

# 空气反应钎焊 $ZrO_2$ 与 GH3536 接头组织与力学性能

杨钧皓<sup>1</sup>, 杨振文<sup>1</sup>, 王颖<sup>1</sup>, 宋奎晶<sup>2</sup>, 王东坡<sup>1</sup>

(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<sup>[1-3]</sup>。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<sup>[4, 5]</sup>。

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<sup>[6-9]</sup>。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<sup>[10, 11]</sup>。Kiebach 等人<sup>[12]</sup>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<sup>[13-15]</sup>。在 Kiebach 等人<sup>[12]</sup>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<sup>[16, 17]</sup>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  $ZrO_2$  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%  $Al_2TiO_5$  颗粒作为增强相制备复合钎料。将 Ag-CuO 和  $Al_2TiO_5$ （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  $Al_2TiO_5$ ）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  $ZrO_2$  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  $ZrO_2$ /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 mm<sup>2</sup>，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 $ZrO_2$ /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- $Al_2TiO_5$  复合钎料钎焊  $ZrO_2$ /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)  $ZrO_2$  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  $ZrO_2$ 。值得说明的是  $Al_2TiO_5$  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<sup>[13, 14]</sup>，分解为  $TiO_2$  和  $Al_2O_3$ 。结合 EDS 分析和反应式（2）推测反应层 I 中深灰色块状相为  $TiO_2$  与  $ZrO_2$  的反应产物  $ZrTiO_4$ 。

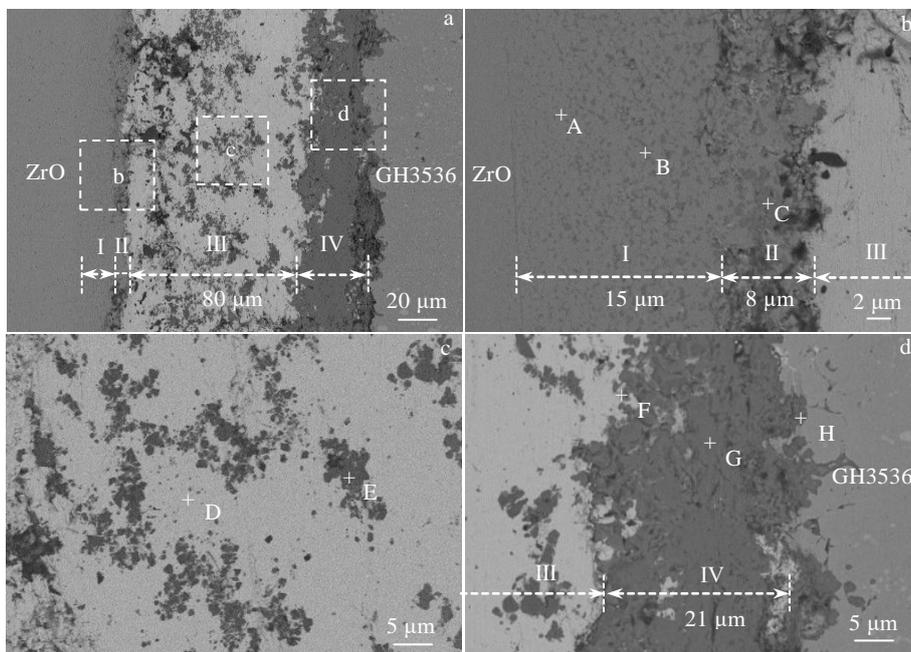


图 1  $ZrO_2$ /Ag-CuO-10% $Al_2TiO_5$ /GH3536 接头界面 BSE 组织

Fig.1 Typical BSE images of  $ZrO_2$ /Ag-CuO-10% $Al_2TiO_5$ /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 <sub>2</sub>
B	62.82	0.91	1.39	1.46	16.68	0.74	-	13.09	2.90	ZrTiO <sub>4</sub>
C	58.99	-	-	-	9.94	0.73	11.97	11.46	6.91	CuO+ZrTiO <sub>4</sub>
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 <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
F	52.32	6.12	10.73	8.46	-	0.90	10.71	6.57	4.20	CuNiO <sub>2</sub>
G	49.47	10.88	22.13	9.93	-	-	3.42	4.17	-	(Ni, Fe, Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
H	52.86	3.41	7.16	29.63	-	0.35	3.20	2.42	0.98	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

为表征接头中各区域元素分布，对 ZrO<sub>2</sub>/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 TiO<sub>2</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 反应趋势较强。由于形成的 TiO<sub>2</sub> 含量有限，反应层 I 不参与反应的 ZrO<sub>2</sub> 将会保留下来，从而形成由 ZrTiO<sub>4</sub>+ZrO<sub>2</sub> 构成的区域 I。

区域 II 中，可以观察到 CuO+ZrTiO<sub>4</sub> 的双相组织，

CuO 相倾向于聚集在 ZrO<sub>2</sub> 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<sup>[6, 16-18]</sup>。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 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。根据 Shaaban 等人<sup>[19,20]</sup>的研究，如式(3)所示，NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 可以由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiO 反应生成，其中 NiO 是由 GH3536 基体中 Ni

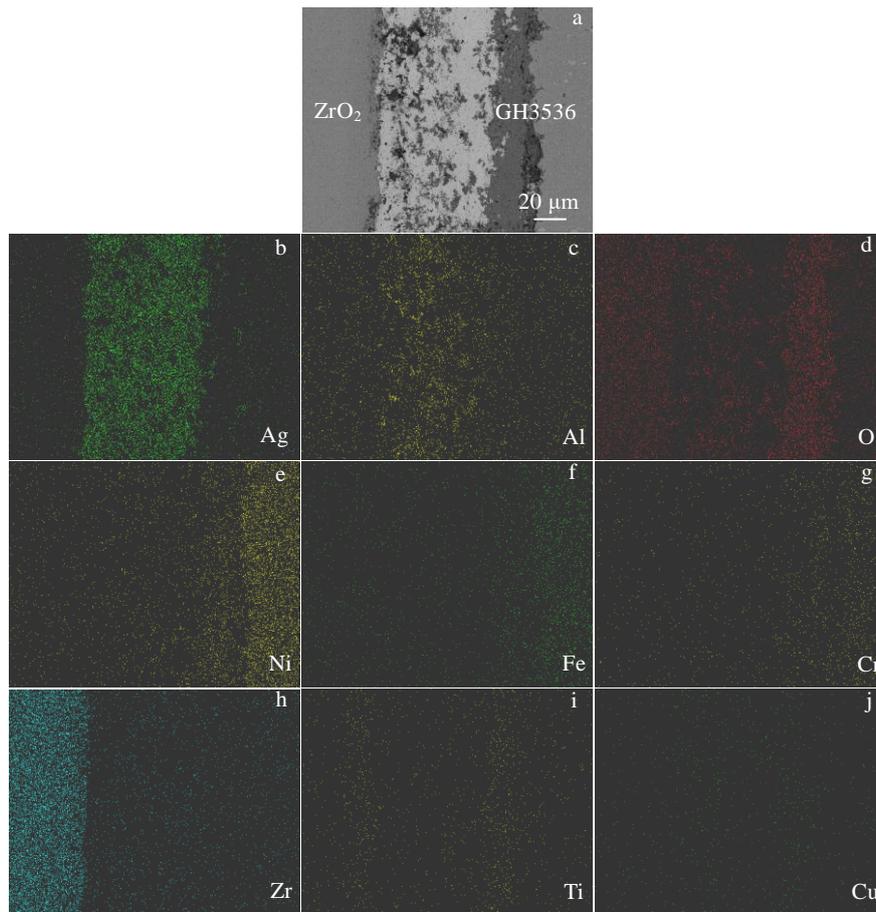


图 2 钎焊接头界面组织及其 EDS 元素面扫描分析

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 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 NiCuO<sub>2</sub>，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)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。为了进一步确定 ZrO<sub>2</sub>/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 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiCuO<sub>2</sub>、(Ni,Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>[4, 22, 23]</sup>。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)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 参与了尖晶石层的形成。综合以上分析可以得出，ZrO<sub>2</sub>/GH3536 钎焊接头界面组织依次为 ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>+ZrTiO<sub>4</sub>+CuO/Ag(s.s)+NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiCuO<sub>2</sub>+(Ni,Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GH3536。

### 2.2 高温氧化后 ZrO<sub>2</sub>/GH3536 接头界面组织

图 4 为 ZrO<sub>2</sub>/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 ZrO<sub>2</sub> 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-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 复合钎料获得的 ZrO<sub>2</sub>/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 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相中 Cu 含量提高至 10%，NiCuO<sub>2</sub> 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>/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 ZrO<sub>2</sub>/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

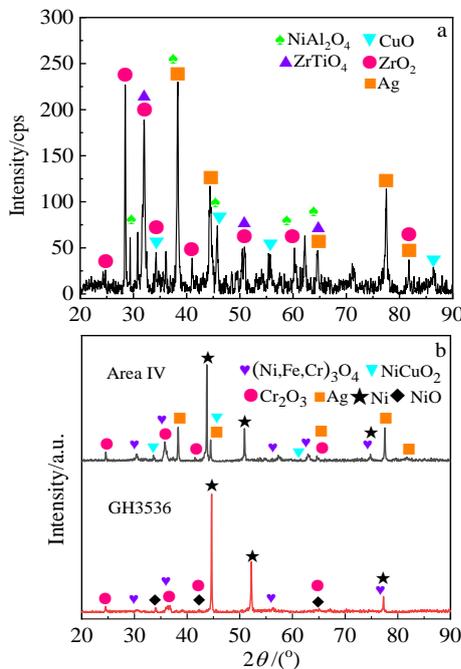


图 3 ZrO<sub>2</sub>/GH3536 接头反应区的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of ZrO<sub>2</sub>/GH3536 joint: (a) ceramic side and (b) alloy side

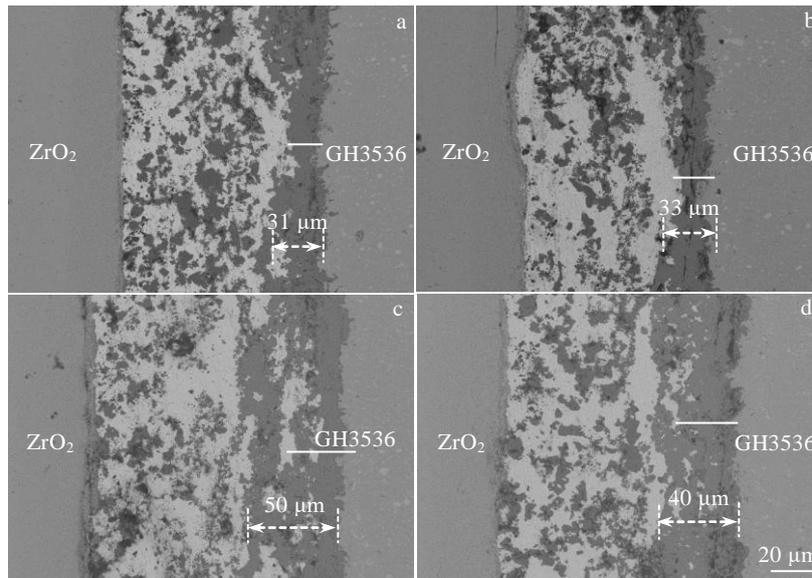


图 4 ZrO<sub>2</sub>/GH3536 接头在 800 °C 下经过不同氧化时间后的界面组织

Fig.4 Interface microstructures of ZrO<sub>2</sub>/GH3536 joints brazed at 800 °C for different oxidation time: (a) 50 h, (b) 250 h, (c) 500 h, and (d) 1000 h

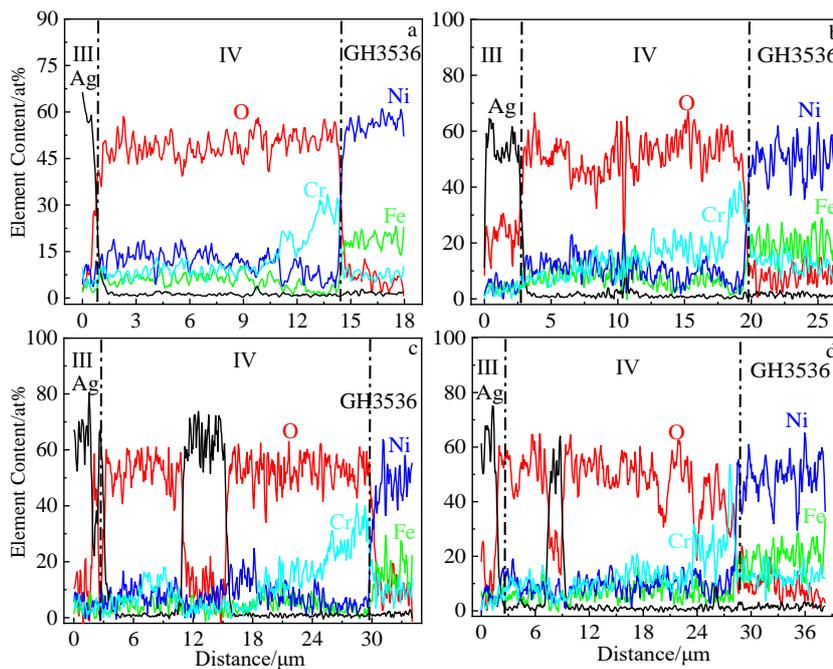


图 5 在 800 °C 不同氧化时间的接头金属侧 EDS 元素线扫描结果

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 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>/GH3536 接头仍保持了界

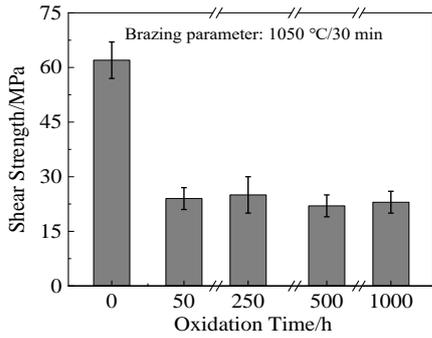


图 6 在 800 °C 不同氧化时间对  $ZrO_2$ /GH3536 接头抗剪强度的影响

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。

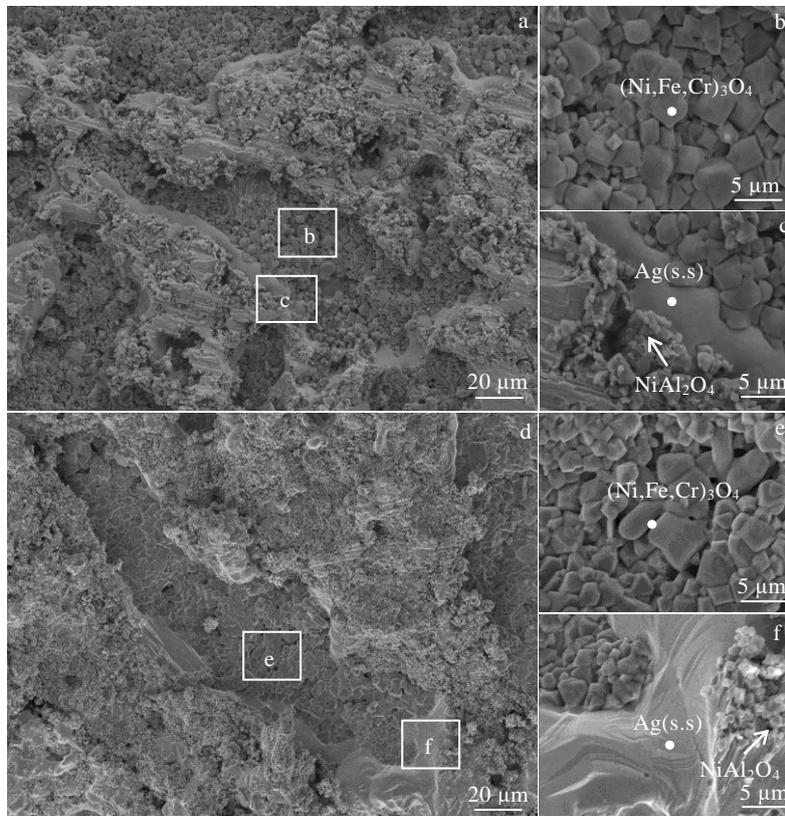


图 7  $ZrO_2$ /GH3536 空气反应钎焊接头在 800 °C 条件下氧化 0、1000 h 后的典型断口形貌

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  发生反应, 在钎缝中生成均匀分布的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  相及紧邻尖晶石层的  $\text{NiCuO}_2$  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  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  相呈团块状分布, 尖晶石层厚度增加,  $\text{NiCuO}_2$  与  $(\text{Ni,Fe,Cr})_3\text{O}_4$  中金属元素均匀化,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $20\text{ MPa}$  以上。剪切断面包括  $(\text{Ni,Fe,Cr})_3\text{O}_4$  相及钎缝中的  $\text{Ag}(\text{s.s})$  和  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  相, 呈现典型的台阶式断面形貌。

#### 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 $\text{ZrO}_2$ Ceramic and GH3536

Yang Junhao<sup>1</sup>, Yang Zhenwen<sup>1</sup>, Wang Ying<sup>1</sup>, Song Kuijing<sup>2</sup>, Wang Dongpo<sup>1</sup>

(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:**  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  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  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  particles are decomposed into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  particles, and  $\text{TiO}_2$  reacts with  $\text{ZrO}_2$  ceramic to form the  $\text{ZrTiO}_4$  phase. The metal elements on the GH3536 side are oxidized to form spinel layer. The Ni oxide reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  in the brazing seam to form uniformly distributed  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and massive  $\text{NiCuO}_2$  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,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  in the brazing joint is distributed in blocks, while the thin layer of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $20\text{ MPa}$  with the extension of oxidation time.

**Key words:** reactive air brazed joints;  $\text{ZrO}_2$  ceramic; GH3536 alloy;  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ; 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