

铜与异种材料钎焊的研究进展

龙飞^{1,3}, 宋克兴¹, 张召琦¹, 王策^{2,4}, 何鹏^{2,4}, 孙军³

(1. 河南省科学院材料研究所 河南省先进导体材料重点实验室, 河南 郑州 450046)

(2. 哈尔滨工业大学 郑州研究院, 河南 郑州 450018)

(3. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(4. 哈尔滨工业大学 材料结构精密焊接与连接全国重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 综述了铜的基本属性、结构性和功能性应用, 分析了铜钎焊的工艺特点和接头特性。通过评述铜与钢、铝、钛、陶瓷、碳基材料等异种材料的钎焊研究现状, 列举了铜与异质结构钎焊的研究实例, 剖析了具体钎焊过程中钎料选用、工艺制定、中间层设计、钎焊装备使用及检测检验的注意事项, 指出连接结构和接头界面设计的重要性。提出绿色、智能、可靠、低成本是铜钎焊的发展方向, 为铜的工程应用和含铜的异种材料连接结构的钎焊制造提供技术参考。

关键词: 铜与异质钎焊; 钎缝界面组织; 金属间化合物; 接头残余应力

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0818-19

1 引言

铜是一种具有优异导电、导热、耐磨及可塑性, 且耐非氧化性酸和碱的金属。我国是产铜大国, 据中国有色金属工业协会数据显示, 2023年, 我国铜加工材综合产量为2085万吨, 占全球产量的60%, 连续21年居世界首位, 可供各行各业使用。铜是保障国家战略安全, 提升现代生活质量不可或缺的材料, 广泛应用于航空航天、国防军工、海洋工程、超/特高压、家用电器、消费电子等领域(如图1所示), 是提升现代生活质量的重要基础材料, 研究铜具有重要的理论和工程意义^[1-3]。

近年来, 随着科技的进步和产业的升级, 铜的研究逐渐深入, 开拓出了越来越广的应用范围, 在工程应用中也凝练出了越来越多的科学问题, 其中涵盖了材料科学、物理学、化学工程等多个方向。研究者在铜及其合金的微观结构、力学性能、加工工艺等方面取得了显著进展。铜的工程应用范围十分广泛, 整体上主要可分为结构性应用与工程性应用2大类。

在结构性应用方面, 铜常用作机械零部件。例如, 铜合金(如青铜)常用于制造滚动轴承中的滑动表面, 这种材料具有良好的耐磨性和自润滑性。在需要耐磨损和腐蚀的环境中, 铜合金可以用作齿轮的材料, 尤其适用于冲击和摩擦较小的场合, 如机床传动系统。由于具有良好的耐腐蚀性和强度, 铜及其合金广泛应用于阀门和泵的

制造, 尤其是在水处理和化工行业, 铜制阀门能够有效抵御腐蚀, 延长使用寿命。铜合金(如紫铜和铝青铜)因其良好的弹性和韧性, 常用于制造防震和减震组件, 如减震器和支架。这些组件能够有效吸收冲击和振动, 保护设备免受损害。铜由于其优良的耐腐蚀性和可塑性, 广泛应用于制造密封环和垫片, 保证机械连接处的密封性能。在汽轮机和内燃机中, 铜制密封件有助于维持系统的稳定运行。由于铜优良的加工性能, 这些连接件能够方便地进行加工。

在功能性应用方面, 铜的应用也非常广泛。铜由于其优良的导电性能, 在电气领域常用于导线和电气设备中的接触点和连接器, 如保障超/特高压输电安全的铜合金触头, 保障高铁运行的铜合金弓网接触线等。由于铜具有优良的导热性和耐腐蚀性, 在汽车和航空航天工业中, 常被用于制造发动机部件和冷却系统、传热系统组件。例如, 汽车的散热器和发动机缸体通常会使用铜合金, 以提高耐腐蚀性和散热能力。此外, 空调的冷凝管与热水器也会用到大量的铜。铜因其独特的紫红色外观而常用于装饰性应用, 但需要注意的是, 铜氧化后的颜色变化可能会影响其外观, 对于一些装饰性应用(如建筑材料和工艺品), 氧化后的铜表面可能不被接受。因此, 在这些应用中, 通常需要采取措施防止氧化, 例如涂覆保护层或采用保护性合金。铜因其优异的稳定性和导电性而被广泛应用于制造高精度仪器的关键部件, 例如传感器壳体。

收稿日期: 2024-09-28

基金项目: 河南省科学院高层次人才科研启动项目(241820062)

作者简介: 龙飞, 男, 1993年生, 博士, 助理研究员, 河南省科学院材料研究所, 河南 郑州 450046, 电话: 0371-63881866, E-mail: justlf@126.com

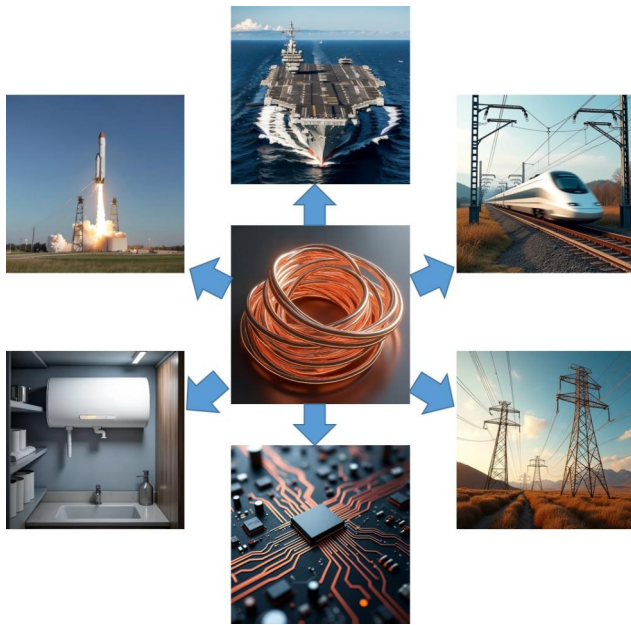


图1 铜在不同领域的应用

Fig.1 Application of copper in various fields

铜用在功能器件和结构器件上时,常常需要与其他金属/非金属进行连接,实现铜与其他金属/非金属的连接是其进一步实用化的关键。当铜与异种材料连接的结构是需要装配的复杂结构,不适宜于整体成型,而对连接强度和接头致密度要求又较高时,焊接就成为了良好的选择。然而,由于铜的熔点较高,常规的熔焊方法不宜焊接与铜熔点差异较大的金属,因此,铜的焊接通常采用钎焊方式。铜钎焊接头由于具有良好的导电性、导热性,在多个领域得到了应用,如制造电路板、散热器、传感器、电解槽、汽车换向器等。铜可以与钢、铝、钛、陶瓷、碳基材料等异种金属/非金属进行钎焊。铜与异种材料钎焊时,存在着一些问题,一部分是由铜自身的性质引起的,另一部分是由于铜与异种材料的性质存在较大差异引发的。

铜在加热条件下可以与氧气反应生成氧化铜,在500℃左右铜的表面会变黑,这是因为形成了一层氧化铜,而氧化铜的部分性能明显低于铜。在导电性方面,铜的氧化物电阻要远高于铜,铜氧化物的形成会明显降低材料的导电性能,这对电气连接和电子元件连接是非常不利的,因此这类应用要极力避免在钎焊时铜发生氧化。在铜的钎焊过程中,氧化层也会影响金属间的结合,从而影响钎焊接头强度,在钎焊前也应去除表面的氧化物。铜的钎焊通常以气体保护焊和真空钎焊的形式进行。此外,使用超声波辅助钎焊可以去除氧化膜,在大气气氛中也可使用超声波辅助进行铜合金的钎焊^[4-12]。

此外,铜在高温钎焊条件下有可能发生软化问题,而软化问题会导致其强度、硬度和韧性降低,从而影响材料的承载能力和抗变形能力,软化的铜材料在反复加载下

更容易发生疲劳破坏,导致产品或结构的使用寿命显著缩短。总的来说,铜软化问题若不加以控制,将对工业应用中的组件性能和安全性造成显著影响。因此,在材料选择和钎焊工艺设计中,必须充分考虑铜材料的软化特性,以确保其在特定应用场景中的可靠性,必要时需要采用较低熔点的钎料,来规避铜的软化问题。

铜的热膨胀系数为 $16.6 \times 10^{-6}/K$,而大部分与铜钎焊的常见材料,热膨胀系数均与铜的热膨胀系数差异较大(如表1所示),因此,当钎焊温度较高时,热膨胀系数不匹配就会引发较高的残余应力,从而严重影响接头性能。

另一方面,在进行工程用试验件的开发时,需要谨记的一点是,残余拉应力的大小与试件厚度也有很大的关系,更厚的试件会有更大的残余拉应力^[13]。例如,铜与陶瓷的钎焊会出现“小尺寸试验件不裂,大尺寸服役件开裂”的现象,在使用小尺寸试验件模拟大尺寸服役件工况时,需要特别注意。通过一系列梯度实验,能够找出某钎焊工艺对应工件的最大可钎焊厚度,如果最大可钎焊厚度不能满足服役需求,可以通过缓释应力、降低钎焊温度等方式提升最大钎焊厚度,这也是对铜与其他异质材料钎焊工作者而言一个重要的努力方向。

本文综述了各科研人员针对铜与异种材料钎焊开展的工作,从针对钎焊接头组织、力学性能进行调控的角度出发,讨论了各位学者关于调控所尝试的各种方法,展示了铜的各种钎焊结构应用,从成分影响、钎料选择、接头设计注意事项等多角度分析了钎焊材料、工艺的优化思路,本文将为铜与异种材料钎焊研究提供重要的参考。

2 铜与异种材料的钎焊的研究现状

2.1 铜与钢的钎焊

钢作为一种典型的结构金属,常用作设备的主体结构,而铜优异的导电、导热性能是钢所不具备的,因此,在许多应用场合,需要将铜与钢进行焊接。由于液态铜对

表1 与铜钎焊常见材料的热膨胀系数

Table 1 Thermal expansion coefficients of common materials brazed to copper

Material	Thermal expansion coefficient/ $\times 10^{-6} K^{-1}$
Copper	16.6
Steel	9-12
Aluminum	23-24
Titanium	8.6
Ceramics	3-8
Graphite	2-5
Diamond	1-4.5
C/C composites	1

钢的渗透能力极强,因此为了避免高温下产生明显的渗透裂纹,通常不采用熔化焊的方式来连接铜钢。铜钢的钎焊可采用多种钎料,在对导电性能和强度要求均较高的场景中,常采用银基钎料对铜和钢进行钎焊。Wang^[14]等人使用 72Ag-28Cu 共晶钎料成功钎焊了低温超导磁体系统中的不锈钢/铜接头(热屏蔽层),试样的钎着率达到了 100%,钎焊接头中未发现裂纹和缺陷,316L 不锈钢管与铜接头的抗剪强度为 205 MPa,断裂方式为韧性断裂。Cao^[15]等人采用 Ag-Cu-Sn-Zn 系钎料对黄铜和钢进行了感应钎焊,成功实现了无缺陷连接。研究表明,钎焊接头的组织主要由 Ag 基固溶体和 Cu 基固溶体组成。随着钎料中 Ag 含量的增加,针状共晶组织的比例也相应提升,导致钎焊接头的强度有所降低,但其抗拉强度仍然超过 300 MPa。许建平^[16]等人采用 Ag-Cu-Zn 钎料对 16Mn 钢和纯铜进行了钎焊研究。结果表明,钎料中的银元素在铜侧含量较高,而在 16Mn 钢一侧含量则相对较低,这意味着银元素对 16Mn 钢的润湿性相对较弱。当钎焊温度超过 800 °C 时,随着温度的进一步升高,铜基固溶体迅速长大,抑制了铜侧银铜固溶体的形成。因此,银向铜侧的扩散也受到限制,合金强度由此受到影响。微量银的添加即可对部分合金的组织 and 力学性能产生重要影响^[17-20],银基钎料作为含银量较高的钎料,在钎焊铜/钢接头时,生成足够量的银铜固溶体对于确保接头强度至关重要。在使用银基钎料对铜和钢进行钎焊时,要合理控制热输入,防止钎缝中因出现过多的铜基固溶体而影响足够量的银铜固溶体生成^[21-24]。

除银基钎料外,锡基钎料也在铜/钢的钎焊中常用。例如,石珂^[25]等人通过高频感应钎焊工艺,采用 Sn-Cu 钎料对 T2 紫铜与 316 不锈钢进行了钎焊,实现了铜钢结构的包覆。作为连接铜钢的中间介质,Sn 起到了过渡金属的作用,形成了导电性能优良、连接强度良好的过渡层和良好的结合界面。研究表明,在有 Cu_6Sn_5 生成的前提下,提高加热温度和保温时间,会导致 Cu_3Sn 的生成量增加,因为 Cu_3Sn 是由 Cu_6Sn_5 和固态 Cu 反应生成的。这种 Cu_3Sn 生成量的增加会导致试样的导电率下降,进而影响阴极板的性能。李想^[26]等人采用高频感应钎焊技术,使用 SnCu0.7 钎料成功钎焊了用于电解铜阴极板的钢包铜杆结构(示意图见图 2)。微观组织分析表明,钎焊界面结合良好,中间层的存在有效地缓解了铜对钢的渗入,同时 Sn 向界面两侧均有扩散,形成的过渡层整体较为致密。

铜与钢的钎焊接头通常具有良好的连接强度,但由于材料间热膨胀系数的差异,接头处可能会产生残余应力甚至应力集中,从而影响其强度。在实际应用中,往往有必要进行力学性能测试,以验证钎焊接头的可靠性和质量。

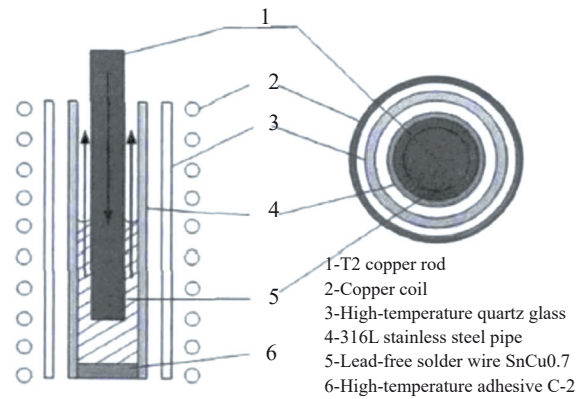


图 2 钢包铜杆结构钎焊示意图

Fig.2 Schematic diagram of brazing between a steel shell and a copper rod^[26]

2.2 铜与铝的钎焊

由于铜的储量并不十分丰富,探索代铜材料就成为了必然的趋势。以铝代铜是一条重要的技术路径,然而在大多数应用场景下,无法做到使用全铝件替代全铜件,因此通常情况下是铜、铝组合使用,在这样的需求下,铜铝焊接对实现以铝代铜具有重要意义。

在铜铝焊接中,熔焊与压力焊存在着一定的局限性,具体表现为铜铝的熔点相差较大,使用熔焊不易焊合,以及铜铝之间容易形成脆性金属间化合物,使用压力焊无法避免 Al-Cu 脆性相的生成等。钎焊作为一种操作简单、无需熔化铜铝、可引入中间金属元素的焊接工艺,在铜铝连接中具有广阔的应用前景。铜铝焊接中最常见的脆性相为 Al_2Cu ^[27-31],在钎焊过程中应尽量避免其生成。例如,薛松柏^[32]等人就使用 Al-Si 系钎料,对 Al/Cu 接头进行钎焊,通过硅先于铝与铜反应生成铜硅化合物从而减少 Al_2Cu 脆性相的生成。杜隆纯^[29]等人通过在硬铝 2A12 表面镀上一层 Ni-P 涂层与铜进行钎焊,有效地避免了脆性化合物 Al_2Cu 对接头的不良影响。

铝与铜钎焊的常用钎料为锌基钎料(中温)与锡基钎料(低温),由于 Zn 对 Cu 和 Al 均能产生良好的润湿,因此 Zn 元素常用于钎焊 Cu/Al 合金接头的钎料中。但 Zn 元素的熔点较高,部分锌基钎料钎焊温度接近铝的熔点,操作不当有引发铝端烧蚀的风险。相比之下,锡基钎料中的 Sn 元素起到了降低钎焊温度的作用,钎焊温度与铝的熔点相距较远,也具有较好的应用前景。

关于使用锌基钎料钎焊得到的铝/铜接头,部分学者开展了一些研究。例如,朱艳^[33]等人使用 Zn-8Al 钎料对纯铝和紫铜进行了感应钎焊研究,结果表明,当钎焊时间较短、钎焊电流较低时,金属间化合物层较薄,仅有部分金属间化合物在钎缝中呈笋状生长;当钎焊时间较长、钎焊电流较大时,金属间化合物层明显变厚,且在钎缝中占据了较大比例。此外,钎焊接头的剪切强度随着钎焊时

间和电流的增加,呈现先升高后降低的趋势。在钎焊电流为340 A,钎焊时间为9 s时,达到最大值128.5 MPa。张满^[34]等人采用Zn-Al系钎料对紫铜和纯铝进行钎焊,研究了铝添加量对钎焊接头组织性能的影响。研究表明,使用Zn-2Al钎料钎焊得到的接头主要由锌基固溶体组成。随着铝含量的增加,钎缝中开始出现金属间化合物相 CuAl_2 。当铝含量达到22%(质量分数)时, CuAl_2 变得粗大,且不均匀地分布在钎缝中。钎焊接头的抗剪强度随着铝含量的增加先提高后降低,在铝含量为15%时达到最大值,为44.04 MPa,此时 CuAl_2 相在钎缝内部呈细小均匀分布。Xiao^[35]等人采用近共晶Zn-3Al钎料,在400、440和480 °C下进行Cu/Al异种金属的超声辅助钎焊,研究了钎焊温度对Cu/Al接头组织和力学性能的影响。研究表明,在超声振动的辅助下,铜/铝钎焊接头均能实现良好的冶金结合。在400 °C下进行钎焊时,钎料层的组织呈现不均匀状态,Cu界面形成较厚的 CuZn_5 金属间化合物层。然而,当钎焊温度提高至440 °C时,钎料层的微观组织显著细化并分散,Cu界面的金属间化合物层形成了 $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 的薄锯齿状结构。当进一步将钎焊温度提高至480 °C时,钎料的粗化程度显著增加, $\text{Al}_{4.2}\text{Cu}_{3.2}\text{Zn}_{0.7}$ 金属间化合物层的枝晶结构也显著扩大。钎焊接头的室温抗拉强度在440 °C下钎焊时最高,达到78.93 MPa。

关于微量元素的添加对Zn-Al钎料钎焊Cu与Al的影响,部分学者开展了一些研究。Ji^[36]等人研究了不同Ce含量对Zn-22Al钎料和Cu/Al钎焊接头性能和组织的影响。研究表明,添加0.03%(质量分数)的Ce可使Zn-22Al钎料在Cu基体上的扩散面积提高29.7%,同时显著增强了合金的抗氧化性能。随着Ce添加量的增加,接头的抗剪强度先提高后降低,在Ce添加量为0.05%时达到最大值91.3 MPa,相比于Zn-22Al提高了30.3%。此时,钎料的显微组织相比于Zn-22Al更加细致和均匀。随着Ce含量的进一步增加,接头强度逐渐降低。当Ce含量超过0.5%时,接头的抗剪强度甚至低于使用Zn-22Al钎料钎焊所得接头的强度,断口表面出现了一些硬脆的含Ce金属间化合物颗粒。Ji^[37]等人还研究了Ti对Zn-22Al-xTi钎料钎焊性能及铜/铝钎焊接头性能的影响。研究表明,当Ti含量从0.01%增加至0.05%(质量分数)时,Zn-22Al合金的显微组织明显细化,接头的抗剪强度先升高后降低。当Ti含量为0.03%时,接头的抗剪强度达到最大值85.04 MPa,比采用Zn-22Al钎料钎焊的接头高13.4%。在针对铜基体的润湿性试验中,Zn-22Al-0.03Ti钎料在铜基体上的扩散面积比Zn-22Al钎料增大了60.4%。Gancarz^[38]等人等在Zn-Al钎料中添加了少量铟,研究了Zn-Al-In合金的热性能和润湿行为。研究表明,铟的加入降低了锌铝钎料的熔化温度。

电阻率测量结果表明,在Zn-Al共晶中添加铟后,三元合金的电阻率高于Zn-Al共晶合金。与Zn-Al共晶合金相比,Zn-12Al-0.5In合金的热膨胀系数较低,而Zn-12Al-1.0In和Zn-12Al-1.5In合金的热膨胀系数则较高。随着合金中铟浓度的增加,Cu和Al基底上的Zn-Al-In钎料的表观润湿角减小。Ye^[39]等人研制了一种新型的Zn-36.4Al-2.2Si钎料,成功地获得了耐腐蚀的Al/Cu钎焊接头,并与使用市产Zn-22Al钎料进行钎焊的Cu/Al接头进行了比较。研究表明,Al/Zn-36.4Al-2.2Si/Cu接头在5%(质量分数)的NaCl溶液中进行盐雾试验42 d后仍保持34 MPa的抗剪强度,而Al/Zn-22Al/Cu接头在盐雾试验15 d后就发生断裂。Janusz^[40]等人研究了在Zn-12Al(原子分数)钎料中添加0.5%、1%、1.5%(原子分数)的Cu或Ag对钎焊Cu/Al接头的影响。研究表明,在铜一侧,从铜基底向钎缝内部依次形成了 CuZn 、 Cu_5Zn_8 和 CuZn_4 3种界面层,而在铝一侧则并未观察到界面层的形成。相反,观察到了铝基底发生溶解,并且富铝颗粒大量迁移至钎料中。

关于用于钎焊铝/铜接头的锡基钎料,部分学者开展了一些研究。例如,徐新犬^[41]等人使用Sn-Bi系钎料钎焊Cu/Al接头,研究了焊后热处理温度和保温时间对接头性能的影响。研究表明,随着热处理温度从150 °C升高到300 °C,接头的剪切强度逐渐提高。随着热处理时间的延长,钎缝中的共晶组织逐渐变得细小,Cu-Al固溶体逐渐聚集并扩散,接头的剪切强度呈现出先提高后降低的趋势。Huang^[42]等人研究了使用Sn-9Zn-xAg(x=0,1,1.5,2,3)钎料钎焊的Al/Cu接头力学性能。研究表明,随着Ag含量的增加,Sn-9Zn-xAg钎料的共晶组织中细小Zn颗粒的数量减少,而粗化枝晶 AgZn_3 相的体积则显著增加,导致接头的抗剪强度逐渐降低。Huang^[43]等人还配置了3种钎焊温度在200 °C左右的近共晶钎料:Sn-8.3Zn-0.73Ag、Sn-8.4Zn-0.44Al和Sn-7.4Zn-0.26Al-0.68Ag(质量分数,%),使用这3种钎料以及Sn-9Zn共晶钎料对Cu/Al接头进行钎焊。研究表明,Ag的添加促进了枝晶 AgZn_3 相的形成,而Al的加入则显著细化了Sn-Zn共晶组织和 AgZn_3 相。在这4种钎料中,Sn-Zn-Al钎料在Cu和Al基底上的润湿性最好,钎焊得到的接头抗剪强度最高。

在电焊机领域,电焊机电缆的芯线通常由数百至数千根直径0.2~0.3 mm的裸铜线绞合而成。这种电缆不仅重且安装时劳动强度大,成本也相对较高。采用铜包铝线制作缆芯的焊机电缆,电缆自身质量减轻、工人劳动强度降低,同时成本也大幅节约。因此,铜包铝线是理想的电焊机导体材料。在实际使用时,该电缆需要一端与铜端子进行连接,尽管这种连接可采用压接法,但这种方式会导致较大的接头电阻,因此钎焊连接被认为是更理

想的选择。然而,由于铜包铝线中的铜层较薄,如果钎焊温度过高,铜层很容易与钎料发生过度的交互作用,易在铜层中形成脆性金属间化合物,从而影响铜层的稳定性。此外,电缆端头的绝缘层也容易被灼伤,因此在钎焊过程中必须使钎焊温度较低,缩短钎焊时间。王洪丽^[44]等人选用在锡基钎料中添加少量铜和银的 Sn95Cu3Sb1Ag1 钎料,其熔点为 231 °C,形状为薄片状,使用小型汽油喷灯火焰沿圆周方向将铜管加热至约 280 °C。生产实践表明,采用该钎焊工艺,能够将电焊机上的铜包铝线缆牢固地连接到电焊机的接线端子上。Das^[45]等人研究了在钎料中添加第 3 种元素 (Al 或 Cu) 对新开发的三元 Sn-9Zn-X 钎料合金显微组织、力学性能和热行为的影响。研究表明,0.5% (质量分数) 的 Al 和 Cu 均能细化组织,并与共晶钎料合金形成金属间化合物。新研制的三元 Sn-9Zn-X 钎料合金的显微组织由细小的针状 α -Zn 相组成,并在 β -Sn 基体中分散着一定量的金属间化合物。当添加铝时,新形成的相为相对较小且形状致密的 Al_6Zn_3Sn 金属间化合物,均匀分布在 β -Sn 相中,这种第二相通过弥散强化机制提高了接头的抗拉强度。相比之下,添加铜时,由于花状 Cu_6Sn_5 和棒状 Cu_5Zn_8 金属间化合物的存在,导致抗拉强度反而下降。Chen^[46]等人研究了不同 Ce 含量对 Sn-9Zn 无铅钎料性能的影响。结果表明,Ce 不仅对钎料的界面结构和力学性能有重要影响,还显著影响 Sn-9Zn-xCe/Cu 的组织 and 可焊性。在添加 0.08% Ce (质量分数) 后,Sn-9Zn-0.08Ce 表现出比 Sn-9Zn 更精细、更均匀的组织,并且由于钎料的表面张力降低,钎料的可焊性明显改善。Ce 的加入导致在钎料/Cu 界面处形成的 Cu_5Zn_8 金属间化合物层比 Sn-9Zn/Cu 的更厚,这是由于更多的 Zn 扩散到钎料/Cu 界面与 Cu 发生了反应。研究还发现,在钎料中添加 0.08% 的 Ce,能够提高接头的力学性能。然而,当 Ce 含量达到 0.1%~0.5% 时,接头强度有所降低,断口分析表明,在断口的韧窝底部出现了一些硬脆的 Cu-Zn 金属间化合物。

除使用单种低温/中温钎料钎焊铝/铜接头以外,部分学者还开发了复合钎焊的方法。例如,曹凯^[47]等人采用分层钎焊的方法,首先在铝板上钎焊一层镀层,然后在镀层表面钎焊一层焊锡层,再在铜板表面钎焊一层焊锡层,最后将两者钎焊,具体示意图如图 3 所示。研究结果表明,使用该工艺制得的铜铝焊接件的剪切强度可达 26 MPa,能够满足行业对铜铝散热器的强度要求,且微观界面没有明显的焊接缺陷,接头具有良好的导热性能。

2.3 铜与钛的钎焊

铜具有良好的导电、导热性,而钛则具有较低的密度、较高的强度与优良的耐腐蚀性,铜/钛接头可以实现两者优势的结合,在航空航天、化工机械、电子工业等领域展现出良好的应用前景,目前已应用在核能装置的散



图3 分层钎焊示意图

Fig.3 Schematic diagram of layered brazing^[47]

热器、物理气相沉积设备、电解冶金等设施上^[48-50]。然而,铜与钛之间容易形成脆性的 Cu-Ti 金属间化合物,这对钎焊接头的力学性能非常不利,从而限制了铜/钛钎焊接头的应用范围。为解决这一问题,众多学者开展了相关研究,主要有 2 种研究思路:

(1) 采用难熔金属充当扩散阻挡层。例如,Deng^[51]等人采用 Mo 扩散阻挡层与 Ag-28Cu-2Ti 活性钎料合金相结合,成功实现了可靠且结合强度高的 Ti/Cu 异种钎焊。研究表明,Mo 扩散层有效地抑制了脆性金属间化合物的形成,形成了由 Ti-Mo 固溶体、钎料扩散后形成的富 Cu 和富 Ag 结构,以及 Mo 中间层组成的无金属间化合物接头。Liu^[52]等人通过在 Ti 基底上沉积 15 μ m 厚的难熔钒 (V) 中间层,并使用 Ag-Cu-Ti 活性钎料合金在 850 °C 下钎焊,可以获得坚固的 Ti/Cu 接头,并且 Cu-Ti 金属间化合物的形成被抑制。研究表明,V 夹层成功阻断了 Ti 与钎料合金之间的相互作用,钎焊接头由连续的 Ti-V 固溶体、未消耗的 V 中间层和剩余的钎料合金组成。由于消除了接头界面处的脆性金属间化合物,钎焊接头获得了与 Cu 母材强度相当的优异抗拉强度 (~220 MPa)。此外,由于钎焊接头的演变主要是 Ti/V 界面缓慢的固态扩散以及 Ag-Cu-Ti 钎料对 V 中间层极为有限的侵蚀,因此可以在较宽的钎焊时间范围内 (2~5 min) 获得理想的无金属间化合物接头,从而实现可靠的高强度结合。Liu^[53]等人还采用银基钎料和铌扩散阻挡层对钛和铜进行了钎焊,研究结果表明,Nb 中间层的加入能够有效阻断 Ti 基体与熔融钎料之间的相互作用,从而彻底消除脆性金属间化合物的形成,最终得到的钎焊接头由 Ti-Nb 固溶体、残余的 Nb 中间层和 Ag 基钎料组成,其结合强度超过了 Cu 基体。同时,熔融态钎料中 Nb 的溶解程度可以忽略不计,而 Ti/Nb 界面处的固态扩散较为缓慢,保持了 Nb 中间层的完整性,从而使接头具备良好的可靠性。

(2) 通过调节钎焊工艺。例如 Shiue^[54]等人采用红外钎焊技术,使用 95Ag-5Al 钎料对 Cu 与 Ti 进行钎焊。研究表明,在 900 °C 下进行红外钎焊所得到的接头,主要由 Cu_2Ti 和 Cu_4Ti 组成。此外,在钎料与 Ti 基体之间的界面

中还观察到了CuTi和Cu₄Ti₃相。相比之下,830和850℃下的红外钎焊接头主要由富Cu相和Ag-Cu共晶组织组成,抗剪强度介于160~198.5 MPa之间。此外,在钎料与Ti基体之间的界面处观察到了Ti₂Cu相和AlCu₂Ti相,这些红外钎焊试样均沿Ti与钎料之间的AlCu₂Ti反应层发生断裂,断口以广泛的解理断裂为主。研究还表明,尽管使用红外钎焊无法完全阻止界面反应层的形成,但由于红外钎焊加热速度极快,其为抑制界面反应层的生长提供了有效途径。Shiue^[55]等人还使用72Ag-28Cu钎料,采用红外钎焊技术对Cu与Ti进行钎焊,研究表明,在800℃下红外钎焊60 s时,试样的断口表面存在Cu₄Ti₃相,接头抗剪强度达到209.7 MPa。相比之下,在850℃下红外钎焊60 s时,试样的断口表面发现CuTi相,CuTi相的存在严重降低了红外钎焊接头的结合强度,其抗剪强度降至89.7 MPa,这表明,钛与铜的钎焊界面层对接头的结合强度起着至关重要的作用。Cui^[56]等人采用低温Sn-Ag-Cu钎料,通过超声波辅助实现了TC4钛合金与纯铜的低温钎焊。研究表明,超声波能有效促进TC4钛合金与Sn-3.5Ag-0.5Cu钎料之间的润湿结合,温度和超声时间对铜与钎料的相互作用有显著影响,但对钛合金与钎料界面的相互作用则没有明显效果。当超声温度为250℃时,接头的抗剪强度达到最大值38.2 MPa。

2.4 铜与陶瓷的钎焊

在电力电子行业、腐蚀性环境和高温应用中,若需要耐用且密封性能良好的接头,对陶瓷与铜进行钎焊是不可或缺的。例如,在电子封装行业,既具备优异散热性能又能提供良好绝缘效果的基板是必不可少的,陶瓷的导热性能要远高于传统的有机基板,具有广阔的应用前景^[57]。铜与陶瓷的钎焊研究具有重要的意义,属于较为前沿的领域。尽管陶瓷具有优良的耐磨性、耐高温性和化学稳定性,但其脆性较大,对应力的敏感度较高。目前,研究所面临的主要瓶颈在于铜与陶瓷的热膨胀系数相差较大,这使得在钎焊完成后的冷却过程中,陶瓷一侧内部很容易产生残余拉应力导致开裂。需要特别注意的是,除了残余拉应力外,钎焊温度接近铜熔点的钎料在钎焊时也会导致铜的晶粒长大,这会影响铜基体的力学性能进而影响钎焊接头稳定性。因此,铜与陶瓷的钎焊,高

温钎料(钎焊温度大于等于950℃)应尽可能避免使用。

陶瓷与金属的钎焊,主要依靠钎料中的活性元素与陶瓷发生反应形成冶金结合,例如,Ti就是一种较为常见的活性元素,Ag-Cu-Ti和Cu-Sn-Ti都是常用于钎焊陶瓷的钎料,Ag-Cu与Cu-Sn钎料对常见金属具有良好的润湿性,而Ti的添加使得钎料对陶瓷也具备了良好的润湿性能。目前,国内外常用的陶瓷基板材料主要有Al₂O₃、AlN、Si₃N₄这几种,这3种陶瓷常见的性能参数列于表2^[58]。

3种陶瓷常用的覆铜技术有所差别,其中AlN与Si₃N₄常用活性金属钎料(active metal brazing, AMB)覆铜技术,Al₂O₃则常用直接覆铜技术。关于Al₂O₃直接覆铜的机理,主要是在1065~1083℃的温度范围内,铜表面能够氧化形成一层较薄的Cu₂O共晶液相,而Cu₂O对Al₂O₃陶瓷和铜均有较好的润湿性,这主要是由于Cu₂O能够与Al₂O₃发生反应生成CuAlO₂/CuAl₂O₄氧化物,从而实现Cu与Al₂O₃陶瓷之间的冶金结合,因此当加热温度处于1065~1083℃之间时,Al₂O₃陶瓷可以实现直接覆铜。

陶瓷覆铜材料在多个领域具有广泛的应用,例如在LED封装、高速通信设备和电力电子领域。

在LED封装领域,LED芯片在工作时会产生大量热量,而AlN陶瓷覆铜基板则凭借其优异的导热性能以及AlN陶瓷本身出色的绝缘性能和耐老化性能,在此领域得到了广泛应用。在高速通信设备中,AlN陶瓷由于其低介电损耗、绝缘性能和耐腐蚀的特性,可以确保信号传输的稳定性。在电力电子领域,随着新能源汽车、云计算(高端芯片)等行业的蓬勃发展,功率半导体器件不断迭代,器件功率不断增加,对陶瓷基板的散热性能也提出了更高的要求,模块封装材料也在不断更新迭代,传统的Al₂O₃陶瓷由于导热系数只有20~30 W·(m·K)⁻¹,不能满足高功率器件的散热需求,因此需要使用新型高散热陶瓷(如AlN、Si₃N₄)来作为高功率半导体器件的基板。

在电力电子领域,陶瓷/铜接头还被广泛用于电力的输配电控制系统(真空开关),这是因为陶瓷具有一些独特的优点,如陶瓷材料具有较高的介电强度,能够有效地防止击穿现象。这使得陶瓷/铜接头在高电压和高频率的操作条件下仍能保持良好的绝缘性能;陶瓷具有较低的介电损耗,这有助于减少在开关操作过程中产生的热量,从而提高设备的效率和可靠性。在真空开关的应用

表2 3种常用陶瓷基板材料的性能参数

Table 2 Performance parameters of three commonly used ceramic substrate materials^[58]

Material	Thermal conductivity/W·(m·K) ⁻¹	Bending strength/MPa	Thermal expansion coefficient/×10 ⁻⁶ K ⁻¹
Al ₂ O ₃	20-30	300-350	6.5-7.2
AlN	170-240	350-400	2.7-4.6
Si ₃ N ₄	60-120	650-850	2.3-4.2

中,由于开关操作时可能会产生高温,而陶瓷/铜接头能够承受高温环境,因此不易变形或失效。陶瓷/铜结构坚固且具有优良的机械强度,可以承受一定的压力和冲击,适用于各种工作条件。陶瓷/铜结构对化学物质具有良好的耐腐蚀性,这对于确保设备长期稳定运行至关重要。

在具体应用中,陶瓷壳体因具有优良的绝缘性,能够有效密封高压高电流电路中产生的火花。在高压直流继电器的带载开断操作中,会产生电弧,但由于陶瓷材料的冷却效应和表面的吸附作用,电弧能够迅速熄灭,从而有效防止因电弧引发的短路和火灾,保障整个电路的安全性、性能和使用寿命。目前这种结构也用在了航空变频交流真空灭弧室中,具体结构如图4所示^[59]。

在陶瓷与铜的钎焊领域,为了解决因热膨胀系数差异过大导致冷却开裂的问题,部分学者开展了一系列研究尝试,主要有以下几种方法:

(1)使用热膨胀系数介于陶瓷/铜之间的钎料。例如,Lv^[60]等人开发了一种添加了TiN的Ag-Cu-Ti复合钎料对Cu和AlN陶瓷进行钎焊,该钎料的成分为68Ag27.5Cu4.5Ti,热膨胀系数为 $19.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,而TiN的热膨胀系数为 $9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,介于AlN($4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)和Cu($17.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)之间,研究表明,加入TiN可以减少钎焊接头脆性反应层的厚度,并促进细小的Ti-Cu金属间化合物颗粒的形成。由于TiN和Cu-Ti金属间化合物相的热膨胀系数分别为 9.4×10^{-6} 和 $8.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,因此钎料中加入TiN颗粒和形成Cu-Ti金属间化合物可以通过复合效应有效降低钎料的热膨胀系数,从而缓解由于钎料与钎焊构件热膨胀系数不匹配而产生的残余应力。相应的钎焊过程中的组织演变示意图如图5所示。

Jin^[61]等人采用Ag-26.7Cu-4.5Ti钎料与W或Ta箔成功钎焊了 Al_2O_3 和Cu,2种接头均表现出良好的界面结合。对于含W箔的接头,连接机制主要是活性Ti在钎料/W界面处吸附后扩散至W箔中,从而形成良好的界面结合。而对于含Ta箔的接头而言,连接机理则主要是Ta与钎料之间发生轻微的溶解和扩散。研究表明,在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 接头中加入难熔金属箔,可以改变接头的应力

分布,降低应力集中值,从而提高接头的抗剪强度,其中采用W作为中间层的钎焊接头形成机理示意图如图6所示。

(2)利用元素的特殊性质进行钎料优化设计。例如,Lu^[62]等人设计了一种含铝的钎料 $(98-x)(\text{Ag}72\text{Cu}28)-2\text{Ti}-x\text{Al}$ (质量分数,%)($0.5 \leq x \leq 2$)用于钎焊Cu与AlN。研究表明,熔点为 660°C 的铝元素降低了钎焊温度,减轻了接头的残余应力水平。另一方面,铝能够与液态钎料中的铜和钛发生原位反应,生成 AlCu_2Ti 金属间化合物,这有助于缓解热膨胀系数的不匹配,提高接头的结合强度。在 850°C 下经过20 min的钎焊,使用AgCu-2%Ti-1%Al制备的AlN/Cu接头获得了最大强度190.5 MPa,是几种钎料中最高的。该接头在陶瓷侧完全断裂,相比之下,其他几种钎焊接头则是从钎料开始断裂,然后扩散到陶瓷基板中。

在陶瓷与铜的钎焊领域,为了解决力学性能不佳的问题,部分学者开展了一系列研究尝试,主要有以下几种方法:

(1)通过添加元素/优化钎焊工艺形成更优化的界面层。例如,Shin^[63]等人研究了在Ag-Cu-Ti钎料中添加Sn对Cu和 Al_2O_3 进行钎焊的效果。研究表明,使用含Sn的Ag-Cu-Ti钎料进行钎焊得到的接头的抗剪强度略高于未添加Sn的Ag-Cu-Ti钎料。在Sn含量为5%(质量分数)时,由于形成了更合适的界面反应层,剪切强度达到最大。Fu^[64]等人在Sn0.3Ag0.7Cu钎料粉末中添加了含量介于2%~8%(质量分数)的钛颗粒($\sim 40 \mu\text{m}$),研究了Ti含量对使用Sn0.3Ag0.7Cu钎料钎焊Cu/ Al_2O_3 接头剪切强度的影响。研究表明,随着Ti含量的增加,铜/氧化铝接头的抗剪强度先增大后减小,当Ti含量为6%时达到最大值25 MPa,这是因为 Ti_6Sn_5 相的析出对接头抗剪强度存在相反的影响。当Ti含量较低时,随着Ti含量的增加,钎焊接头中积累了更多的 Ti_6Sn_5 相,分散的 Ti_6Sn_5 相阻碍了裂纹的扩展,从而提高了接头的抗剪强度,而当Ti含量为8%时,过量的 Ti_6Sn_5 相限制了熔体的扩散,导致部分氧化铝裸露,进而减少了接头的有效结合面积,导致

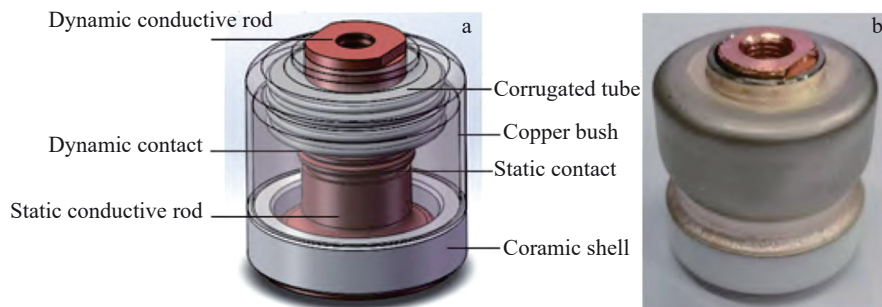


图4 变频灭弧室的结构示意图及样件

Fig.4 Structural schematic diagram of variable frequency interrupter (a) and sample (b)^[59]

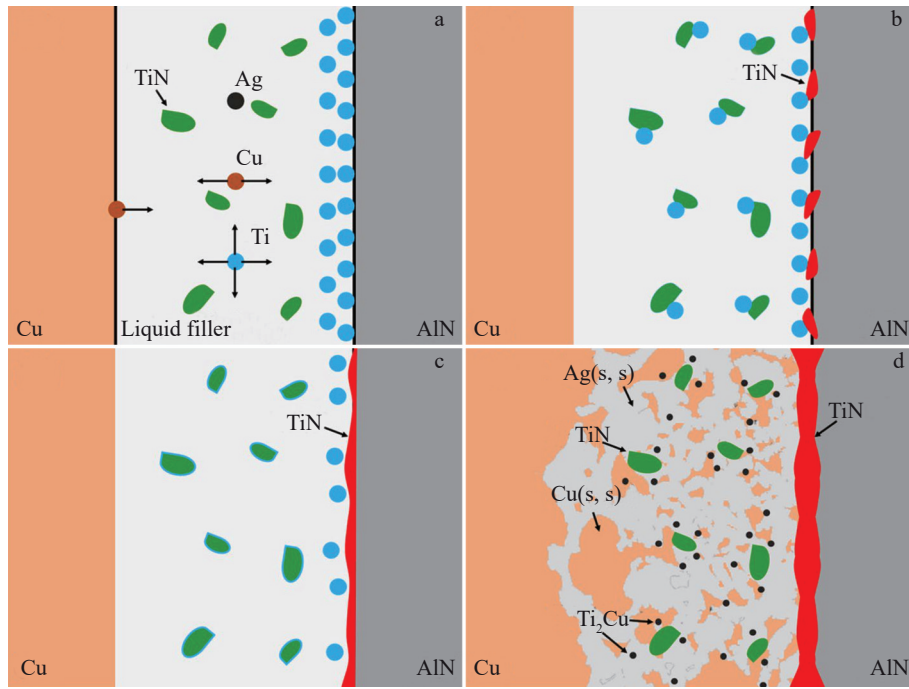


图5 TiN/AgCuTi复合钎料钎焊 AlN/Cu接头的钎焊机制

Fig.5 Brazing mechanism diagrams of AlN/Cu joints brazed with TiN/AgCuTi composite filler^[60]: (a) initial state; (b) Ti enriched to the AlN side with subsequent production of TiN; (c) formation of solid solutions and interfacial reactions; (d) formation of complete brazed joint

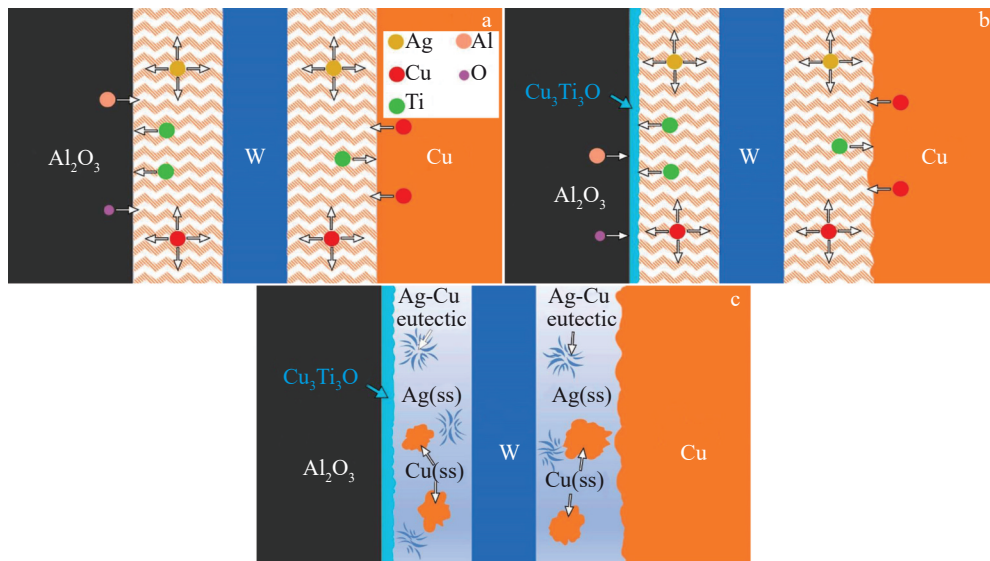


图6 采用W作为中间层的Al₂O₃/Cu钎焊接头界面演变过程

Fig.6 Evolution process of the Al₂O₃/Cu brazed joint interface with W as the interlayer^[61]: (a) braze melting period, (b) isothermal period, and (c) cooling period

抗剪强度降低。Wen^[65]等人采用真空雾化法制备了钛含量分别为2%、3%、3.75%和4.6%(质量分数)的4组Ag-Cu-Ti钎焊粉,并将其调制钎焊膏。采用真空钎焊工艺,在880℃/30min条件下对钎焊膏进行了无氧铜与氧化铝陶瓷的钎焊。研究表明,当Ti含量为2%时,反应层由TiO组成;当Ti含量为3%时,反应层则由TiO和Ti₃Cu₃O组成;而当Ti含量为3.75%时,反应层则由Ti₃O₂

和Ti₃Cu₃O组成;当Ti含量为4.6%时,反应层完全由Ti₃Cu₃O组成。随着Ti含量在2~4.6%范围内的增加,钎料合金在氧化铝陶瓷上的润湿性得到改善,Cu/AgCuTi/Al₂O₃接头的抗剪强度得到提高,当Ti含量为4.6%时,接头抗剪强度最高,达到53MPa,这是由于Ti₃Cu₃O层的晶体结构强度高于Ti-O层。同时,Ti₃Cu₃O颗粒分散在钎焊合金中,起到强化作用,使高Ti含量的接头表现出较

高的抗剪强度。Yuan^[66]等人制备了 6 种不同成分的 Cu-Sn-Ti 合金,其中 Sn 含量范围为 3%~12%(质量分数),Ti 含量范围为 5%~10%(质量分数),用于钎焊 Al_2O_3 与 Cu。结果表明,87Cu-8Sn-5Ti 合金具有良好的熔融特性和微观组织,在 930 °C/10 min 的钎焊条件下,成功获得了无缺陷的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 接头,接头的平均抗拉强度为 154 MPa。Chen 等^[67]使用 50 Bi_2O_3 -40 B_2O_3 -10ZnO 玻璃钎料,在 660~720 °C 的温度范围对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 接头真空钎焊 20 min。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 °C 时,抗剪强度达到最大值 21.1 MPa。此时,钎焊缝中的 ZnAl_2O_4 颗粒细而分散。对接头有弥散强化作用。当钎焊温度达到 700 °C 后, ZnAl_2O_4 颗粒在氧化铝陶瓷侧聚集,玻璃相渗透到氧化铝基材中。随着温度的不断升高, ZnAl_2O_4 颗粒的团聚更加严重,玻璃相向氧化铝基材的渗透加剧,同时伴随着氧化铝颗粒向玻璃的侵蚀。

关于 Cu 与 AlN 的钎焊界面层优化,也有学者开展了一些研究。Palit^[68]等人在共晶 AgCu 钎料中分别添加 2%、5%、8%(质量分数)的 Ti,在 900/950/1000/1050 4 种钎焊温度下对铜与 AlN 陶瓷进行钎焊。结果表明,钎焊接头的界面反应产物主要为 TiN。随着 Ti 含量的提高、钎焊温度的提升和保温时间的增加,反应层的厚度逐渐增大。当钎料中 Ti 的添加量为 2%,钎焊工艺为 1000 °C/2700 s 时,接头的四点抗弯强度最高,达 196 MPa。Zhang^[69]等人采用含有银粉、钛粉和有机介质的浆料涂覆 AlN 基底,在 2 MPa 的恒压下真空钎焊了 Cu/AlN 接头并研究了微观界面的演化机制。研究表明,在 AlN/Cu 界面处,随着 Ti 含量的增加,TiN 反应层从岛型生长转变为连续型生长,并沿着 AlN 晶界逐渐增厚,直至表面 AlN 晶粒完全转变为 TiN。随着 TiN 反应层的连续性增强,接头的剥离强度也逐渐增大,最大值可达 34.6 MPa。

(2) 优化接头设计。例如,朱天军^[70]等人研究了组装间隙对陶瓷套封铜结构钎焊效果的影响,研究表明,当间隙过大时,重力作用相较于毛细作用占据主导地位,钎料在钎缝中铺展的均匀性就会受到影响,从而影响钎焊接头强度;当间隙过小时,钎料在钎缝中流动受限,同样会对钎焊接头强度产生不利影响。许博文^[71]等人研究了铜层的厚度和形状对铜/陶瓷钎焊后陶瓷端残余拉应力的影响。结果表明,在一定厚度范围内,铜层厚度越大,陶瓷相应的残余拉应力就越高。此外,对铜层进行纵向开凹槽处理(如图 7 所示)可以有效地降低陶瓷的残余拉应力。具体而言,当铜层厚度为 1 mm,纵向凹槽宽度和厚度均为 0.5 mm 时,陶瓷内部的最大拉应力相比于不开槽的情况可减少 70%。

(3) 降低铜的粗糙度或施加载荷。ElSawy^[72]等人使



图 7 铜层凹槽示意图

Fig.7 Schematic diagram of slotted copper plate^[71]

用 Ag-Cu-Ti 钎料对 Si_3N_4 陶瓷与粗糙度 R_a 介于 0.1~1.8 mm 之间的铜进行钎焊,研究表明,最光滑的铜表面 ($R_a=0.1$ mm) 钎焊得到的接头剪切强度最大,为 34 MPa,随着铜表面的粗糙度逐渐增加,接头的抗剪强度也逐渐降低。此外,在钎焊过程中对接头施加 2.5 kPa 的载荷,钎焊接头的抗剪强度可达 130 MPa,相比于未施加载荷增加了近 300%。此外,有研究表明^[73-74], Si_3N_4 陶瓷覆铜的铜层在经历多轮温度循环后,铜表面的粗糙度明显增加,进而有可能引发开裂、剥离。研究表明,铜合金表面的粗化现象(又被称为“橘皮现象”)是由于金属层和氮化硅板之间的热膨胀系数差异,在热循环过程中产生的循环热应力导致铜晶粒发生面外位移所致,而热诱导的再结晶或晶界旋转的影响可忽略不计。随着热循环次数的增加,研究者观察到晶体应变倾向于在靠近铜与氮化硅板结合区域的铜层中积累,而在铜层的前部释放。针对温度循环后铜表面粗糙度显著增加的现象,晶粒细化可以在一定程度上减缓此类问题的发生。

关于陶瓷与铜钎焊接头的质量评估,主要包括连接强度、抗热冲击性能和气密性这 3 个方面。其中,连接强度主要包括抗拉强度与抗弯强度。抗热冲击性能主要通过热循环或热冲击试验来表征,如杨春燕^[75]等人在 -65~150 °C 的温度条件下对基板进行温度循环考核,结果表明基板无裂纹、翘起、起皮等缺陷。气密性检测根据不同的应用领域,需要符合对应的国家标准。

2.5 铜与石墨的钎焊

石墨具有良好的耐高温、耐腐蚀、耐磨损、导电和润滑性能,已经在航空航天、核工业和高温传动领域得到了广泛应用。由于铜具有出色的导热能力、较低的生产成本以及成熟的制备工艺,因此常常与石墨连接组成复合结构,以发挥二者的优势。在汽车领域的换向器制造中,由于紫铜的耐磨性相对较差,频繁与碳刷接触会导致其迅速磨损,因此通常需要将铜与石墨连接,以构建具备优良耐磨性、导热性和导电性的电刷结构。钎焊工艺可以实现铜与石墨之间的可靠连接,但铜与石墨的物理性质差异较大,且不能互溶,也无法通过形成金属间化合物实现冶金结合。因此,铜与石墨的可靠钎焊通常需要采用

活性钎料、设计中间层或外加辅助场等方式来实现。

在使用活性钎料进行铜与石墨的钎焊方面,部分学者做了一些研究工作。例如,朱艳^[76]等人采用AgCuTi活性钎料,对铜和石墨进行了真空钎焊研究。研究表明,钎缝的组织结构为3层,从石墨侧至铜侧依次为TiC层、Ag-Cu共晶组织与铜基固溶体,以及钎料与铜的扩散层。随着钎焊温度的升高和保温时间的延长,接头的抗剪强度均呈现先提升后降低的趋势。在870 °C/15 min的工艺条件下,抗剪强度达到最高值17 MPa,可以满足汽车换向器接头的使用要求。谢凤春^[77]等人采用TiZrCuNi非晶钎料对铜和石墨进行了真空钎焊。研究表明,界面组织主要由3部分组成,分别为TiC层、金属间化合物层(以Cu-Ti、Cu-Zr系化合物为主)与铜基固溶体层。钎焊裂纹易在尺寸较大的金属间化合物处萌生,而铜基固溶体的存在则可以对裂纹的扩展起到有效的阻碍作用。当钎焊工艺条件为950 °C/15 min时,得到的接头平均抗剪强度为16.34 MPa,也能够满足换向器接头的服役要求,且引入TiC颗粒或TiB晶须等增强材料对填充层的电阻率影响并不显著。Singh^[78]等人使用AgCuTi活性钎料,将浆糊状钎料与箔状石墨通过真空钎焊的方式,钎焊到了铜包铝上,这类钎焊接头在热管理领域有广泛的应用前景。Zhang^[79]等人设计了一种Ni-Cr-P-Cu钎料,通过真空钎焊的方式,成功地将石墨钎焊到了铜表面,当钎焊温度为1223 K时,接头的最大抗剪强度达到60 MPa,与石墨基体的固有强度基本相当。组织分析表明,在钎料合金与石墨界面处形成了由Cr₃C₂和Cr₇C₃组成的连续碳化物层,其中Cr₃C₂相优先形成,Cr₇C₃相次之。接头的中心部分主要由Ni₃P相构成,并且分布有部分Cu基固溶体。

除了采用传统的AgCuTi与Ni-Cr系钎料以外,也有一些其他围绕铜/石墨钎焊进行的研究。例如,Guo^[80]等人采用平行传热模型对各材料的理论导热系数进行了分析,结果表明,随着石墨体积分数的增加,导热系数显著提高。含76.92vol%石墨的复合材料的理论导热系数是纯铜(397 W·(m·K)⁻¹)的2倍以上。此外,他们采用Sn-Ag-Ti钎料成功钎焊了高导热石墨膜/铜箔,研究表明,当钎焊温度超过825 °C时,石墨膜边缘会形成1 μm以上的碳化物层并积聚。未反应的Ti元素与Cu反应形成CuTi₂,分散在反应层内。随着碳化物层厚度的增加,材料的抗拉强度逐渐提升,在钎焊温度为850 °C时达到最大,为31.94 MPa。Mao^[81]等人的研究表明,添加元素的含量会影响生成金属间化合物的形状和种类。当在Cu-50TiH₂钎料中添加低于15vol%的硼时,在钎料层中原位合成的是针状的TiB晶须,而当硼的添加量超过15vol%时,钎料层中则会生成块状的TiB₂晶须,导致石墨/铜的钎焊接头力学性能恶化。Mao^[82]等人采用

CuTiH₂Ni基钎料(CuTiSiH₂Ni,CuTiH₂Ni+TiC,CuTiH₂Ni+B)在900 °C下实现了石墨与CuCrZr合金的钎焊,研究结果表明,添加了TiC或B的CuTiH₂Ni钎料的接头抗剪强度高于未添加的CuTiH₂Ni钎料,引入TiC颗粒和原位生成的TiB晶须可以起到增强接头强度的作用。与此同时,陶瓷增强剂还能在熔融钎料层中提供非均匀相形核位点,抑制析出相的晶粒长大,起到细晶强化的效果。引入TiC颗粒或TiB晶须等增强材料对钎焊接头的电阻率影响不显著,且CuTiH₂Ni基钎料的接合区电阻率较低,能够满足碳换向器的应用要求,相应的钎焊接头演变机制如图8所示。

在铜/石墨钎焊的中间层研究方面,部分学者做了一些工作。例如,黄晓猛^[83]等人利用Ag-Cu-Ti合金对石墨层进行金属化处理,生成了以TiC化合物为主的中间层。随后,他们使用Sn-Ag钎料将中间层与铜导线进行钎焊,形成了良好的润湿。界面层中间主要由Ag₃Sn化合物构成,靠近铜导线一侧则以Cu₆Sn₃和Cu₃Sn这2种金属间化合物为主。这种接头的抗拉强度达39 MPa,可实现石墨电极与铜导线的可靠连接。刘严伟^[84]等人采用厚度为1 mm的无氧铜作为中间层,并使用Au-Cu-Ti钎料对石墨/铜接头进行钎焊。结果表明,相较于不使用中间层的情况,1 mm无氧铜中间层的应用有效地减缓了裂纹的产生。钎焊接头的结合机制主要是活性元素Ti与石墨反应生成金属间化合物实现冶金结合;与此同时,Ag与Cu元素向铜母材一侧扩散形成固溶体,熔融态钎料渗入石墨的孔隙中,形成“钉扎效应”,进一步增强了接头的强度。Cai^[85]等人在钎焊铜/石墨的复合钎料中添加了一层镍,利用镍的热膨胀系数位于铜和石墨之间的特性,以调节接头的热失配,同时借助镍优越的延展性和可塑性来缓解接头的残余应力。研究表明,添加Ni中间层后,接头的抗剪强度相比于未添加中间层提高了35.7%。Li^[86]等人利用X射线衍射仪成功测量了石墨/铜钎焊接头中残余应力随深度的变化规律。结果显示,所有接头的残余应力普遍为压应力,且应力值从表面向界面逐渐增大。无夹层的接头残余应力值高于有铜夹层和铌夹层的接头,说明铜夹层和铌夹层均能有效地降低接头的残余应力,其中铌夹层的效果更为显著。有铌中间层的钎焊接头强度可达45 MPa,有铜中间层的钎焊接头强度为30 MPa,而无中间层的钎焊接头强度仅为15 MPa,这一结果与实际测得的残余应力值相吻合较好。Zhou^[87]等人使用快速凝固工艺制备的箔状非晶45Ti-30Zr-15Cu-10Ni(at%)钎料,成功钎焊了作为等离子体表面材料的石墨与作为散热器的铜基材料。然而,在未添加中间层的情况下,距界面约2 mm处的石墨基体上出现了明显的裂纹,尤其是在石墨的边角部位。

相比之下,采用极薄的无氧铜和铜箔作为多层中间

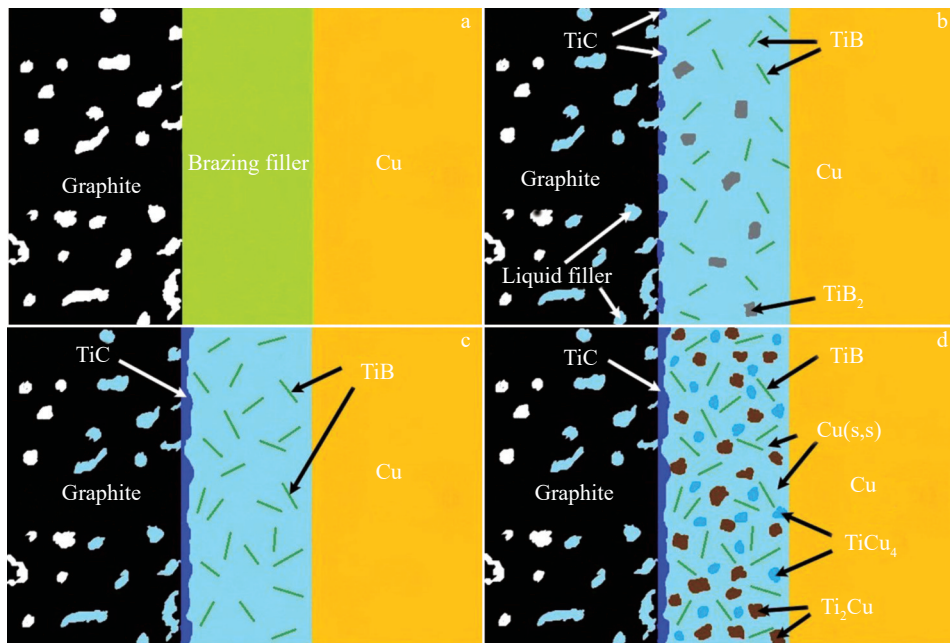


图8 使用(Cu-50TiH₂)+B复合钎料钎焊的石墨/铜接头的界面演变模型

Fig.8 Interface evolution models for the graphite/Cu joints brazed with (Cu-50TiH₂)+B composite filler^[82]: (a) stage before the melting of filler; (b) initial stage after the melting of filler; (c) final stage after the melting of filler; (d) cooling stage

层(如图9所示),能够有效地缓解掺杂石墨与铜之间的残余钎焊热应力。利用电子束装置开展的高热流密度试验表明,在6 MW/m²的热流密度下进行50 s的热加载后,未发现接头热损伤,这一钎焊接头在核工业领域有广泛的应用前景。Zhong^[88]等人对无氧铜和专为核聚变HT-7U装置应用开发的多元素掺杂石墨进行了钎焊,采用的钎料为非晶态45Ti-30Zr-15Cu-10Ni钎料。研究表明,在钎缝和铜基底处未发现宏观裂纹,但在掺杂石墨一侧距离钎缝约2 mm处出现了裂纹,如图10所示。他们还使用ANSYS软件(V8.0)对试样从700 °C冷却至室温时的残余拉应力进行了有限元计算,图11为掺杂石墨/铜接头残余拉伸应力分布图,由图11可知,残余应力的最大值出现在掺杂石墨一侧,残余应力对掺杂石墨的

影响远大于铜基体。分析可知,掺杂石墨的热膨胀系数为4.8×10⁻⁶/°C,铜的热膨胀系数为16.6×10⁻⁶/°C,二者存在较大差异,因此在冷却过程中产生的残余应力将足够高,从而引发开裂。这项研究还表明,采用无氧高导电性铜或钼作为中间层可以降低合金的残余应力,而使用无氧高导电性铜/钼的多层夹层组合则能显著降低合金的残余应力。

在外加辅助场方面,部分学者开展了一些研究。例如,俞伟元^[89]等人采用超声波辅助钎焊的方式,在大气中使用Ag30Cu25Zn4Ti活性钎料成功钎焊了石墨与铜,通过在石墨一侧形成了连续的TiC反应层实现了冶金结合,且超声辅助场破除了钎缝内部的氧化膜,在没有气体保护的氛围下,钎料中的活性元素也没有被氧化。俞伟

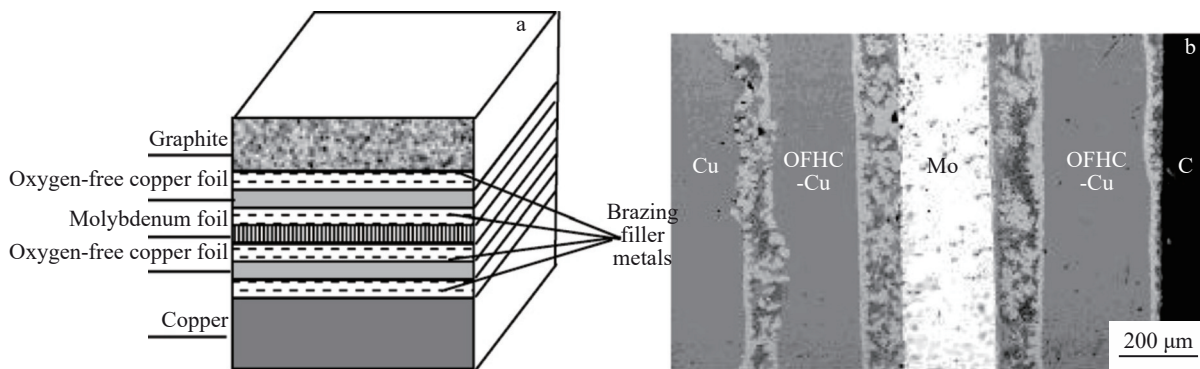


图9 带中间夹层的石墨/铜钎焊接头装配截面示意图及石墨横截面的组织形貌

Fig.9 Schematic diagram of assembly cross-section of the graphite/copper brazed joints (a) and cross-section microstructrue of graphite (b)^[88]

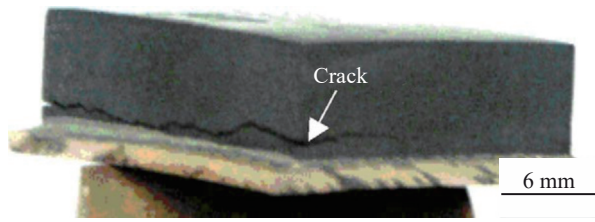


图10 掺杂石墨/铜的钎焊接头

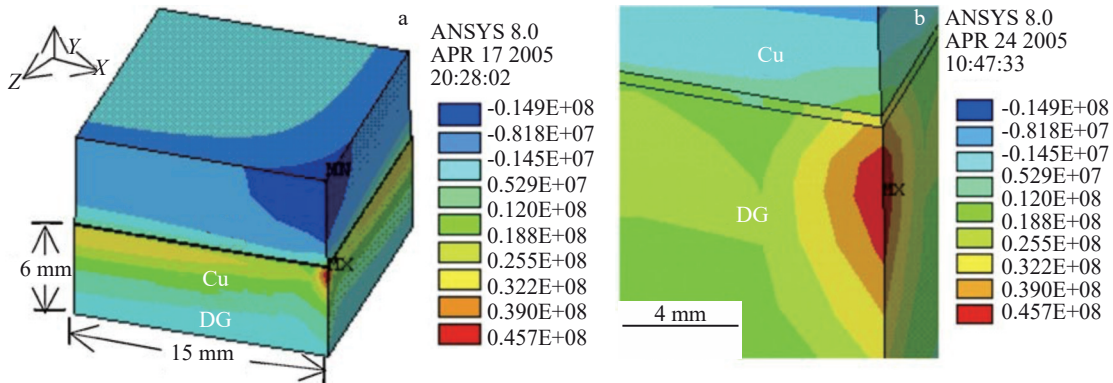
Fig.10 Doped graphite/copper brazed joint^[88]

图11 掺杂石墨/铜接头中的残余应力分布

Fig.11 Residual stress distributions in doped graphite/copper joints^[88]: (a) tensile stress distribution and (b) localized magnified view

的方式来提升铜/石墨钎焊接头的强度。例如,Wei^[91]等人采用Cu-50TiH₂钎料成功钎焊石墨/铜接头,设计了直线和锯齿形2种界面结构。研究表明,界面过渡层主要由Cu基固溶体、Ti-Cu金属间化合物和石墨基底附近的少量TiC组成,直线界面和锯齿形界面的过渡层宽度分别为25~50 μm和490 μm。具有锯齿形界面的抗剪强度可达17.9 MPa,比直线界面的抗剪强度提高2.75倍,这是由于结合面积的增加和断裂路径的偏转,有效地提高了接头强度。

2.6 铜与金刚石的钎焊

在工程应用领域,铜与金刚石的钎焊应用广泛。金刚石作为所有物质中硬度最高的材料,具有优异的耐磨性能,因此铜与金刚石的钎焊被广泛用于制造切削工具、钻头和磨具等产品。例如,金刚石切割片和金刚石磨料可以通过钎焊技术将其涂层固定在铜合金表面,从而实现高效的切割和磨削。值得注意的是,这种结合不仅能显著提升刀具的切削性能,还能有效延长其使用寿命。金刚石的热导率在所有材料中也是最高的,其常温下的热导率甚至是铜的5倍多。铜因其优良的导电和导热性能,被广泛用于电子设备的散热片和连接部件,将金刚石与铜结合可以进一步有效提高散热性能,这对于高功率电子元件和激光器等设备至关重要。此外,金刚石对电磁波的透过频段非常宽,从紫外光波到远红外光波几乎全透明,因此被视为最佳的光学窗口材料,尤其是在高功

元^[90]等人还研究了锡基Sn-4Ag-1Cu-4Ti钎料在超声波辅助下对石墨/铜进行钎焊的效果。研究表明,在钎焊温度773 K下,未在石墨侧发现TiC反应层的生成,钎料中的Ti元素以Sn-Ti化合物的形式存在。石墨侧的结合机理主要是由于超声波的作用导致接头处的石墨颗粒部分脱离从而形成孔洞,而熔融态钎料在毛细作用下渗入这些孔洞,进而形成“钉扎效应”,实现了可靠连接。

除外加辅助场外,也有部分学者通过设计界面结构

率微波窗领域,金刚石由于具有较低的介电常数和极低的介电损耗,能够有效地避免在微波通过时因高频介质损耗引起的局部过热现象。例如,基于高功率微波技术研发的高功率微波武器是定向能武器的一种,不仅能显著提高对导弹等目标的杀伤概率,还具备抗复杂电磁干扰、可破坏隐身目标等作战优势^[92]。然而,输出窗口介质材料的击穿问题已成为制约高功率微波装置向更高功率发展的技术瓶颈。目前,常用的高功率微波窗口介质材料的性能参数如表3所示^[93]。从表3可知,金刚石具有极低的介电损耗,能够最大程度避免在微波通过时因高频介质损耗而产生的局部高温,这为微波装置向更高功率发展提供了有力支持。

此外,频率范围在90~170 GHz,功率水平在5~50 MW的电子回旋共振加热(electron cyclotron resonance heating, ECRH)是热核聚变能研究中用于等离子体的产生、加热、稳定和诊断的重要研究领域之一。电子回旋共振加热的核心组件是回旋管,即一种能够产生MW级毫米波的真空管^[94]。毫米波输出的介质窗口一方面作为等离子体环面处的初级氙包裹边界;另一方面则充当回旋管的输出窗口。因此,出于安全需要,介质输出窗必须能够承受巨大的压力。此外,介质窗口的介质损耗与介电常数必须满足高功率毫米波输出的要求,因为这2个性能参数对毫米波的透过率与吸收率影响极大^[95-96],金刚石材料具有良好的力学性能、适度的介电常数、较低的介电损

表3 常用的高功率微波窗口介质材料的性能参数

Table 3 Performance parameters of commonly used dielectric materials for high-power microwave windows^[93]

Window material	Dielectric properties (10 GHz)		Thermal properties		Mechanical properties	
	Dielectric constant, ϵ	Dielectric loss tangent, $\tan\delta/\times 10^{-4}$	Thermal conductivity, $\lambda/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	Thermal expansion coefficient, $\alpha/\times 10^{-6} K^{-1}$	Bending strength, σ_{bb}/MPa	Moh's hardness/HM
Al ₂ O ₃	9.5-10	10	33.5	8	300-400	9
AlN	8-8.5	4-10	100-240	4-5	350-400	9
BeO	6-6.4	1.2	209.3	5.1-8.9	130-180	-
BN	4.3-4.4	2-8	16.75-50.24	7.5	Low	2
Diamond	5.6	<1	2723.5	1.1	>250	10

耗、优异的导热性能和对核辐射的不敏感性,是良好的毫米波输出窗介质材料。

由此可见,高功率微波窗承担着真空密封和能量输出的任务,是微波武器、聚变堆电子回旋加热系统的重要组成部分^[93]。在高功率微波窗的制造过程中,金刚石膜片与铜合金的封接至关重要^[97]。

关于金刚石与铜的钎焊,部分学者开展了一些研究。例如,高峰^[97]等人开发了一种新型 Ag-Cu-Sn-Cr 钎料用于对金刚石和铜合金进行钎焊。在 780~840 °C 的钎焊温度范围内,随着钎焊温度的升高,界面反应层逐渐增厚,钎焊接头的剪切强度先升高后降低。在钎焊温度为 820 °C、保温时间为 15 min 的条件下,接头的剪切强度达到了最高值 147 MPa,此时连接界面有 Cr₇C₃ 相生成,并且未发现裂纹等缺陷。研究还表明,添加 Cr 并不会改变钎料的组织,钎料的基体组织为银基固溶体+Cu₄₁Sn₁₁共

晶,以及弥散分布于其中的 Cr 与 Cu₃Sn。Xu^[98]等人使用 AgCu-10Sn-1Ti 钎料对金刚石与铜进行真空钎焊,研究了钎焊温度和保温时间对接头组织和力学性能的影响。研究表明,当钎焊温度较低且保温时间较短(720 °C/5 min)时,由于元素扩散不足和中间层流动性较差,会产生一些凝固缺陷和金属间团簇,提高钎焊温度或延长保温时间可以有效减少这些缺陷,促进组织均匀化。在 750 °C/10 min 条件下,优化后的接头平均抗剪强度可达到 256 MPa,接头的结合机制如图 12 所示。

Aiello^[99]等人开发了一套用于评估金刚石窗口原型设计的合理性的有限元分析方法,该方法可找出结构中的最大载荷点,能够有效衡量多晶金刚石盘与铜袖口钎焊结构的合理性,并确定对周围系统的要求。Xu^[100]等人将 AgCu-*m*Sn-*n*Ti(*m*=5, 10, 15, 20; *n*=1, 2, 3)钎料夹在金刚石薄膜和铜薄膜之间,采用真空钎焊的方法,在 750 °C

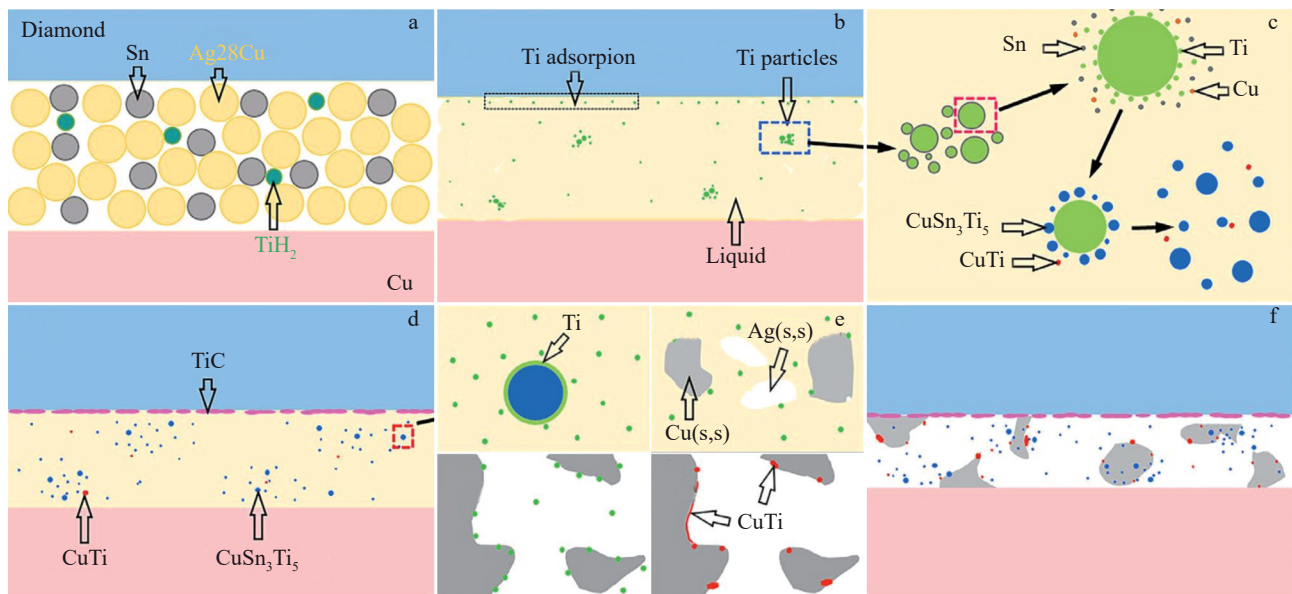


图 12 金刚石/AgCu-10Sn-1Ti/铜钎焊接头的形成机制示意图

Fig.12 Mechanism schematic diagrams of the diamond/AgCu-10Sn-1Ti/copper brazed joint^[98]: (a) before brazing; (b) dissolution of the filler metal; (c) formation of intermetallic compounds CuSn₃Ti₅ and CuTi; (d) coexistence of liquid and intermetallic compounds at the interface; (e) interlayer solidification; (f) oint final morphology

下保温 10 min,之后对得到的典型接头组织进行了表征,揭示了其形成机制。考察了Ti和Sn含量对接头组织及其抗剪强度的影响,并阐明了微观组织与接头结合强度之间的内在关系。优化后的AgCu-10Sn-1Ti钎焊接头的平均抗剪强度达到256.1 MPa。随着Ti添加量的增加,过量的CuSn₃Ti₅化合物会导致夹层的早期失效。增加Sn含量有助于层间致密化,但当Sn含量超过15%(质量分数)时,刚性Cu₅Sn的形成则会导致接头强度下降,Xu等人^[100]所做的工作为低温连接金刚石和铜提供了一种优化的钎料组合,并将在理论上和技术上指导金刚石窗与铜的连接。

Peng^[101]等人研究了金刚石粒度对导热系数、热膨胀系数和力学性能的影响,并进行了理论模拟。研究结果表明,单层致密的金刚石颗粒网络在铜层之间通过钎焊形成复合薄板,在金刚石与AgCuTi钎料之间原位形成了界面TiC层。当金刚石粒径增大到1200 μm时,其导热系数为552.7 W·(m·K)⁻¹,热膨胀系数为10.1×10⁻⁶ K⁻¹,抗弯强度为204.3 MPa,这些结果与理论模拟相吻合。作为散热衬底,金刚石/铜复合材料的散热能力要明显优于纯铜板。此外,他们还设计了一种散热性能评估装置,热源

由铜线和氧化铝陶瓷板组成,陶瓷板与散热器之间使用硅脂进行连接。图13d为热源加热15~300 s后的红外热像图。不带散热片的加热陶瓷板温度为75.9 °C,而带有纯铜散热片的陶瓷板温度降至48.3 °C(降低27.6 °C),带有金刚石/铜散热片的陶瓷板温度则进一步降至42.6 °C(降低33.3 °C)。金刚石/铜复合材料的散热能力比纯Cu板提高了5.7 °C。有限元分析及实际场景测试进一步验证了夹层结构金刚石/铜复合薄板的优异热性能,说明该复合板有望成为热管理的候选材料。

2.7 铜与碳/碳复合材料的钎焊

碳/碳复合材料,即碳纤维增强碳基复合材料,具有密度小、强度高、高温热稳定性好、热膨胀系数小以及抗高温热冲击能力强等优点,是适合用于航空航天、核工业领域的轻质高温部件材料^[102]。在实际应用中,实现碳/碳复合材料与金属的连接是关键,其中碳/碳复合材料与铜的连接尤为重要。例如,航空发动机的刹车系统、国际热核实验反应堆(ITER)的导流器就包括C/C复合材料与铜合金散热器的接头^[103-104]。此外,表面热通量达到5~20 MW/m²,采用碳/碳复合材料制造的等离子体偏滤器部件,也需要与高导热的热沉材料铜连接,以将积累的

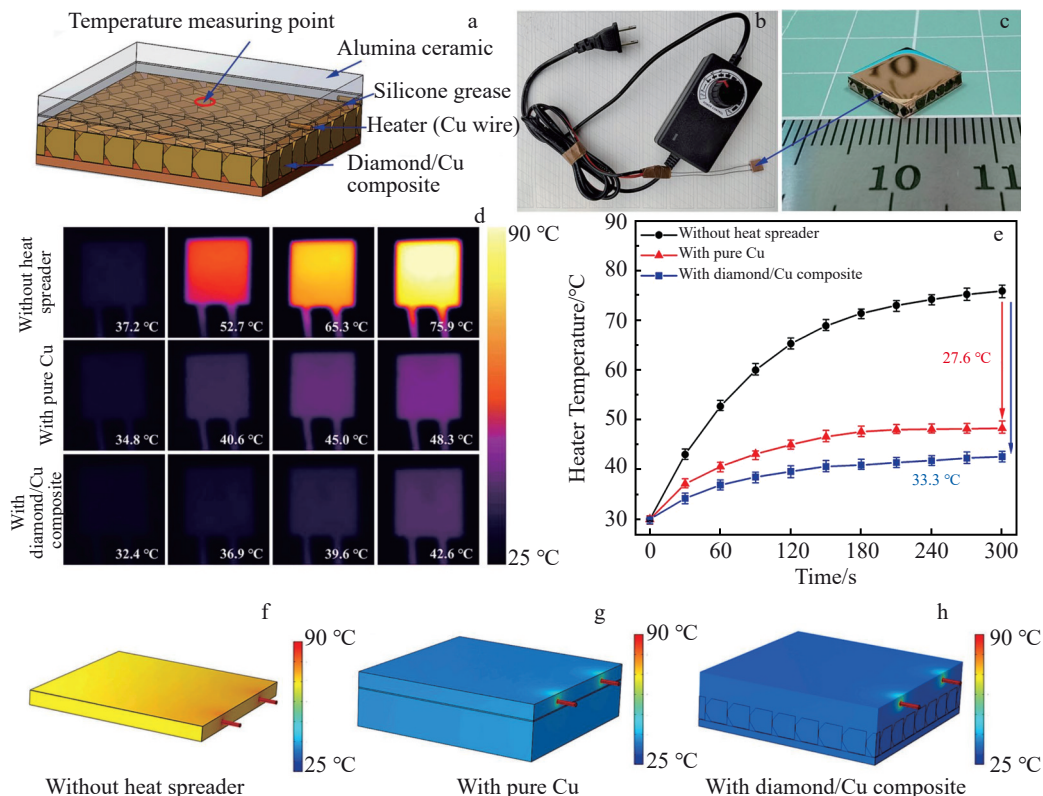


图13 散热能力评估装置配置示意图和照片;金刚石/铜复合薄板的照片;具有不同散热器的热源的红外热像;加热陶瓷板的表面温度与时间的关系;不同散热器的温度分布模拟结果

Fig.13 Schematic diagram (a) and photograph (b) of heat dissipation capability evaluation device; photograph of diamond/copper composite thin plate (c); infrared thermography of heat sources with different heat sinks (d); relationships between the surface temperature of the heated ceramic plate and time (e); simulation results of temperature distribution for different radiators (f-h)^[101]

热量有效地传导出^[105]。由于碳/碳复合材料熔点极高,不适合使用传统的熔化焊方式来连接铜与碳/碳复合材料,而使用螺栓连接或铆接等方式又难以确保强度。因此,钎焊成为了一种较为理想的选择。需要特别注意的是,在中子辐照的条件下,银会转化成挥发性强的镉,导致强度下降^[106]。因此,银钎料不适合用于核聚变装置的钎焊制造中。

关于铜与碳/碳复合材料的钎焊,目前主要存在 3 个研究方向,分别如下:

(1) 添加中间层的钎焊。例如, Kurumada^[107]等人通过在连接层中插入钼板和一些金属薄膜,成功实现了碳/碳复合材料与无氧铜的钎焊,应用于聚变反应堆装置的等离子体组件。即使经过对等离子体破坏非常严重的热冲击测试,连接材料也没有断裂。张小英^[108]等人采用有限元分析方法,研究了不同厚度的铌(Nb)中间层对碳/碳复合材料与铜钎接头性能的影响。结果表明,随着中间层厚度的增加,残余应力逐渐转移到铌中间层中,使得接头的四点抗弯强度逐渐提高。中间层厚度达到 1 mm 时,接头的抗弯强度达到了 37.39 MPa,与不添加中间层、仅使用 AgCuTi 钎料进行钎焊相比,接头强度提高了 21.81 MPa。Okamura^[109]等人的研究表明,使用添加了 2% Ti(质量分数)的共晶 Ag-Cu 合金钎料分别钎焊碳/碳复合材料与铜铬合金,以及碳/碳复合材料与铜钨合金,当采用铜作为中间层时,接头强度相较于不使用中间层时有所提升,且随着中间层厚度的增加,接头强度也随之提升,当厚度达到一定程度时,强度不再明显提升。针对铜铬合金与碳/碳复合材料钎接头的有限元分析结果表明,选用厚度为 2 mm 的铜板作为中间层的情况下,可以减少接头 35% 的残余应力。Casalegno^[110]等人采用铬包覆的 Cu-12Cr-0.25Ni(质量分数,%)钎料进行碳/碳复合材料与铜的钎焊,相当于在碳/碳复合材料上涂覆一层活性元素铬来增强碳/碳复合材料的钎焊性。结果表明,所形成的碳化铬金属间化合物的热膨胀系数介于碳/碳复合材料与铜之间,起到了功能梯度材料的作用。在大多数情况下,断裂发生在碳/碳复合材料本身或其与

碳化铬的界面,有时则发生在反应层内部,表明碳化铬与铜之间的界面强度比其他界面更高,而较低的机械强度则与碳化铬与复合材料之间的界面强度较弱有关。Salvo^[111]等人采用 Cu-12Ge-0.25Ni 钎料,并在 2 层钎料之间插入一层薄的纯铜软夹层,以缓解由于碳/碳复合材料与 CuCrZr 合金之间由于热膨胀系数差异所产生的界面应力。为了增强界面附着力,试样在较低的 1 kPa 外部压力下进行钎焊。钎焊过程包括在 980 °C 下处理 30 min(加热速度为 10 °C/min),然后快速冷却(>1 °C/s)至 475 °C,并在此温度下等温处理 3 h,最后在 350 °C 下再次等温处理 3 h,此处理经历了 CuCrZr 合金的钎焊过程与析出硬化过程,从而达到了 CuCrZr 合金的最大机械强度。最终测得的碳/碳复合材料与 CuCrZr 合金接头抗剪强度为(34±4) MPa,显著高于碳/碳复合材料固有的抗剪强度。

(2) 经过表面机械处理的钎焊。例如, Zhang^[112]等人采用 Ag-68.8Cu-4.5Ti 合金对碳/碳复合材料和铜进行了钎焊,研究了“界面形状效应”对接头力学性能的影响。结果表明,圆锥孔界面的平均接头抗弯强度比普通直界面的钎焊接头提高了 3.7 倍,这主要与接头的断裂模式有关。具体而言,直界面的裂纹出现在靠近钎焊区和 C/C 复合材料界面的 C/C 侧,而圆锥孔界面的裂纹则产生于锥体尖端,并沿锥体界面扩展,相应的示意图如图 14 所示。

张小英^[108]等人通过有限元分析方法发现,当接头界面由平直界面转变为圆锥界面时(如图 15 所示),一方面,大部分残余应力被转移到了圆锥中的钎料中,从而减少了碳/碳复合材料近界面的残余应力;另一方面,钎料渗入碳/碳复合材料孔隙的渗透层变厚,界面处形成了更多的“钉扎结构”,这 2 个因素均有助于提高接头的强度。

Shen^[113]等人使用激光对 C/C 复合材料进行预处理打出锥形孔,随后使用 Cu-3.5Si(质量分数,%)钎料合金对碳/碳复合材料和 Cu/CuCrZr 复合结构进行了真空钎焊,在钎焊工艺为 1060 °C/10 min 的条件下,成功获得了

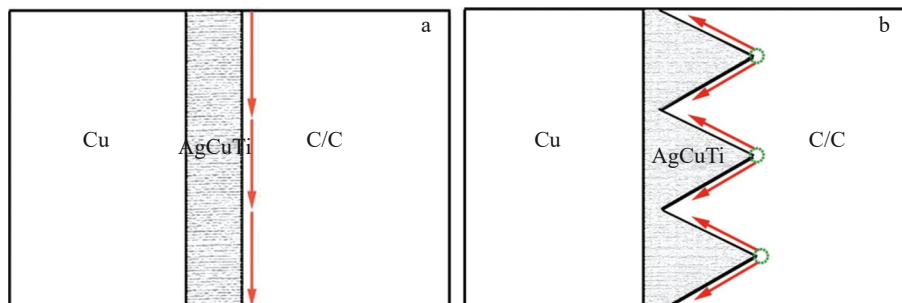


图 14 界面不同形状对应的断裂模式

Fig.14 Fracture modes corresponding to different shapes of interfaces^[112]: (a) linear interfaces and (b) serrated interfaces

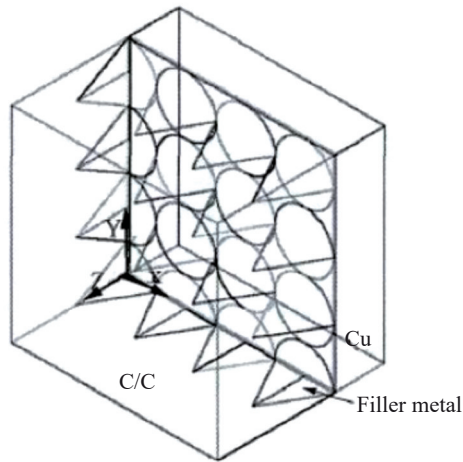


图15 圆锥界面接头示意图

Fig.15 Schematic diagram of conical interface joint^[108]

抗剪强度达到 79 MPa 的接头。

(3) 添加活性元素的钎焊。Appendino^[106]等人采用 70Ti-15Cu-15Ni 钎料成功实现了一种掺杂硅的碳/碳复合材料与纯铜的钎焊。研究表明,该钎料的液相线为 960 °C,高于散热器中预期的最高工作温度。钎焊界面均匀且无孔洞,复合材料和铜中也未出现明显裂纹,接头的剪切强度已与碳/碳复合材料层间的剪切强度相当,且部分钎料渗入了复合材料的孔隙中,这表明钎料合金对复合材料和铜具有良好的附着能力。此外,合金中钛的存在显著提高了合金的润湿性和对碳/碳复合材料基底的附着能力。Appendino^[114]等人还通过与 VIB 族过渡金属元素 Mo、Cr、W 的高温固相反应对碳/碳复合材料进行了表面改性,获得了铜在改性后的碳/碳复合材料上优异的润湿性。他们对使用 Cr 元素进行表面改性制备的钎焊试样进行了抗剪强度试验。结果表明,碳化铬改性碳/碳复合材料与铜的钎焊接头的平均抗剪强度均为 33±4 MPa,显著高于碳/碳复合材料的层间抗剪强度。在经过 50 次循环的热冲击测试后,接头未显示任何损坏,表明该结构有望应用于热沉结构的制造。Casalegno^[115]等人采用料浆法将 W、Mo 和 Cr 粉末涂覆于碳/碳复合材料表面,在 Ar 气氛中依次热处理,与碳/碳复合材料进行固相反应。结果表明,Mo、W 或 Cr 的改性均能显著提高铜液对碳/碳复合材料的润湿性,接触角均显著低于 90°。其中,Cr 是最有前景的表面修饰金属,因为它能够与碳/碳复合材料表面反应形成均匀的碳化物层,与复合基材具有良好的附着力。研究还发现,最有利于润湿铜的碳化铬为 Cr₃C₂(润湿角 47°~50°)与 Cr₇C₃(润湿角 30°),获得此类碳化铬涂层的最佳工艺参数为 1300 °C/1 h。Singh^[116]等人采用 Ag-3Si-2Al-2.25Ti、Cu-15Ni-70Ti、Ag-26.7Cu-4.5Ti 和 Ag-34.3Cu-1Sn-1.75Ti 4 种钎料成功钎焊了铜包铝与碳/碳复合材料。SEM 结果显示,这 4 种

钎料均形成了良好的钎焊接头,界面处未出现裂纹。显微硬度测量结果表明,接头的硬度峰值介于 200~350 kHN 之间。结果表明,铜包铝与碳/碳复合材料的钎焊接头在热管理系统中具有良好的应用前景。

3 铜与异种材料钎焊的发展趋势

为了适应现代工业的发展,铜与异种材料钎焊的发展趋势大体上是朝着更经济、更绿色、更高效、更智能、更多用途等方向发展的。

在复杂结构方面,随着更多的钎焊需求出现,铜与异种材料钎焊的材料也需要不断创新。例如,铜与陶瓷钎焊由于两种物质的热膨胀系数差异大,导致的冷却过程中陶瓷承受残余拉应力进而开裂,就需要开发出更低熔点的钎料^[117],减少对基材的热影响跟钎焊接头的残余应力,从而提高钎焊接头的强度。在尺寸方面,随着电子设备逐渐向集成化跟微型化方向发展,铜钎焊在微组装技术中应用越来越广泛,键合线就是最典型的应用,可用来连接引线框架与电子器件。

4 结束语

1) 铜的钎焊结构应用广泛,铜可以与钢、铝、钛、陶瓷、石墨、金刚石、碳/碳复合材料等异种材料组成高性能钎焊结构,形成良好钎焊接头。

2) 铜钎焊时接头设计应考虑应力和钎焊工艺性,钎料选择应预测界面生成物和润湿性,工艺制定应注重技术的经济性,钎焊接头检测检验规范应面向服役环境系统设定。

3) 钎焊接头应服从整体结构要求,结构可靠是永恒目标,钎料优良是制造基础,工艺稳定是实现关键,制造智能是发展方向,检测检验合理规范是保障,成本控制是竞争手段,过程绿色是发展愿景。

参考文献 References

- [1] Jiang Yexin(姜业欣), Lou Huafen(娄花芬), Xie Haofeng(解浩峰) et al. *Strategic Study of Chinese Academy of Engineering*(中国工程科学)[J], 2020, 22(5): 84
- [2] Geng Yongfeng, Zhang Yi, Song Kexing et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 842: 155666
- [3] Jiang Yanbin(姜雁斌), Huang Chengzhi(黄承智), Li Zhou(李周) et al. *Copper Engineering*(铜业工程)[J], 2024, 3: 131
- [4] Yan Jiuchun(闫久春), Yang Chunli(杨春利), Liu Huijie(刘会杰) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2015, 51(24): 41
- [5] Yan Jiuchun(闫久春), Sun Xiaolei(孙小磊). *Welding Journal*(焊接)[J], 2009(3): 6
- [6] Xu Zhiwu(许志武), Yan Jiuchun(闫久春), Zhong Li(钟利) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010(10): 1
- [7] Xu Zhiwu(许志武), Yan Jiuchun(闫久春), Wang Changsheng(王

- 昌胜) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2010, 31(12): 5
- [8] Li Hong(李红), Liu Xusheng(刘旭升), Zhang Yisheng(张宜生) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(12): 3853
- [9] Gao Chen(高晨), Li Hong(李红), Li Zhuoxin(栗卓新) *et al. Welding Journal*(焊接)[J], 2009(6): 13
- [10] Xiao Yong, Ji Hongjun, Li Mingyu *et al. Materials & Design*[J], 2013, 52: 740
- [11] Yu Weiyuan(俞伟元), Shang Jiangxu(尚江旭), Yan Zehua(颜泽华) *et al. Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2017, 43(5): 30
- [12] Yu Weiyuan(俞伟元), Liu Tingbin(刘庭宾), Chen Yue(陈岳) *et al. Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2018, 44(5): 19
- [13] Miyazakia H, Iwakiri S, Hirao K *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(6): 50
- [14] Wang Yu, Shang Qiao, Zeng Jing *et al. Metals*[J], 2023, 13(8): 1349
- [15] Cao Jian, Zhang Lixia, Wang Houqin *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2011, 27(4):377
- [16] Xu Jianping(许建平), Chen Jing(陈晶), Liang Xiaopeng(梁小朋) *et al. Welding Technology*(焊接技术)[J], 2010, 49(6): 52
- [17] Wu Haoran, Jiang Jinghua, Xie Qiuyuan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2024, 897: 146337
- [18] Wu Haoran, Jiang Jinghua, Yang Zhenquan *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 11: 3765
- [19] Wu Haoran, Jiang Jinghua, Yang Zhenquan *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 23: 4790
- [20] Wu Haoran, Jiang Jinghua, Liu Huan *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 13: 1752
- [21] Yu Hua, Zhang Liangliang, Cai Fangfang *et al. Nanotechnology Reviews*[J], 2020, 9(1): 1034
- [22] Zhang Liangliang, Yu Hua, Ma Jia *et al. Vacuum*[J], 2019, 169: 108928
- [23] Wang Meng(王蒙), Zhang Guanxing(张冠星), Zhong Sujuan(钟素娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 2859
- [24] Beáta Š, Erika H, Ingrid K *et al. Welding in the World*[J], 2017, 61(3): 613
- [25] Shi Yu(石玓), Gao Haiming(高海铭), Li Guang(李广) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2018, 32(3): 909
- [26] Li Xiang(李想), Zhu Ming(朱明), Huang Jiankang(黄健康) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(17): 213
- [27] Kang Ning(康宁). *Study on Sn-Zn Based Lead-Free Solders for Soldering Al and Cu*(铝铜钎焊用 Sn-Zn 基无铅钎料的研究)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012
- [28] Wang Hongli(王洪礼), Tian Zhanling(田战玲), Li Minge(李明娥) *et al. Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2011, 5(2): 92
- [29] Du Longchun(杜隆纯), Song Fangfang(宋芳芳), Wei Guoqiang(卫国强) *et al. Welding Technology*(焊接技术)[J], 2014, 43(1): 37
- [30] Xia Chunzhi, Li Yajiang, Puchkov U A *et al. Materials Science and Technology*[J], 2009, 25(3): 383
- [31] Long Weimin(龙伟民), Zhang Lei(张雷), Cheng Yafang(程亚芳) *et al. Metal Forming*(金属加工(热加工))[J], 2008(12): 47
- [32] Xue Songbai(薛松柏), Dong Jian(董健), Lv Xiaochun(吕晓春) *et al. Welding & Joining*(焊接)[J], 2003(12): 23
- [33] Zhu Yan(朱艳), Dang Zhenqian(党振乾), Wang Yongdong(王永东). *Journal of Heilongjiang University of Science and Technology*(黑龙江科技学院学报)[J], 2010, 20(2): 127
- [34] Zhang Man(张满), Xue Songbai(薛松柏), Ji Feng(姬峰) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2011, 32(2): 93
- [35] Xiao Yong, Ji Hongjun, Li Mingyu *et al. Materials & Design*[J], 2013, 52: 740
- [36] Ji Feng, Xue Songbai, Dai Wei. *Materials & Design*[J], 2012, 42: 156
- [37] Ji Feng, Xue Songbai, Dai Wei. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(12): 2453
- [38] Gancarz T, Pstruś J, Fima P *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2012, 21: 599
- [39] Ye Zheng, Yang Hao, Huang Jihua *et al. Materials Letters*[J], 2017, 206: 201
- [40] Janusz P, Tomasz G. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(9): 1614
- [41] Xu Xinquan(徐新犬), Fang Zhou(方舟), Liu Xinkuan(刘新宽) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2022, 47(6): 78
- [42] Huang Mingliang, Huang Yingzhuo, Ma Haitao *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2011, 40: 315
- [43] Huang Mingliang, Kang Ning, Zhou Qiang *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(9): 844
- [44] Wang Hongli(王洪丽). *Welding Technology*(焊接技术)[J], 2013, 42(7): 23
- [45] Das S K, Sharif A, Chan Y C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481(1–2): 167
- [46] Chen Wenxue, Xue Songbai, Wang Hui *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2010, 21(7): 719
- [47] Cao Kai(曹凯), Liu Ping(刘平), Liu Xinkuan(刘新宽) *et al. Nonferrous Metal Materials and Engineering*(有色金属材料与工程)[J], 2018, 39(6): 1
- [48] Zhang Jie(张杰), Xu Jianzhou(徐建洲), Xie Yuhang(谢宇航) *et al. Welding & Joining*(焊接)[J], 2024(7): 23
- [49] Yao Lei(姚磊), Shen Yifu(沈以赴), Li Bo(李博) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2602
- [50] Wang Weiyu(王伟宇). *Microstructure and Properties of Cu/Ti Laser Welded Joints*(铜/钛异种金属激光焊接头组织与性能研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2018
- [51] Deng Yongqiang, Cong Wei, Xu Huibin. *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2020, 786: 139469
- [52] Liu Menggen, Bai Li. *Materials Research Express*[J], 2023, 10: 126510
- [53] Liu Menggen, Bai Li, Deng Yongqiang. *Materials Letters*[J], 2020, 270: 127720
- [54] Shiue R K, Wu S K, Chan C H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(10): 3177
- [55] Shiue R K, Wu S K, Chan C H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 372: 148
- [56] Cui Wei, Wang Chunyu, Li Yuhang et al. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2018, 322(2): 022020
- [57] Zeng Xiangyong(曾祥勇), Xu Haixian(许海仙), Zhu Jiayu(朱家旭) et al. *Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2022, 43(4): 539
- [58] 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
- [59] Xia Shangwen(夏尚文), Wu Jianwen(武建文), Tong Ziang(佟子昂) et al. *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2024(2): 90
- [60] Lv Jinling, Huang Yilian, Fu Renli et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(15): 5332
- [61] Jin Boxi, Huang Xu, Zou Mingqing et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48:3455
- [62] Lu Chuanyang, Zhang Chengyin, Xu Haitao et al. *Materials Characterization*[J], 2023, 199: 112759
- [63] Shin J, Sharma A, Jung D H et al. *Korean Journal of Metals and Materials*[J], 2018, 56(5): 366
- [64] Fu Wei, Hu Shengpeng, Song Xiaoguo et al. *Ceramics International*[J], 2017, 43(16): 13206
- [65] Wen Yi, Zhang Shuting, Huang Weiqing et al. *Materials Today Communications*[J], 2024, 40:109507
- [66] Yuan Linlin, Wang Wei, Huang Xiaomeng et al. *Welding in the World*[J], 2022, 66: 1471
- [67] Chen Haiyan, Ren Xiaowei, Guo Wei et al. *Ceramics International*[J], 2019, 45(13): 16070
- [68] Palit D, Meier A M. *Journal of Materials Science*[J], 2006, 41(21): 7197
- [69] Zhang Yukun, Zhang Jinsong, Chen Jiyun et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2021, 105(1): 577
- [70] Zhu Tianjun(朱天军), Tang Bin(唐彬), Fan Baoquan(樊宝全) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(S1): 27
- [71] Xu Bowen(许博文), Shi Fang(师访). *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2022, 45(2): 30
- [72] ElSawy A H, Fahmy M F. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1998, 77(1-3): 266
- [73] Fukumoto A, Berry D, Ngo K D T et al. *IEEE Transactions on Device & Materials Reliability*[J], 2014, 14(2): 751
- [74] Fukuda S, Shimada K, Izu N et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2017, 28: 12168
- [75] Yang Chunyan(杨春燕), Li Lihui(李留辉), Hao Yun(郝运) et al. *Electronics Process Technology*(电子工艺技术)[J], 2022, 43(1): 18
- [76] Zhu Yan(朱艳), Wang Yongdong(王永东), Zhao Xia(赵霞). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2011, 32(6): 81
- [77] Xie Fengchun(谢凤春), He Peng(何鹏), Cao Jian(曹健) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2008(9): 80
- [78] Singh M, Asthana R, Smith C E et al. *Current Applied Physics*[J], 2012, 12: S116
- [79] Zhang Jie, Wang Tianpeng, Liu Chunfeng et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 594: 26
- [80] Guo Weibing, Hu Yiren, Wang Tao et al. *Diamond and Related Materials*[J], 2024, 141: 110657
- [81] Mao Yangwu, Yu Si, Zhang Yizhong et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2015, 100: 152
- [82] Mao Yangwu, Peng Liangxing, Wang Sheng et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 716: 81
- [83] Huang Xiaomeng(黄晓猛), Qi Yuefeng(齐岳峰), Liu Xu(柳旭) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2021, 42(3): 70
- [84] Liu Yanwei(刘严伟), Cao Lei(曹磊), Xu Tiejun(许铁军) et al. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*(核聚变与等离子体物理)[J], 2020, 40(2): 148
- [85] Cai Yuqi, Xu Biao, Ma Xinjian et al. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*[J], 2023, 23(1): 58
- [86] Li Chun, Si Xiaoqing, Cao Jian et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(11): 2470
- [87] Zhou Zhangjian, Zhong Zhihong, Chen Junling et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2010, 85(7-9): 1513
- [88] Zhong Zhihong, Zhou Zhangjian, Ge Changchun et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(5): 2662
- [89] Yu Wei yuan(俞伟元), Shang Jiangxu(尚江旭), Yan Zehua(颜泽华) et al. *Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2017, 43(5): 30
- [90] Yu Wei yuan(俞伟元), Liu Tingbin(刘庭宾), Chen Yue(陈岳) et al. *Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2018, 44(5): 19
- [91] Wei Yanni, Niu Rui, Guo Hanlin et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2022, 24: 2101161
- [92] Zhu Minpeng(祝民鹏), Hou Deting(侯德亭), Chen Dan(陈丹). *Aerodynamic Missile Journal*(飞航导弹)[J], 2018(2): 67
- [93] Wang Weihua(王伟华), Dai Bing(代兵), Wang Yang(王杨) et al. *Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2020, 28(3): 42
- [94] Brandon J R, Coe S E, Sussmann R S et al. *Fusion Engineering & Design*[J], 2001, 53(1-4): 553
- [95] Mazzocchi F, Schreck S, Strauss D et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2017, 123: 820
- [96] Klein C A. *Diamond & Related Materials*[J], 2002, 11(2): 218
- [97] Gao Feng(高峰), Xing Xiukuan(邢秀宽), Wang Guoqiang(王国强) et al. *Electric Welding Machine*(电焊机)[J], 2024, 54(2): 58
- [98] Xu Haitao, Li Yafei, Lu Chuanyang et al. *Journal of Nuclear*

- Materials*[J], 2023, 581: 154439
- [99] Aiello G, Casal N, Estébanez P *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2020, 161: 112052
- [100] Xu Haitao, Li Yafei, Wang Lei *et al. Vacuum*[J], 2023, 212: 112024
- [101] Peng Jiawan, Zhang Fenglin, Zhou Yumei *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2023, 476: 146666
- [102] Li Hejun(李贺军), Luo Ruiying(罗瑞盈), Yang Zheng(杨 峥). *Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 1997(8): 8
- [103] Su Junming(苏君明), Yang Jun(杨 军), Xiao Zhichao(肖志超) *et al. New Carbon Materials(新型炭材料)*[J], 2006, 21(1): 81
- [104] Lan Fengtao(兰逢涛), Li Kezhi(李克智), Li Hejun(李贺军) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2009, 23(4): 9
- [105] Zhang Xiaofeng(张小锋), Wei Liang(维 良), Guo Shuangquan(郭双全) *et al. Science and Technology Innovation Herald(科技创新导报)*[J], 2010(3): 118
- [106] Appendino P, Casalegno V, Ferraris M *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2003, 66–68: 225
- [107] Kurumada A, Oku T, Imamura Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 258–263: 821
- [108] Zhang Xiaoying(张小英). *Interfacial Stress Analysis and Structural Design for Composite and Cu Joints(C/C 复合材料与 Cu 连接界面应力分析及结构设计)*[D]. Changsha: Central South University, 2012
- [109] Okamura H, Kajiura S, Akiba M *et al. Quarterly journal of the Japan Welding Society*[J], 1996, 14(1): 39
- [110] Casalegno V, Koppitz T, Pintsuk G *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2014, 56: 882
- [111] Salvo M, Casalegno V, Rizzo S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 374(1–2): 69
- [112] Zhang Kexiang, Xia Lihong, Zhang Fuqin *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47(5): 2162
- [113] Shen Yuanxun, Li Zhenglin, Hao Chuanyong *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 421(1–3): 28
- [114] Appendino P, Ferraris M, Casalegno V *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 348(1): 102
- [115] Casalegno V, Salvo M, Ferraris M. *Carbon*[J], 2012, 50(6): 2296
- [116] Singh M, Asthana R, Shpargel T P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 452–453: 699
- [117] Zhou Hangze(周航泽), Long Fei(龙 飞), Xu Rui(徐 瑞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2025, 54(2): 453

Research Progress on Brazing Copper with Dissimilar Materials

Long Fei^{1,3}, Song Kexing¹, Zhang Zhaoqi¹, Wang Ce^{2,4}, He Peng^{2,4}, Sun Jun³

(1. Henan Key Laboratory of Advanced Conductor Materials, Institute of Materials, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China)

(2. Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Zhengzhou 450018, China)

(3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(4. State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The basic properties, structural, and functional applications of copper were described and the process characteristics and joint properties of copper brazing were analyzed. The current research status of brazing between copper and dissimilar materials such as steel, aluminum, titanium, ceramics, and carbon-based materials were reviewed and examples of studies on brazing copper with heterogeneous structures were listed. Specific considerations in the brazing process were also examined, including brazing filler metal selection, process formulation, interlayer design, use of brazing equipment, and performance inspection. The importance of joining structure and joint interface design was emphasized. Furthermore, it is proposed that the development direction of copper brazing should focus on being green, intelligent, reliable, and low-cost, providing a technical reference for the engineering applications of copper and the brazing fabrication of heterogeneous structures containing copper.

Key words: brazing of copper and dissimilar materials; joint interface microstructure; intermetallic compounds; joint residual stress

Corresponding author: Sun Jun, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: junsun@xjtu.edu.cn