

ZTA 复相陶瓷/GH3536 镍基合金钎焊接头组织演变和力学性能

王 颖, 张子毅, 牛士玉, 杨振文
(天津大学 天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300350)

摘 要: 本研究使用 AgCuAlTi 钎料实现了氧化锆增韧氧化铝 (zirconia toughened alumina, ZTA) 复相陶瓷与 GH3536 镍基合金的钎焊连接, 探究了钎焊温度和保温时间对接头界面组织和抗剪强度的影响。在 980 °C 保温 10 min 的钎焊条件下, 接头的典型界面结构为 ZTA/TiO+Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O/Ag(s,s)+Cu(s,s)/AlNi₂Ti+Ti₂Ni/Fe-Cr+Ni-Fe-Cr/GH3536。陶瓷基体中的 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 两组分共同参与界面反应, Al₂O₃ 与液态钎料中的 Ti 和 Cu 反应生成 Ti₃Cu₃O, ZrO₂ 与 Ti 和 Cu 反应生成 TiO 和 Ti₃Cu₃O, Al 与 Ni 固溶进入 Ti₃Cu₃O 形成 Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O。随着钎焊温度上升 (940~980 °C) 和保温时间的延长 (1~10 min), TiO、Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O 和 AlNi₂Ti 厚度增加, 在 980 °C 下保温 10 min 获得具有最大抗剪强度 (123 MPa) 的接头。当钎焊温度超过 980 °C 或保温时间超过 10 min 时, 陶瓷侧的 TiO 转化为 Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O, 同时生成大量的 AlNi₂Ti, 过度消耗钎料中的 Ti, 阻碍了 Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O 的生成, 使得 Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O 层不再连续, 最终导致接头抗剪强度下降。

关键词: ZTA 复相陶瓷; 真空活性钎焊; GH3536 合金; 界面组织; 抗剪强度

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)08-2008-09

1 引言

氧化锆增韧氧化铝 (zirconia toughened alumina, ZTA) 是一种具有高硬度和良好断裂韧性而被广泛研究的新型复相陶瓷, 其作为结构陶瓷逐步取代氧化铝陶瓷应用于航空航天、能源电力和生物医疗等领域^[1-3]。ZTA 陶瓷的高硬度及脆性导致其难以被整体加工为大型或复杂构件, 为解决这一难题, 目前主要的工艺手段是将陶瓷与金属连接, 获得兼具二者优良性质的构件。镍基合金同样在航空航天、能源电力等领域具有广阔应用背景^[4-5], 因此实现 ZTA 陶瓷与镍基合金的可靠连接对于扩大 ZTA 陶瓷的工程应用范围具有重要意义。常用的陶瓷与金属连接方法主要包括真空活性钎焊^[6-9]、空气反应钎焊^[10-11]和扩散连接^[12]等, 其中真空活性钎焊因操作方便、连接可靠性好、对构件尺寸和形状适应性广而被广泛应用。

目前, 关于 ZTA 陶瓷真空钎焊的报道较少。Zheng 等^[6]将 Ni50Ti50 钎料用于 ZTA 陶瓷自身连接, 在最佳钎焊工艺参数下获得的接头抗剪强度达到 152 MPa, 并在接头界面处观察到连续的 AlNi₂Ti 及 Ni₂Ti₄O 反应层。Wang 等^[8]使用 AgCu 钎料钎焊 ZTA 陶瓷与 TC4, 发现陶

瓷侧存在 TiO+Ti₃(Cu,Al)₃O 反应层, 该反应层厚度随钎焊温度提高而增加。与单相陶瓷相比, 具有多组分和非均相界面的复相陶瓷的活性钎焊反应过程更加复杂, 参与反应的组分以及反应产物会随着复相陶瓷的构成体系变化而发生变化。目前已报道的复相陶瓷钎焊界面反应模式主要包括 2 类: 一类是复相陶瓷中只有一种组分参与界面反应, 例如, 使用 AgCuTi 钎料连接 SiO₂-BN 复相陶瓷和 Invar 合金^[13-14], 在该连接体系下, 仅 BN 组分参与界面反应, 与 Ti 反应生成 TiN-TiB₂ 反应层; 另一类是复相陶瓷中所有组分都参与界面反应, 如使用 NiTi 箔片钎焊 TiB₂-TiC-SiC 复相陶瓷与 Nb^[15], 研究发现 TiB₂ 与 Ti 反应生成 TiB, TiC、SiC 与 Ti 和 Nb 反应生成 (Ti,Nb)C。因此, ZTA 复相陶瓷真空活性钎焊过程中参与界面反应的陶瓷组分及其反应机理值得进一步研究和讨论。

总体而言, ZTA 陶瓷与金属连接的研究十分有限且多集中于与钛合金的连接, 而 ZTA 陶瓷与镍基合金连接的报道较少。因此, 本工作采用 AgCuAlTi 钎料对 ZTA/GH3536 合金进行真空钎焊, 研究了钎焊温度和保温时间对接头界面组织和抗剪强度的影响, 并探究了该体系下 ZTA 复相陶瓷中参与界面反应的组分及反应产物种类, 以揭示 ZTA/GH3536 合金钎焊界面反应机制。

收稿日期: 2024-08-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52175357)

作者简介: 王 颖, 女, 1981 年生, 博士, 教授, 天津大学天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300350, 电话: 022-27405889, E-mail: wangycl@tju.edu.cn

2 实验

实验采用含 20wt% ZrO_2 的 ZTA 陶瓷,其微观组织的扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)图及 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱如图 1a、1c 所示。ZTA 陶瓷具有黑色的 Al_2O_3 基体相以及浅灰色 ZrO_2 强化相。GH3536 合金的微观形貌如图 1b 所示,浅灰色的奥氏体基体相中夹杂着 Mo 颗粒强化相。银基活性钎料成分为 92.75Ag-5.0Cu-1.0Al-1.25Ti(wt%),其液相线为 $915\text{ }^\circ\text{C}$ ^[16]。

ZTA 陶瓷和 GH3536 合金的钎焊试样尺寸分别为 $5\text{ mm}\times5\text{ mm}\times5\text{ mm}$ 和 $12\text{ mm}\times10\text{ mm}\times3\text{ mm}$,AgCuAlTi 钎料厚度为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。将 ZTA 陶瓷/AgCuAlTi 钎料/GH3536 合金按照三明治结构装配并放入真空炉中,当炉内真空度小于 $1.5\times10^{-3}\text{ Pa}$ 时,启动加热程序。钎焊温度分别设定为 940 、 960 、 980 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间分别设定为 1 、 10 、 15 、 20 min ,加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。使用电子万能实验机(MTS, E45.106)对钎焊接头的室温抗剪强度进行测定,加载速度为 $0.2\text{ mm}/\text{min}$,每组钎焊工艺参数获得接头的抗剪强度为 3 次重复测试的平均值。制备钎焊接头横截面的金相试样,使用配备能量色散光谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)的扫描电子显微镜(JSM-7800F)和透射电子显微镜(transmission

electron microscope, TEM, JEM-2100F)表征 ZTA 陶瓷、GH3536 合金、钎料和钎焊接头界面显微组织形貌。通过 X 射线衍射仪(D8-Advanced)和 TEM(JEM-2100F)明确接头界面产物。其中,用于 TEM 观察的界面组织由聚焦离子束(focused ion beam, FIB, FEI Helios NanoLab 600i)技术提取。此外,使用超景深光学显微镜(Smartzoom 5)和钨灯丝扫描电镜(SUS-1510)对接头的剪切断口形貌和断裂路径进行分析。

3 结果与分析

3.1 ZTA/GH3536 合金钎焊接头典型界面结构

图 2 为使用 AgCuAlTi 钎料在 $980\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 时获得的 ZTA/GH3536 钎焊接头界面组织。从图 2a 观察到钎焊接头可分为 4 个区域:与 ZTA 陶瓷相邻的灰色区域 I、钎缝中心的白色基体区域 II、与 GH3536 合金相邻的深灰色区域 III 和扩散区域 IV。本工作对图 2b、2c 中 A~K 点标记的接头反应产物进行了能谱分析,结果见表 1。靠近钎缝的 ZrO_2 组分发生失氧,转化为非化学计量的氧化锆(ZrO_{2-x} , 点 B),Zheng 等^[17]在使用 NiTi 钎料进行 ZTA 陶瓷自连接的研究中也发现了相似的失氧现象。如图 2b 所示,区域 I 为由灰黑色 C 相和灰色 D 相组成的厚度为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的反应层,与 ZrO_{2-x} 相接触的 C 相为 TiO。包裹着 TiO 的条带状 D 相的 Ti、Cu+Al+Ni、O 原子比接近 $3:3:1$,

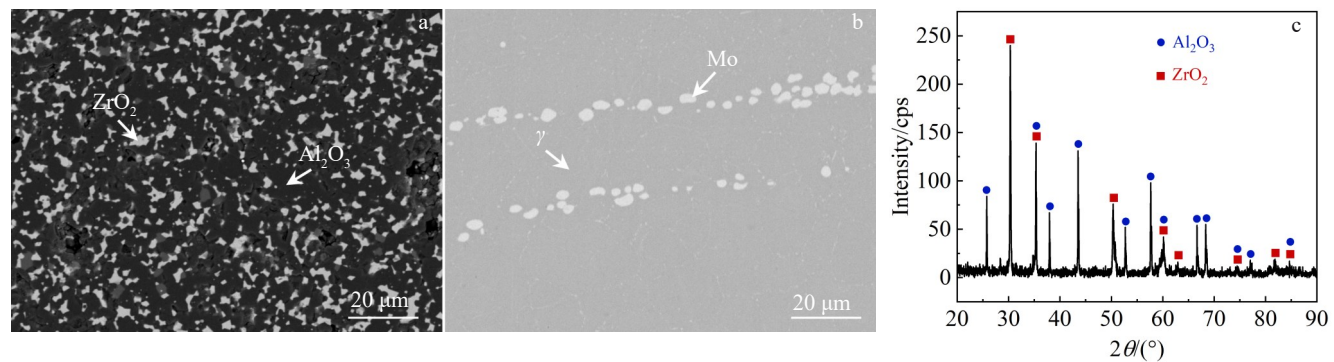


图1 ZTA 陶瓷和 GH3536 合金的 SEM 照片和 ZTA 陶瓷的 XRD 图谱
Fig.1 SEM images of ZTA composite ceramic (a) and GH3536 alloy (b); XRD pattern of ZTA (c)

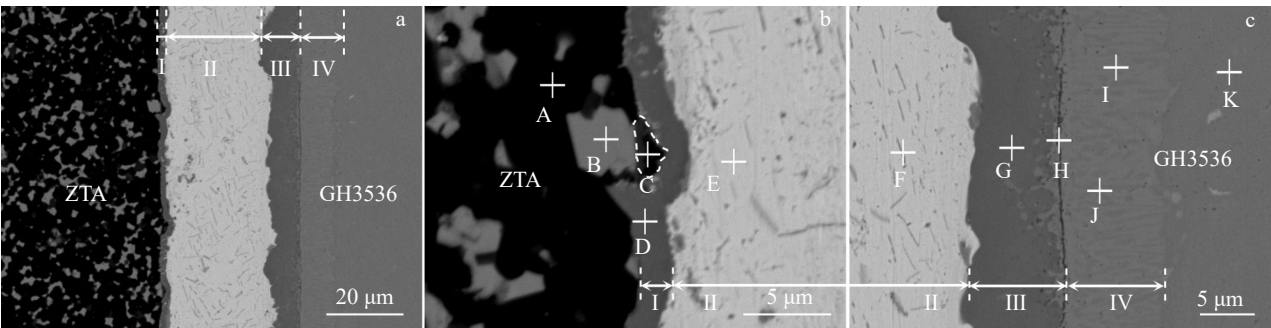


图2 ZTA/GH3536 钎焊接头在 $980\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 典型界面组织 SEM 照片
Fig.2 SEM images of ZTA/GH3536 joint brazed at $980\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min : (a) whole joint, (b) ZTA side, and (c) GH3536 side

表1 图2中接头反应产物的化学成分
Table 1 Chemical composition of the reaction products marked in Fig.2 (at%)

Point	O	Zr	Al	Ag	Ti	Ni	Cu	Fe	Cr	Mo	Possible phase
A	56.1	0.8	43.1	-	-	-	-	-	-	-	Al ₂ O ₃
B	57.6	38.2	4.2	-	-	-	-	-	-	-	ZrO _{2-x}
C	47.7	2.9	6.5	0.5	40.3	0.9	1.2	-	-	-	TiO
D	16.4	0.7	15.2	0.9	40.9	12.1	13.8	-	-	-	Ti ₃ (Cu,Al,Ni) ₃ O
E	-	-	1.7	88.8	0.9	2.3	6.3	-	-	-	Ag(s,s)
F	-	-	14.9	7.3	4.4	1.1	72.3	-	-	-	Cu(s,s)
G	-	-	23.1	0.4	23.4	42.1	5.2	4.6	1.0	0.2	AlNi ₂ Ti
H	-	-	15.1	0.1	45.9	23.9	3.7	3.7	3.6	4.0	Ti ₂ Ni
I	-	-	1.3	0.1	2.7	20.5	0.8	24.6	41.7	8.3	Fe-Cr
J	-	-	2.4	0.1	8.3	37.0	1.7	16.8	27.2	6.5	Ni-Fe-Cr
K	-	-	0.9	0.2	0.6	49.3	1.3	17.5	24.8	5.4	GH3536

推测其为Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O。

钎焊过程中,液态钎料中的Ti与Cu在ZTA陶瓷侧富集,并与Al₂O₃、ZrO₂两相发生反应。Al₂O₃与Ti和Cu反应生成Ti₃Cu₃O与Al;ZrO₂与Ti和Cu反应生成TiO、Ti₃Cu₃O和ZrO_{2-x}。同时,界面处的GH3536母材发生溶解,Ni元素进入液态钎料。有报道称,Al可以占据Ti₃Cu₃O中Cu的Wyckoff空位,形成Ti₃(Cu,Al)₃O^[18]。Ni与Cu为二元无限互溶体系,亦可形成Ti₃(Cu,Ni)₃O^[19]。因此,Al₂O₃和Ti反应所释放的Al与液态钎料中的Ni可共同固溶进入Ti₃Cu₃O,形成Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O。综上,在该连接体系下,ZTA陶瓷侧反应产物为TiO+Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O。

如图2b、2c所示,该钎焊接头的钎缝中心(区域II)由夹杂着块状或针状Cu(s,s)(点F)的白色Ag基体(点E)组成。GH3536侧的区域III中存在大量的深灰色G相,其含有23.1at%的Al,42.1at%的Ni和23.4at%的Ti,推断为AlNi₂Ti。黑色H相存在于区域III和区域IV的交接处,其Ti与Ni的原子比接近2:1,因此该相可能为Ti₂Ni。由于

GH3536合金发生溶解,合金中的Ni、Fe和Cr原子会进入液态钎料并发生扩散,故将区域IV称为扩散区。因为Ni、Fe和Cr等元素的原子扩散速率不同,该区域存在各元素分布不均匀的现象,其中主要含有交错分布的2种相,即浅灰色的Fe-Cr相(点I)和深灰色的Ni-Fe-Cr相(点J)。

为进一步明确ZTA/GH3536钎焊接头界面反应产物,对980℃保温10min获得的钎焊接头进行XRD分析,结果如图3所示。图3a为ZTA陶瓷侧反应产物的衍射图谱,分析可知该侧界面处反应生成了TiO和Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O;GH3536母材侧界面处的XRD分析结果证实了Ag(s,s)、Cu(s,s)、AlNi₂Ti、Ti₂Ni和Fe-Cr化合物的存在,如图3b。综上,采用AgCuAlTi活性钎料获得的ZTA/GH3536接头的典型界面结构为ZTA/TiO+Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O/Ag(s,s)+Cu(s,s)/AlNi₂Ti+Ti₂Ni/Fe-Cr+Ni-Fe-Cr/GH3536。

3.2 工艺参数对接头界面组织的影响

图4为在不同钎焊温度下保温10min时获得的钎焊

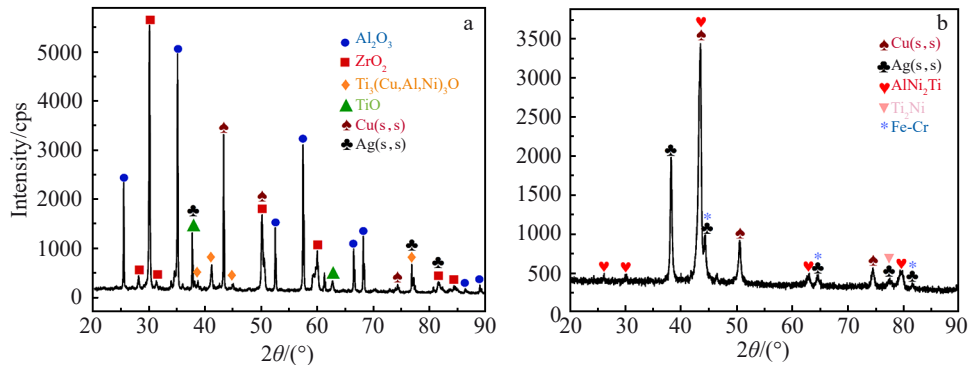


图3 在980℃保温10min条件下ZTA/GH3536钎焊接头中反应相的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of reaction phases formed in ZTA/GH3536 joint brazed at 980℃ for 10 min: (a) ZTA side and (b) GH3536 side

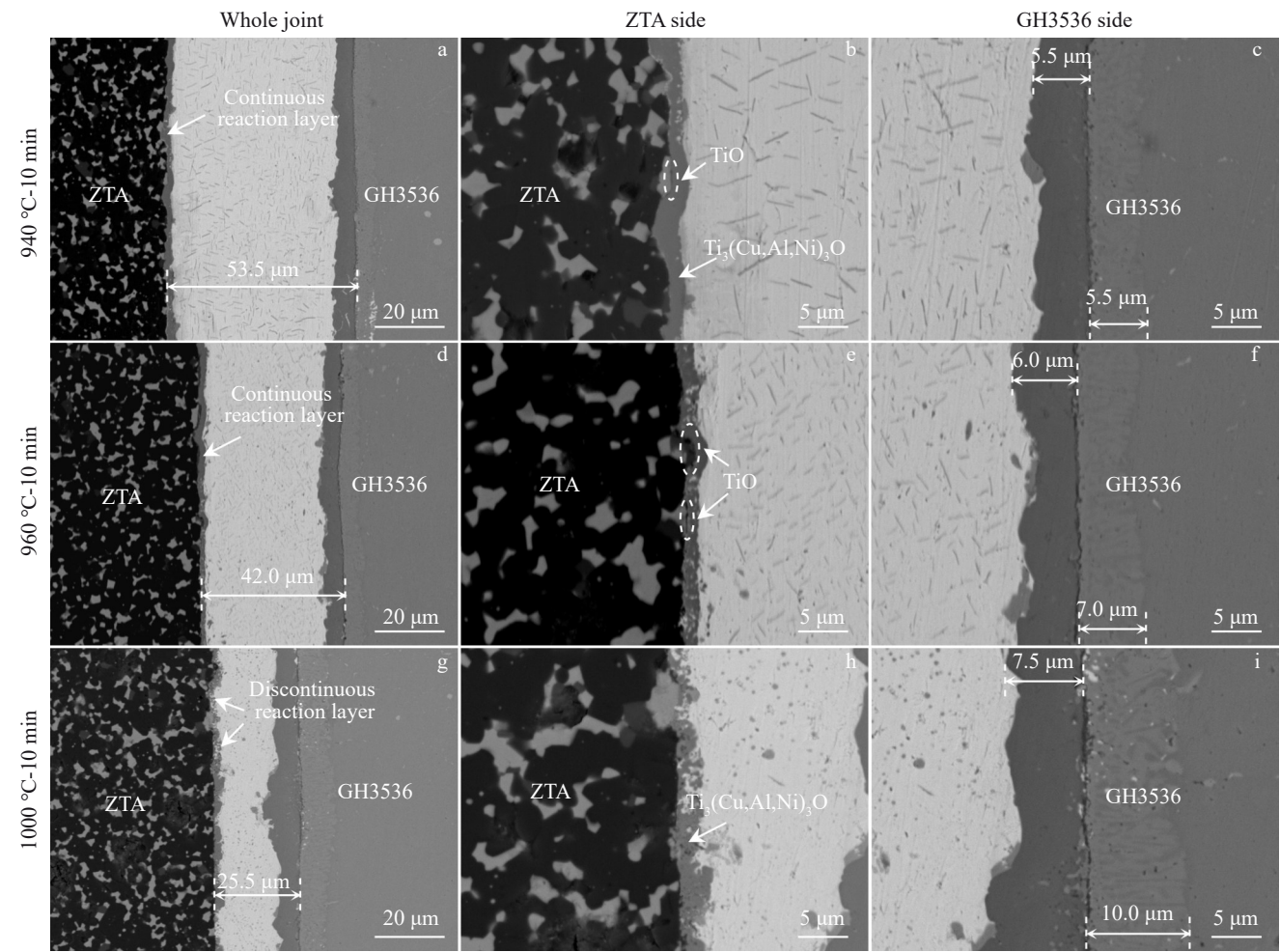


图4 不同钎焊温度下保温 10 min 获得的 ZTA/GH3536 钎焊接头界面组织形貌

Fig.4 Microstructures of ZTA/GH3536 joints brazed at different brazing temperatures for 10 min

接头的界面组织形貌。结合图2和图4可知,随着温度由 940 °C 上升至 1000 °C,钎缝宽度从 53.5 μm 下降至 25.5 μm,这是由于钎焊温度升高,液态钎料的流动性增强,更多的液态钎料从钎缝区域溢出。反应产物的变化可分为2个阶段,钎焊温度由 940 °C 上升至 980 °C 为第1阶段,陶瓷侧的 $\text{TiO}+\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 层和 GH3536 侧的 AlNi_2Ti 层、扩散区的厚度不断增加;钎焊温度由 980 °C 上升至 1000 °C 为第2阶段,陶瓷侧的 TiO 消失, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 反应层整体不连续, GH3536 侧的 AlNi_2Ti 层和扩散区的厚度分别增大至 7.5 和 10.0 μm。

反应产物形貌发生变化的原因在于 Ti 的活性和 Ni 的扩散速率随着温度上升而提高。在 940~980 °C 的钎焊温度范围内,高活性的 Ti 与 ZTA 陶瓷反应,导致 TiO 和 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 厚度增加。更高的扩散速率导致 Ni 在相同的时间内扩散距离更长,从而在接头形貌中表现为更宽的区域 III 和扩散区 IV。当钎焊温度超过 1000 °C 时, Ni 过度溶解进入钎料,形成大量的 AlNi_2Ti ,消耗了剩余液态钎料中的 Ti,阻碍了陶瓷侧 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 的生成,导

致 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 反应层不连续;同时,在高温作用下, TiO 实现向 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 的完全转化^[20],虽增加了 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 层的宽度,但上述阻碍作用更强,最终使得陶瓷侧仅形成不连续的 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 层。

图5为不同保温时间下 ZTA/GH3536 钎焊接头界面组织形貌。图2和图5中 980 °C 下保温 1~20 min 的接头钎缝宽度均接近 36 μm,说明在同一钎焊温度下,钎缝宽度并未随着保温时间的延长而下降。可见钎焊温度对钎缝宽度影响更加显著。保温时间由 1 min 延长至 20 min,陶瓷侧的 TiO 相厚度增加,继而转化为 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$;当保温时间在 1~10 min 范围内, $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 反应层厚度先增加,继续延长保温时间,反应层厚度逐渐减小,直至转变为不连续反应层贴近 ZTA 陶瓷一侧;在接头靠近金属的一侧,随着保温时间的延长, AlNi_2Ti 层厚和扩散区 IV 的宽度分别由 6.5、7.5 μm 增长至 8.0、10.0 μm。

与钎焊温度对接头界面组织的影响类似,不同保温时间下界面处 $\text{Ti}_3(\text{Cu},\text{Al},\text{Ni})_3\text{O}$ 的变化与 GH3536 母材向

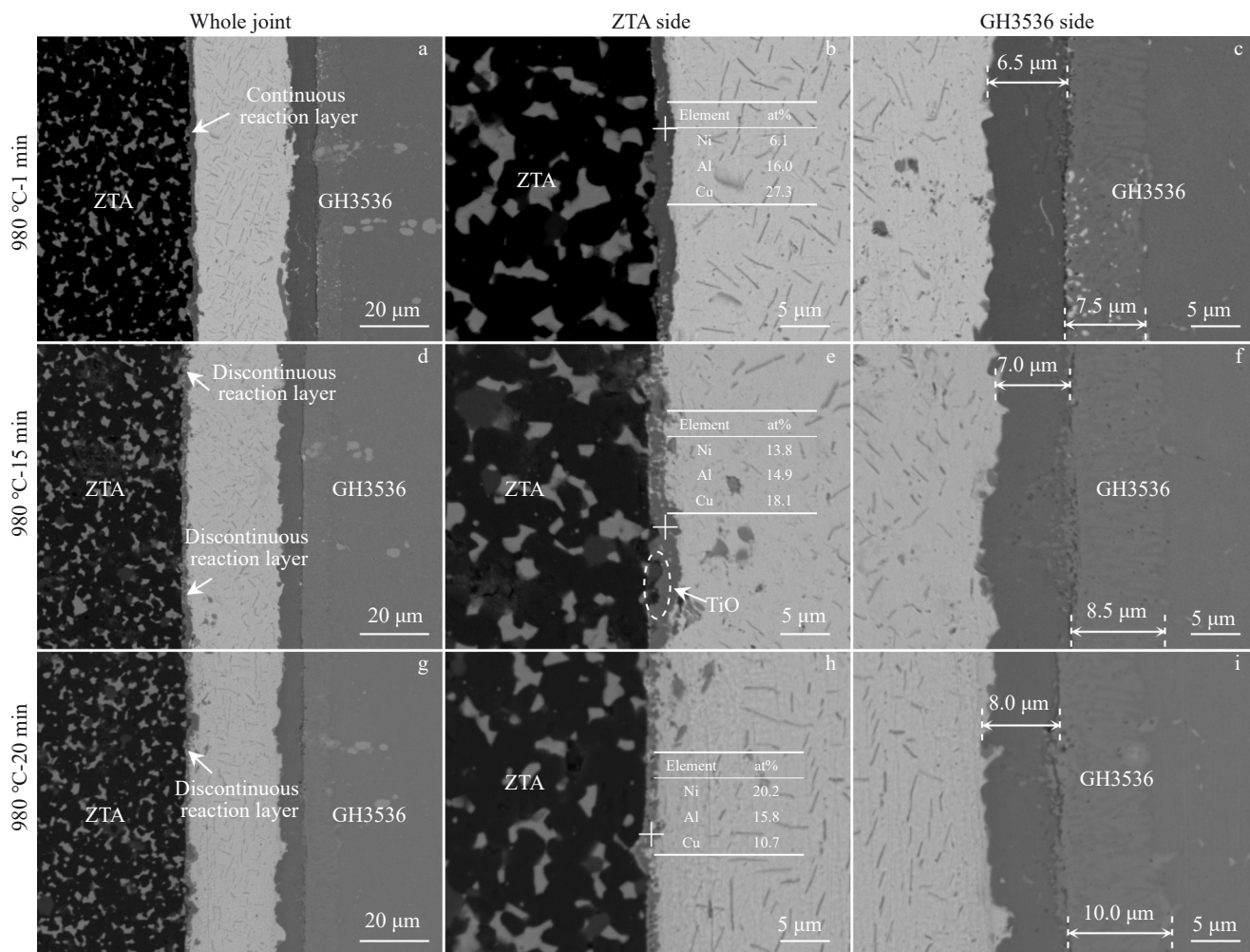


图5 980 °C保温不同时间获得的ZTA/GH3536钎焊接头界面组织形貌

Fig.5 Microstructures of ZTA/GH3536 joints brazed at 980 °C for different holding time

液态钎料中溶解有关。在同一钎焊温度(980 °C)下,尽管Ni的扩散速率不变,但Ni的扩散距离会随着保温时间延长而增加,这同样增加了钎料中Ni的含量。Ni的增多带来2个方面的变化,一方面其增加了金属侧 AlNi_2Ti 层宽度;另一方面, AlNi_2Ti 的增多会进一步消耗剩余液态钎料中的Ti,阻碍陶瓷侧 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 的生成,导致 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 反应层不连续。当保温时间过长时,母材中的Ni过度溶解与钎料中的Ti发生反应使得陶瓷侧 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 不再连续。对比不同保温时间所获接头界面处 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 中Al、Cu、Ni三者含量的变化可发现,随着保温时间延长,Al的原子分数基本维持在15%,Cu的原子分数由27.3%下降至10.7%,Ni的原子分数由6.1%上升为20.2%,验证了 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 的减少与Ni的溶解相关。

为进一步确定Ti与ZTA陶瓷的反应产物,对在980 °C保温20 min所获ZTA/GH3536钎焊接头中ZTA侧界面组织进行TEM表征,结果如图6所示。图6a的明场像右上角存在Zr与O的聚集(图6f、6g),结合图6d选区

电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)的结果,可确定该相为 ZrO_2 发生失氧反应后生成的 ZrO_{2-x} 。通过图6b的高分辨率透射(high resolution transmission electron microscope, HRTEM)图像和图6c的SAED花样分析可判断与ZTA陶瓷相邻的不连续相为 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$,且 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 中夹杂着形状不规则的 Ag(s,s) 相。此外, $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 中(440)、(222)晶面的晶面间距分别为0.199、0.327 nm,二者相较于 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 对应晶面的间距有所增加。这是因为Al的原子半径大于Cu,当Al、Ni原子替代 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 晶格中的部分Cu原子会造成 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 晶面间距增大。

3.3 工艺参数对ZTA/GH3536接头力学性能的影响

图7为不同工艺参数下ZTA/GH3536钎焊接头的抗剪强度。结果表明,随着钎焊温度由940 °C上升至1000 °C或保温时间由1 min延长至20 min,接头抗剪强度均呈现先增大后减小的变化趋势。当钎焊温度为980 °C,保温时间为10 min时,接头的抗剪强度达到最大值123 MPa,相较于使用AgCuTi钎料和泡沫Cu中间层

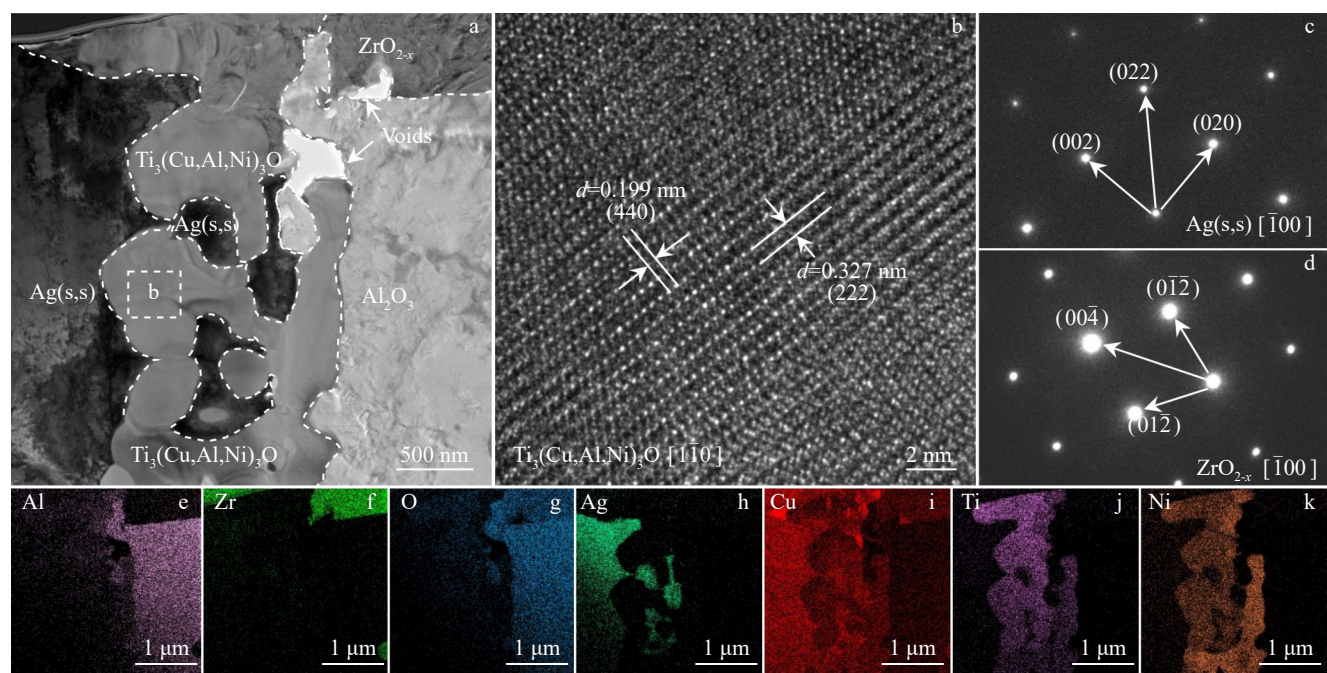


图 6 980 ℃保温 20 min 下 ZTA/GH3536 钎焊接头中 ZTA 侧界面组织 TEM 分析
Fig.6 TEM analyses of the ZTA/Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O interface in the ZTA/GH3536 joint brazed at 980 ℃ for 20 min: (a) TEM bright field image, (b) HRTEM image of Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O, (c–d) SAED patterns of Ag(s,s) and ZrO_{2-x}, and (e–k) EDS mappings of ZTA/Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O interface

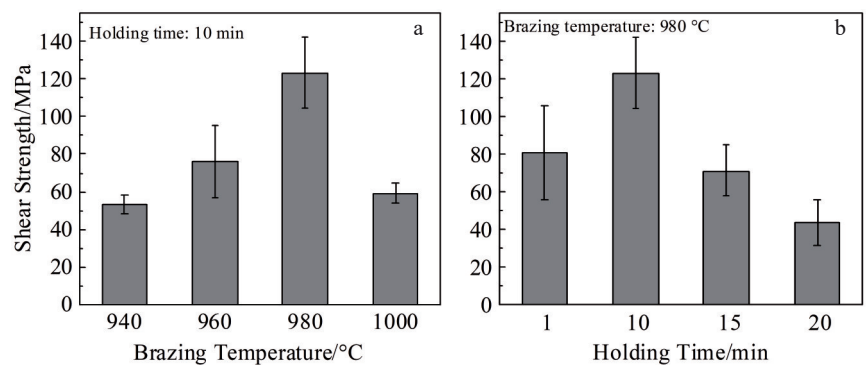


图 7 钎焊温度和保温时间对 ZTA/GH3536 钎焊接头抗剪强度的影响
Fig.7 Effect of brazing temperature (a) and holding time (b) on the shear strength of the ZTA/GH3536 brazed joints

真空钎焊 ZTA 陶瓷与 TC4 钛合金所获接头的抗剪强度提高了 39 MPa^[9],说明 AgCuAlTi 钎料可用于实现 ZTA 复相陶瓷与 GH3536 镍基高温合金的更高的连接强度需求。该参数下接头中的 ZrO₂ 充分反应生成 TiO, Al₂O₃ 与 Ti 反应生成的 Ti₃(Cu, Al, Ni)₃O 整体连续。TiO+Ti₃(Cu, Al, Ni)₃O 反应层的杨氏模量(364.6 GPa)和硬度(23.3 GPa)介于 ZTA 陶瓷和 Ag(s,s)之间^[9],该反应层成为了 ZTA 陶瓷到钎缝基体 Ag(s,s)的过渡区域,可有效缓解 ZTA 陶瓷和 AgCuAlTi 钎料因热膨胀系数差异而产生的残余应力,裂纹不容易扩展,因此,该钎焊条件下的接头抗剪强度最大。

图 8 为在 980 ℃保温 10 min 时获得的 ZTA/GH3536

钎焊接头的典型断口形貌和断裂路径。如图 8a 所示, ZTA/GH3536 钎焊接头的剪切破坏发生在钎缝中,裂纹贯穿陶瓷及钎缝。图 8b、8c 显示 GH3536 侧断口表面附着颗粒状的 Al₂O₃ 陶瓷和大量 Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O,由此判断断裂主要发生于陶瓷侧反应层。图 8d~8f 中的断裂路径可进一步证明断裂发生于 Ag(s,s)与 ZTA 陶瓷之间的 Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O 层,且裂纹沿着 ZTA/Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O 的界面扩展。图 8g 中 AlNi₂Ti/GH3536 界面处未出现裂纹,由于 AlNi₂Ti 的杨氏模量为 270 GPa^[21],接近 GH3536 的杨氏模量,二者物理性质接近,故二者结合良好。综上可推断, Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O 反应层是影响 ZTA/GH3536 钎焊接头力学性能的关键区域。

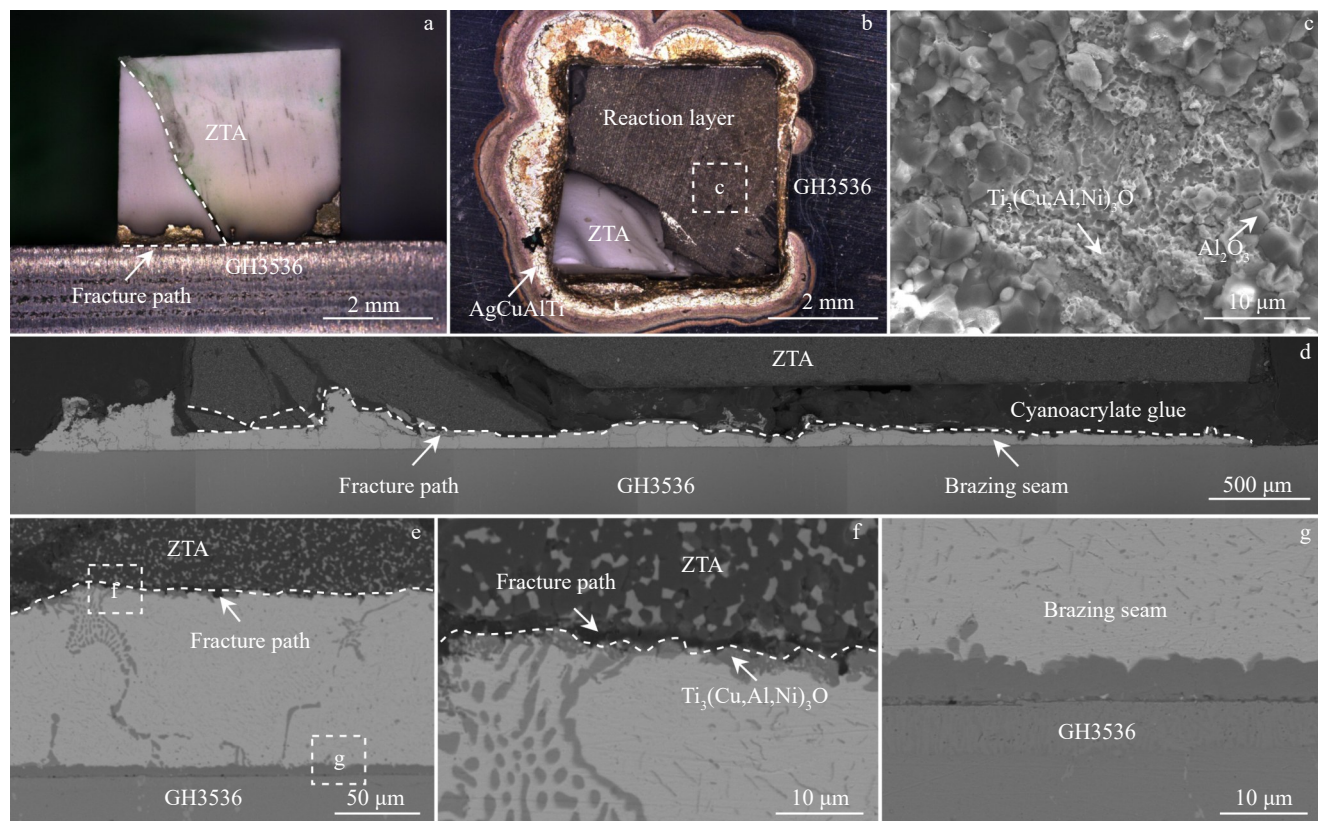


图 8 980 °C 下保温 10 min 的 ZTA/GH3536 钎焊接头的典型断口形貌

Fig.8 Representative fracture morphologies of ZTA/GH3536 joint brazed at 980 °C for 10 min: (a) fracture path, (b) macro fracture on GH3536 side, (c) microstructure of fracture, (d) micromorphology of fracture path, and (e–g) magnified images of interfaces on the ceramic and alloy sides

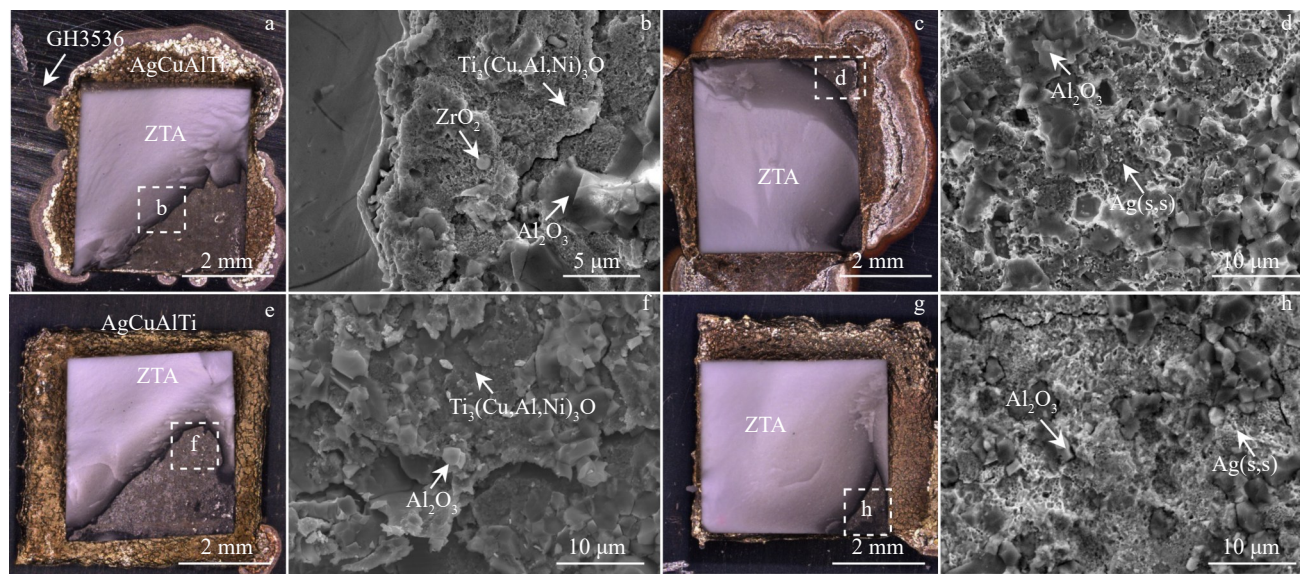


图 9 不同钎焊温度和保温时间下 ZTA/GH3536 钎焊接头的断口形貌

Fig.9 Fracture morphologies of ZTA/GH3536 brazed joints at different brazing temperatures and for different holding time: (a–b) 940 °C-10 min, (c–d) 1000 °C-10 min, (e–f) 980 °C-1 min, and (g–h) 980 °C-20 min

图 9 为不同钎焊温度和保温时间下的 ZTA/GH3536 钎焊接头断口形貌, 接头断裂均发生在陶瓷和

$\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 的界面处, 且随着钎焊温度的提高和保温时间的延长, 接头断口暴露的陶瓷面积均增加。如图

9a、9b所示,在940℃的低钎焊温度下,接头断口表面存在 ZrO_2 、 Al_2O_3 以及 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$,表明该工艺条件下 ZrO_2 未完全参与反应,此时接头抗剪强度仅为53 MPa。1000℃的高钎焊温度下的断口形貌如图9c、9d所示,断口表面为 Al_2O_3 及 Ag(s,s) ,受到Ni大量溶解进入钎料导致 AlNi_2Ti 大量生成和陶瓷侧Ti减少的共同影响, $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 的生成受到严重阻碍,不连续的 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 因为含量较少且单一体积较小,在断口处无法被观测到。由于 $\text{TiO}+\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 反应层厚度减小,ZTA陶瓷与 Ag(s,s) 无法形成梯度过渡,接头中可能存在较大的残余应力,同时,高温导致钎料中的 Ag(s,s) 流失严重,钎缝中剩余的 Ag(s,s) 难以缓解因热膨胀系数差异而完全释放的残余应力,最终导致1000℃的接头抗剪强度仅为31 MPa。由图9e~9h可发现,保温时间为1 min的接头断口处不存在 ZrO_2 ,再一次说明钎焊温度的提升有助于 ZrO_2 与Ti充分反应;而在保温时间为20 min的接头中,断口表面不存在 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$, Al_2O_3 基体直接与 Ag(s,s) 接触,即缺少缓解残余应力的梯度结构,因此该参数下接头的抗剪强度大幅下降,为44 MPa。

4 结论

1) 采用 AgCuAlTi 钎料在980℃保温10 min条件下,ZTA陶瓷与GH3536钎焊接头典型界面结构为 $\text{ZTA/TiO}+\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}/\text{Ag(s,s)}+\text{Cu(s,s)}/\text{AlNi}_2\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Fe-Cr}+\text{Ni-Fe-Cr}/\text{GH3536}$ 。陶瓷基体中的 Al_2O_3 和 ZrO_2 两组分共同参与反应, Al_2O_3 与液态钎料中的Ti和Cu反应生成 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$, ZrO_2 与Ti反应生成 $\text{TiO}+\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$,Al与Ni固溶进入 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 形成 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 。

2) ZTA/GH3536钎焊接头的界面结构与钎焊工艺参数密切相关。随着钎焊温度由940℃上升至980℃和保温时间由1 min延长至10 min,界面反应更加充分, TiO 、 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 和 AlNi_2Ti 层厚度均增加;当钎焊温度超过980℃或保温时间超过10 min,陶瓷侧的TiO转化为 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$,同时因Ni溶解而大量生成的 AlNi_2Ti 过度消耗钎料中的Ti,导致 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 的生成受到阻碍,使得 $\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 反应层不再连续。

3) 当钎焊温度由940℃上升至1000℃或保温时间由1 min延长至20 min时,ZTA/GH3536钎焊接头抗剪强度均呈现先升高后下降的变化趋势。在980℃保温10 min的钎焊条件下获得的钎焊接头具有最大抗剪强度,达到123 MPa。该接头断裂主要发生在ZTA陶瓷与 $\text{TiO}+\text{Ti}_3(\text{Cu,Al,Ni})_3\text{O}$ 之间的界面区域。

参考文献 References

- [1] Zhang Guannan(张冠男), Yang Xiao(杨 潇), Li Jiangtao(李江涛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属与工程)[J], 2020, 49(2): 582
- [2] Saini S K, Dubey A K. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2019, 44(8): 349
- [3] Hong Yuhong, Bai Mingmin, Wang Shaohua et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2023, 43(5): 2208
- [4] Zhou Anyang, Huang Yanfei, Guo Weiling et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(2): 330
- [5] Guo Xiajun, Si Xiaoqing, Li Chun et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 886(12): 161183
- [6] Zheng Kaihong, Zhang Qi, Wang Juan et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(3): 2076
- [7] Shan Wenyu(单文禹), Wang Ying(王 颖), Yang Zhenwen(杨振文) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属与工程)[J], 2022, 51(3): 927
- [8] Wang Yifeng, Liu Manqin, Zhang Hao et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(7): 4273
- [9] Wang Xiaoyang, Li Chun, Si Xiaoqing et al. *Vacuum*[J], 2018, 155(12): 7
- [10] Yang Junhao(杨钧皓), Yang Zhenwen(杨振文), Wang Ying(王 颖) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属与工程)[J], 2021, 50(12): 4450
- [11] Wang Xiaoyang, Li Chun, Du Qing et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(7): 9631
- [12] Zu Yufei, Wang Kang, Lv Shasha et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 779(3): 139121
- [13] Yang Z W, Zhang L X, Xue Q et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 534(2): 309
- [14] Yang Z W, Zhang L X, Ren W et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(4): 759
- [15] Wang Y, Zheng X Y, Wei Y R et al. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2023, 92(4): 179
- [16] Wang J L, Yang Z W, Wang Y et al. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 72(12): 553
- [17] Zheng Kaihong, Zhang Qi, Wang Juan et al. *Ceramics International*[J], 2021, 47(2): 2758
- [18] Laik A, Mishra P, Bhanumurthy K et al. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(1): 126
- [19] Li Xingyi, Liu Ke, Song Yanyu et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2023, 43(12): 5307
- [20] Wang N, Wang D P, Yang Z W et al. *Ceramics International*[J], 2017, 43(13): 9636
- [21] Lu Yao, Zhu Meixiong, Zhang Qi et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(4): 1496

Microstructural Evolution and Mechanical Properties of ZTA Composite Ceramic/ GH3536 Nickel-Based Alloy Brazed Joints

Wang Ying, Zhang Ziyi, Niu Shiyu, Yang Zhenwen

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

Abstract: Reliable zirconia-toughened alumina (ZTA) composite ceramic/GH3536 nickel-based alloy brazing joints were fabricated using AgCuAlTi filler. The effects of brazing temperature and holding time on the interfacial microstructure and shear strength of the brazing joints were investigated. The typical interfacial structure of the joint brazed at 980 °C for 10 min is ZTA/TiO+Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O/Ag(s,s)+Cu(s,s)/AlNi₂Ti+Ti₂Ni/Fe-Cr+Ni-Fe-Cr/GH3536. The two components of Al₂O₃ and ZrO₂ in the ceramic matrix participate in the interfacial reactions together. Ti₃Cu₃O is formed by Al₂O₃ with Ti and Cu in the liquid filler and ZrO₂ reacts with Ti and Cu to form TiO and Ti₃Cu₃O. Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O is formed through the solid-solution of Al and Ni into Ti₃Cu₃O. With the increase in brazing temperature (940–980 °C) and holding time (1–10 min), TiO, Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O and AlNi₂Ti layers are thickened, and the joint brazed at 980 °C for 10 min has the maximum shear strength of 123 MPa. When the brazing temperature exceeds 980 °C or holding time is longer than 10 min, TiO on the ceramic side is converted to Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O. Meanwhile, a large amount of generated AlNi₂Ti excessively consumes Ti in the filler, thereby hindering the generation of Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O. So the Ti₃(Cu,Al,Ni)₃O layer is no longer continuous, which ultimately degrades the shear strength of the joint.

Key words: ZTA composite ceramic; vacuum active brazing; GH3536 alloy; interfacial structure; shear strength

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