

Al₂O₃ 的 W 金属化及其与 Nb 的 Pd 钎焊研究

刘桂武, 王志刚, 乔冠军, 王红洁, 王继平

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 在考察 Al₂O₃ (95%Al₂O₃ 瓷和 Al₂O₃ 单晶) 的 W-Y₂O₃ 金属化工艺的基础上, 制备 Al₂O₃ 单晶/Pd/Nb 的高温钎焊接头, 分析 Al₂O₃ 的 W-Y₂O₃ 金属化和 Al₂O₃/Nb 的 Pd 钎焊机制。结果表明: 在 Al₂O₃ 基体和金属化层界面附近存在 Y 元素的偏聚行为, 同时伴随着 Al 含量的下降。这是由于金属化过程中陶瓷/金属化层界面新生固相产物扩散的结果, 且其扩散主要为朝金属化层方向。高温钎焊过程中, 金属化层中的 W 元素和金属 Nb 扩散进入几乎整个 Pd 焊料层, 这使得在 Nb/Pd 界面附近及焊料层内形成脆性固溶体或金属间化合物, 从而导致微裂纹产生。

关键词: Al₂O₃ 陶瓷; Al₂O₃ 单晶; W 金属化; 钎焊; 扩散

中图分类号: TB756

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1394-04

陶瓷/金属连接组件一定程度上可以充分发挥陶瓷和金属的各自特性, 目前广泛应用于航空航天、能源化工和机械电子等众多领域。近年来随着真空器件的大型化、高功率化, 能源化工和航空航天领域高温、腐蚀、高承载等服役环境的日益苛刻, 以及陶瓷材料本身高纯、复合和非氧化物陶瓷大量使用等发展趋势, 对于陶瓷-金属连接技术提出了新的挑战。针对承载和中高温应用场合下的 Al₂O₃ 陶瓷/金属连接技术主要有烧结金属粉末法^[1~3]、活性金属钎焊^[4~7]和部分液相瞬间连接技术^[8~10]等。由于活性金属钎焊和部分液相瞬间连接技术需要或大或小的钎焊附加压力, 这就使得许多封接结构(如管封, 针封等), 装架比较困难。因此目前对于 Al₂O₃ 陶瓷-金属的封接仍以烧结金属粉末法为主, 特别是采用 Mo-Mn 金属化结合 Ag-Cu 钎焊工艺。然而, 对于高温及耐金属腐蚀等特殊应用的场合, Al₂O₃ 陶瓷 W-Y₂O₃ 金属化及 Pd 钎焊工艺被采用。

对于陶瓷烧结金属化工艺的真正应用及研究可追溯到 20 世纪 30 年代, 金属化膏剂中的金属粉末大都采用 Mo 粉, 极少选用 W 粉。针对陶瓷 W-Y₂O₃ 金属化的研究早期主要针对 BeO 陶瓷, 国外始于 20 世纪 70 年代, 国内始于 80 年代^[11,12]。而对于 Al₂O₃ 陶瓷的 W-Y₂O₃ 金属化的研究及应用很少^[13]。本研究基于 Al₂O₃ 陶瓷(包括 95%Al₂O₃ 陶瓷和 Al₂O₃ 单晶)W-Y₂O₃ 高温烧结金属化工艺, 和 Pd 丝高温真空钎焊工艺, 制备 Al₂O₃ 单晶/Pd/Nb 钎焊接头, 考察金属化和钎焊工艺, 重点分析和讨论金属化和钎焊机制。

1 实验

实验用 95% Al₂O₃ 陶瓷和 Al₂O₃ 单晶分别为方块状和圆片状, 其外形尺寸分别为是 17 mm×17 mm×3 mm 和 Φ 15 mm×4 mm。金属件 Nb 的外形尺寸是 Φ 15 mm×2 mm。焊料为金属 Pd 丝, 直径为 Φ 0.5 mm。金属化用微米级的钨粉, 其纯度 \geq 99.9%, D_{50} 约为 1.8 μ m; Y₂O₃ 粉为市售粉体, 其纯度 \geq 99%, 且钨粉和 Y₂O₃ 粉的粒度 $<$ 5 μ m。

首先将一定配比的 W 粉、Y₂O₃ 粉、粘结剂和有机溶剂混合后, 置于球磨罐中, 在小型球磨机上球磨 250 h, 制备金属化膏剂, 备用。再用手工笔涂法对清洗和表面加工处理后的 Al₂O₃ 陶瓷和单晶片表面进行涂膏处理。待干燥后, 置于氢气炉 H₂ 气氛或真空炉 N₂ 气氛中进行 W-Y₂O₃ 烧结金属化。然后, 将多次清洗和除气后的金属化后 Al₂O₃ 单晶片、金属 Nb 和 Pd 环按图 1 装配, 并置于真空炉内进行真空钎焊。最后

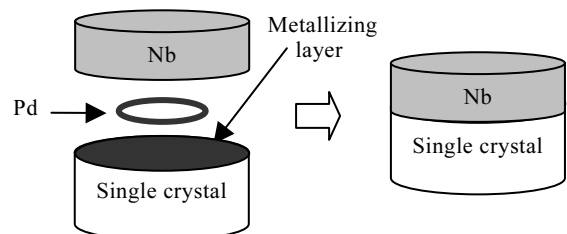


图 1 钎焊试样装配示意图

Fig.1 Chart of assembling the brazing parts

收稿日期: 2008-07-28

作者简介: 刘桂武, 男, 1976年生, 博士生, 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82667942, E-mail: lgwniat@yahoo.com.cn

将金属化后陶瓷片和 Al_2O_3 单晶/Pd/Nb 钎焊接头纵向剖开, 研磨抛光后进行显微分析。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷金属化

图 2 为金属化 Al_2O_3 陶瓷剖面显微照片和能谱图。其中图 2a 和 2b 分别为 1600 °C 和 1650 °C 金属化 95% Al_2O_3 瓷的 SEM 照片; 图 2c 为 1650 °C 金属化 Al_2O_3 单晶的金相照片; 图 2d 为 1600 °C 金属化 95% Al_2O_3 瓷的 EDS 谱线。图中由左至右依次为 Al_2O_3 陶瓷基体、金属化层和辅助制样用胶。从图 2 中可以看出, Al_2O_3 陶瓷(包括 95% Al_2O_3 瓷和 Al_2O_3 单晶)表面附着一层厚度 5~20 μm 的或致密或疏松的烧结层, 这主要是由于不同的金属化温度, 和手工笔涂的差异造成的。且随着金属化温度的升高, W- Y_2O_3 涂层烧结越充分, 同时金属化层间间隙也越大。

从图 2d 可以看出, 沿着 Al_2O_3 基体至金属化层方向, Al 的含量明显有逐渐下降趋势; 而在远离基体的金属化层内, 其含量为零。这也说明 Al_2O_3 基体和金属化层之间形成一中间过渡层。另外, 从比较 Y 和 W 的含量变化可以看出, 沿着 Al_2O_3 基体至金属化层方向, Y 含量先达到最大值, 随后逐渐降低, 这说明 Y 存在向 Al_2O_3 基体方向的偏聚现象。

在 Y_2O_3 - Al_2O_3 体系中存在 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM)、 YAlO_3

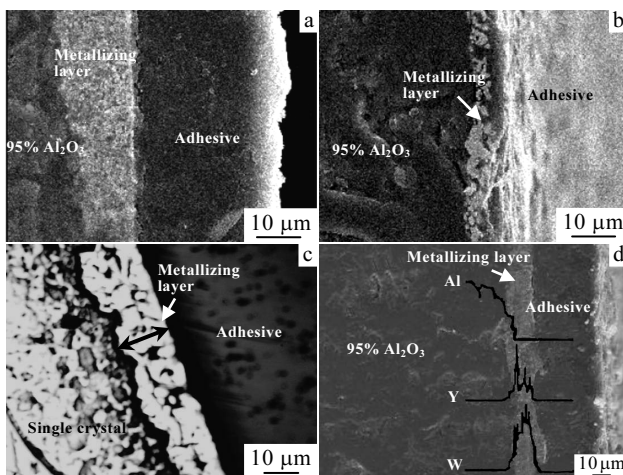


图 2 金属化 Al_2O_3 陶瓷剖面显微照片和能谱图

Fig.2 Micrographs and EDS profiles of cross section of metallized Al_2O_3 ceramics: (a) SEM micrograph of metallized 95% Al_2O_3 ceramics at 1600 °C, (b) SEM micrograph of metallized 95% Al_2O_3 ceramics at 1650 °C, (c) OM micrograph of metallized Al_2O_3 single crystal at 1650 °C, and (d) EDS profiles of metallized 95% Al_2O_3 ceramics at 1600 °C

(YAP) 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 3 个化合物^[14]。根据 Y_2O_3 - Al_2O_3 二元相图可知, 该 3 种化合物形成液相最低为 1760 °C, 即形成共晶液相 YAG。在本实验中金属化温度 ≤ 1650 °C, 所以在陶瓷和金属化层界面附近, 在一定真空条件下, Y_2O_3 和 Al_2O_3 之间只能发生固相反应。

Glushkova 等^[15]认为: 在固相反应过程中, Al^{3+} 向 Y_2O_3 颗粒扩散, 不断形成 YAM, 同时 Al^{3+} 也向 YAM 颗粒扩散, 至 1300 °C 左右时开始形成 YAP 相。另外, 根据反应热力学理论, Y_2O_3 和 Al_2O_3 首先发生反应生成 YAM, 然后 YAM 和 Al_2O_3 反应生成 YAP, 最后 YAP 和 Al_2O_3 反应生成 YAG。而在正常的固相反应情况下, Y_2O_3 和 Al_2O_3 首先反应生成 YAM 时, 新形成的 YAM 会处于未反应的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 之间, 此时或者通过相关粒子或元素扩散穿过 YAM; 或者 Al_2O_3 粒子或 Al^{3+} 元素向 YAM 扩散时形成新物相 YAP 或 YAG, 反应才能继续进行。同样, 对于新形成的 YAP 也会阻隔 Y_2O_3 和 Al_2O_3 粒子接触, 也只有通过粒子或元素的扩散进一步形成新物相。至于最终反应形成何种产物, 除了与体系烧结或热处理等工艺的温度有关, 还与 Y_2O_3 和 Al_2O_3 含量的比值等有关。Hashimoto 等^[16]在考察烧结添加 Y_2O_3 的 AlN 时认为: 在 1600 °C 左右 Y_2O_3 与 AlN 表面的 Al_2O_3 通过固相反应生成 YAM、YAP 和 YAG, 且当 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值较低和中等时, 主要形成 YAG; 当 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值较高时, 主要形成 YAM 和微量 YAP。因此在本实验中陶瓷和金属化层界面主要通过粒子或元素的固相扩散, 促进界面反应以连接陶瓷和金属化层。

对于界面形成物相的扩散或迁移方向, 除了毛细管作用外, 还与陶瓷基体和金属化层内的孔隙大小有关。一般情况下, 毛细管作用为界面液相产物扩散或迁移提供驱动力, 孔隙为其提供了场所。对于只存在固相产物的情况而言, 两者孔隙大小起主要作用。陶瓷基体内孔隙为初始固有, 而金属化层中孔隙的大小则与金属化温度和金属化配方中 W 的含量密切相关。通常情况下, 与陶瓷基体固有孔隙相比, 即使金属化温度较低, 金属化层中 W 的孔隙也会大于陶瓷基体内孔隙, 所以界面形成的富钨(与金属化配方相比)固相产物主要朝金属化层方向扩散, 从而导致界面附近 Al 的含量下降和 Y 的偏聚现象, 这正如 95% Al_2O_3 瓷 1600 °C 金属化的情况(图 2d), 从而使金属化层和 Al_2O_3 陶瓷之间形成结合。

2.2 钎焊

对于 Al_2O_3 单晶与 Nb 的 Pd 高温钎焊试验, 根据前期试验分析结果, Al_2O_3 单晶的 W- Y_2O_3 金属化温度采用 1650 °C 较优。而针对 Pd 钎焊温度, 分别采用在

1480~1540 °C 之间 4 个温度点试验,发现在 1500 °C 钎焊时,焊缝区均一致密,且 Al₂O₃ 单晶基体、焊料和金属铌各层之间界面清晰,不存在杂乱无章的现象。而在其它温度点钎焊时,要么焊缝存在大量孔隙,无法通过气密性检测;要么界面不够清晰,出现焊料 Pd 与金属 Nb 之间互相交溶,从而也导致薄弱层的存在。

图 3 为 1650 °C, 20 min 金属化和 1500 °C, 10 min 钎焊条件下 Al₂O₃ 单晶/Pd/Nb 剖面的 SEM 照片和能谱图。图中 A、B、C、D 和 E 区分别表示金属 Nb、焊料和 Nb 之间形成的反应过渡层、Pd 焊料层、金属化层和 Al₂O₃ 单晶基体。其中图 3b 和 3c 分别为图 3a 中两组界面局部放大的 SEM 照片。从图 3a 可以看出, Pd 焊料层(C)、金属化钨层(D)和 Al₂O₃ 单晶基体(E)之间界面清晰,结合情况比较好。从图 3c 和 3b 可以看出,在 B 区和靠近 Pd/Al₂O₃ 界面的 C 区(即 C₂ 区)有较多裂纹存在,而在靠近 Nb/Pd 界面的 C 区(即 C₁ 区)很少甚至没有裂纹产生。根据图 3d 中 Nb、Pd 和 W 的分布曲线可知,在 C₂ 区除了焊料 Pd 成分外,还存在大量从金属化层扩散过来的 W,而在 C₁ 区含 W 很少;在 B 区含有一定的 Pd。因此, C₂ 区的微裂纹产生是由于高温钎焊过程中,大量的 W 扩散进入 Pd 焊料层,并与熔融的 Pd 反应形成脆性的金属间化合物,在降温过程中,由于层内各相物理性能的差异而存在残余热应力,最终产生裂纹。从图 3b 看出,金属 Nb 基体和焊料 Pd 之间形成了凹凸不平的接触反应层(即 B 区),且在该区内也存在微裂纹。形成这种结构的原因:一是由于焊前对金属 Nb 的机械加工使 Nb 钎焊表

面凹凸不平;二是由于钎焊过程中一定量的 Pd 进入一定深度金属 Nb 基体内,并形成了较多的脆性 α-Pd 等固溶体。虽然这些固溶体的形成有利于材料的连接,但由于该区内各相物理性能的差异而存在残余热应力,在 Pd 焊料层内凹处存在微裂纹。因此,通过控制钎焊工艺,如适当的钎焊温度和保温时间,以及较低的冷却速度,从而减少 W 和 Pd 等元素的过度扩散,以避免焊料层与附近元素之间的过度互溶,也可以减少钎焊过程中脆性金属间化合物或固溶体的形成,最终减少甚至避免裂纹的产生,这有利于提高封接件的气密性、耐热震性和强度等。

3 结 论

- 1) 采用 Al₂O₃ 陶瓷的 W-Y₂O₃ 金属化和 Pd 高温钎焊技术,可以制备应用于高温和耐金属腐蚀等特殊场合的 Al₂O₃ 单晶/Nb 接头。
- 2) 在 Al₂O₃ 基体和金属化层界面处存在 Y 元素的偏聚,同时伴随着 Al 含量的下降。
- 3) 高温钎焊过程中,金属化层中的 W 元素和金属 Nb 扩散进入几乎整个 Pd 焊料层,这使得在 Nb/Pd 界面附近及焊料层内形成大量的脆性固溶体或金属间化合物,从而导致微裂纹产生。

参考文献 References

[1] Gao Longqiao(高陇桥). *The Practical Seal Technology of Ceramic-Metal Materials*(陶瓷-金属材料实用封接技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 70

[2] Liu Guiwu(刘桂武), Qiao Guanjun(乔冠军), Wang Hongjie(王红洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 920

[3] Mishra P, Sengupta P, Athavale S N *et al. Metall Mater Trans*[J], 2005, 36A: 1487

[4] Voytovych R, Robaut F, Eustathopoulos N. *Acta Mater*[J], 2006, 54: 2205

[5] Zhu Dingyi(朱定一), Jin Zhihao(金志浩), Wang Yonglan(王永兰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(1): 38

[6] Ding Min(丁敏), Wu Aiping(吴爱萍), Zou Guisheng(邹贵生) *et al. J Tsinghua Univ (Sci & Tech)*(清华大学学报自然科学版)[J], 2007, 47(11): 1949

[7] Kim J H, Yoo Y C. *J Mater Sci Lett*[J], 1997, 16(14): 1212

[8] Zhang Chunguang, Qiao Guanjun, Jin Zhihao. *J Europ Ceram Soc*[J], 2002, 22(13): 2181

[9] Yu Zhishui, Liang Chao, Li Ruifeng *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2004, 14(1): 99

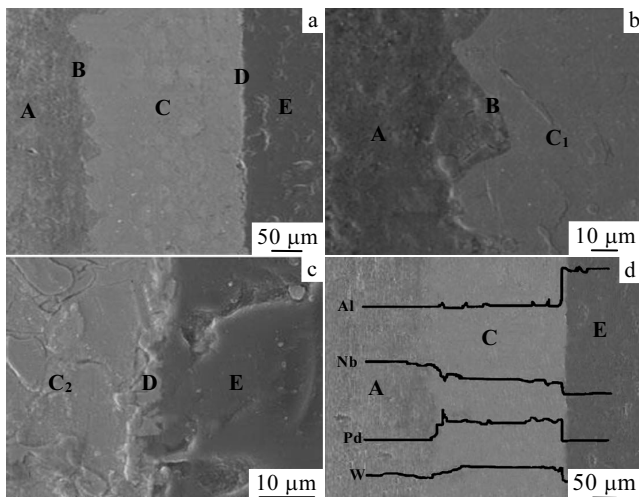


图 3 Al₂O₃ 单晶/Pd/Nb 剖面的 SEM 照片和能谱图

Fig.3 SEM micrographs and EDS profiles of cross section of the Al₂O₃/Pd/Nb joint: (a) Nb/Pd/Al₂O₃ cross section, (b) Nb/Pd interface, (c) Pd/Al₂O₃ interface, and (d) EDS profiles of joint cross section

- [10] Zhang J X, Chandel R S, Chen Y Z *et al.* *J Mater Process Technol*[J], 2002, 122(2): 220 (高积强) *et al.* *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2005(4): 56
- [11] Zhang Chengbang(张成邦). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 1987, 6(2): 38
- [12] Cai Jiduo(蔡继铎). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 1986, 5(6): 1
- [13] Wang Zhigang(王志刚), Qiao Guanjun(乔冠军), Gao Jiqiang
- [14] Cockayne B. *J Less- Common Metals*[J], 1985, 114: 199
- [15] Glushkova V B, Krzhizhanovskaya V A, Egorova O N *et al.* *Inorganic Materials*[J], 1983, 19: 80
- [16] Hashimoto N, Yoden H, Deki S. *J Am Ceram Soc*[J], 1992, 75(8): 2098

Study on Tungsten Metallization of Al₂O₃ and Pd Brazing of It to Nb

Liu Guiwu, Wang Zhigang, Qiao Guanjun, Wang Hongjie, Wang Jiping

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Based on the study of W-Y₂O₃ metallization process of Al₂O₃ (including 95% Al₂O₃ ceramic and Al₂O₃ single crystal), the high-temperature brazing joints of single crystal Al₂O₃/Pd/Nb were fabricated. W-Y₂O₃ metallization mechanism of Al₂O₃ and Pd brazing mechanism of Al₂O₃/Nb were analyzed. The results show that there was aggregation behavior of Y near the interface between the Al₂O₃ substrate and metallizing layer; meanwhile Al content decreased. This resulted from the diffusion of some new solid phase products at the interface of ceramic/metallizing layer during metallization. The diffusion direction was mainly towards the metallizing layer. The W and Nb elements nearly diffused into the whole Pd brazing interlayer during high-temperature brazing, which led to forming of brittle solid solutions or intermetallic compounds in the solder layer and near Nb/Pd interface, resulting in micro-cracks.

Key words: Al₂O₃ ceramic; Al₂O₃ single crystal; W metallization; brazing; diffusion

Biography: Liu Guiwu, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82667942, E-mail: lgwniat@yahoo.com.cn