

陶瓷/金属异质钎焊连接研究进展

王星星¹, 吴港¹, 何鹏², 杨晓红³, 骆静宜⁴, 李帅¹, 方乃文⁵, 龙伟民⁶

(1. 华北水利水电大学 河南省高效特种绿色焊接国际联合实验室, 河南 郑州 450045)

(2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 金华职业技术学院 院士工作站&浙江省农作物收获装备技术重点实验室, 浙江 金华 321017)

(4. 金华市金钟焊接材料有限公司, 浙江 金华 321016)

(5. 哈尔滨焊接研究院有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150028)

(6. 郑州机械研究所有限公司 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 钎焊作为制造业中材料连接较广泛的方法之一, 在医疗、电力电子和汽车等领域应用广泛, 各国学术界认为钎焊是陶瓷/金属异质连接中最有效、最具有发展潜力的连接方式。本文主要对近 20 年各国有关陶瓷/金属钎焊异质连接的研究报道进行详细综述。首先综述了陶瓷/金属钎焊的研究概况, 其次分别从氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷、陶瓷基复合材料 4 种陶瓷材料方面以及活性金属钎焊、空气反应钎焊、接触反应钎焊、玻璃钎焊和超声波辅助钎焊 5 种钎焊方法详细评述陶瓷/金属异质钎焊的研究进展。然后介绍了陶瓷/金属异质钎焊在医疗、电力电子和汽车领域的应用, 最后指出陶瓷/金属异质钎焊技术研究和过程中存在的不足, 并展望陶瓷/金属异质钎焊技术未来发展的方向, 为陶瓷/金属异质材料连接的相关研究和工程应用提供理论依据和技术支撑。

关键词: 钎焊; 陶瓷/金属异质连接; AgCuTi 钎料; 残余应力; 润湿

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)07-2689-09

陶瓷材料在当今发展中起到了极其重要的作用, 具有强度高、耐高温、耐腐蚀、耐磨损等许多优异的理化特性^[1-3]。但是, 高硬度、高脆性使得陶瓷材料难以加工, 在大多数情况需要与金属连接使用, 陶瓷/金属异质连接方法有很多, 如机械连接、钎焊连接、固相扩散连接、瞬时液相扩散连接和自蔓延高温焊接等^[4-6], 其中钎焊连接效果出色、工序简单、对基体损伤小、可批量生产, 特别是陶瓷/金属异质钎焊在众多领域应用广泛^[7,8]。

陶瓷和金属是 2 种理化性质差异较大的材料, 在钎焊连接中存在以下主要问题: (1) 两者热膨胀系数和弹性模量差异较大导致热失配, 会在接头处产生较大的残余应力, 严重影响接头强度^[9,10]; (2) 钎料熔化为液态金属后难以润湿陶瓷表面^[11,12]; (3) 在钎料中添加活性元素或在陶瓷表面镀活性中间层可解决润湿性差问题, 但活性元素在钎焊过程中易受温度、时间影响, 容易生成脆性反应层导致接头失效^[13,14]。

本文着重从氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷、

陶瓷基复合材料 4 种陶瓷/金属钎焊, 概括各国陶瓷/金属钎焊的研究报道, 同时总结陶瓷/金属异质钎焊方法, 从活性金属钎焊、空气反应钎焊、接触反应钎焊、玻璃钎焊和超声波辅助钎焊评述陶瓷/金属钎焊的研究现状并结合课题组理解提出现有陶瓷/金属异质钎焊的不足及未来发展方向。

1 陶瓷/金属异质钎焊研究概况

纵观近些年陶瓷/金属钎焊的研究成果, 从陶瓷的类型上来看, 主要以氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷和陶瓷基复合材料为主, 研究最多的陶瓷主要是 Al₂O₃ 陶瓷、SiC 陶瓷和 AlN 陶瓷。从陶瓷/金属异质钎焊方法来说, 已报道的钎焊方法主要有: (1) 活性金属钎焊; (2) 空气反应钎焊; (3) 接触反应钎焊; (4) 玻璃钎焊; (5) 超声波辅助钎焊。根据不完全统计, 科研机构有 20 多家, 中国有关陶瓷/金属钎焊的研究成果已超过 70 篇 (包括期刊、会议论文、学位论文及专利), 其中

收稿日期: 2021-07-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51705151, 52071165); 河南省优秀青年科学基金项目 (202300410268); 中国博士后基金面上资助项目 (2019M662011); 新型钎焊材料与技术国家重点实验室开放课题 (SKLABFMT201901); 先进焊接与连接国家重点实验室开放课题 (AWJ-21M11)

作者简介: 王星星, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 华北水利水电大学河南省高效特种绿色焊接国际联合实验室, 河南 郑州 450045, 电话: 0371-69127295, E-mail: paperwxx@126.com

成果最为丰硕的是哈尔滨工业大学冯吉才、何鹏、张丽霞、曹健、宋晓国等，从钎焊方法进行分类其代表性成果，如表 1 所示。

2 陶瓷/金属异质钎焊工艺研究现状

陶瓷/金属的连接方式多种多样，其中钎焊连接受到学术界广泛认可，相比于机械连接，热套和螺栓连接的局限性，钎焊连接使用更加广泛；相比于固相扩散连接，钎焊连接速度更快，且在连接形状复杂的基体时钎焊更具有优势^[40,41]，连接效率高且成本低更适合批量生产。目前学术界以氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷和复合陶瓷材料为主要研究对象，以下分别介绍这 4 种陶瓷/金属钎焊连接的研究。

2.1 氧化物陶瓷/金属异质钎焊

氧化物陶瓷/金属钎焊以 Al₂O₃、ZrO₂ 和 SiO₂ 陶瓷为主要研究目标。Yang 等^[15]真空钎焊成功将 Al₂O₃ 和 17-4 PH 不锈钢使用连接在一起，实验结果表明没有增强剂的 AgCuTi 钎料 (Ag-26.7Cu-4.5Ti, %，质量分数，下同) 在 880 °C、保温 10 min 时，抗剪切强度最高达到 170 MPa。

相同条件下以 0.1% 石墨烯为增强剂时钎焊接头抗剪切强度最高为 212 MPa。随着石墨烯的加入，钎焊接头强度先升高后降低。石墨烯的加入之所以能够增强接头强度得益于 TiC 生成，TiC 细化了钎焊接头的微观组织。

Bian 等^[16]研制出以纳米 Al₂O₃ 为增强剂的 AgCuNi (Ag-28Cu-35Ni) 钎料，该钎料成功将 SiO₂ 陶瓷和 TC4 连接在一起，钎焊温度 950 °C、保温 10 min 时，钎焊接头抗剪切强度高达 40 MPa。纳米增强剂降低了相尺寸，促进了微观结构均匀分布。钎焊温度影响接头强度，钎焊温度从 910 °C 上升至 950 °C 时，钎焊接头强度逐渐增大，随着温度继续升高，钎焊接头强度开始降低，温度升高有利于 TC4 中 Ti 原子扩散，扩散层厚度增加，在钎缝中形成亚共晶结构，有助于缓解残余应力。

2.2 碳化物陶瓷/金属异质钎焊

SiC 陶瓷是碳化物陶瓷的主要代表，SiC 陶瓷高温力学性好、有使用寿命长、高温强度大、使用成本低等优点^[42]。Li 等^[17]使用含 1.5%B₄C 的 AgCuTi 钎料将 SiC 陶瓷和金属 Nb 钎焊连接，接头最高抗剪切强度 98 MPa，钎料中 B₄C 含量继续增加，接头抗剪切强度开始下降(图 1)。

表 1 陶瓷/金属钎焊技术主要研究机构、类别和参考文献

Table 1 Research institutes, species and references of ceramic-metal brazing technology

Method of ceramic-metal brazing	Author	Research institute	Reference
Active metal brazing	Yang Z W	Tianjin University	[15]
	Bian Hong	Harbin Institute of Technology	[16]
	Li Chun	Harbin Institute of Technology	[17-19]
	Song Yanyu	Harbin Institute of Technology	[20]
	Xin Chenglai	Chengdu University	[21]
	Lv Jinling	Nanjing University of Aeronautics and Astronautics	[22]
	Yang Jia	Harbin Institute of Technology	[23]
	Chen Bo	Beijing Institute of Aeronautical Materials	[24]
	Zhang J	Harbin Institute of Technology	[25]
	Chao Chih-Long	National Chiao Tung University	[26]
Reactive air brazing	Mishra S	University of Seoul	[27]
	Raju Kati	Yeungnam University	[28]
Contact reactive brazing	Tillmann Wolfgang	RIF Institute for Research and Transfer e.V.	[29,30]
	Wang Ying	Tianjin University	[31]
	Xia Yonghong	Tianjin University	[32]
	Lin Panpan	Harbin Institute of Technology	[33]
	Liu Duo	Harbin Institute of Technology	[34]
Glass brazing	Chen Haiyan	Northwest Polytechnic University	[35]
	Chen Haiyan	Huazhong University of Science and Technology	[36]
Ultrasonic-assisted brazing	Wu Yongchao	Beihang University	[37]
	Ji Hongjun	Harbin Institute of Technology	[38]
	Zhang Changan	Harbin Institute of Technology	[39]

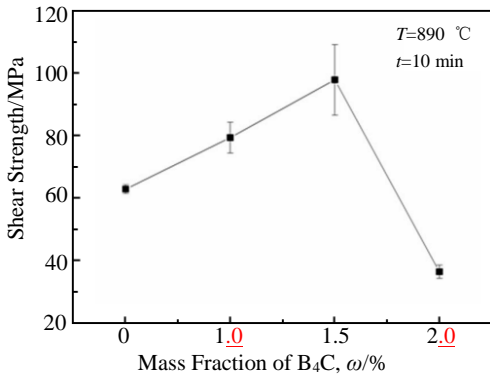


图 1 不同含量 B₄C 钎焊接头的抗剪切强度

Fig.1 Shear strength of the brazing joint with different mass fraction of B₄C^[17]

在钎料中添加 B₄C 会在钎焊过程中反应生成一种热膨胀系数和陶瓷相当的化合物 Ti₃SiC₂，能够有效缓解金属和陶瓷热失配问题，过多的 B₄C 加入导致钎焊接头出现微裂纹，同时反应物出现团聚现象，团聚现象导致银元素塑性变形受限。随着温度升高，B₄C 完全反应不仅生成了 Ti₃SiC₂，而且出现了有害的 Ti₅Si₃。反应时间是影响反应物的重要因素之一，对于钎焊时间对接头的影响没有进一步阐述，有待研究。

Song 等^[20]使用 GNPs (石墨烯纳米片) 增强 AgCuTi 钎料连接 SiC 陶瓷和 GH99 (一种镍基高温合金)，GNPs 中的 C 和钎料中的 Ti 反应生成 TiC 颗粒，TiC 能够细化接头组织，此外，GNPs 延缓金属原子扩散，减少了脆性金属间化合物的生成。随着 GNPs 含量升高，钎焊接头的抗剪强度先增大后减小，使用 AgCuTi-1%GNPs 钎料接头抗剪强度最高为 26.4 MPa。

2.3 氮化物陶瓷/金属异质钎焊

Si₃N₄ 材料广泛应用于机械工业领域和生物医学领域，尤其是应用在切削刀具和发动机方面已经成为全世界的研发热点^[43]。

Xin 等^[21]利用 Ti 元素可以与 Si₃N₄ 反应生成连续反应层的性质，使用 AgCuTi 钎料成功将 Si₃N₄ 陶瓷和 Kovar (一种铁钴镍合金) 连接。研究表明：连续的反应层主要由 TiN，Ti 原子和 Si₃N₄ 反应生成 TiN 和 Si 原子，若反应时间过长或反应温度过高，Si 原子结合 Ni 原子和 Ti 原子生成不利于钎焊接头的金属间化合物 NiSi、TiSi 和 Ti₅Si₃。在钎焊温度 890 °C、保温 5 min 时接头强度最高 102.0 MPa。

TiN 能够降低陶瓷/金属钎焊接头界面残余应力，Lv 等^[22]在 AgCuTi 钎料中直接加入 TiN，成功连接了 AlN 陶瓷和金属 Cu。在钎焊温度 900 °C、保温 15 min 时，分别使用 0%~5%TiN 的 AgCuTi 钎料焊接 AlN 陶瓷和金属

Cu，发现 4%TiN 的钎料焊接接头抗剪切强度最大，为 131 MPa。反应过程中 TiN 中的 Ti 离子可以和 Cu 生成 Ti₂Cu，这种金属间化合物能够降低接头的热膨胀系数，从而减小接头处残余应力。

2.4 陶瓷基复合材料/金属异质钎焊

陶瓷基复合材料/金属的钎焊，主要研究对象为纤维增强陶瓷基复合材料，纤维增强复合材料在发展迅速的工业社会有着广泛的应用，且有巨大的应用潜力^[44]，因此陶瓷基复合材料与金属的可靠连接，已经成为了迫切需要解决的问题。

Yang 等^[23]成功钎焊 CMCs (一种以 SiC_f 为增强相的 SiC 基复合陶瓷) 和 GH536 (一种镍基高温合金)，研究了温度对接头强度的影响。随着温度升高，有利于钎焊接头的 TiC 和 Ni₂Si 开始生成 (图 2)，但随着温度继续升高，由于脆性化合物大量形成和 Ag、Cu 元素被消耗，钎缝焊接头残余应力能力减弱，在钎焊温度 1050 °C、保温 10 min 时钎焊接头最高抗剪强度为 36 MPa。

Chen 等^[24]使用 AgCuTi 钎料连接 SiO_{2f}/SiO₂ (SiO₂ 基陶瓷复合材料) 和金属 Nb，不同于其他 AgCuTi 钎料，该研究的 AgCuTi 钎料中增加了 In 元素，其目的是为了降低钎料熔点，从而降低钎焊温度。钎焊温度降低有利于缓解热失配产生的残余应力，当 In 元素含量为 5%时，钎焊温度降低到 800 °C。

纤维增强陶瓷基复合材料相对于其他陶瓷材料孔隙率大，因此在钎焊过程中钎焊接头更容易出现孔洞和裂纹，液态钎料渗透到孔洞中影响钎焊接头的问题。

3 陶瓷/金属异质钎焊方法

不同的异质材料，钎焊方法不同，越来越多的陶瓷/金属钎焊件被应用于众多领域，衍生出许多钎焊方法。陶瓷/金属异质钎焊方法、优缺点及研究现状，如表 2、表 3

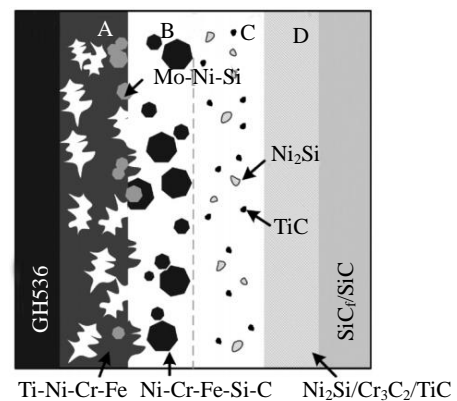


图 2 CMCs/GH536 接头的典型微观结构示意图

Fig.2 Schematic of the typical microstructure of the CMCs/GH536 joints^[23]

表 2 陶瓷/金属钎焊方法、优点和缺点

Table 2 Methods, advantages and disadvantages of ceramic-metal brazing

Method of ceramic/metal brazing	Advantage	Disadvantage
Active metal brazing	Reliable bonding, high brazing strength	Complicated process, brittle reactive layer
Reactive air brazing	Mechanical property, oxidation resistance, gas tightness	Narrow application range, single brazing alloy
Contact reactive brazing	Low-temperature, accurate brazing	Complicated process
Glass brazing	Low-melting, excellent insulation, stability	Low joint strength
Ultrasonic-assisted brazing	Low temperature, effective wettability, high efficiency	High porosity, brittle reactive layer

表 3 陶瓷/金属钎焊研究现状

Table 3 Research status of ceramic/metal brazing

Ceramic/metal	Brazing filler metal	Optimal parameter	Maximum shear strength/MPa
Al ₂ O ₃ /17-4 PH ^[15]	AgCuTi	880 °C/10 min	212
SiO ₂ /Ti-6Al-4V ^[16]	AgCuNi	950 °C/10 min	40
SiC/Nb ^[17]	AgCuTi	890 °C/10 min	98
AlON/Ti-6Al-4V ^[18]	AgCu	840 °C/10 min	78.3
Al ₂ O ₃ /Ti-6Al-4V ^[19]	AgCu-3%SiC	870 °C/10 min	98
AlN/Cu ^[22]	AgCuTi	900 °C/15 min	131
CMCs/GH536 ^[23]	AgCuTi	1050 °C/10 min	36
SiO ₂ /SiO ₂ /Nb ^[24]	AgCu-10In-5Ti	800 °C/10 min	30.9
Al ₂ O ₃ /Crofer 22 APU ^[29]	Ag-4%CuO	1000 °C/5 min	123
3YSZ/Crofer 22 APU ^[30]	Ag-4%CuO	1050 °C/5 min	104
Ti ₃ SiC ₂ /Ti-6Al-4V ^[32]	Ni	1000 °C/10 min	126
Al ₂ O ₃ /Ti ^[33]	Mo/Au/Mo	1100 °C/5 min	208
Al ₂ O ₃ /Cu ^[38]	Zn-14Al	680 °C/15 min	66

所示。目前常使用的陶瓷/金属异质钎焊方法主要有：（1）活性金属钎焊；（2）空气反应钎焊；（3）接触反应钎焊；（4）玻璃钎焊；（5）超声波辅助钎焊。

3.1 活性金属钎焊

陶瓷/金属钎焊面对的首要问题就是液态钎料不润湿陶瓷表面，影响较多：（1）表面粗糙度、（2）晶体取向、（3）保护气氛、（4）合金元素、（5）保温温度、（6）基体处理^[45]，考虑到复杂的钎焊条件，钎料中添加活性金属元素解决润湿性问题成为主流观点，活性金属元素可以和陶瓷基体某些元素反应，许多活性金属均能改变钎料润湿陶瓷基体差问题，如：Ti、Zr、Hf、Gr、V 等，目前使用最多的活性金属为 Ti 元素，Ti 元素反应不会产生有害物质，且活性较好^[46]。

Li 等^[18]使用活性金属钎焊成功连接陶瓷 AlON 与 TC4 合金。该研究分别对 790~860 °C 的接头微观组织进行观察，发现随着温度升高，Ti₂Cu、TiCuTi₃ 和 (Cu,Al)₃O 反应层逐渐变厚，接头抗剪切强度随之增高。但是当温度为 860 °C 时，观察到钎焊接头出现了裂缝，并且除了

Ti₄Cu 反应层其他反应层厚度均有变薄，影响了接头强度。随着保温时间延长，反应层逐渐变厚，抗剪切强度随着温度升高，先升高后又迅速下降，10 min 时达到顶峰 78.3 MPa。

活性元素 Ti 添加到钎料中虽然可以增强钎料对陶瓷基体的润湿性，但也在钎缝中金属侧反应生成不利于钎焊接头的脆性金属间化合物。鉴于此 Zhang^[25]研究一种 AgCuTi/Cu/AgCu 多层钎料，用以抑制脆性金属间化合物的生成，并成功应用于 Si₃N₄ 陶瓷和 Invar（殷钢）的连接。Fe₂Ti 和 Ni₃Ti 不利于接头强度，由于 Cu 在钎焊过程中不熔化有效阻止了 Ti 向金属侧扩散。随着 Cu 层厚度增加，接头的抗剪强度先增大后减小。在钎焊温度为 900 °C、保温时间 20 min、Cu 层厚度 100 μm 时，钎焊接头抗剪强度最高为 73 MPa。

YSZ (Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂) 在固体燃料电池中广泛应用，就要考虑 YSZ 与金属连接问题，Chao 等^[26]发明一种活性金属钎料 Ag-9Pd-9Ga，并用此钎料分别连接 YSZ 与 Crofer 22H、Crofer 22APU、SS430 3 种不锈钢，在钎

焊温度 890 °C, 保温 5 min 条件下, 其钎焊接头气密性良好, 平均抗剪切强度分别为 59.8、58.2 和 45.4 MPa, 但连接机理尚未清楚, 有待深入研究。

在钎料中添加活性金属元素, 增强液态钎料对陶瓷基体润湿性的同时, 容易在金属基体侧生成脆性金属间化合物, 影响钎焊接头力学性能。此外, 活性金属元素主要以 Ti 元素为主, 其他活性元素的研究报道甚少。

3.2 空气反应钎焊

空气反应钎焊通常应用于接头中含有一些易被氧化的元素(如 Zr、Cr 等), 钎料中添加金属氧化物(如 CuO、V₂O₅ 等), 其钎焊接头拥有优异的抗氧化性、高温强度和气密性。空气反应钎焊不需要真空环境, 这样就极大地简化了工艺, 降低了成本^[47]。

Raju 等^[28]使用空气反应钎焊成功连接 GDC-LSCF 陶瓷和 Crofer 不锈钢。CuO 可增强 Ag 基钎料对陶瓷的润湿性, 当使用 10%CuO 的银基钎料连接 AISI 310S 和 GDC-LSCF 2 种材料时未发现裂纹和缝隙, 使用 Ag-10%CuO 钎料空气反应钎焊 AISI 310S 不锈钢、Inconel 600 镍基合金和 Crofer 22 APU 不锈钢, 经过 24 h, 800 °C 的老化, AISI 310S 和 Inconel 600 的抗剪切强度和气密性受到不同程度减弱, Crofer 22 APU 老化后依然保证了完好的气密性和良好的抗剪切强度(图 3)。

Tillmann 等^[29,30]通过空气反应钎焊分别将 Al₂O₃ 陶瓷和 3YSZ 陶瓷与 Crofer 22 APU 不锈钢成功连接, 使用的钎料均为 Ag-4%CuO 钎料, 最佳工艺为钎焊温度 1000 °C、保温 5 min 和钎焊温度 1050 °C、保温 5 min。从断裂截面可以观察到: 以铬、铜、铁、锰的混合氧化物为主, 提高钎焊温度和钎焊时间使反应层变厚、接头强度减小, 因此推断这些混合氧化物是影响接头强度的重要因素, 但是无论如何调整钎焊时间和钎焊温度, 断

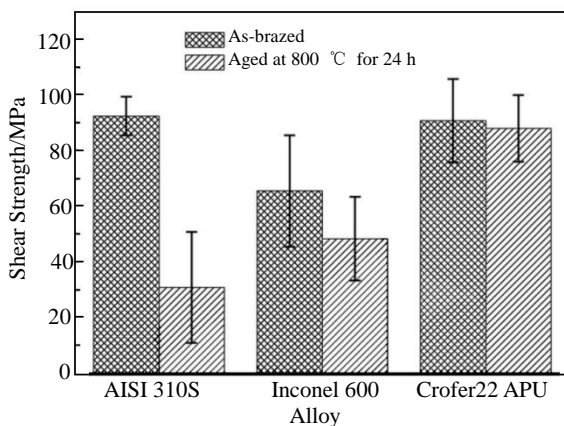


图 3 3 种合金/GDC-LSCF 钎焊接头在 800 °C 时效 24 h 后抗剪切强度

Fig.3 Shear strength of the three alloys/GDC-LSCF brazed joints after aging at 800 °C for 24 h^[28]

裂截面都很均匀, 抗剪切强度差异较大的原因有待进一步研究和解释。

从目前的陶瓷/金属空气反应钎焊研究报道情况来看, 研究的金属多以不锈钢为主, 钎料以 Ag-CuO 体系为主, 对其他金属和钎料体系报道较少, 主要是对氧化物陶瓷的探索研究, 对非氧化物陶瓷探索甚少, 虽然空气反应钎焊相对于其他钎焊方法工序简单, 但目前来说应用有限。

3.3 接触反应钎焊

接触反应钎焊是一种特殊的钎焊方式, 通过连接材料之间或连接材料与中间层之间发生冶金反应, 借助原子互相扩散实现连接。陶瓷和金属是 2 种理化性质差异较大的异种材料, 对于陶瓷和金属的接触反应钎焊通常是在一侧或者两侧添加中间层^[48,49]。

王颖等^[31]以 Ti/Ni/Ti 为中间层通过 Ti-Ni 共晶反应形成液相与 Ti₃SiC₂ 陶瓷反应, 实现 Ti₃SiC₂ 陶瓷与 TC4 的钎焊。两者钎焊的关键在于避免脆性相生成, 控制 Ti₂Ni 脆性相生成是保证钎焊接头强度的关键因素, 钎焊温度较低时在 TC4 合金侧生成连续 Ti₂Ni 脆性相, 温度高于 1000 °C 时, 随着温度的升高, 观察到在 TC4 合金处空洞越来越大, 保温时间对钎焊接头的影响与钎焊温度相似, 实验表明钎焊温度 1000 °C、保温 10 min 时钎焊接头的剪切强度最高 82 MPa。

Xia 等^[32]通过接触反应钎焊以 Ni 为中间层, 实现 Ti₃SiC₂ 陶瓷与 TC4 合金钎焊。钎焊温度和保温时间对钎焊接头的影响与前者相似, Ni 中间层厚度是影响接头强度的重要因素, Ni 中间层的厚度影响反应产物和钎缝圆角, 随着 Ni 中间层增加 Ti₂Ni 脆性相明显增多, 此外 Ni 中间层较厚时钎缝圆角较大, 在此处产生大量残余应力。在钎焊温度 1000 °C、保温 10 min、Ni 中间层厚度 30 μm 时, Ti₃SiC₂ 陶瓷/TC4 钎焊接头抗剪切强度高达 126 MPa。

Lin 等^[33]通过接触反应钎焊成功将 Al₂O₃ 陶瓷和金属 Ti 连接, 在 Al₂O₃ 陶瓷和金属 Ti 表面同时镀上 2 μm Mo, 使用 Au 作为中间层连接效果较好。由于 Au 对 Mo 和 Ti 润湿性的差异(润湿角分别是 13°和 6°), 导致仅在 Al₂O₃ 陶瓷镀 Mo 时, 钎焊接头有明显裂纹。若在陶瓷和金属表面都镀 Mo 钎焊接头完整, 且 Mo 能够阻止生成 Au-Ti 脆性相金属间化合物。在钎焊温度 1100 °C、保温 5 min 时, 钎焊接头抗剪切强度最高 208 MPa。

在接触反应钎焊中钎焊温度、保温时间、中间层厚度和外加压力都是影响钎焊接头强度的重要因素。有关接触反应钎焊连接方面的影响还需要进一步的研究。

3.4 玻璃钎焊

玻璃钎焊的关键是玻璃钎料, 玻璃钎料从熔化温度

是否大于 600 °C，分为低熔点玻璃钎料和高熔点玻璃钎料，其中高熔点玻璃钎料由于熔化温度较高，拥有良好的化学稳定性和力学性能^[50]，因此高温玻璃钎料适合陶瓷/金属钎焊连接，常用的高温玻璃钎料有硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃等^[51]。玻璃钎焊相较于活性金属钎焊不会产生不利于钎焊接头性能的脆性金属间化合物^[52]，此外，与 AgCu 钎料相比，玻璃钎料成本更低。

Chen 等^[35,36]提出玻璃钎焊以 Al₂O₃ 陶瓷和铜为基体材料，在铜表面镀上一层镍，用 BBZ(Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO) 玻璃进行真空钎焊，实现了 Al₂O₃ 陶瓷与镀镍铜的连接。随着 ZnO 含量的增多钎焊接头中 ZnAl₂O₄ 颗粒逐渐增大开始结块，并有团聚趋势，不利于接头强度，ZnO 含量太少导致 ZnAl₂O₄ 颗粒含量低并且分布不均匀。随着温度升高又加速 ZnAl₂O₄ 颗粒的团聚现象。钎焊温度 680 °C，保温时间 20 min 条件下，使用 BBZ10(10%ZnO) 钎料达到最高抗剪切强度 21.1 MPa (图 4)。但是，对于 ZnAl₂O₄ 增强钎焊接头强度的作用机理尚未明确，目前各国陶瓷/金属玻璃钎焊的研究报道甚少。

3.5 超声波辅助钎焊

就目前而言，液态钎料对陶瓷基体润湿性差是普遍存在的问题，超声波辅助钎焊已广泛应用于可焊性差的材料中^[53,54]，其“超声波空化”效应能够去除合金表面的氧化膜，促进液态钎料对基体的润湿^[55]。

AgCuTi 钎料成本高，钎焊工序复杂，陶瓷/金属的低温直接钎焊具有重要意义。Wu 等^[37]提出一种 SnZnSb 钎料，在空气中超声波辅助下钎焊连接了 Al₂O₃ 陶瓷/Cu 和 Al，连接强度分别达到 26.07 和 24.79 MPa。研究了钎料中 Sb 含量对接头强度的影响，含有 3% 的 Sb 元素

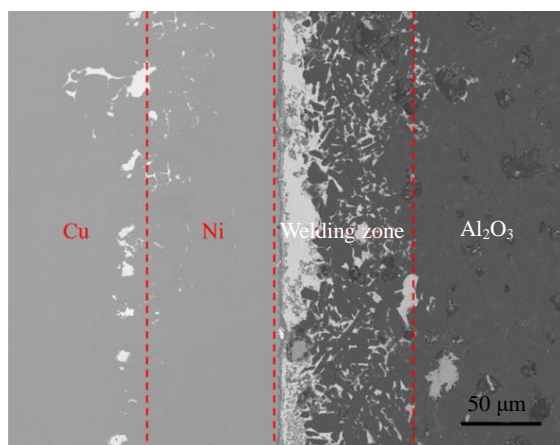


图 4 钎焊温度 660 °C，保温 20 min 下 Al₂O₃/BBZ10/Cu 接头的整体形貌

Fig.4 Integrated morphology of Al₂O₃/BBZ10/Cu joint ($T=660$ °C, $t=20$ min)^[35]

的钎焊接头力学性能最好，在于钎焊过程中生成的 Zn₄Sb₃ 颗粒有助于提高结合强度。

Ji 等^[38]在无钎剂，480 °C 低温下，使用 Zn-14Al 钎料，20 s 完成了 Al₂O₃ 陶瓷和 Cu 的超声波辅助钎焊，钎焊接头抗剪切强度高达 66 MPa。钎缝由大量的 CuZn₅ 和 Al_{4.2}Cu_{3.2}Zn_{0.7} 混合相组成，这种混合相比 CuZn₅ 二元相更能提升钎焊接头的力学性能。金属间化合物层过度生长、在陶瓷反应层内新的氧化铝晶体生成和铜表面生成许多凹坑的问题可能与超声波的影响有关，具体机理尚不清楚。

Zhang 等^[39]在超声波辅助下，使用 Al-5%Si 钎料成功连接 ZrO₂ 陶瓷和 TC4 合金，钎焊温度 700 °C，20 s 连接强度最大为 90.68 MPa。Si 原子在超声波的驱动下向金属侧移动，在金属侧形成片状 Ti(Al,Si)₃ 和条状 Ti₇Al₅Si₁₂ 2 种金属间化合物，但这 2 种金属间化合物对于钎焊接头强度的影响尚未阐述。

对于陶瓷/金属超声波辅助钎焊的连接中，钎缝金属间化合物的生成和金属间化合物对钎焊接头的影响等问题尚未研究或是尚未研究清楚。超声波辅助钎焊虽然解决了钎料润湿性差的问题，但是对于热失配产生的残余应力和脆性金属间化合物生成问题并没有有效改善，这 2 个问题解决是超声波辅助钎焊的未来方向。

4 陶瓷/金属异质钎焊的应用

4.1 医疗领域

生物陶瓷材料因其具有良好的生物相容性和抗菌性，在医疗领域广泛的应用，如生物陶瓷支架、人工合成骨、人造牙等。金属钛、钛合金、钴基合金等在牙科、骨科和医疗设备在当今有着重要的应用。陶瓷/金属连接在医疗领域的应用极其重要，生物金属材料在应用过程中因相互摩擦会产生不利于健康的金属磨损颗粒，在摩擦处连接陶瓷材料可有效解决这一问题，如金属 Ti 和 Al₂O₃ 陶瓷的连接应用^[56]。

4.2 电力电子领域

当今工业时代，电能绝对是最重要的能源，陶瓷/金属钎焊连接在电力应用领域有着广泛的应用。绝缘栅双极晶体管 (IGBT) 是一种新型电力控制器件，从手机到高铁都应用广泛。活性金属钎焊法连接 Si₃N₄ 陶瓷/Cu 的 IGBT 模块已经应用于汽车电力控制^[57]，AlN/Cu 的钎焊连接也多用于 IGBT 的制造。

真空开关管是高压电力控制的关键器件之一，中国每年需求极大，而真空管由陶瓷和金属连接组成，连接质量会直接影响真空管的真空度，对电力控制有着关键性影响。Al₂O₃ 陶瓷管与金属 (如不锈钢、Cu) 钎焊连接真空管有良好的气密性能和接头性能^[58]。

4.3 汽车领域

陶瓷材料在汽车领域应用广泛, 发动机气门的材料要求具有较高的耐高温、耐磨的特性, 此外陶瓷材料比重小, 应用于气门能够提高发动机转速, 如 Si_3N_4 陶瓷接头。在柴油发动机的气门挺住需要与凸轮高频摩擦, 陶瓷挺住也涉及到陶瓷/金属的连接^[59,60]。

新能源汽车近年来发展迅速, 固体氧化物燃料电池是新能源汽车能量来源的一种, 固体氧化物燃料电池是由电解质、正极层和阴极层组成的陶瓷-金属复合结构, 其在工作过程中负载很大, 单个电池堆叠在金属板上。因此就要求陶瓷/金属接头有负载能力、气密性和优异的抗氧化性, 常用的主要有不锈钢和 YSZ。

5 结 语

5.1 现有研究不足之处

1) 以现在最常使用的活性金属钎焊来说, 钎焊前需要对陶瓷基体进行一系列复杂准备工作, 超声波清洗、抛光等, 还需要真空和较长时间的高温环境, 陶瓷/金属异质钎焊复杂工序难以与快速发展的新材料、新技术相匹配。再有, 绝大多数活性金属钎焊都使用元素 Ti 增强对陶瓷基体的润湿, 目前对其他活性金属元素的探索较少。活性元素在金属基体侧反应产生脆性金属间化合物, 对于防止金属间化合物生成的方法多为控制钎焊温度、保温时间, 使用复合钎料抑制或避免活性元素向金属侧扩散等方法探究较少。另外, 活性金属钎焊中多用 Ag 基钎料, Ag 为贵金属, 钎焊成本较高。

2) 空气反应钎焊和超声波辅助钎焊, 是陶瓷/金属异质钎焊中工序较简单的 2 种方法, 但均有一定局限性。空气反应钎焊中, 钎料和陶瓷种类较为单一, 应用范围较窄; 超声波辅助钎焊, 虽然温度低、连接速度快, 但仍不能解决热失配难题。同时, 大尺度构件钎焊过程中金属间化合物对接头强度的作用机理等基础问题有待研究。

3) 各种各样的陶瓷已广泛应用于各个行业, 但只有部分陶瓷与部分金属实现了钎焊, 目前还没有一种或一类普适性钎料或钎焊方法完成大多数陶瓷/金属异质连接, 许多陶瓷/金属异质钎焊还处于实验室阶段, 尚未工业化应用或规模化生产。

5.2 未来发展方向

1) 开发低成本、普适性广、残余应力小、去膜能力强的新型特种绿色钎料。目前应用广泛的 AgCuTi 钎料连接不同基体需要添加不同的增强剂以降低残余应力。

2) 制定陶瓷/金属异质连接产业化的国家或行业标准, 规范陶瓷/金属异质钎焊体系, 进一步优化陶瓷/金属异质钎焊工艺, 如保温时间、钎焊温度、冷却速率等, 实现陶瓷/金属异质钎焊的直接钎焊。

3) 开发高性能新型复合钎料, 活性元素既能使液态钎料润湿陶瓷基体, 又不会在金属侧形成脆性金属间化合物, 可有效提高钎焊接头强度。

4) 解释并阐明空气反应钎焊与超声波辅助钎焊的连接机理, 拓展其应用范围, 空气反应钎焊与超声波辅助钎焊工序简单, 有助于实现陶瓷/金属异质钎焊的智能化、产业化、规范化。

5) 润湿问题是陶瓷/金属异质钎焊需要解决的首要问题, 需要设计一套普适性的液态钎料润湿陶瓷基体的方案。

6) 开发力学性能优异、界面缺欠少、连接界面致密的钎焊新方法或新工艺, 提升陶瓷/金属异质钎焊连接的质量、力学性能和应用范围。

参考文献 References

- [1] Li Ting(李 婷). *Ceramics*(陶瓷)[J], 2016(1): 20
- [2] Fan Jinling(范金岭). *Ceramics*(陶瓷)[J], 2013(10): 18
- [3] Cai Delong(蔡德龙), Chen Fei(陈 斐), He Fengmei(何凤梅) et al. *Advanced Ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2019, 40(1): 4
- [4] Imai H, Matsuoka S I et al. *JSME International Journal. Series A, Solid Mechanics and Material Engineering*[J], 2006, 49(3): 444
- [5] Li Chun(李 淳), Wang Zhiquan(王志权), Si Xiaoqing(司晓庆) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2020, 56(6): 87
- [6] Fan Binbin(范彬彬), Zhao Lin(赵 林), Xie Zhipeng(谢志鹏). *Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2020, 41(1): 9
- [7] Park J W, Mendez P F, Eagar T W. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53(7): 857
- [8] Bian H, Song X G, Hu S P et al. *Metals*[J], 2019, 9(6): 644
- [9] Li J K, Lei L, Wu Y T et al. *Materials & Design*[J], 2009, 30(2): 275
- [10] Halbig M C, Coddington B P, Asthana R et al. *Ceramics International*[J], 2013, 39(4): 4151
- [11] Zhao Wanqi, Zhang Shuye, Yang Jian et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 10: 1158
- [12] Liu D, Song Y Y, Zhou Y H et al. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2018, 31(7): 1602
- [13] Xiong H P, Mao W, Xie Y H et al. *Materials Letters*[J], 2007, 61(25): 4662
- [14] Wang Yifeng, Liu Manqin, Zhang Hao et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(7): 4273
- [15] Yang Z W, Yang J H, Han Y J et al. *Vacuum*[J], 2020, 181: 109 604
- [16] Bian H, Song Y Y, Liu D et al. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2020, 33(1): 383

- [17] Li C, Huang C Y, Chen L *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 85: 105 049
- [18] Li Chun, Zhang Kaiping, Mao Xiaojian *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 793: 139 859
- [19] Li Chun(李 淳), Zheng Zujin(郑祖金), Qi Junlei(齐钧雷) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2019, 40(12): 17
- [20] Song Yanyu, Liu Duo, Hu Shengpeng *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(7): 8962
- [21] Xin Chenglai, Yan Jiazhen, Wang Qingyuan *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153 189
- [22] Lv Jinling, Huang Yilian, Fu Renli *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(15): 5332
- [23] Yang Jia, Zhang Xunye, Ma Guanglu *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(4): 2312
- [24] Chen Bo, Zou Wenjiang, Li Wenwen *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 50(15): 13
- [25] Zhang J, Liu J Y, Wang T P *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(4): 713
- [26] Chao C L, Chu C L, Fuh Y K *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(3): 1523
- [27] Mishra S, Sharma A, Jung D H *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2019, 26(8): 1087
- [28] Raju Kati, Muksin, Kim Seyoung *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 109: 233
- [29] Tillmann W, Anar N B, Wojarski L. *SN Applied Sciences*[J], 2020, 2(5): 809
- [30] Tillmann W, Anar N B, Wojarski L *et al.* *Metallography, Microstructure, and Analysis*[J], 2020, 9(4): 529
- [31] Wang Ying(王 颖), Xia Yonghong(夏永红), Yang Zhenwen(杨振文) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 3041
- [32] Xia Y H, Wang Y, Yang Z W *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(10): 11 869
- [33] Lin P P, Lin T, He P *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(9): 11195
- [34] Liu Duo(刘 多). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010
- [35] Chen H Y, Ren X W, Guo W *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(13): 16 070
- [36] Chen H Y, Ren X W, Guo W *et al.* *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2020, 56: 735
- [37] Wu Yongchao, Li Hong, Qu Wenqing *et al.* *Welding in the World*[J], 2020, 64(2): 247
- [38] Ji H J, Chen H, Li M Y. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2017, 35: 61
- [39] Zhang Changan, Ji Hongjun, Xu Hongbo *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(6): 7733
- [40] Li C, Si X Q, Chen L *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(3): 3284
- [41] Xiao Jie(肖 杰), Zhang Zhenzhen(张贞贞), Shen Wei(沈 伟) *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2017, 36(5): 1625
- [42] Li Qisong(李其松). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shandong: Shandong University, 2016
- [43] Zheng Guangming(郑光明), Zhao Jun(赵 军), Xu Rufeng(徐汝锋) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(21): 21 133
- [44] Si Xiaoqing(司晓庆), Li Chun(李 淳), Qi Junlei(齐钧雷) *et al.* *Chinese Journal of Nature*(自然杂志)[J], 2020, 42(3): 79
- [45] Wang Ning(王 宁), Yan Hongyan(严红燕), Li Hui(李 慧) *et al.* *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2019, 39(12): 42
- [46] Liu Guohua(刘国化), Wei Mingxia(魏明霞), Gao Qinqin(高勤琴) *et al.* *Precious Metals*(贵金属)[J], 2020, 41(S1): 33
- [47] Wang Zhiquan(王志权), Cao Jian(曹 健), Si Xiaoqing(司晓庆) *et al.* *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2018, 10(1): 1
- [48] Nie Haijie(聂海杰), Li Hong(李 红), Long Weimin(龙伟民) *et al.* *Welding & Joining*(焊接)[J], 2015(5): 25
- [49] Li Haixin(李海新), Lin Tiesong(林铁松), He Peng(何 鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1945
- [50] Wang Ce(王 策). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018
- [51] Gao Zeng(高 增), Tao Xingkong(陶星空), Feng Jianguang(冯建广) *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2018, 37(11): 189
- [52] Guo W, Zhang H Q, Yuan W Q *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(7): 8783
- [53] Li Guodong(李国栋), Li Zhuoxin(栗卓新), Zhang Tianli(张天理) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering*(机械材料)[J], 2013, 37(1): 1
- [54] Zhang Huiwen(张汇文), Cui Wei(崔 炜), Yan Jiuchun(闫久春). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2015, 36(1): 101
- [55] Yan Jiuchun(闫久春), Sun Xiaolei(孙小磊). *Welding & Joining*(焊接)[J], 2009(3): 6

- [56] Bahraminasab M, Ghaffari S, Eslami-Shahed H. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2017, 72: 82
- [57] Chen Huanbei(陈寰贝), Wang Ziliang(王子良), Pang Xueman(庞学满) *et al. Vacuum Electronics(真空电子技术)*[J], 2018(4): 8
- [58] Han Zhongde(韩忠德). *Vacuum Electronics(真空电子技术)*[J], 2004(4): 32
- [59] Sun Haiting(孙海亭). *Small Internal Combustion Engine and Vehicle(小型内燃机与车辆技术)*[J], 1994(2): 43
- [60] Bobzin K, Schlaefel T, Zhao L D *et al. Frontiers of Mechanical Engineering in China*[J], 2010, 5(2): 125

Research Progress of Ceramic/Metal Dissimilar Brazing Technology

Wang Xingxing¹, Wu Gang¹, He Peng², Yang Xiaohong³, Luo Jingyi⁴, Li Shuai¹, Fang Naiwen⁵, Long Weimin⁶

(1. Henan International Joint Laboratory of High-efficiency Special Green Welding,
North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(3. Academician Expert Workstation & Key Laboratory of Crop Harvesting Equipment Technology of Zhejiang Province,
Jinhua Polytechnic, Jinhua 321017, China)

(4. Jinhua Jinzhong Welding Materials Co., Ltd, Jinhua 321016, China)

(5. Harbin Welding Research Institute Co., Ltd, Harbin 150028, China)

(6. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology,
Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: As one of the widely used methods of material joining in manufacturing industry, brazing is widely used in the fields of medical treatment, power electronics and automobile, etc. Among many joining methods, the brazing is the most effective and promising way of the joining of ceramic/metal dissimilar materials. In this paper, the investigations on the joining of ceramic/metal dissimilar materials in recent 20 years were reviewed in detail. Firstly, the research status of ceramic/metal brazing joint was summarized. Secondly, the research progress of ceramic/metal dissimilar brazing joint was reviewed in detail from four kinds of ceramic materials, including oxide ceramics, carbide ceramics, nitride ceramics and ceramic matrix composites, as well as five kinds of brazing methods including active metal brazing, air reaction brazing, contact reaction brazing, glass brazing and ultrasonic assisted brazing. And then the applications of the ceramic/metal dissimilar brazing joint in medical treatment, power electronics and automobile were introduced. At last, the limitations in the research and development of ceramic/metal dissimilar brazing technology were pointed out, and then the development tendency of ceramic/metal dissimilar brazing technology was expected. The aim of this paper is to provide the theoretical basis and technical support for the investigations of ceramic/metal dissimilar brazing technology based on the summary of relevant researches.

Key words: brazing; ceramic/metal dissimilar joining; AgCuTi brazing alloy; residual stress; wetting

Corresponding author: He Peng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: hepeng@hit.edu.cn