

TiZrNiCu 钎焊 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷与 Nb 接头组织及力学性能

单文禹, 王 颖, 杨振文, 王东坡

(天津大学 天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300350)

摘 要: 采用高温活性钎料 TiZrNiCu 对 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷和金属 Nb 进行真空钎焊试验, 研究了钎焊接头典型界面结构组成及形成机制, 分析了钎焊温度和保温时间对接头界面结构及力学性能的影响规律。结果表明, 接头典型界面结构为 $\text{Nb}/\beta\text{-Ti}/(\text{Ti,Zr})_2(\text{Cu,Ni})+\beta\text{-Ti}/(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3/\text{TiN}+(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3+\text{MoSi}_2/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 。钎焊温度和保温时间主要影响 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷中 Si 原子向钎缝中的扩散数量和距离, 进而影响 Nb/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 接头中 $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$ 化合物的形成量和分布, 而决定着接头的抗剪切强度。当钎焊温度为 920 °C, 保温 10 min 时, Nb/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 接头的室温抗剪切强度最大达到 112 MPa。当剪切试验测试温度达到 500 和 600 °C 时, 接头的高温抗剪切强度分别达到 123 和 131 MPa。

关键词: 空钎焊; $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷; 高温活性钎料; 高温抗剪切强度

中图分类号: TG454

献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-0927-07

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷具有高强度、良好的抗热震性能和耐腐蚀性能, 被认为是一种由广阔发展前景的耐高温结构陶瓷^[1-4], 广泛应用于热机材料、热电偶材料、切削工具以及抗腐蚀和耐磨损的密封部件。而且, 相较于 Si_3N_4 单相陶瓷, 复合陶瓷通过添加 MoSi_2 第二相, 能有效改善陶瓷的综合力学性能^[5-8]。但是, 由于陶瓷自身的硬脆性, 大型或复杂的陶瓷部件不适合整体制造, 常将陶瓷与金属连接获得兼具二者优良性质的构件来拓宽应用范围。金属 Nb 具有韧性高, 熔点高等特点, 因此对于 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷和金属 Nb 连接方面的研究, 在高温条件下具有广泛的应用场景。

活性钎焊技术具有操作工艺简单、接头强度高、对构件尺寸和形状适应性广等优点成为陶瓷与金属常用的连接方法。Zhang 等人^[9,10]研究了采用 $\text{AgCuTi}+\text{SiC}_p$ 复合钎料连接 Si_3N_4 陶瓷自身, 结果表明钎焊过程中熔融液态钎料与 Si_3N_4 母材和 SiC 颗粒发生反应, SiC 颗粒的添加降低了陶瓷基体与钎料合金的热膨胀系数失配, 提高了接头强度。目前对于陶瓷连接发展比较成熟的活性钎料主要集中在 AgCuTi 钎料, 但 AgCuTi 钎料熔点不高导致焊后的接头无法在高温环境下服役, 因此为满足接头的高温性能通常采用高温 Ti 基钎料进行连接。蒋志国等人^[11]采用 TiZrNiCu 非晶钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷, 结果表明工艺参数影响反应层厚度, 影响了接头弯曲强度的变

化趋势, 在相同工艺条件下非晶态钎料比晶态钎料接头连接强度提高了 84%。根据文献调研结果显示采用活性钎料连接 Si_3N_4 单相陶瓷与金属的研究有很多^[12-15], 但针对 Si_3N_4 基复合陶瓷与金属连接的研究还很少。

本研究采用 TiZrNiCu 高温活性钎料, 实现金属 Nb 与 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷的真空钎焊连接。系统研究了 Nb/ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 钎焊接头的典型界面结构, 同时研究了 Nb 与 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 的连接机制, 钎焊参数对界面组织和抗剪强度的影响, 并表征了接头在 500、600 °C 测试温度下的高温抗剪性能。

1 实 验

所用母材为 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷和金属 Nb, 其中 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷是由浙江锐克特种陶瓷有限公司所提供, 以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 作为烧结助剂, 在 1760 °C 条件下采用热压烧结法制备而成。图 1 为复合陶瓷微观形貌及 XRD 图谱。从标定结果显示, 陶瓷原始组织为黑色相 Si_3N_4 与白色相 MoSi_2 , 还有少量 Mo_5Si_3 , 这说明 Si_3N_4 和 MoSi_2 是稳定的, 热压过程中有部分 Si 的损耗, 生成少量 Mo_5Si_3 。用于钎焊 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷和金属 Nb 的钎料为平均粒径为 35 μm 的 Ti37.5-Zr37.5-Ni15-Cu10 (质量分数, %) 商用粉末钎料。用于试验的 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ 复合陶瓷试样尺寸为 5 mm×5 mm×5 mm, Nb

收稿日期: 2021-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51774214)

作者简介: 单文禹, 男, 1994 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: shanwy@tju.edu.cn

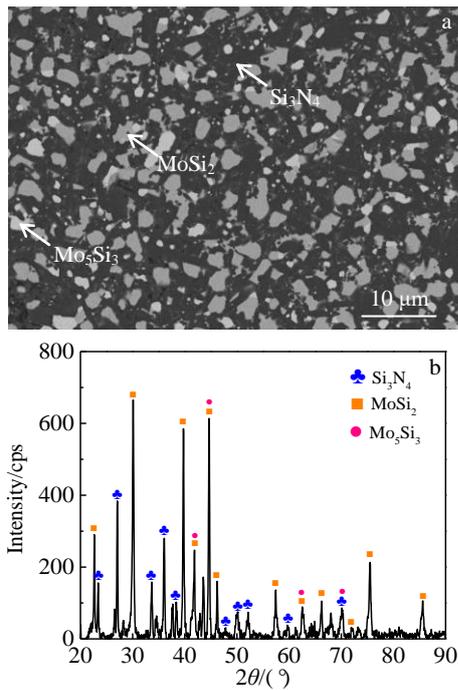


图 1 Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷微观形貌及 XRD 图谱

Fig.1 SEM image (a) and XRD pattern (b) of Si₃N₄-MoSi₂ composite ceramic

板试样尺寸为 10 mm×12 mm×3 mm。

待焊前，将试样的连接表面采用水砂纸逐级打磨至 1000#，并将待焊试样放在丙酮溶液中超声清洗 15 min 去除油污，取出后用吹风机吹干。将 TiZrNiCu 钎料与少量粘结剂(硝酸纤维素和醋酸辛酯溶液)混合制成钎焊膏，均匀涂抹至 Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷和金属 Nb 的待焊表面。钎焊过程中，将装配好的试样上放置石墨小块用以保证试样与钎料紧密接触，随后置于真空钎焊炉内，钎焊温度下真空度达到 1.5×10⁻³ Pa。Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷和 Nb 的连接温度取决于 TiZrNiCu 钎料的熔点以及初步试验，采用差示扫描量热法(DSC)测定了 TiZrNiCu 钎料的熔点。结果表明，该钎料的熔化温度范围为 834~873 °C。因此，钎焊温度设定为 880~940 °C，保温时间设定为 1~20 min，加热速率为 10 °C/min，降温速率为 5 °C/min。

焊后采用电子扫描显微镜(SEM, JSM-7800F)对 Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头界面组织和断口进行观察，并使用能谱(EDS)仪对反应产物进行能谱分析；通过 X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCED)对钎缝中反应产物进行物相分析；采用电子万能试验机(MTS E45.105)对钎焊接头进行剪切试验来表征接头的连接性能。不同钎焊工艺参数条件下，钎焊接头的抗剪强度值至少取 3 个试样的平均值。

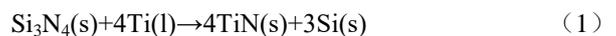
2 结果与分析

2.1 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷钎焊接头界面组织分析

图 2 为钎焊温度 900 °C，保温 10 min 条件下，Nb 与 Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷的钎焊接头界面组织形貌，接头界面连接良好，并无明显缺陷存在。按照组织形貌特征将界面分为 2 个区域：(I)金属 Nb 侧连续分布深灰色块状结构；(II)接头中间区域的浅灰色基体相，基体相上分布着的深灰色块状相，钎缝中间区域及陶瓷与钎缝交界处分布的针状相。图 2b、2c 分别是 Nb 和 Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷侧界面组织放大形貌；图 2d 为钎焊接头界面组织 EDS 元素线扫描。表 1 为钎焊接头各个反应产物的能谱分析结果。

从图 2b 中可观察到 I 区靠近 Nb 侧具有一定厚度呈不规则状从界面处向钎缝中心生长的深灰色块状相 A，主要含有 Ti 元素(60.62%)，并含有一定量的 Nb 元素(13.48%)，说明钎焊过程中母材中的 Nb 向钎缝中发生溶解。由于 Nb 为 β-Ti 稳定元素，相较于 α-Ti，β-Ti 可溶解更多的 Ni、Cu 元素，因此推测 I 区深灰色块状相 A 为 β-Ti。区域 II 中的基体相结合能谱分析 B₁、B₂ 点结果，Ti+Zr 含量与 Cu+Ni 含量的比值接近 2:1，结合文献[16-20]可推测该相为典型基体组织(Ti,Zr)₂(Cu,Ni)。而弥散分布在钎缝中的针状 C₁、C₂ 相，由 Ti，Zr 和 Si 元素组成，并且从图 2d 钎焊接头 EDS 元素线扫描也可以观察到钎缝中有 Si 原子的扩散，因此推测此相为(Ti,Zr)₅Si₃。同时区域 II 分散有块状深灰色相 D，能谱结果显示该相主要含 Ti 元素，并含有一定量的 Zr 元素，与 A 相成分相似，但其分布形貌不同，推测 D 相与 A 相一致，为 β-Ti。

图 2c 为特征区域 II 中陶瓷侧界面组织放大图。从图中可观察到陶瓷与钎缝交界处呈现凹凸不平状，可断定陶瓷母材向钎料中溶解并与之发生反应。其中靠近 Si₃N₄ 组元附近的反应相 E 能谱结果为主要包含 Ti、Zr、N、Si 元素，根据参考文献[11]，EDS 分析结果和反应 (1)、(2)、(3)推测为活性元素 Ti、Zr 与 Si₃N₄ 的反应产物 TiN 和(Ti,Zr)₅Si₃ 相。而陶瓷与钎缝交界处的 MoSi₂ 组元 EDS 结果与母材中并未发生变化，因此断定 MoSi₂ 组元在钎焊过程中并未参与反应，仅仅向钎缝中溶解。



为了进一步确定 Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 接头的钎焊反应产物，对剪切后的压断钎焊接头断口进行了 XRD 分析，结果如图 3 所示，可以证实钎焊过程中钎缝中形成了

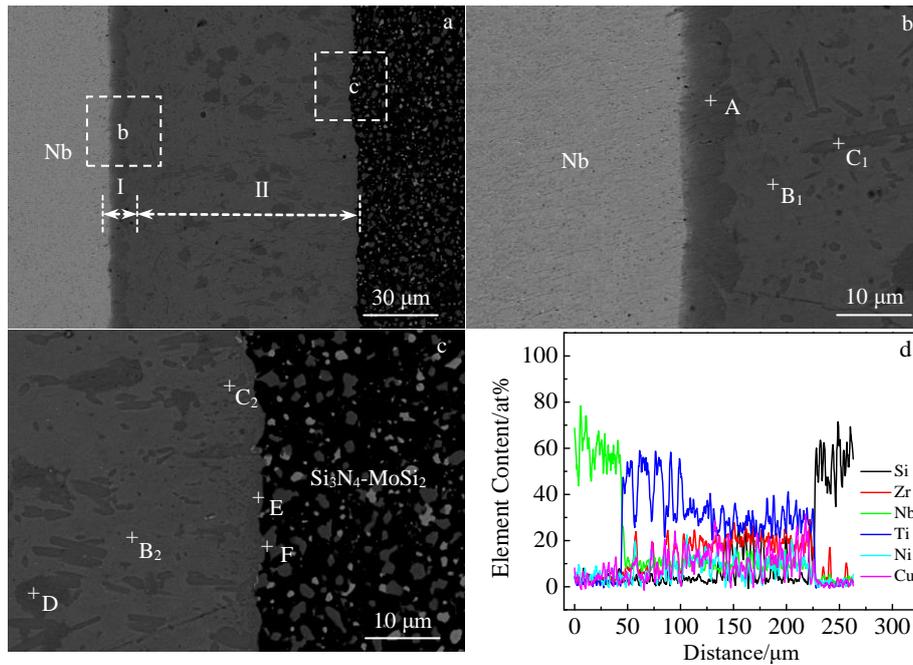


图 2 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头界面组织及 EDS 元素线扫描

Fig.2 Typical BSE images (a~c) and EDS element line scanning (d) of Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ joint brazed at 900 °C for 10 min: (a) microstructure of the joint, (b) high-magnification of zone “b” in Fig.2a, and (c) high-magnification of zone “c” in Fig.2a

表 1 图 2 中各点的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of chemical composition at each spot in Fig.2

Spot	N	Si	Zr	Nb	Mo	Ti	Ni	Cu	Possible phase
A	-	00.65	07.47	13.48	09.37	60.62	03.43	04.98	β -Ti
B ₁	03.53	01.45	27.63	-	01.62	35.53	14.60	15.64	(Ti, Zr) ₂ (Cu, Ni)
B ₂	04.27	00.38	22.95	06.82	-	32.40	14.22	11.46	(Ti, Zr) ₂ (Cu, Ni)
C ₁	01.90	30.80	28.95	08.89	-	26.53	01.03	01.90	(Ti, Zr) ₅ Si ₃
C ₂	01.58	29.48	28.03	-	03.82	32.69	01.75	02.65	(Ti, Zr) ₅ Si ₃
D	-	00.97	07.47	19.41	02.87	62.37	02.62	04.30	β -Ti
E	22.80	46.22	07.99	-	02.16	15.90	02.03	02.90	TiN+(Ti, Zr) ₅ Si ₃
F	-	65.06	00.36	-	29.07	00.96	02.44	02.13	MoSi ₂

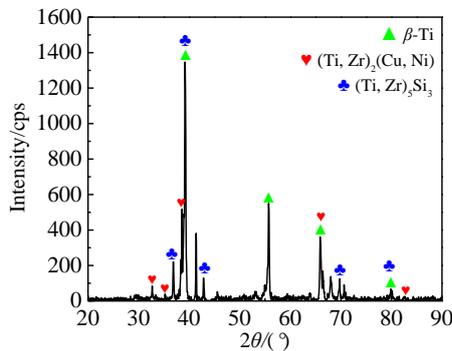


图 3 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头断面 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ joint

β -Ti、(Ti,Zr)₅Si₃ 和 (Ti,Zr)₂(Cu,Ni) 等反应相。综上所述, Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头界面典型组织依次为:

Nb/ β -Ti/(Ti,Zr)₂(Cu,Ni)+ β -Ti+(Ti,Zr)₅Si₃/TiN+(Ti,Zr)₅Si₃+ MoSi₂/Si₃N₄-MoSi₂。

2.2 钎焊参数对 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷钎焊接头组织形貌影响

图 4 为保温时间 10 min, 不同钎焊温度条件下 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头的界面组织形貌。可观察到, 当钎焊温度较低时, 元素扩散和反应程度均较低, 靠近 Nb 一侧的 β -Ti 层较薄, 块状相 β -Ti 主要分布靠近 Nb 的一侧。随着钎焊温度的提高, 钎料中的 Ti 原子与金属母材中的 Nb 原子相互扩散程度增加, 使得金属与钎缝界面处的 β -Ti 层向着中心逐渐长大, 块状 β -Ti 分布于整个钎缝, 钎缝组织也更加均匀。复合陶瓷与钎缝交界处, 钎料中活性 Ti、Zr 元素在界面处与母材中 Si 原子的反应程度也随温度的升高而增强, 靠近陶瓷侧生成的 (Ti,Zr)₅Si₃ 相明显增多。伴随着温度的升高, 母

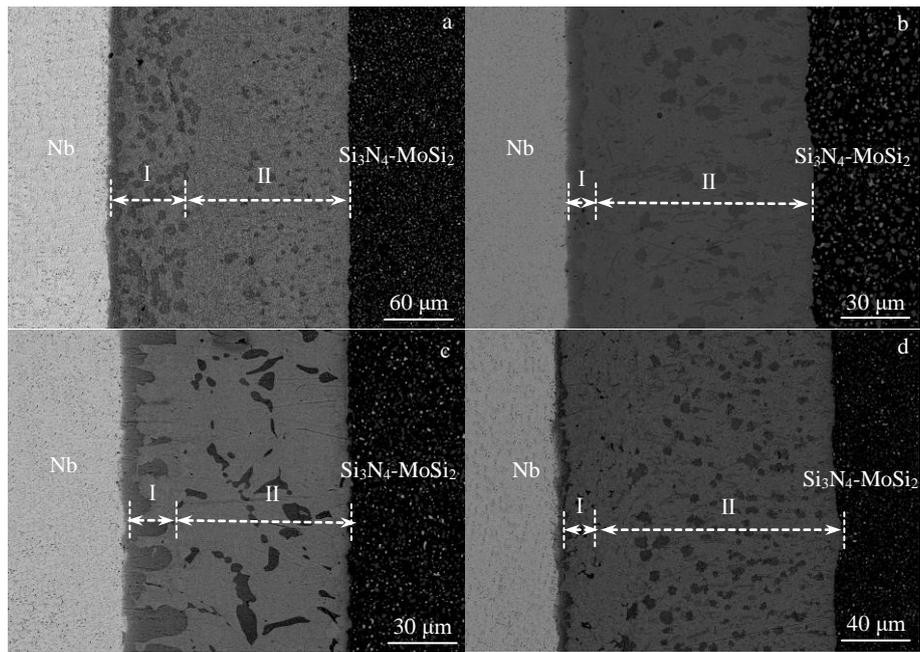


图 4 不同温度下 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头微观组织形貌

Fig.4 Interfacial microstructures of the Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ joints brazed at different brazing temperatures: (a) 880 °C, (b) 900 °C, (c) 920 °C, and (d) 940 °C

材中的 Si 原子向钎缝中的扩散距离有所增加，钎缝区域有较多的(Ti, Zr)₅Si₃相生成。

图 5 为钎焊温度 920 °C，不同保温时间条件下 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头的界面组织形貌。可以观察到保温时间主要通过增加原子扩散程度来实现对界面组织的影响。保温时间仅为 1 min 时，金属 Nb 一侧与钎料间原子扩散程度不高，Nb 一侧没有明显的 β-Ti 层，复合陶瓷一侧与钎料反应程度也比较低，陶瓷侧化合物含量较少。原子扩散程度随保温时间的延长而提高，这使得 Si₃N₄-MoSi₂/TiZrNiCu 界面处的 Si 原子扩散程度提高，在界面处生成更多的(Ti,Zr)₅Si₃化合物。当保温时间达到 20 min 时，(Ti,Zr)₅Si₃ 几乎占据钎缝区域主体，随着钎料中大部分活性 Ti、Zr 原子都与陶瓷中的 Si 结合形成化合物，导致扩散至金属 Nb 一侧的 Ti 原子减少。

2.3 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷钎焊接头组织演化机制

根据以上典型界面各个相组成和不同钎焊参数下界面组织的分析，可以分析得到 Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头的连接机制。当钎焊温度到达 834 °C 时，TiZrNiCu 钎料开始熔化形成液相。由于 Nb 元素与 Ti 元素可以相互溶解，液相中的 Ti 元素开始向 Nb 母材中扩散，同时 Nb 母材向钎料中溶解。在 Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷一侧，钎料中的活性 Ti 元素与母材中的 Si₃N₄ 组元反应，生成 TiN 和游离的 Si 原子，MoSi₂ 组元向液态钎料中溶解。与母

材反应形成的 Si 原子进一步向钎料中扩散，与活性 Ti、Zr 元素形成(Ti,Zr)₅Si₃ 化合物，随着温度的升高游离的 Si 原子扩散距离变大，使得不仅靠近陶瓷侧，钎缝中也分布着大量(Ti,Zr)₅Si₃ 化合物。由于金属母材中 Nb 为 β-Ti 稳定元素，使得靠近 Nb 母材一侧形成较多的 β-Ti，在 Nb 表面析出。在钎缝中，元素浓度起伏的影响下，析出块状的 β-Ti。随着钎焊过程的进行，已经形核的 β-Ti 逐渐从 Nb 表面向钎缝中心生长，剩余液态钎料随着温度的下降，逐渐凝固形成(Ti, Zr)₂(Cu, Ni)基体相。

2.4 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷钎焊接头力学性能

不同钎焊参数下 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 接头的室温抗剪切强度如图 6 所示。从图中可以看出，无论随着钎焊温度的升高还是保温时间的延长，Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头的抗剪切强度均呈先升高后下降的趋势。钎焊温度为 920 °C，保温 10 min 条件下，获得最大抗剪切强度为 112 MPa。当钎焊温度较低或保温时间较短时，陶瓷侧与钎料反应不够充分，导致接头中陶瓷连接不良，无法承载过大的剪切力，因此抗剪切强度较低。但一旦钎焊温度过高或保温时间过长，会导致陶瓷母材向钎料中扩散的 Si 原子含量过多，形成相对较多的(Ti,Zr)₅Si₃ 脆性化合物，当保温时间为 20 min 时，分布于整个钎焊接头。脆性化合物的形成不利于接头残余应力的缓解，所以选择合适的钎焊温度与保温时间，对于保

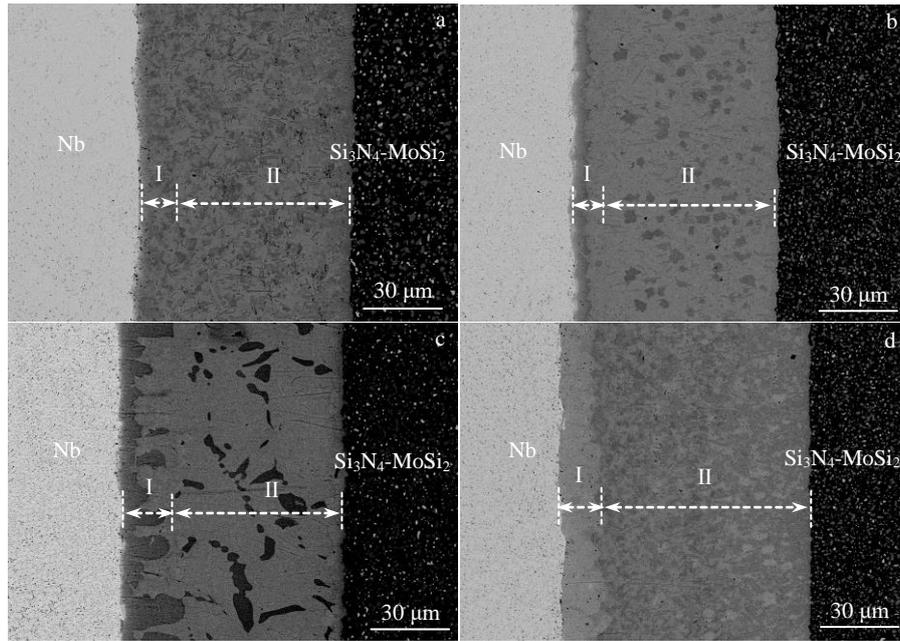


图 5 920 °C 不同保温时间下 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头微观组织形貌

Fig.5 Interfacial microstructures of the Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ joints brazed at 920 °C for different holding time: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, and (d) 20 min

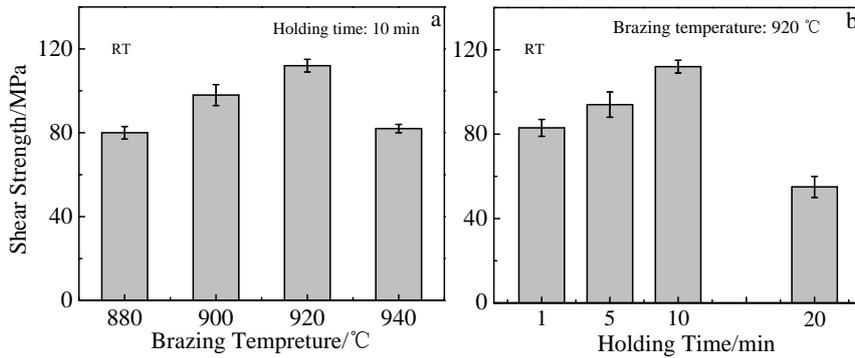


图 6 不同钎焊参数下 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 接头室温抗剪切强度

Fig.6 Shear strength of Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ joints under different brazing parameters: (a) brazing temperature and (b) holding time

证 Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头获得较高的抗剪切强度显得尤为重要。

图 7 为不同温度 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 接头的断口形貌。观察可知在钎焊温度较低时, 接头的断裂路径主要由钎缝延展至复合陶瓷母材上, 断口形貌上呈现出 2 个区域: 钎缝及复合陶瓷区域。在断口成分检测到 Ti-Si、Zr-Si 化合物和(Ti,Zr)₂(Cu,Ni)基体相。而复合陶瓷母材区域检测到 Si₃N₄ 与 MoSi₂ 组元, 证实此时接头的断裂形式呈现 Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷基体和钎缝的复合断裂形式, 根据查阅文献[21]可知, 该断裂模式主要是由于钎焊接头内部存在一定残余应力, 裂纹从钎缝中

起裂逐渐向陶瓷内部扩展的断裂形式; 当温度达到 940 °C, 钎焊接头完全沿钎缝中断裂, 断口主要成分为 (Ti,Zr)₂(Cu,Ni) 和 (Ti,Zr)₅Si₃, 这是由于在较高的温度下, 钎缝中形成大量的 (Ti,Zr)₅Si₃ 脆性化合物, 在钎缝中更容易产生应力集中, 裂纹在钎缝中横贯接头的裂纹是引起断裂的主要原因。

由于 Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷优异的高温性能以及广泛的应用场景, 因此有必要对接头的高温性能进行表征。最优参数 920 °C/10 min 的 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头在 500 和 600 °C 下进行高温剪切试验, 接头抗剪切强度变化如图 8 所示。从图中观察可知, 当测试温

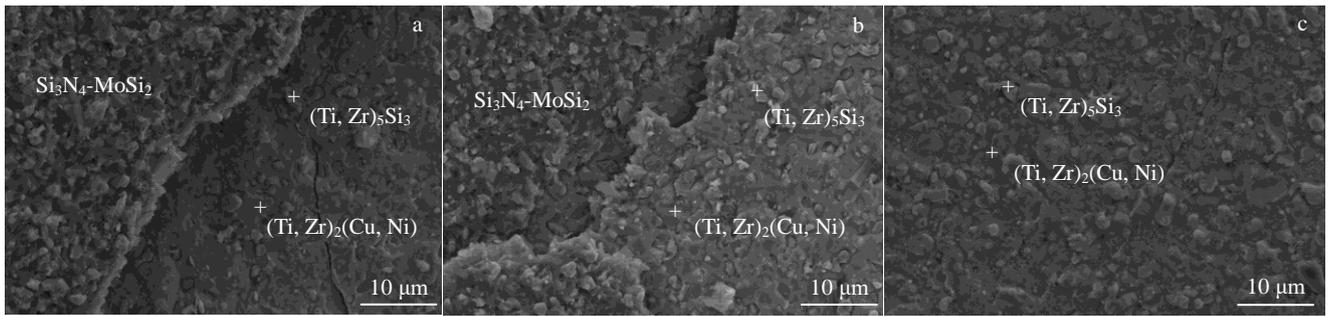


图 7 不同钎焊温度下 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头断面形貌

Fig.7 Fracture morphologies of Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ joint at different brazing temperatures: (a) 880 °C, (b) 920 °C, and (c) 940 °C

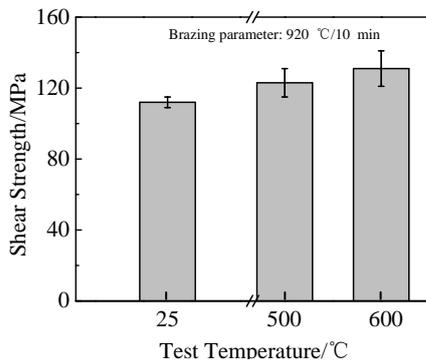


图 8 不同测试温度条件下 Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ 接头抗剪切强度

Fig.8 Shear strength of Nb/TiZrNiCu/Si₃N₄-MoSi₂ joints at different test temperatures

度由室温升至 500 和 600 °C 后，钎焊接头的平均抗剪切强度没有出现大幅度下降而是在一定程度上略有提升，在测试温度为 500 和 600 °C 条件下平均抗剪切强度分别达到 123 和 131 MPa。根据文献可知[22]，这主要是由于在高温剪切测试时复合陶瓷与钎缝界面间的微裂纹大大减少，且分子热运动加剧使得材料的缺陷得到某种程度的愈合，界面处结合力增强，采用 TiZrNiCu 钎料钎焊所得接头的钎缝力学性能不会随着温度的升高而严重恶化，因此呈现图中所示变化规律。

3 结 论

1) 采用 TiZrNiCu 高温活性钎料实现了 Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷和金属 Nb 的连接，无裂纹、孔洞等缺陷产生，接头的典型界面组织为：Nb/β-Ti/(Ti,Zr)₂(Cu,Ni)+β-Ti+(Ti,Zr)₅Si₃/TiN+(Ti,Zr)₅Si₃+MoSi₂/Si₃N₄-MoSi₂。

2) 钎焊温度和保温时间的变化对 Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 接头界面组织有显著影响，随着钎焊温度的升高或保温时间的延长，陶瓷母材向钎中扩散 Si 原子的数量与距离

增加，导致(Ti,Zr)₅Si₃脆性化合物逐渐增多。

3) 当钎焊温度为 920 °C，保温时间为 10 min 时，Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头的平均室温抗剪切强度最大，达到 112 MPa。钎焊接头在较低温度时，呈现复合陶瓷和钎缝的复合断裂形式，剪切断面为 Si₃N₄ 和 MoSi₂ 组元，以及(Ti,Zr)₂(Cu,Ni)和(Ti,Zr)₅Si₃ 相；在钎焊温度较高时，钎焊接头完全沿钎缝处断裂，剪切断面为(Ti,Zr)₂(Cu,Ni) 和 (Ti,Zr)₅Si₃ 相。最优参数条件下的 Nb/Si₃N₄-MoSi₂ 钎焊接头在 500 和 600 °C 下进行高温剪切试验，抗剪切强度分别为 123 和 131 MPa，与室温抗剪切强度相比有一定程度的提升。

参考文献 References

[1] Hsieh T, Choe H, Lavernia E J *et al. Materials Letter*[J], 1997, 30(5-6): 407

[2] Choe H, Hsieh T, Wolfenstine J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 237: 250

[3] Manukyan K V, Kharatyan S L, Blugan G *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(10): 2053

[4] Winterhalter F, Medri V, Ruffini A *et al. Applied Surface Science*[J], 2004, 225(1-4): 100

[5] Dai Jinhui(戴金辉), Li Jianbao(李建保), Yang Xiaozhan(杨晓战). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(4): 375

[6] Yang Xiaohua(杨晓华), Lv Tao(吕涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1996, 25(4): 1

[7] Zhen Yuhua(甄玉花), Yin Yansheng(尹衍升), Li Aiju(李爱菊). *Modern Technical Ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2003(4): 13

[8] Tan Wei(谭威), Lin Xuping(林旭平), Ma Jingtao(马景陶) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 196

[9] Zhang J, He Y M, Sun Y *et al. Ceramics International*[J], 2010, 36: 1397

- [10] He Y M, Sun Y, Liu C F. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33: 157
- [11] Jiang Zhiguo(蒋志国), Zou Jiasheng(邹家生). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(11): 1955
- [12] Zhao Y X, Song X G, Tan C W *et al. Vacuum*[J], 2017, 142: 58
- [13] Zhao Y X, Wang M R, Cao J *et al. Materials and Design*[J], 2015, 76: 40
- [14] Guo W, Zhang H Q, Ma K T *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45: 13 979
- [15] Xin C L, Yan J Z, Wang Q Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153 189
- [16] Qiu Q W, Wang Y, Yang Z W *et al. Materials and Design*[J], 2016, 90: 650
- [17] Li X Q, Li L, Hu K *et al. Intermetallics*[J], 2015, 57: 7
- [18] He P, Feng J C, Zhou H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 392(1-2): 81
- [19] Lin Panpan(林盼盼), Yang Jia(杨 佳), Bu Lanbin(步澜斌) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2019, 40(9): 7
- [20] Qin Youqiong(秦优琼). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2010, 39(17): 173
- [21] Park J W, Mendez F P, Eagar T W. *Acta Materialia*[J], 2002, 50: 883
- [22] Qin Youqiong(秦优琼), Feng Jicai(冯吉才), Zhang Lixia(张丽霞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1210

Microstructure and Mechanical Properties of Si₃N₄-MoSi₂ Composite Ceramic and Nb Joints Brazed with TiZrNiCu

Shan Wenyu, Wang Ying, Yang Zhenwen, Wang Dongpo

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

Abstract: The vacuum brazing experiment was carried out on Si₃N₄-MoSi₂ composite ceramic and Nb with high-temperature active brazing filler TiZrNiCu. The typical interface structure and formation mechanism of the brazing joint were studied, and the effects of brazing temperature and holding time on interface structure and mechanical properties of brazed joints were analyzed. The results show that the typical interface structure of the joint is Nb/ β -Ti/(Ti,Zr)₂(Cu,Ni)+ β -Ti+(Ti,Zr)₅Si₃/TiN+(Ti,Zr)₅Si₃+MoSi₂/Si₃N₄-MoSi₂. Brazing temperature and holding time affect the amount and distribution of (Ti,Zr)₅Si₃ compound in the brazing seam by controlling the diffusion degree of Si atoms in Si₃N₄-MoSi₂ composite ceramic to the brazing filler, thus affecting the shear strength of the brazed joint. The highest room temperature shear strength of Nb/Si₃N₄-MoSi₂ joint is 112 MPa at 920 °C for 10 min. The high-temperature shear strength of Nb/Si₃N₄-MoSi₂ brazed joint is 123 and 131 MPa at 500 and 600 °C, respectively.

Key words: vacuum brazing; Si₃N₄-MoSi₂ composite ceramic; high-temperature active brazing filler; high-temperature shear strength

Corresponding author: Yang Zhenwen, Ph. D., Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, P. R. China, Tel: 0086-22-27405889, E-mail: tjuyangzhenwen@163.com