

石墨与金属焊接技术研究现状

孔德浩, 张铭雨, 季雨凯, 韦勇, 钟志宏, 宋奎晶
(合肥工业大学, 合肥 230009)

摘要: 石墨与金属焊接是实现材料性能优越化的有效途径。从介绍石墨与金属焊接技术需求和难点出发, 重点综述了石墨与铝合金、铜合金以及其他合金钎焊、扩散焊连接领域的研究进展, 总结了钎焊、扩散焊技术实现石墨与金属有效冶金结合的机理, 分析了活性钎料在钎焊过程中的作用以及润湿性研究成果, 简单概括了石墨与金属的连接性能, 最后指出了当前焊接存在的问题、钎焊和扩散焊技术未来的发展方向, 为进一步深入研究及工程应用提供理论基础及技术支持。

关键词: 石墨; 钎焊; 扩散焊; 活性钎料

中图分类号: TG453⁺.9 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hj.20230619006

Research status of joining between graphite and metals

Kong Dehao, Zhang Mingyu, Ji Yukai, Wei Yong, Zhong Zhihong, Song Kuijing
(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Joining of graphite to metal is an effective way to achieve superior material performance. Firstly, technical requirements and difficulties of graphite and metal joining was introduced. Following that, research progresses in the brazing and diffusion welding of graphite and aluminum alloys, copper alloys and other alloys were summarized. The mechanism of achieving effective metallurgical bonding between graphite and metal through brazing and diffusion welding, especially, the role of active brazing materials in the brazing process and the related wettability were deeply explored. Furthermore, joining properties of graphite to metal were briefly introduced. Finally, current problems and future development direction of brazing and diffusion welding technology were presented, which provided theoretical basis and technical support for further in-depth research and engineering applications.

Key words: graphite, brazing, diffusion welding, active brazing filler metal

0 前言

石墨具有低比重、低热膨胀、高导热导电、易加工及耐高温、腐蚀、磨损、冷热冲击、疲劳等优异性能, 使其成为冶金、电子、汽车、核电、航空航天等领域不可或缺的材料。近年来, 石墨在 3C 产品、高功率多芯片组件、CT 机 X 射线管等散热领域的应用越来越广泛。随着武器技术的不断进步, 军工电子产品逐渐向高功率化、高集成化方向发展, 随之而来的

温度升高及封装材料与芯片之间热应力的增大严重影响器件的性能、可靠性及服役寿命。散热问题已经成为制约高功率器件发展与应用的瓶颈。因此, 热沉材料选择具有更高散热能力、更低密度的导热石墨片, 并与结构材料铝合金连接, 是解决高功率电子器件封装散热难题的理想方案。

石墨的应用必然涉及到其与铝、铜、钢、钨及钼等合金材料连接的问题。然而, 石墨与金属的物理力学性能(熔点、热膨胀系数、弹性模量等)和冶金性

收稿日期: 2023-06-19

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目; 国家自然科学基金项目 (51905143); 国家重点研究开发计划项目 (2019YFE03100400); 安徽省自然科学基金 (2208085ME134); 2022 年大学生创新训练项目 (S202210359031, S202210359337)。

质(成键类型、微观结构等)的巨大差异导致冶金连接困难,特别是焊接界面的残余应力将直接导致连接界面甚至石墨本体开裂,制约了高热通量散热结构的一体化成形。目前石墨与金属的连接方法主要有粘结、机械包嵌、真空钎焊、真空扩散焊等^[1-2],研究最多、应用最广的焊接方法当属钎焊和扩散焊。其中,钎焊以其加热温度低、对母材组织和性能影响较小、焊接变形较小、可实现批量生产等优点,是石墨与铝、铜、钨、钼、钛、铁合金连接中较为常用且效果较好的连接方法,采用钎料包括 Ag-Cu-Ti, Al-Cu, Sn-Ag-Cu-Ti, Ni-Cr-P-Cu, Ti-Zr-Cu-Ni 等。此外,添加中间层的扩散焊乃至放电等离子焊接也有了一定的运用。通过金属中间层的构建,可以降低界面热阻;也可以通过焊接表面改性处理实现其与金属连接性能的过渡。Barako 等学者^[3]发现:碳材料的焊接相对于其它物理连接方法,可以获得降低很多的界面热阻及较良好界面连接性能。文中将回顾石墨与金属的各种连接技术,对成果进行对比总结,对石墨/金属焊接技术的未来发展进行展望。

1 石墨与合金的钎焊

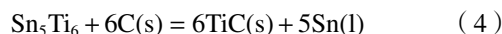
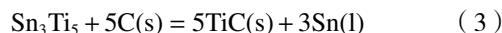
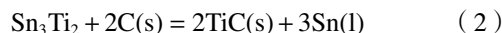
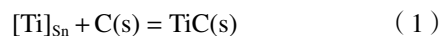
尽管各种结构的碳材料在性质上存在差别,但其原子结合方式多为共价键,与存在大量自由电子的金属材料有很大差异。这使得碳材料和金属材料的冶金相容性较差,导致碳材料和金属的钎焊存在诸多难点。近年来,较多研究表明:通过向钎料中加入活性元素,在钎焊过程中碳材料与活性元素在固液界面处发生界面反应,形成连续的界面反应产物(碳化物),达到较良好湿润石墨表面的效果,从而实现碳材料与金属的冶金连接。

1.1 石墨与铝合金的钎焊

刘新亚^[4]采用 $\text{Sn}_5\text{Ag}_8\text{Ti}$ 及 $\text{Sn}_5\text{Ag}_2\text{Ti}_1\text{Al}$ 活性钎料分别在 450 °C 保温条件下开展真空钎焊及超声波辅助钎焊试验,研究了超声波对石墨/6063 铝合金(熔点 568 ~ 652 °C)钎焊的辅助作用。结果表明:在超声波作用下,钎料与石墨的润湿性显著提高,一方面是由于超声波的能量加热和振动共同作用破除了钎料与母材表面的氧化膜,另一方面是因为超声能量的引入使得钎料中的 Sn-Ti 金属间化合物更多的熔解到 Sn 基体中,也即增加了活性元素 Ti 的浓度。Ti 和 Ag 原子分别对石墨和铝合金选择性正偏析。其中,Ag 和 Al 互扩散形成电子化合物,又称休姆-罗瑟里

相。由于 Ag 和 Al 不能无限互溶,因此少量的 Ag 原子只能在界面处偏聚。此外,根据 Ti-Al 二元合金相图可知,Al 与 Ti 形成金属间化合物,促进钎料与铝合金侧的连接。在真空钎焊中,钎料与石墨侧的连接主要由 TiC 界面反应占主导。当钎料中含有 Al 元素时,由于有 Al 元素的保护,界面上 Ti 元素较少与氧反应,Ti 元素损失较少,Ti 元素的浓度更高,因此更多的 Ti 元素向石墨扩散,生成的 TiC 层相比无 Al 钎料时更厚。在大气环境中进行超声波辅助钎焊时,由于超声无法彻底根除钎料氧化膜,使得 Ti 元素向石墨扩散困难,界面仅形成约 20 nm 厚的非晶 TiC 层,经 TEM 观察表征得到,极薄的 TiC 层仍起到改善钎料在石墨表面润湿性的作用。该研究侧重钎料润湿性及连接机理研究,并未开展接头力学性能的测试,且低温焊接元素扩散动力不足,造成 TiC 的 SEM 观察表征困难。

石墨侧 TiC 的反应生成式为^[5]



根据热力学计算,以上界面反应是完全可以进行的,石墨/SnAgTi 钎料/铝接头反应产物及焊后组织结构如图 1 所示。然而,因温度远低于 Ti 的热激活温度,Ti 和 C 之间的元素互扩散不足,影响界面键合质量。

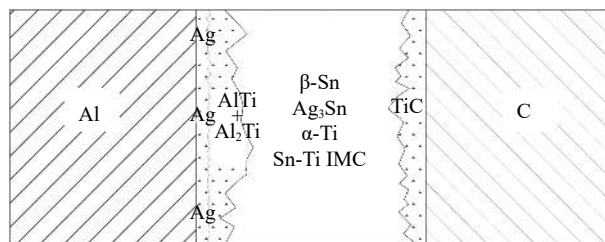


图 1 石墨/SnAgTi 钎料/纯铝超声辅助钎焊接头^[5]

Wojdat 等学者^[6]通过电镀及冷喷涂的方式在石墨表面镀铜,而后在低温下实现石墨与 6060 铝合金的良好焊接。结果发现:采用电镀铜层的接头连接质量较好,仅在样品边缘存在一些气孔、焊剂残留物缺陷,对接头性能的影响可以忽略。而采用冷喷涂沉积夹层的接头可以观察到一些裂纹和孔隙,接头抗剪强度约为 17.6 MPa。

Tuan 等学者^[7]采用 68.8Ag-16.7Cu-4.5Ti(质量分数, %) 钎料, 选择钎焊温度 1 050 ℃、保温时间 15 min 进行了石墨与氧化铝陶瓷连接。通过 XRD 分析发现: 石墨与钎料界面的碳化物过渡层形成了冶金连接, 且该碳化物过渡层几乎对导热性能没有影响。

为了研发用于金属与非金属连接的活性钎料, 许多研究开展了活性元素在不同条件下化学活性的分析。Chen 等学者^[8]计算了 SnAgTi 及 SnTi 体系的热力学数据, 证明 Ti 元素的活度系数随着 Ag 元素的含量升高而提升。Zhang 等学者^[9]研究发现, Ti 在 Ag 中的活性系数约是其在 Cu 中的 30 倍以上, 且 Ag 元素可以促进 Ti 元素与 C 元素形成 TiC, 因此提高钎料中 Ag 元素的含量可以显著的促进活性元素 Ti 与石墨的反应。

除钎焊之外, 学者也尝试研发新的石墨/铝合金焊接工艺。Strawn 等学者^[10]通过搅拌摩擦焊实现了石墨与 6061 铝合金的焊接, 如图 2 所示, 但接头强度很低, 后续仍需优化工艺以提升接头强度。

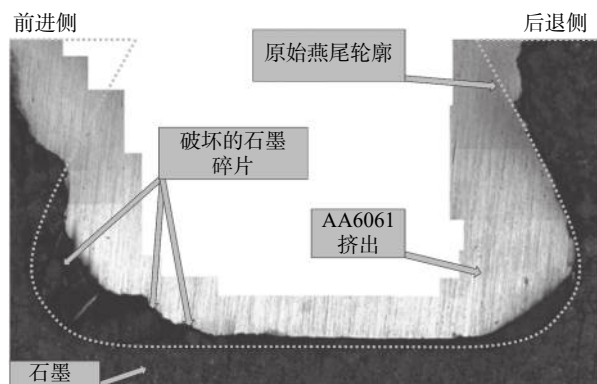


图 2 石墨/铝合金搅拌摩擦焊接头形貌^[10]

1.2 石墨与铜合金的钎焊

在石墨与铜合金钎焊方面, 应用最广泛研究最深入的钎料是 AgCuTi 钎料。刘严伟等学者^[11]在石墨/铜的钎焊中, 采用 Ti 元素含量为 8% 的 Ag-Cu-Ti 钎料, 相应的钎料熔点为 850 ℃ 左右。发现最优化的钎焊温度为 910 ℃、保温时间为 10 min, 最高接头抗剪强度约为 15.4 MPa。

张小英等学者^[12-13]采用 Ag-Cu-Ti 钎料, 分别在添加及不添加 Nb 中间层的情况下, 钎焊 C/C 复合材料和纯铜, 钎料与石墨的良好结合通过反应生成的 TiC 中间层实现。界面反应显著改善了钎料与石墨的湿润性, 同时添加 Nb 中间层的接头拥有更高的抗弯强度。

Singh 等学者^[14]采用 Ag-Cu-Ti 钎料连接泡沫石墨和预置 Mo 镀层的铜合金, 发现 Ti 元素在石墨侧存在富集, 而 Cu 元素多富集于 Cu/Mo/钎料界面。

除了 Al-Cu, Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-Sn-Ti 及添加过渡层或增强相的钎料以外, 学者也开发出了其它合金体系的活性钎料。Branca 等学者^[15]采用 Cu-Ti 钎料连接 C/C 复合材料与 Cu 合金, 为了控制界面金属间化合物层的厚度, 在钎料中加入一定量的碳纤维, 与钎料中的 Ti 元素形成复合材料, 使得生成的脆性 TiC 化合物层厚度降低, 提高了接头强度。

Zhang 等学者^[16]采用 Ni-Cr-P-Cu 钎料钎焊石墨与铜合金, 分析了钎焊温度对接头抗剪强度的影响。因钎料中添加 Cr 为活性元素, 界面反应产物主要为 Cr₂C₃。当焊接温度为 950 ℃ 时, 接头抗剪强度最高, 达到 60 MPa, 随着温度升高至 980 ℃, 接头抗剪强度降低为 37 MPa, 钎焊界面处可以观察到明显的裂纹, 这可能是由于高温下钎料与石墨的热膨胀系数及弹性模量相差较大引起的。Zhou 等学者^[17]采用 Ti-Zr-Cu-Ni 箔状钎料实现了渗硅石墨与铬铜合金的钎焊连接, 连接界面上可以观察到裂纹, 当采用钼和无氧铜作为缓冲层时可以减少裂纹的出现, 大大提高接头剪切强度, 最高可超过 20 MPa。

谢凤春^[18]采用 TiZrNiCu 非晶钎料钎焊石墨/Cu, 获得的接头界面结构为石墨/TiC/Ti-Cu, Cu-Zr, Ni-Ti 系金属间化合物/Cu 基固溶体/Cu, 接头抗剪强度最大值为 26 MPa, 接头平均电阻为 3.3 mΩ。采用 AgCuTiSn 粉末钎料(图 3)时, 石墨/AgCuTiSn/Cu 钎焊接头界面结构为石墨/TiC/Ti₃Sn+Ag(s.s)+Cu-Sn 化合物+Cu(s.s)/Cu(s.s)/Cu, 经分析, 界面反应可分为 4 个阶段: 表面物理接触; Sn 元素的熔化, 其它元素的局部溶解; 原子扩散、母材溶解、钎料向母材渗入及形成界面反应层; 金属间化合物的析出、Ag(s.s) 和 Cu(s.s) 的凝固, 最佳工艺下, 接头的抗剪强度为 24 MPa。

朱艳等人^[19]采用 SnAgCu 钎料钎焊镀 Ni 石墨与铜, 钎焊温度较低且保温时间较短。经研究, 确定最佳钎焊工艺: 钎焊温度为 275 ℃、保温时间为 30 s, 接头抗剪强度为 20 MPa, 碳化物层厚度随保温温度升高及保温时间延长而增加。采用 Ag-Cu-Ti 钎料对石墨/铜进行真空钎焊, 得到的接头组织为石墨/TiC/Ag-Cu 共晶组织+铜基固溶体/钎料与铜的扩散层/铜, 确定最佳钎焊工艺: 钎焊温度为 870 ℃、保温时间为 15 min, 接头抗剪强度最高可达到 17 MPa。

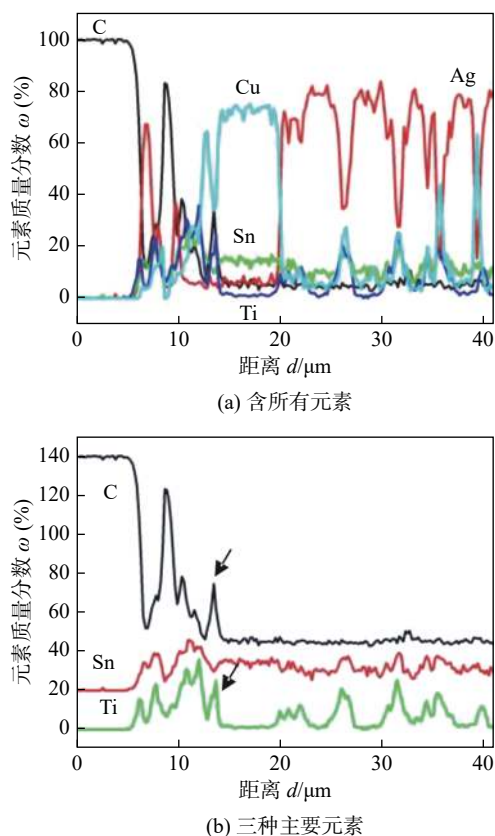


图3 界面元素分布(AgCuTiSn 钎料)^[18]

黄晓猛等学者^[20]研究了低温焊接石墨与铜合金的方法,先采用 Ag-Cu-Ti 合金焊膏对石墨表面进行真空活性金属化,再采用 Sn-Ag 钎料在低温下与铜连接,Ag-Cu-Ti 合金焊膏在石墨表面作用明显,生成 TiC 化合物反应层,石墨表面的钎料层厚度约为 60 μm; Sn-Ag 合金钎料与石墨金属层润湿良好,润湿角为 16°,中间反应层以 Ag₃Sn 金属间化合物为主。当保温时间为 10~15 s 时,接头抗拉强度最高达到 39 MPa。

魏艳妮等学者^[21]设计了一种波形界面提高铜石墨接头强度的方法,以解决铜/石墨异质接头的连接强度不高的问题。采用 Cu 和 TiH₂ 组成的钎料解决了 Cu 在石墨表面润湿性差的问题,并且引入了波形界面结构(即波形凹槽),既增大了铜/石墨的连接面积,还改善了接头残余应力的分布状态。

1.3 石墨与其它合金的钎焊

近年来,因应用需求,石墨与其它金属钎焊的研究也有报道。Hammond 等学者^[22]采用在石墨表面沉积 Cr₃C₂,在钨表面液相烧结 Ni-Fe-W 合金的方法,采用铜基钎料实现了石墨/钨的连接,连接质量良好。

刘瑞芬^[23]使用加入一定质量分数的石墨烯制成

的 TiNiCu 复合钎料实现了石墨/钨真空钎焊连接,加入 GNPs 的钎料在熔炼时发生冶金反应生成了新相 TiC,这些 TiC 相倾向于均匀分布在 Ti₂(Ni,Cu) 周围,起到细化钎缝组织的效果。

丁立平等学者^[24]采用 Ti 基钎料在较低温度下(1 600~1 900 °C)实现石墨/钨真空反应钎焊并满足高温(2 500 °C 以上)使用要求,讨论了钎焊接头再熔化温度提升的机理。

熊国刚^[25]采用 Ti 基钎料及 Zr 基钎料钎焊石墨与 TZM 合金。Ti 基钎料与石墨和 TZM 合金通过接触反应钎焊和扩散钎焊形成性能良好的钎接组织。钎缝由 TiC, Ti 和 Ti-Mo 固溶体等组成,其中 TiC 提高了接头的力学性能,抗剪强度大于 13.0 MPa,断裂大多发生于石墨基材,且钎缝重熔温度高于 1 600 °C,满足高温使用要求。在加压条件下,采用 Zr 钎料获得的钎缝组织由 ZrC, Zr 及 Mo-Zr 等组成,抗剪强度大于 10.1 MPa,但钎料存在流失现象,接头质量稳定性较差。

1.4 活性钎料的作用和润湿性研究

金属与石墨连接主要需突破 2 个技术瓶颈,其一是界面冶金不相容,其二是极高的界面残余应力。因此,选择和设计合理的钎料及过渡层以改善连接质量,对于保障连接构件的高可靠性、长寿命运行至关重要。

活性钎焊法是针对以上问题提出的可行方案,指的是通过在钎料金属中添加活性元素或碳化物形成元素(如 Ni, V, Mn, Ti, Cr, Al 及 Si 等)以提高钎料合金的活性,或使其在钎焊过程中在界面处形成碳化物过渡层,进而实现金属在碳材料表面润湿铺展的方法^[26]。

Naidich 等学者^[27]研究了钎料中常用元素在石墨表面的湿润性。金属在石墨表面的润湿性与物理、化学和冶金性质综合因素有关。在其研究中,Sn, Ag, Cu, Pb, Sb 及 In 等元素与石墨的湿润角均在 90°以上,无法湿润石墨表面。随着温度的升高,湿润性逐渐增强,但即便达到了 1 000 °C 的高温,仍难以湿润石墨表面。

刘金状等学者^[28]研究了 Ni 及 Ti 元素与石墨的湿润性,采用座滴法测量了 Ni 粉及 Ti 粉与石墨的接触角。研究发现:当 Ti 元素含量较低时,湿润性并不随元素含量的变化而变化;但当 Ti 元素较高时,润湿性会随着 Ti 元素含量的提升而显著提升;保温时间

对 Ni 元素含量并没有明显的影响。

Hu 等学者^[29]添加 Cr 元素至 SnAgCu 钎料中,研究了其在石墨表面的湿润性。结果发现:当 Cr 元素质量分数超过 3% 时(图 4),钎料在石墨表面表现出良好的湿润性。温度较低时,钎料在石墨表面润湿性较差;当温度提升到 750 °C 以上时,形成的碳化物反应层对提升钎料润湿性有显著作用。

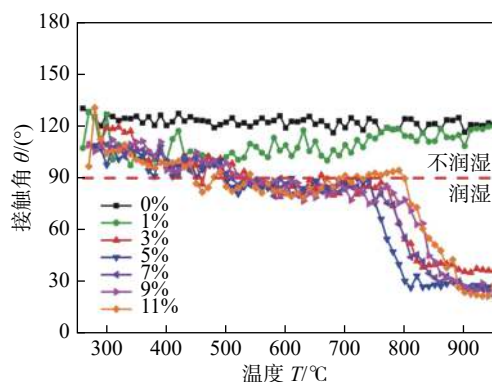


图 4 不同 Cr 含量下钎料与石墨接触角随温度的变化^[29]

Fu 等学者^[30]研究了 Ti 元素对 SnAgCu 钎料在石墨表面湿润性的影响。当 Ti 元素质量分数达到 5% 时,湿润角最小,达到 21°。当温度达到 900 °C 以上时,界面处生成碳化物层。

马天军等学者^[31]采用阴极电弧离子镀技术在热解石墨基材上制备 CrNi 膜层,随后研究了 Ag₇₂Cu₂₈ 钎料在其表面的湿润性。通过测量发现:钎料与石墨的湿润角可以达到 12°,湿润性良好。

大量研究表明:活性元素不仅在金属键和共价键之间搭建了中间桥梁,从根本上解决了金属与非金属之间不能互溶和反应的问题,也通过在界面上引入具有延展性且热膨胀系数适中的合金过渡层,一举起到了缓冲连接界面应力的作用。

石墨自身抗拉强度相对较低,而石墨和金属高温钎焊连接及在高温环境中服役时的界面热应力水平很高,严重时接头发生开裂。选择 Ag-Cu-Sn 及 Al-Si-Cu 基低熔点钎料,通过钎料成分调控可将钎焊时连接温度降低。通过降低连接时钎焊温度,从而改善连接母材与被连接母材之间的热错配,是降低接头残余应力的解决方案。Ag-Cu-Sn 钎料中添加质量分数为 10% 的 Sn 时,钎料熔化温度为 600~730 °C,比如 Ag-Cu-Sn10-Ti1 用于金刚石和铜钎焊时,焊接温度选择为 750 °C;Al-Si-Cu 钎料中当三者为共晶成分 Al-

5.5Si-28Cu 时,共晶温度为 525 °C,在此基础上引入 Ti 等活性元素能够满足碳材料与铝,铜等合金的高质量连接要求。低熔点钎料还包括低熔点玻璃钎料及低温软钎料。一般认为玻璃钎料脆性较大;低温软钎料包括 Sn-Ag-Cu, Sn-Pb, Sn-Zn 等,接头强度较低,同时由于接头服役温度较高,会引起软钎焊接头蠕变失效。

由此可见,采用单一的高熔点钎料和低熔点钎料无法实现连接性能和热应力的良好匹配,引入过渡层是平衡以上矛盾点的有效方案。传统的石墨和金属焊接时,一般采用电镀、化学镀等工艺在石墨上沉积一层金属层,然后采用钎焊或者扩散焊连接。但电镀、化学镀等手段在石墨上形成的金属层只是机械结合,抗拉力较低,这也严重影响了后续焊接的可靠性。近几年,也有学者提出采用活性金属粉末预金属化后再进行焊接的工艺,经重复性验证试验发现,采用高温金属粉末金属化工艺,容易造成石墨表面反应层过厚,极大降低石墨与金属的焊接强度。综合比较认为,采用磁控溅射金属层沉积工艺,金属层和石墨之间可以形成纳米级的金属间化合物连接界面,后续采用钎焊工艺进行石墨和金属的焊接后,连接强度取得了较大的提高。这对提高石墨和金属连接可靠性有着较大的技术意义。

2 石墨与金属的扩散焊

由于液态钎料借助毛细作用渗入到石墨孔隙内具有一定难度,导致钎焊过程中钎料向石墨的渗透深度有限,而加压扩散连接能有效弥补石墨与金属扩散连接时该方面的不足^[32]。

李启寿等学者^[33]以 AgCuTi 合金粉末为过渡层对石墨与紫铜进行扩散连接试验。分析认为,接头界面组织结构(图 5)为:石墨/TiC/铜基固溶体+富银区/铜。在保温温度 870 °C、焊接压力 200 kPa、保温保压时间 10 min 的工艺条件下,接头抗剪强度为 17 MPa,且断裂发生于石墨。在该温度下, Ti 元素向石墨界面偏聚,反应生成 TiC,使得过渡层可以湿润石墨表面,以实现冶金连接,通过 Cu 母材向液态过渡层熔解形成典型的共晶连接。

温亚辉等学者^[34-35]以 Cr, Ni 混合粉末做中间层,在焊接温度为 1 650 °C,保温时间 1~2 h,加压 0.1 MPa 条件下对钼和石墨进行扩散焊接。焊接过程与瞬时液相扩散焊连接机理一致,石墨基体中也明显有含合

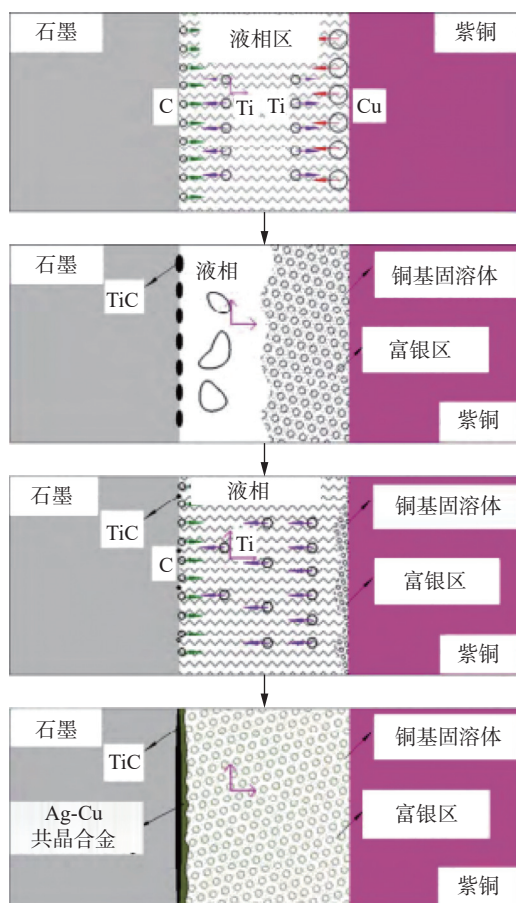


图5 石墨-紫铜扩散焊接头形成过程^[33]

金元素的新相生成,有利于实现基体与中间层的连接。在此基础上,温亚辉等学者分别以 Cr-Ni 粉、Cr-Ni-Cu 压制薄片、Cr-Ni-Ti 粉作中间层于 1 650 ℃ 下真空保温 1 h 对铜和石墨进行焊接,其中以 Cr-Ti 粉作中间层时所得接头的抗剪强度最大,约为 14 MPa,超过了石墨的抗剪强度(10 MPa);3 种焊接接头界面都有脆性相出现,其分布受中间层的成分和形成的固溶体影响,而且脆性相中存在大量微裂纹,是影响接头抗剪强度的因素之一。

高百武^[36]在石墨表面铺上一层厚度为 0.1 mm 的 45 μm(320 目)石墨粉后,在 1 220 ℃ 下保温 45 min 实现了石墨板与 16Mn 钢板的扩散焊连接,在 800 ℃ 的使用条件下不脱层,常温使用时也没有分层现象,满足作为模具的使用要求。

刘慧云等学者^[37]采用放电等离子技术对石墨和 980 钢异种难焊材料进行焊接,在焊接温度 950 ℃、压力 40 MPa、保温 3 min 的工艺下,石墨/980 钢接头界面结合良好,无微观缺陷;界面区钢侧过渡区出现了先共析渗碳体,石墨侧过渡区特征不明显。脉冲

放电产生的放电冲击波及电子、离子在电场中反方向的高速流动,可使 980 钢表面的氧化膜在一定程度上被击穿,使试样得以净化、活化;焊接压力促进材料界面在微观尺度上发生塑性变形进而紧密接触;焊接温度为原子扩散提供了跃迁激活能;定向电场为元素扩散提供驱动力,促进了界面 C 原子与 Fe、Cr 反应生成碳化物。

3 石墨与金属连接性能

石墨与金属连接需通过提升连接界面质量以保证性能,充分发挥石墨本体的优越性能。一般情况下,接头力学性能(包括室温和高温强度)是基本要求,根据现有报道数据可知,常规石墨(室温抗剪强度为 10 MPa)与金属连接接头室温抗剪强度平均值在 20 MPa 左右,高强石墨(室温抗剪强度为 65 MPa)与纯铜连接接头室温抗剪强度最高达 60 MPa。此外,功能性石墨与金属连接部件还需评价导电、导热、热震或者气密性能。谢凤春^[18]面向碳换向器制造,采用 TiZrNiCu 非晶钎料钎焊石墨/Cu,在 1 223 K×900 s 和 1 173 K×600 s 参数下获得接头的平均电阻为 3.3 mΩ 和 3.2 mΩ,均满足使用要求,并且从电阻极差、相邻叶片电阻差、方差等因素分析,得到在 1 223 K/900 s 试验条件下获得接头电阻具有最高的稳定性。程皓月等学者^[38]面向卫星电子载荷模块发热量激增引起的散热问题,设计了石墨铝 Al/Gp420/40 固态均热板并测试了其导热性能,经测试,均热板内的石墨铝与铝合金界面接触热阻较小,均热板的面内导热系数相比铝合金大幅度提升,且均热板经热冲击后,导热性能变化不大。袁博等学者^[39]面向微波电真空器件行波管制造需求,采用真空多弧离子镀膜技术在热解石墨基体表面蒸镀 Cr 膜和 Ni 膜,以对热解石墨表面进行改性,随后将之与 Cu 合金部件在氢气炉中焊接,满足了封接的气密性要求。随着石墨与金属互连组件应用需求增加,超声辅助焊接、放电等离子焊接、表面镀膜等新技术持续发展,有关石墨与金属组织与性能调控方面的研究数据将不断积累,为工业应用提供更成熟的技术保障。

4 结束语

(1)石墨/金属连接涉及到界面反应和原子扩散问题,需建立焊接工艺与界面组织演变之间的定量关联,以实现界面微观组织的精准调控,为提高连接

性能提供科学指导依据。

(2)在散热领域,亟需突破石墨与铝合金连接可靠性差、连接界面易开裂造成界面热阻高的难题。目前,研发的钎料和合金过渡层普遍具有较高的熔点,致使石墨与金属的连接温度较高,这对石墨与铝合金的连接提出更大挑战。因此,开发低熔点高活性的钎料及中间层仍是目前国内外的研究重点。在此基础上,需通过焊接接头热导率测试丰富界面热阻数据库,并建立其与钎料合金类型、焊合率等之间的数理模型。

(3)开展石墨/金属连接界面热应力的精确模拟和调控,为焊接工艺和材料优化提供借鉴。

(4)超声辅助钎焊在解决活泼金属易氧化造成的金属与石墨润湿不良问题方面具有潜在优势,是实现石墨与金属在低温大气环境中连接需关注的工艺。相关研究将为工程化应用提供工艺指导和理论基础。

(5)由于石墨具有良好的导电性,因此,放电等离子钎焊及放电等离子扩散焊在石墨与金属连接方面具有独特的发展优势。

(6)采用磁控溅射等镀膜方法在石墨表面制备梯度过渡层,实现物理、冶金和力学多影响因素协同调控方面具有显著优势,发展前景良好。

参考文献

- [1] 邵琦泽,王美荣,胡胜鹏,等.石墨/紫铜低温连接接头界面组织和性能分析[J].焊接,2019(2):31-34.
- [2] 宋敏霞,赵熹华,郭伟,等.钛合金与非金属材料扩散连接研究现状与发展[J].焊接,2005(10):9-12.
- [3] Barako M T, Gao Y, Marconnet A M, et al. Solder-bonded carbon nanotube thermal interface materials[C]//13th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems. IEEE, San Diego, CA, USA, 2012: 1225-1233.
- [4] 刘新亚.超声波在辅助活性钎焊铝/石墨中的作用机理研究[D].兰州:兰州理工大学,2016.
- [5] Yu Weiyuan, Liu Senhui, Liu Xinya, et al. Interface reaction in ultrasonic vibration-assisted brazing of aluminum to graphite using Sn-Ag-Ti solder foil[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 221: 285-290.
- [6] Wojdat T, Winnicki M, Łamasz S, et al. Application of interlayers in the soldering process of graphite composite to aluminium alloy 6060[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2019, 19(1): 91-99.
- [7] Tuan W H, Chou T T, Kao I C, et al. Thermal diffusivity of graphite paper and its joint with alumina substrate[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(1): 187-191.
- [8] Chen W M, Kang S K, Kao C R. Effects of Ti addition to Sn-Ag and Sn-Cu solders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 520: 244-249.
- [9] Zhang K X, Zhao W K, Zhang F Q, et al. New wetting mechanism induced by the effect of Ag on the interaction between resin carbon and AgCuTi brazing alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 696: 216-219.
- [10] Strawn C, Strauss A M. Friction stir extrusion of aluminum AA6061 into isostatically molded graphite[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 69: 391-397.
- [11] 刘严伟,曹磊,许铁军,等.银铜钛膏状钎料钎焊石墨和铜合金接头的微观组织及性能[J].核聚变与等离子体物理,2020,40(2):148-154.
- [12] 张小英,张福勤,夏莉红,等.连接温度对C/C复合材料与铜连接接头残余应力的影响[J].中国有色金属学报,2012,22(5):1298-1303.
- [13] 于奇,张福勤,张小英,等.Cu-Ti合金中Ti含量对C/C复合材料润湿性能的影响[J].粉末冶金材料科学与工程,2013,18(2):224-229.
- [14] Singh M, Asthana R, Smith C E, et al. Integration of Cu-clad-Mo to high conductivity graphite foams[J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12: S116-S123.
- [15] Branca V, Federici A, Grattarola M, et al. The brazing technology for high heat flux components [C]//10th International Workshop on Carbon Materials for Fusion Applications, Jülich, Germany, 2003: 1-18.
- [16] Zhang Jie, Wang Tianpeng, Liu Chunfeng, et al. Effect of brazing temperature on microstructure and mechanical properties of graphite/copper joints[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 594: 26-31.
- [17] Zhou Zhangjian, Zhong Zhihong, Chen Junling, et al. The development of joining doped graphite to copper for first wall application in HT-7 tokamak[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2010, 85(7): 1513-1516.
- [18] 谢凤春.石墨与铜的钎焊机理及新型低温活性钎料的制备[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [19] 朱艳.石墨与铜钎焊工艺研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [20] 黄晓猛,齐岳峰,柳旭,等.石墨电极-铜导线低温钎焊连接方法[J].焊接学报,2021,42(3):70-76.
- [21] 魏艳妮,牛瑞,郭瀚林,等.一种波形界面提高铜石墨接头强度的方法:CN113600947A [P]. 2021-11-05.
- [22] Hammond J P, Slaughter G M. Bonding graphite to metals with transition pieces[J]. *Welding Journal*, 1971, 50: 33-

40.

[23] 刘瑞芬. TiC 原位增强 TiNiCu 钎料钎焊石墨与钨工艺及机理研究 [D]. 山东 威海: 哈尔滨工业大学, 2022.

[24] 丁立平, 乐一平, 齐连义. 钨-石墨高温钎焊接头再熔化温度的研究 [J]. 焊接学报, 1980, 1(1): 1 – 10.

[25] 熊国刚. 石墨与钼合金钎焊材料与钎焊工艺的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2004.

[26] Appendino P, Ferraris M, Casalegno V, et al. Proposal for a new technique to join CFC composites to copper[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 348(1-2): 102 – 107.

[27] Naidich Y, Perevertailo V M, Loginova O B. Adhesion and thermodynamic properties in the graphite-metal melt contact systems[J]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1983, 57: 577 – 580.

[28] 刘金状, 段辉平, 李树杰, 等. 石墨/Ni+Ti 体系润湿性研究 [J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(3): 168 – 171.

[29] Hu S P, Lei Y Z, Song X G, et al. Wettability of SnAgCu-Cr alloys on graphite with different Cr contents[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(9): 6864 – 6871.

[30] Fu W, Hu S P, Song X G, et al. Wettability and bonding of graphite by Sn0.3Ag0.7Cu-Ti alloys[J]. *Carbon*, 2017, 121: 536 – 543.

[31] 马天军, 赵世柯, 胡京军, 等. 各向同性热解石墨表面金属化及 AgCu 钎料的润湿性能 [J]. *微波学报*, 2010, 26(S1): 706 – 709.

[32] 吴爱萍, 邹贵生, 马雪梅, 等. 钼与石墨的扩散焊接 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(9): 1492 – 1496.

[33] 李启寿, 程亮, 杨勇, 等. 石墨-铜扩散连接的界面行为 [J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2015, 20(5): 732 – 737.

[34] 温亚辉, 陈文革, 丁秉钧. 钼与石墨扩散焊接的界面反应分析 [J]. *稀有金属*, 2011, 35(2): 227 – 231.

[35] 温亚辉, 陈文革. 钼与石墨的瞬间液相扩散焊 [J]. *机械工程材料*, 2011, 35(2): 20 – 23.

[36] 高百武. 石墨板与 16Mn 钢板的扩散焊 [J]. *焊接*, 1993(11): 23.

[37] 刘慧云, 张国栋, 洪敏, 等. 石墨与钢的放电等离子焊接 [J]. *电焊机*, 2009, 39(10): 66 – 69.

[38] 程皓月, 严波, 刘芬芬, 等. 基于石墨铝的固态均热板及其传热性能试验研究 [J]. *稀有金属*, 2023, 46(11): 1429 – 1438.

[39] 袁博, 藏伟, 曲维龙. 石墨的金属化工艺及焊接方法: CN109023262A [P]. 2018-12-18.

第一作者: 孔德浩, 学士; 主要从事焊接工艺及数值模拟的研究; erickdh@163.com。

通信作者: 宋奎晶, 博士, 副研究员; 主要从事焊接工艺及数值模拟的研究; songkuijing@hfut.edu.cn。

(编辑: 王龙权)

本文引用格式:

孔德浩, 张铭雨, 季雨凯, 等. 石墨与金属焊接技术研究现状[J]. *焊接*, 2024(1): 73 – 80.

Kong Dehao, Zhang Mingyu, Ji Yukai, et al. Research status of joining between graphite and metals[J]. *Welding & Joining*, 2024(1): 73 – 80.

(上接第 63 页)

[9] 王建国, 王智春, 韩哲文, 等. 某电厂水冷壁管泄漏原因分析 [J]. *理化检验 (物理分册)*, 2020, 56(6): 63 – 65.

[10] 高压锅炉用无缝钢管: GB/T 5310-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[11] 火力发电厂焊接技术规程: DL/T 869-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

[12] 王兆民, 程义. 某电厂水冷壁管断裂失效分析 [J]. *理化检验 (物理分册)*, 2017, 53(10): 757 – 760.

第一作者: 郑建军, 博士研究生, 高级工程师; 主要从事电力系统用金属材料理化检验与失效分析工作的研究; dkyzjj@163.com。

(编辑: 曲畅)

本文引用格式:

郑建军, 刘涛玮, 樊子铭, 等. 水冷壁管环焊缝开裂原因分析[J]. *焊接*, 2024(1): 60 – 63, 80.

Zheng Jianjun, Liu Taowei, Fan Ziming, et al. Cracking analysis of circumferential weld for water wall pipe[J]. *Welding & Joining*, 2024(1): 60 – 63, 80.