



Cu 箔钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金的 界面组织和力学性能

戴必胜¹, 王昊², 赵禹^{1,3}, 王东生⁴, 王刚^{1,3}

(1. 安徽工程大学, 高性能有色金属材料安徽省重点实验室, 芜湖, 241000;
2. 安徽华东光电技术研究所有限公司, 芜湖, 241000; 3. 安徽省春谷 3D 打印智能装备产业技术研究院有限公司,
芜湖, 24100; 4. 铜陵学院, 安徽省铜基新材料产业共性技术研究中心, 铜陵, 244100)

摘要: 采用 Cu 箔成功实现了 Al_2O_3 陶瓷与 TC4 合金之间钎焊连接, 接头成形良好, 无裂纹等明显缺陷. 系统研究了钎焊温度和保温时间对 Al_2O_3 /TC4 接头显微组织和力学性能的影响规律, 揭示了接头组织形成机理. 结果表明, 在 910 °C, 保温 10 min 的 Al_2O_3 /TC4 接头的典型界面显微组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}/\text{AlCu}_2\text{Ti} + (\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al}) + \text{Ti}(\text{Cu},\text{Al}) + \text{Ti}_3\text{Cu}_4/\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}/\text{TC4}$. 随着钎焊温度的升高, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度先增加后保持不变. 由于高温下接头中液态金属化合物逐渐溢出, 接头整体宽度呈逐渐减小趋势, 且 Ti_3Cu_4 连续成层, 接头的抗剪强度先增大后减小. 随着保温时间的延长, 接头整体宽度呈逐渐减小趋势, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度逐渐增加, 厚度过大的反应层对接头力学性能产生不利影响, 接头的抗剪强度先增大后减小, 在 910 °C 下保温 10 min 时达到最大, 抗剪强度为 102 MPa.

创新点: (1) 采用低于 Cu 熔点的钎焊温度成功实现了 Al_2O_3 与 TC4 的钎焊连接.
(2) 利用 Cu 箔的塑性变形能力降低接头的残余应力.

关键词: Al_2O_3 陶瓷; TC4 合金; 钎焊; 抗剪强度

中图分类号: TG 454 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20240421001

Interfacial microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 ceramics and TC4 alloys brazed with Cu foils

DAI Bisheng¹, WANG Hao², ZHAO Yu^{1,3}, WANG Dongsheng⁴, WANG Gang^{1,3}

(1. Anhui Key Laboratory of High-performance Non-ferrous Metal Materials, Anhui Polytechnic University, Wuhu, 241000, China;
2. Anhui Huadong Photoelectric Technology Research Institute Co., Ltd., Wuhu, 241000, China; 3. Anhui Chungu 3D Printing
Smart Equipment Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Wuhu, 241000, China; 4. Advanced Copper-based Material
Industry Generic Technology Research Center of Anhui Province, Tongling University, Tongling, 244100, China)

Abstract: A successful brazing connection between Al_2O_3 ceramic and TC4 alloy was achieved using Cu foil, producing well-formed joints without obvious defects such as cracks. The effects of brazing temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 /TC4 joints were systematically investigated, revealing the joint formation mechanism. The results show that the typical interfacial microstructure of Al_2O_3 /TC4 joints brazed at 910 °C for 10 min is $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}/\text{AlCu}_2\text{Ti} + (\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al}) + \text{Ti}(\text{Cu},\text{Al}) + \text{Ti}_3\text{Cu}_4/\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}/\text{TC4}$. With increasing brazing temperature, the $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer first gradually thickens and then remains stable. Due to the gradual overflow of liquid metallic compounds at high temperatures, the overall joint width shows a decreasing trend, while Ti_3Cu_4 forms continuous layers. The shear strength of the joints first increases and then decreases. With prolonged holding time, the joint width gradually decreases and the thickness of

收稿日期: 2024-04-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52101030, 52171148); 安徽省杰出青年基金资助项目 (2008085J23); 安徽省高校协调创新项目 (GXXT-2023-025, GXXT-2023-026); 特种显示与成像技术安徽省技术创新中心开放性课题 (2022AJ09001)

$\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ reaction layer increases. The excessively thick reaction layer adversely affects the mechanical properties, causing the shear strength to first increase and then decrease, reaching a maximum value of 102 MPa at 910 °C after 10 min holding time.

Highlights: (1) Successful brazing connection between Al_2O_3 and TC4 at a brazing temperature lower than the melting point of Cu. (2) Reduction of residual stresses in joints by utilizing the plastic deformability of Cu foils.

Key words: Al_2O_3 ceramics; TC4 alloy; brazing; shear strength

0 序言

Al_2O_3 陶瓷具有高强度、良好的耐磨性、耐高温性、抗腐蚀性和绝缘性等优异性能,在航空航天、医疗和电子领域得到了广泛的应用^[1-3]. Al_2O_3 陶瓷具有较高的脆性和硬度,难以加工成形状复杂的部件,应用范围受到了限制. Ti-6Al-4V 钛合金 (TC4) 具有较高的比强度,良好的耐热性和耐腐蚀性,在航空领域得到广泛的应用^[4-5]. 因此,将 Al_2O_3 陶瓷与 TC4 连接起来,可以获得兼具 Al_2O_3 陶瓷与 TC4 优良性能的构件,从而拓展 Al_2O_3 陶瓷的应用范围.

钎焊技术广泛应用于陶瓷和金属的连接,具有接头强度高、接头气密性好和工艺简单成熟等优势,但陶瓷、钎料和金属之间热膨胀系数的差异,导致接头存在较大残余应力,严重削弱接头的力学性能.可以在钎料中加入中间缓冲层,通过中间层的塑性变形来释放接头的残余应力^[6-8]. ZHU 等人^[7]使用 Ag-Cu-Ti/Cu/BNi-2 复合中间层钎料钎焊 Al_2O_3 陶瓷和 4J42,研究中间层 Cu 的厚度对 Al_2O_3 /4J42 接头显微组织和力学性能的影响.结果表明,当 Cu 的厚度为 100 μm 时,不仅有效地阻止了 Ti 元素的扩散,而且还可以吸收接头中产生的残余应力,此时接头的抗剪强度最大,抗剪强度为 100 MPa. ZHU 等人^[8]采用 Ag-Cu-Ti/Cu/Ag-Cu 复合钎料钎焊 Al_2O_3 和 4J42 合金.结果表明,Cu 中间层的存在抑制了脆性的金属间化合物的生成,提高了接头的力学性能.抗剪强度测试发现,在 0 次、10 次和 20 次热循环时,含 Cu 层的接头的抗剪强度分别比不含 Cu 中间层的接头高 217%, 154% 和 144%. 采用纯金属箔连接材料,可以在低于纯金属箔熔点的焊接温度下,实现材料之间良好的结合,接头成形良好,组织均匀,塑形金属层的存在降低了接头的残余应力^[9-10]. YANG 等人^[11]采用不同厚度的 Cu 箔成功实现了 Ti_3AlC_2 陶瓷和 Zr-4

合金良好的结合.结果表明,改变中间层 Cu 箔的厚度可以控制界面组织,随着 Cu 箔厚度的增加,接头强度增加,当 Cu 箔的厚度为 10 μm 时,接头抗剪强度达到最大,抗剪强度为 221 MPa \pm 21 MPa,接头的最大抗剪强度是采用传统扩散连接方法的 24 倍 (9 MPa \pm 1 MPa). NIU 等人^[12]采用厚度为 50 μm 的 Cu 箔成功地连接了 Ti_3SiC_2 陶瓷与 TC11 合金,并研究了连接温度与保温时间对接头界面结构力学性能的影响.结果表明,在 850 °C 下扩散连接 60 min 时接头的抗剪强度达到最大,抗剪强度为 251 MPa \pm 6 MPa,断裂主要发生在 Ti_3SiC_2 基体附近的扩散层.

文中采用纯 Cu 箔对 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金进行钎焊.研究了钎焊温度和保温时间对焊接接头界面组织和力学性能的影响,对接头形成机理进行了探讨.

1 试验方法

将纯度大于 99.9%, 密度为 $3.78 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 商用 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金作为钎焊母材.切割 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 合金,试样尺寸为 4 mm \times 4 mm \times 4 mm,用 1000 ~ 2000 号的 SiC 砂纸对所有试样表面进行打磨处理,无水乙醇超声清洗时间为 10 min. 将厚度为 100 μm 的质量分数不小于 99.9% 的纯 Cu 箔夹在 Al_2O_3 陶瓷和 TC4 试样之间,采用石墨夹具进行固定后置于真空炉中.首先,以 10 °C/min 的速度从室温加热至 500 °C,在 500 °C 下保温 10 min 后,再以 5 °C/min 的速度加热至钎焊温度.钎焊温度为 900 ~ 920 °C,保温时间为 5 ~ 15 min. 然后以 10 °C/min 的速度从钎焊温度冷却到 500 °C,最后自然炉冷至室温.钎焊过程中,真空度保持在 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下.

对钎焊试样进行切割、打磨、抛光和清洗.采用 Thermo Fisher Scientific 扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 和能谱仪

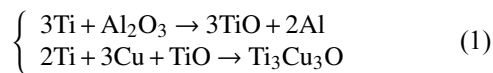
(energy dispersive spectrometer, EDS), D/MAX RIGAKU Rapid II 微区 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 和 Tecnai F20 FEI 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 对接头中的微观结构进行表征与分析. 采用 Instron 5500 型万能力学试验机测试接头的抗剪强度, 压头加载速度为 1 N/s. 每次测试至少测量 5 个样本并取平均值, 以保证试验的可靠性. 剪切试验结束后, 采用 SEM 对钎焊接头断口进行表征和分析.

2 试验结果与分析

2.1 钎焊接头的典型界面组织

使用 Cu 箔在 910 °C 下保温 10 min 时得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的显微组织, 如图 1 所示. 图 1(a) 钎焊接头成形良好, 无气孔、微裂纹等缺陷. 接头由 Al_2O_3 陶瓷侧的连续反应层 (A_1 区)、接头的中心区域 (A_2 区) 和 TC4 合金侧的连续反应层 (A_3 区), 3 个特征区域组成. 图 1(b) ~ 图 1(f) 的元素分布表明, A_1 区出现了 Ti 元素和 Cu 元素的富集, 同时还有少量的 Al 元素和 O 元素; A_2 区主要含 Ti 元素和 Cu 元素; A_3 区域主要含 Ti 元素, 还有少量的 Cu 元素、Al 元素和 V 元素. 可以推测, 从 TC4 合金中扩散出来的 Ti 与来自中间层 Cu 的 Cu 原子以及 Al_2O_3 陶瓷中的 Al 原子、O 原子发生反应, 实现了母材之间的良好结合.

在 910 °C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头典型界面组织和特征区域, 如图 2 所示. 为了确定各区域的生成相, 对接头各区域反应产物进行 EDS 分析, 结果如表 1 所示. A_1 区的连续反应层中的 B_1 相的 Ti 元素、Cu 元素和 O 元素, 原子分数分别为 38.43%、33.49% 和 10.40%, 元素组成趋近于 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$, 此外还有原子分数为 17.14% 的 Al 元素. 由参考文献 [13] 和参考文献 [14] 可知, 由于 TC4 母材中的 Ti 原子扩散到了 Al_2O_3 侧, 且 Al_2O_3 陶瓷中的 O 原子对 Ti 原子有强烈的吸引作用, 生成 TiO, 随后 TiO 与钎料中的 Cu 和 TC4 母材溶解的 Ti 发生反应生成 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$, 反应过程为



由于 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 为 M_6X 型化合物, Al_2O_3 中解离的 Al 原子能够置换 Cu 原子, 并且占据 Wyckoff c 位置, 最终形成的产物为 $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$. $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 相是 Al_2O_3 陶瓷和含 Ti 元素活性钎焊体系中常见的反应层^[15-16]. 在 A_2 区中, B_2 相由 Cu 元素、Ti 元素和 Al 元素 3 种元素组成, 且原子比接近于 2:1:1, 结合 Al-Cu-Ti 的三元相图和参考文献 [17] 分析推测, B_2 相可能为 AlCu_2Ti . B_3 相中存在 Ti 元素、V 元素、Al 元素和 Cu 元素. 由于 Ti 元素和 V 元素可以以任意比例互溶, 所以可以将 Ti 元素和 V 元素看成一种元素, 而 Al 原子可以占据 Cu 原子晶格, 可以将 Cu 元素和 Al 元素看成一种

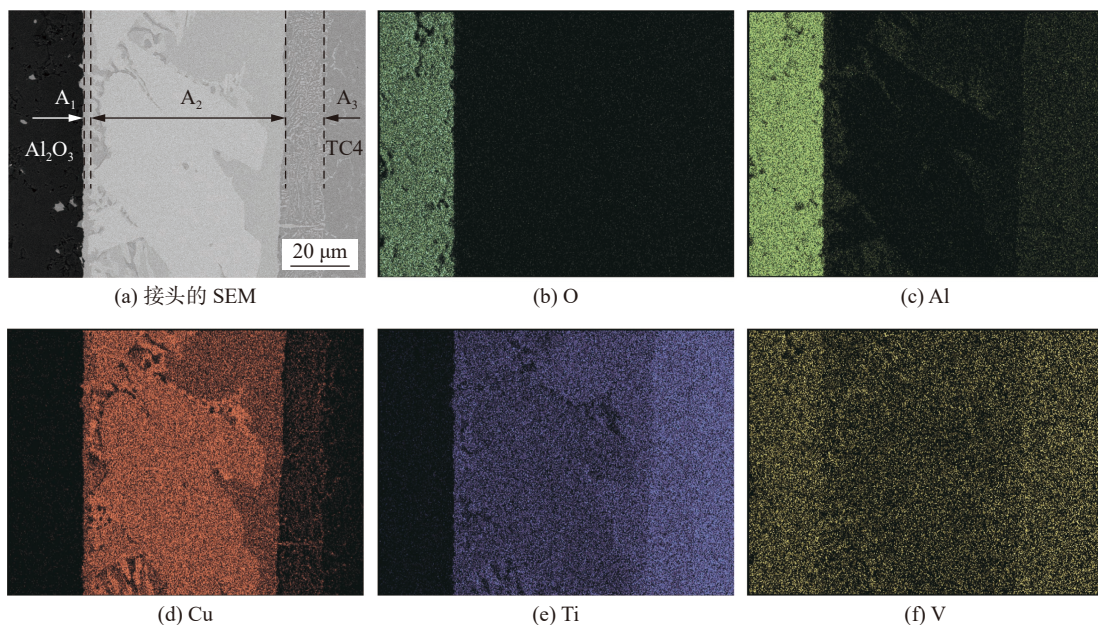


图 1 在 910 °C 下保温 10 min 的钎焊接头 SEM 和 EDS

Fig. 1 Brazed joints SEM and EDS at 910 °C for 10 min. (a) SEM for Joints; (b) O; (c) Al; (d) Cu; (e) Ti; (f) V

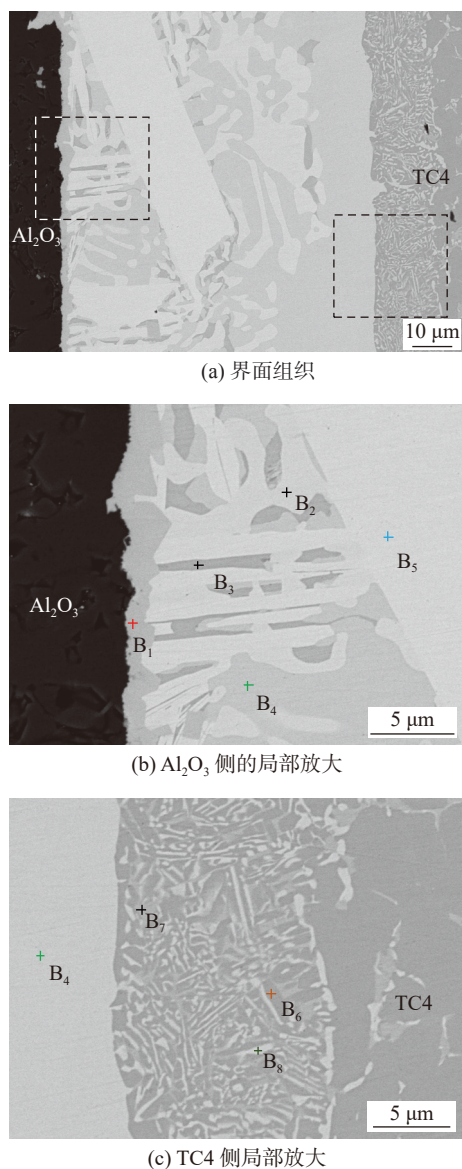


图 2 钎焊接头典型界面组织

Fig. 2 Braze joints typical interfacial microstructures. (a) interfacial microstructures; (b) magnified view of the Al_2O_3 side; (c) magnified view of the TC4 side

元素. 因为 B_3 相中 Ti 元素和 V 元素与 Cu 元素和 Al 元素原子比接近 2:1, 所以结合参考文献 [18] 和参考文献 [19] 推测 B_3 相可能为 $(\text{Ti}, \text{V})_2(\text{Cu}, \text{Al})$. B_4 相主要由 Ti 元素和 Cu 元素组成, 且 Ti 元素原子比与 Cu 元素原子比和 Al 元素原子比之和比例趋近于 1:1, 结合参考文献 [12] 和参考文献 [18] 推测可能的相为 $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})$. 块状 B_5 相由 Cu 元素和 Ti 元素组成, 且原子比接近 4:3, 可以推测 B_5 相可能为 Ti_3Cu_4 . 在 A_3 区中, B_6 相和 B_7 相中均含有大量 Ti 元素, B_6 相和 B_7 相中分别检测到原子比为 17.06% 的 Al 元素和原子比为 17.40% 的 V 元素. Al 元素是 α -Ti 稳定元素, V 元素是 β -Ti 稳定元素^[18, 20]. 因此, B_6 相为 α -Ti, B_7 相为 β -Ti. B_8 相主要由 Ti 元素和 Cu 元素组成, 且 Ti 元素和 Cu 元素原子比趋近于 2:1. 由参考文献 [19] 和参考文献 [20] 可知, 在升温过程中, 钎料中 Cu 原子向 TC4 内扩散, Cu 元素可以降低 α -Ti 向 β -Ti 转变温度, 在 TC4 侧形成过饱和的 β -Ti. 在冷却过程中, 过饱和的 β -Ti 会发生共析转变, 形成 $\text{Ti}_2\text{Cu} + \alpha$ -Ti, 故推测 B_8 相可能为 Ti_2Cu , 共析转变为



为了获得更详细的钎焊接头信息并分析 A_2 区中的相, 对接头进行了 TEM 分析. 在 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头部分区域的明场图像和不同元素的分布结果, 如图 3 所示. 区域中存在 3 种不同的相. 采用选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 对不同相所在区域进行分析, 如图 4 所示. C_1 相的晶体结构为 TiCu , 四方晶系, 空间群为 $P4/nmm$, 国际符号为第 129 号, $a = b = 3.108 \text{ \AA}$, $c = 5.887 \text{ \AA}$. C_2 相的晶体

表 1 钎焊接头典型界面组织 EDS 分析结果 (原子分数, %)
Table 1 Braze joints typical Interfacial microstructures EDS results

| 生成相 | O | Al | Ti | V | Cu | 可能相 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|
| B_1 | 10.40 | 17.14 | 38.43 | 0.54 | 33.49 | $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ |
| B_2 | 0.97 | 22.88 | 21.36 | — | 54.79 | AlCu_2Ti |
| B_3 | 7.51 | 17.31 | 45.40 | 16.06 | 13.72 | $(\text{Ti}, \text{V})_2(\text{Cu}, \text{Al})$ |
| B_4 | 3.77 | 8.76 | 51.20 | 1.78 | 34.49 | $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})$ |
| B_5 | — | 3.09 | 41.88 | 1.09 | 53.94 | Ti_3Cu_4 |
| B_6 | — | 17.06 | 78.68 | 2.72 | 1.54 | α -Ti |
| B_7 | — | 9.21 | 67.86 | 17.40 | 5.53 | β -Ti |
| B_8 | 5.72 | 8.74 | 60.32 | 0.67 | 24.55 | Ti_2Cu |

结构为 AlCu_2Ti , 立方晶系, 空间群为 Fm-3m , 国际符号为第 225 号, $a = b = c = 6.1094 \text{ \AA}$. C_3 相的晶体结构为 Ti_2Cu , 属于四方晶系, 空间群为 I4/mmm , 国际符号为第 139 号, $a = b = 2.944 \text{ \AA}$, $c = 10.786 \text{ \AA}$. 此外, 图 4 中 SAED 的斑点被分别识别为来自 $[100]$, $[\bar{1}00]$ 和 $[111]$ 晶带轴的衍射. 图 4 中 SAED 的斑点被分别识别为来自 $[100]$, $[\bar{1}00]$ 和 $[111]$ 晶带轴的衍射.

为了进一步确定接头中的相组成, 对 910°C 下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头进行微区

XRD 分析, 如图 5 所示. 接头中主要的相为 Al_2O_3 , $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}$, AlCu_2Ti , $(\text{Ti,V})_2(\text{Cu,Al})$, $\text{Ti}(\text{Cu,Al})$ 和 Ti_3Cu_4 , 与 EDS 和 TEM 分析结果一致. 综合以上分析, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 钎焊接头的典型显微组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu,Al})_3\text{O}/\text{AlCu}_2\text{Ti} + (\text{Ti,V})_2(\text{Cu,Al}) + \text{Ti}(\text{Cu,Al}) + \text{Ti}_3\text{Cu}_4/\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}/\text{TC4}$.

2.2 温度对钎焊接头的影响

2.2.1 温度对钎焊接头界面组织的影响

不同钎焊温度下保温 10 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头 SEM, 如图 6 所示. 在各钎焊温度下, 均形成

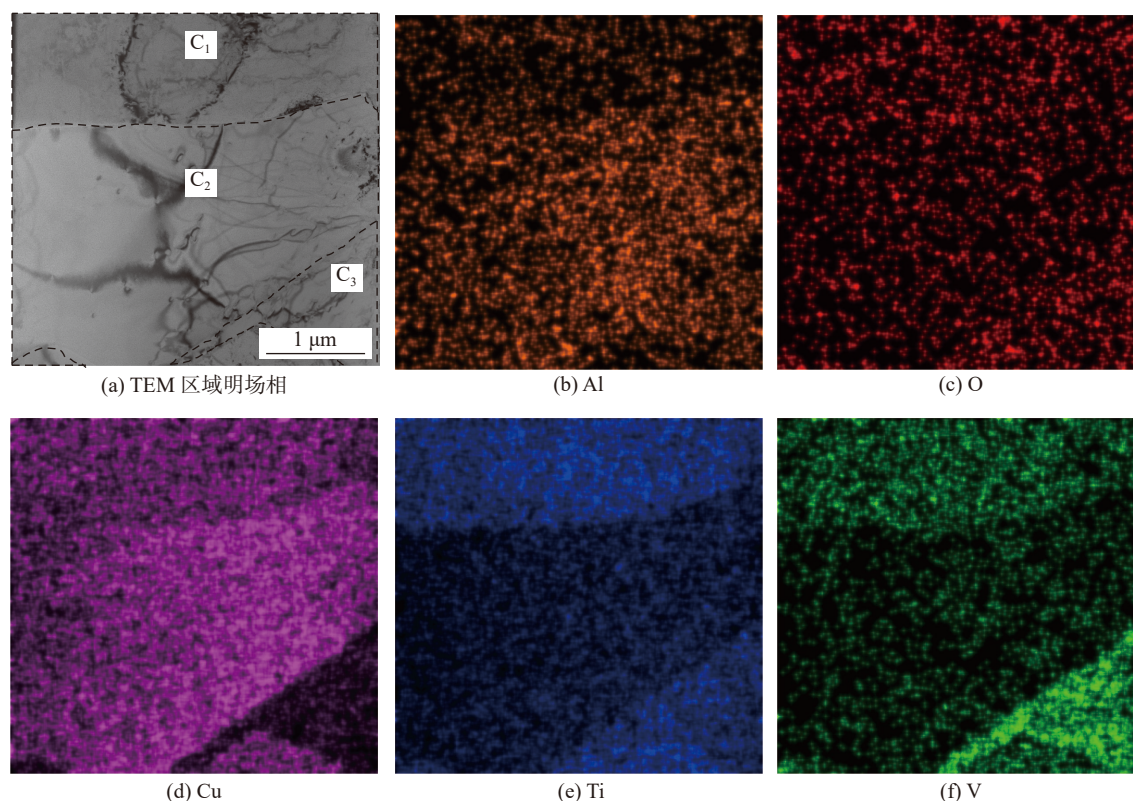


图 3 钎焊接头部分区域 TEM 明场像和元素分布

Fig. 3 Braze joint bright-field TEM image and elemental distribution. (a) bright-field TEM image; (b) Al; (c) O; (d) Cu; (e) Ti; (f) V

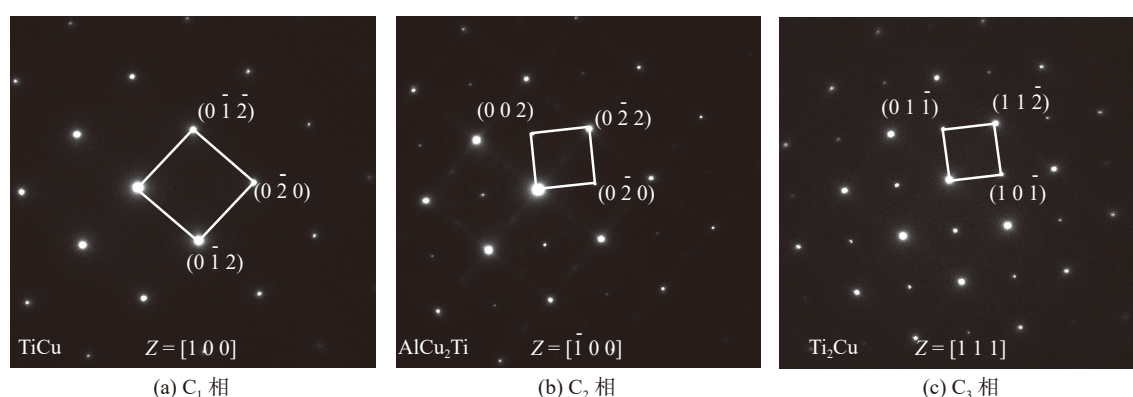


图 4 图 3 中不同相的 SAED 图案

Fig. 4 Different phases SAED patterns in Fig. 3. (a) C_1 phase; (b) C_2 phase; (c) C_3 phase

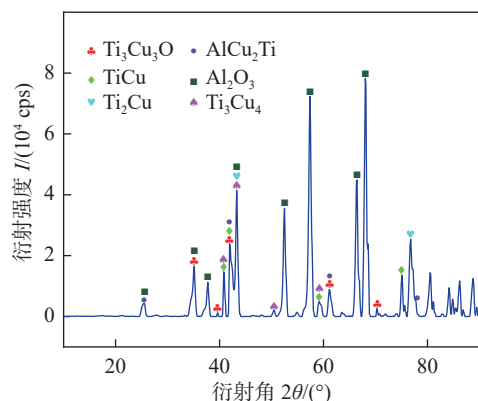


图 5 钎焊接头 XRD

Fig. 5 Brazed joints XRD

了结合良好的焊接接头。然而,随着钎焊温度的变化,接头的界面组织发生了明显的变化,表明钎焊温度对接头的界面组织有着重要影响。当钎焊温度较低,为 900 °C 时,焊接接头整体宽度约为 133 μm ,如图 6(a)~图 6(c) 所示。因为接头中原子扩散能力有限,界面反应不充分,所以位于 Al_2O_3 陶瓷侧的 A_1 区 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层整体宽度较小。在 A_2 区中,主要由大量的块状的 Ti_3Cu_4 , 以及不规则分布

的 AlCu_2Ti , $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 和 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 金属化合物组成。同时在 TC4 合金侧的 A_3 区,由于钎料中的 Cu 向 TC4 侧扩散能力有限,生成的过饱和的 β -Ti 较少,因此最终冷却的 A_3 区的花纹状组织宽度较小,约为 12 μm 。

当钎焊温度上升到 910 °C 时,焊缝整体宽度约为 93 μm ,如图 6(d)~图 6(f) 所示。因为钎焊温度升高,接头中原子扩散能力增强,所以 A_1 区的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层和 A_3 区的花纹状组织整体宽度增加, A_3 区宽度约为 17 μm 。然而,随着钎焊温度升高,钎焊过程中形成液态金属化合物流动性增强,部分液态金属化合物溢出焊接接头。接头中液态金属化合物减少,是接头整体宽度变窄的主要原因。钎焊温度进一步升高至 920 °C 时,接头整体宽度约为 64 μm ,如图 6(g)~图 6(i) 所示。由于温度进一步提高,原子的扩散能力进一步增强, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层变化不大,但 A_3 区的花纹状组织宽度继续提高,约为 25 μm 。液态金属的金属流动性继续增强,溢出接头,因此接头整体宽度继续减小。 A_2 区中原来呈现块状的 Ti_3Cu_4 连续成层,

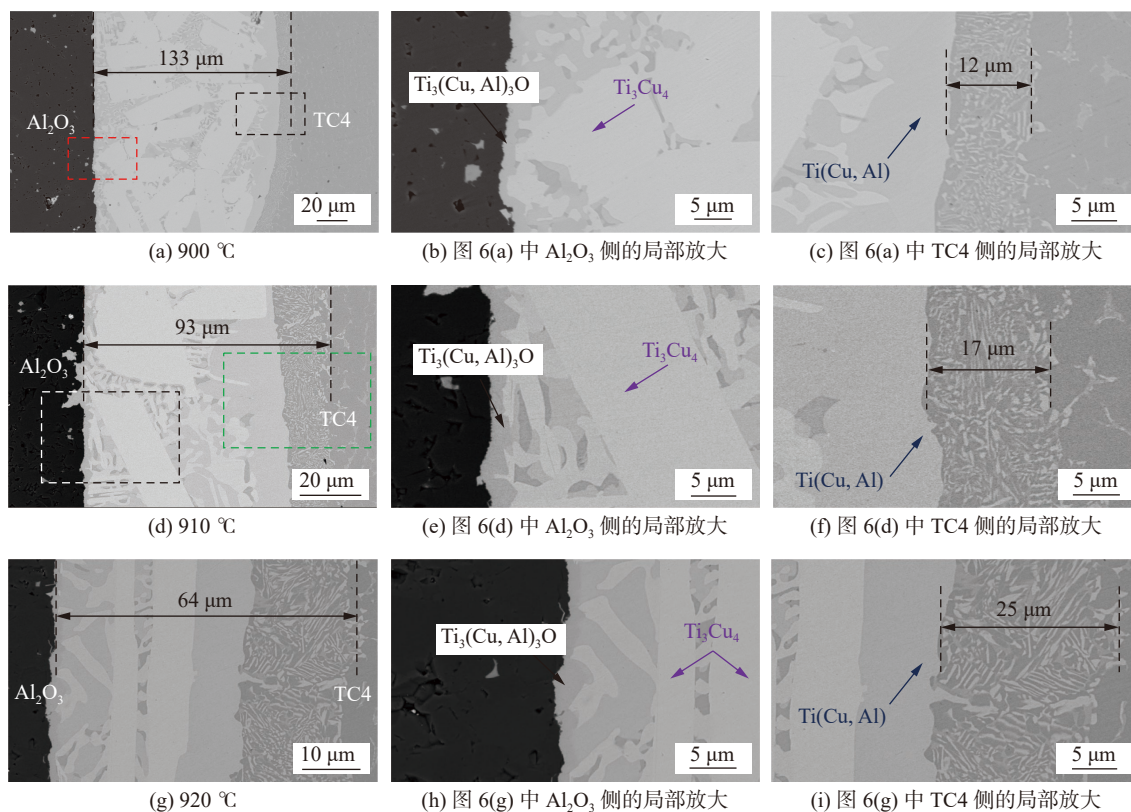


图 6 不同钎焊温度下保温 10 min 的界面组织

Fig. 6 Interfacial microstructures of joints for 10 min at different brazing temperatures. (a) 900 °C; (b) local magnification of the Al_2O_3 side in Fig. 6(a); (c) local magnification of the TC4 side in Fig. 6(a); (d) 910 °C; (e) local magnification of the Al_2O_3 side in Fig. 6(d); (f) local magnification of the TC4 side in Fig. 6(d); (g) 920 °C; (h) local magnification of the Al_2O_3 side in Fig. 6(g); (i) local magnification of the TC4 side in Fig. 6(d)

AlCu_2Ti , $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 和 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 等金属化合物含量减少.

2.2.2 温度对钎焊接头力学性能的影响

通过剪切试验确定了在 910°C 下,不同保温时间的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的抗剪强度. 断口的宏观形貌和显微组织,如图 7 所示. 当钎焊温度为 900°C 时,钎焊温度较低, Al_2O_3 陶瓷侧的界面反应较弱,生成的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度较小,陶瓷与接头的连接强度较弱. SEM 下断裂处宏观形貌和显微组织,如图 7(a) 所示. 在接头断裂处仅发现 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 和 Al_2O_3 . 因此可以推断, Al_2O_3 陶瓷与反应层之间残余应力较大,裂纹从厚度较小的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层和 Al_2O_3 陶瓷结合处萌生,最终沿着结合面向 Al_2O_3 陶瓷内部扩展造成断裂. 此时抗剪强度为 83 MPa . 当钎焊温度升高到 910°C 时, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层变厚, Al_2O_3 陶瓷与接头结合较好,在断裂处不仅发现 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 和 Al_2O_3 ,还发现少许的 Ti_3Cu_4 ,如图 7(b) 所示. 可以推断,反应层和陶瓷之间结合良好,裂纹从 A_1 区 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 和 A_2 区中 Ti_3Cu_4 晶界处萌生,穿过 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层,最终在 Al_2O_3 中发生断裂. 其余金属化合物如 AlCu_2Ti , $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 和 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 晶粒细小,不规则的分布于 A_2 区中,起到细晶强化的作用,增强接头性能. 因此, 910°C 的接头具有最大抗剪强度为 102 MPa . 当钎焊温度进一步提高到 920°C 时,在断裂处发现大量的 Ti_3Cu_4 ,如图 7(c) 所示. 表明当 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 厚度达到一定时,接头

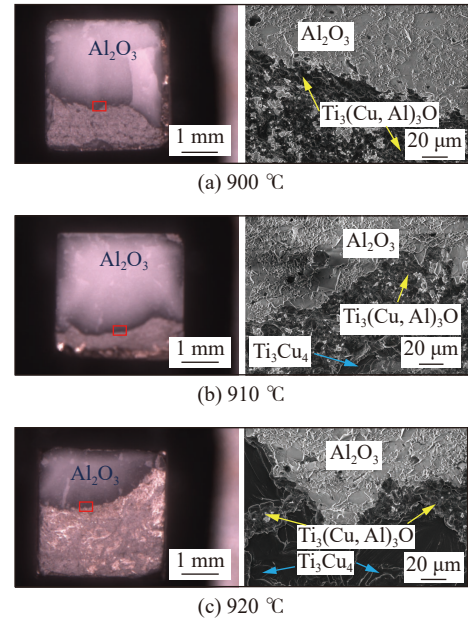


图 7 断口的宏观形貌和显微组织

Fig. 7 Macroscopic morphology and microstructure of fracture. (a) 900°C ; (b) 910°C ; (c) 920°C

中脆性的连续成层的 Ti_3Cu_4 会对接头的力学性能产生不利影响,从而降低接头的抗剪强度,此时抗剪强度为 89 MPa .

2.3 保温时间对钎焊接头的影响

2.3.1 保温时间对钎焊接头界面组织的影响

在 910°C 下保温 5 min 和保温 15 min 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头 SEM,如图 8 所示. 比较不同保温时间下的焊接接头的显微组织,可以发现焊接接头的显微组织随着保温时间的变化而变化,表明保温时

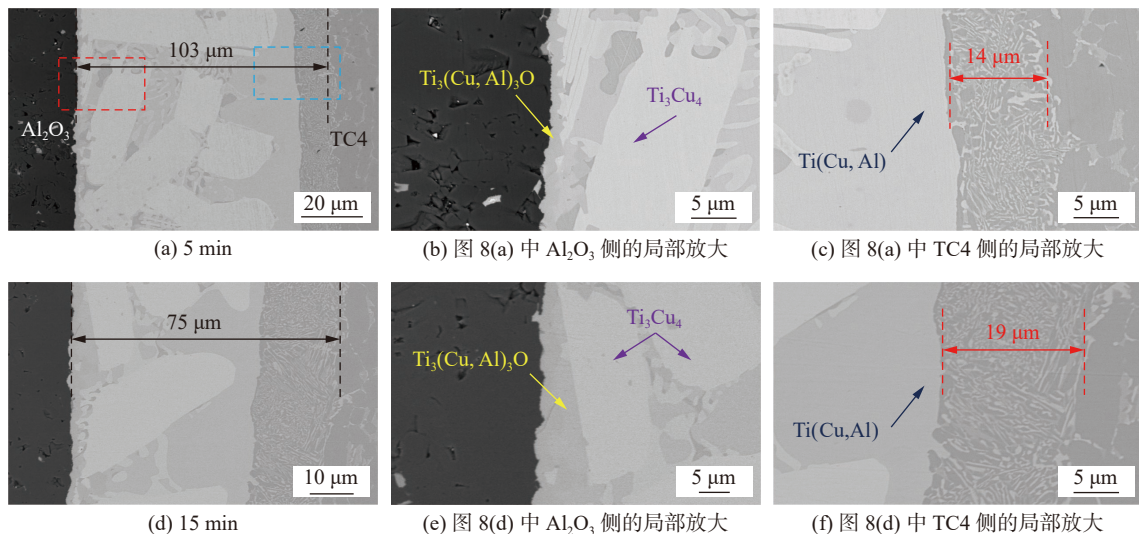


图 8 不同保温时间 910°C 下的接头界面组织

Fig. 8 Microstructure of joints at 910°C with different holding times. (a) 5 min ; (b) local magnification of the Al_2O_3 side in Fig. 8(a); (c) local magnification of the TC4 side in Fig. 8(a); (d) 15 min ; (e) local magnification of the Al_2O_3 side in Fig. 8(d); (f) local magnification of the TC4 side in Fig. 8(d)

间也对焊接接头的显微组织的变化有重要影响。

当保温时间为 5 min 时, 原子扩散程度有限, 导致 Al_2O_3 陶瓷侧发生的界面反应, 反应程度有限, 位于 A_1 区的 $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 反应层宽度较小. 接头 A_2 区, 主要由块状的 Ti_3Cu_4 和不规则分布的 $\text{Ti}(\text{Cu}, \text{Al})$ 组成, 还有部分 $\text{AlCu}_2\text{Ti} + (\text{Ti}, \text{V})_2(\text{Cu}, \text{Al})$ 组成, 与保温时间为 10 min 下的接头显微组织类型及分布基本一致. 位于 TC4 侧的 A_3 区的花纹组织宽度较小, 宽度为 14 μm . 焊接接头整体宽度约为 103 μm , 如图 8(a) ~ 图 8(c) 所示. 当保温时间延长至 10 min 时, 原子扩散程度提高, 界面反应的反应程度提高, $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度增加, 部分液态金属随着保温时间的延长溢出焊接接头, A_2 区宽度减小. A_3 区中的花纹状组织由于保温时间的延长, Cu 原子向 TC4 中扩散量增大, 所以宽度增加到 17 μm . 此时焊接接头宽度为 93 μm , 呈缩小趋势, 如图 6(d) ~ 图 6(f) 所示. 随着保温时间继续延长至 15 min, Ti 和 Cu 的扩散程度得到进一步提高, $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度继续增加, 同时液态金属溢出量继续增加, 使得 A_2 区宽度进一步缩小, 金属相在接头中仍然存在, 但含量相对较少. A_3 区的花纹状组织宽度增长到了 19 μm , 此时焊接接头宽度为 75 μm , 如图 8(d) ~ 图 8(f) 所示.

2.3.2 保温时间对钎焊接头力学性能的影响

通过剪切试验确定了在 910 $^{\circ}\text{C}$ 下, 不同保温时间的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的抗剪强度. 当保温时间较短为 5 min 时, 由于界面反应不充分, Al_2O_3 陶瓷侧的 $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度太小, 接头与陶瓷连接较弱. 此时焊接接头断裂发生在 $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 反应层, 接头的抗剪强度为 84 MPa. 当保温时间延长至 10 min 时, $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度增加, Al_2O_3 陶瓷与接头结合较好, 此时接头具有最大抗剪强度为 102 MPa.

当保温时间继续增加至 15 min, $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度继续增加. $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 化合物被认为是富含金属的稀释陶瓷相, 具有介于金属材料与陶瓷材料之间的性能^[21]. $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 化合物硬脆性较大, 极易被压碎, 出现裂纹等缺陷; 并且 $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 的热膨胀系数为 $15.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[22], 与 Al_2O_3 陶瓷的 $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 相差较大, 厚度过大的反应层容易造成接头的应力集中. DONG 等人^[17] 采用 Nb 颗粒掺杂的 AgCu 钎料钎焊 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb-TiAl}$ 时发现, 随着钎焊温度的升高, $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$

反应层厚度逐渐增加, 由于 $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ 是脆性相, 厚度过大的反应层对接头有着不利影响, 故接头的力学性能先升高后下降. 因此, 抗剪强度降低至 89 MPa.

2.4 钎焊接头的显微组织形成机理

为了更好地理解 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{TC4}$ 接头的显微组织演变机理, 建立了物理模型, 接头显微组织形成机理, 如图 9 所示. 具体钎焊过程为, 首先当炉内温度小于 875 $^{\circ}\text{C}$ 的 Cu-Ti 共晶温度^[23] 时, Cu 箔逐渐

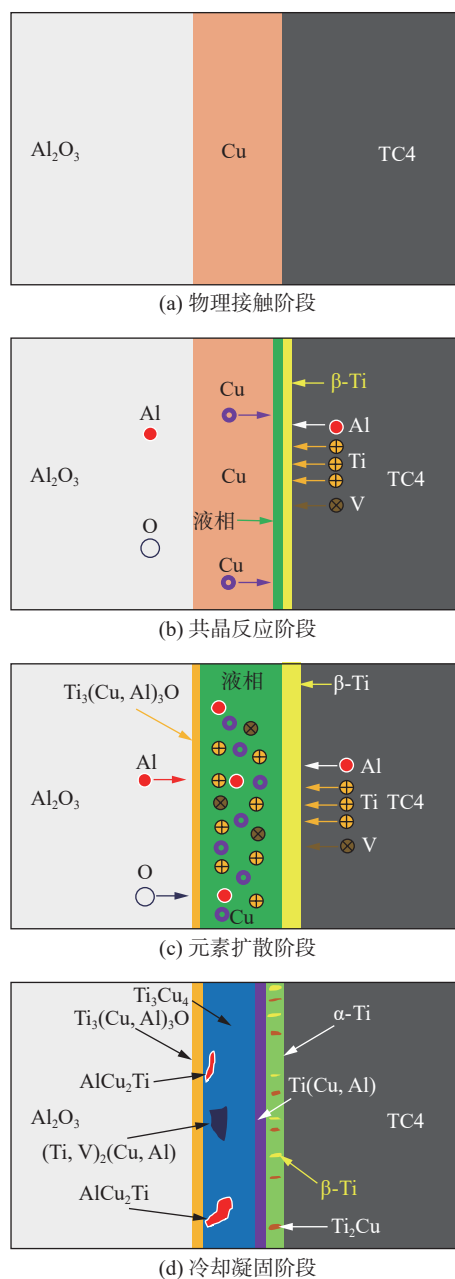


图 9 钎焊接头显微组织形成机理

Fig. 9 Brazed joints microstructure formation mechanism. (a) physical contact stage; (b) eutectic reaction stage; (c) elemental diffusion stage; (d) cooling and solidification stage

软化,然而,并未发生共晶反应,且与 Al_2O_3 和 TC4 之间紧密接触.为 Cu 与 TC4 之间的相互作用和界面反应提供了前提,无化学反应发生,如图 9(a) 所示.当温度上升至 875°C 时,Cu 与 TC4 接触处的局部区域开始出现液相.随着炉内温度继续升高,液相区逐渐扩大并向 Al_2O_3 侧扩展.钎料中 Cu 原子向 TC4 内扩散,在 TC4 侧形成 $\beta\text{-Ti}$ 层.TC4 中的 Ti 原子、Al 原子和 V 原子向液相中扩散,如图 9(b) 所示.随着温度进一步提高至钎焊温度时,Cu 全部与 TC4 发生共晶反应,并且液相中的 Ti 原子和 Cu 原子在 Al_2O_3 侧富集,与 Al_2O_3 中的 Al 原子和 O 原子发生反应,形成 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 化合物.随着保温时间的增加, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 连续成层,部分液相由于高温下的流动性,开始溢出接头.液相中的 Cu 原子仍继续向 TC4 内扩散并向其中固溶, $\beta\text{-Ti}$ 层厚度进一步扩大,如图 9(c) 所示.

当保温时间结束,炉内温度开始下降时,在液相区发生等温凝固.起初液相区 Ti 元素含量高,液相中生成 $(\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al})$ 和 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$.此外,液相中存在着 Al_2O_3 解离的 Al 原子和 TC4 向液相区扩散的 Al 原子,这些游离的 Al 原子不仅会固溶于 Cu 原子中,还会直接与 Ti 原子和 Cu 原子发生反应,在凝固过程中生成 AlCu_2Ti ^[24].当液相中 Ti 元素含量下降时,液相中生成 $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Al})$ 和 Ti_3Cu_4 ,直至 A_2 区完全凝固. A_3 区中的部分 $\beta\text{-Ti}$ 发生共析转变,生成 $\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$,最终在 A_3 区形成 $\beta\text{-Ti} + \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$ 花纹状组织.至此 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TC4}$ 钎焊接头界面完全形成,接头界面结构如图 9(d) 所示.

3 结论

(1) 在 910°C 下,保温 10 min 的钎焊接头的典型界面显微组织为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}/\text{AlCu}_2\text{Ti} + (\text{Ti},\text{V})_2(\text{Cu},\text{Al}) + \text{Ti}(\text{Cu},\text{Al}) + \text{Ti}_3\text{Cu}_4/\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}/\text{TC4}$.

(2) 随着钎焊温度的升高, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度先增加后基本不变,焊缝整体宽度逐渐减小.接头的抗剪强度随温度的升高先增大后减小,在 910°C 时达到最大抗剪强度 102 MPa, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层的厚度与接头中金属化合物的晶体大小和分布是影响接头力学性能的主要原因.

(3) 随着保温时间的增加, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al})_3\text{O}$ 反应层厚度逐渐增加,接头整体宽度逐渐减小.接头的抗

剪强度随保温时间的增加先增大后减小,在 10 min 时达到最大抗剪强度 102 MPa.

参考文献

- [1] ZHANG D K, WEI Z B, WANG K H, *et al.* Brazing of Al_2O_3 -6061 aluminum alloy based on femtosecond laser surface groove structure[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(24): 36953 – 36960.
- [2] ZHANG Q, LU Y, WANG J, *et al.* Enhanced bonding of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints brazed by $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ master alloy interlayer[J]. *Vacuum*, 2021, 185: 110000.
- [3] JIANG N, SONG X Q, BIAN H, *et al.* Interfacial microstructure evolution and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints brazed with Ti-Ni-Nb filler metal[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 3901 – 3912.
- [4] QIU D C, GAO Z, BA X L, *et al.* Vacuum brazing of SiC_p/Al composites and TC4 titanium alloy: microstructure evolution and mechanical properties[J]. *Vacuum*, 2023, 218: 112662.
- [5] LIANG Y Z, DONG K W, YANG Y, *et al.* Vacuum brazing of YSZ ceramic and TC4 alloy with a $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}$ high entropy amorphous alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2022, 854: 143815.
- [6] WANG W, LUO Z Y, WANG G, *et al.* 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.
- [7] ZHU Q Y, CAI Y Y, LIU Z, *et al.* Brazing Al_2O_3 to 4J42 using Ag-Cu-Ti/Cu/BNi-2 composite fillers with different thicknesses of Cu interlayer[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(6): 9779 – 9788.
- [8] ZHU Q Y, LI S H, HU K J, *et al.* Enhanced mechanical properties and thermal cycling stability of Al_2O_3 -4J42 joints brazed using Ag-Cu-Ti/Cu/Ag-Cu composite filler[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(21): 30247 – 30255.
- [9] ZHANG J J, XIE D H, LI Q S, *et al.* Effect of holding time on the microstructure and strength of tungsten/steel joints by HIP diffusion bonded using a Cu interlayer[J]. *Materials Letters*, 2020, 261: 126875.
- [10] WU B S, DONG H G, MA Y T, *et al.* Bonding mechanism of TC4 titanium alloy/T2 copper vacuum diffusion bonded joint with nickel as transition interlayer[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2024, 131: 1309 – 1320.
- [11] YANG B, LI C, WANG X Y, *et al.* Enhanced $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Zircaloy-4}$ interfacial bonding by using copper as an interlayer[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2023, 871: 144914.

- [12] NIU S Y, WU X F, YANG Z W, *et al.* Interfacial microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2 ceramic and TC11 alloy joint diffusion bonded with a Cu interlayer[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 130 – 137.
- [13] XUE H T, LI T, GUO W B, *et al.* Effect of graphite content on microstructure and properties of Al_2O_3 ceramic and 304 stainless steel brazed joints[J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 131050.
- [14] JIA Y, LI T, CHEN X G, *et al.* Graphite-reinforced AgCuTi/Cu foam composite filler to braze Al_2O_3 ceramic and 304 stainless steel[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(13): 21296 – 21307.
- [15] PENG Y, LI J L, SHI J M, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 ceramic and Ti_2AlNb alloy joints brazed with Al_2O_3 particles reinforced Ag-Cu filler metal[J]. *Vacuum*, 2021, 192: 110430.
- [16] FAN B B, XU J K, LEI H C, *et al.* Microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ joints brazed with Ag-Cu-Ti + Zn composite fillers[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(13): 18551 – 18557.
- [17] DONG D, ZHU D D, LIANG Y F, *et al.* Microstructure, characterization of interfacial phases and mechanical properties of high Nb-TiAl/ Al_2O_3 joints brazed by novel Nb particle-reinforced Ag-Cu filler alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 11: 1942 – 1952.
- [18] DENG Y Q, SHENG G M, WANG F L, *et al.* Microstructure evolution and mechanical properties of transient liquid phase bonded Ti-6Al-4V joint with copper interlayer[J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 1 – 7.
- [19] SONG X G, CAO J, CHEN H Y, *et al.* Contact reactive brazing of Ti53311S alloy using Cu foil as interlayer: interfacial microstructure and joining properties[J]. *Materials & Design*, 2013, 46: 895 – 901.
- [20] WANG Y, XIA Y H, YANG Z W, *et al.* Interfacial microstructure and mechanical properties of TC4/ Ti_3SiC_2 contact-reactive brazed joints using a Cu interlayer[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(18): 22154 – 22164.
- [21] CAO J, ZHENG Z J, WU L Z, *et al.* Processing, microstructure and mechanical properties of vacuum-brazed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$ joints[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 535: 62 – 67.
- [22] QIU Q W, WANG Y, YANG Z W, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 ceramic and Ti6Al4V alloy joint brazed with inactive Ag-Cu and Ag-Cu + B[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(8): 2067 – 2074.
- [23] ONG F S, TOBE H, SATO E, *et al.* Intermetallics evolution and fracture behavior of Nb interlayer inserted $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ joints brazed with AgCuTi filler[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2019, 762: 138096.
- [24] WANG J L, YANG Z W, WANG Y, *et al.* Microstructural stability and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kovar 4 J34}$ joint vacuum brazed using Ag-5Cu-1Al-1.25 Ti (wt%) filler metal[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 72: 553 – 564.
-
- 作者简介:戴必胜, 硕士研究生; 主要研究方向为材料连接技术; Email: dai_bi_sheng@163.com.
王刚 (通信作者), 博士, 教授; Email: gangwang@ahpu.edu.cn.

(编辑: 汤明日)