

文章编号:1000-2278(2001)04-0259-04

ZrO₂ 陶瓷及其封接技术

高陇桥

(北京真空电子技术研究所)

摘要

本文叙述了 ZrO₂ 陶瓷用等静压工艺的制造方法,确定了 ZrO₂ 陶瓷和金属封接的工艺参数,并且阐明了界面反应层的 XPS 图谱。

关键词 氧化锆陶瓷,等静压工艺,活性金属封接,XPS 图谱

中图分类号:TQ174.75⁺8 **文献标识码**:A

THE ZIRCONIA CERAMIC AND ITS SEAL TECHNOLOGY

Gao Longqiao

(Beijing Vacuum Electronics Research Institute)

Abstract

This paper has studied zirconia ceramic processing by isostatic process. The technology parameters are determined in the field of ZrO₂ ceramic to metal seal and finally, It shows XPS picture of reaction layer in the interface.

Keywords Zirconia ceramic, Isostatic Technology, Active metal seal, XPS picture

1 前言

ZrO₂ 是一种优良的高温结构材料,以 ZrO₂ 为基质,掺入金属氧化物,所制得的陶瓷,具有优良的研磨、耐磨的力学功能,耐热、隔热的热学功能,耐腐蚀性的化学功能以及电热功能和气敏性半导体功能等等。因此,ZrO₂ 陶瓷是特种陶瓷中的一大门类。据报导:发达国家在 1995 年至 2000 年期间,特种陶瓷发展很快,每年销售额,日本以 26% 速度增长,美国以 23% 速度增长,英国以 27% 速度增长,德国以 25% 速度增长,其

总的销售额,2000 年达 588 亿美元。其中 ZrO₂ 陶瓷销售达 13 亿美元。我国 ZrO₂ 陶瓷就其品种、应用领域、生产规模都处于发展阶段。

ZrO₂ 陶瓷电解质是固体电解质材料中重要的一支,用 CaO、MgO、Y₂O₃ 等引入,可以制得稳定的 ZrO₂ 陶瓷,它具有优良的高温离子导电性,可用作氧传感器而广泛应用于汽车中的空—燃比测量而使燃料燃烧达到最佳状态,可应用于冶炼厂中测量钢、铁、铜、铝等金属液中氧含量以及烟道中的废气测定等等,其应用领域日益扩大。

ZrO₂ 陶瓷作为耐磨介质是其最重要的应用领域

收稿日期:2001-08-10

作者简介:高陇桥,北京真空电子技术研究所教授,北京:100016

表 1 ZrO₂ 耐磨陶瓷典型性能

Table 1 Typical performance of ZrO₂ abrasive ceramics

性 能	Al ₂ O ₃ (99%)	Al ₂ O ₃ (96%)	PSZ (3mol% Y ₂ O ₃ , 3mol% Al ₂ O ₃)	TZP (3mol% Y ₂ O ₃)	ZTA (Al ₂ O ₃ + 15vol% ZrO ₂)
密度 (g/cm ³)	3.90	3.72	6.09	6.04	4.2
硬度 (kgf/nm ²)	1960	1135	1330	1300	1635
抗弯强度 (MPa)	345	358	1700	1030	700
抗压强度 (MPa)	1800	2068			3000
弹性模量 (GPa)	331	303	200	207	340
断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	4.3		7	8.5	6.0
热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /K)	8.3	8.2	9	11.0	8.2
热导率 (W/m·k)	35.4	24.7	2.92	2.7	22
最高使用温度 (℃)	1850	1750		500	1600

表 2 ZrO₂ 粉体主要技术参数

Talbe 2 Main technicalai data of ZrO₂ powder

成分	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cl	H ₂ O	灼减	平均 粒径	轻敲 密度	比表面	晶型	用途
Wt%	余数	5.42	<0.05	<0.06	<0.05	<0.10	<0.50	<0.6	<0.5 μm	1.30 g/cm ³	10~15 m ² /g	四方	工程 陶瓷

之一,除常用的 95% 以上的 Al₂O₃ 瓷外,部分稳定 ZrO₂ 陶瓷(PSZ),四方相 ZrO₂ 陶瓷(TZP)和 ZrO₂ 增韧 Al₂O₃ 瓷(ZTA)都与 ZrO₂ 有关,统称为 ZrO₂ 相变增韧陶瓷(TTZ)。这类陶瓷的显著特点是使脆性陶瓷得以强化,从而大大提高了陶瓷的断裂韧性,成为性能优良的耐磨陶瓷,其典型性能见表 1。

2 ZrO₂ 陶瓷的制备

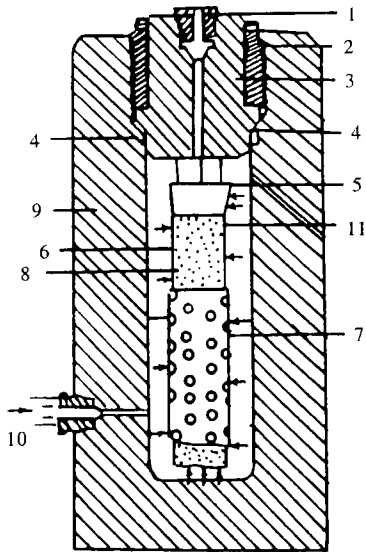
2.1 ZrO₂ 陶瓷超细粉体

采用北京建材院高技术陶瓷研究所生产的 ZY 性粉体,其主要技术参数见表 2。

2.2 ZrO₂ 陶瓷的试制

ZrO₂ 陶瓷成型可采用注浆法、干压法和热压法等,比较现实和性能优良的方法当数冷等静压法,我们用此法收到良好效果。粉体经造粒之后,放入丁晴橡胶模中,在 1000~2000atm 下压成圆棒,然后再加工成圆片,进行密度试验,其冷等静压示意图见图 1。

制备完成 ZrO₂ 陶瓷坯体后,于高温炉中 1600℃/



1、排气塞;2、螺帽;3、压力塞;4、密封圈;5、橡皮塞;6、软模;
7、穿孔金属套;8、粉料;9、高压容器;10、高压液体;11、棉花

图 1 湿式等静压机示意图

Fig.1 Schematic diagram of wet isostatic press

2hr 烧结,即可得封接试验件。

3 ZrO₂ 陶瓷的封接技术

当前 ZrO₂ 陶瓷的应用领域日益扩大,但许多情况下特别是电子工业,需要 ZrO₂ 陶瓷和各种金属进行封接,因而随着高科技的发展,对 ZrO₂ 陶瓷与金属的气密和高强度封接技术亦至关重要。

我们通过多次实验表明:采用 Ti - Ag - Cu 活性法,可得优良质量和可靠性的封接,而且方法简单、易行。

3.1 ZrO₂ 陶瓷活性封接工艺

(1)Ti 粉:纯度为 99.7% 以上,粒度通过 250 目,未氧化。

(2)Ag - Cu 焊料为真空冶炼 DHLAgCu28。

(3)金属件为可伐筒,陶瓷片为圆片。

(4)将 Ti 粉用硝棉溶液和少量草酸二乙酯调成膏剂。

(5)用毛笔在 ZrO₂ 陶瓷面上涂一层 30 ~ 40μm 厚的 Ti 膏。

(6)在待封接面上,放置等于封接面面积 60 ~ 70% 的 0.2mm 厚的 Ag - Cu 焊料片,经装架后,放入真空炉中,待封。其装架结构见图 2。

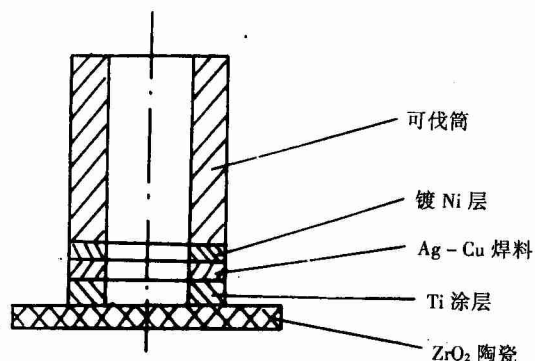


图 2 封接件装架示意图

Fig.2 Sketch map of seal assembling

(7)将真空炉抽至 3×10^{-3} Pa 真空度后升温,每分钟升 20℃,至 750℃ 时慢速升温每分钟升 10℃,其时真空度应优于 2×10^{-3} Pa,直至 850℃ 保温 3 分钟为止。然后冷却,取出封接件,测试。应该指出:对 ZrO₂ 陶瓷来说,封接温度比 Al₂O₃ 陶瓷偏高一些 (30 ~ 40℃) 将是有利的。在上述工艺参数下,其抗拉强度 $\sigma_{拉} \geq$

860kg/cm²,气密性 $Q \leq 10^{-11}$ Pa·m³/S。

3.2 封接界面的 XPS 分析

我们对 ZrO₂ 陶瓷和可伐金属件,制成光片进行 XPS 定点分析,发现反应层(焊料一侧)是 Ti 峰图谱,而反应层(陶瓷一侧)是 TiO₂ 图谱,详见图 3。说明活性金属 Ti 与 ZrO₂ 陶瓷起了化学反应,并夺取氧,从而形成了 TiO₂,可以认为这是封接强度和气密性的根由(见图 4)。

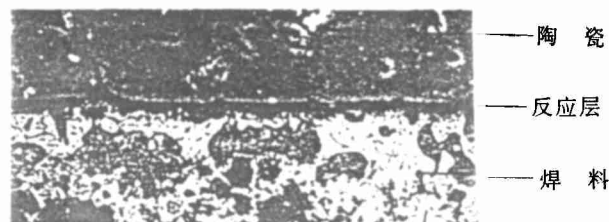


图 3 ZrO₂ 陶瓷—金属封接反应层金相照片 (400 ×)

Fig.3 Metallographic photo of ZrO₂ ceramics metal-seal reaction layer (400 ×)

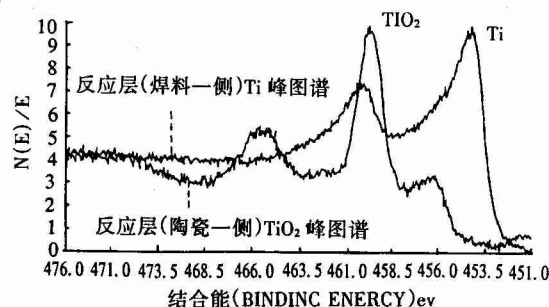


图 4 ZrO₂ 陶瓷—可伐反应层中 XPS 图谱

Fig.4 XPS micrograph of ZrO₂ ceramics-metal cutting reaction layer

为了证实上述分析结果,我们进行了离子剥离试验,从界面(陶瓷—反应层)向陶瓷一侧进行逐点(10 分钟 1 点)XPS 分析,结果发现,在 1hr 剥离的整个过程中,都有 TiO₂ 化合物出现,若剥离速度为 2nm/min,则其 TiO₂ 层的厚度至少为 120nm,这就进一步证实了界面形成 TiO₂ 是封接强度和气密性的根由(见图 5)。

4 结 论

(1)ZrO₂ 陶瓷应用前景十分广泛,除了在耐磨材料

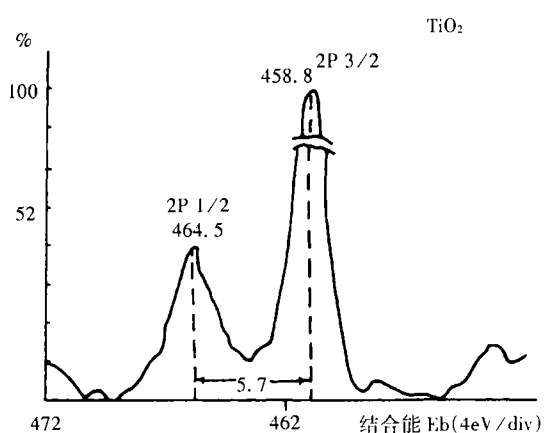


图5 界面(陶瓷—反应层)上离子束剥离时的 XPS 图谱

Fig.5 XPS micrograph of stripping ion beam on the interface (ceramics - reaction layer)

上可以获得应用外,在电子工业、信息技术上都将得到越来越多的应用。

(2)采用冷等静压工艺,在 1000 ~ 2000atm 压力下,

可以得到致密度高、性能优良的陶瓷材料。

(3)在封接技术上,采用 Ti 粉的 Ti - Ag - Cu 活性金属法,是简单易行的首选工艺。其产品性能 $\sigma_{\text{Ti}} \geq 860 \text{ kg/cm}^2$, 气密性 $Q \leq 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{S}$, 符合现行国家标准。

(4)用 XPS 分析表明:封接强度和气密性的根由在于化学反应(Ti - Ag - Cu 合金与 ZrO_2 陶瓷)并形成 TiO_2 所致。

主要参考文献

- 1 张远骏. $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷设计要点及应用. 中国真空电子行业协会. 论文集
- 2 高陇桥等编著. 非氧化物陶瓷与金属的结合技术. 北京:《真空电子技术》杂志社出版, 1995. 11: 1
- 3 钦征骑主编. 新型陶瓷材料手册. 南京:江苏科学技术出版社, 1996. 10: 93
- 4 苗赫濯等. 高温结构陶瓷的发展方向. 火花塞与特种陶瓷, 1994. 1