



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

陶瓷与金属的连接技术(上册)

冯吉才 张丽霞 曹健 著



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

陶瓷与金属的连接技术

(上册)

冯吉才 张丽霞 曹 健 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书针对陶瓷与金属连接时,陶瓷母材难被润湿、界面易形成多种脆性化合物、接头残余应力大等缺点,探讨了陶瓷与金属连接时遇到的共性基础问题,以常见结构陶瓷为例,介绍它们与金属的连接技术,以解决陶瓷与金属连接的实际应用问题。本书将重点介绍碳化硅、氧化铝、氧化硅、氧化锆、碳化钛等陶瓷与多种常见金属(钢、钛及钛合金、铝合金、Kovar 合金、纯镍、铬及镍铬合金、难熔金属铌及钽)的连接工艺,同时阐述活性钎料及复合反应中间层设计原则、陶瓷母材焊前表面改性机制、界面反应机理、接头残余应力缓解机制等基础科学问题。

本书可作为材料加工工程、焊接技术与工程、陶瓷材料学等领域的技术人员和高等院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷与金属的连接技术(上册) / 冯吉才, 张丽霞, 曹健著. —北京: 科学出版社, 2016. 3

(材料科学技术著作丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-046227-5

I. ①陶… II. ①冯… ②张… ③曹… III. ①陶瓷-金属-连接技术
IV. ①TQ174 ②TG

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 264589 号

责任编辑:牛宇锋 罗 娟 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张:21

字数:410 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾 问 师昌绪 严东生 李恒德 柯 俊
颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主 编 黄伯云

编 委 (按姓氏笔画排序)

干 勇	才鸿年	王占国	卢 柯
白春礼	朱道本	江 亮	李元元
李光宪	张 泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周 玉	周 廉
施尔畏	徐 坚	高瑞平	屠海令
韩雅芳	黎懋明	戴国强	魏炳波

前 言

结构陶瓷具有质量轻、强度高、耐高温及耐腐蚀等优点,在航空航天、能源、机械工程等领域得到广泛应用,为了克服其难加工、脆性大等缺点,实际应用中常采用陶瓷和金属的连接结构。由于陶瓷和金属物理性能、化学性能以及力学性能存在很大差异,常规的熔化焊接方法不能实现它们之间的连接,目前常用的方法是钎焊及扩散连接。

要实现陶瓷和金属的可靠连接,必须解决钎料合金对陶瓷母材的润湿铺展、界面脆性化合物控制及接头应力缓和等问题。多年来,作者所在的科研团队致力于结构陶瓷和常用金属材料的钎焊及扩散连接的应用基础研究、特种连接技术的开发及连接设备的研制,探讨了钎料成分、表面状态、连接工艺等因素对润湿的影响,阐明了陶瓷和金属接头的界面反应过程、反应相的形成条件和成长规律、残余应力的缓解措施,研制出了耐高温钎料、复合中间层及表面改性-真空连接一体化设备。

本书第1章主要介绍润湿、界面反应及应力缓解等共性基础问题;第2章至第4章主要介绍碳化硅陶瓷和钛及钛合金、铬及镍铬合金、难熔金属铌及钽的扩散连接;第5章和第6章分别介绍TiC金属陶瓷与钢、TiAl合金的连接;第7章和第8章分别介绍 Si_3N_4 陶瓷、 Ti_3AlC_2 陶瓷与TiAl合金的连接;第9章至第11章主要介绍 Al_2O_3 陶瓷与钛合金、铝合金、Kovar合金的钎焊;第12章和第13章分别介绍 SiO_2 陶瓷与钛合金、不锈钢的钎焊;第14章主要介绍 ZrO_2 陶瓷与TiAl合金、纯镍和Kovar合金的连接。本书研究工作得到国家杰出青年科学基金(编号:50325517)、教育部新世纪优秀人才支持计划(编号:NCET-12-0155)、国家自然科学基金面上项目(编号:50175021、51174066、51275133)及青年基金(编号:50705022、50805038)的资助,先后有15名博士研究生、28名硕士研究生参与了本团队的研究工作,发表论文100余篇(SCI收录75篇、EI收录106篇),申报国家发明专利30余项(已授权19项),并和其他研究成果合获国家技术发明二等奖1项。

本书第1~4章、第10.2节由冯吉才完成,第5章、第10.1节、第11~13章由张丽霞完成,第6~9章、第14章由曹健完成。

作者衷心感谢国家自然科学基金委、教育部、总装备部预研局等单位在研究经费方面的资助;感谢为此研究工作付出辛勤汗水的团队成员、毕业以及在读的博士和硕士研究生;感谢为本研究提供实验帮助的分析测试、设备操作及维护的有关人

员;感谢科学出版社的编辑、印刷等工作人员为出版本书做出的奉献。

由于作者的水平有限,再加上分析测试手段及试验条件限制,部分内容还有待进一步完善和提高。对于书中的不足之处,敬请广大读者予以批评指正。

作 者

2015年6月

目 录

前言

第 1 章 陶瓷与金属连接的基础问题	1
1.1 陶瓷与金属连接界面的润湿	2
1.1.1 钎料及中间层选择	2
1.1.2 母材表面处理状态及对润湿的影响	5
1.1.3 合金成分对润湿的影响	11
1.2 陶瓷与金属连接接头的界面反应	15
1.2.1 界面反应产物	15
1.2.2 界面反应的热力学计算	21
1.2.3 陶瓷和金属的扩散路径	24
1.3 陶瓷与金属连接接头的热应力	27
1.3.1 热应力的产生及影响因素	27
1.3.2 陶瓷和金属连接接头的热应力控制	29
1.3.3 陶瓷和金属连接接头的强度	32
参考文献	39
第 2 章 SiC 与 Ti 及其合金的连接	49
2.1 SiC 与 Ti 的连接	49
2.1.1 SiC/Ti 接头的界面组织	50
2.1.2 反应相的形成条件与扩散路径	58
2.1.3 反应相的形成机理	59
2.1.4 反应相成长的动力学	63
2.1.5 接头的力学性能	67
2.2 SiC 与 Ti-Co 合金的连接	73
2.2.1 SiC/Ti-Co 接头的界面组织	74
2.2.2 Ti 含量对接头抗剪强度的影响	76
2.2.3 连接时间对接头强度的影响	77
2.2.4 连接温度对接头强度的影响	77
2.3 SiC 与 Ti-Fe 合金的连接	78
2.3.1 界面组织分析	78

2.3.2 Ti 含量对接头强度的影响	80
2.3.3 连接时间对接头强度的影响	80
2.3.4 接头的高温强度	81
2.4 SiC 与 TiAl 合金的连接	81
2.4.1 SiC/TiAl 接头的界面组织	82
2.4.2 SiC/TiAl 界面反应相的形成过程	86
2.4.3 界面反应层的成长规律	88
2.4.4 连接工艺参数对接头性能的影响	90
参考文献	93
第3章 SiC 与 Cr 及其合金的连接	96
3.1 SiC 与 Cr 的连接	96
3.1.1 SiC/Cr 扩散连接的界面组织	96
3.1.2 SiC/Cr 界面反应相的形成及扩散路径	104
3.1.3 界面反应相的形成机理	106
3.1.4 反应相成长的动力学	108
3.1.5 接头的力学性能	113
3.2 SiC 与 Ni-Cr 合金的连接	116
3.2.1 界面组织	117
3.2.2 反应相形成及扩散路径	120
3.2.3 界面反应层的成长	121
3.2.4 合金成分对组织的影响	123
参考文献	124
第4章 SiC 与 Nb、Ta 的连接	126
4.1 SiC 与 Nb 的连接	126
4.1.1 SiC/Nb 接头的界面组织	127
4.1.2 SiC/Nb 的扩散路径	134
4.1.3 反应相的形成机理	137
4.1.4 反应相成长的动力学	140
4.1.5 接头的力学性能	143
4.2 SiC 与 Ta 的连接	146
4.2.1 SiC/Ta 接头的界面组织	146
4.2.2 反应相的形成机理	149
4.2.3 反应相的形成及成长	151
4.2.4 界面组织对接头强度的影响	153
参考文献	155

第 5 章 TiC 金属陶瓷与钢的钎焊	157
5.1 TiC 金属陶瓷/45 钢钎焊接头的界面结构	158
5.1.1 界面组织形态及反应产物	158
5.1.2 钎焊工艺参数对界面结构的影响	161
5.1.3 钎焊界面的机理研究	165
5.2 TiC 金属陶瓷/45 钢钎焊接头的力学性能	169
5.2.1 接头抗剪强度及其影响因素	170
5.2.2 接头的断裂部位分析	173
5.3 TiC 金属陶瓷/45 钢界面反应层的成长行为	178
5.3.1 (Cu, Ni) + (Fe, Ni) 扩散层成长的动力学方程	179
5.3.2 TiC 金属陶瓷侧 (Cu, Ni) 凝固层成长的动力学方程	183
5.3.3 TiC 金属陶瓷/45 钢钎焊接头界面反应层的成长行为	186
5.4 TiC 金属陶瓷/45 钢真空钎焊中 Zn 挥发增强钎料润湿性	192
5.4.1 Zn 挥发增强钎料对陶瓷的润湿性	193
5.4.2 TiC 金属陶瓷/AgCuZn/45 钢的氩气保护钎焊	199
参考文献	202
第 6 章 TiC 金属陶瓷与 TiAl 合金的自蔓延反应辅助连接	205
6.1 自蔓延反应辅助连接中间层优化设计	206
6.1.1 粉末中间层的优选	206
6.1.2 粉末中间层的反应机理	211
6.1.3 多层膜中间层的优选与反应特性	214
6.2 采用粉末中间层连接 TiC 金属陶瓷与 TiAl 合金	219
6.2.1 界面组织分析	219
6.2.2 工艺参数对接头界面组织的影响	223
6.2.3 连接接头力学性能分析	230
6.3 采用 Al/Ni 多层膜连接 TiC 金属陶瓷与 TiAl 合金	232
6.3.1 界面组织分析	232
6.3.2 纳米级 Al/Ni 多层膜的制备	235
6.3.3 工艺参数对接头界面组织的影响	238
6.3.4 连接接头力学性能分析	241
6.3.5 连接过程温度场分析	242
参考文献	244
第 7 章 Si ₃ N ₄ 陶瓷与 TiAl 合金的钎焊	245
7.1 Si ₃ N ₄ /AgCu/TiAl 钎料接头界面组织与性能	245
7.1.1 Si ₃ N ₄ /AgCu/TiAl 钎焊接头界面组织分析	247

7.1.2	工艺参数对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgCu}/\text{TiAl}$ 接头界面组织结构的影响	250
7.1.3	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgCu}/\text{TiAl}$ 钎焊接头组织演化及连接机理	253
7.1.4	工艺参数对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgCu}/\text{TiAl}$ 接头抗剪强度的影响	259
7.2	复合钎料开发及钎焊接头组织和性能	261
7.2.1	复合钎料的成分及性能	261
7.2.2	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgCuTic}/\text{TiAl}$ 钎焊接头界面组织分析	263
7.2.3	工艺参数对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgCuTic}/\text{TiAl}$ 接头界面组织的影响	265
7.2.4	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgCuTic}/\text{TiAl}$ 钎焊接头组织演化及连接机理	269
7.2.5	工艺参数对 $\text{TiAl}/\text{AgCuTic}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接头性能的影响	274
7.3	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgCuTic}/\text{TiAl}$ 接头残余应力	277
7.3.1	钎焊接头有限元模型网格划分与边界条件	277
7.3.2	钎焊接头残余应力有限元分析	279
	参考文献	282
第8章	Ti_3AlC_2 陶瓷与 TiAl 合金的扩散连接	284
8.1	Ti_3AlC_2 陶瓷与 TiAl 合金的直接扩散连接	284
8.1.1	Ti_3AlC_2 陶瓷和 TiAl 合金的焊接性分析	284
8.1.2	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{TiAl}$ 接头界面组织分析	287
8.1.3	工艺参数对 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{TiAl}$ 接头界面组织的影响	288
8.1.4	工艺参数对 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{TiAl}$ 接头力学性能的影响	290
8.1.5	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{TiAl}$ 接头断口分析	292
8.1.6	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 直接扩散连接	293
8.2	Zr/Ni 复合中间层液相扩散连接 Ti_3AlC_2 陶瓷和 TiAl 合金	293
8.2.1	Ni 箔中间层扩散连接 Ti_3AlC_2 陶瓷和 TiAl 合金	294
8.2.2	Zr/Ni 复合中间层液相扩散连接 Ti_3AlC_2 陶瓷和 TiAl 合金	296
8.3	Ti/Ni 复合中间层固相扩散连接 Ti_3AlC_2 陶瓷和 TiAl 合金	304
8.3.1	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{TiAl}$ 扩散连接接头界面组织分析	304
8.3.2	工艺参数对 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{TiAl}$ 接头界面组织的影响	308
8.3.3	工艺参数对 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{TiAl}$ 接头力学性能的影响	315
8.3.4	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{TiAl}$ 接头断口分析	317
8.3.5	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{TiAl}$ 界面反应机制	321
	参考文献	325

第1章 陶瓷与金属连接的基础问题

随着材料科学的飞速发展,轻质高强的陶瓷及陶瓷基复合材料、C/C 复合材料、金属间化合物等新材料不断涌现^[1~3],这些新材料对焊接技术提出了新的要求。同时,实际生产中为了节约能源、减轻重量或达到某种设计性能,常常采用异种金属或金属-非金属结构^[4]。

由于陶瓷和金属这两类材料在物理性能和化学性能以及力学性能方面存在很大的差异,特别是陶瓷及其复合材料不存在液相状态,所以用常规的电弧焊接、电子束焊接、激光焊接等熔焊方法无法实现陶瓷材料本身、陶瓷和金属结构的永久性可靠连接,近年来新开发的搅拌摩擦焊接除了适合金属及铝基复合材料,目前还没有见到陶瓷与金属异种结构连接的报道。从目前的文献资料及实际生产过程来看,能够实现陶瓷与金属连接的方法主要有钎焊与扩散连接^[5~10]。常用的锰钼烧结法是先在陶瓷表面烧结一层金属锰、钼等涂层,然后再添加钎料和金属进行连接,该方法的本质也是钎焊^[11]。目前也可采用超声波加热来连接陶瓷和金属或金属基复合材料,但该方法实质上属于钎焊或扩散连接(超声波焊接时,陶瓷和金属之间需添加金属中间层或钎料,中间层熔化时属于超声钎焊,不熔化时属于超声扩散连接)。钎焊及扩散连接都能使被连接的陶瓷及其复合材料与金属在宏观上建立永久性的连接,在微观上建立组织之间的内在联系。但这两种连接方法也存在差别,钎焊在连接过程中可以不外加压力或施加很小的压力,被连接材料维持在固态,而填充材料(钎料或中间层)则存在由固态到熔化、再进行凝固的过程。扩散连接时必须施加压力,被连接材料和填充材料(中间层)在连接过程中始终维持固态。

陶瓷与金属连接主要存在以下几个问题^[5,12]。

(1) 钎料很难对陶瓷和金属双方都润湿。常规的钎料大多数能够对金属润湿,但对陶瓷及其复合材料不润湿或润湿性差,故很难选择出能够良好润湿两种母材的钎料。近年来研制的以 AgCuTi 为代表的活性钎料(在钎料中添加活性元素 Ti)虽然能够对陶瓷润湿,但在金属一侧反应比较剧烈,容易形成金属间化合物,再加上该钎料的高温性能不好,使用环境温度超过 300℃ 的情况下接头强度很低。

(2) 界面容易形成多种脆性化合物。由于陶瓷及其复合材料与金属的物理性能及化学性能差别很大,连接时除存在键型转换以外,还容易发生各种化学反应,在界面生成各种碳化物、氮化物、硅化物、氧化物以及多元化合物。这些化合物硬度高、脆性大,分布复杂,是造成接头脆性断裂的主要原因。

(3) 界面存在很大的残余应力。由于陶瓷与金属的热膨胀系数差别很大,在连接过程及后续的冷却过程中接头易产生残余应力,热应力的分布极不均匀,使结合界面产生应力集中,造成接头的承载性能下降。

(4) 界面化合物很难进行定量分析。在确定界面化合物时,由于 C、N、B 等轻元素的定量分析误差较大,需制备多种标准试件进行各元素的定标。对于多元化合物相结构的确定,一般利用 X 射线衍射标准图谱进行对比,但一些新化合物相没有标准,给反应生成相的种类与成分的确定带来了很大困难。

(5) 缺少数值模拟的基本数据。由于陶瓷和金属钎焊及扩散连接时,界面容易出现多层化合物,这些化合物层很薄,对接头性能影响很大。在进行界面反应、反应相成长规律、应力分布计算模拟时由于缺少这些相的室温及高温数据,给模拟计算带来很大困难。

(6) 没有可靠的无损检测方法及评价标准。目前只能通过控制宏观的工艺参数(接合温度、保温时间、接合压力)来实现质量控制,还无法从微观组织结构方面直接通过控制界面反应和界面构造来调控连接质量。可靠性评价方面的研究工作更少,缺少可信的无损评价方法,没有无损检测评价标准。

1.1 陶瓷与金属连接界面的润湿

陶瓷和金属固相扩散连接时,需要连接界面紧密接触,以便各元素发生扩散。钎焊连接时,需要选择能对陶瓷及金属都润湿的钎料,液相扩散连接时需要选择合适的中间层材料,因此钎料对母材的润湿、中间层与母材的相互作用对提高接头的连接质量非常重要。

1.1.1 钎料及中间层选择

1. 钎料的润湿

陶瓷和金属的钎焊或液相扩散连接,都要求钎料或中间层在高温熔化后能对母材润湿,并且能够很好地铺展。从热力学的角度来看,钎焊时的润湿是指液态金属与固态母材接触后造成体系(固体+液体)自由能降低的过程。对于金属或者异种金属的钎焊,润湿大体上可分为附着(吸附)润湿、铺展润湿和浸渍润湿。而对陶瓷和金属的钎焊来说,除了上述润湿的形式,还存在反应润湿,这种润湿的本质是液态金属钎料先在陶瓷及金属表面产生吸附,然后发生溶解,进一步发生化学反应而实现钎料和母材的润湿及铺展。

目前,对于润湿性的表征仍然沿用 1804 年 Young 提出的固-液-气三相平衡方程式^[13],也称 Young 氏方程:

$$\cos\theta=\frac{\sigma_{sg}-\sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}$$

(1-1)

$\cos\theta$ 又称为“润湿系数”, θ 和 $\cos\theta$ 均可用来衡量润湿程度的好坏。Young 氏方程的推导是假定在恒温、恒压和元素组成不变的平衡条件下得到的,但在实际钎焊过程中,温度、压力、钎料的组成成分等随连接时间而发生变化,并且在钎料铺展的过程中,还存在元素之间的相互反应,铺展面积也不断扩大,很难达到稳定的平衡状态。

在研究钎料对母材的润湿与铺展时,常常利用润湿角或润湿系数来比较几种不同钎料的润湿性,以确定何种钎料能够实现陶瓷和金属的可靠连接。应注意,这里所说的对母材润湿,主要是指对陶瓷材料的润湿,一般来讲,能对陶瓷润湿的钎料,对金属一侧的润湿基本没有问题,只是需要防止钎料和金属的相互溶解或过度反应生成大量的脆性化合物。

2. 钎料选择

陶瓷和金属连接所用的钎料有一些特殊要求,对于高温结构件需要钎料的高温性能好;对于密封为主的构件,钎料中不宜大量含有 Zn、Mg、Li 及 Bi 等高蒸汽压元素,以免引起泄漏。

市场上大多数的普通钎料在陶瓷表面形成球状,很少或根本不润湿。常用的解决办法是在普通钎料中添加活性元素制成活性钎料。在金属元素周期表中,Ti、Zr、Hf、V 等过渡金属具有很好的化学活性,对于氧化物、硅酸盐材料、陶瓷材料及其复合材料有较强的亲和力,很容易和常用的 Ag、Co、Cu、Cr、Fe、Ni 等金属产生反应,形成活性合金钎料。由于这类钎料中含有活性元素,熔化后活性元素和陶瓷及金属母材相互作用,发生化学反应或者溶解,以此润湿陶瓷表面,并通过生成的反应产物使陶瓷与被连接金属连接在一起,实现陶瓷和金属的可靠连接。

采用活性钎料连接陶瓷和金属,一般需要在真空环境下进行钎焊,钎料体系主要有 Ag-Cu-Ti、Ti-Ni、Cu-Ti、Ti-Zr-Ni-Cu 等,常见的活性钎料如表 1.1 所示^[11,14,15],其中绝大部分钎料都没有商业化。

表 1.1 常用活性钎料的成分及熔点

钎料	成分(质量分数)/%	熔点或钎焊温度/℃
Ag-Cu	Ag72Cu28	779
	Ag50Cu50	850
Au-Cu	Au80Cu20	889
Au-Ag-Cu	Au63Ag27Cu10	850
Ag-Cu-In	Ag68.4Cu26.6In5	710

续表

钎料	成分(质量分数)/%	熔点或钎焊温度/℃
Ag-Cu-Pd	Ag58Cu32Pd10	850
Ag-Cu-Ti	Ag68.4Cu26.6Ti5	850~880
Ag-Ti	Ag85Ti15	1000
Ag-Zr	Ag85Zr15	1050
Cu-Ti	Cu75Ti25	900~1000
Cu-Ti-Ni	Cu69Ti21Ni10	1000~1100
Ti-Ni	Ti71.5Ni28.5	980~1000
Ti-Ni-Cu	Ti60Ni30Cu10	900~980
Ti-Cu-Be	Ti49Cu49Be2	1000~1100
Ti-Cr-V	Ti54Cr25V21	1550~1650
Ti-Zr-Ni-Cu	Ti45Zr34Ni13Cu8	840~900
Zr-Nb-Be	Zr75Nb19Be6	1050
Zr-Ti-Be	Zr48Ti48Be4	1050
Zr-V-Ti	Zr49V28Ti6	1250

3. 中间层选择

在陶瓷与金属的扩散连接中,一个重要的工艺措施就是采用各种金属中间层,以便控制界面反应(抑制或改变界面反应产物)及缓减因陶瓷与金属的热胀系数不同而引起的残余应力,从而提高接头的力学性能。

从控制界面反应来看,可以选择活性金属中间层,也可以采用黏附性金属中间层。活性金属中间层有 V、Ti、Nb、Zr、Hf、Ni-Cr 及 Cu-Ti 等,它们能与陶瓷相互作用,形成反应产物,并通过生成的反应产物使陶瓷与被连接金属牢固地连接在一起。黏附性金属中间层有 Fe、Ni 和 Fe-Ni 等,它们与某些陶瓷不起反应,但可与陶瓷组元相互扩散形成扩散层。研究发现,将黏附性金属和活性金属组合运用,所取得的效果更好。从易于连接及控制界面反应来看,中间层的选择主要注意以下几点。

- (1) 容易塑性变形,熔点比母材低;
- (2) 物理化学性能与母材差异比被连接材料之间的差异小;
- (3) 不与母材产生不良的冶金反应,如不产生脆性相或不希望出现的共晶相;
- (4) 不引起接头的电化学腐蚀。

有时添加中间层是为了缓解接头的残余应力,此时中间层的选择可分为三种类型,即单一的金属中间层、多层金属中间层和梯度金属中间层,其选择原则见1.3节的接头热应力部分。

中间层的添加方法主要有:

- (1) 添加薄金属箔片,对难以制成箔片的脆性材料可加工成非晶态箔片;
- (2) 添加粉末中间层,可采用丙酮混合成膏状,也可低温压成片状;
- (3) 表面镀膜,如蒸镀、PVD、电镀、离子镀、化学镀、喷镀、离子注入等。

1.1.2 母材表面处理状态及对润湿的影响

1. 连接面加工状态的影响

对于陶瓷和金属的钎焊,由于钎料在连接温度下处于液态,所以待焊母材的表面加工精度要求不高,一般应先进行机械加工,去除污、锈等表面氧化物,然后在有机溶剂或碱液中超声清洗,以便去除油脂和灰尘,或直接在真空室内进行离子轰击清洗待焊表面。

对于陶瓷和金属的扩散连接,待焊表面必须光滑平整,金属母材表面可加工到 R_a 0.63~1.2 μm 。由于陶瓷材料硬度高,在试件切割、研磨和抛光等加工上有一定难度。切割需采用专门的硬质金刚石刀具,当试验材料较薄或直径较小时应采用树脂胶灌封后切割,研磨和抛光必须采用金刚石膏。如果被连接表面光洁度不够,会影响扩散连接时的原子扩散,使焊后试件存在未连接界面,接头强度不高。连接前,应将陶瓷母材、金属母材及中间层材料一起进行清洗,以便去除油污等。

对氧化性强的材料,最好是清理后直接进行扩散连接。如需长时间放置,则应对连接表面加以保护,如置于真空中、表面镀保护膜或放置在保护气氛中。

2. 连接表面生长碳纳米管对润湿的影响

陶瓷或陶瓷基复合材料很难润湿,因此考虑对陶瓷进行表面处理,作者的研究团队采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)的方法在 $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面生长了一层碳纳米管(CNTs),然后采用AgCuTi钎料在复合材料表面进行润湿试验。在加热温度1123K(850 $^{\circ}\text{C}$)、保温10min的条件下,钎料在复合材料表面的润湿铺展状态如图1.1所示,没有生长碳纳米管的原始母材表面,其润湿角为136 $^{\circ}$;与此相比,钎料在表面生长碳纳米管后的 $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面的润湿角为43 $^{\circ}$ 。由此可见,对于相同的钎料及相同的连接规范,表面生长碳纳米管后,其润湿性大大提高。

图1.2为1223K(950 $^{\circ}\text{C}$)条件下获得的AgCuTi钎料在生长碳纳米管的 $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面铺展前沿局部放大照片。从图1.2(a)中可以看出,钎料对碳纳米管层有明显的包覆现象,靠近未润湿的复合材料表面,碳纳米管未被钎料

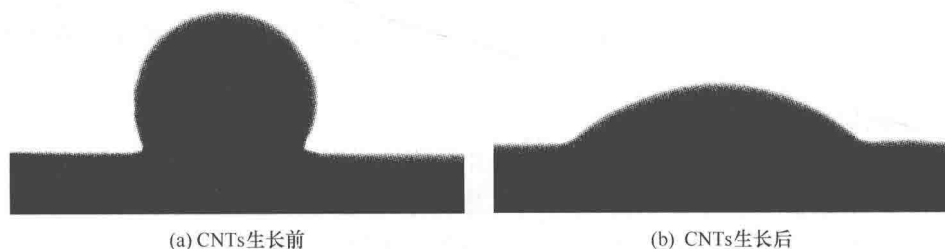


图 1.1 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 表面生长碳纳米管对 AgCuTi 钎料润湿的影响(1223K)

包覆。在复合材料基体与钎料之间存在一个明显的过渡区域(即钎料渗入区)。对该区域进行放大,如图 1.2(b)所示。由图可见,钎料渗入碳纳米管阵列中,在碳纳米管表面铺展,由于钎料的包覆作用,导致了碳纳米管的直径增大。因此可以推断,液态 AgCuTi 钎料对碳纳米管有良好的润湿性,钎料可渗入碳纳米管阵列中,进而提高 AgCuTi 钎料在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面的润湿性。

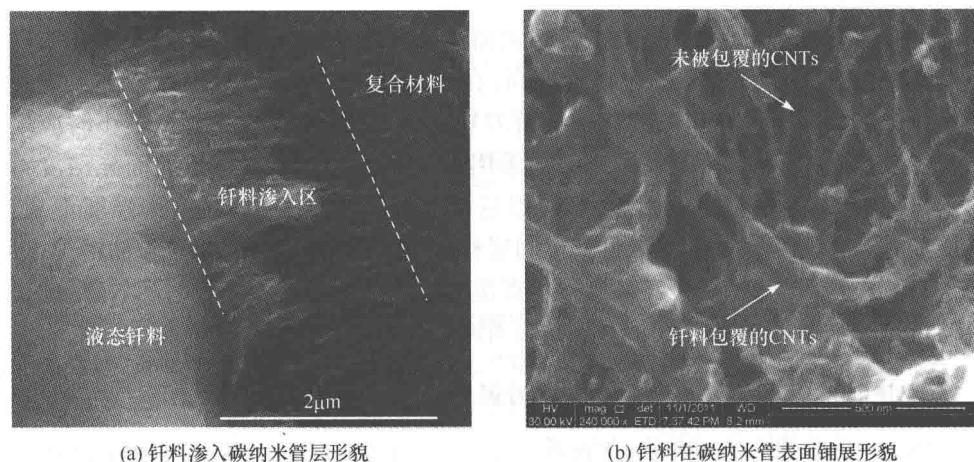


图 1.2 AgCuTi 钎料在生长 CNTs 的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面铺展润湿前沿形貌

3. 连接表面生长石墨烯对润湿的影响

除了连接表面生长碳纳米管,还采用 PECVD 的方法在陶瓷表面生长了一层很薄的石墨烯,图 1.3(a)和(b)分别是 AgCuTi 钎料在有、无生长石墨烯的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 表面的润湿形貌。由图可见,在加热温度为 1123K、保温时间为 0.6ks 时,钎料在未生长石墨烯的表面团聚成球状,润湿角呈钝角;在生长石墨烯表面的钎料铺展面积较大,润湿角大大降低。该工艺条件下,存在石墨烯的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面可以大大促进 AgCuTi 钎料的铺展与润湿。

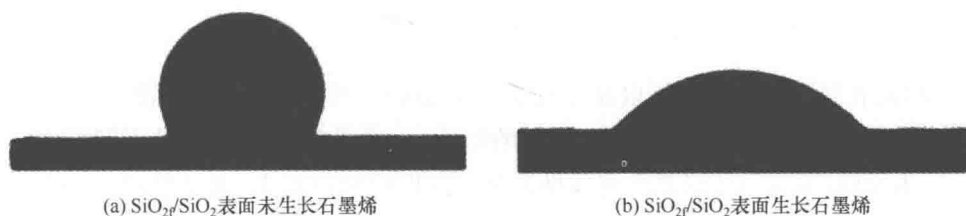
图 1.3 AgCuTi 钎料在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 表面的形状轮廓随时间的变化(1123K)

图 1.4 显示出保温时间对润湿角的影响曲线,连接时采用的钎料体积及成分均相同,加热时的工艺参数也一样,只是材料的表面不一样。图中带圆点的实线是钎料在未生长石墨烯表面的润湿角随时间的变化曲线,带方形标记的实线是钎料在生长石墨烯表面的润湿角随时间的变化曲线,选取钎料完全熔化的时刻作为计时起点。从图中可知,AgCuTi 钎料在生长石墨烯的母材表面的初始润湿角约为 81° ,而没有生长石墨烯表面的初始润湿角约为 151° 。这充分说明 AgCuTi 钎料在熔化的过程中已经对生长石墨烯的母材进行了良好的润湿与铺展。以保温时间为 0.6ks 为例,AgCuTi 在未生长石墨烯的母材表面润湿角为 120° ,在生长石墨烯的母材表面的润湿角为 50° ,润湿角降低了 60%。

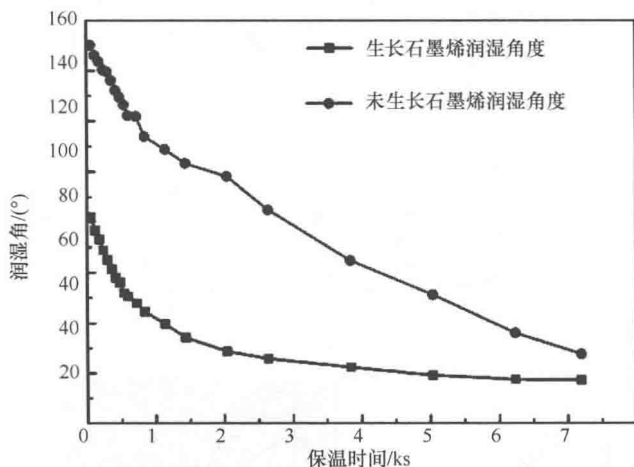


图 1.4 保温时间及表面状态对润湿角的影响(1123K)

生长石墨烯后,在相对较短的时间内 AgCuTi 钎料可以在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面实现良好的铺展和润湿,但长时间保温后,石墨烯增强润湿的作用变得不明显,其原因是在该实验条件下石墨烯和钎料中的活性金属 Ti 反应,并已经全部被消耗掉。