

YSZ 陶瓷与 Kovar 合金的银基钎焊研究

鲁盛会, 秦 博, 姜 玮
(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘 要:用 BAg72Cu 钎料对氧化钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷与 Kovar 合金进行真空钎焊封接,用 SEM、EDS 和氦质谱检漏仪考察了钎焊温度和钎焊厚度对钎焊封接件的抗剪强度和气密性的影响,并分析了钎焊界面微观结合情况。结果表明,YSZ 陶瓷与 Kovar 合金在 850℃保温 5 min 钎焊封接时,获得的封接件能够承受最大的抗剪强度为 75 MPa; 钎缝氦漏率优于 $6.0 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$, 钎缝无气孔、裂纹现象, 钎缝中间区域主要为银基钎料凝固组织, Kovar 合金侧界面反应区富集铜合金, 铂金属化层侧为富银相。

关键词:金属材料; 氧化钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷; 钎焊; 银基钎料

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0059-05

Study on Ag Base Brazing Technology of YSZ Ceramic and Kovar Alloy

LU Shenghui, QIN Bo, JIANG Wei
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramic with Kovar alloy were brazed by BAg72Cu alloy solder under vacuum conditions. The gas tightness and joint strength of the soldered joint of YSZ ceramics and Kovar alloy in different brazing temperatures were tested by SEM, EDS and helium mass spectrometer, and the micro-banding of the brazing interface was analyzed. The results showed that the YSZ ceramic with Kovar alloy at 850℃ and holding 5 min for sealing parts could obtain the largest shear strength of 75 MPa, and that the leakage rate of the weld joint is less than $6.0 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$. There was no porosity or crack in weld joint. In the middle zone of the weld joint mainly consisted of Ag based solidified structure. Cu element was enriched in the reaction zone at the interface of Kovar alloy side, while Ag phase was enriched at the interface of Pt metallization layer.

Key words: metal materials; yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramic; brazing; silver based solder

氧化钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷具有广泛的应用前景,在核工业、航空航天、仪器仪表等领域的一些核心器件均为 YSZ 陶瓷材质。这些器件或利用 3YSZ 陶瓷的高强度和高耐磨性而制备成结构陶瓷件,或利用 5YSZ 或 8YSZ 陶瓷的晶体结构缺陷和高温离子传导特性而制备成功能陶瓷器件,例如:YSZ 制备的固体电解质器件可用于核能制氢、氢同位素分离、快堆回路中钠液或铅铋液中微量氧含量的测定,也可作为固态燃料电池、氧传感器、氧量

分析仪等的核心敏感元件等。为了提高 YSZ 陶瓷器件的绝缘性、气密性和耐温性,延长上述器件的测量准确性、稳定性或使用寿命,最可靠的方法之一就是将其与 YSZ 陶瓷与其所连接的合金(可伐、不锈钢等)进行高温真空钎焊焊接。

当前,国内、外对于 YSZ 陶瓷与金属钎焊封接的相关研究较少,相关的文献所述的焊接方法有两种,一种为在钎焊料中添加活性元素镍、钛进行钎焊封接^[1-5],另一种为采用 PVD 方法在 YSZ 陶瓷镀

上一层活性元素钛等元素进行钎焊封接^[6]。考虑到实际工业应用,以及增加 YSZ 陶瓷与金属钎焊封接方法和拓宽该方法的使用范围。本文采用自制的铂基金属浆料先对 YSZ 陶瓷进行高温金属化,然后采用常规 BAg72Cu 钎料,在真空条件下对 YSZ 陶瓷与 Kovar 合金进行了钎焊封接,结合陶瓷与金属封接接头的断裂测试文献报道^[7-9],对钎缝气密性、接头强度、钎焊界面组织结构进行了研究。

1 实验

1.1 实验材料

YSZ 陶瓷尺寸为 $\phi 10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ (日本 TOSOH 公司),将铂金属化浆料涂覆在 YSZ 陶瓷基体表面,放入高温硅钼炉(KSS1700 型,洛阳鲁威窑炉有限公司)中共烧结制备,备用^[10]。Kovar 合金尺寸为 $\phi 10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ (北京北冶功能材料有限公司)。钎料为 BAg72Cu 合金,其厚度为 0.10~0.40 mm。

1.2 钎焊

先用超声分散仪(KQ2200DE 型,昆山市超声仪器有限公司)对金属化的 YSZ 陶瓷在丙酮中超声清洗 10 min、冷风吹干,待焊。将 Kovar 合金钎焊面经 1500 目砂纸打磨,再用去离子水+洗洁剂超声清洗 10 min,后于丙酮中超声清洗 10 min、冷风吹干,待焊。按铂金属化 YSZ 陶瓷/BAg72Cu 钎料/Kovar 合金的顺序夹装好,焊件载荷配重为 150 g 的不锈钢件片,放入真空炉中(自制)钎焊封接。钎焊时真空度优于 $5.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 $820 \sim 880^\circ\text{C}$ 预先设定的温度点,保温 5 min 后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率至 500°C ,再随炉冷却至室温。

1.3 测定和表征

用氦质谱检漏仪(HLT572 型,德国普法公司)对钎焊钎缝进行气密性测试。用电子万能试验机(CSS-44100 型,长春实验机所)测量封接件抗剪强度,夹头移动速度为 $0.5\text{ mm}/\text{min}$ 。用扫描电子显微镜(SEM,日本电子 JSM-6700 型)和能谱仪(EDS,德国布鲁克 XFlash Detector 5010 型)对钎缝剖面试样进行界面组织观察与分析、元素分布等性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 钎焊温度对抗剪强度和气密性的影响

2.1.1 钎焊温度对钎焊封接件抗剪强度的影响

最终钎焊温度在 $820 \sim 880^\circ\text{C}$ 间按 10°C 逐渐升高,保温时间均为 5 min。钎焊封接件的接头抗剪强度随钎焊温度的变化如图 1 所示。由图 1 可见, 820°C 钎料无熔化,焊接失效。随着钎焊温度的升高,封接接头的剪切强度升高。 850°C 时,抗剪强度最大($>75\text{ MPa}$),此后随着最终钎焊温度的升高,剪切强度逐渐降低。

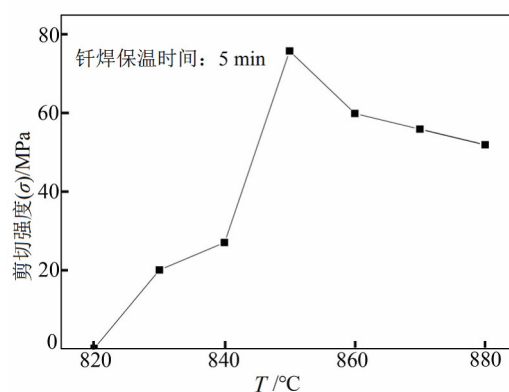


图 1 钎焊温度对接头强度的影响

Fig.1 Influence of brazing temperatures on joint strength

分析认为,在整个升温过程中,达到钎焊熔化温度后,BAg72Cu 钎料逐渐熔化,依靠毛细作用,液态 AgCu 钎料逐渐填充铂金属化的 YSZ 陶瓷与 Kovar 合金之间的钎缝,并对 2 种材料的结合面进行润湿和界面反应。钎料完全熔化填充后,随着温度的升高,如高于 860°C ,钎料向钎缝以外的区域铺展,影响封接件的结合强度。由于管式真空炉内存在着约 $\pm 5^\circ\text{C}$ 误差,以及测温热电偶的测点在管式炉的炉壁外侧,炉内温度场存在一个逐渐均匀的过程,在实际操作中每台钎焊设备的最佳钎焊温度需要进行重现性操作,找到最佳钎焊温度点。

2.1.2 钎焊温度对钎焊封接件气密性的影响

表 1 为按照前述工艺在不同封接温度下测得的封接件钎缝的气密性数据。

表 1 不同钎焊温度下封接件钎缝的气密性

Tab.1 Gas tightness of the sealing pieces at various brazing temperatures

钎焊温度/ $^\circ\text{C}$	820	830	840	850	860	870	880
泄漏率/ $(\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s})$	漏气	漏气	8.2×10^{-9}	4.9×10^{-11}	5.0×10^{-11}	2.7×10^{-10}	6.8×10^{-10}

从表 1 可以看到, 在 850℃之前, 钎焊接头部位漏气严重, 在 850~880℃时, 钎焊封接钎缝氦漏率较小, 优于 $6.8 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$, 但是随着温度的升高, 漏气率又逐渐增加。其可能原因有两方面, 一方面当温度低于 850℃时, 钎料或者没有完全熔化, 或者钎料的熔化对钎焊界面润湿和界面反应不够充分, 导致气密性较差; 另一方面, 当钎焊温度高于 850℃时, 又出现了泄漏情况, 认为此时钎料虽已经充分熔化, 但随着温度的过度升高, 由于毛细作用、润湿作用和元素界面反应等原因, 导致液态钎料铺展过于充分, 发生过度漫流现象, 致使焊接层变薄, 接头强度降低, 导致漏气现象。

2.2 钎料厚度对接头抗剪强度和气密性的影响

2.2.1 钎料厚度对接头抗剪强度的影响

图 2 为 BAg72Cu 合金钎料带的厚度对接头抗剪强度的影响。从图 2 可以看出, 随着钎焊带厚度的增加, 接头的抗剪强度表现为先增加后缓慢降低。当钎料带厚度为 0.1 mm 时, 封接接头的抗剪强度约为 52 MPa; 当钎料带厚度增加到 0.14 mm 时, 封接接头的抗剪强度增加到 63 MPa; 随后, 随着钎料带厚度的增加, 钎焊接头的抗剪强度都在 65 MPa 以上: 厚度为 0.20 mm 时, 接头的抗剪强度最大, 为 76 MPa; 当钎料带厚度大于 0.20 mm 时, 接头的抗剪强度有降低的趋势, 钎料带厚度为 0.40 mm 时, 接头的抗剪强度降低为 66 MPa。分析原因认为, 当

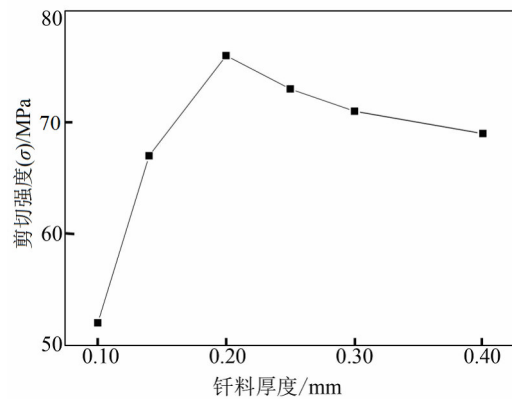


图 2 钎料厚度对接头强度的影响

Fig.2 Influence of solder thickness on joint strength

钎焊带太薄时熔化的钎料难以与 Kovar 合金、YSZ 陶瓷的铂金属化表面充分润湿铺展, 并发生相应界面反应; 当钎焊带过厚时, 虽然钎焊封接较为彻底, 但是焊接界面层的厚度增加, 在剪切测试时剪切力的受力部位发生变化, 致使抗剪强度降低。

2.2.2 钎料厚度对接头气密性的影响

表 2 为钎料带厚度与钎焊封接件气密性的关系。从表 2 可以看出, 在钎料带厚度为 0.1 mm 和 0.14 mm 时, 在钎焊接头钎缝的气密性检测时, 出现微弱的漏气情况, 气体漏率分别为 $5.9 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 和 $8.9 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$; 当厚度大于 0.2 mm 时, 钎焊封接接头的漏率均优于 $4.9 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。

表 2 钎料带厚度与钎焊封接件气密性的关系

Tab.2 Gas tightness of the sealing pieces at various solder thickness

钎料厚度/mm	0.1	0.14	0.20	0.25	0.30	0.40
泄漏率/($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$)	5.9×10^{-9}	8.9×10^{-10}	4.9×10^{-11}	4.7×10^{-11}	4.9×10^{-11}	4.3×10^{-11}

分析认为, 若 BAg72Cu 钎料带太薄, 在钎焊封接后存在两方面因素致使强度明显较小。首先, YSZ 陶瓷与 kovar 合金这两种材料在温度变化过程中, 应力不能完全释放, 进而集中在钎焊封接界面上; 其次, 由于钎料带太薄, 不足以完全在 2 种材料的封接界面上充分发生润湿铺展和界面反应, 致使封接强度明显降低。这可从表 2 的测试结果中显现出来, 在表 2 中, 钎料带太薄时出现了气密性问题, 也说明了钎焊封接界面没有充分地结合好。

结合图 2 在常温下的接头抗剪强度测试结果,

可判断将钎料带的厚度控制在 0.20 mm 时, 较为合适。如果钎料带太厚, 抗剪强度也出现了降低的情况, 虽然如前述的热应力能够分散, 钎焊界面亦能够充分发生润湿铺展和界面反应, 但是在测试分析时, 剪切力将会很大一部分传递至钎焊层上, 降低了机械强度。

2.3 界面组织形貌分析

图 3 为 1520℃时, 在 YSZ 陶瓷表面烧结的铂金属化层表面不同放大倍数的 SEM 图像。

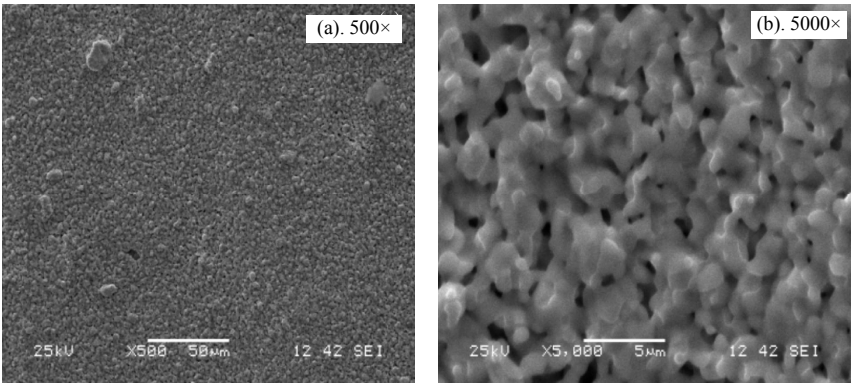
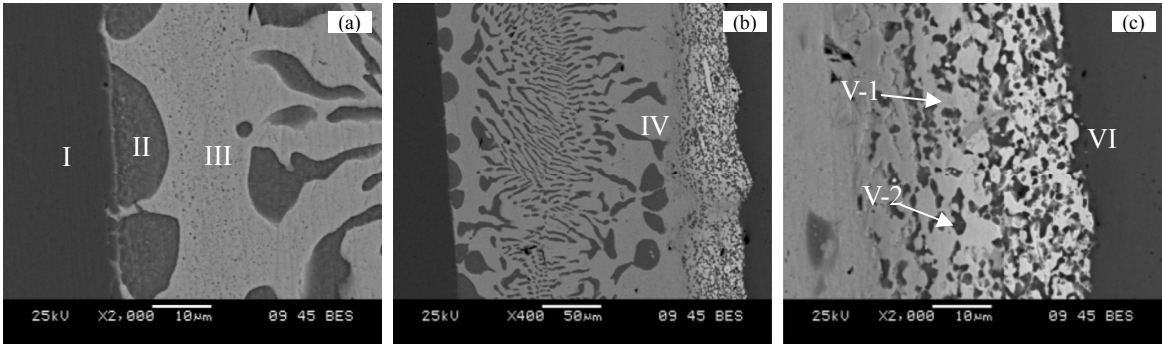


图3 YSZ 陶瓷的铂金属化层 SEM 图像

Fig.3 SEM images of Pt metallized layer of YSZ ceramic

从图 3(a)中可以看到，YSZ 陶瓷铂基金属化层整体外观致密，表层较为粗糙，局部存在较为明显的大气孔，从图 3(b)中可以看到，铂基金属化层整体连接成较为致密的叠层结构，叠层间局部存在较为明显的气孔，分析认为这种结构能够有效增加钎

料与金属化层的接触面积，有助于钎料铺展填充，增加钎料与 YSZ 陶瓷铂基金属化层之间的结合力。
图 4 为 YSZ 陶瓷与 Kovar 合金钎焊封接件轴向剖面的 SEM 图像，表 3 为 YSZ 陶瓷与 Kovar 合金钎焊封接断面能谱分析结果。



(a). Kovar 钎焊界面(Kovar brazing interface); (b). 钎缝整体形貌(Overall morphology of brazing joints); (c). YSZ 钎焊界面(YSZ brazing interface)

图4 YSZ 陶瓷与 Kovar 合金钎焊封接件剖面 SEM 图像

Fig.4 Section SEM images of YSZ ceramic and Kovar alloy brazing parts

表 3 YSZ 陶瓷与 Kovar 合金钎焊封接断面 EDS 分析
Tab.3 EDS analysis of brazing section of YSZ ceramics and Kovar alloy

区域	质量分数/%							物相
	Ag	Cu	Fe	Co	Ni	Pt	YSZ	
I	-	-	51.2	20.2	28.6	-	-	Kovar 合金
II	11.7	86.3	-	-	-	1.9	-	富铜相
III	92.8	7.1	-	-	-	-	-	AgCu 共晶
IV	95.6	4.3	-	-	-	0.1	-	富银相
V-1	9.9	25.6	-	-	-	64.4	-	PtCuAg _x
V-2	2.7	-	-	-	-	96.3	1.0	富铂相
VI	-	-	-	-	-	-	100.0	YSZ

图 4(a)为封接件剖面 Kovar 合金一侧钎焊界面的 SEM 形貌。区域 I 为 Kovar 合金基体，区域 II 为融化钎料与 Kovar 合金的界面反应区域。结合表 3 中区域 II 的能谱分析结果，表明较多的铜元素聚集在 Kovar 合金的钎焊面一侧，说明钎料在熔化过程中铜元素在 Kovar 合金的润湿效果或界面反应性能要优于银元素。
图 4(b)为封接件剖面的整体钎焊界面 SEM 图像。结合表 3 中区域 III 的能谱分析结果，认为钎缝中间区域为 AgCu 共晶凝固组织。
图 4(c)为封接件剖面的 YSZ 陶瓷一侧的钎焊界面 SEM 图像。区域 VI 为 YSZ 陶瓷基体，V-1 区域

(白色)和 V-2 区域(黑色)为铂金属化层及其与钎料的界面反应区域。结合表 3 中 V-1 区域和 V-2 区域的能谱分析结果,表明 V-2 区域为铂金属化层的主成分为富铂相金属物质, V-1 区域的主成分为铂和铜元素,推测为 PtCuAg_x 金属化合物。IV 区域为钎料靠近铂金属化层的界面反应区域,结合表 3 结果,表明较多的银元素聚集在铂金属化的 YSZ 陶瓷层钎焊面一侧。这说明在钎料在熔化过程中银元素在铂金属化表面的润湿效果或界面反应性能要优于铜元素。

3 结论

1) 采用 BAg72Cu 钎料对 Pt 基金属化的 YSZ 陶瓷与 Kovar 合金进行了真空钎焊封接,得到了钎焊封接效果较好的接头。在最佳钎焊条件,即在 850°C 焊接,保温 5 min,获得的钎焊封接能够承受最大的抗抗剪强度为 75 MPa,封接器件钎缝的氦质谱检漏率优于 $6.0 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。

2) 获得的钎缝微形貌无裂纹、无缺陷。钎缝靠近 Kovar 合金界面层主要为富铜相,靠近 Pt 基金属化层界面层为富银相,钎缝中间层为 AgCu 共晶凝固组织,陶瓷金属化层为 PtCuAg_x 和富铂相物质。

参考文献:

- [1] LIN K L, SINGH M, ASTHANA R, et al. Interfacial and mechanical characterization of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless joints fabricated using Ag-Cu-Ti interlayers[J]. *Ceramic international*, 2014, 40: 2063-2071.
- [2] WEI S H, LIN C C. Microstructural evolution and bonding mechanisms of the brazed Ti/ZrO₂ joint using an Ag68.8Cu26.7Ti4.5 interlayer at 900 degrees[J]. *Journal of materials research*, 2014, 29(5): 684-694.
- [3] HAO H Q, WANG Y L, JIN Z H, et al. Joining of zirconia ceramic to stainless steel and to itself using Ag57Cu38Ti5 filler[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(8): 2157-2160.
- [4] 宋晓国, 赵一璇, 赫秋雨, 等. 钎料中 Ti 元素含量对 Si3N4/Si3N4 接头界面结构及性能的影响[J]. *焊接学报*, 2017, 38(3): 5-8.
SONG X G, ZHAO Y X, HE Q Y, et al. Effect of Ti content in composite filler on interfacial microstructure and joining property of SiN/SiN brazed joint[J]. *Transactions of the China welding institution*, 2017, 38(3): 5-8.
- [5] CHAO C L, CHU C L, FUH Y K, et al. Interfacial characterization of nickel-yttria-stabilized zirconia cermet anode/interconnect joints with Ag-Pd-Ga active filler for use in solid-oxide fuel cells[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40: 1523-1533.
- [6] SANTELLA M L, PAK J J. Brazing titanium-vapor-coated zirconia[J]. *Welding journal*, 1993, 72(4): 165-172.
- [7] NAGATSUKA K, SECHI Y, NAKATA K. Dissimilar joint characteristics of SiC and WC-Co alloy by laser brazing[J]. *Journal of physics conference series*[J]. 2012, 379: 12-47.
- [8] LIU Y H, HU J D, GUO Z X, et al. Brazing ceramics to titanium using amorphous filler metal[J]. *Welding journal*, 2014, 93(11): 66-70.
- [9] SHI J M, MA N, ZHANG L X, et al. Residual stress and fracture strength of brazed joint of ceramic and titanium alloy with the aid of laser deposited functionally graded material layers[J]. *Journal of manufacturing processes (A)*, 2018, 34: 495-502.
- [10] 鲁盛会, 李金英, 韩月奇, 等. 氧化锆陶瓷与 Kovar 4J28 合金的金基钎焊研究[J]. *贵金属*, 2016, 37(1): 33-36.
LU S H, LI J Y, HAN Y Q, et al. Study on Au base brazing technology of zirconia ceramic and Kovar 4J28[J]. *Precious metals*, 2016, 37(1): 33-36.