

空气反应钎焊 ZrO_2 与 GH3536 接头组织与力学性能

杨钧皓¹, 杨振文¹, 王颖¹, 宋奎晶², 王东坡¹

(1. 天津大学 天津市现代连接重点实验室, 天津 300350)

(2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用 Al_2TiO_5 颗粒增强的 Ag-CuO- Al_2TiO_5 复合钎料, 在钎焊温度为 1050 °C 保温 30 min 工艺参数下, 对 ZrO_2 陶瓷与 GH3536 合金进行了空气反应钎焊 (RAB), 分析了钎焊接头的界面结构及其形成机制; 同时研究了接头在 800 °C 氧化不同时间的组织演变规律及其对连接性能的影响。结果表明, 钎焊过程中 Al_2TiO_5 颗粒分解产生 Al_2O_3 和 TiO_2 , TiO_2 与 ZrO_2 陶瓷反应生成 $ZrTiO_4$ 相。GH3536 侧金属元素发生氧化形成尖晶石层, 并分别与钎缝中的 Al_2O_3 、CuO 反应, 在钎缝中生成细密分布的 $NiAl_2O_4$ 相及紧邻尖晶石层的团块状 $NiCuO_2$ 相。 ZrO_2 /GH3536 接头高温 800 °C 氧化 1000 h 后, 钎缝中 $NiAl_2O_4$ 呈团块状分布, Cr_2O_3 薄层保持稳定; 尖晶石层内部元素均匀化, 厚度有明显增加。接头强度随着氧化时间的延长先降低后稳定在 20 MPa 以上。

关键词: 空气反应钎焊; ZrO_2 陶瓷; GH3536 合金; 复合钎料; 高温氧化

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4450-07

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 具有运行安静、转换效率高、环保等多种优良性能, 是一种极具发展前景的电化学能量转换器件^[1-3]。近年来由于平板式 SOFC 的发展, 以哈氏合金为代表的 Ni 基合金开始应用于 SOFC 中的连接体。相较于传统的铁素体不锈钢, Ni 基合金在高温氧化过程中, 金属表面自发形成尖晶石保护层, 抑制基体的进一步氧化, 因此 Ni 基合金具备优异的抗氧化性能^[4, 5]。

作为 SOFC 中电解质主要成分的 ZrO_2 陶瓷与金属连接体的连接一直是公认的难题。为了实现 ZrO_2 与金属的有效连接, 并在高温服役条件下保持稳定性, 必须选择合适的连接方法。报道的方法有玻璃粘接、真空钎焊、空气反应钎焊等, 其中空气反应钎焊的研究最广泛^[6-9]。空气反应钎焊是一种新型的陶瓷连接技术, 这种技术直接在空气中进行, 通过该方法获得的接头通常具有优异的抗氧化性。RAB 钎料合金通常由贵金属 (Au、Ag 或 Pt) 和氧化物 (CuO、 Nb_2O_5 或 V_2O_5) 组成, 其中 Ag-CuO 因其优异的润湿性能广泛应用于 SOFC 领域陶瓷与金属的连接^[10, 11]。Kiebach 等人^[12]采用 Ag- Al_2TiO_5 复合填料空气钎焊 Crofer/NiO-YSZ, 结果表明复合填料的热膨胀系数随 Al_2TiO_5 含量的增加而大幅度下降, Crofer/Ag- Al_2TiO_5 /YSZ 接头在高温氧化和还原气氛中组织性能稳定。钛酸铝

(Al_2TiO_5) 是由氧化铝及氧化钛均匀反应产生的合成材料, 其在冷却过程中, 在其微观结构内产生复杂的应力状态, 从而导致形成微观及宏观裂纹。正因为这种特征现象的存在使得 Al_2TiO_5 具备了较低的热膨胀系数, 较低的导热系数和杨氏模量, 近些年来越来越多地用作复合钎料中的增强相^[13-15]。在 Kiebach 等人^[12]的实验中可以看到, 钎焊参数的调整并不能有效降低 Ag- Al_2TiO_5 钎焊体系中孔洞的含量, 说明钎料体系的润湿性需要进一步改善。

本研究拟用 Ag-CuO 作为基础钎料, 以 Al_2TiO_5 颗粒作为颗粒增强相, 制备 Ag-CuO- Al_2TiO_5 复合钎料体系, 实现 ZrO_2 陶瓷与 Ni 基合金 GH3536 的空气钎焊。系统研究 ZrO_2 /GH3536 接头在 800 °C 下进行 50、250、500 及 1000 h 的高温氧化后的组织和性能。

1 实验

实验采用的 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 陶瓷 (ZrO_2 -5% Y_2O_3 , 摩尔分数) 由上海联合科技有限公司提供, 通过内圆切割机切成 5 mm×5 mm×4 mm 的试样。GH3536 合金通过电火花线切割机切成 10 mm×10 mm×3 mm 的待焊试样。所有试样的待焊表面用砂纸磨至 2000#, 空气反应钎焊之前对所有母材在丙酮溶液中超声清洗。根据研究^[16, 17]可知 Ag-8%CuO (摩尔分数)

收稿日期: 2020-12-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51875400)

作者简介: 杨钧皓, 男, 1995 年生, 硕士, 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300350, 电话: 022-27405889, E-mail: yangjh@tju.edu.cn

在 ZrO₂ 陶瓷上具有最佳的润湿性，本研究同样采用 Ag-8%CuO 作为基础钎料，选用 10% Al₂TiO₅ 颗粒作为增强相制备复合钎料。将 Ag-CuO 和 Al₂TiO₅ (质量分数) 颗粒混合物在球磨机中以 220 r/min 的转速研磨 120 min。上述粉末 (Ag、CuO 和 Al₂TiO₅) 均由北京德科纳米技术有限公司提供。将球磨好的粉末通过 HY-12 型压片机采用 3 MPa 的压力压制成尺寸为 7 mm × 7 mm × 100 μm 的标准粉末片。然后将钎焊样品从上到下依次组装为 ZrO₂ 陶瓷、粉末片和 GH3536 合金。

将该组件在马弗炉中进行空气反应钎焊。首先将样品以 10 °C/min 速度加热到 1050 °C，保温 30 min，然后以 5 °C/min 冷却到室温。将钎焊完成的 ZrO₂/GH3536 接头放入 800 °C 的马弗炉氧化 50、250、500 及 1000 h。保证不同氧化时间下每组至少有 4 个试样，1 个试样用于金相观察，其他试样用于剪切实验。采用扫描电镜 (SEM, JSM-7800F) 和能谱仪 (EDS) 对接头微观组织和断口进行观察。此外，通过 X 射线衍射仪 (XRD, D8-ADVANCED) 检测接头和断口表面的反应相。剪切试验通过 MTS E45.105 电子万能试验机完成，试验机压头移动速度 0.2 mm/min，接头有效连接面积为 25 mm²，每个参数下至少取 3 个试样的平均值。

2 结果与分析

2.1 典型 ZrO₂/GH3536 接头界面组织分析

图 1 为钎焊温度 1050 °C，保温 30 min 条件下，采用 Ag-CuO-Al₂TiO₅ 复合钎料钎焊 ZrO₂/GH3536 获得的接头界面微观结构。整个接头可以划分成以 I~ IV 标记的 4 个特征区域：(I) ZrO₂ 基体侧厚度为 15 μm 的反应层；(II) 钎缝与反应层 I 之间的厚度为 8 μm 的反应层；(III) 厚度为 80 μm 且分布有大量灰色相的 Ag 基体相；(IV) GH3536 侧厚度为 21 μm 的连续反应层。图 1b~1d 分别为图 1a 中各区域的放大组织图，为了确定各区域的组成相，表 1 中列出了图 1 中各点的 EDS 元素成分及其推测相。

由图 1b 及表 1 可知，深灰色块状相 (B 点) 均匀分布于浅灰色基体 (A 点) 上，A 点的 O 与 Zr 的比例近似于 2:1，推测该相为 ZrO₂。值得说明的是 Al₂TiO₅ 颗粒在 800 °C 至 1300 °C 的高温下加热时会发生如式 (1) 所示的反应^[13, 14]，分解为 TiO₂ 和 Al₂O₃。结合 EDS 分析和反应式 (2) 推测反应层 I 中深灰色块状相为 TiO₂ 与 ZrO₂ 的反应产物 ZrTiO₄。

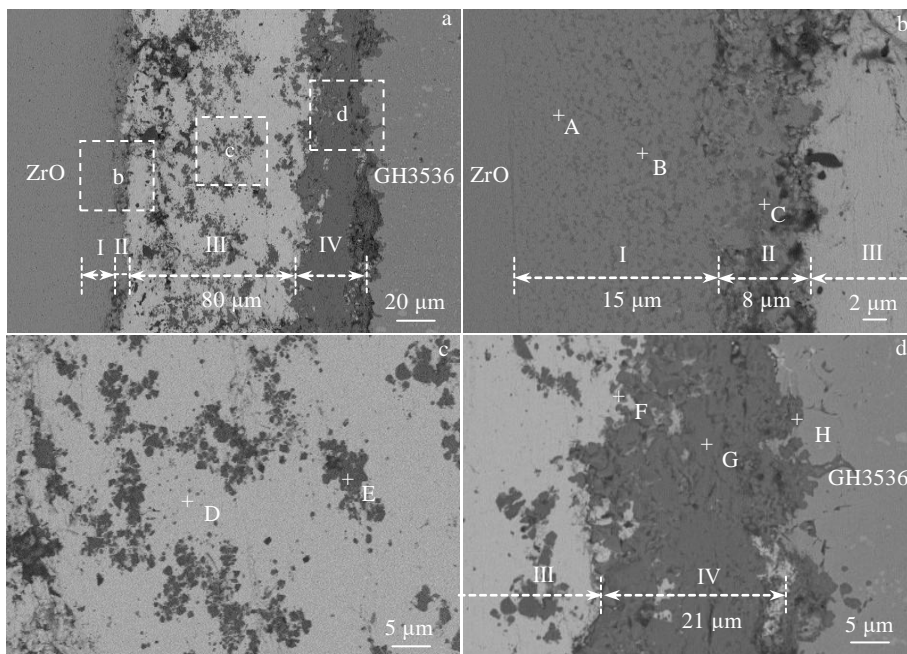
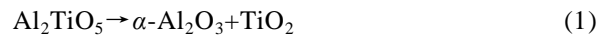


图 1 ZrO₂/Ag-CuO-10%Al₂TiO₅/GH3536 接头界面 BSE 组织

Fig.1 Typical BSE images of ZrO₂/Ag-CuO-10%Al₂TiO₅/GH3536 joint brazed at 1050 °C for 30 min: (a) microstructure of the joint; high-magnification image of zone b (b), zone c (c) and zone d (d) in Fig.1a

表 1 图 1 中各点的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of each spot in Fig.1 (at%)

Spot	O	Fe	Ni	Cr	Zr	Ag	Cu	Ti	Al	Possible phase
A	58.80	1.63	0.36	-	38.06	-	-	0.31	0.51	ZrO ₂
B	62.82	0.91	1.39	1.46	16.68	0.74	-	13.09	2.90	ZrTiO ₄
C	58.99	-	-	-	9.94	0.73	11.97	11.46	6.91	CuO+ZrTiO ₄
D	13.94	-	-	-	1.66	78.20	2.66	0.25	3.30	Ag(s.s)
E	51.27	2.12	13.39	4.45	0.50	0.56	-	1.19	25.80	NiAl ₂ O ₄
F	52.32	6.12	10.73	8.46	-	0.90	10.71	6.57	4.20	CuNiO ₂
G	49.47	10.88	22.13	9.93	-	-	3.42	4.17	-	(Ni, Fe, Cr) ₃ O ₄
H	52.86	3.41	7.16	29.63	-	0.35	3.20	2.42	0.98	Cr ₂ O ₃

为表征接头中各区域元素分布，对 ZrO₂/GH3536 接头进行了 EDS 面扫描分析，结果如图 2 所示。从图 2h 与 2i 可以看出，Zr 与 Ti 元素聚集在 I 和 II 区，而在钎焊缝中 Ti 的分布极少，表明 TiO₂ 与 ZrO₂ 反应趋势较强。由于形成的 TiO₂ 含量有限，反应层 I 不参与反应的 ZrO₂ 将会保留下来，从而形成由 ZrTiO₄+ZrO₂ 构成的区域 I。

区域 II 中，可以观察到 CuO+ZrTiO₄ 的双相组织，

CuO 相倾向于聚集在 ZrO₂ 陶瓷侧，从而提高钎料的润湿性，此润湿机制得到了大量文献的证实^[6, 16-18]。区域 III 主要由白色基体相(D 点)及大量均匀分布的灰色相(E 点)构成，D 相为 Ag(s.s)。从表 1 中可以看出 E 点主要含有 Ni、Al、O 元素，且其化学计量比约为 1:2:4，根据相图推测该相为 NiAl₂O₄。根据 Shaaban 等人^[19,20]的研究，如式(3)所示，NiAl₂O₄ 可以由 Al₂O₃ 和 NiO 反应生成，其中 NiO 是由 GH3536 基体中 Ni

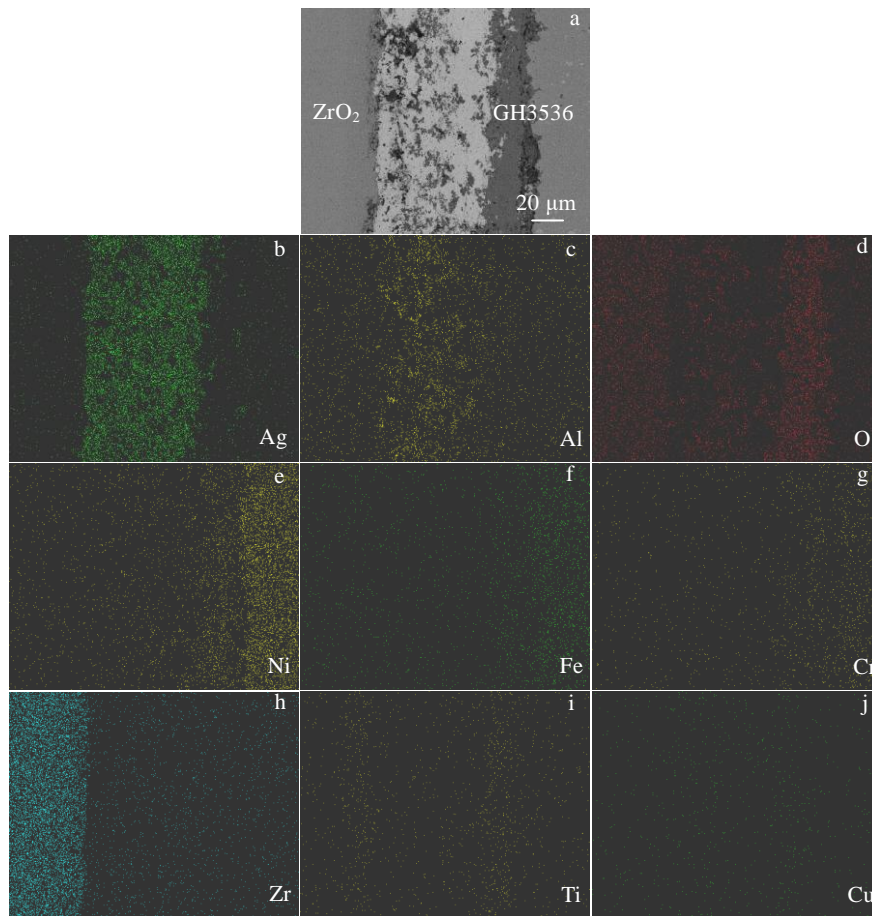


图 2 钎焊接头界面组织及其 EDS 元素面扫描分析

Fig.2 SEM image (a) and EDS element mappings (b-j) of brazed joint: (b) Ag, (c) Al, (d) O, (e) Ni, (f) Fe, (g) Cr, (h) Zr, (i) Ti, and (j) Cu

元素氧化生成。从图 2c、2e 中不难看出，钎缝中 Ni 元素含量较高且分布均匀，可以证明 NiAl₂O₄ 在钎缝中均匀分布。



图 1d 为 GH3536 合金侧的反应层 IV，主要由靠近钎缝侧的块状相(F 点)、连续的反应相(G 点)与紧靠 Ni 基合金侧反应层(H 点)组成。F 点的元素成分中 Ni 和 Cu 的比例近似为 1:1，推测钎缝中的 CuO 与 NiO 发生如式 (4) 的反应生成 NiCuO₂，文献[21]中也证实了这类反应的发生。由于液态复合钎料中的 CuO 在 Ni 基金属表面与 NiO 发生化学反应，而钎料中 CuO 含量是固定的，因此向陶瓷表面聚集的 CuO 量会明显减少。



反应层 IV 主要包含 Ni、Fe、Cr 和 O 元素，紧靠 Ni 基合金的薄层主要包含 Cr 和 O 元素。通过表 1 中的 EDS 分析推测这 2 种氧化物相分别为 (Ni,Fe,Cr)₃O₄ 和 Cr₂O₃。为了进一步确定 ZrO₂/GH3536 接头的钎焊反应产物，对接头断口进行了逐层剥离 XRD 分析，结果如图 3 所示，可以证实钎焊过程中形成了 NiAl₂O₄、NiCuO₂、(Ni,Fe,Cr)₃O₄ 和 Cr₂O₃ 反应相。

镍基合金的研究结果表明，Cr 元素的氧化逸出会导致金属抗氧化性急剧降低^[4, 22, 23]。因此，防止 Cr 元

素的过量氧化与逸出，是保持金属抗氧化性的关键。经过氧化处理后，镍基合金表面会自发产生尖晶石层。如图 2g 所示，(Ni,Fe,Cr)₃O₄ 和 Cr₂O₃ 相的产生可以有效阻止 Cr 元素的氧化及向钎缝的扩散逸出，从而有效阻止 Ni 基合金的进一步氧化，提高合金的抗氧化能力。从表 1 中可以看出，F、G、H 相中均有 2.42%~6.57% 的 Ti，这表明 TiO₂ 参与了尖晶石层的形成。综合以上分析可以得出，ZrO₂/GH3536 钎焊接头界面组织依次为 ZrO₂/ZrO₂+ZrTiO₄+CuO/Ag(s.s)+NiAl₂O₄/NiCuO₂+(Ni,Fe,Cr)₃O₄+Cr₂O₃/GH3536。

2.2 高温氧化后 ZrO₂/GH3536 接头界面组织

图 4 为 ZrO₂/GH3536 空气反应钎焊接头在马弗炉中加热 800 °C 保温 50、250、500 及 1000 h 后的界面组织形态。可以观察到，高温氧化对接头界面结构并没有产生明显的破坏，GH3536 侧高温氧化形成的尖晶石层未出现破碎化现象，同时 ZrO₂ 陶瓷与钎缝冶金连接界面处没有观察到裂纹等缺陷，即 800 °C 高温氧化不同时间后钎焊接头保持完整。因此，采用 Ag-CuO-Al₂TiO₅ 复合钎料获得的 ZrO₂/GH3536 接头具有一定的高温抗氧化性能。

对比图 2 可以发现高温氧化后的接头界面组织产生了如下变化。首先，如图 4a 所示，在 800 °C 高温氧化 50 h 后，接头界面组织中的 NiAl₂O₄ 相聚集长大形成团块状，并在接头中呈现均匀分布。随着氧化时间的延长，这种聚集现象并没有明显变化。其次，随着氧化时间的延长，GH3536 侧尖晶石层厚度从 50~250 h 的 30 μm 增加至 500~1000 h 的 40~50 μm。此外，当接头氧化时间达到 500 h 以上时，尖晶石层间观察到较多 Ag(s.s)，同时尖晶石层内 (Ni,Fe,Cr)₃O₄ 相中 Cu 含量提高至 10%，NiCuO₂ 相中 Fe、Cr 含量也提升至 8%~9%。由此可知，氧化时间延长使得尖晶石层内金属元素均匀化。

为了明确 GH3536 金属基体侧 Ni、Fe、Cr 元素在 800 °C 高温氧化不同时间后的扩散行为，对图 4 金属侧白线区域进行了 EDS 元素线扫描分析，结果如图 5 所示。从图 5 中可以看到不同氧化时长条件下，紧靠 GH3536 合金侧 Cr₂O₃ 薄层仍能保持稳定。随着氧化时间的延长，在区域 IV 中 Fe、Ni 元素的含量维持在 15% 以下。GH3536 侧的 Fe、Ni 元素含量稳定，O 含量较低，未出现明显氧化现象。

2.3 高温氧化后 ZrO₂/GH3536 接头力学性能及断口分析

图 6 为 800 °C 下不同氧化时间对 ZrO₂/GH3536 接头抗剪强度的影响。从图中可以看出，采用复合钎料空气反应钎焊接头的平均抗剪强度为 62 MPa，经过高温氧

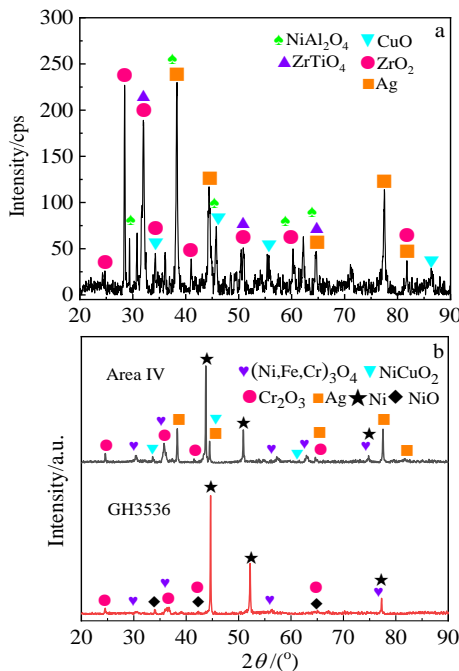


图 3 ZrO₂/GH3536 接头反应区的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of ZrO₂/GH3536 joint: (a) ceramic side and (b) alloy side

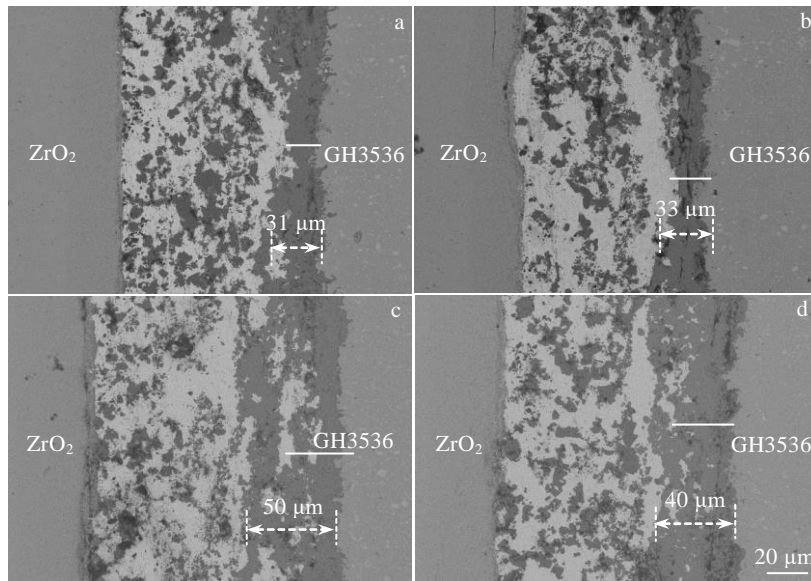


图 4 ZrO₂/GH3536 接头在 800 °C 下经过不同氧化时间后的界面组织

Fig.4 Interface microstructures of ZrO₂/GH3536 joints brazed at 800 °C for different oxidation time: (a) 50 h, (b) 250 h, (c) 500 h, and (d) 1000 h

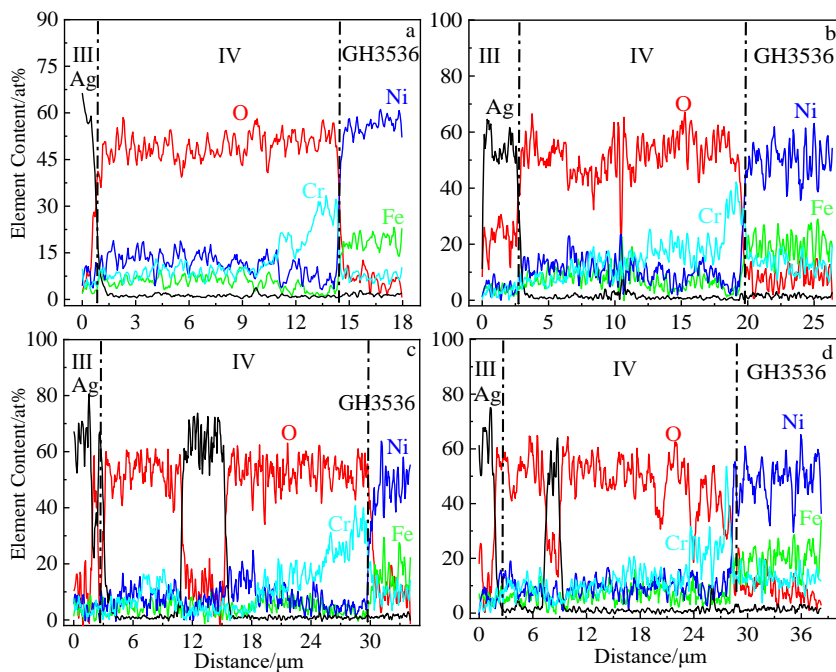


图 5 在 800 °C 不同氧化时间的接头金属侧 EDS 元素线扫描结果

Fig.5 EDS element line scanning of the metal side of the joints brazed at 800 °C for different oxidation time: (a) 50 h, (b) 250 h, (c) 500 h, and (d) 1000 h

化 50 h 后的接头强度降低至 23 MPa，随着氧化时间的延长，接头抗剪强度不再降低，并维持在 20 MPa 以上的强度。

结合上述对接头界面组织的分析可知，经过高温氧化后接头内部原先呈细颗粒分布的 NiAl₂O₄ 相，聚集成

块状相，严重减弱了细颗粒相对钎缝的增强作用；另一方面，较长的氧化时间导致 GH3536 侧尖晶石层明显增厚，此外均匀分布的(Ni,Fe,Cr)₃O₄ 相内有较多 Ag(s.s)扩散存在，相组织连续性同样受到破坏。因此，接头抗剪强度有显著降低。但由于 ZrO₂/GH3536 接头仍保持了界

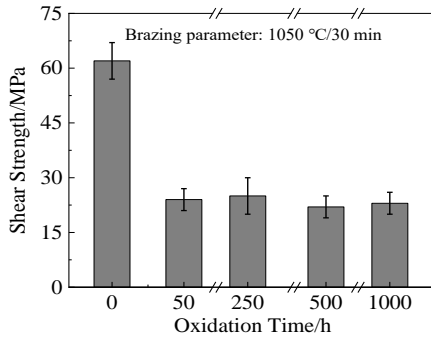


图 6 在 800 °C 不同氧化时间对 ZrO_2 /GH3536 接头抗剪强度的影响

Fig.6 Influences of different oxidation time on the shear strength of ZrO_2 /GH3536 joints at 800 °C

面组织的完整性，同时尖晶石层经过高温氧化后保持稳定，与钎缝和 GH3536 有良好连接，所以接头抗剪强度维持在 20 MPa 以上，这充分说明接头具备良好的抗氧化性能。

为进一步明确断裂位置，确定接头内部薄弱环节，对断口形貌进行了 SEM 观察。图 7 为 ZrO_2 /GH3536 接头 800 °C 下经过不同氧化时间后的断口形貌，其中图 7a~7c 分别为未进行高温氧化的断口，图 7d~7f 分别为氧化 1000 h 后的断口。从图中可以看到，这 2 种接头断口均呈典型台阶状断裂形貌。断口中都能观察到裸露的 $(Ni,Fe,Cr)_3O_4$ 相及钎缝中的 $Ag(s.s)$ 和 $NiAl_2O_4$ 相，接头经过 1000 h 氧化后的断裂位置及内部相与原接头保持一致，可以证明 ZrO_2 /GH3536 接头高温氧化后的可靠性。

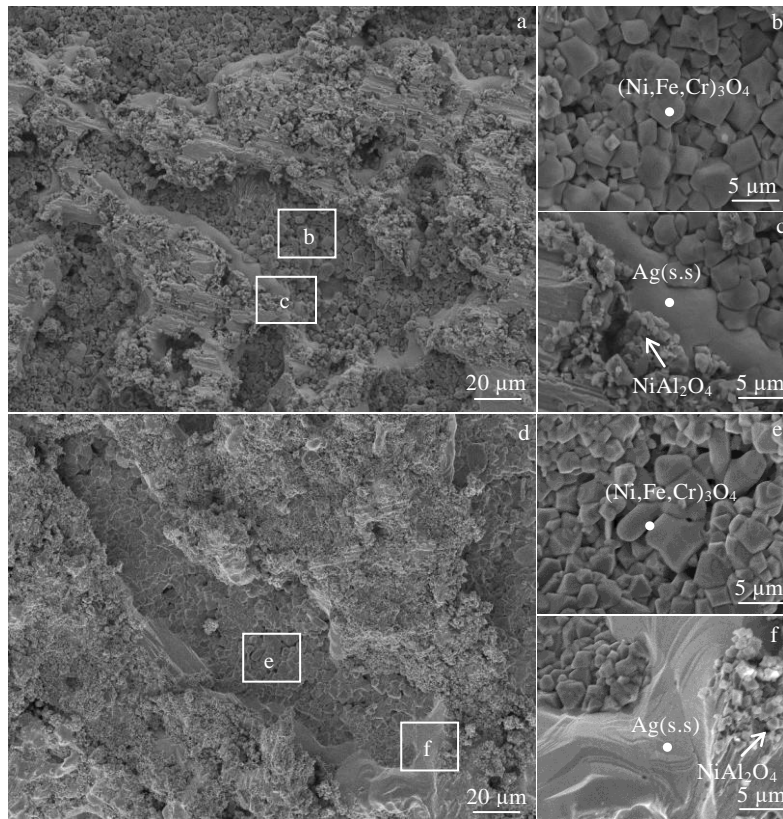


图 7 ZrO_2 /GH3536 空气反应钎焊接头在 800 °C 条件下氧化 0、1000 h 后的典型断口形貌

Fig.7 Typical fracture morphologies of ZrO_2 /GH3536 joints at 800 °C for 0 h (a~c) and 1000 h (d~f): (b) high-magnification image of zone b in Fig.7a; (c) high-magnification image of zone c in Fig.7a; (e) high-magnification image of zone e in Fig.7d; (f) high-magnification image of zone f in Fig.7d

3 结论

1) 采用 $Ag-CuO-10\%Al_2TiO_5$ 复合钎料实现了 ZrO_2 /GH3536 的空气反应钎焊，接头典型界面组织为

$ZrO_2/ZrO_2+ZrTiO_4+CuO/Ag(s.s)+NiAl_2O_4/NiCuO_2+(Ni,Fe,Cr)_3O_4+Cr_2O_3/GH3536$ 。

2) 金属侧元素在钎焊过程中发生氧化反应，生成 $(Ni,Fe,Cr)_3O_4+Cr_2O_3$ 尖晶石层，有效阻止了 Cr 元素的

逸出, 来自金属母材的 Ni 元素氧化后与钎缝中 Al_2O_3 、 CuO 发生反应, 在钎缝中生成均匀分布的 NiAl_2O_4 相及紧邻尖晶石层的 NiCuO_2 相。

3) $\text{ZrO}_2/\text{GH3536}$ 接头在经过 $800\text{ }^\circ\text{C}/1000\text{ h}$ 的高温氧化试验后, 接头内 NiAl_2O_4 相呈团块状分布, 尖晶石层厚度增加, NiCuO_2 与 $(\text{Ni,Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 中金属元素均匀化, Cr_2O_3 保持稳定。钎焊接头平均抗剪强度随着高温氧化时间增加, 先下降后稳定在 20 MPa 以上。剪切断口包括 $(\text{Ni,Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 相及钎缝中的 $\text{Ag}(\text{s.s})$ 和 NiAl_2O_4 相, 呈现典型的台阶式断口形貌。

参考文献 References

- [1] Zhou Q, Bieler T R, Nicholas J D. *Acta Materialia*[J], 2018, 148: 156
- [2] Mahato N, Banerjee A, Gupta A *et al. Progress in Materials Science*[J], 2015, 72: 141
- [3] Wei Xu(许伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属与工程)[J], 2019, 48(12): 3835
- [4] Xu N, Chen M, Han M F *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 765: 757
- [5] Yang Z, Hardy J S, Walker M S *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(11): A1825
- [6] Phongpreecha T, Nicholas J D, Bieler T R *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 152: 229
- [7] Sun Z, Zhang L X, Li X *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(4): 5168
- [8] Weil K S, Kim J Y, Hardy J S. *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2005, 8(2): A133
- [9] Wang Ying(王颖), Xia Yonghong(夏永红), Yang Zhenwen(杨振文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属与工程)[J], 2019, 48(9): 3041
- [10] Raju K, Muksin, Yoon D H. *Ceramics International*[J], 2016, 42(14): 16392
- [11] Kim J Y, Hardy J S, Weil S. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2007, 32(16): 3655
- [12] Kiebach R, Engelbrecht K, Grahl-Madsen L *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 315: 339
- [13] Li L S, Wang Q F, Liao G H *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(4): 3981
- [14] Keyvani N, Azarniya A, Hosseini H R M *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2019, 223: 202
- [15] Lalli E, Vitorino N M D, Portugal C A M *et al. Materials & Design*[J], 2017, 131: 92
- [16] Si X Q, Cao J, Song X G *et al. Materials & Design*[J], 2017, 114: 176
- [17] Cao J, Si X, Li W *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(15): 10683
- [18] Long Fei(龙飞), Zhang Guanxing(张冠星), He Peng(何鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属与工程)[J], 2020, 49(2): 385
- [19] Shaaban A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 379: 125 023
- [20] Aghaali M H, Firoozi S. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(1): 357
- [21] El-Shobaky H G, Fahmy Y M. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2006, 63(3): 168
- [22] Liu Y, Chen D Y. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(22): 9220
- [23] Geng S J, Qi S J, Zhao Q C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(14): 10 850

Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of Reactive Air Brazed Joints of ZrO_2 Ceramic and GH3536

Yang Junhao¹, Yang Zhenwen¹, Wang Ying¹, Song Kuijing², Wang Dongpo¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: ZrO_2 ceramic and GH3536 alloy were reactive air brazed (RAB) at $1050\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min with $\text{Ag-CuO-Al}_2\text{TiO}_5$ composite filler reinforced by Al_2TiO_5 particle. The interface structure and formation mechanism of the brazed joint were analyzed. Meanwhile, the influences of the exposure test at $800\text{ }^\circ\text{C}$ on the microstructure and properties of joints were analyzed. The results show that Al_2TiO_5 particles are decomposed into Al_2O_3 and TiO_2 particles, and TiO_2 reacts with ZrO_2 ceramic to form the ZrTiO_4 phase. The metal elements on the GH3536 side are oxidized to form spinel layer. The Ni oxide reacts with Al_2O_3 and CuO in the brazing seam to form uniformly distributed NiAl_2O_4 and massive NiCuO_2 phase adjacent to the spinel layer, respectively. After the $\text{ZrO}_2/\text{GH3536}$ joint is oxidized at $800\text{ }^\circ\text{C}$ (high temperature) for 1000 h, NiAl_2O_4 in the brazing joint is distributed in blocks, while the thin layer of Cr_2O_3 remains stable. The elements inside the spinel layer are homogenized, the thickness of which increases significantly. The strength of the joint first decreases and then stabilizes at above 20 MPa with the extension of oxidation time.

Key words: reactive air brazed joints; ZrO_2 ceramic; GH3536 alloy; Al_2TiO_5 ; high-temperature oxidation

Corresponding author: Wang Ying, Ph. D., Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, P. R. China, Tel: 0086-22-27405889, E-mail: wangycl@tju.edu.cn