

# Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>陶瓷钎焊连接的研究现状及展望

纪 霏, 李远星, 董文鑫, 陈 辉

(西南交通大学 材料科学与工程学院 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都 610031)

**摘 要:** Ti及Ti合金和ZrO<sub>2</sub>陶瓷都因具有诸多优良的特性被广泛应用于高精尖领域,在现代工业中占有越来越重要的地位,实现Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>陶瓷的可靠连接对于完成异种材料的性能互补及拓宽应用领域具有重要意义。然而,在异种材料的焊接过程中存在一些亟待解决的难题,其中主要是改善钎料在母材表面的润湿性和缓解界面应力的问题。本文着重分析了二者的连接难点,回顾了相关陶瓷和金属的钎焊研究进展,阐述了不同焊前预处理方法对接头性能的影响,最后对异种材料连接提出了展望。

**关键词:** Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>陶瓷; 钎焊连接; 表面预处理; 金属化; 热处理; 镀镍; 激光织构

**中图分类号:** TG454;TG146.23;TH145.1<sup>††</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2025)04-1096-16

## 1 引言

Ti及Ti合金因具有独特的高强度-重量比性能和其强度高、耐蚀性好、密度低、低温性好,被广泛应用于航空航天、电力电子、通信工程和军工制造等高精尖领域,与此同时,以上领域对结构材料的要求也日渐精密且严苛<sup>[1-5]</sup>。特别在航空工业方面,诸多部件是由钛及钛合金参与制造,美国使用在航空业的钛材占总使用量的比例高达60%<sup>[6-11]</sup>。国内钛材资源也颇为丰富,储量和消费均位居世界之首,随着生产设备和技术能力的突破,以及诸多高精尖领域需求的带动,近年来国内钛材产量快速增长,这使得钛工业的发展上极具优势<sup>[12-14]</sup>。另外,自1940年以后,大量由硅、硼、铝、钛和锆等元素构成的高性能陶瓷材料被研发出来,因普遍具有良好的热稳定性、化学稳定性、低膨胀系数以及耐高温、耐腐蚀和耐磨损等特性被广泛应用于各行各业<sup>[15-17]</sup>。这使得高性能陶瓷的发展引起了诸多发达工业国家的重视<sup>[18-19]</sup>。其中,ZrO<sub>2</sub>陶瓷作为新兴结构陶瓷之一,具有其他材料不可比拟的耐高温、耐腐蚀、耐磨性能等独特性能,以及独特的化学键和晶体结构<sup>[20]</sup>。因此,ZrO<sub>2</sub>陶瓷在高温领域、航空航天和其他工程中的诸多领域被广泛应用,是工业技术特别是尖端技术中不可缺少的关键材料<sup>[21-23]</sup>。

然而,以上2种材料在面临特殊工程条件和服役环境时,自身存在的缺陷使其应用受到一定约束,无法充分满足以上发展需求。Ti及Ti合金存在耐磨性差等缺陷,ZrO<sub>2</sub>陶瓷则具有高脆性、低韧性等难加工的特性,也会在一定程度上约束其在各行业中的应用<sup>[24]</sup>。因此,为了达

到优势互补、拓宽应用范围的目的,上述两类材料的可靠性连接显得尤为重要。目前为止,诸多发达国家已将陶瓷与金属的连接技术列为高精尖工业技术的前沿方向。与此同时,国内也将该方向列为国家高技术研究发展计划中的高新科技。氧化锆陶瓷与钛合金均具有热化学稳定性优、高温强度高、抗氧化能力强且密度低等优势,二者组合后形成具有高性能的功能结构材料,可被广泛应用,着重体现在航空航天、汽车发动机结构以及生物医学等领域<sup>[25-26]</sup>。目前已有大量关于钛及钛合金与氧化锆陶瓷连接及应用的研究和报道,其中常见的金属与陶瓷的连接方式有机械连接<sup>[27]</sup>、胶接<sup>[28]</sup>、扩散焊<sup>[29-30]</sup>、钎焊<sup>[31-33]</sup>、微波连接<sup>[29]</sup>等方法。相较于其他的连接方式,钎焊连接有着工序简单、可大批量生产、接头性能优异、对基体损伤小等诸多优点<sup>[34]</sup>。使得该焊接方法被广泛应用于不同的金属/陶瓷异种材料间的连接。针对不同的材料,钎焊方法也有所不同,随着越来越多的陶瓷/金属钎焊件被应用于众多领域,衍生出许多钎焊方法。较为常见的钎焊方法有间接钎焊法、活性金属钎焊法、超声波辅助钎焊法、封接玻璃钎焊法。钎焊方法主要是通过钎料作为中间层连接异种材料,因此钎料的选择尤为重要,常见的有金属钎料、非晶钎料以及玻璃钎料等。然而,钎料无法在2种性质差异较大的材料表面同时润湿并达到较好的连接效果,因此,材料表面的预处理显得尤为重要。

本文着重分析了金属与陶瓷异种材料间的连接难点,回顾了Ti及Ti合金与ZrO<sub>2</sub>陶瓷异种材料钎焊技术的研究进展,阐述了如何通过焊前表面预处理来改善异种

收稿日期:2024-04-25

基金项目:国家自然科学基金(52275385,52275384)

作者简介:纪 霏,女,1996年生,博士生,西南交通大学,四川 成都 610031,电话:028-87600722,E-mail: jifei0108@163.com

材料化学不相容的焊接难点,并进一步对金属与陶瓷异种材料的连接提出了展望,希望能进一步拓宽Ti及Ti合金与ZrO<sub>2</sub>陶瓷的应用领域,为材料的发展作出贡献。

2 Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>陶瓷的连接难点

实现Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>陶瓷的可靠性连接,二者所制备的复合构件可充分发挥2种材料的性能优势,起到互补的作用。这对于拓宽2种材料的应用范围、改善结构件内部应力分布状态以及降低制造成本都具有重要意义。但由于金属和陶瓷的原子结构不同,物理化学性能不匹配(物理性质如表1所示),导致异种材料连接存在着一定难度。主要体现在如下几点<sup>[35]</sup>:

(1)两者热膨胀系数和弹性模量差异较大,导致陶瓷和金属材料的界面有着很大的残余应力。在冷却过程中的热应力分布不均,容易产生大量残余应力。使陶瓷与金属的界面产生应力集中,严重影响接头的结合强度。

(2)陶瓷热导率低、耐热冲击能力弱且导电性差。导致连接陶瓷与其他材料时若使用电焊的方式,在焊接过程中需尽可能减小焊接部位以及周围的温度梯度,焊后冷速也不可过大。

(3)焊料同时在陶瓷和金属表面润湿较为困难。两类材料存在化学不相容性,主要体现在金属是以金属键结合为主,陶瓷则是以共价键为主,且陶瓷表面的稳定性更高。大多数的传统的金属焊料在金属表面都能够较好地润湿,但在陶瓷表面则润湿性较差,甚至不润湿。因此,焊料的选择和制备有待深入研究。

(4)用于陶瓷和金属钎焊的常见钎料有活性金属钎料和封接玻璃钎料。然而无论哪一种钎料都无法在两侧母材的原始表面同时呈润湿状态。

3 Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>钎焊的研究现状

Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>陶瓷的连接方式较多,根据被连接的物质之间在界面上是否发生原子尺度上的物质迁移,可分为力学连接和化学连接。力学连接主要被用于工程中简单且大型构件的连接,具有接头稳定且强度高的特点,例如铆接、螺栓连接等。化学连接可通过界面是否出现液相划分为液相连接和固相连接。液相连接主要以瞬间液相连接为主,即在被连接材料中加入中间层,加热后中间层和部分母材熔化并重新凝固后形成的连接。固相

连接是依靠材料间原子扩散或者塑性流动而实现的连接方法,在连接过程中母材不熔化,若有中间层则中间层熔化,例如钎焊、扩散焊、摩擦焊等。

由于连接材料的物化性能差异很大,钎焊连接是最常用于陶瓷/金属连接的方法之一。主要是通过使用熔点低于母材的材料作为钎料,加热到高于钎料熔点低于母材熔点的温度,利用熔化后钎料在母材表面润湿从而填充接头缝隙,通过钎料与母材间的互扩散实现异种材料的连接。相较于其他连接方式,钎焊方便、连接温度低、适用性广、可调节性强且生产效率高。然而陶瓷表面的润湿性差,普通常用的金属钎料无法在陶瓷表面润湿,导致钎料和焊接工艺的确定存在一定难度。想要保证接头质量则需要获得在两侧母材润湿性均较好的钎料或对母材表面进行预处理。为了提高钎料在母材表面的润湿性,在钎料的选择及母材表面的预处理上,可将钎焊连接Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>陶瓷的方法分为:直接钎焊和间接钎焊。

3.1 直接钎焊法

直接钎焊法主要体现在钎焊过程中不需要对母材表面进行预处理,直接利用钎料与母材通过互扩散和界面的液相反应达到冶金结合的效果,完成材料的连接。

3.1.1 活性金属钎料

活性金属法也称为一步法。该方法是通过在普通钎料中添加Ti、Zr等元素与金属和陶瓷进行界面反应,形成钎料与金属和陶瓷间的连接界面。作为直接钎焊中的典型方法,具有加工工艺简单、成本较低等优点,相较于其余金属与陶瓷钎焊方法更为常见和常用。选用的活性金属钎料的熔点低于母材的熔点,加热至钎料液相线以上低于母材熔点的温度后,熔融状态下的钎料润湿后填充钎缝间隙,从而达到连接的作用。早在19世纪90年代,Peytour等人<sup>[36]</sup>利用Ag-Cu-Ti钎料连接Ti6Al4V和ZrO<sub>2</sub>,接头形貌如图1所示。经研究发现,影响接头性能的主要原因是在接头中生成Cu<sub>2</sub>(Ti,Al)<sub>4</sub>O反应层,在焊接过程中焊缝中形成脆性金属间化合物,这是影响接头性能的主要因素之一。

Hao等<sup>[37]</sup>采用Ag38Cu5Ti在真空条件下连接ZrO<sub>2</sub>,主要研究钎焊工艺参数对接头性能和力学性能的影响。通过SEM和XRD分析手段对界面形貌、产物及厚度进行了分析。研究发现,主要是界面反应层的厚度对性能

表1 Ti及Ti合金和ZrO<sub>2</sub>的物理性质

Table 1 Physical properties of titanium and its alloys and ZrO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>

Property	Ti	Ti6Al4V	ZrO <sub>2</sub>
Density/g·cm <sup>-3</sup>	4.5	4.42	6.05
Hardness/GPa	5.2	300 HV~400 HV	13.75
Fusing point/°C	1668	1670	2700
Thermal expansion coefficient/×10 <sup>-6</sup> ·°C <sup>-1</sup>	9.41~10.03	8.6~11.9	10~12



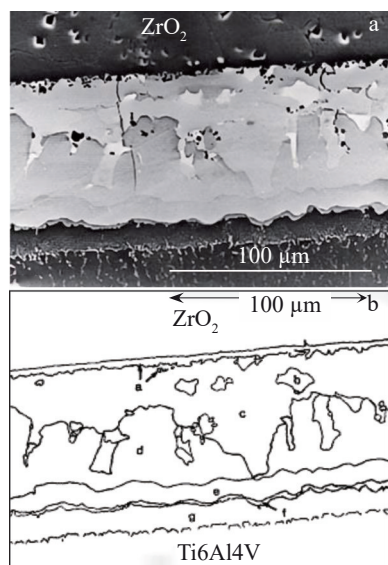


图1 Ti6Al4V/Cu40Ag5Ti/ZrO<sub>2</sub>的显微形貌和示意图

Fig.1 Micrograph (a) and schematic diagram (b) of Ti6Al4V/Cu40Ag5Ti/ZrO<sub>2</sub> [36]

的影响较大,陶瓷与钎料的界面处有两层反应层,分别是AgTi<sub>3</sub>层和TiO层。当钎焊温度为850℃,保温时间为30 min条件下,反应层厚度达到4.4 μm时,接头抗剪强度达到最大。该工作中未对界面反应机理进行深入探讨。Chuang等人[38]探究了Ag<sub>27</sub>Cu<sub>3</sub>Ti和Sn<sub>10</sub>Ag<sub>4</sub>Ti钎焊连接ZrO<sub>2</sub>及其自身,并对活性钎料在陶瓷表面的润湿性及

界面情况进行了表征及分析。发现当钎焊温度为900℃时钎料润湿角约为34°,保温10 min后,接头形貌及表面元素分布情况如图2所示。发现陶瓷侧生成了两层反应层,通过EDS-Mapping的结果可初步判定靠近钎料侧的为Ti<sub>2</sub>Cu层,离陶瓷侧近的反应层则是由TiO构成的。钎料在陶瓷表面具有良好润湿性的关键因素是活性钎料中Ti元素与ZrO<sub>2</sub>发生界面反应,形成的TiO层促进了钎料在母材表面的润湿。然而,该工作并未完整建立焊接工艺-界面组织-接头性能三者间的关系,也未说明强化机理。

Smorygo等人[39]采用63Ag-35.25Cu-1.75Ti金属钎料钎焊连接钛合金和ZrO<sub>2</sub>陶瓷。图3为接头形貌和断口形貌。发现钛合金母材中的Ti向接头界面扩散,使得焊缝中的Ti含量显著升高,并与钎料中的Cu元素反应,生成了脆性金属间化合物,影响接头性能。

Hanson等人[40]使用商业钎料Cusil ABA钎焊连接ZrO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>-Ti合金以及不锈钢接头。分析了界面中发生的反应并揭示了温度对自由能的影响。由于Ti元素和ZrO<sub>2</sub>发生反应,在接头界面处生成一层连续的过渡反应层,获得较高强度的Ti/ZrO<sub>2</sub>接头。然而,并未对生成的界面层进行深入分析。Lin等[41]采用Ag-Cu-Ti系钎料连接ZrO<sub>2</sub>(3mol%氧化钇)与不锈钢时,通过透射电镜分析发现ZrO<sub>2</sub>陶瓷侧界面连续分布的Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O+Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>双反应层。该研究首次在金属/陶瓷连接研究中发现了Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O相,经研究分析Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O属于立方晶系,空间群为Fd3m。Niu等[42]使用商用钎料Ag-27.5Cu-2.5Ti和不同

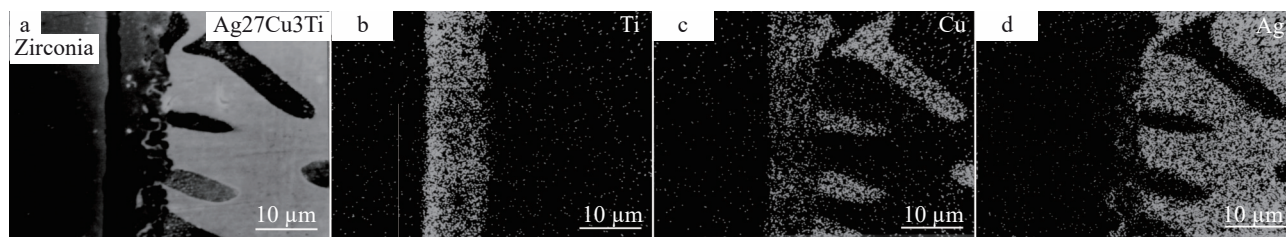


图2 ZrO<sub>2</sub>/Ag<sub>27</sub>Cu<sub>3</sub>Ti/ZrO<sub>2</sub>系统在900℃下钎焊10 min的显微形貌和EPMA分析

Fig.2 Micrograph (a) and EPMA analyses (b-d) of ZrO<sub>2</sub>/Ag<sub>27</sub>Cu<sub>3</sub>Ti/ZrO<sub>2</sub> system brazed at 900℃ for 10 min [38]: (a) interfacial microstructure, (b) titanium mapping, (c) copper mapping, and (d) silver mapping

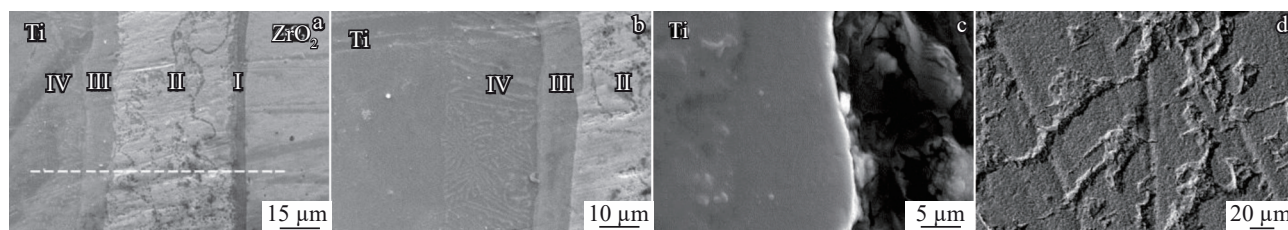


图3 工艺参数为870℃/30 min钎焊接头的显微形貌和断口形貌

Fig.3 Micromorphologies of brazed joint with the process parameter of 870℃/30 min [39]: (a) weld seam; (b) titanium alloy side interface; (c) fracture interface; (d) fracture morphology

比例 TiH<sub>2</sub> 粉末的 Ag-Cu 共晶钎料对 TiAl 合金和陶瓷进行连接,通过对钎焊工艺窗口的探索发现剪切强度在 880 °C/10 min 时达到峰值 94 MPa。然而随着钎焊温度和保温时间的进一步提升,接头强度有明显下降趋势。Feng 等人<sup>[43]</sup>则是针对 Ag-Cu 钎料连接 ZrO<sub>2</sub> 和 TiAl 合金进行了研究。实验主要是探究 860~940 °C 接头力学性能随温度变化的规律,接头性能在 880 °C 时达到了峰值 48.4 MPa。当钎焊温度低时, Ti 元素无法充分扩散到 ZrO<sub>2</sub> 中,界面结合效果较差。随着钎焊温度的升高,钎料和两侧的界面反应层显著增厚,焊缝中的 AlCu<sub>2</sub>Ti 从颗粒状转向块状,如图 4 所示。界面反应层和大尺寸的 AlCu<sub>2</sub>Ti 表现出硬脆的特性,该特性无法通过变形的方式缓解应力,使得接头强度下降。

商用的活性钎料虽然可以很好地克服金属与陶瓷之

间冶金不相容的问题,将异种材料进行连接,但是仍存在接头强度较低的问题。因此会在活性金属钎料中加入 W、B 等元素改善焊缝中的微观结构,达到提升接头力学性能的作用。王子晨等人<sup>[44]</sup>采用新型 Ag-Cu+WC 复合钎料连接 ZrO<sub>2</sub> 和 Ti6Al4V,深入分析了接头界面组织和形成机制,以及钎焊温度对接头界面结构和力学性能的影响。得到的接头界面典型结构 ZrO<sub>2</sub>/TiO+Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O/TiCu+TiC+W+Ag<sub>(s,s)</sub>+Cu<sub>(s,s)</sub>/TiCu<sub>2</sub>/TiCu/Ti<sub>2</sub>Cu/Ti6Al4V,接头形貌如图 5 所示。WC 颗粒在钎焊过程中与 Ti 发生反应,原位生成 TiC 和 W 增强相,优化了接头的微观组织和力学性能,并在钎焊工艺为 890 °C/10 min 下时接头抗剪强度达到最大值 82.1 MPa。

Yang 等<sup>[45]</sup>在 Ag-Cu-Ti+TiH<sub>2</sub> 中加入 B 元素形成复合活性钎料,并探究了 B 含量对接头性能和显微组织的影

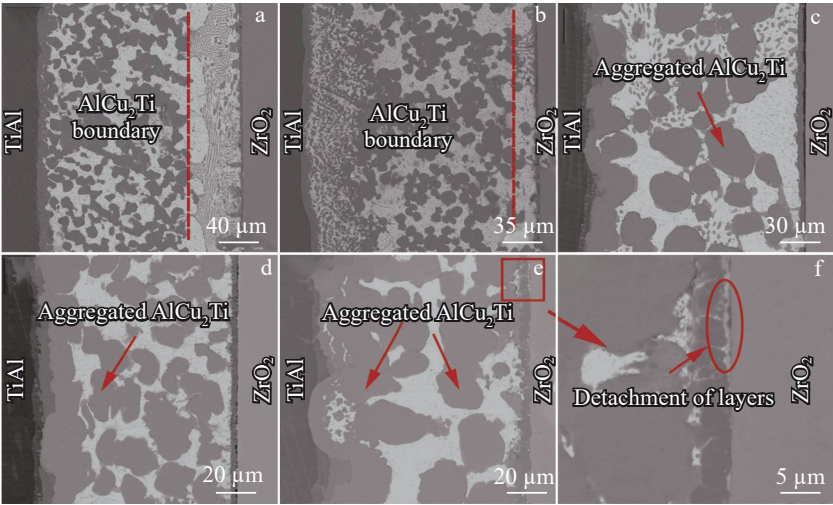


图4 不同钎焊温度下保温 10 min 的接头微观形貌

Fig.4 Microstructures of the joint held for 10 min at different brazing temperatures<sup>[43]</sup>: (a) 860 °C, (b) 880 °C, (c) 900 °C, (d) 920 °C, (e) 940 °C, and (f) high magnification of reaction layer adjacent to ZrO<sub>2</sub> in Fig.4e

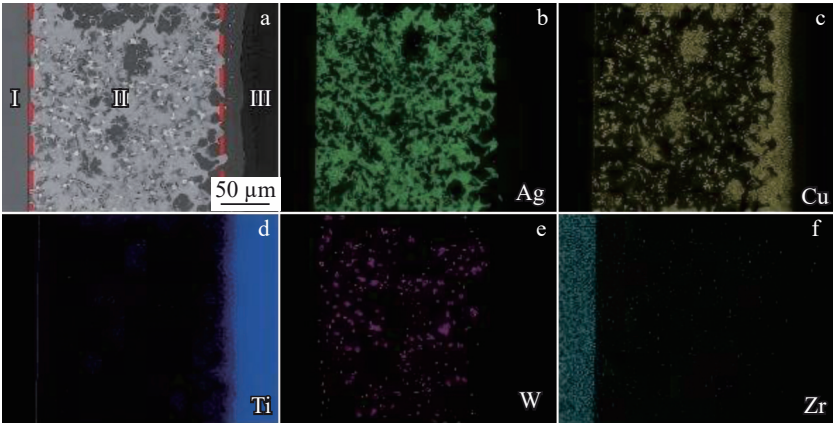


图5 ZrO<sub>2</sub>/Ag-Cu+WC/TC4 钎焊接头界面组织及元素分布

Fig.5 Interfacial microstructure (a) and elements distribution (b–f) of ZrO<sub>2</sub>/TC4 joint brazed at 850 °C for 10 min by Ag-Cu+WC composite filler<sup>[44]</sup>



响。经研究发现,B和Ti发生反应后会生成TiB晶须,界面晶须起到增强接头性能的作用,提高了接头金属的韧性和强度。尽管添加部分元素至钎料中可以达到优化接头性能的效果,但仍无法将剪切强度突破100 MPa。若需要抗剪切强度更高的接头性能,仍需对钎料进行改善。

### 3.1.2 非晶合金钎料

非晶态钎料采用非晶态合金制成,具有独特的长程无序短程有序结构,拥有提高钎焊过程中原子扩散的速率以及反应速度的特性,与金属和陶瓷间都具有较好的润湿性,对降低钎焊温度、减小接头的残余热应力起到显著作用。因此,在连接金属/陶瓷时采用非晶合金钎料替代常规的活性钎料,降低了钎焊工艺难度,可在更低温度下或同等温度下获得更高的力学性能<sup>[46]</sup>。相较于晶态钎料,非晶合金钎料兼具固态和液态以及金属和玻璃的特性,具有高断裂强度<sup>[47-48]</sup>、高硬度、低弹性模量<sup>[49]</sup>以及高弹性应变<sup>[50]</sup>等优异的物化性能和力学性能。并且非晶钎料在一定温度区间内发生晶化,并已广泛应用于陶瓷/陶瓷、陶瓷/金属以及金属/金属钎焊<sup>[51]</sup>。总结来说,非晶材料在连接异种材料时具有形态可调节可适应性强、在金属或陶瓷表面润湿性能优良且流动性好、成分均匀、耐腐蚀性好、接头强度高且不易偏析等优点。

Decristofaro 等人<sup>[52]</sup>在20世纪70年代第一次公开了

非晶态合金钎料研究的相关报道。在1979年,Dsliva<sup>[53]</sup>率先申请了与非晶态钎料相关专利,进一步促进了该类钎料的发展速度<sup>[54]</sup>。迄今为止,市场上广为应用的非晶态钎料主要有Ni基、Al基、Cu基及Ti基非晶态钎料等,其中常用来连接陶瓷与Ti及Ti合金的钎料为Ni基和Ti基非晶态钎料。Ni基具有优异的高温性能,广泛应用于陶瓷、金属以及高温合金等材料的钎焊连接。Cao等<sup>[55]</sup>在钎焊工艺为1025 °C/10 min用Ni-Cr-Si-B非晶态钎料连接ZrO<sub>2</sub>和Ti6Al4V,并且接头抗剪切强度达到了284.6 MPa,不同钎焊温度下的接头及断口形貌如图6所示。

研究发现Ti作为活化元素,可与Cu、Ni等熔炼后,通过熔甩工艺制备出薄带状的Ti基非晶钎料,可用来连接Ti及Ti合金、陶瓷等材料<sup>[56]</sup>。Liu等<sup>[57]</sup>采用Ti<sub>33</sub>Zr<sub>17</sub>Cu<sub>50</sub>对ZrO<sub>2</sub>和Ti6Al4V进行连接,接头形貌如图7所示。

发现接头处生成了多个反应层,从左至右分别为ZrO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O、(Ti, Zr)<sub>2</sub>Cu/TiO、Ti<sub>2</sub>O/CuTi<sub>2</sub>、(Ti, Zr)<sub>2</sub>Cu/CuTi<sub>2</sub>/Ti6Al4V。经研究钎焊工艺对接头性能影响发现,工艺为900 °C/10 min,且冷却速度为5 °C/min时接头强度达到162 MPa,断裂位置发生在ZrO<sub>2</sub>侧的脆性相反应层。

Liu 等人<sup>[58]</sup>在不同钎焊工艺下连接Ti6Al4V金属和ZrB<sub>2</sub>-SiC陶瓷,采用的是非晶钎料TiCuZrNi。发现当连

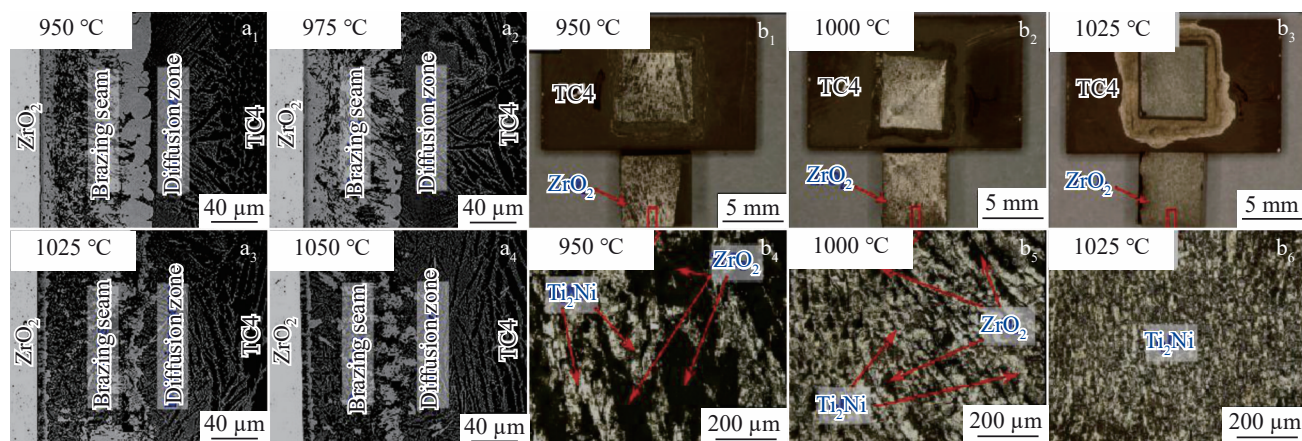


图6 不同加热时间下的钎焊接头的微观结构和断口形貌

Fig.6 Microstructure (a<sub>1</sub>-a<sub>4</sub>) and macro (b<sub>1</sub>-b<sub>3</sub>) and micro (b<sub>4</sub>-b<sub>6</sub>) fracture morphology of brazed joints under different heating time<sup>[55]</sup>

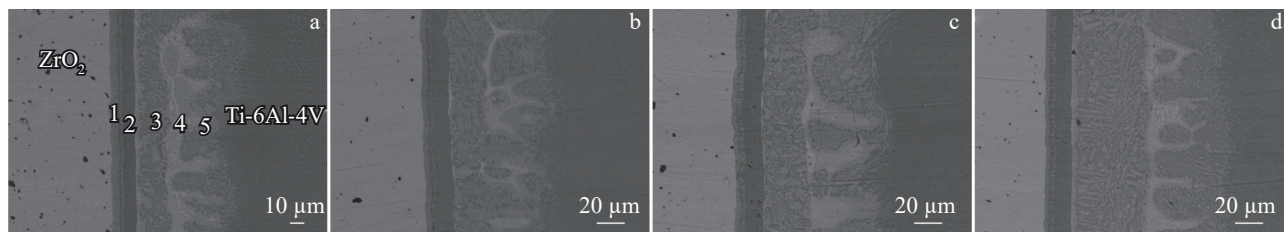


图7 不同加热时间下的钎焊接头的微观结构

Fig.7 Microstructures of brazed joints for different heating time<sup>[57]</sup>: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, and (d) 30 min

接温度为910 ℃/20 min时,接头性能最强,平均剪切强度高达345 MPa。该工作对接头中多反应层的形成机理进行了深入分析,机理图如图8所示。随着温度的升高,钎料在母材表面铺展润湿,钎料与母材之间发生互熔互扩散。钎料中的Ti元素和陶瓷侧的Si和C元素首先在界面处发生反应,生成了Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>和TiC。随着温度的进一步升高,Ti和ZrB<sub>2</sub>反应生成TiB和TiB<sub>2</sub>。随着Cu和Ni在Ti中溶解度达到极限,(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni)和β-Ti逐渐形成。延长连接时间后,界面反应充分,母材和钎料连接更加紧密。然而,随着反应生成的脆性相增加,性能在保温时间为20 min时达到最佳,随后则随着保温时间的延长而下降。

非晶态合金钎料有诸多显著优势,但仍存在不可避免的缺点。特别是其脆性大,拉伸塑性极低,使得难以进行二次加工;成本较大,通常为形成非晶结构需加入大量不同的合金元素;尺寸也存在限制,当尺寸超过临界值后则难以保持非晶结构;钎料性能不稳定,当温度达到一定高度时则会发生晶化,生成脆性相,降低接头强度。

3.1.3 封接玻璃钎料

封接玻璃是作为一种由多种氧化物熔制而成的新型封接材料,可将金属、陶瓷、玻璃及复合材料等材料相连

接的中间层,根据连接温度可分为高温玻璃和低温玻璃。封接玻璃因具有良好的气密性、电绝缘性、机械强度以及抗老化性等优点,现已广泛应用于集成电路、微电子技术、航空航天以及新能源汽车等前沿领域。

选用封接玻璃代替金属钎料连接金属和陶瓷的主要原因是,陶瓷与玻璃钎料有着良好的化学相容性,无需对陶瓷表面进行预处理就可以很好地在表面有着优良的润湿性。Guo等人<sup>[59]</sup>使用封接玻璃钎料Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(BBA)对ZrO<sub>2</sub>进行钎焊连接。经润湿性能研究发现,当温度为750 ℃时,钎料在陶瓷表面润湿角达到20.1°,BBA玻璃在二氧化锆陶瓷表面的润湿行为与温度的关系如图9a所示。然后进一步研究钎焊工艺对接头性能的影响,钎焊温度635~750 ℃,保温时间为30 min,接头形貌如图9b所示。经研究发现当工艺为635 ℃/30 min时,接头产物为Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,随着钎焊温度高于650 ℃后,接头产物为Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>和Al<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>。接头性能随着连接温度的升高,抗剪切强度减弱,当钎焊温度达到675 ℃时,得到最大抗剪切强度75 MPa。接头强度的增大主要是因为界面处Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶须和Al<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>晶体起到了阻碍接头裂纹扩展的作用。

Sun等人<sup>[60]</sup>则是采用氧化物组分为35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

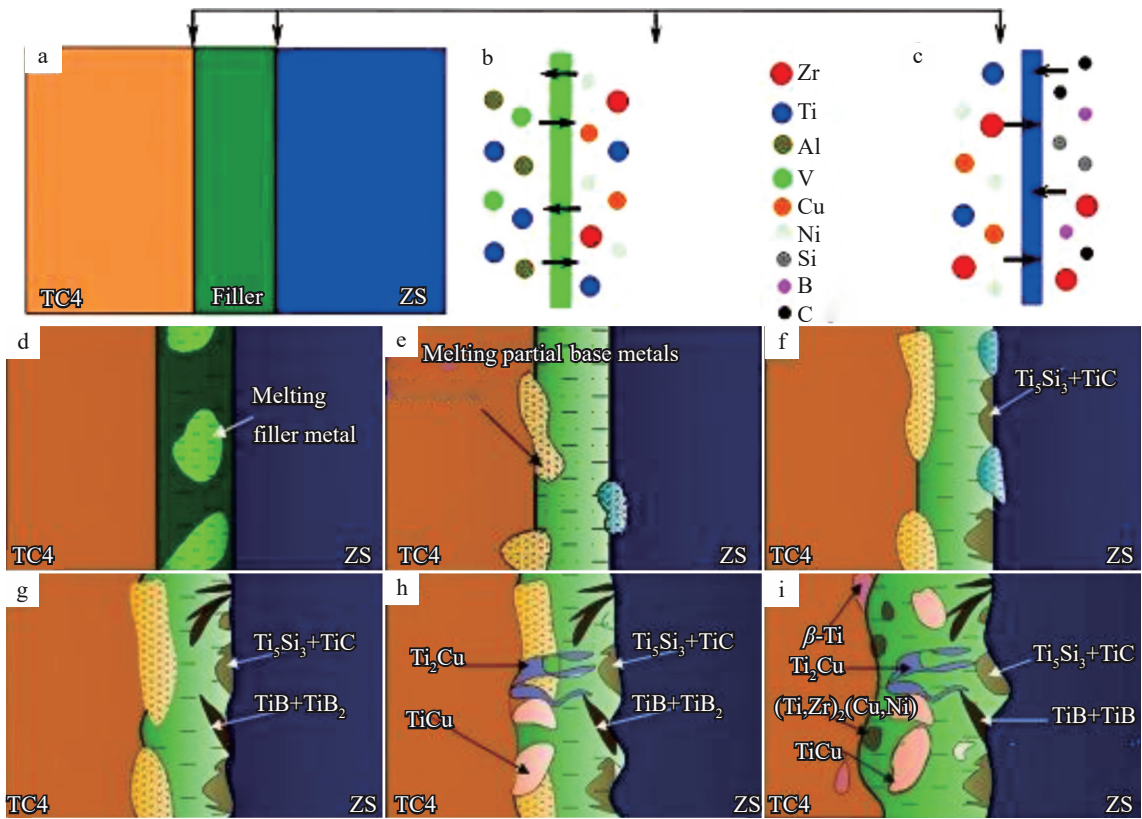


图8 接头多反应层形成过程钎料和基板的相互作用和示意图

Fig.8 Schematic of formation of each reaction layer during the brazing process (a-i)<sup>[58]</sup>. (d) filler beginning to melt; (e) molten brazing alloy wetting the surface of base metal; (f) formation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiC; (g) formation of TiB and TiB<sub>2</sub>; (h) formation of Ti<sub>2</sub>Cu and TiCu; (i) formation of (Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni) and β-Ti during the cooling process



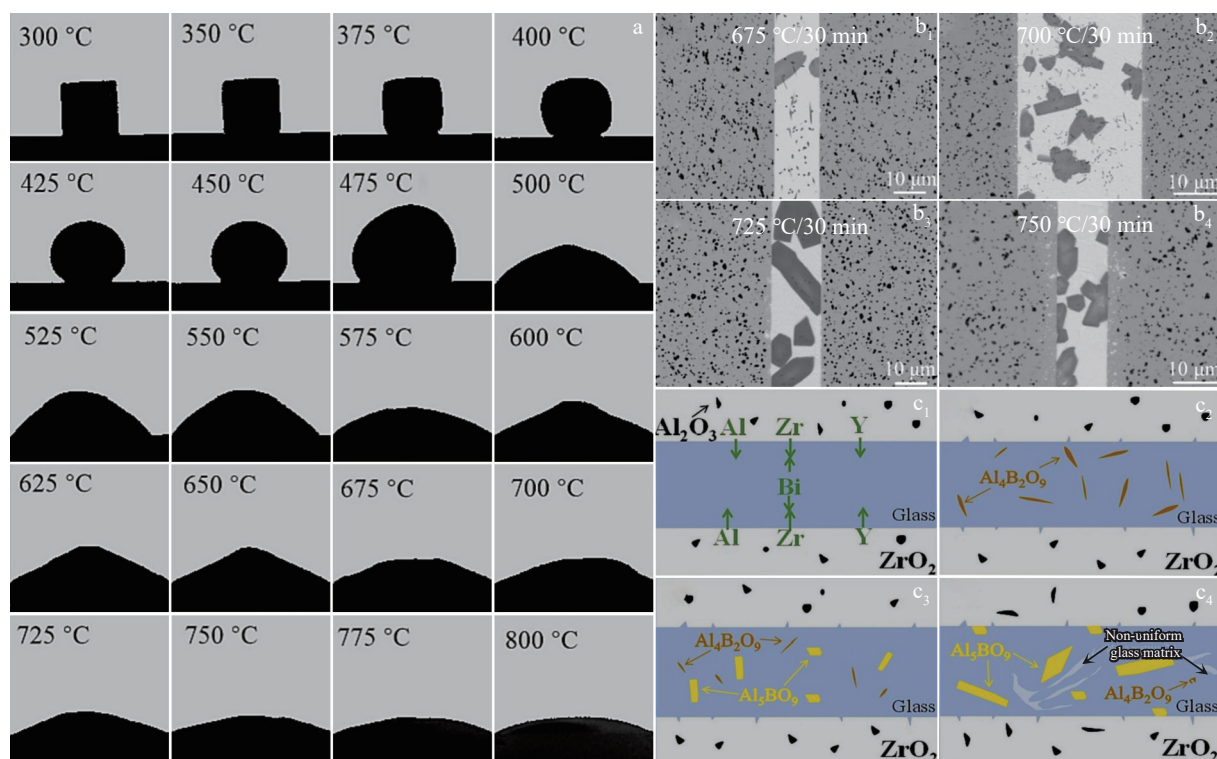


图9 BBA封接玻璃在 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷表面的润湿性能、接头形貌和组织演变机理图

Fig.9 Wettability (a), joint morphologies ( $b_1$ – $b_4$ ) and mechanism diagram ( $c_1$ – $c_4$ ) of BBA sealing glass on  $\text{ZrO}_2$  ceramic surface<sup>[59]</sup>: (a) relationship between wetting angle and temperature; (b) joint morphology at different bonding temperatures; (c) mechanism diagram of microstructure evolution

15ZnO封接玻璃连接 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷和Ti6Al4V合金,深入分析了封接玻璃和母材两侧的结合机理。界面微观组织形貌如图10所示。研究发现随着钎焊温度的变化,在 $\text{ZrO}_2$ /封接玻璃/Ti6Al4V接头的显微组织中析出了 $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ 。并且在封接玻璃与Ti6Al4V的界面处存在化学反应产物铋酸盐,推断这是增大接头性能的关键产物。当钎焊温度为500 °C时,最大抗剪切强度为48.8 MPa。然而随着焊接温度的升高,断裂位置从界面处转移至封接玻璃内,观察断口形貌发现当温度为520 °C时,断口处不连续且疏松多孔,剪切强度降低至8.3 MPa。

Jiang等<sup>[61]</sup>采用低熔点硼酸铋封接玻璃连接钛酸镁陶瓷,研究发现封接玻璃和陶瓷界面处连接良好的原因是焊料与陶瓷发生反应在界面处生成层状的 $(\text{Zn}, \text{Mg})_2\text{TiO}_4$ ,并且进一步与 $[\text{BiO}_3]$ 或 $[\text{BiO}_6]$ 发生反应,生成颗粒和片状的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,界面形貌如图11所示。随着钎焊温度的不断升高,抗剪强度先增后降。在725 °C时达到最大值为72 MPa。在高频时的接头的介电损耗切线始终趋于零,在750 °C时,钎焊接头的介电常数与基体MTC本身的介电常数最接近。

封接玻璃作为一种先进封接焊料,包含了密封和焊

接的作用。低熔点封接玻璃是玻璃软化温度低于600 °C的焊料,相较于活性金属钎料和非合金钎料拥有封接温度低、稳定性好、气密性优、电导率和磁导率较低等优点,适用于封装和微电子技术。当前低熔点封接玻璃的应用主要集中在显示器、集热管和电连接器等电子设备。金属和陶瓷的连接中,多用于氧化铝陶瓷的连接,氧化锆和钛合金的应用较少。随着科技的发展,各个领域元器件的形状逐渐变得复杂且精密,无论是气密性还是可靠性都需要进一步提高。因此,针对不同材料和领域应对钎料性能进行优化,以满足不同的应用工况和环境。

### 3.2 间接钎焊法

由于常见连接金属与陶瓷的钎料多以金属为主,使得陶瓷侧的连接强度不够,或者使用多氧化物构成的封接玻璃进行连接,金属侧的连接强度较差。因此,才需要进一步对陶瓷侧或者金属侧进行焊前预处理,以此提高钎料在母材表面的润湿性,达到提高接头性能的效果。

#### 3.2.1 陶瓷侧表面预处理

##### (1) Mo-Mn法

Mo-Mn法作为常见的间接钎焊法,主要是通过将陶瓷表面金属化,用以解决陶瓷和金属钎料冶金不相容的问题。在20世纪30年代就出现的Mo-Mn法仍是目前工

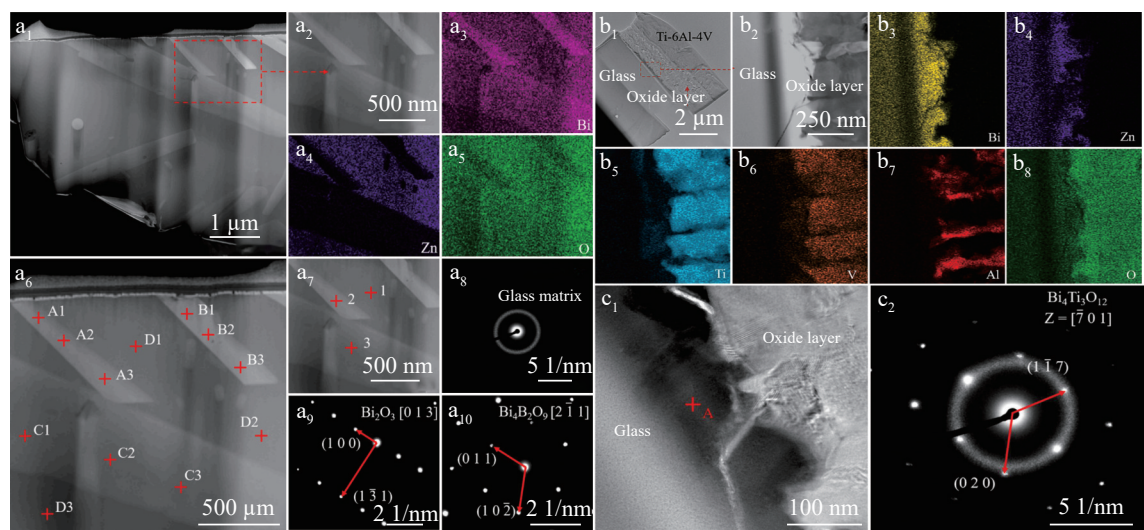


图 10 460 °C 下 ZrO<sub>2</sub>/封接玻璃/Ti6Al4V 界面的 TEM 分析

Fig.10 TEM analyses of ZrO<sub>2</sub>/sealing glass/Ti6Al4V interfaces at 460 °C<sup>[60]</sup>: (a) ZrO<sub>2</sub>/sealing glass/Ti6Al4V; (b) sealing glass/Ti6Al4V; (c) sealing glass/Ti6Al4V bonding interface

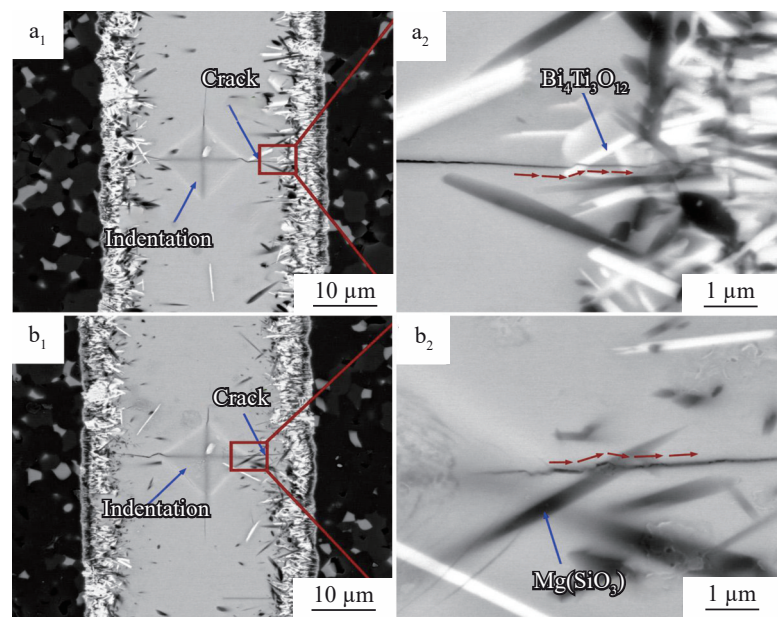


图 11 接头在 750 °C 无压力钎焊 30 min 时的微观压痕的 FE-SEM 显微照片

Fig.11 FE-SEM micrographs of micro-indentations across joints brazed at 750 °C for 30 min without pressure<sup>[61]</sup>: (a<sub>1</sub>–a<sub>2</sub>) microstructure of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> precipitates and (b<sub>1</sub>–b<sub>2</sub>) microstructure of Mg(SiO<sub>3</sub>) precipitates

业中最为常见的陶瓷表面金属化的方法<sup>[62–63]</sup>。典型的 Mo-Mn 法是在一定的保护气氛下,在陶瓷表面涂覆一层由氧化钼和氧化锰混合而成的浆料,通过高温烧结在陶瓷表面形成一层带有金属性质的膜层。浆料的配比对结合性的强弱有显著影响,但其最终目的是在陶瓷表面形成由 Mo 和玻璃复合的金属化层,经玻璃相黏结的烧结 Mo 层要连续均匀且致密,Mo 骨架与玻璃相之间的均匀

性和结合强度决定了金属化层自身性能。刘伟等<sup>[64]</sup>采用丝网印刷的方法在陶瓷表面制备活性 Mo-Mn 金属化层,通过研究 Mo 含量对烧结后金属化层的微观结构、元素分布以及抗拉强度,得出 Mo-Mn 法陶瓷金属化层以 Mo 为骨架结构,玻璃相填充在骨架结构内部,骨架形貌如图 12 所示。浆料中 Mo 占比的升高,对烧结后的金属化层中 Mo 骨架与玻璃相成分影响较小,



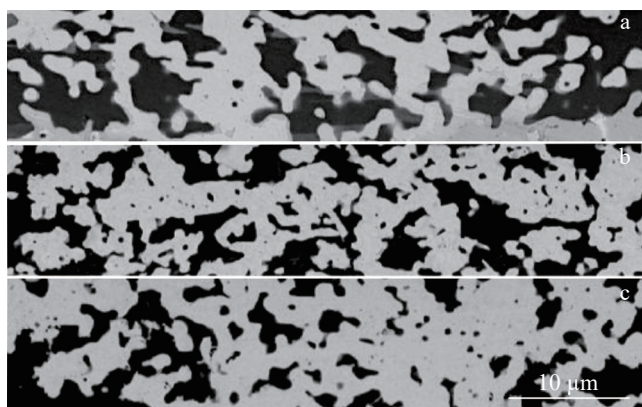


图 12 不同 Mo 含量金属化层的 SEM 图

Fig.12 SEM images of metallized layers with different Mo contents<sup>[64]</sup>: (a) 50wt%; (b) 70wt%; (c) 85wt%

而 Mo 骨架体积占比增大,玻璃相体积占比则会减小。在钎焊过程中,随着温度的升高,陶瓷和金属化层两者的玻璃相之间相互迁移,陶瓷侧的玻璃相向金属化层中的迁移深度超过了 20 μm。50wt%、70wt%和 85wt% Mo 含量膏剂制备的金属化层平均抗拉强度分别为 110、120 和 111 MPa,表明 Mo 含量为 70wt%时封接性能最佳。

传统的 Mo-Mn 法由于操作简单而成为发明最早、最成熟且应用最广泛的陶瓷焊前表面预处理方法,但其缺点在于烧结温度过高,导致能源消耗大,简易的配方中无活化剂的参与使得最终的封接强度很低。升级后的活化 Mo-Mn 法,在原本的配方中加入了活化剂以及 Mo 和 Mn

的氧化物替代金属粉,起到降低金属化温度的作用。该方法能极大改善金属钎料在陶瓷表面的润湿性,并获得较高强度的接头性能,但仍存在工艺复杂且成本高等缺点。

## (2) 表面沉积

Chen 等<sup>[65]</sup>使用磁控溅射设备在 SiC 陶瓷表面沉积一层 Ti,提高与陶瓷和 AgCu 钎料两侧的结合性。通过 SEM 和 TEM 对接头界面微观形貌进行观察,发现界面反应是基于 Ti 薄膜沉积,形成典型的接头组织 SiC/TiCu+Ti<sub>2</sub>Cu/TiC/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Ag(s, s) +Cu(s, s)/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiC/TiCu+Ti<sub>2</sub>Cu/SiC,接头形貌如图 13 所示。并且经研究发现,在 SiC 上沉积的钛膜会抑制接头中金属间化合物的形成。

陈凡等人<sup>[66]</sup>通过 SPC-350 多靶磁控溅射仪在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 表面制备 Al 基薄膜作为钎料,并进行钎焊,这 3 类陶瓷分别是与 Al 不反应、弱反应和强反应的陶瓷。首先得出溅射 Al 薄膜可克服 Al 钎料在钎焊温度下 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷表面不湿润的情况,进一步实现了无反应过渡层直接钎焊,在钎焊工艺 680 °C/10 min 下得到 115 MPa 的抗剪切强度。其次,探究了磁控溅射形成的 Al 膜对 TiO<sub>2</sub> 接头性能和界面反应的影响,发现溅射薄膜消除了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的影响,通过升高钎焊温度实现薄膜在 TiO<sub>2</sub> 的润湿及连接。在钎焊温度达到 800 °C 时获得 163 MPa 的抗剪切强度。钎焊温度进一步升高至 900 °C 后,使得 Al 溶液与 TiO<sub>2</sub> 的界面反应加剧,导致界面反应层增厚并生成 Al<sub>3</sub>Ti 金属键化合物,降低了接头强度至 85 MPa。最后则针对 Al 强反应的 SiO<sub>2</sub> 陶瓷表面 Al 薄膜对钎焊接头性能

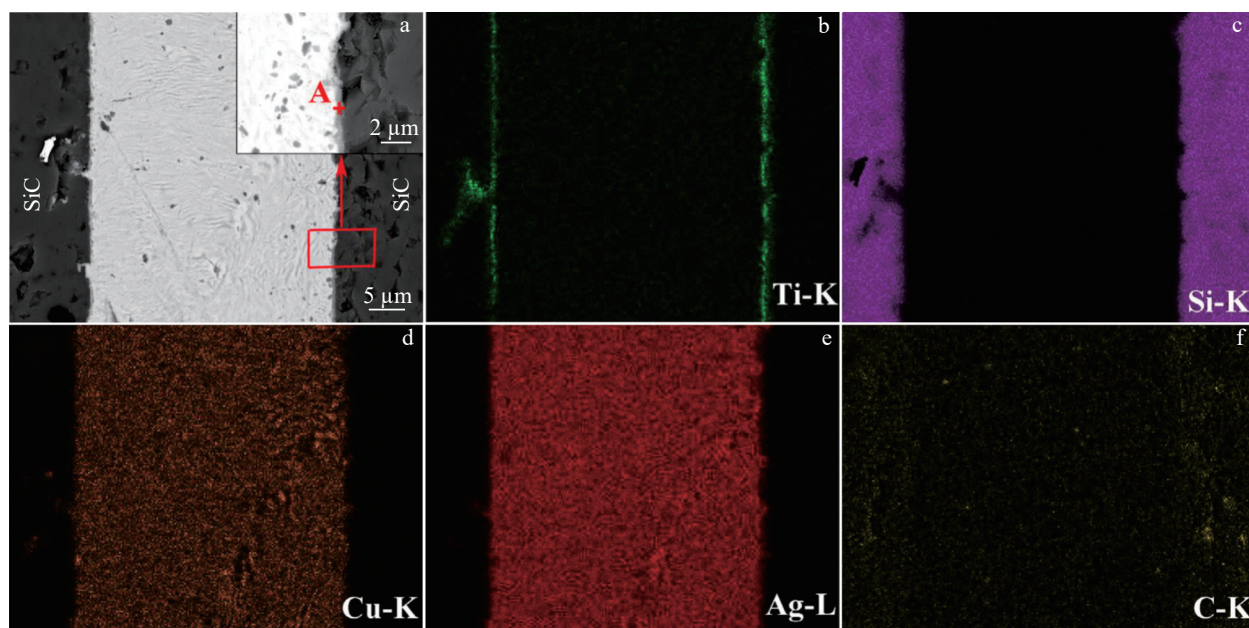


图 13 Ti 沉积 SiC/AgCu/Ti 沉积 SiC 接头形貌及元素分布图

Fig.13 Morphology (a) and element distribution mappings (b-f) of Ti-deposited SiC/AgCu/Ti-deposited SiC joint<sup>[65]</sup>

的影响进行研究。结果表明,Al薄膜与SiO<sub>2</sub>的界面反应在580℃时,因Al-Si液相的形成而得以发展。并由此提出一种局部熔化钎焊法,实现对Al/SiO<sub>2</sub>的界面保护,获得无反应过渡层的钎焊接头。

(3) 陶瓷激光表面处理

金属与陶瓷在使用金属钎料进行连接时,主要需要优化的就是金属钎料在陶瓷表面的润湿性,除了对陶瓷表面进行镀膜处理,还有通过激光表面处理对陶瓷表面进行活化并形成织构,达到改变润湿性的作用。

Jing等<sup>[67]</sup>探究了纳秒脉宽激光在不同激光功率和扫描速度对ZrO<sub>2</sub>表面性能的影响,发现激光对陶瓷表面形成了一定损伤。不同激光工艺处理过的陶瓷表面XRD的结果如图14所示,具体工艺见表2。经分析得出,陶瓷中Zr<sup>4+</sup>稳定相向亚稳定的Zr<sup>3+</sup>转变,同时发生的还有t-ZrO<sub>2</sub>到m-ZrO<sub>2</sub>的转变。与此同时由XPS的结果发现激光加工陶瓷表面的O和Zr元素含量明显增加,C含量则减少。上述变化证实了陶瓷表面呈现出活化的状态,从而表面能升高,使得表面润湿性得到了优化。

Guo等人<sup>[68]</sup>则是在C/C复合材料表面采用脉冲激光器在材料表面制备出排列均匀的三角形沟槽,再将表面处理后的复合材料与单晶高温合金用Ag-Cu-Ti钎料进行钎焊连接,图15a和15b是加工后表面形貌和连接示意图。对比发现经激光处理后的表面润湿性更好,加热熔化后的钎料浸入并将沟槽填满,接头的抗剪切强度从

18.7 MPa提升至31 MPa,接头形貌如图15c和15d所示,未发现焊接缺陷。

代翔宇<sup>[69]</sup>研究了飞秒脉冲激光加工后ZrO<sub>2</sub>表面对连接Ti合金钎焊接头性能的影响。主要是通过飞秒激光使陶瓷表面形成微纳结构,增大表面粗糙度,改变润湿性的同时与钎料和表面沟槽形成机械结合。微纳结构的深度是随着单脉冲能量的增大呈现先增大后稳定的趋势。改变激光扫描频率则是呈现出深度增大宽度也略增的变化趋势。由于飞秒激光加工属于冷加工,导致陶瓷表面并不会像长脉宽激光处理后发生相变。通过采用不同激光工艺处理后的陶瓷与Ti合金进行钎焊连接,发现当加工速度为200 μm/s时,ZrO<sub>2</sub>/TC4和ZrO<sub>2</sub>/TiAl接头的最大抗剪强度分别达到了102和98 MPa。

3.2.2 金属侧表面预处理

(1) 炉中热氧化

当使用封接玻璃连接金属和陶瓷时,为了使金属与钎料更好结合,将合金放入炉中进行热氧化,生成由离子键和共价键混合生成的氧化膜层,起到改善钎料在合金表面湿润状态的效果。

Ebrahimi等人<sup>[70]</sup>研究了热氧化工艺对Ti-4Al-2V合金疲劳性能的影响。分别在600和750℃下进行了120 min的预氧化,发现预氧化温度为600℃时疲劳极限略有升高,而750℃时急剧下降。Peng等人<sup>[71]</sup>研究了Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe合金在100~1000℃温度范围内表面的

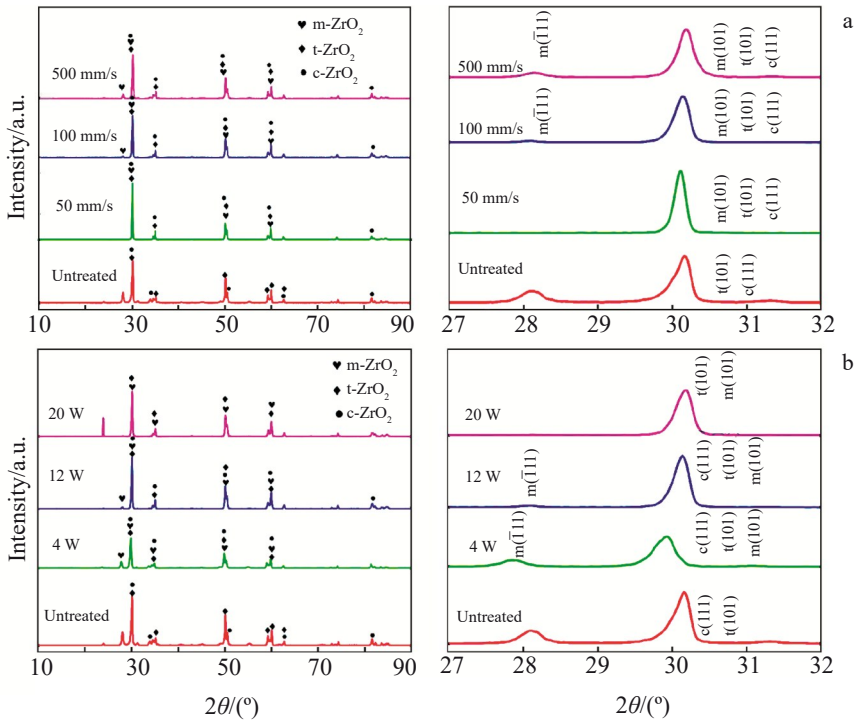


图14 不同激光工艺处理后陶瓷表面的XRD图谱

Fig.14 Surface XRD patterns of ceramics after different laser processing<sup>[67]</sup>: (a) group 1 and (b) group 2



颜色变化,发现合金表面颜色变化的主要原因是氧化层中钛氧化物的颜色不同。不同氧化温度下的氧化膜层形貌如图 16 所示。发现当温度低于 750 ℃ 时形成了厚度为 4 μm 的致密氧化膜,当氧化温度升至 750 ℃ 后氧化膜厚度增大至 32 μm,随着温度进一步升高,当氧化温度为 950 ℃ 后,合金表面的氧化层变得更加疏松,并且存在大量的裂纹与孔洞。

表 2 激光工艺参数

Table 2 Laser process parameters<sup>[67]</sup>

Treatment	Laser power/W	Scanning velocity/mm·s <sup>-1</sup>
Group 1	12	50, 100, 200, 350, 500
Group 2	4, 8, 12, 16, 20	100

Sun 等人<sup>[60]</sup>在采用 35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15ZnO 封接玻璃连接 Ti6Al4V 和 ZrO<sub>2</sub> 前,对 Ti6Al4V 合金在 700 ℃ 下进行了 60 min 的炉中预氧化处理。在 Ti6Al4V 合金表面生成离子型晶体结构的金属氧化物,可有效改善玻璃在金属表面的润湿性。Wang 等人<sup>[72]</sup>使用 Bi-Zn-B 封接玻璃连接 Al-50Si,焊前对合金进行了 120 min 下 545 ℃ 的预氧化,并在钎焊工艺为 495 ℃/30 min 下获得 34.49 MPa 的抗剪切强度和 1.0×10<sup>-10</sup> Pa·m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup> 的气密性。

(2) 镀 Ni 处理

镍、铜等金属均是塑性好的材料,镍元素属于过渡族元素,具有良好的可镀性、可焊性且化学性质活泼,自身有较好的延展性,能够起到缓解接头应力的作用,不仅可替代炉中热氧化法,并且是缓解异种材料封接应力的有

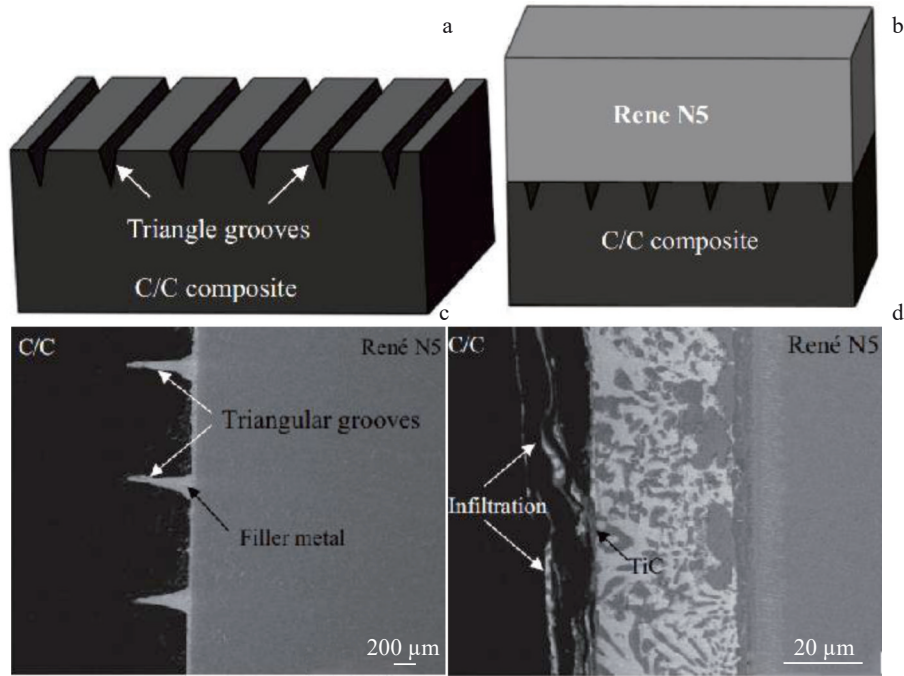


图 15 界面加工示意图及接头形貌

Fig.15 Interface processing diagram (a–b) and joint morphology (c–d)<sup>[68]</sup>: (a) interface laser groove; (b) joint assembly; (c) joint with groove; (d) joint without groove

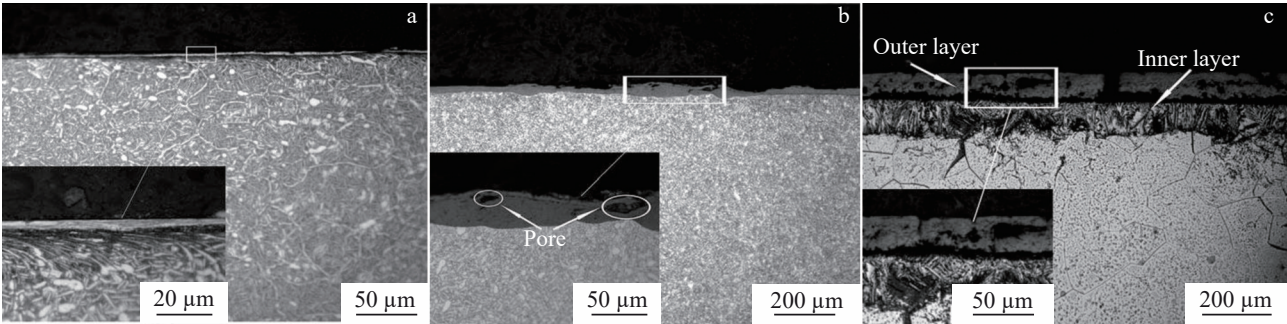


图 16 Ti 合金在不同温度下氧化 2 h 的氧化层形貌

Fig.16 Morphologies of the oxide layer of Ti alloy oxidized at different temperatures for 2 h<sup>[71]</sup>: (a) 450 ℃; (b) 750 ℃; (c) 950 ℃

效方法之一。常见的镀镍方法有化学镀镍和电镀镍2种,具有镀层厚度可控、气孔率低、耐高温及结合强度高等优势,在电子封装、机械加工、军事武器等领域被广泛应用。

曹昌伟等<sup>[73]</sup>采用传统的Mo-Mn法在经1100℃/3h的高温无压预氧化后的AlN陶瓷表面进行金属化层制备,并在金属化层的表面进行镀Ni处理,形成复合金属化层。单一的Mo-Mn层疏松,进行镀Ni处理后更好地将缝隙进行了填充。AlN陶瓷表层制备的Mo-Mn/Ni复合金属化层厚度约为28 μm,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层、Mo-Mn层与Ni层之间通过元素的相互迁移形成扩散层,层间紧密结合。金属化后陶瓷的热扩散系数较纯的陶瓷基体提升3.8%。Liu等人<sup>[74]</sup>通过Mo-Mn法对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷进行金属化处理,将Mo-Mn混合浆料涂覆在陶瓷表面,在1500℃下高温烧结60 min后形成金属膜层,然后在金属化膜层表面利用电镀法进行镀Ni处理,用以提升活性金属钎料Ag-Cu合金钎料的润湿性。陶瓷表面金属化过程中,玻璃相迁移和化学反应是2种主要的强化机理。在820℃/20 min的真空条件下将其与不锈钢进行钎焊连接,并获得最大110 MPa的抗剪切强度。Chen等<sup>[75]</sup>采用50Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

10ZnO封接玻璃连接Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷和金属Cu。并且在Cu侧表面用厚度为100 μm的镍箔进行镀镍处理,在5.0×10<sup>-3</sup> Pa真空条件下,镍箔在750℃保持30 min与铜扩散黏结。接头中的(Ni,Cu)O氧化层随着钎焊温度的升高而增厚,并向界面两侧扩散,Ni涂层中BiNi的形成量增加,分散的ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>颗粒逐渐增大。接头形貌如图17所示。当钎焊温度达到700℃后,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>颗粒在氧化铝陶瓷侧聚集,玻璃渗透到氧化铝基材中。随着钎焊温度的升高,接头的抗剪强度先升高后降低。当钎焊温度为680℃时,抗剪强度达到最大值21.1 MPa。

曹福磊等人<sup>[76]</sup>在SiC<sub>p</sub>/6063Al复合材料表面进行化学镀镍,探究钎焊工艺对真空下采用In-48Sn-1Ag连接复合材料的接头性能的影响。钎料显微组织由富Sn相InSn<sub>4</sub>、富In相In<sub>3</sub>Sn和少量具有体心立方结构的金属间化合物AgIn<sub>2</sub>组成。当钎焊温度190℃且保温时间为20 min时抗剪切强度达到最大16.61 MPa。Song等<sup>[77]</sup>以Ni为中间层,研究ZrC陶瓷扩散连接过程中的界面反应,接头形貌如图18所示。经研究发现,实现Ni层连接ZrC陶瓷的主要原因是在焊接过程中存在2个不同阶段的反

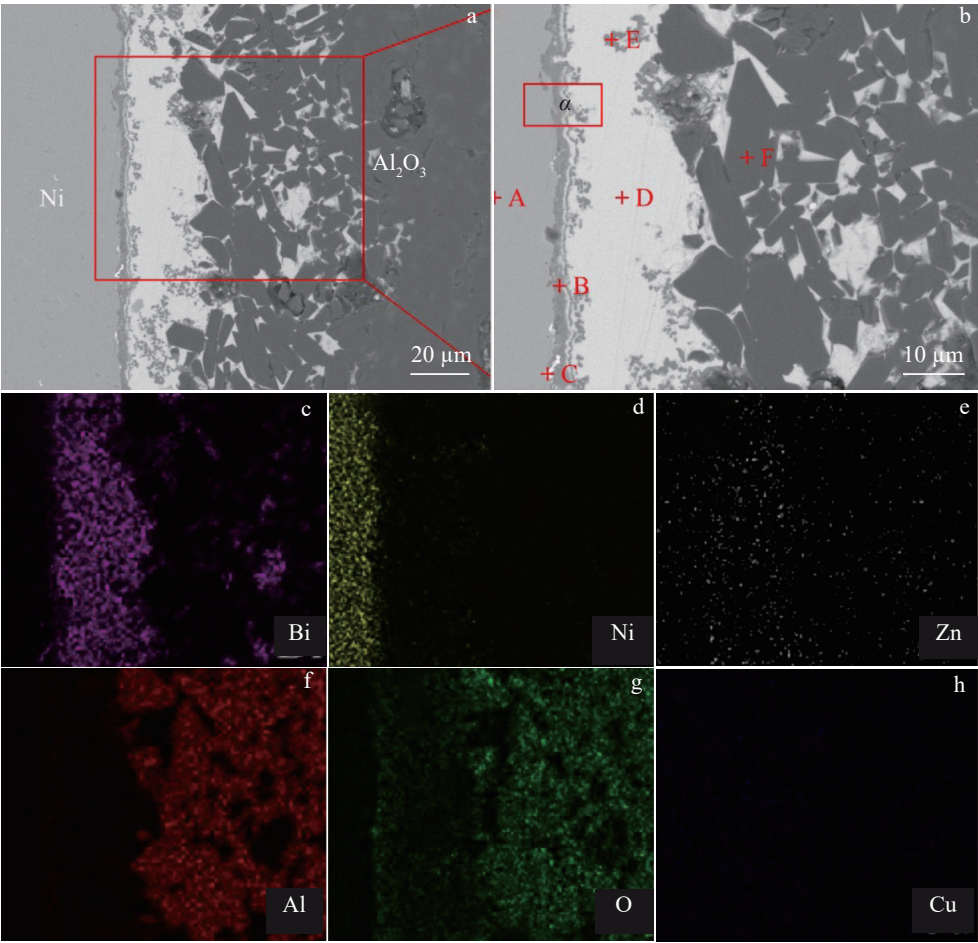


图17 在660℃下钎焊20 min的显微组织及其EDS元素面分布  
Fig.17 Microstructures (a-b) and EDS mappings (c-h) of the joint brazed at 660℃ for 20 min<sup>[75]</sup>



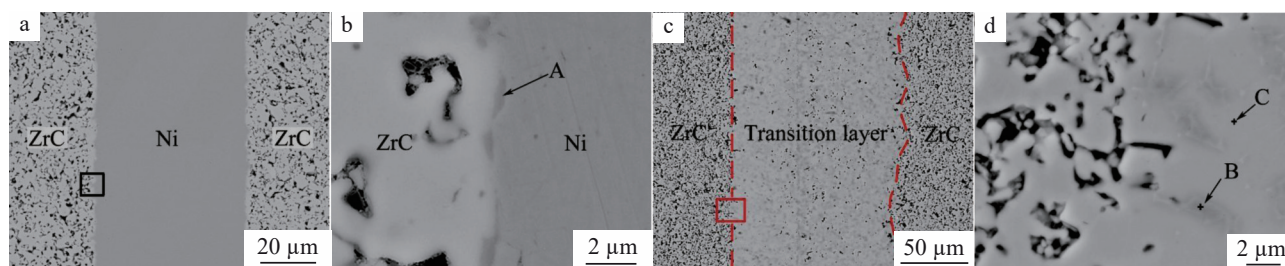


图 18 不同温度下 ZrC/Ni/ZrC 的接头形貌

Fig.18 Morphologies of ZrC/Ni/ZrC joints at different temperatures<sup>[77]</sup>: (a–b) 1100 °C and (c–d) 1200 °C

应。当连接温度低于 1900 °C 时为第一阶段,在该阶段 ZrC 和 Ni 层之间是固相扩散反应,在接头中生成 Ni 基固溶体;另外一个阶段则是当温度达到 1200 °C 时, Ni 层与陶瓷发生共晶反应,形成 Ni-Zr-C 的三元共晶。在降温冷却过程中, C 会以石墨相的形式与陶瓷进行重结晶并析出。

### (3) 金属激光表面处理

激光表面处理适用于陶瓷和金属连接的原因如下:

① 若使用活性金属钎料,为了优化金属和钎料间的连接性能,可用激光将表面氧化物清除;② 使用封接玻璃钎料时,激光表面处理可在预氧化合金表面的同时形成微纳结构,优化合金侧对封接玻璃润湿性的影响。通过改变激光工艺,可实现表面清洗、表面织构以及表面预氧化等效果。该表面处理方法应用于异种材料的连接,但该

方法在应用于 Ti6Al4V/ZrO<sub>2</sub> 的焊前处理研究较少。

Zhang 等人<sup>[78]</sup>通过纳秒激光对 6061 铝合金表面构建不同尺寸的沟槽,通过热压实现铝合金和复合材料的连接,通过机械连锁的方法有效地提高了连接强度。此外,激光表面结构已被证明是有效的氧化金属表面并生成薄氧化膜层。因此,这种方法可以实现表面结构和表面氧化的同时结合,因为在周围环境中存在的混合气体和氧气扩散导致氧化层在材料表面累积<sup>[79]</sup>。Feng 等人<sup>[80]</sup>通过纳秒激光对 30CrMnSiA 的表面进行毛化,然后使用双酚 A-环氧树脂和胺类固化剂的混合物对材料进行胶接。通过计算不同激光加工方式下的自由能,推断出表面官能团的活化导致表面润湿性的改变。不同激光加工形貌经胶接后进行抗剪切强度检测,断口形貌如图 19 所示。经对比发现不同形貌的表面胶水残余量是有显著区别的,发现网格表面残余量最大,由此表明激光表面处理可有效地提高固化剂与基体材料的结合强度。

## 4 结果与展望

Ti 及 Ti 合金和 ZrO<sub>2</sub> 高性能陶瓷因其优异的性能被广泛应用于各行各业中,二者性能互补的特点使得二者的连接至关重要。然而,陶瓷和金属的物理及化学性能差异极大,在连接过程中存在两大主要难题:钎料在母材表面的润湿性;另一个则是应力缓解的问题。首先,研究者们为改善金属在陶瓷表面润湿性,提出了陶瓷表面金属化、使用活性金属钎料以及陶瓷表面激光织构等方法,使得陶瓷表面改性来优化组合性。在改善氧化物钎料在金属侧润湿性方面,研究者们主要通过对金属表面进行热氧化处理,在金属表面生成氧化膜层,或是通过激光表面处理的方式在氧化表面的同时形成织构,微结构可在一定程度上与钎料形成机械结合,在改善润湿性的同时优化接头性能。其次,针对缓解应力问题则是提出添加中间层,例如表面镀镍镀铜等方式,另外则是通过调控封接玻璃钎料的热膨胀系数,以达到适配母材的数值。上述研究表明,通过材料表面状态可以起到有效连接 Ti 及 Ti 合金和 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的效果,但其中仍存在工艺适配度以

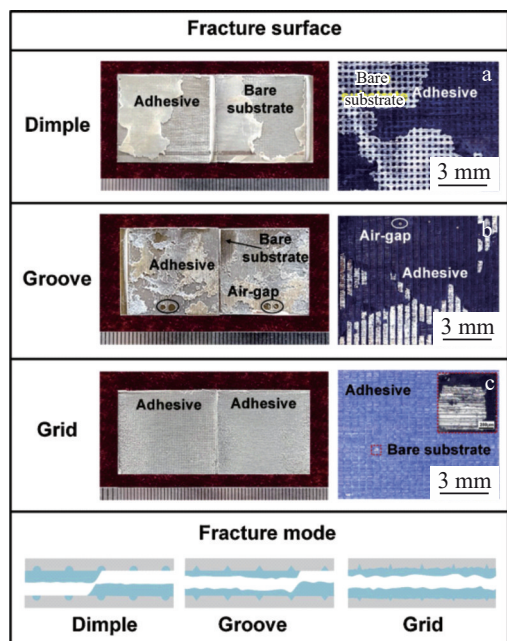


图 19 断裂面的不同宏观形态

Fig.19 Macro-morphologies of fracture surface with dimple (a), groove (b) and grid (c)<sup>[80]</sup>

及界面结合等问题,有待深入研究。其中,活性金属钎料具有适用性广、接头性能好等优势,但存在连接环境要求苛刻、焊接温度高以及陶瓷结合差等问题。因此当需要在低温连接且气密性要求更高时,可选用环境要求和生产成本都更低的封接玻璃进行连接。然而,针对由多种氧化物构成的封接玻璃,如何通过调控合金氧化工艺或界面改性来最大程度地优化接头性能是亟须解决的问题。

因此,在之后的研究中仍有必要对封接玻璃连接Ti及Ti合金和ZrO<sub>2</sub>陶瓷的焊前表面处理进行深入研究。首先,通过母材性能选取相适配的封接玻璃及钎料的性能;其次,针对合金表面炉中热氧化工艺对封接玻璃润湿性能的影响需深入研究,其中包括氧化工艺对氧化膜厚和组成影响、不同氧化后表面的动态润湿角变化、界面结合机制及接头性能;最后则是充分利用不同表面处理方式替代炉中热氧化法,多表面处理方法结合,实现Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>的高效连接,并深入探讨界面结合机制和力学性能,以获得更加可靠的Ti及Ti合金/ZrO<sub>2</sub>异种材料连接接头,不仅可拓宽二者的应用范围,起到优势互补的作用,也为金属和陶瓷的连接提出焊前处理新方法。

#### 参考文献 References

- [1] Zhou Ji(周 济). *China Mechanical Engineering*(中国机械工程)[J], 2015, 26(17): 2273
- [2] Saurabh A, Meghana C M, Singh P K *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2022, 56: 412
- [3] Qiu G Z, Guo Y F. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2022, 29(4): 599
- [4] Li Fangting(李芳婷), Wang Kaiting(王恺婷), Li Chunbo(李春波) *et al. World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2021(16): 109
- [5] Xin Shewei(辛社伟), Liu Xianghong(刘向宏), Zhang Siyuan(张思远) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3971
- [6] Li Yi(李 毅), Zhao Yongqing(赵永庆), Zeng Weidong(曾卫东). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(Z1): 280
- [7] Zhang An(张 安), Zhang Yuandong(张元东), Liu Xiuliang(刘秀良) *et al. Science and Technology& Innovation*(科技与创新)[J], 2023(13): 90
- [8] Zhao Q Y, Sun Q Y, Xin S W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 845: 143260
- [9] Shi Y. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [C]. Kamakura: IOP Publishing, 2021: 052038
- [10] Li Can(李 灿), Lang Lihui(郎利辉), Sardar Muhammadi *et al. Journal of Aerospace Power*(航空动力学报)[J], 2023, 38(11): 2675
- [11] Wu Xinchun(吴心晨), Chen Minghe(陈明和), Xie Lansheng(谢兰生) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2942
- [12] Li Zheng(李 政), Chen Congxi(陈从喜). *Acta Geoscientica Sinica*(地球学报)[J], 2021, 42(2): 245
- [13] Huang Wenjun(黄文君), Wang Yangyang(王洋洋). *Internal Combustion Engine & Parts*(内燃机与配件)[J], 2021(11): 40
- [14] Li Weidong(李伟东), Shi Xuna(史许娜), Li Chenyang(李晨阳) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2023, 41(5): 42
- [15] Yang Z T, Du H L, Jin L *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2021, 9(34): 18026
- [16] Revilla-León M, Meyer M J, Zandinejad A *et al. International Journal of Computerized Dentistry*[J], 2020, 23(1): 27
- [17] Zubairi H, Lu Z L, Zhu Y B *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2024, 53: 10761
- [18] Lóh N J, Simão L, Faller C A *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(11): 12556
- [19] Winfield J, Gajda I, Greenman J *et al. Bioresource Technology* [J], 2016, 215: 296
- [20] Li Yunpeng(李云鹏), Song Jing(宋 静), Zhang Zhiyu(张智钰) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2022, 36(Z2): 74
- [21] Ayoub G, Veljovic D, Zebic M L *et al. Ceramics International* [J], 2018, 44(15): 18200
- [22] Chitoria A K, Mir A, Shah M A. *Ceramics International*[J], 2023, 49(20): 32343
- [23] Qi X, Li J, He Y F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 969: 172436
- [24] Xi L, Kaban I, Nowak R *et al. Journal of Materials Science*[J], 2016, 51(4): 1779
- [25] Li J F, He X J, Zhang G N *et al. Bioelectrochemistry*[J], 2018, 121: 105
- [26] Sun Chunchun(孙纯纯), Guo Zhijun(郭志君), Zhang Jinyong(张金勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 1111
- [27] Liu Huijie(刘会杰), Feng Jicai(冯吉才). *Welding & Joining*(焊接)[J], 1999(6): 5
- [28] Gonzalo E, Suárez M J, Serrano B *et al. The Journal of Prosthetic Dentistry*[J], 2009, 102(6): 378
- [29] Wang Yifeng(王义峰), Cao Jian(曹 健), Song Xiaoguo(宋晓国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 598
- [30] Madeira S, Pinto A M P, Rodrigues L C *et al. Materials & Design* [J], 2017, 120, 394
- [31] Yang M X, Lin T S, He P *et al. Ceramics International*[J], 2011, 37(8): 3029
- [32] Zhang C, Ji H J, Xu H B *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(6): 7733
- [33] Shi J M, Zhang L X, Pan X X *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(4): 1237
- [34] Gan Guisheng(甘贵生), Jiang Zhaoqi(江兆琪), Chen Shiqi(陈仕



- 琦) *et al. Journal of Chongqing University of Technology*(重庆理工大学学报)[J], 2021, 35(12): 94
- [35] Wang Xingxing(王星星), Wu Gang(吴 港), He Peng(何 鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2689
- [36] Peytour C, Berthet P, Barbier F *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 1990, 9: 1129
- [37] Hao H Q, Wang Y L, Jin Z H *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 1995, 52(2–4): 238
- [38] Chuang T H, Yeh M S, Chai Y H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31(6): 1591
- [39] Smorygo O, Kim J S, Kim M D *et al. Materials Letters*[J], 2007, 61(2): 613
- [40] Hanson W B, Ironside K I, Fernie J A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(18–19): 4673
- [41] Lin K L, Singh M, Asthana R *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(1): 2063
- [42] Niu G B, Wang D P, Yang Z W *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(1): 439
- [43] Feng J C, Dai X Y, Wang D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 639: 739
- [44] Wang Zichen(王子晨), Cao Jian(曹 健), Dai Xiangyu(代翔宇) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2019, 40(1): 5
- [45] Yang MX, Lin TS, He P. *Ceramics International*[J], 2012, 38(1): 289
- [46] Simões S. *Metals*[J], 2018, 8(11): 959
- [47] Ott R T, Fan C, Li J *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2003, 317(1–2): 158
- [48] Ma H, Shi L L, Xu J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(18): 181915
- [49] Shen J, Chen O J, Sun J F *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 86(15): 151907
- [50] Sun Jun(孙 军), Zhang Guojun(张国君), Liu Gang(刘 刚). *Journal of Xi'an Jiaotong University*(西安交通大学学报)[J], 2001, 35(6): 640
- [51] Chen Z B, Bian H, Hu S P *et al. Surface and Coatings Technology* [J], 2018, 348: 104
- [52] Decristofaro N, Henschel C. *Welding Journal*[J], 1978, 57(7): 33
- [53] Dsilva T L. *US Patent, US4182628A*[P]. 1978
- [54] Shi Baoqing(石保庆). *Welding Technology*(焊接技术)[J], 1998, 1: 37
- [55] Cao J, Song X G, Li C *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 81: 85
- [56] Yu Weiyan(俞伟元). *The Research on Brazing Capability and Bonding Mechanism of Amorphous Filler Metal*(非晶态钎料的钎焊性能及其连接机理)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009
- [57] Liu Y H, Hu J D, Shen P *et al. Materials & Design*[J], 2013, 47: 281
- [58] Liu Y P, Wang G, Cao W *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2017, 30: 516
- [59] Guo W, Gao L, An B *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 196: 112604
- [60] Sun Q, Yang L D, Yang W C *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2022, 42(13): 5953
- [61] Jiang C L, Lin P P, Chen Q Q *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(15): 4901
- [62] Van Houten G R. *American Ceramic Society Bulletin*[J], 1959, 38(6): 301
- [63] Asari N, Kyosu R, Yamano Y. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*[J], 2019, 26(5): 1527
- [64] Liu Wei(刘 伟), Wang Lishuang(王利双), Hu Shouliang(胡守亮). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2021, 41(6): 571
- [65] Chen Z B, Bian H, Niu C N *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 142: 219
- [66] Chen Fan(陈 凡). *Brazing of Oxide Ceramics by Sputtered Aluminum Film as Fillers*(溅射 Al 薄膜钎料对氧化物陶瓷的钎焊)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017
- [67] Jing X B, Pu Z H, Zheng S X *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(15): 24173
- [68] Guo W, Gao T F, Cui X F *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(9): 11605
- [69] Dai Xiangyu(代翔宇). *Research on Brazing Process and Mechanism of ZrO<sub>2</sub> Ceramic to Ti Alloys*(ZrO<sub>2</sub> 陶瓷与 Ti 合金钎焊工艺及机理研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017
- [70] Ebrahimi A R, Zarei F, Khosroshahi R A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 203(3–4): 199
- [71] Peng W W, Zeng W D, Zhang Y W *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2013, 22: 2588
- [72] Wang Z J, Gao Z, Ba X L *et al. Materials*[J], 2020, 13(24): 5658
- [73] Cao Changwei(曹昌伟), Feng Yongbao(冯永宝), Qiu Tai(丘泰) *et al. Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2017, 46(3): 416
- [74] Liu G W, Qiao G J, Wang H J *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2011, 20(9): 1563
- [75] Chen H Y, Ren X W, Guo W *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(13): 16070
- [76] Cao Fulei(曹福磊), Xu Dongxia(徐冬霞), Yang Yibo(杨毅博) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2021, 44(6): 60
- [77] Song C B, He P, Lin T S *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(8): 12999
- [78] Zhang X Y, Zhang T, Tan C W *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2023, 102: 490

- [79] Jwad T, Deng S, Butt H *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 387: 617
- [80] Feng Z W, Zhao H Y, Tan C W *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2019, 47: 219

## Research Status and Prospect of Brazing of Ti and Ti Alloys with ZrO<sub>2</sub> Ceramics

Ji Fei, Li Yuanxing, Dong Wenxin, Chen Hui

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

**Abstract:** Ti and Ti alloys and ZrO<sub>2</sub> ceramics are extensively used in high-precision fields due to their excellent characteristics, playing an increasingly important role in modern industry. The reliable connection of Ti and Ti alloys with ZrO<sub>2</sub> ceramics is crucial to complete the complementary properties of dissimilar materials and expand their range of applications. However, there are some problems to be solved in the welding process of dissimilar materials, which are mainly to improve the wettability of filler metal on the surface of base metal and to alleviate the interface stress. This paper focuses on the analysis of the connection difficulties of the two materials, reviews the research progress of brazing of related ceramics and metals, expounds the influence of different pretreatment methods on the joint performance, and finally puts forward the prospect of dissimilar material connection.

**Key words:** Ti and Ti alloy/ZrO<sub>2</sub> ceramic; brazing connection; surface pretreatment; metallization; heat treatment; nickel-plating; laser texture

---

Corresponding author: Chen Hui, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, Tel: 0086-28-87600722, E-mail: xnrpt@swjtu.edu.cn