

钎料 Zr 含量对 Ti-13Nb-13Zr/ZrO₂ 钎焊接头界面组织及性能的影响

曹云飞^{1,2}, 陈修凯^{1,2}, 卞红^{1,2}, 宋晓国^{1,2}, 雷玉珍^{1,2}, 董其娟³, 陈辰^{1,2}, 孟昊²

- (1. 哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001;
2. 哈尔滨工业大学(威海), 山东省特种焊接技术重点实验室, 山东 威海 264209;
3. 山东省先进铝基材料与技术重点实验室, 山东 滨州 256606)

摘 要: 实现钛合金与 ZrO₂ 陶瓷的生物相容性连接对于扩展其在生物医学领域的应用具有重要意义。采用 Sn-Zr 钎料成功实现了 Ti-13Nb-13Zr 合金和 ZrO₂ 陶瓷的连接。运用 SEM、EDS、XRD 分析了 TNZ/ZrO₂ 接头的界面组织与反应产物, 通过剪切试验测试了接头的力学性能, 并研究了 Zr 含量对钎焊接头的界面组织和性能的影响。研究表明, TNZ/ZrO₂ 接头典型界面微观组织为 TNZ/Ti₆Sn₅/β-Sn+Zr(s,s)+ZrSn₂/m-ZrO₂/ZrO₂, 其中 m-ZrO₂ 可以促进陶瓷与钎缝的冶金结合。随着 Zr 含量的增加, 钎缝中 Zr(s,s) 含量逐渐增多, 体积逐渐增大, ZrSn₂ 相含量也相应增加, 而 β-Sn 在钎缝中的占比逐渐减小。剪切试验表明, 当 Zr 含量为 6% (摩尔分数) 时, 钎焊接头的剪切强度达到最高, 为 25.6 MPa。接头的断裂路径分析表明, 此时接头的裂纹主要沿着钎缝中 β-Sn 基体扩展。

关键词: 钛铌钽合金; 氧化锆陶瓷; 钎焊; 界面组织; 力学性能

中图分类号: TG 454 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3169-08

网络出版时间: 2023-09-11



Effect of Zr Content in Filler on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-13Nb-13Zr/ZrO₂ Brazing Joints

CAO Yunfei^{1,2}, CHEN Xiukai^{1,2}, BIAN Hong^{1,2}, SONG Xiaoguo^{1,2}, LEI Yuzhen^{1,2}, Dong Qijuan³, CHEN Chen^{1,2}, MENG Hao²

- (1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. Provincial Key Lab of Special Welding Technology, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, Shandong, China;
3. Shandong Key Laboratory of Advanced Aluminium Materials and Technology, Binzhou 256606, Shandong, China)

Abstract: Achieving a biocompatible joint between titanium alloy and ZrO₂ ceramic is of great significance to extend its application in the biomedical field. In this paper, the joining between Ti-13Nb-13Zr alloy and ZrO₂ ceramics was achieved with Sn-Zr filler metal. The interfacial microstructure and reaction products of TNZ/ZrO₂ joints were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy disperse spectroscopy, and the shear test was carried out to evaluate the mechanical properties of joints. The effect of Zr content on the interfacial microstructure and mechanical properties of the joints was also investigated. The results show that the typical microstructure of the joints brazed at 600 °C for 30 min with Sn-6Zr (atomic fraction) filler metal is TNZ/Ti₆Sn₅/β-Sn+Zr(s,s)+ ZrSn₂/m-ZrO₂/ZrO₂. Among all of the reaction phases, the formation of m-ZrO₂ facilitates the metallurgical bonding between ZrO₂ substrate and brazing seam. The amounts of both Zr solid solution and ZrSn₂ phase increase, but the proportion of β-Sn in the brazing seam gradually decreases with the increase of Zr content. The maximum average shear strength of brazing joints reaches 25.6 MPa when the Zr content is 6%. According to the analysis of fracture path, the joints brazed with Sn-6Zr mainly fracture along the β-Sn in the brazing seam.

Keywords: titanium-hiobium-zirconium alloy; zirconia ceramic; brazing; microstructure; mechanical property

收稿日期: 2023-06-23。 修订日期: 2023-07-17。

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(52275321 和 51905127)。

第一作者: 曹云飞(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 卞红(1986—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-06-23. Revised date: 2023-07-17.

First author: CAO Yunfei (2000—), male, Master candidate.

E-mail: cyf7677361472022@163.com

Correspondent author: BIAN Hong (1986—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: bianhong@hit.edu.cn

随着医疗技术的发展以及世界人口结构的变化,植入式医疗设备的应用越来越广泛,为许多重大疾病的治疗提供了新的手段和方法^[1-2]。为了保证在植入人体后可植入医疗设备依旧可以正常运行,一个密封、坚固、耐腐蚀和具有良好生物相容性的封接外壳是很有必要的^[3]。陶瓷-金属封接接头,因为具有异种材料互补优势,如高断裂韧性和高硬度等,在植入式医疗设备领域中得到了越来越广泛的应用^[4-5]。氧化锆陶瓷具有较低的磨损率和良好的生物相容性^[6-7],是非常适用于植入式医疗设备封接外壳的陶瓷材料。Ti-13Nb-13Zr(TNZ)合金,是一种近 β 型钛合金。作为第三代医用钛合金,弹性模量更接近人体骨骼,并且由于没有Al和V元素而具有更好的生物相容性,在临床治疗中得到了越来越广泛的应用^[8-9]。因此,将ZrO₂陶瓷与TNZ合金连接起来,以实现功能互补,满足植入式医疗设备的服役性能要求,具有重要意义。

在众多焊接技术中,钎焊是连接陶瓷和金属的首选方法之一^[10]。然而,大多数钎料合金在陶瓷上的润湿性较差,使得钎焊连接陶瓷与金属具有一定的难度^[11-12]。活性钎焊是一种将活性元素引入钎料中的方法,可以有效提高钎料对陶瓷基体的润湿性^[13]。Ti、Zr等活性元素对固相原子具有很高的化学亲和力,从而促进了钎料对陶瓷的润湿^[14]。目前,许多研究都对活性钎料对陶瓷的润湿机理以及陶瓷-金属异种材料接头的活性钎焊连接机理作了深入的探讨。代翔宇^[15]采用非活性的Ag-Cu共晶钎料对ZrO₂陶瓷和TC4合金进行钎焊连接。研究发现,Ti元素可以通过钎缝扩散至陶瓷一侧与陶瓷母材发生反应,生成了TiO与Cu₃Ti₃O₂层反应层,这促进了钎料与ZrO₂陶瓷之间的冶金结合。然而,Ag、Cu等元素具有生物毒性^[16],不适用于植入式医疗设

备的制造。雷玉珍等^[17]采用生物相容性良好的纯Au箔对ZrO₂陶瓷和纯钛进行钎焊连接,得到了可靠的生物相容性接头。然而,采用纯Au箔时,钎焊温度过高,超过了钛合金的相变点,使得作为近 β 型钛合金的TNZ合金容易在炉冷过程中析出 $\alpha+\beta$ 组织^[18],弹性模量增大,破坏了医用钛合金生物力学性能。锡基钎料熔点低,具有良好的生物相容性,可以满足植入式医疗设备的服役性能要求。付伟^[19]采用Sn-Ti钎料对ZrO₂陶瓷进行直接钎焊与间接钎焊。研究发现,活性元素Ti可以剥夺ZrO₂中的O元素,使得陶瓷界面处生成了Ti₂O₃和Ti_{11.31}Sn₃O₁₀两层反应层。因为钎料与陶瓷母材发生了充分的界面反应并生成连续的反应层,接头断裂位置均在钎缝 β -Sn基体中,平均剪切强度均在25 MPa左右。林巧力等^[20]和Durov等^[21]对比了Zr与Ti元素在ZrO₂陶瓷表面的润湿行为。研究发现,与Ti元素相比,Zr元素在ZrO₂陶瓷表面更具有活性。

为了开发新型生物相容性钎料,本文采用Sn-Zr钎料,对TNZ合金和ZrO₂陶瓷进行钎焊连接。结合扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)等材料分析测试方法,探究了钎料Zr含量对接头界面组织及力学性能的影响规律。

1 实验

1.1 材料

本实验采用上海嘉定华亚光学陶瓷厂制造的四方晶氧化锆陶瓷(t-ZrO₂),其中添加了3%(摩尔分数)的Y₂O₃作为稳定剂,密度为6.05 g/cm³,热膨胀系数为10.5×10⁻⁶ °C⁻¹,弹性模量为210 GPa。实验采用陕西宝鸡英耐特医疗钛业有限公司提供的棒状TNZ合金,是一种近 β 型钛合金,化学成分如表1所示。

表1 TNZ合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of TNZ alloy

Element	Ti	Nb	Zr	Fe	O	C	H	N
Mass fraction/%	Balance	13.300 0	13.000 0	0.080 0	0.100 0	0.050 0	0.005 0	0.000 9

试验所用的钎料为长沙天久金属粉末有限公司提供的Sn粉和Zr粉末,粒度分别为约50 μ m和约75 μ m。采用机械球磨的方法将Sn粉和Zr粉混合均匀,得到不同Zr含量的Sn-xZr钎料粉末,其中x=0、2%、4%、6%、8%、10%(摩尔分数)。图1为Sn-xZr钎料的XRD谱。由图1可见,经球磨后,Sn粉与Zr粉并未发生冶金作用,无新相生成。

1.2 样品制备与样品表征

1.2.1 钎焊连接 连接前将TNZ合金和ZrO₂陶瓷分别加工成尺寸为 $\Phi 7$ mm×5 mm和5 mm×5 mm×5 mm的待焊试样,并对TNZ合金进行打磨以去除待焊试样表面的氧化膜,并将打磨好的试样放入丙酮中,超声清洗15 min,然后按照图2a进行装配。装配完成后,将试样放入真空钎焊机中,进行焊接。

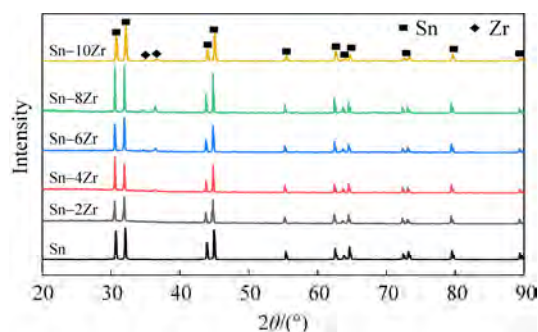


图 1 Sn-xZr 钎料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Sn-xZr filler

钎焊过程如下: 首先以 5 °C/min 的速率升温到 200 °C 并保温 10 min, 接着以 5 °C/min 的速率升温到 600 °C 并保温 30 min 进行焊接, 焊接完成后以 5 °C/min 的速率降温到 200 °C, 最后随炉缓冷, 取出试样。

1.2.2 样品表征 钎焊实验完成后, 使用陶瓷切割机沿着垂直于接头钎缝的方向切开试样, 将得到的横截面打磨、抛光后, 采用配备 EDS 的场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss, MERLIN Compact)进行试件组织形貌的观察以及物相的化学元素组成的确定, 加速电压选择 20 kV, 工作距离为 20 mm。采用 X 射线衍射(XRD)分析腐蚀掉钎料的陶瓷侧断口组织, 以进一步确定接头的物相组成, 衍射角(2θ)范围为 10°~90°, 步长为 0.03°, 扫描速率为 3(°)/min。采用万能材料试验机(Instron Model 5967)对钎焊接头进行剪切试验, 加载速率为 1 mm/min, 图 2b 为剪切试验示意图。接头的抗剪强度由下式得出:

$$\tau = F / S \quad (1)$$

其中: τ 为钎焊接头的抗剪强度; F 为钎焊接头剪切试验所施加的最大载荷; S 为钎焊接头连接面面积。每组钎焊参数下, 选取 5 个试样的抗剪强度的平均值作为该钎焊参数下接头的抗剪强度。

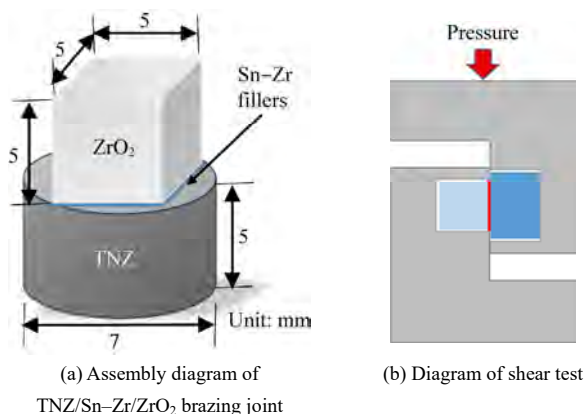


图 2 试样装配及剪切试验示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of sample assembly and shear test

2 结果与讨论

2.1 TNZ/ZrO₂ 钎焊接头典型界面组织

图 3 为钎焊接头典型界面组织及元素分布。由图 3a 可见, 接头界面无裂纹、孔洞等缺陷, 结合良好。

图 3b~图 3f 为分析钎焊接头主要元素的分布情况。由图 3b~图 3f 可见, Sn 元素是构成钎缝区域的主要元素, 在白色相和浅灰色相中皆有分布, 但灰色块状相贫 Sn。Zr 元素则富集在钎缝内灰色块状相内, 在浅灰色相以及 ZrO₂ 陶瓷侧反应层上也有分布。Ti 元素从 TNZ 侧至 ZrO₂ 陶瓷侧呈现明显的元素含量梯度分布特征, 在 TNZ 一侧上浅灰色反应层有富集。由元素分布情况可以看出, TNZ 侧反应层主要由 Sn、Ti 2 种元素构成, 推测该反应层为 Sn、Ti 二元素化合物。钎缝区中的白色相主要由 Sn 元素构成, 灰色块状相主要由 Zr 元素构成, 浅灰色相则主要由 Sn、Zr 两种元素构成, 初步判断白色相和灰色块状相分别为 β -Sn 和 Zr 基固溶体(Zr(s,s)), 而浅灰色相为 Sn、Zr 两种元素构成的化合物。

图 4 为典型界面微观组织的放大图。为了进一步分析钎焊接头组织, 对图 4a~图 4b 两图中标定的 A-G 点各点进行 EDS 能谱分析。如表 2 所示, 列出了 A-G 各点的化学成分和可能生成的反应相。根据 B 点元素含量, 并结合 Sn-Ti 相图^[22], 可知在 TNZ 侧反应层中的主要成分为 Ti₆Sn₅(B 点)。在钎缝中心区域, 则分布有大量白色的 β -Sn(C 点)以及固溶有 Ti 和 Nb 元素的 Zr(s,s)(E 点)。其中 Nb 元素含量高于 Ti 元素, 这是由于 Ti 与 Sn 的反应倾向较大^[23], 在 TNZ/钎缝界面处反应生成 Ti₆Sn₅, 而 Nb 与 Sn 的反应倾向较小^[23], 且由 Nb-Zr 相图^[22]可知, Nb 与 Zr 元素无限固溶, 所以溶解进熔融钎料中的 Nb 会倾向于固溶在 Zr(s,s)中。结合表 2 和 Sn-Zr 相图^[22], 可知包裹着 Zr(s,s)的浅灰色相为 ZrSn₂(D 点)。根据 F 点的化学成分, 初步判断该物相为 ZrO₂, 但与 ZrO₂ 母材相比, F 点物相的 O 含量较低。为进一步分析 F 点物相的晶体结构, 采用 XRD 对 ZrO₂ 基板和接头的 ZrO₂ 侧断口进行物相分析, 结果如图 5 所见, 陶瓷基板为四方晶氧化锆(t-ZrO₂), 而在接头 ZrO₂ 侧断口上检测到了单斜晶氧化锆(m-ZrO₂)衍射峰的存在, 因此, F 点为 m-ZrO₂。

综上所述, 采用 Sn-6%Zr 钎料, 在钎焊温度为 600 °C、保温 30 min 的条件下实现了 TNZ 合金和 ZrO₂ 陶瓷的钎焊连接, 接头的典型界面微观组织为 TNZ/Ti₆Sn₅/ β -Sn+Zr(s,s)+ZrSn₂/m-ZrO₂/t-ZrO₂。

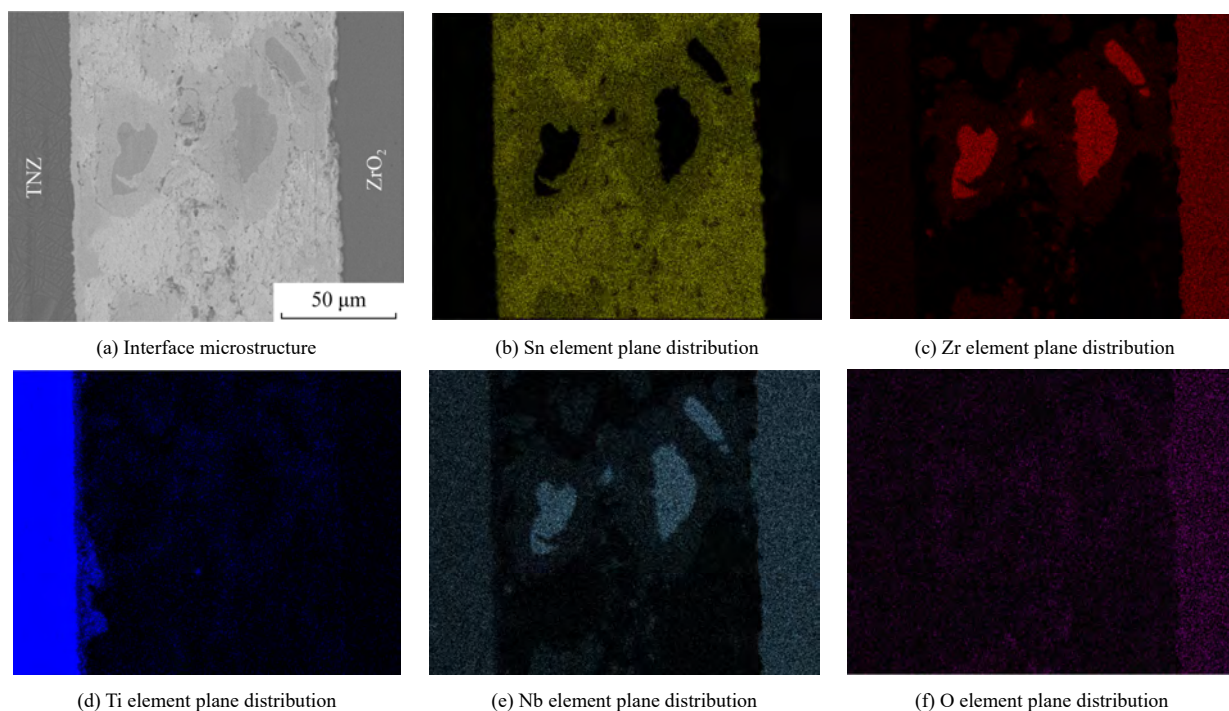


图3 钎焊接头典型界面组织及元素分布(600 °C, 30 min)

Fig. 3 Typical interfacial microstructure and elemental distribution of brazing joints brazed at 600 °C for 30 min

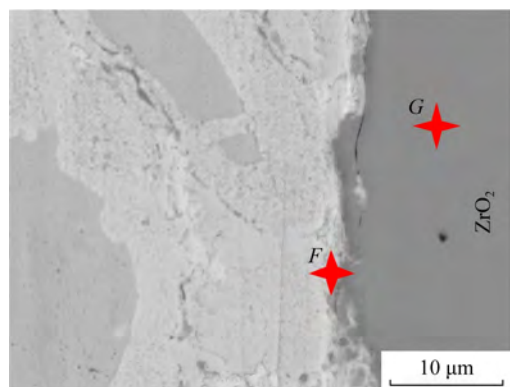
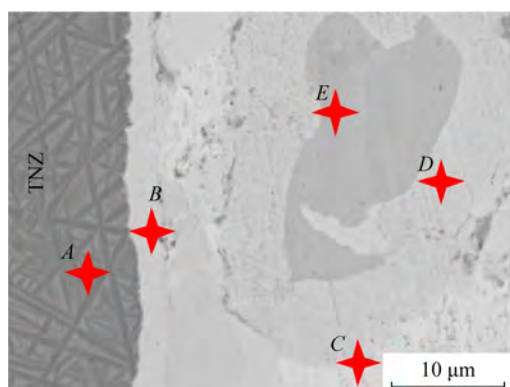
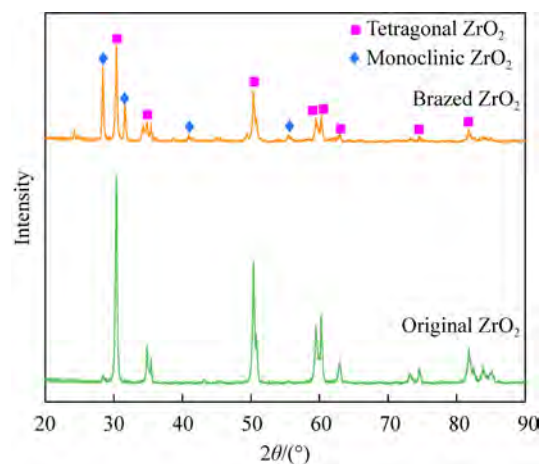
图4 TNZ/ZrO₂ 接头典型界面组织的高倍照片Fig. 4 High magnification of typical microstructure of TNZ/ZrO₂ joint图5 腐蚀后 ZrO₂ 侧断裂面及 ZrO₂ 陶瓷母材的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of fracture surface of ZrO₂ side after etching and ZrO₂ substrate

表2 图4中各点元素含量及可能相

Table 2 Element content and possible phase of each point marked in Fig. 4

Spots	Mole fraction/%					Possible phases
	Sn	Ti	Zr	Nb	O	
A	0.33	78.33	11.76	9.58		Ti
B	57.01	38.37	1.20	3.42		Ti ₆ Sn ₅
C	90.18	3.37	4.82	1.63		β-Sn
D	66.39	1.68	29.82	2.11		ZrSn ₂
E		0.56	95.18	4.26		Zr(s,s)
F	19.18	4.50	34.06	1.24	41.02	ZrO ₂
G	0.020	0.27	39.04	1.73	58.94	ZrO ₂

2.2 钎料 Zr 含量对 TNZ/ZrO₂ 接头界面微观组织的影响

图 6 为固定钎焊温度为 600 °C, 保温 30 min, 分别采用 Sn-xZr(x=0、2、4、6、8、10) 钎料进行钎焊试验得到的接头。代翔宇^[15]使用非活性的 Ag-Cu 共晶钎料钎焊 ZrO₂ 陶瓷和 TC4 合金, 并说明了从 TC4 基体中溶解并扩散至 ZrO₂ 陶瓷一侧的 Ti 活性元素是实现 ZrO₂ 陶瓷与 TC4 合金可靠连接的关键因素。然而, 从图 6a 中可见, 纯 Sn 钎料无法成功连接 ZrO₂ 陶瓷和 TNZ 合金, 这表明活性 Ti 元素难以通过熔融 Sn 扩散到 ZrO₂ 陶瓷一侧, 如图 3d 所示。当 Zr 含量为 2% 时, 实现了 TNZ 合金与 ZrO₂ 陶瓷的连接。由于钎料与 ZrO₂ 陶瓷反应不充分, ZrO₂ 陶瓷附近出现了一些未焊合缺陷, 如图 6b 所示。当 Zr 的含量大于 4% 时, 钎料与 ZrO₂ 陶瓷反应充分, 接头界面结合良好, 无裂纹等缺陷。随着 Zr 含量的增多, 接头界面组织出现明显的规律性变化: 钎缝区域中 Zr(s,s) 体积逐渐增大, 含量逐渐增多, ZrSn₂ 相也相应增加, 但当 Zr 含量为 10% 时, 钎缝中单个

Zr(s,s) 上附着的 ZrSn₂ 相明显减少, 由图 6e 可见; β -Sn 在钎缝中的占比逐渐减小。在靠近 ZrO₂ 陶瓷的钎缝中, Zr 活性元素会被吸附于 ZrO₂ 陶瓷生成 m-ZrO₂, 消耗了此区域中的 Zr 元素, 从而导致 β -Sn 在此处的占比较大。

图 7 为采用 Sn-2Zr、Sn-6Zr、Sn-10Zr 钎料得到的接头的陶瓷/钎缝界面。如图 7a 所示, 在陶瓷/钎缝界面处, m-ZrO₂ 的生成量随 Zr 含量的增加而先增多后减少。Zr 含量较低时, 钎料中活性元素不足, 界面反应不充分, 生成的 m-ZrO₂ 较少。Zr 含量较高(10%)时, 如图 7b 可见, 陶瓷/钎缝界面处几乎没有 m-ZrO₂ 生成。在钎焊过程中, 有固态的 Zr(s,s) 和 ZrSn₂ 相分布在液态钎料中。根据 Roscoe 改进的在高浓度体系适用的 Enstein-Roscoe 模型^[24], 液体中固体颗粒越多, 液体的黏度越大, 且液体中固体颗粒浓度越高, 液体的黏度变化越快。所以过多的 Zr 元素会导致钎料的流动性变差, 阻碍 Zr 原子的扩散, 钎料与 ZrO₂ 陶瓷反应不充分, m-ZrO₂ 的生成量大大减少。

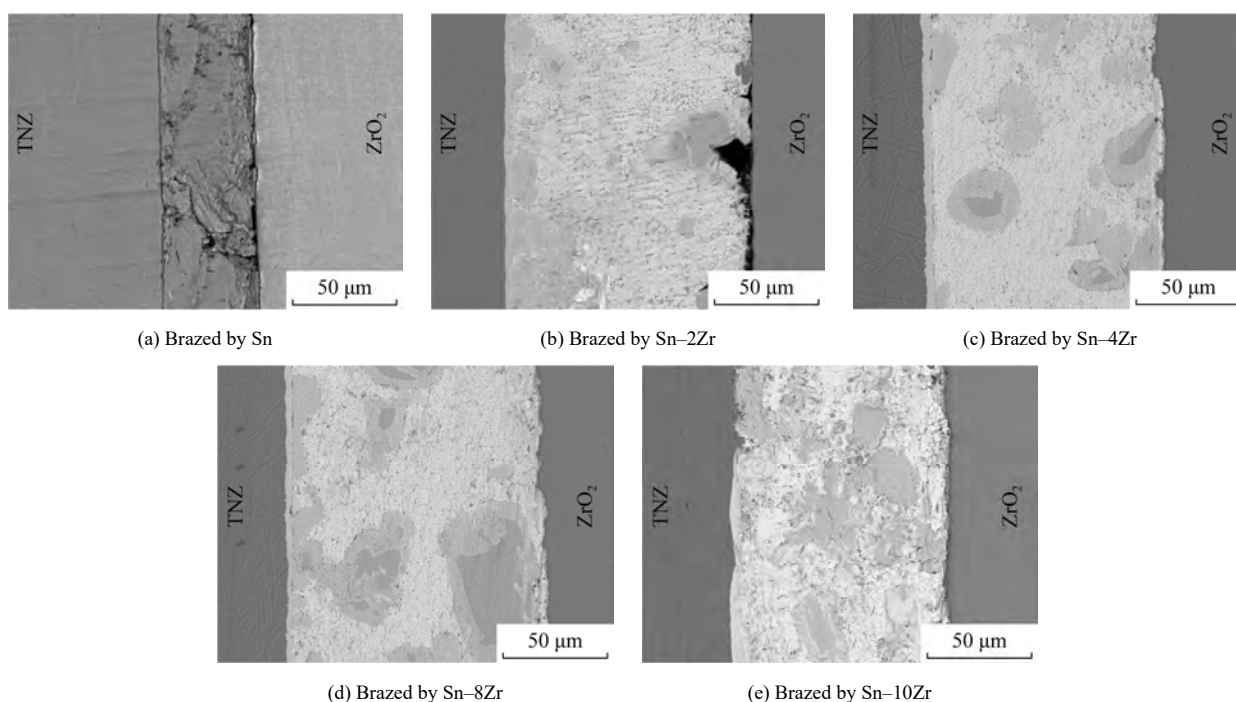


图 6 钎料 Zr 含量对 TNZ/ZrO₂ 接头界面组织的影响

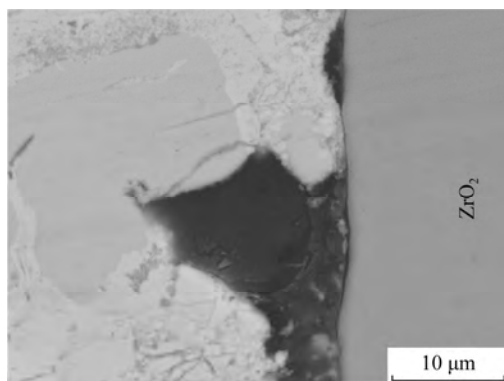
Fig. 6 Effect of Zr content in filler on the microstructure of TNZ/ZrO₂ joint

2.3 钎料 Zr 含量对 TNZ/ZrO₂ 接头力学性能和断裂路径的影响

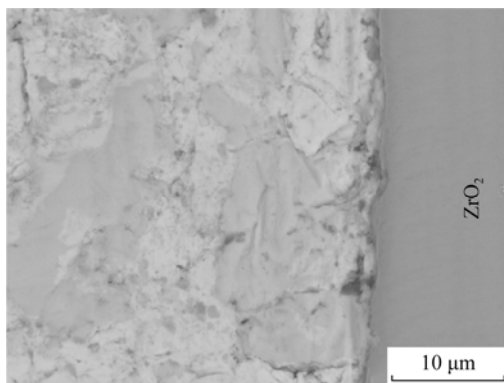
图 8 为钎焊温度为 600 °C, 保温时间为 30 min 时, 不同钎料 Zr 含量下钎焊接头剪切强度的变化趋势。由图 8 可见, 随着 Zr 含量的增加, TNZ/ZrO₂

接头的剪切强度先升高后下降。当 Zr 含量为 6% 时, 接头剪切强度达到最高, 达到 25.6 MPa。结合前一小节对接头界面组织的分析, 当 Zr 含量较低时, 活性元素较少, 钎料与 ZrO₂ 陶瓷反应不充分, 钎缝/陶瓷界面存在未焊合的区域, 因而剪切强度较低。

当 Zr 含量较高(10%)时, 由图 7b 可见, 陶瓷/钎缝界面处几乎没有 $m\text{-ZrO}_2$ 生成, 导致钎缝与陶瓷母材结合不良, 接头抗剪强度下降。



(a) Brazed by Sn-2Zr



(b) Brazed by Sn-10Zr

图 7 陶瓷/钎缝界面处的微观组织放大图

Fig. 7 Magnification of the ceramic/brazing seam interfacial microstructure

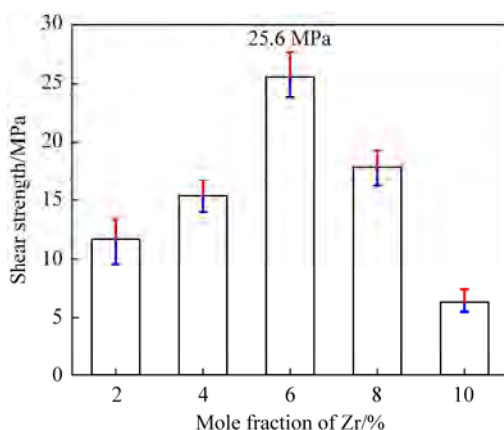


图 8 Zr 含量对 TNZ/ZrO₂ 接头的剪切强度的影响

Fig. 8 Shear strength of TNZ/ZrO₂ joints brazed by different Sn-Zr fillers

Holding at 600 °C for 30 min.

图 9 为采用 Sn-2Zr、Sn-6Zr、Sn-10Zr 钎料钎焊得到的接头经剪切试验后的断裂路径。如图 9a

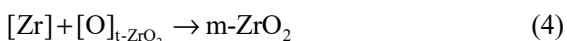
可见, 当 Zr 含量为 2% 时, 接头沿着钎缝与 ZrO_2 母材之间的界面处断裂, 并有一些裂纹扩展转入钎缝中。这是因为 Sn-2Zr 钎料与 ZrO_2 陶瓷基体间反应不充分, 导致钎缝与 ZrO_2 母材之间形成的结合较弱, 形成未焊合缺陷, 致使断裂发生在钎缝/陶瓷界面处。当 Zr 含量为 6% 时, 活性元素增多, 钎料与 ZrO_2 陶瓷之间的反应更加充分, 从而实现了良好的冶金结合。因此, 在此条件下, 钎焊接头的断裂路径主要沿着钎缝中的 $\beta\text{-Sn}$ 基体扩展, 如图 9b 可见, 剪切强度也达到最高。当 Zr 含量为 10% 时, 由图 9c 可见, 接头断裂路径与采用 Sn-2Zr 钎料钎焊得到的接头类似, 断裂发生在钎缝与 ZrO_2 母材之间的界面处, 并有一些裂纹扩展转入钎缝中。这是由于 Zr 的过度添加导致钎料与 ZrO_2 陶瓷反应不充分, 钎缝/陶瓷界面处成为接头的薄弱部分。而 ZrSn_2 的热膨胀系数比金属 Zr 大得多^[25-26], 所以在冷却过程中, Zr(s,s) 的收缩程度不及 ZrSn_2 相, 会对 ZrSn_2 相产生挤压作用, 导致在脆性 ZrSn_2 相中产生微裂纹, 加之如图 6e 所示, 在此条件下 ZrSn_2 相较薄, 阻碍裂纹扩展的能力较弱, 所以微裂纹的存在恶化了接头性能。在剪切实验后, ZrSn_2 相也因微裂纹的存在而破碎, 如图 9c 所见。

2.4 TNZ/ZrO₂ 接头反应机理

根据上述试验结果及分析, 可将 TNZ 合金与 ZrO_2 陶瓷接头的反应机理叙述如下:

当温度达到 Sn-Zr 钎料的熔点时, 钎料开始熔化形成液相, 液态钎料中形成熔融 Sn 与 Zr(s,s) , Sn 原子向两侧母材扩散。在浓度梯度的作用下, TNZ 合金中的 Ti、Zr 向钎料中溶解, 如图 10 所示。随着反应的进行, 钎料中的 Sn 元素与 TNZ 合金中的 Ti 元素发生反应生成 Ti_6Sn_5 层, 如反应式(2)所示。在 600 °C 时, 该反应式的 Gibbs 自由能为 -473.59 kJ/mol ^[27], 说明 Ti_6Sn_5 相在钎焊过程中可以自发生成。同时, 钎料中的 Sn 也开始与 Zr(s,s) 发生反应, 外围的 Zr(s,s) 逐渐转变为 ZrSn_2 相, 如反应式(3)所示。在 600 °C 时, 该反应式的 Gibbs 自由能为 -202.412 kJ/mol ^[28], 反应可以自发进行。Zr 元素向固液界面处扩散, 并吸附于 ZrO_2 陶瓷表面, 与固液界面处 ZrO_2 陶瓷中的 O 元素发生反应形成 $m\text{-ZrO}_2$, 如反应式(4)所示, 该反应的 Gibbs 自由能在实验条件下约为 -926.269 kJ/mol ^[29], 可以自发进行。这使得 ZrO_2 基体表面产生氧空位, 进而促进氧离子向钎缝/ ZrO_2 陶瓷界面处的扩散。Rajendran^[30]使用 Ag-Cu-Sn-Zr 钎料连接 Cu 和

Al₂O₃ 陶瓷时, 也在钎料/陶瓷界面处发现了 m-ZrO₂ 的生成。



当 Zr 含量较低时, 钎缝中的 Zr(s,s) 较少, 浓度较低, 所以反应生成的 ZrSn₂ 相也比较少。由于活性元素较少, 钎料与陶瓷反应不充分, 生成的 m-ZrO₂ 较少, 陶瓷/钎缝界面处出现未焊合缺陷, 结合不良。当 Zr 含量适中时, 接头界面结合良好, 无

未焊合缺陷。随着 Zr 含量的增多, 钎缝中的 Zr(s,s) 增多, 生成的 ZrSn₂ 相相应增多。活性元素的增加, 使得钎料与陶瓷界面反应充分, 陶瓷/钎缝界面处 m-ZrO₂ 增多, 钎缝与陶瓷形成了较强的冶金结合。当 Zr 含量较高时, 钎缝中 Zr(s,s) 继续增多, 而单个 Zr(s,s) 上附着的 ZrSn₂ 相明显减少, 这是由于 ZrSn₂ 相生成量的增加速率不及 Zr(s,s)。此外, 由于钎料流动性变差, 原子扩散速率减慢, 钎料与陶瓷界面反应不充分, 陶瓷/钎缝界面处 m-ZrO₂ 的生成量减少。

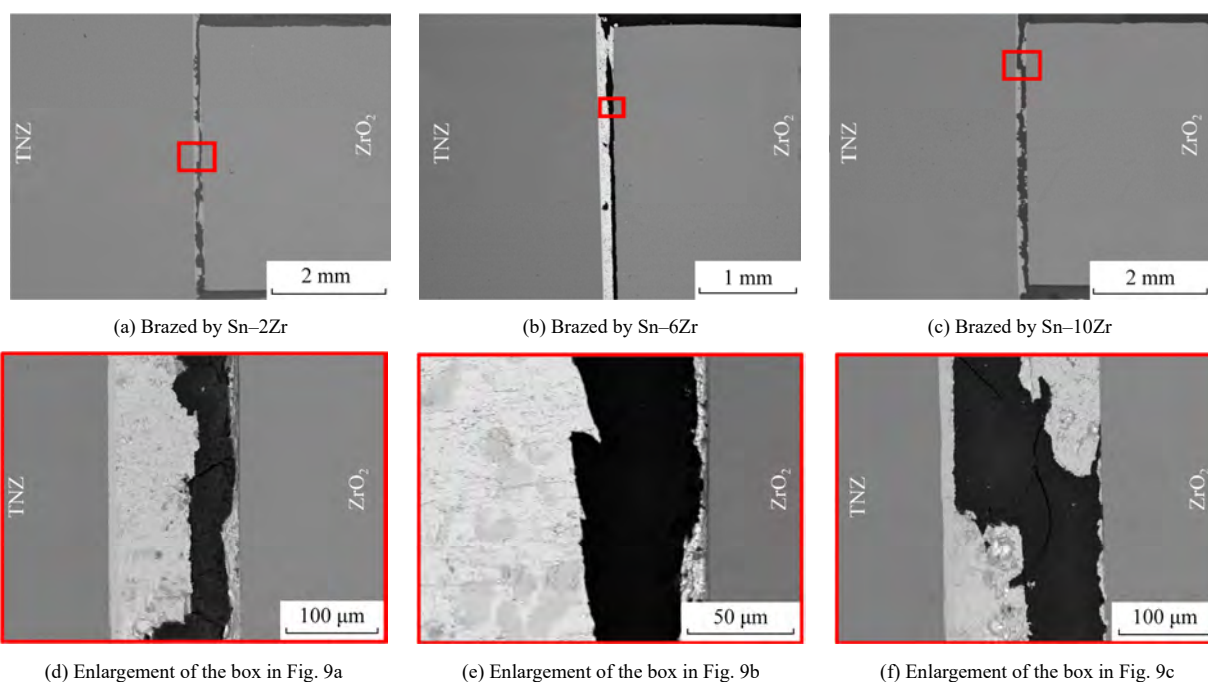


图 9 在 600 °C/30 min 条件下采用不同成分的 Sn-Zr 钎料获得的接头经剪切试验后的断裂路径

Fig. 9 Fracture paths of joints brazed at 600 °C for 30 min by different Sn-Zr fillers after shear test

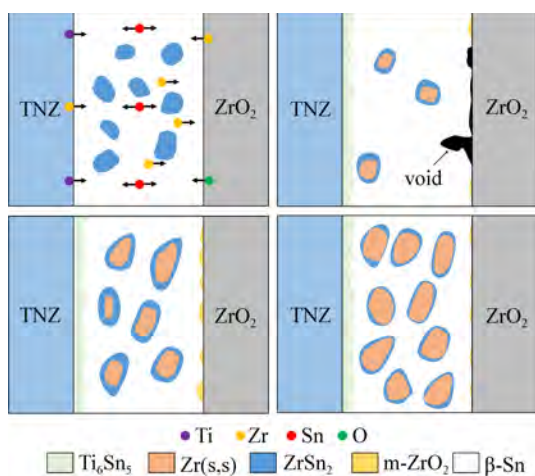


图 10 TNZ/ZrO₂ 接头界面反应机理示意图

Fig. 10 Schematic of interface reaction mechanism of TNZ/ZrO₂ joints

3 结论

1) 采用 Sn-Zr 钎料连接 TNZ/ZrO₂ 的接头的典型界面微观组织为 TNZ/Ti₆Sn₅/β-Sn+Zr(s,s)+ZrSn₂/m-ZrO₂/ZrO₂, 其中 m-ZrO₂ 可以促进陶瓷与钎缝的冶金结合。

2) 随着 Zr 含量的增加, 钎缝中 Zr(s,s) 增多, ZrSn₂ 相也相应增多, 而 β-Sn 的占比逐渐下降, m-ZrO₂ 的生成量则先增多后减少。

3) 随着 Zr 含量的升高, 接头剪切强度先增加后减小, Zr 含量为 6% 时接头剪切强度达到最大, 为 25.6 MPa, 此时接头主要断裂在钎缝中的 β-Sn 基体中。当钎料中 Zr 含量较低或者较高时, 接头均断裂在母材与钎料的界面处。

参考文献:

- [1] GAUTAM S, BHATNAGAR D, BANSAL D, et al. Recent advancements in nanomaterials for biomedical implants[J]. *Biomed Eng Adv*, 2022, 3: 100029.
- [2] BANSAL P, KATIYAR D, PRAKASH S, et al. Applications of some biopolymeric materials as medical implants: an overview[J]. *Mater Today Proc*, 2022, 65: 3377–3381.
- [3] JIANG G Q, MISHLER D, DAVIS R, et al. Zirconia to Ti-6Al-4V braze joint for implantable biomedical device[J]. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2005, 72(2): 316–321.
- [4] LIN P P, LIN T S, HE P, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of a vacuum-brazed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ joint with Mo-coating on Al_2O_3 and Ti surfaces[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 11195–11203.
- [5] BIAN H, LIU Y Q, SONG X G, et al. Diffusion bonding of implantable $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ -13Nb-13Zr joints: Interfacial microstructure and mechanical properties[J]. *Mater Charact*, 2022, 184: 111665.
- [6] CHEN X K, BIAN H, SONG X G, et al. Effect of glucose contents on electrochemical corrosion behavior of Ti/ZrO₂ brazing joint in SBF[J]. *ACS Biomater Sci Eng*, 2023, 9(3): 1332–1340.
- [7] BIAN H, ZHOU Y X, SONG X G, et al. Reactive wetting and interfacial characterization of ZrO₂ by SnAgCu-Ti alloy[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(6): 6730–6737.
- [8] ZHAO X L, NIINOMI M, NAKAI M, et al. Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants[J]. *Mater Sci Eng C*, 2011, 31(7): 1436–1444.
- [9] NIINOMI M, HATTORI T, MORIKAWA K, et al. Development of low rigidity β -type titanium alloy for biomedical applications[J]. *Mater Trans*, 2002, 43(12): 2970–2977.
- [10] ZHANG Y, CHEN Y K, YU D S, et al. A review paper on effect of the welding process of ceramics and metals[J]. *J Mater Res Technol*, 2020, 9(6): 16214–16236.
- [11] SUI R, JU C Y, ZHONG W Q, et al. Improved wetting of Al_2O_3 by molten Sn with Ti addition at 973–1273 K[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 739: 616–622.
- [12] LEI Y Z, BIAN H, JANG N, et al. Low temperature brazing of biomedical titanium and zirconia metallized with Sn-Ti metal foil[J]. *Mater Charact*, 2022, 193: 112333.
- [13] FU W, XUE Y D, DAI J H, et al. Insights into the adsorption and interfacial products improving the wetting of the Ag-Ti/graphite and Cu-Ti/graphite systems: A first-principles calculation[J]. *Surf Interfaces*, 2023, 38: 102840.
- [14] NAIDICH Y V, ZHURAVLEV V S, GAB I I, et al. Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(4): 717–728.
- [15] 代翔宇. ZrO₂陶瓷与Ti合金钎焊工艺及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
DAI Xiangyu. Research on brazing process and mechanism of ZrO₂ ceramic to Ti alloys. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [16] 燕鸿鹏. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定垃圾渗滤液中8种生物毒性元素[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(6): 35–38.
YAN Hongpeng. Chem Anal Meterage, 2019, 28(6): 35–38.
- [17] LEI Y Z, BIAN H, FU W, et al. Evaluation of biomedical Ti/ZrO₂ joint brazed with pure Au filler: microstructure and mechanical properties[J]. *Metals*, 2020, 10(4): 526.
- [18] 马红征, 杨军红, 何伟, 等. β 型钛合金相变温度的新型金相测试方法[J]. *理化检验(物理分册)*, 2020, 56(2): 15–20.
MA Hongzheng, YANG Junhong, HE Wei, et al. *Phys Test Chem Anal Part A Phys Test(in Chinese)*, 2020, 56(2): 15–20.
- [19] 付伟. Sn-Ti对石墨和陶瓷的润湿及低温连接机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
FU Wei. Research on the mechanism of wetting and low-temperature bonding of graphite and ceramics by Sn-Ti(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [20] LIN Q L, TAN K H, WANG L, et al. Wetting of YSZ by molten Sn-8Zr, Sn-4Zr-4Ti, and Sn-8Ti alloys at 800–900 °C[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(1): 373–380.
- [21] DUROV A V, NAIDICH Y V, KOSTYUK B D. Investigation of interaction of metal melts and zirconia[J]. *J Mater Sci*, 2005, 40(9–10): 2173–2178.
- [22] Gale W F, Totemeier T C. *Smithells Metals Reference Book*[M]. 8th Ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004: 11–427, 502, 505.
- [23] 杨艳. 低模量 β -钛合金Ti-Nb-Sn-Zr成分设计及其组织与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
YANG Yan. The composition design and the research of micro-structure and properties for low modulus β -titanium alloy Ti-Nb-Sn-Zr(in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [24] ROSCOE R. The viscosity of suspensions of rigid spheres[J]. *Br J Appl Phys*, 1952, 3(8): 267–269.
- [25] 丁伟. X-Sn(X=Ti, Zr, Hf)二元体系物理性能的第一性原理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
DING Wei. Physical properties of X-Sn(X=Ti, Zr, Hf) binary system via first-principles calculations(in Chinese, dissertation). Nanning: Guangxi University, 2020.
- [26] 聂耀庄, 谢佑卿, 李小波, 等. 金属Zr热力学性质的第一原理研究[J]. *金属学报*, 2007, 43(7): 693–698.
NIE Yaozhuang, XIE Youqing, LI Xiaobo, et al. *Acta Metall Sin(in Chinese, dissertation)*, 2007, 43(7): 693–698.
- [27] YIN F C, TEDENAC J C, GASCOIN F. Thermodynamic modelling of the Ti-Sn system and calculation of the Co-Ti-Sn system[J]. *Calphad*, 2007, 31(3): 370–379.
- [28] SUI R, TAN K H, LIN Q L, et al. Wetting of substoichiometric YSZ2-x by molten Sn-based active alloys at 800–900 °C[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(20): 30621–30629.
- [29] Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*[M]. 3rd Ed., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995: 1880.
- [30] RAJENDRAN S H, HWANG S J, JUNG J P. Active brazing of alumina and copper with multicomponent Ag-Cu-Sn-Zr-Ti filler[J]. *Metals*, 2021, 11(3): 509.