu}E_m}{aE_{Cu} + (1 - a)E_m} \quad (4-5)$$

式中: E_{Cu} 、 E_m 分别是泡沫铜与 AgCuTi 的弹性模量, a 是与泡沫铜的孔径相关的常数。当泡沫铜孔径为 50PPI 时, a 取 0.25, 通过计算可得出 E_s 为 82.49 GPa。

采用 LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头时, 将 AgCuTi+Cu-foam 作为基体, 基体的热膨胀系数可按式 (4-6) 计算:

$$\alpha_s = V_m \alpha_m + V_{Cu} \alpha_{Cu} + \frac{4G_{Cu} V_m (\alpha_{Cu} - \alpha_m) (K_c - K_m)}{K_c (3K_m + 4G_{Cu})} \quad (4-6)$$

式中: α_m 和 α_{Cu} 分别是 AgCuTi 与泡沫铜的热膨胀系数, V_m 和 V_{Cu} 分别为 AgCuTi 与泡沫铜的体积, K_c 和 K_m 分别是 SiC 和 AgCuTi 的体积模量, G_{Cu} 为泡沫铜的剪切模量。通过计算, 可估算出基体的热膨胀系数 α_s 为 $17.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。

引入 LAS 作为增强相的复合中间层的热膨胀系数可按式 (4-7) 进行计算:

$$\alpha_{LAS} = \alpha_s - \frac{3V_f E_f (\alpha_s - \alpha_f)}{(E_f - E_m)(1 + 2V_f) + 3E_m} \quad (4-7)$$

式中: α_s , E_m 分别是基体的热膨胀系数和弹性模量, α_f 、 E_f 和 V_f 分别是复合钎料中 LAS 的热膨胀系数、弹性模量和体积分数。此外, 复合钎料的弹性模量

可按式 (4-8) ^[108] 计算:

$$E_{LAS} = E_m \left[1 - \frac{3V_f(E_f - E_m)}{(E_f - E_m)(1 - 2V_f) + 3E_m} \right]^{-1} \quad (4-8)$$

表 4-3 为计算中所使用的各种材料的物理及力学性能参数。根据式 (4-3) 至 (4-5) 可计算出采用 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头的残余应力为 -0.61 GPa。根据式 (4-3)、(4-6) 至 (4-8) 可计算出采用 LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头的残余应力为 50 MPa。

表 4-3 各种材料的物理及力学性能^[110]

材料	温度 (°C)	屈服强度 (MPa)	密度 (g/cm ³)	弹性模量 (GPa)	CET (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
SiC	890	300	3.1	420	4.8
AgCuTi	890	20	9.76	67	20.5
LAS	890	190	2.67	64	-8.4
Cu foam	20	157	0.6	92	16.5

4.8 本章小结

本章利用泡沫 Cu 的三维骨架结构,将混合均匀的 AgCuTi/LAS 涂覆于其上,成功制备了 LAS 增强的 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层,并使用该复合中间层钎焊 SiC 陶瓷,详细研究了钎焊温度、保温时间及 LAS 添加量对接头形貌和接头强度的影响,得出了以下主要结论:

(1) 使用 LAS 增强的 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头时,焊缝主要由 Ti₅Si₃ + TiC + Cu₄Ti₃ + CuTi + LAS + Cu(s, s) + Ag(s, s)组成。

(2) 钎焊温度 890°C, 保温时间 10 min, LAS 添加量为 1wt%时, SiC 达到最大剪切强度 118.7 MPa,比未引入 LAS 的 SiC 接头强度 24.2 MPa 高出接近 100 MPa。LAS 作为形核中心,可以有效促进 Cu-Ti 弥散相的生成,减小 AgCu 共晶组织尺寸,反应生成的 TiC 阻挡层有助于减小界面反应,使 LAS 增强的 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层充分发挥负热膨胀效应。

(3) 根据理论计算,采用 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头的残余

应力为-0.61 GPa, 采用 LAS 增强 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头的残余应力为 50 MPa。证明了 LAS 的引入可有效缓解 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头时所产生的残余应力。

第 5 章 结论

本文将负膨胀材料 LiAlSiO_4 引入 AgCuTi 钎料制备了两种新型复合中间层，用于缓解钎焊 SiC 过程中产生的残余应力。通过 SEM、EDS、微区 XRD 和 TEM 等分析方法，对 SiC 接头焊缝的微观组织进行了分析。研究了使用两种不同复合中间层钎焊 SiC 接头时，不同工艺参数及 LiAlSiO_4 添加量对于 SiC 接头的微观形貌及力学性能的影响，通过理论计算，证明了添加 LiAlSiO_4 对钎焊接头残余应力的缓解作用，推演了焊缝的演变机理，得出以下主要结论：

(1) 采用 AgCuTi 钎料钎焊 SiC 接头时，接头的典型结构为 $\text{SiC}/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC} + \text{Cu(s, s)} + \text{Ag(s, s)}/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC}/\text{SiC}$ 。焊缝中组织分布不均匀，存在较大体积分数的铜基固溶体。钎料与母材之间残余应力较大，导致焊缝两侧存在明显裂纹，接头剪切强度仅为 22 MPa。

(2) 采用压片工艺制备的 $\text{AgCuTi}/\text{LiAlSiO}_4$ 复合钎料钎焊 SiC 接头时，接头的典型结构为 $\text{SiC}/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC} + \text{TiCu}_2 + \text{TiO}_2 + \text{LiAlSiO}_4 + \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{Cu(s, s)} + \text{Ag(s, s)}/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC}/\text{SiC}$ 。反应层与焊缝宽度都随着保温时间的延长，先增大后减小，反应层厚度对接头力学性能有着重要影响。保温时间的改变，未使焊缝中相的成分产生变化。保温时间较短时，钎料不能充分在陶瓷表面润湿铺展，保温时间较长，钎料部分溢出，两种情况都会导致接头力学性能降低。 LiAlSiO_4 的引入，可有效减小 Ag-Cu 共晶组织与 TiCu_2 的晶粒尺寸。当 LiAlSiO_4 添加量为 2wt%，焊缝中 TiCu_2 产生团聚，当 LiAlSiO_4 添加量增加至 3wt% 时，焊缝中出现了孔洞缺陷，团聚及孔洞的出现，降低了接头力学性能。900℃，保温 10 min，LAS 添加量为 1wt% 时，焊缝中组织分布最为均匀，接头达到最大剪切强度 106.47 MPa，是不添加 LiAlSiO_4 钎焊接头的 4.7 倍。

(3) 采用 LiAlSiO_4 增强的 $\text{AgCuTi}/\text{Cu-foam}$ 复合中间层钎焊 SiC 接头时，接头的典型结构为 $\text{SiC}/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC} + \text{Cu}_4\text{Ti}_3 + \text{CuTi} + \text{LiAlSiO}_4 + \text{Cu(s, s)} + \text{Ag(s, s)}/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC}/\text{SiC}$ 组成。钎焊工艺的变化，未引起焊缝中相的成分发生变化。 LiAlSiO_4 作为形核中心，可以有效促进 Cu-Ti 相的生成，减小 AgCu 共晶组织尺寸，反应生成的 TiC 阻挡层有助于减小界面反应，在焊缝中形成一定的应力梯度，使

LiAlSiO₄ 增强的 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层充分发挥负热膨胀效应。钎焊温度 890℃, 保温时间 10 min, LiAlSiO₄ 添加量为 1wt% 时, SiC 接头达到最大剪切强度 118.7 MPa, 比未引入 LiAlSiO₄ 的 SiC 接头强度高出接近 100 MPa。

(4) 根据理论计算, LiAlSiO₄ 可有效缓解 SiC 钎焊接头的残余应力。由于泡沫铜独特的三维骨架结构本身就能缓解残余应力, 所以使用 LiAlSiO₄ 增强的 AgCuTi/Cu-foam 复合中间层钎焊 SiC 接头产生的残余应力要比通过压片工艺制备的 AgCuTi/LAS 复合钎料钎焊 SiC 接头产生的残余应力小。

参考文献

- [1] 杨会生, 张学军, 李志来, 等. 分体式超大口径空间遥感器技术及其发展[J]. 光学精密工程, 2018, 26(6): 1287-1298.
- [2] 姚云升. 现代小卫星技术的发展趋向及应用研究[J]. 科技与创新, 2019(2): 158-159.
- [3] 韩岳麒. 遥感大数据在防灾减灾中的应用[J]. 山西大同大学学报(社会科学版), 2023, 37(5): 148-151.
- [4] 罗格, 卫征. 航天遥感与中国空间信息产业发展[J]. 航天返回与遥感, 2018, 39(4): 10-17.
- [5] 张学军, 樊延超, 鲍赫, 等. 超大口径空间光学遥感器的发展[J]. 光学精密工程, 2016, 24(11): 2613-2626.
- [6] 郭崇岭, 陈传志, 陈金宝, 等. 空间光学望远镜在轨建造中的结构机构技术[J]. 宇航学报, 2022, 43(2): 158-166.
- [7] 曹小涛, 孙天宇, 赵运隆, 等. 空间大口径望远镜稳像系统发展现状及趋势[J]. 中国光学, 2014, 7(5): 739-748.
- [8] 陈观华, 肖蒲庐, 张翔, 等. 飞秒激光脉冲焊接透明微晶玻璃的实验研究[J]. 中国激光, 2023, 50(16): 38-45.
- [9] 赵春霞, 蒋新朝, 张微, 等. 超低膨胀微晶玻璃发展现状及应用[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(12): 2135-2145.
- [10] 殷龙海, 李骏驰, 李延伟, 等. 超轻量化碳化硅扫描反射镜组件设计[J]. 光学技术, 2023, 49(6): 641-645.
- [11] 李红伟. 空间主反射镜高精度拼接校检机构研究[D]. 电子科技大学, 2023.
- [12] 徐佳坤. 空间光学遥感器 2m 大口径反射镜组件结构优化研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所), 2023.
- [13] 蒋亚丝. 光学玻璃进展(八)——大型天文望远镜镜坯玻璃(续)[J]. 玻璃与搪瓷, 2018, 46(6): 42-49.

- [14] 张正尧, 江世臣, 王萌, 等. 星载天线反射面型面热变形影响因素分析[J]. 航天器环境工程, 2021, 38(2): 130-137.
- [15] 郑莉芳, 刘新宇, 鲍帅平, 等. 稀有金属铍的性能研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(2): 292-302.
- [16] 袁健, 张雷, 姜启福, 等. 1.2 m 高轻量化率主反射镜镜坯结构设计[J]. 光电工程, 2023, 50(4): 41-51.
- [17] 李辰冉, 谢志鹏, 康国兴, 等. 国内外碳化硅陶瓷材料研究与应用进展[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(5): 1353-1370.
- [18] 吴晓晨, 郑瑞晓, 李露, 等. SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料高温环境损伤原位监测研究进展[J]. 无机材料学报: 1-14.
- [19] 曾傲雄. 空间紫外望远镜光机结构优化设计研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院西安光学精密机械研究所), 2023.
- [20] 刘岩, 张辉, 刘雷敏, 等. 大尺寸拼接式碳化硅反射镜的研制及环境模拟试验[J]. 光电工程, 2020, 47(8): 43-50.
- [21] 蒲奕铮, 张柏楠, 张永. 空间望远镜观测规划系统发展综述[J]. 国际太空, 2023(5): 46-52.
- [22] 谭淞年. 基于增材制造的金属反射镜关键技术研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所), 2023.
- [23] 于凯凯. 玻璃钎料连接碳化硅陶瓷的工艺及机理研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2019.
- [24] 张舸, 崔聪聪, 李伟, 等. 面向光学/精密结构的碳化硅制备和应用进展[J]. 光学学报, 2024, 44(4): 64-85.
- [25] 马蔷, 陈永威, 王涛, 等. 中间层辅助钎焊陶瓷与金属缓解残余应力研究进展[J]. 材料开发与应用, 2023, 38(3): 17-23.
- [26] 张巍. 锂霞石应用研究综述[J]. 矿物学报, 2016, 36(1): 80-90.
- [27] 薛耀辉, 蒋军彪, 张辉, 等. 低膨胀 β -锂霞石基复合材料的研究现状与进展[J]. 材料导报, 2020, 34(5): 5068-5077.
- [28] 李要辉, 王铁军, 王晋珍, 等. 基于 β -锂霞石负膨胀陶瓷填料的无铅低温封接玻璃结构性能研究[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(4): 434-439.

- [29] 蔡颖军, 王刚, 檀财旺, 等. AgCu/泡沫 Cu/AgCu 复合钎料对 ZrB₂-SiC/Inconel 600 合金钎焊接头组织与性能的影响[J]. 材料工程, 2021, 49(10): 72-81.
- [30] 蔡颖军. ZrB₂-SiC 陶瓷与镍基合金钎焊接头组织及力学性能研究[D]. 安徽工程大学, 2021.
- [31] 刘一贺, 王刚, 周小兵, 等. 电流辅助下 CoFeCrNiCuTi₂ 高熵合金钎焊 SiC 陶瓷接头组织与性能[J]. 材料工程, 2023, 51(9): 140-147.
- [32] 罗镇远. 高熵合金与网络复合中间层钎焊 SiC 陶瓷/Zr 机理研究[D]. 安徽工程大学, 2023.
- [33] 邓腾辉. Al₂O₃ 陶瓷与金属的活性钎焊研究[D]. 昆明理工大学, 2015.
- [34] 李晋禹, 张明军, 胡永乐, 等. Ni-Cr 合金钎料激光钎焊金刚石表面金属化[J]. 激光技术, 2020, 44(1): 26-31.
- [35] 陈曦, 孟令刚, 徐大召, 等. 塑性变形对 2219 铝合金扩散连接的影响[J]. 金属热处理, 2024, 49(2): 104-112.
- [36] 陆成杰. BNi-2 钎料与 Ti₂AlC 交互作用及 Ti₂AlC/Ni 连接机理[D]. 哈尔滨工业大学, 2020.
- [37] 李报, 郭展旭, 陈思杰, 等. 瞬时液相扩散焊温度场与应力应变场有限元模拟[J]. 焊接技术, 2022, 51(S1): 8-12+19.
- [38] 李卓然, 冯吉才, 曹健. 自蔓延高温合成连接技术研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2004(3): 1-4+17.
- [39] 杨夏炜, 孟廷曦, 褚强, 等. 铝合金双面搅拌摩擦焊接的研究进展[J]. 机械工程学报: 1-20.
- [40] 王浩军, 张颖云, 李波, 等. TB18 高强韧钛合金电子束焊接头的显微组织和力学性能研究[J]. 热加工工艺, 2023, 52(23): 75-78.
- [41] 刘红亮. GH4738/GH3536 异种合金钎焊连接及焊后热处理的工艺与机理研究[D]. 北京科技大学, 2024.
- [42] 李振. Ti₃SiC₂ 基复合陶瓷的组织性能及其钎焊连接研究[D]. 合肥工业大学, 2022.
- [43] 王泽宇. 碳基网络复合中间层辅助钎焊 C/C 复合材料与 Nb 机理研究[D].

哈尔滨工业大学, 2021.

[44] Chen X, Xie R, Lai Z, et al. Interfacial Structure and Formation Mechanism of Ultrasonic-assisted Brazed Joint of SiC Ceramics with Al₁₂Si Filler Metals in Air[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(5): 492-498.

[45] Li H X, Wang Z Q, Zhong Z H, et al. Micro-alloying effects of yttrium on the microstructure and strength of silicon carbide joint brazed with chromium-silicon eutectic alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 738: 354-362.

[46] Wu L X, Xue J X, Zhai J H, et al. The improved SiC joints prepared by pressureless braze joining using Ti-Si interlayer with metallic infiltration[J]. Ceramics International, 2022, 48(24): 37049-37054.

[47] Li Z, Wei R, Wen Q, et al. Microstructure and mechanical properties of SiC ceramic joints vacuum brazed with in-situ formed SiC particulate reinforced Si-24Ti alloy[J]. Vacuum, 2020, 173: 109160.

[48] 王玮, 闫栋, 刘向前, 等. 镍基高温合金的扩散焊接研究进展[J]. 材料开发与应用, 2022, 37(5): 77-85.

[49] 王博. 脉冲电流对铝基复合材料拉深变形与扩散连接的影响[D]. 哈尔滨工业大学, 2014.

[50] 王贵雷. 热处理对 AZ31 镁合金搅拌摩擦焊接头微观组织及力学性能的影响[D]. 太原理工大学, 2018.

[51] Kim J H, Kim D S, Lim S T, et al. Interfacial microstructure of diffusion-bonded SiC and Re with Ti interlayer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 701: 316-320.

[52] Li H X, Zhong Z H, Zhang H B, et al. Microstructure characteristic and its influence on the strength of SiC ceramic joints diffusion bonded by spark plasma sintering[J]. Ceramics International, 2018, 44(4): 3937-3946.

[53] 朱文彬. 不同化学位固溶掺杂对 Ti₂AlC 结构和性能的影响[D]. 武汉理工大学, 2018.

[54] Liu Y, Xie X, Liu Z, et al. Metal Matrix Composites Reinforced by MAX

Phase Ceramics: Fabrication, Properties and Bioinspired Designs[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, 39(2): 145.

[55] 刘艳艳, 谢曦, 刘增乾, 等. MAX 相陶瓷增强金属基复合材料:制备、性能与仿生设计[J]. *无机材料学报*, 2024(2): 145-152.

[56] 韩婷. Ti-Al-C 原位反应制备 MAX 相 Ti_3AlC_2 及其性能调控[D]. 西安理工大学, 2019.

[57] Zhou X, Han Y H, Shen X, et al. Fast joining SiC ceramics with Ti_3SiC_2 tape film by electric field-assisted sintering technology[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 466: 322-327.

[58] Wu J, Yan J, Peng H, et al. 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.

[59] 巫向阳. 多孔 Si_3N_4 陶瓷与 Invar 合金的钎焊工艺探索与机理研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2015.

[60] 霸金. Cf/SiC 复合材料的表面结构调控及其与 Nb 的钎焊机理研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2022.

[61] 冯吉才. 异种材料连接研究进展综述[J]. *航空学报*, 2022, 43(2): 6-42+457.

[62] 杜文朝, 付林玲, 夏春智. 泡沫 Ni 复合中间层钎焊 W-Cu/1Cr18Ni9 的界面组织与性能研究[J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2022, 36(1): 20-25.

[63] Li C, Chen L, Wang X, et al. Joining of yttria stabilised zirconia to Ti6Al4V alloy using novel CuO nanostructure reinforced Cu foam interlayer[J]. *Materials Letters*, 2019, 253: 105-108.

[64] 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.

[65] Li C, Huang C, Chen L, et al. 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.

- [66] Zhang S, Yan L, Gao K, et al. Finite element analysis of the effect of TiC or graphite modified composite fillers on the thermal residual stress of AMB ceramic substrates[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 19098-19104.
- [67] 崔旭, 赵普, 熊需海, 等. 表面处理对 TC4 钛合金-GF/PEI 复合材料电阻焊接强度的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(11): 244-251.
- [68] 杨良伟, 陈昊然, 金鑫, 等. 反应熔渗制备 C_f/C-ZrC-SiC 复合材料微观结构及抗烧蚀性能[J]. *宇航材料工艺*, 2023, 53(4): 43-47.
- [69] Shen Y, Li Z, Hao C, et al. A novel approach to brazing C/C composite to Ni-based superalloy using alumina interlayer[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(8): 1769-1774.
- [70] Guo W, Gao T, Cui X, et al. Interfacial reactions and zigzag groove strengthening of C/C composite and Rene N5 single crystal brazed joint[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 11605-11610.
- [71] Zhang Y, Zou G, Liu L, et al. Vacuum brazing of alumina to stainless steel using femtosecond laser patterned periodic surface structure[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 662: 178-184.
- [72] 徐鹏. Zn_{2-x}CoxGeO₄ 系列材料的近零热膨胀性质研究[D]. 郑州大学, 2019.
- [73] Qi J, Ba J, Li H, et al. β -LiAlSiO₄ reinforced Cu composite interlayer for brazing C/C composites and Nb[J]. *Vacuum*, 2020, 172: 109102.
- [74] 林盼盼, 于凯凯, 林铁松, 等. 锂霞石复合玻璃钎料连接碳化硅陶瓷接头的应力缓释机理[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(3): 408-415.
- [75] 胡庆伦. 负膨胀材料 Zr₂P₂MO₁₂ 的制备及性能研究[D]. 郑州大学, 2012.
- [76] 王亚荣. LiAlSiO₄ 及 SrAl₂Si₂O₈ 基陶瓷结构与微波介电性能研究[D]. 西华大学, 2023.
- [77] 连虹. 负膨胀材料 Zr₂WP₂O₁₂ 及其 FeNi、Al₂O₃ 复合材料的制备与性能研究[D]. 郑州大学, 2017.
- [78] 舒琳翔. 低膨胀 Al/ZrW₂O₈ 复合材料的制备与性能研究[D]. 福建工程学院, 2023.

- [79] 章莲玉. 近零膨胀 $\text{Mn}_3\text{Zn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{N}$ /金属基复合材料制备及性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2022.
- [80] Xue H, Ding Z, Guo W, et al. 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.
- [81] Ba J, Zheng X H, Ning R, et al. 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.
- [82] Wang P, Liu X, Wang H, et al. Negative thermal expansion $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ particles reinforced AgCuTi composite filler for brazing C_f/SiC and GH3536[J]. *Materials Characterization*, 2022, 185: 111754.
- [83] Jiang H, Li C, Mao X, et al. Vacuum brazing of AlON and Ti_2AlNb with LiAlSiO_4 enhanced Ag–Cu–Ti composite fillers: Microstructure, mechanical properties and measurement of residual stress[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 846: 143277.
- [84] Wang G, Yang Y, Wang M, et al. Brazing ZrB_2 -SiC ceramics to Nb with a novel CoFeNiCrCu high entropy alloy[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1): 54-61.
- [85] Liu Y, Hu S, Song Y, et al. Multi-scale modeling for prediction of mechanical performance in brazed GH99 thin-walled structure[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2024.
- [86] Zhao S, Nai X, Chen H, et al. Improved the mechanical properties of SiC_f/SiC-GH536 joints by in-situ introducing better toughness MoNiSi phase to the brazing seam[J]. *Materials Characterization*, 2024, 209: 113773.
- [87] Sun Z, Ma Y, Zhang B, et al. Controlling interfacial reactions of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Ti}_2\text{AlNb}$ brazed joints by transferring graphene layers[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 771: 138624.
- [88] Chen L, Li C, Si X, et al. Profiling interfacial reaction features and mechanical properties of B_4C ceramic and Ti6Al4V titanium alloy brazed with

- Ag-based brazing filler[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2024, 324: 118272.
- [89] Li X, Wang H, Wang T, et al. Microstructural evolution mechanisms of Ti600 and Ni-25%Si joint brazed with Ti-Zr-Ni-Cu amorphous filler foil[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 240: 414-419.
- [90] Wang G, Yang Y, Wu P, et al. Effect of brazing temperature on microstructure and mechanical properties of TiAl/ZrB₂ joint brazed with CuTiZrNi filler[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 46: 170-176.
- [91] 刘岩, 黄政仁, 刘学建. Ag-Cu-Ti 连接 SiC/SiC 接头界面反应和界面结构[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(S1): 195-198.
- [92] Liu D, Chen B, Jin G, et al. Interfacial characteristics in CNTs-AgCuTi systems[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2022, 35(4): 450-460.
- [93] Wang G, Cai Y, Wang W, et al. Brazing ZrB₂-SiC ceramics to Inconel 600 alloy without and with Cu foam[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 41: 29-35.
- [94] Wang P, Li J, Liu W, et al. Design and preparation of high-content Sc₂W₃O₁₂ dispersed interlayer: alleviating the high residual stress of C_f/SiC and GH3536 joint[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 27: 630-640.
- [95] Zhang L X, Sun Z, Chang Q, et al. Brazing SiO₂_f/SiO₂ composite to Invar alloy using a novel TiO₂ particle-modified composite braze filler[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2, Part A): 1698-1709.
- [96] Zhang B, Chang Q, Sun Z, et al. A concept of regulating the distribution of continuous brittle phases by spatial division of the Ti₃SiC₂/Ti₂AlNb brazing seam[J]. *Materials & Design*, 2022, 221: 110941.
- [97] Wang P, Lin J, Xu Z, et al. 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.
- [98] Zhao Y, Wang Y, Yang Z, et al. 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.

[99] Kamal A, Shukla A K, Shinde V M, et al. Microstructure and mechanical properties of C/SiC-niobium alloy (C103) joint brazed with TiCuAg alloy for aerospace applications[J]. Ceramics International, 2023, 49(17, Part B): 29265-29273.

[100] Xu Y, Tian M, Hu C, et al. Structural, electronic, mechanical, and thermodynamic properties of Cu-Ti intermetallic compounds: First-principles calculations[J]. Solid State Communications, 2022, 352: 114814.

[101] Lam N Q, Okamoto P R, Sabochick M J, 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.

[102] Zhang K, Xia L, Zhang F, et al. Active Brazing of C/C Composite to Copper by AgCuTi Filler Metal[J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2016, 47(5): 2162-2176.

[103] 贺艳明. Ag-Cu-Ti 基复合钎料钎焊氮化硅陶瓷的连接工艺和机理研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2014.

[104] 杨振文, 张丽霞, 刘玉章, 等. TiAl 合金与 C/SiC 复合材料钎焊接头界面组织和性能[J]. 焊接学报, 2011, 32(3): 65-68+116.

[105] 李升国, 浦娟, 马蕾, 等. 3D-SiO₂f 中间层对 E-SiO₂f/SiO₂-Nb 接头微观组织及力学性能的影响[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2023, 37(3): 24-29.

[106] 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.

[107] 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.

[108] Wang P, Liu X, Wang H, et al. Releasing the residual stress of

Cf/SiC-GH3536 joint by designing an Ag-Cu-Ti + Sc₂(WO₄)₃ composite filler metal[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 108: 102-109.

[109] Zhang X, Li W, Ma J, et al. Temperature dependent strengthening mechanisms and yield strength for CNT/metal composites[J]. Composite Structures, 2020, 244: 112246.

[110] Gao S, Zhao N, Liu Q, et al. Sc₂W₃O₁₂/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.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] Jiang J, Wang G, Zhao Y, et al. Microstructure and Shear Strength of SiC Joint Brazed with LiAlSiO₄ Reinforced AgCuTi Composite Filler. *Metals*. 2023; 13(4):736.
- [2] Jiang J, Wang G, Zhao Y, et al. Negative thermal expansion of LiAlSiO₄ interlayer with AgCuTi filler for brazing SiC joints: microstructure and mechanical properties. (在投)

致 谢

行文至此，在安徽工程大学大学七年多的学习生涯也即将画上句号。在我硕士论文的完成之际，我怀着无比感激的心情，想要对在这个过程中给予我支持和帮助的每一位表示深深的谢意。这段旅程虽然充满挑战，但也是成长和学习的宝贵时光。

首先，我要向我的导师王刚老师表达最深的感激之情。感谢您的悉心指导和无私奉献，您不仅在学术上给予我宝贵的建议和指导，更在生活中给予我关怀和支持。您对学术的严谨态度、对研究的深刻见解以及对学生的耐心教导，对我影响深远。在遇到困难和挑战时，您总是给予我鼓励和支持，使我能够坚持下去并不断进步。您的智慧和慷慨，是我学术旅程中最宝贵的财富。

其次我还要感谢我的家人，他们是最坚实的后盾。在我追求学术梦想的道路上，家人给予了我无限的爱与支持。他们对我的鼓励和理解，使我能够在面对困难和挑战时保持坚定和积极。感谢你们一直以来的包容、支持和爱护。

对于我的同门师兄姐妹，我也想表达我的诚挚感谢。在这个学术旅程中，我们共同学习、研究、探讨，相互支持和鼓励。你们的友谊和陪伴，让我的研究生涯更加丰富多彩。我们一起度过的时光，充满了欢笑和泪水，这将成为我一生中最珍贵的回忆。此外，我还想感谢我的朋友们，感谢你们在我需要帮助时伸出援手，在我沮丧时给予鼓励，在我成功时与我分享喜悦。你们的存在，为我的生活增添了无限的色彩，让我在追求学术梦想的同时，也能享受生活的美好。

最后，我要感谢所有直接或间接帮助过我的人。每一位老师的教诲、每一位同学的帮助、每一位朋友的鼓励，都是我能够顺利完成硕士论文的重要因素。在未来的日子里，我将继续努力，不忘初心，砥砺前行，希望能够在我的博士学习中取得更大的成就，以此来回报大家的期待和支持。

再次感谢所有人的帮助和支持，谢谢你们让我的硕士生涯如此精彩和有意义。