

玻封合金氧化膜表面晶须形成机理及其影响^①

马莒生^{②*} 小岛薰^{③**} 高田昌良^{④**} 董志力^{⑤*} 唐祥云^{②*}

(* 清华大学)

(** 日本住友特殊金属株式会社)

摘 要

添加微量 Al、Si 元素的 476 合金, 在湿氢中氧化, 会形成大量晶须。这种长在氧化膜表面的晶须, 主要形貌是头部呈球形的旗杆状, 其杆部为尖晶石单晶 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$, 头部为金属复合氧化物 $(\text{Ni}, \text{Fe})_x\text{Al}_y$ 。球头俗称白粒, 可在 700~900℃ 加热的初期, 由于 Al 沿晶界优先析出形成; 杆部大约在 1150℃ 时, 由于白粒周围氧化压应力及白粒下面位错蠕动的相互作用, 从白粒根部开始向轴向增长。在合金表面蒸镀 Cr_2O_3 氧化膜, 即使在湿氢中经受长期高温氧化, 也不致形成晶须。给基体合金进行适当的表面处理, 如冷轧、预研磨等, 对于在氧化初期形成 Cr_2O_3 膜是很有利的, 因为表面处理可能通过增加表面缺陷激活表面活性。

关键词: 封接合金, 氧化膜, 氧化晶须

1 前言

金属与玻璃的气密性封接质量是保证电真空器件可靠性及使用寿命的关键因素之一。为保证异材接合点的封接强度, 首先要选择热膨胀系数差小于 10% 的材料, 以保证其匹配封接, 和不致因封接应力过大而造成玻璃破裂; 其次要重视玻璃封接界面上的过渡层—金属氧化膜的特性和适当的厚度^[1]。例如显象管的阳极帽是用 426 或 476 合金制成的。为了提高其与显象管玻壳的封接强度, 必须预先在湿氢中加热, 经选择氧化, 在金属表面形成适于与玻璃封接的, 主要组成为刚玉型 Cr_2O_3 及尖晶石型 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的黑绿色氧化膜。但是, 常常易在氧化膜表面形成晶须缺陷。即在表面上附着的一层黄色粉末, 通称黄粉。在与玻璃封接时, 因在空气中加热, 黄粉变成茶褐色的高价氧化物。使封接界面呈茶色, 因色调

不均, 使玻壳报废^[2]。

实践表明, 制造阳极帽的板材及阳极帽的制造工艺都影响氧化膜表面晶须的发生程度。为什么会影响晶须? 对气相沉积法的 VLS (Vapor Liquid Solid) 模式形成晶须的机理报导较多^[3], 对从固态合金中生长晶须却报导较少且机理不明, 而研究氧化膜形成的影响因素及控制晶须的形成不仅有理论意义, 对工程应用也具有重要价值。在本文中研究了影响晶须形成的诸因素, 并讨论了其形成机理和微量添加元素的影响。

2 实验材料与方 法

材料及处理: 将 NR476 (Fe-Ni47-Cr6) 合金经真空冶炼, 锻、轧成厚度 0.32mm 和 0.5mm 的带材, 经 1000℃ 氢气退火→冲压成阳极帽→去油清洗→湿氢(露点为 +35℃) 中

①于 1990 年 10 月 15 日收到

②教授; ③常务董事; ④工程师; ⑤讲师;

1200℃氧化处理→成品检验。实验用材与制阳极帽用带材相同。研究了表面处理(研磨、酸洗),附加应力,表面真空镀膜(Cr, Al, Mn等,约100Å厚),予氧化处理(加热到200, 500, 700, 900, 1000, 1150及1200℃短时保温后急冷),及在合金中添加微量元素(如Zr, Hf, Y, Ca, B等)等的影响。

测定方法:黄粉量用目视测定,按氧化膜颜色分为6级($G_1 \rightarrow G_6$), $G_1 \rightarrow G_{3.5}$ 为合格品。晶须形态用SEM及EPMA测定。晶须的组成用EPMA、XMA、ESCA及定量化学分析法确定。氧化膜结构(图1)与晶须形貌(图2)用X-Ray、TEM确定。

3 实验结果与讨论

3.1 晶须的形貌与组成

氧化膜在横断面上的元素分布,分为内氧化层(合金-界面)及表面氧化层(界面-氧化物)。靠近合金界面的表面氧化膜底层是Cr选择氧化,Mn的氧化物在氧化层表面集中,Si在合金与氧化膜交界处集中,Al分布在氧化膜全部及在内氧化层中沿晶界分布。

晶须成群分布在氧化膜表面(图2a),按形貌可大致分成五类:头部呈球状或六角状的旗杆形(图2b);头部呈球状或六角状的复杂弯曲杆状(图2c);无头部的杆状。晶须尺寸大致是:头部球径为0.2~2.5μm,杆部边长为0.1

~0.7μm,长度为0.5~10μm。

氧化膜与晶须的组成和成分。据X-Ray和化学分析的结果列于表1,氧化物的组成估算列于表2中。

由表2可知,晶须主要由尖晶石型(Mn, Fe, Ni) Cr_2O_4 氧化物组成。氧化膜则由刚玉型 Cr_2O_3 及尖晶石型(Mn, Fe, Ni) Cr_2O_4 组成。合金内氧化层主要由 Al_2O_3 , SiO_2 , (Cr, Al) $_2\text{O}_3$ 及(Fe, Mn) Cr_2O_4 等氧化物组成。

晶须的构成:由图3可看出,晶须头部的主要成分是Ni和Fe,杆部以Cr, Mn, Fe为主。

从TEM可见,晶须头部的表面存在厚度

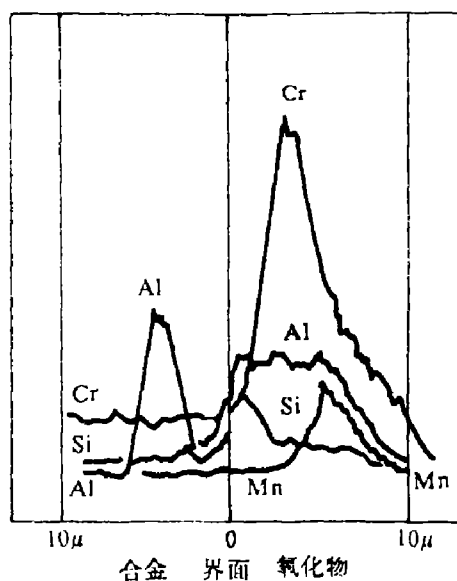


图1 氧化膜在横断面上氧化物的成分分布



a: 成群状分布

b: 旗杆状

c: 复杂弯曲杆状

图2 晶须的形貌

约 100Å 的外壳，由 ESCA 分析是 SiO_2 (非晶态，电子衍射像上呈连续环)， Al_2O_3 及 Mn 的复合氧化物；头部内部是 $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{Al}$ ，相当于 Ni_3Al 型金属间化合物；其 $d_{(111)} = 2.09\text{\AA}$ ， $d_{(200)} = 1.82\text{\AA}$ 。头部沿晶轴方向是 $[111]$ (图 4)。杆部是 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石型氧化物单晶体，其轴向是 $[\bar{1}32]$ 。

3.2 前处理条件对黄粉形成的影响

3.2.1 带材的热处理条件及原始表面状态
冷轧带材氧化处理后晶须较少 (约 $G_2 \sim G_3$) 经 900℃ 氢气处理后的带材，晶须量增加 ($G_5 \sim G_6$)，其增加的程度随氢气露点而异。晶须呈针状群集聚在晶界附近。EPMA 成分分析表明：冷轧材表面主要是 Cr 的富集。而热处理材表面，尤其是沿晶界处有大量 Al 的富集。

可以认为 Al 的优先沿晶界析出，促进晶界附近 Fe, Ni 的富集，并易于扩散到表面，在晶界附近出现大量园形白粒，它的主要成分为 Si, Al, Fe, Ni。这白粒可能是晶须头部的核，用表面处理以去除表面的白粒时，酸洗法对晶须量无改善；表面研磨法使晶须量减少 ($G_6 \rightarrow G_2$)；给予表面附加应力，受力处可使晶须量变小 ($G_6 \rightarrow G_2$)。

3.2.2 升温时对氧化膜形成过程的观察
低温阶段：从 200~900℃ 湿氢中加热后急冷到室温，以观察氧化反应初期对晶须形成的影响。冷轧态，退火后经表面研磨及局部冲压，试样表面不出现白粒，且促进 Cr 的优先氧化。在 500℃ 时即呈金黄色，900℃ 呈赤紫色。热处理后的带材加热后急冷，白粒增加。

表 1 晶须与氧化膜的组成和成分

元 素	Cr	Fe	Ni	Mn	Al	Si	氧化物种类
晶 须	44.2	9.7	5.2	11.6	0.3	0.05	MCr_2O_4
氧 化 膜	54.5	2.4	0.6	3.2	5.5	0.4	Cr_2O_3 、 MCr_2O_4

表 2 氧化物组成估算

元 素	Cr_2O_3	$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}) \text{Cr}_2\text{O}_4$	Al_2O_3	SiO_2	总量
晶 须	6	93 (Mn : Fe : Ni 44 : 37 : 19)	0.5	0.1	99.6
氧 化 膜	44	45 (Mn : Fe : Ni 52 : 38 : 10)	10	0.9	99.9

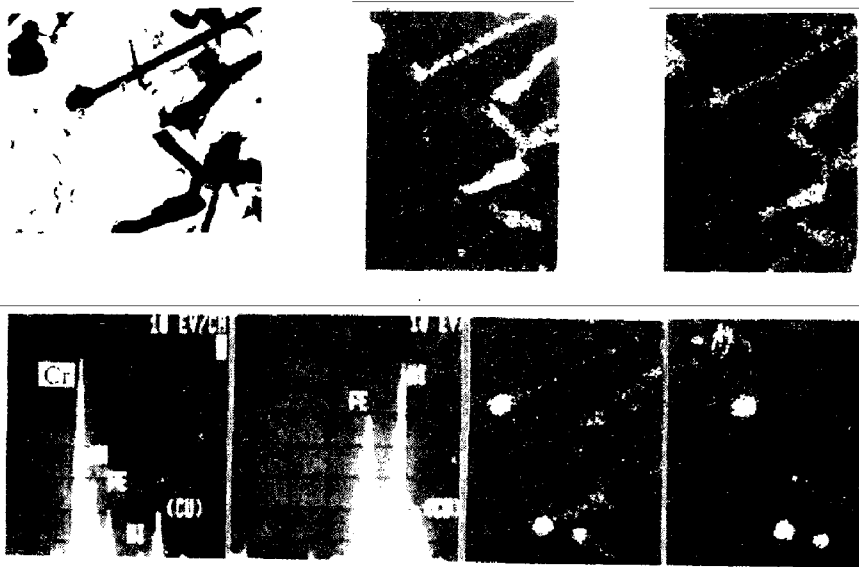
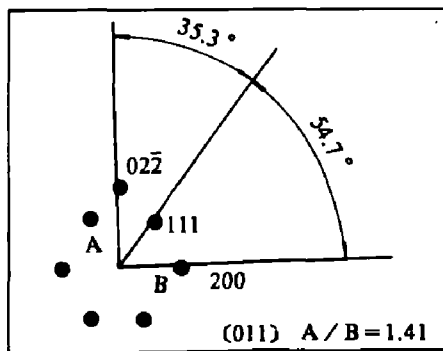
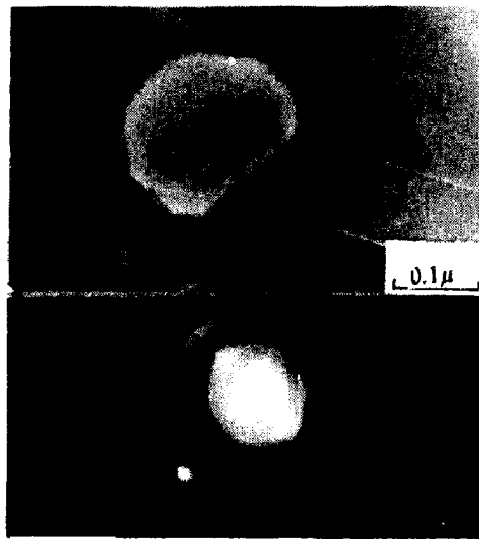


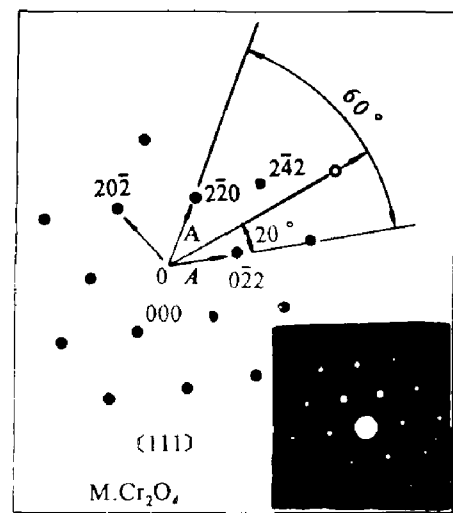
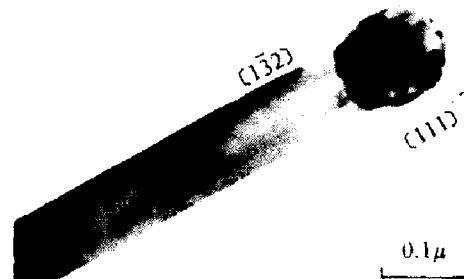
图 3 晶须头部及杆部的能谱及元素分布

酸洗去除表面白粒后, 在 650℃ 附近又出现白粒; 900℃ 出现大量白粒。由 ESCA 分析

900℃ 急冷试样表面层结果 (图 5) 可知, 表面有白粒处有 Cr_2O_3 , SiO_2 (非晶)、 Al_2O_3 及



2-头部



1-杆部

图 4 晶须头部与杆部的 TEM 观察结果

元素	Al	Si	Mn	O	Cr	Fe	Ni	酸化被膜处理前	700℃ 急冷	900℃ 急冷
退火品										
酸洗品										
研磨品										

图 5 900℃ 急冷后的表面层 ESCA 分析结果

Fe 与 Ni 的金属间化合物存在; 酸洗后, SiO_2 量增加; 而研磨后表面 Fe、Ni、Si、Al 物极少, 从表层到内层主要是 Cr_2O_3 。650℃ 出现白粒可能是 Al、Si 首先扩散到表层与 Fe、Ni 形成低熔点混合物而成。

高温阶段: 观察了 1000~1250℃ 在氢中 (露点为+35℃) 氧化膜的形成过程。随温度提高, 氧化物长大、出现 Mn 的迅速扩散; 白粒表面层加厚, 出现复合氧化物。当 1150℃ 时, 从氧化物的一部分伸出细的、顶上有园头的柱状结晶。1200℃ 时数量增加, 而且随时间增长, 变成细针状晶须(如图 6 所示)。

据 1200℃ 急冷后试样晶界附近大块氧化物分析可知: 晶须出现区 Mn 量高, 中央白物为 (1) $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mo})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 。小园形白物 (2) 为 $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr})_3\text{Al}$ 及 Al_2O_3 、 SiO_2 (非晶)物等, 这是晶须的头部。大块白物及白色长条物 (3) 是 $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}) \text{Cr}_2\text{O}_4$, 它是晶须根部的起源地。无白块处为均一的 Cr_2O_3 膜, 呈菊花状。

3.2.3 高温予处理 按正常热处理工艺易出现晶须的带材 (G_6), 预先进行在干氢 (露点为-70℃) 中于 1200℃ 加热 10 min 的高温处理后, 再氧化处理, 则为均匀的 Cr_2O_3 膜及尖晶石型 $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Cr}_2\text{O}_4$, 晶须量减少, 由 G_6 变成 G_2 , 成为合格品。从高温予处理试样的表面成分分析知, 在有大量 Al 存在的晶界附近, 出现了富 Cr 带, 抑制了 Fe、Ni 在表面的富集。

3.3 表面蒸镀膜实验

在易出现晶须的带材上, 表面真空镀

Cr、Al、Zr 薄膜。氧化处理后表面形成致密的氧化膜, 形成完整的 Cr_2O_3 膜, 无晶须出现, 由 G_6 变成 G_2 。而蒸镀 Mn 后, 因锰膜不致密, 易破损, 仍有大量晶须出现(G_3)。

3.4 微量元素的影响

在 472 合金中单一或复合添加微量 Zr、Hf、Y、Ca、B 等元素, 与适量 Si、Al、Mn 及气体 (H_2 、 N_2 、 O_2) 配合, 可使晶须量大大减少, 由 G_6 变成 G_3 以下, 成为合格品。仅在氧化膜晶界处有少量的晶须存在, 并改变了氧化膜特性, 使膜致密、平坦、塑性好。虽造成氧化膜压应力增大, 但仅使氧化膜起伏变大, 而不开裂。添加 Zr、Hf 等可抑制氧化速度, 使氧化膜变薄。因其可细化基体和氧化膜的晶粒, 使晶界增加; 并形成较多氧化物, 氮化物的第二相质点, 使扩散通道增加, 促进氧沿界面向基体内部扩散, 增加了内氧化层的深度。并增强了膜在基体间的结合力。这可能与 Zr、Hf 有细化晶粒等作用相关^[4,5,6]。

3.5 对于晶须形成过程的探讨

由以上结果可知, 氧化膜及具有头部的晶须的形成, 是扩散过程, 有形核及长大过程。

3.5.1 氧化膜的形成 金属氧化物反应生成自由焓越低, 则越易氧化。由与氧的分解压即湿氢中的露点相对应的纯金属的氧化还原图可知, 如在 1000℃、露点为-40℃~+50℃ 的氧分压下, Al、Si、Mn、Cr 竞先反应时, 在晶界处 Al 将优先氧化为 Al_2O_3 。为了使 Cr 优先氧化形成 Cr_2O_3 膜, 则需藉氧化气氛及基体中缺陷浓度去控制。如预先给予应力, 增加表层缺陷(如冷轧、研磨)等, 可促进形成均一的

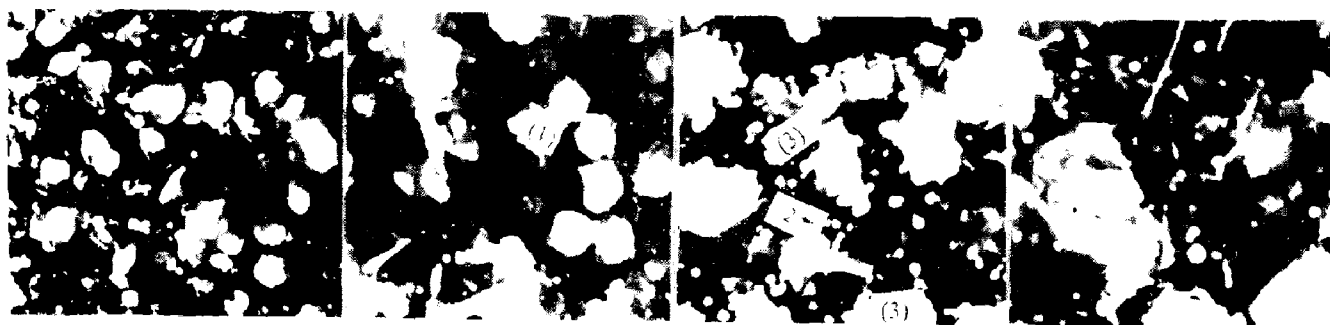


图 6 晶须的形成过程

Cr_2O_3 膜。在退火态或酸洗的情况下, 不易形成均一的 Cr_2O_3 膜。初期氧化时, 形成 Cr_2O_3 和沿晶界附近的 Al_2O_3 。由于沿晶界 Al 的优先氧化, 造成晶界附近 Fe, Ni 的富集。达到一定浓度后, 与晶界附近尚未氧化的 Al 反应, 形成 $(\text{Ni}, \text{Fe})_x\text{Al}_y$ 及 $(\text{Al}, \text{Si}, \text{Mn})_x\text{O}_y$, 在合金表面层沿晶界附近形成低熔点混合物, 即在 650°C 以上可形成白粒。这些球形白粒表层有 SiO_2 、 Al_2O_3 或 MnO 的外壳, 这就是晶须的头部, 是生成晶须的先导。

后期氧化取决于元素在氧化膜中的扩散速度, 随着 Cr 的氧化, 在合金与氧化物界面上的 Cr 浓度下降, Cr 向表层扩散量少。Cr 消耗的氧量变小, Fe、Mn 等也发生氧化。因此氧化后期是 Cr、Mn、Fe 向外扩散, 使膜增厚。在膜的表层形成 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 。

3.5.2 白粒为核心形成晶须的过程探讨 白粒下部的合金晶体中有位错源。从白粒底部原子沿螺位错向上堆积而长成晶须。由图 7 可见晶须是沿着某一螺位错的柏氏矢量方向生长的, 而氧化膜中的压应力则促进晶须的生长。由图 8 看出晶须密度随膜中压应力增加而增加。且压应力愈大, 生成的晶须愈细长^[7,8,9]。



图 7 TEM 观察的晶须生长

通过在合金表面的预研磨给予压应力, 能抑制晶须沿垂直表面方向生长, 和转而沿平行于表面的方向生长, 从而抑制晶须的形成。

因此, 476 合金中氧化膜表面单晶晶须的形成不能用 Wager 提出的 VLS 理论, 而是按合金内元素的选择扩散—化学反应—固态中择

向扩散成长所致。即按 SCS (Solid—Chemical reaction—Solid) 模式形成晶须。形成晶须 SCS 的构造示意图绘于图 9 中。

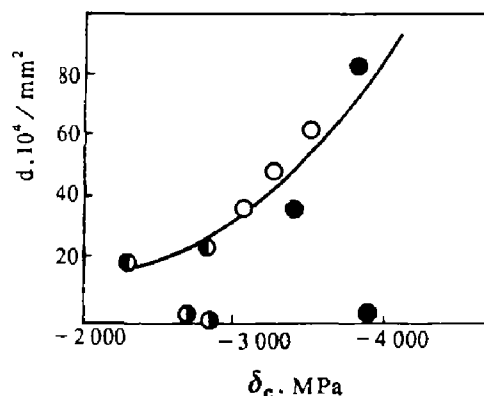


图 8 晶须密度与氧化膜中压应力的关系

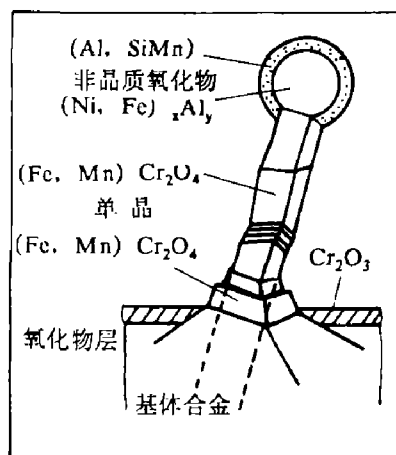


图 9 晶须的构造示意图 (SCS 模式)

4 结论

1 氧化初期, 控制氧化气氛及合金表面层的活性, 使表面优先形成一层均一致密的 Cr_2O_3 膜, 可抑制晶须的形成;

2 氧化初期, 表面层缺陷少或无压应力时, 易在晶界附近形成白粒, 它是形成晶须的核心;

3 晶须的杆是由四方晶 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 单晶体构成的, 晶须的根部主要是尖晶石型 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 氧化物;

4 防止晶须形成的方法是：选择 Cr_2O_3 优先形成的氢气露点及温度，表面层予变形，表面蒸镀 Cr、Al、Zr 等，或在合金中添加微量元素；

5 单晶晶须按新提出的 SCS 模式形成。

参考文献

- 1 坂本光雄，リードアレーン读本。日本工业日日新闻社，1988
- 2 久世孝，奥田促二。平泽康伸本。日本金属学报，1972，36: 1140
- 3 Levitt A H. Whisker Technology. Wiley-interscience: 1970, 47
- 4 马莒生，金属学报，1982，18: 1
- 5 马莒生，林英雄。见：日本电子材料技术协会第23回秋季讲演大会演讲概要集，1986
- 6 Robertson J, Manning M I. Materials Science and Technology. 1990, 6: 81
- 7 Eshelby J D. Phys. Rev. 1953, 91: 755
- 8 Fruta N, Homamura K, Japon. J. Appl. phys. 1969, 8: 1404
- 9 弗里德埃尔 J 著，王煜译。位错，北京：科学出版社，1984，97