



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105254321 A

(43) 申请公布日 2016.01.20

(21) 申请号 201510656797.5

(22) 申请日 2015.10.13

(71) 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

(72)发明人 杨卫岐 邢丽丽 马德才 王彪

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 侯静

(51) Int. Cl.

C04B 37/02(2006. 01)

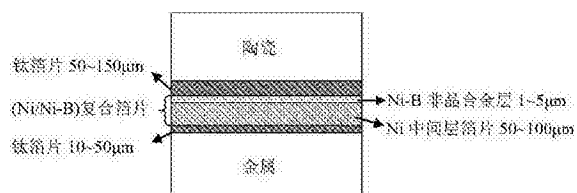
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法

(57) 摘要

基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 它涉及一种钎焊连接方法, 本发明要解决现有陶瓷 / 金属接头强度低、稳定性差的问题。本发明陶瓷 / 金属连接方法如下: 使用电镀或化学镀的方法在 Ni 箔片表面沉积 Ni-B 非晶合金, 制成 (Ni/Ni-B) 复合箔片, 将一定厚度比例的 (Ni/Ni-B) 复合箔片和 Ti 箔片置于被焊金属和陶瓷之间, 组成待焊件, 放入真空压力烧结炉中焊接, 即完成陶瓷 / 金属的连接。本方法可在陶瓷 / 金属焊缝中原位产生 TiB 晶须增强体, 有效缓解了接头应力, 提高接头强度。使用本方法得到的接头抗剪强度可达 92 ~ 136MPa, 接头强度提高了 43% ~ 72%。本方法可用于陶瓷 / 金属钎焊连接领域。



1. 基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 其特征在于它是按照以下步骤进行:

一、对金属基体采用 800#、1000#、1200#、1500# 砂纸打磨表面, 然后浸入丙酮溶液超声清洗 5min, 晾干备用; 对陶瓷基体采用 1200# 和 1500# 金刚石磨盘打磨表面, 浸入丙酮溶液超声清洗 5min, 晾干备用;

二、取 Ti、Ni 中间层箔片, 首先将其浸入丙酮溶液中超声清洗 5min, 之后放入除氧化膜溶液浸泡 10 ~ 15min 进行除氧化膜处理, 然后取出 Ti、Ni 中间层箔片用清水冲洗干净, 晾干备用; 所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 2% ~ 5% 的 HF、质量百分含量为 20% ~ 45% 的 HNO₃ 和余量的水组成;

三、取厚度为 50 μm ~ 100 μm 步骤二处理的 Ni 中间层箔片, 浸入丙酮溶液中超声清洗 5min, 之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 1 μm ~ 5 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层, 得 Ni/Ni-B 复合箔片; 然后对 Ni/Ni-B 复合箔片采用清水清洗, 晾干备用; 其中, 所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 3wt. % ~ 6wt. %;

四、取步骤一处理的陶瓷、金属、步骤二处理后的 Ti 中间层箔片以及步骤三得到的 Ni/Ni-B 复合箔片以叠放方式组装成待焊件, 组装顺序为: 金属 / Ti 中间层箔片 / Ni/Ni-B 复合箔片 / Ti 中间层箔片 / 陶瓷; 将待焊件置于真空扩散焊炉中, 施加 5 ~ 10MPa 压力, 并抽真空至 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa, 然后将真空扩散焊炉以 30℃ / min 的速度升温至 900℃, 保温 5min, 再以 10℃ / min 的速度升温至 950 ~ 1000℃, 保温 5 ~ 30min, 再以 5℃ / min 的速度降温至 300℃, 最后焊接件随炉冷却至室温, 完成所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接; 其中, Ni/Ni-B 复合箔片的 Ni-B 非晶合金层靠近陶瓷一侧, 两层 Ti 中间层箔片的总厚度与不包含 Ni-B 非晶合金层的 Ni 中间层箔片厚度的厚度比例为 1 : (1.0 ~ 2.5)。

2. 根据权利要求 1 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 其特征在于步骤三中所述的在 Ni 中间层箔片一侧的表面沉积 Ni-B 非晶合金层是指采用化学镀镍硼合金法或电镀镍硼合金法进行沉积。

3. 根据权利要求 2 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 其特征在于所述的化学镀镍硼合金法的沉积条件为: 化学镀溶液含有浓度为 5g/L 的 NiCl₂ · 6H₂O、浓度为 7g/L 的 NaC₂H₃O₂、浓度为 1g/L 的 C₂H₁₀BN 和浓度为 10 ~ 50mg/L 的 PbCl₂; 化学镀溶液 pH 为 4, 化学镀溶液温度为 59 ~ 81℃, 化学沉积时间为 5 ~ 30min。

4. 根据权利要求 3 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 其特征在于所述的化学镀镍硼合金法的沉积条件为: 化学镀溶液含有浓度为 5g/L 的 NiCl₂ · 6H₂O、浓度为 7g/L 的 NaC₂H₃O₂、浓度为 1g/L 的 C₂H₁₀BN 和浓度为 10 ~ 50mg/L 的 PbCl₂; 化学镀溶液 pH 为 4, 化学镀溶液温度为 65 ~ 80℃, 化学沉积时间为 5 ~ 20min。

5. 根据权利要求 2 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 其特征在于所述的电镀镍硼合金法的沉积条件为: 电镀溶液含有浓度为 240g/L 的 NiSO₄ · 6H₂O、浓度为 5g/L 的 NiCl₂ · 6H₂O、浓度为 30g/L 的 H₃BO₃ 和浓度为 3g/L 的 C₂H₁₀BN; 电镀溶液 pH 为 3.5, 电镀溶液温度为 44 ~ 46℃, 电流密度为 0.5 ~ 1.5A/dm², 电镀时间为 10 ~ 60min。

6. 根据权利要求 5 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 其特征在于所述的电镀镍硼合金法的沉积条件为: 电镀溶液含有浓度为 240g/L 的

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 30g/L 的 H_3BO_3 和浓度为 3g/L 的 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ ；电镀溶液 pH 为 3.5，电镀溶液温度为 $45 \sim 46^\circ\text{C}$ ，电流密度为 $0.8 \sim 1.2\text{A}/\text{dm}^2$ ，电镀时间为 $10 \sim 50\text{min}$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法，其特征在于所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 $2\% \sim 4\%$ 的 HF、质量百分含量为 $20\% \sim 40\%$ 的 HNO_3 和余量的水组成。

8. 根据权利要求 1 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法，其特征在于所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 $3\text{wt.}\% \sim 5\text{wt.}\%$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法，其特征在于步骤四中将待焊件置于真空扩散焊炉中，施加 $5 \sim 10\text{MPa}$ 压力，并抽真空至 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，然后将真空扩散焊炉以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 900°C ，保温 5min，再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $980 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，保温 $5 \sim 20\text{min}$ ，再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 300°C ，最后焊接件随炉冷却至室温。

10. 根据权利要求 1 所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法，其特征在于步骤四中组装的待焊件中靠近陶瓷一侧的 Ti 中间层箔片厚度为 $50 \sim 150\mu\text{m}$ ；靠近金属一侧的 Ti 中间层箔片厚度为 $10 \sim 50\mu\text{m}$ 。

基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法

技术领域

[0001] 本发明涉及基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法。

背景技术

[0002] 陶瓷具有密度低、强度高、耐磨、耐高温、耐腐蚀等诸多优异性能,是军事装备、原子能、化工和汽车等工业领域非常有前途的结构材料。但是由于陶瓷不具有可滑移的位错系统,它的硬度高、脆性大、不易加工成型。为了解决这一问题,工业中常将陶瓷与金属进行连接,将二者制备成复合构件,以发挥陶瓷和金属各自优异的性能。焊接是连接陶瓷和金属最常用的方法,它通过加热或加压的方式,使被焊材料形成原子间的扩散和结合。目前常用的陶瓷 / 金属焊接方法包括钎焊、扩散焊、自蔓延反应连接、瞬时液相 (TLP) 扩散连接、激光 / 电子束焊接等。但无论哪种连接方式,均需要考虑因陶瓷、金属物理性质的不同所带来的残余应力问题。近些年来,研究者主要通过焊接中间层的成分设计和工艺优化来改善接头的性能,其中最具代表性的就是复合钎料法。该方法以活性 Ag-Cu-Ti 钎料为基体,混入一定比例的陶瓷颗粒、难熔金属颗粒或短纤维等作为第二相增强体。利用增强体自身高模量、低热膨胀系数等特性对焊缝中间层的物理性质进行调节,减少焊缝与陶瓷界面的热膨胀系数差值,进而缓解异种材料接头的残余应力。复合钎料法是一种简单实用的方法,但它在实际应用中也会存在一些问题:首先,活性钎料与增强相的机械混合方式会造成增强相在焊缝内部分布不均匀,易团聚;其次,增强相与活性钎料发生复杂化学反应,易生成脆性金属间化合物,对接头性能不利;再次,增强相的加入会降低活性钎料的流动性和润湿性,容易在焊缝内部产生孔洞、未焊合等缺陷。

发明内容

[0003] 针对上述背景技术存在的不足之处,本发明公开基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法。

[0004] 本发明方法采用两层 Ti 中间层箔片和一层 Ni/Ni-B 复合箔片为焊接中间层,两种 Ti 中间层箔片厚度分别为钛箔①:10 μm ~ 50 μm 和钛箔②:50 ~ 150 μm ,初始 Ni 中间层箔片的厚度为 50 ~ 100 μm ,焊接过程按以下步骤进行:

[0005] 一、对金属基体采用 800#、1000#、1200#、1500# 砂纸打磨表面,然后浸入丙酮溶液超声清洗 5min,晾干备用;对陶瓷基体采用 1200# 和 1500# 金刚石磨盘打磨表面,浸入丙酮溶液超声清洗 5min,晾干备用;

[0006] 二、取 Ti、Ni 中间层箔片,首先将其浸入丙酮溶液中超声清洗 5min,之后放入除氧化膜溶液浸泡 10 ~ 15min 进行除氧化膜处理,然后取出 Ti、Ni 中间层箔片用清水冲洗干净,晾干备用;所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 2% ~ 5% 的 HF、质量百分含量为 20% ~ 45% 的 HNO_3 和余量的水组成;

[0007] 三、取厚度为 50 μm ~ 100 μm 步骤二处理的 Ni 中间层箔片,浸入丙酮溶液中超声清洗 5min,之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 1 μm ~ 5 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层,得 Ni/Ni-B

复合箔片；然后对 Ni/Ni-B 复合箔片采用清水清洗，晾干备用；其中，所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 3wt. % ~ 6wt. %；

[0008] 四、取步骤一处理的陶瓷、金属、步骤二处理后的 Ti 中间层箔片以及步骤三得到的 Ni/Ni-B 复合箔片以叠放方式组装成待焊件，组装顺序为：金属 /Ti 中间层箔片 /Ni/Ni-B 复合箔片 /Ti 中间层箔片 / 陶瓷；将待焊件置于真空扩散焊炉中，施加 5 ~ 10MPa 压力，并抽真空至 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa，然后将真空扩散焊炉以 30℃ /min 的速度升温至 900℃，保温 5min，再以 10℃ /min 的速度升温至 950 ~ 1000℃，保温 5 ~ 30min，再以 5℃ /min 的速度降温至 300℃，最后焊接件随炉冷却至室温，完成所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接；其中，Ni/Ni-B 复合箔片的 Ni-B 非晶合金层靠近陶瓷一侧，两层 Ti 中间层箔片的总厚度与不包含 Ni-B 非晶合金层的 Ni 中间层箔片厚度的厚度比例为 1 : (1.0 ~ 2.5)。

[0009] 本发明包含以下有益效果：

[0010] 本发明的方法原理：焊接中间层存在 Ti/Ni 和 Ti/Ni-B 两种反应界面，当温度高于 942℃，两界面通过 Ti-Ni 接触反应产生共晶瞬时液相。对于 Ti/Ni-B 反应界面，B 原子随 Ni 的溶解逐步均匀地进入液相，与 Ti 发生如下反应：

[0011] $\text{Ti} + \text{B} \rightarrow \text{TiB} \quad \Delta_r G = -163200 + 5.9 \text{ TJ/mol}$

[0012] TiB 为细针状陶瓷晶须，具有较高的模量和较低的热膨胀系数。其作为增强体可有效调节焊缝整体的热膨胀系数，降低接头应力。由于生成 TiB 增强体的反应是在焊接过程中原位产生，这样就避免了复合钎料法中出现的增强体混合不均匀以及易团聚的问题，改善了接头组织和力学性能。此外，本发明中 TiB 原位反应仅出现在焊缝瞬时液相区内，由于原位反应速率和 Ni-B 层的溶解速率以及 Ni-B 层 B 含量紧密相关，可以通过连接工艺控制和 Ni-B 层成分控制精确调节 TiB 生长。

[0013] 试验表明，使用本发明的方法连接 GH99 合金和 Al_2O_3 陶瓷，制备的 GH99/Ti/(Ni/Ni-B)/Ti/ Al_2O_3 接头抗剪强度可达 92 ~ 136MPa，比未采用原位反应的 GH99/Ti/Ni/Ti/ Al_2O_3 接头强度提高 43% ~ 72%。

[0014] 现有专利（申请号：201010215105. 公开号：CN101863677A）也提出了一种原位自生 TiB 晶须提高陶瓷钎焊接头强度的方法。本发明与现有专利的不同在于，本发明采用了电镀或化学镀的方法制备 Ni-B 非晶合金层，以 Ni-B 非晶合金层作为原位反应的硼源。本发明的方法能够使 TiB 生成位置和生成密度可控，进而有利于提高接头性能。本发明制备的接头与对比文件制备的接头相比，抗剪强度提高了约 20% ~ 40%。

附图说明

[0015] 图 1 为本发明的陶瓷 / 金属待焊件组装方式示意图。

具体实施方式

[0016] 具体实施方式一：本实施方式的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法，它是按照以下步骤进行：

[0017] 一、对金属基体采用 800#、1000#、1200#、1500# 砂纸打磨表面，然后浸入丙酮溶液超声清洗 5min，晾干备用；对陶瓷基体采用 1200# 和 1500# 金刚石磨盘打磨表面，浸入丙酮

溶液超声清洗 5min, 晾干备用 ;

[0018] 二、取 Ti、Ni 中间层箔片, 首先将其浸入丙酮溶液中超声清洗 5min, 之后放入除氧化膜溶液浸泡 10 ~ 15min 进行除氧化膜处理, 然后取出 Ti、Ni 中间层箔片用清水冲洗干净, 晾干备用 ; 所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 2% ~ 5% 的 HF、质量百分含量为 20% ~ 45% 的 HNO_3 和余量的水组成 ;

[0019] 三、取厚度为 50 μm ~ 100 μm 步骤二处理的 Ni 中间层箔片, 浸入丙酮溶液中超声清洗 5min, 之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 1 μm ~ 5 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层, 得 Ni/Ni-B 复合箔片 ; 然后对 Ni/Ni-B 复合箔片采用清水清洗, 晾干备用 ; 其中, 所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 3wt. % ~ 6wt. % ;

[0020] 四、取步骤一处理的陶瓷、金属、步骤二处理后的 Ti 中间层箔片以及步骤三得到的 Ni/Ni-B 复合箔片以叠放方式组装成待焊件, 组装顺序为 : 金属 / Ti 中间层箔片 / Ni / Ni-B 复合箔片 / Ti 中间层箔片 / 陶瓷 ; 将待焊件置于真空扩散焊炉中, 施加 5 ~ 10MPa 压力, 并抽真空至 5×10^{-4} ~ 1×10^{-3} Pa, 然后将真空扩散焊炉以 30 $^{\circ}\text{C}$ /min 的速度升温至 900 $^{\circ}\text{C}$, 保温 5min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}$ /min 的速度升温至 950 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$, 保温 5 ~ 30min, 再以 5 $^{\circ}\text{C}$ /min 的速度降温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 最后焊接件随炉冷却至室温, 完成所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接 ; 其中, Ni/Ni-B 复合箔片的 Ni-B 非晶合金层靠近陶瓷一侧, 两层 Ti 中间层箔片的总厚度与不包含 Ni-B 非晶合金层的 Ni 中间层箔片厚度的厚度比例为 1 : (1.0 ~ 2.5)。

[0021] 具体实施方式二 : 本实施方式与具体实施方式一不同的是 : 步骤三中所述的在 Ni 中间层箔片一侧的表面沉积 Ni-B 非晶合金层是指采用化学镀镍硼合金法或电镀镍硼合金法进行沉积。其它与具体实施方式一相同。

[0022] 具体实施方式三 : 本实施方式与具体实施方式一不同的是 : 所述的化学镀镍硼合金法的条件为 : 化学镀溶液含有浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 7g/L 的 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、浓度为 1g/L 的 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ 和浓度为 10 ~ 50mg/L 的 PbCl_2 ; 化学镀溶液 pH 为 4, 化学镀溶液温度为 59 ~ 81 $^{\circ}\text{C}$, 化学沉积时间为 5 ~ 30min。其它与具体实施方式一相同。

[0023] 具体实施方式四 : 本实施方式与具体实施方式一不同的是 : 所述的化学镀镍硼合金法的条件为 : 化学镀溶液含有浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 7g/L 的 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、浓度为 1g/L 的 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ 和浓度为 10 ~ 50mg/L 的 PbCl_2 ; 化学镀溶液 pH 为 4, 化学镀溶液温度为 65 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$, 化学沉积时间为 5 ~ 20min。其它与具体实施方式一相同。

[0024] 具体实施方式五 : 本实施方式与具体实施方式一不同的是 : 所述的电镀镍硼合金法的条件为 : 电镀溶液含有浓度为 240g/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 30g/L 的 H_3BO_3 和浓度为 3g/L 的 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$; 电镀溶液液 pH 为 3.5, 电镀溶液温度为 44 ~ 46 $^{\circ}\text{C}$, 电流密度为 0.5 ~ 1.5A/dm², 电镀时间为 10 ~ 60min。其它与具体实施方式一相同。

[0025] 具体实施方式六 : 本实施方式与具体实施方式一不同的是 : 所述的电镀镍硼合金法的条件为 : 电镀溶液含有浓度为 240g/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 30g/L 的 H_3BO_3 和浓度为 3g/L 的 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$; 电镀溶液液 pH 为 3.5, 电镀溶液温度为 45 ~ 46 $^{\circ}\text{C}$, 电流密度为 0.8 ~ 1.2A/dm², 电镀时间为 10 ~ 50min。其它与具体实施方式一相同。

[0026] 具体实施方式七 : 本实施方式与具体实施方式一不同的是 : 所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 2% ~ 4% 的 HF、质量百分含量为 20% ~ 40% 的 HNO_3 和余量的水组成。

其它与具体实施方式一相同。

[0027] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一不同的是：所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 3wt. % ~ 5wt. %。其它与具体实施方式一相同。

[0028] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一不同的是：所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 4wt. %。其它与具体实施方式一相同。

[0029] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤四中将待焊件置于真空扩散焊炉中，施加 5 ~ 10MPa 压力，并抽真空至 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa，然后将真空扩散焊炉以 30℃ /min 的速度升温至 900℃，保温 5min，再以 10℃ /min 的速度升温至 980 ~ 1000℃，保温 5 ~ 20min，再以 5℃ /min 的速度降温至 300℃，最后焊接件随炉冷却至室温。其它与具体实施方式一相同。

[0030] 具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤四中组装的待焊件中靠近陶瓷一侧的 Ti 中间层箔片厚度为 50 ~ 150 μm；靠近金属一侧的 Ti 中间层箔片厚度为 10 ~ 50 μm。其它与具体实施方式一相同。

[0031] 具体实施方式十二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤四中组装的待焊件中靠近陶瓷一侧的 Ti 中间层箔片厚度为 50 ~ 120 μm；靠近金属一侧的 Ti 中间层箔片厚度为 20 ~ 50 μm。其它与具体实施方式一相同。

[0032] 具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤四中组装的待焊件中靠近陶瓷一侧的 Ti 中间层箔片厚度为 50 ~ 100 μm；靠近金属一侧的 Ti 中间层箔片厚度为 30 ~ 50 μm。其它与具体实施方式一相同。

[0033] 具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤三中取厚度为 60 μm ~ 100 μm 步骤二处理的 Ni 中间层箔片，浸入丙酮溶液中超声清洗 5min，之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 1 μm ~ 4 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层，得 Ni/Ni-B 复合箔片。其它与具体实施方式一相同。

[0034] 具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤三中取厚度为 60 μm ~ 80 μm 步骤二处理的 Ni 中间层箔片，浸入丙酮溶液中超声清洗 5min，之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 1 μm ~ 3 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层，得 Ni/Ni-B 复合箔片。其它与具体实施方式一相同。

[0035] 具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤三中取厚度为 70 μm 步骤二处理的 Ni 中间层箔片，浸入丙酮溶液中超声清洗 5min，之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 2 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层，得 Ni/Ni-B 复合箔片。其它与具体实施方式一相同。

[0036] 本发明内容不仅限于上述各实施方式的内容，其中一个或几个具体实施方式的组合同样也可以实现发明的目的。

[0037] 通过以下实施例验证本发明有益效果：

[0038] 实施例 1

[0039] 本实施例的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法，它是按照以下步骤进行：

[0040] 一、对待焊材料 GH99 合金、 Al_2O_3 陶瓷以及焊接中间层材料 50 μm 厚 Ti 箔、50 μm 厚 Ni 箔进行表面化学清理；对 GH99 合金采用 800#、1000#、1200#、1500# 砂纸打磨表面，然后浸入丙酮溶液超声清洗 5min，晾干备用；对 Al_2O_3 陶瓷采用 1200# 和 1500# 金刚石磨盘打

磨表面,浸入丙酮溶液超声清洗 5min,晾干备用;

[0041] 二、取 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片,首先将其浸入丙酮溶液中超声清洗 5min,之后放入除氧化膜溶液浸泡 10 ~ 15min 进行除氧化膜处理,然后取出 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片用清水冲洗干净,晾干备用;所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 2% ~ 5% 的 HF、质量百分含量为 45% 的 HNO_3 和余量的水组成;

[0042] 三、在步骤二处理后的厚度为 50 μm 的 Ni 中间层箔片,浸入丙酮溶液中超声清洗 5min,之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 2 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层,得 Ni/Ni-B 复合箔片;然后对 Ni/Ni-B 复合箔片采用清水清洗,晾干备用;其中,所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 5wt. %;

[0043] 四、取步骤一处理的 Al_2O_3 陶瓷、GH99 合金、步骤二处理后的 Ti 中间层箔片以及步骤三得到的 Ni/Ni-B 复合箔片以叠放方式组装待焊件,组装顺序为:GH99/Ti (50 μm) / (Ni/Ni-B) / Ti (50 μm) / Al_2O_3 ;其中, Ni/Ni-B 复合箔片的 Ni-B 非晶合金层靠近陶瓷一侧,两层 Ti 箔片的总厚度与 Ni 中间层箔片(不包含 Ni-B 非晶合金层的厚度)的厚度比例为 1.0 : 2.0;将待焊件置于真空扩散焊炉中,施加 5MPa 压力,并抽真空至 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$,然后将真空扩散焊炉以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 900 $^{\circ}\text{C}$,保温 5min,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 980 $^{\circ}\text{C}$,保温 5min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 300 $^{\circ}\text{C}$,最后焊接件随炉冷却至室温,完成所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷/金属连接。

[0044] 本实施例的化学沉积条件为:

[0045] 化学镀溶液含有浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 7g/L 的 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、浓度为 1g/L 的 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ 和浓度为 10 ~ 50mg/L 的 PbCl_2 ;化学镀溶液 pH 为 4,化学镀溶液温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,化学沉积时间为 10min。

[0046] 本实施例方法连接 GH99 合金和 Al_2O_3 陶瓷,制备的 GH99/Ti/(Ni/Ni-B)/Ti/ Al_2O_3 接头抗剪强度可达 92 ~ 128MPa,比未采用原位反应的 GH99/Ti/Ni/Ti/ Al_2O_3 接头强度提高 43% ~ 57%。

[0047] 实施例 2

[0048] 本实施例的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷/金属连接方法,它是按照以下步骤进行:

[0049] 一、对待焊材料 GH99 合金、 Al_2O_3 陶瓷以及焊接中间层材料 50 μm 厚 Ti 箔、50 μm 厚 Ni 箔进行表面化学清理;对 GH99 合金采用 800#、1000#、1200#、1500# 砂纸打磨表面,然后浸入丙酮溶液超声清洗 5min,晾干备用;对 Al_2O_3 陶瓷采用 1200# 和 1500# 金刚石磨盘打磨表面,浸入丙酮溶液超声清洗 5min,晾干备用;

[0050] 二、取 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片,首先将其浸入丙酮溶液中超声清洗 5min,之后放入除氧化膜溶液浸泡 10 ~ 15min 进行除氧化膜处理,然后取出 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片用清水冲洗干净,晾干备用;所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 2% ~ 5% 的 HF、质量百分含量为 45% 的 HNO_3 和余量的水组成;

[0051] 三、在步骤二处理后的厚度为 50 μm 的 Ni 中间层箔片,浸入丙酮溶液中超声清洗 5min,之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 3 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层,得 Ni/Ni-B 复合箔片;然后对 Ni/Ni-B 复合箔片采用清水清洗,晾干备用;其中,所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 5wt. %;

[0052] 四、取步骤一处理的 Al_2O_3 陶瓷、GH99 合金、步骤二处理后的 Ti 中间层箔片以及步骤三得到的 Ni/Ni-B 复合箔片以叠放方式组装待焊件, 组装顺序为: GH99/Ti (50 μm) / (Ni/Ni-B) / Ti (50 μm) / Al_2O_3 ; 其中, Ni/Ni-B 复合箔片的 Ni-B 非晶合金层靠近陶瓷一侧, 两层 Ti 箔片的总厚度与 Ni 中间层箔片 (不包含 Ni-B 非晶合金层的厚度) 的厚度比例为 1.0 : 2.0 ; 将待焊件置于真空扩散焊炉中, 施加 5MPa 压力, 并抽真空至 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 然后将真空扩散焊炉以 $30^\circ\text{C} / \text{min}$ 的速度升温至 900°C , 保温 5min, 再以 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 的速度升温至 980°C , 保温 5min, 再以 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ 的速度降温至 300°C , 最后焊接件随炉冷却至室温, 完成所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接。

[0053] 本实施例的电沉积条件为: 电镀溶液含有浓度为 240g/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 30g/L 的 H_3BO_3 和浓度为 3g/L 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{BN}$; 电镀溶液 pH 为 3.5, 电镀溶液温度为 45°C , 电流密度为 $1\text{A}/\text{dm}^2$, 电镀时间为 10min。

[0054] 本实施例方法连接 GH99 合金和 Al_2O_3 陶瓷, 制备的 GH99/Ti/(Ni/Ni-B)/Ti/ Al_2O_3 接头抗剪强度可达 93 ~ 120MPa, 比未采用原位反应的 GH99/Ti/Ni/Ti/ Al_2O_3 接头强度提高 43% ~ 55%。

[0055] 实施例 3

[0056] 本实施例的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 它是按照以下步骤进行:

[0057] 一、对待焊材料 GH99 合金、 Al_2O_3 陶瓷以及焊接中间层材料 20 μm 厚 Ti 箔、100 μm 厚 Ti 箔、80 μm 厚 Ni 箔进行表面化学清理; 对 GH99 合金采用 800#、1000#、1200#、1500# 砂纸打磨表面, 然后浸入丙酮溶液超声清洗 5min, 晾干备用; 对 Al_2O_3 陶瓷采用 1200# 和 1500# 金刚石磨盘打磨表面, 浸入丙酮溶液超声清洗 5min, 晾干备用;

[0058] 二、取 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片, 首先将其浸入丙酮溶液中超声清洗 5min, 之后放入除氧化膜溶液浸泡 10 ~ 15min 进行除氧化膜处理, 然后取出 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片用清水冲洗干净, 晾干备用; 所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 2% ~ 5% 的 HF、质量百分含量为 45% 的 HNO_3 和余量的水组成;

[0059] 三、在步骤二处理后的厚度为 80 μm 的 Ni 中间层箔片, 浸入丙酮溶液中超声清洗 5min, 之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 2 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层, 得 Ni/Ni-B 复合箔片; 然后对 Ni/Ni-B 复合箔片采用清水清洗, 晾干备用; 其中, 所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 5wt. %;

[0060] 四、取步骤一处理的 Al_2O_3 陶瓷、GH99 合金、步骤二处理后的 Ti 中间层箔片以及步骤三得到的 Ni/Ni-B 复合箔片以叠放方式组装待焊件, 组装顺序为: GH99/Ti (20 μm) / (Ni/Ni-B) / Ti (100 μm) / Al_2O_3 ; 其中, Ni/Ni-B 复合箔片的 Ni-B 非晶合金层靠近陶瓷一侧, 两层 Ti 中间层箔片的总厚度与 Ni 中间层箔片 (不包含 Ni-B 非晶合金层的厚度) 的厚度比例为 1.0 : 1.5 ; 将待焊件置于真空扩散焊炉中, 施加 5MPa 压力, 并抽真空至 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 然后将真空扩散焊炉以 $30^\circ\text{C} / \text{min}$ 的速度升温至 900°C , 保温 5min, 再以 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 的速度升温至 980°C , 保温 5min, 再以 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ 的速度降温至 300°C , 最后焊接件随炉冷却至室温, 完成所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接。

[0061] 本实施例的化学沉积条件为:

[0062] 化学镀溶液含有浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 7g/L 的 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、浓度为 1g/L

的 $C_2H_{10}BN$ 和浓度为 $10 \sim 50\text{mg/L}$ 的 $PbCl_2$; 化学镀溶液 pH 为 4, 化学镀溶液温度为 60°C , 化学沉积时间为 10min。

[0063] 本实施例方法连接 GH99 合金和 Al_2O_3 陶瓷, 制备的 GH99/Ti/(Ni/Ni-B)/Ti/ Al_2O_3 接头抗剪强度可达 $95 \sim 136\text{MPa}$, 比未采用原位反应的 GH99/Ti/Ni/Ti/ Al_2O_3 接头强度提高 $45\% \sim 72\%$ 。

[0064] 实施例 4

[0065] 本实施例的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 它是按照以下步骤进行:

[0066] 一、对待焊材料 GH99 合金、 Al_2O_3 陶瓷以及焊接中间层材料 $20\mu\text{m}$ 厚 Ti 箔、 $100\mu\text{m}$ 厚 Ti 箔、 $80\mu\text{m}$ 厚 Ni 箔进行表面化学清理; 对 GH99 合金采用 800#、1000#、1200#、1500# 砂纸打磨表面, 然后浸入丙酮溶液超声清洗 5min, 晾干备用; 对 Al_2O_3 陶瓷采用 1200# 和 1500# 金刚石磨盘打磨表面, 浸入丙酮溶液超声清洗 5min, 晾干备用;

[0067] 二、取 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片, 首先将其浸入丙酮溶液中超声清洗 5min, 之后放入除氧化膜溶液浸泡 $10 \sim 15\text{min}$ 进行除氧化膜处理, 然后取出 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片用清水冲洗干净, 晾干备用; 所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 $2\% \sim 5\%$ 的 HF、质量百分含量为 45% 的 HNO_3 和余量的水组成;

[0068] 三、在步骤二处理后的厚度为 $80\mu\text{m}$ 的 Ni 中间层箔片, 浸入丙酮溶液中超声清洗 5min, 之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 $2\mu\text{m}$ 厚的 Ni-B 非晶合金层, 得 Ni/Ni-B 复合箔片; 然后对 Ni/Ni-B 复合箔片采用清水清洗, 晾干备用; 其中, 所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 5wt. %;

[0069] 四、取步骤一处理的 Al_2O_3 陶瓷、GH99 合金、步骤二处理后的 Ti 中间层箔片以及步骤三得到的 Ni/Ni-B 复合箔片以叠放方式组装待焊件, 组装顺序为: GH99/Ti ($20\mu\text{m}$) / (Ni/Ni-B)/Ti ($100\mu\text{m}$) / Al_2O_3 ; 其中, Ni/Ni-B 复合箔片的 Ni-B 非晶合金层靠近陶瓷一侧, 两层 Ti 箔片的总厚度与 Ni 中间层箔片 (不包含 Ni-B 非晶合金层的厚度) 的厚度比例为 1.0 : 1.5; 将待焊件置于真空扩散焊炉中, 施加 5MPa 压力, 并抽真空至 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 然后将真空扩散焊炉以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 900°C , 保温 5min, 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 1000°C , 保温 15min, 再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 300°C , 最后焊接件随炉冷却至室温, 完成所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接。

[0070] 本实施例的化学沉积条件为:

[0071] 化学镀溶液含有浓度为 5g/L 的 $NiCl \cdot 6H_2O$ 、浓度为 7g/L 的 $NaC_2H_3O_2$ 、浓度为 1g/L 的 $C_2H_{10}BN$ 和浓度为 $10 \sim 50\text{mg/L}$ 的 $PbCl_2$; 化学镀溶液 pH 为 4, 化学镀溶液温度为 60°C , 化学沉积时间为 10min。

[0072] 本实施例方法连接 GH99 合金和 Al_2O_3 陶瓷, 制备的 GH99/Ti/(Ni/Ni-B)/Ti/ Al_2O_3 接头抗剪强度可达 $98 \sim 132\text{MPa}$, 比未采用原位反应的 GH99/Ti/Ni/Ti/ Al_2O_3 接头强度提高 $48\% \sim 70\%$ 。

[0073] 实施例 5

[0074] 本实施例的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接方法, 它是按照以下步骤进行:

[0075] 一、对待焊材料金属 Nb、SiC 陶瓷以及焊接中间层材料 $20\mu\text{m}$ 厚 Ti 箔、 $100\mu\text{m}$ 厚

Ti 箔、80 μm 厚 Ni 箔进行表面化学清理；对金属 Nb 采用 800#、1000#、1200#、1500# 砂纸打磨表面，然后浸入丙酮溶液超声清洗 5min，晾干备用；对 SiC 陶瓷采用 1200# 和 1500# 金刚石磨盘打磨表面，浸入丙酮溶液超声清洗 5min，晾干备用；

[0076] 二、取 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片，首先将其浸入丙酮溶液中超声清洗 5min，之后放入除氧化膜溶液浸泡 10 ~ 15min 进行除氧化膜处理，然后取出 Ti 中间层箔片和 Ni 中间层箔片用清水冲洗干净，晾干备用；所述的除氧化膜溶液是由质量百分含量为 2% ~ 5% 的 HF、质量百分含量为 45% 的 HNO_3 和余量的水组成；

[0077] 三、在步骤二处理后的厚度为 80 μm 的 Ni 中间层箔片，浸入丙酮溶液中超声清洗 5min，之后在 Ni 中间层箔片一侧沉积 2 μm 厚的 Ni-B 非晶合金层，得 Ni/Ni-B 复合箔片；然后对 Ni/Ni-B 复合箔片采用清水清洗，晾干备用；其中，所述的 Ni-B 非晶合金层的 B 含量为 5wt. %；

[0078] 四、取步骤一处理的 SiC 陶瓷、金属 Nb、步骤二处理后的 Ti 中间层箔片以及步骤三得到的 Ni/Ni-B 复合箔片以叠放方式组装待焊件，组装顺序为：Nb/Ti (20 μm) / (Ni/Ni-B) / Ti (100 μm) / SiC；其中，Ni/Ni-B 复合箔片的 Ni-B 非晶合金层靠近陶瓷一侧，两层 Ti 箔片的总厚度与 Ni 中间层箔片（不包含 Ni-B 非晶合金层的厚度）的厚度比例为 1.0 : 1.5；将待焊件置于真空扩散焊炉中，施加 5MPa 压力，并抽真空至 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，然后将真空扩散焊炉以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 900 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 5min，再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 15min，再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，最后焊接件随炉冷却至室温，完成所述的基于 Ni-B/Ti 瞬时液相原位反应的陶瓷 / 金属连接。

[0079] 本实施例的化学沉积条件为：

[0080] 化学镀溶液含有浓度为 5g/L 的 $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓度为 7g/L 的 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、浓度为 1g/L 的 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ 和浓度为 10 ~ 50mg/L 的 PbCl_2 ；化学镀溶液 pH 为 4，化学镀溶液温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ ，化学沉积时间为 10min。

[0081] 本实施例方法连接金属 Nb 和 SiC 陶瓷，制备的 Nb/Ti/(Ni/Ni-B)/Ti/SiC 接头抗剪强度可达 82 ~ 130MPa，比未采用原位反应的 Nb/Ti/Ni/Ti/SiC 接头强度提高 35% ~ 56%。

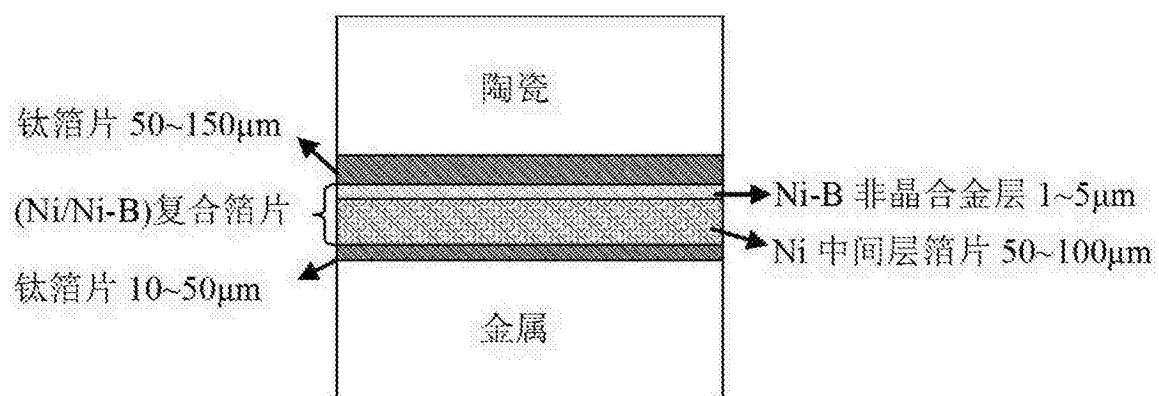


图 1