

高纯钌靶烧结过程微结构和烧结机制研究

王书明¹, 左玉婷¹, 杜凤贞¹, 张智慧¹, 闻明², 郭俊梅²

(1. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088;

2. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用扫描电镜、背散射电子衍射对比分析了不同烧结工艺制备的高纯钌靶的晶粒尺寸, 孔隙分布和取向分布等组织特征。结果表明, 随着烧结温度的提高, 烧结进程加快, 靶材的孔隙度显著减少, 晶粒长大, 晶粒发生显著孪生, 晶体取向有{0001}晶面平行于表面的择优趋势。烧结机制主要为扩散作用下的烧结颈扩大和微孔收缩聚合; 当温度较高时, 高温变形是钌靶烧结的重要机制, 尤其是孪生变形, 而触发的孪生系多为94.8°/{10-12}。

关键词: 金属材料; 钌靶; 烧结; 界面; 孪生

中图分类号: TG146.3⁺7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0001-05

Study on the Microstructure and Mechanism of High Purity Ru Target During Sintering Process

WANG Shuming¹, ZUO Yuting¹, DU Fengzhen¹, ZHANG Zhihui¹, WEN Ming², GUO Junmei²

(1. Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd, Beijing 100088, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino Platinum Metals Co., Ltd., Kunming 650106, Yunnan, China)

Abstract: The morphology, cavity and crystalline orientation of the high purity Ru target with different sintering process were analyzed systematically by scanning electron microscope (SEM) and electron back scattering diffraction (EBSD). The results showed that, the sintering process was accelerated with increasing temperature, meanwhile, the porosity deduced, the grain grew up, the twinning occurred and the {0001} crystal plane tended to parallel with surface. The sintering mechanism was the atom and void diffusing, which caused broadening of sintering neck and aggregating of shrinking cavity. In addition, the hot deformation as another important sintering mechanism was found clearly when the sintering occurred at elevated temperature, especially the twinning deformation, and the main twin system was 94.8°/{10-12}.

Key words: metal materials; Ru target; sintering; boundary; twinning

贵金属钌薄膜是缓解磁性多层膜间的应力, 增强成膜质量的关键, 电子信息工业用钌靶材的主要要求为高纯度、高致密度, 微观组织均匀, 具有一定的机械强度^[1]。钌熔点高达2334℃, 熔炼成本高, 粉末烧结可在低于熔点温度下完成, 而且具有损耗少、生产周期短、成本相对较低的优势, 因此目前多采用粉末烧结进行钌靶的制作^[2]。

获得较好质量和稳定性的靶材离不开烧结工艺

的优化, 而烧结机制的探索和利用是优化工艺参数的关键。烧结过程的热力学主要是体系自由能(尤其是表面能和界面能)的降低^[3], 宏观上颗粒间接触面的不断扩大, 孔隙的逐渐收缩, 致密度增加, 强度提高的过程, 微观上主要是物质的传输和扩散^[4]。随工艺参数的不同, 烧结的微观机制和进程变化多样。在烧结颈的形成进程中, 温度较低时主要通过表面扩散, 温度较高时以体积扩散为主, 若温度接

收稿日期: 2019-03-15

基金项目: 国家重点研发计划重点材料技术提升与产业化项目(2017YFB0305500)

第一作者: 王书明, 男, 高级工程师, 研究方向: 组织结构表征。E-mail: wsm200606@126.com

近熔点, 则蒸发和凝聚成为主要的传输机制^[5]。除此之外, 还有晶界扩散, 粘性流动甚至塑性流动等多种机制。

本文对比分析了不同烧结温度下的烧结钌样品的晶粒、晶界、孔隙等微观结构特征, 并对钌靶的烧结机制进行了初步探索。

1 样品制备及测试

采用热等静压烧结工艺制备高纯钌靶试样。烧结工艺参数如下: 烧结温度分别为 1000℃(1[#]), 1200℃(2[#]), 1300℃(3[#]); 烧结压力 40 MPa; 烧结时长 2 h。

采用排水法测定各样品的表观密度, 并依据理论密度(12.3 g/cm³)计算其致密度。

样品经过金相制样, 然后采用 JEOL 公司 JSM-7610F 扫描电子显微镜观察各样品的孔隙形态分布; 采用化学抛光的方法进行 EBSD 制样, 然后分析各样品的晶粒形态、晶界特征、取向差分布等。另制备新鲜断口试样, 采用扫描电子显微镜观察断口上颗粒的孔隙以及界面的形态。

2 结果与讨论

2.1 致密度

表 1 为 1~3[#]样品排水法测量的样品的致密度, 可以看出, 随着温度升高, 致密度逐渐增加, 烧结进程越趋于完成。

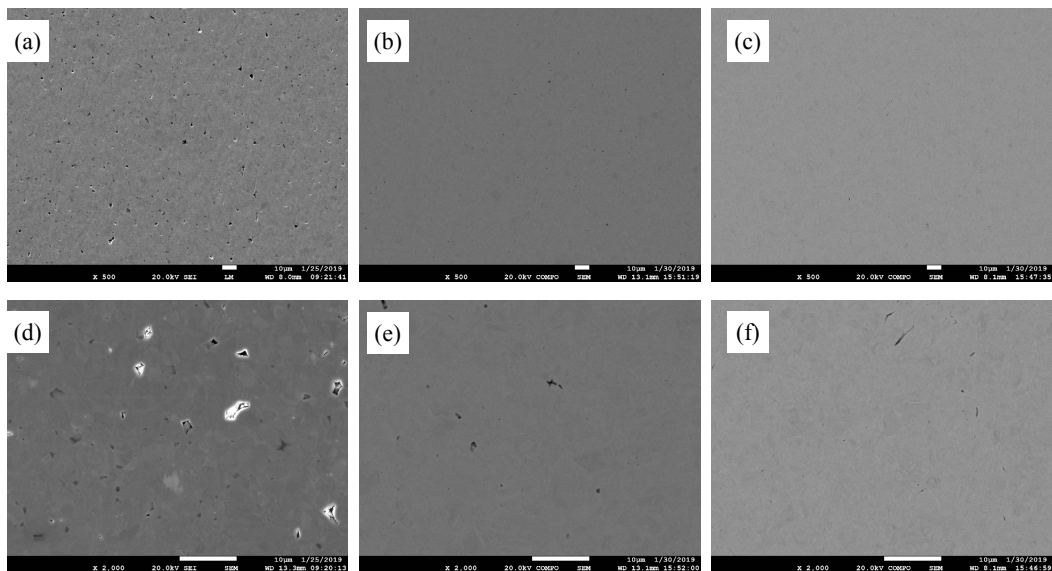
表 1 样品的致密度

Tab.1 The density of samples				/%
样品	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
致密度	95.2	98.1	99.4	

注: 钌真密度值取 12.37 g/cm³。

2.2 孔隙

图 1 为样品抛光态的背散射电子显微照片。从图中可以看出, 1[#]孔隙较多, 且尺寸较大, 多为 2~5 μm 的多边形孔隙。2[#]的孔隙显著减少, 且尺寸变小至 1 μm 左右。3[#]的孔隙数量和尺寸进一步减少, 仅能从高倍下看到线状孔隙。

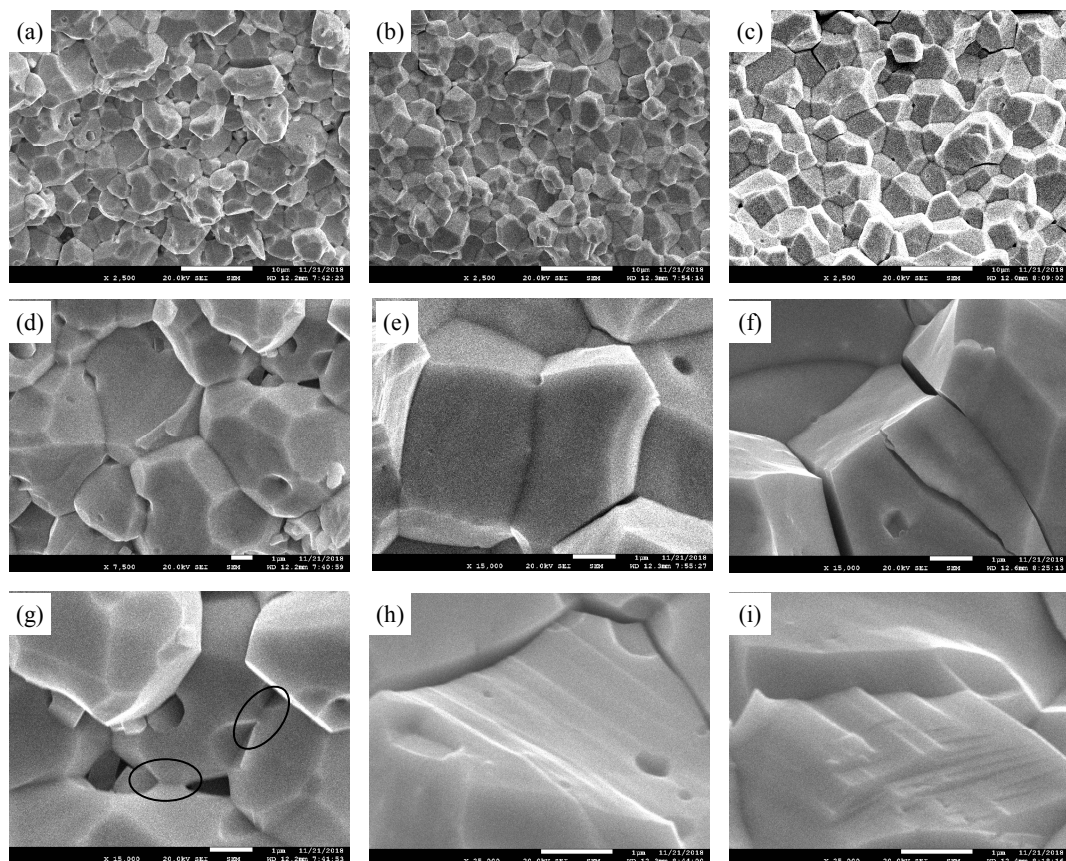


(a)/(d). 1[#]样品(Sample 1[#]); (b)/(e). 2[#]样品(Sample 2[#]); (c)/(f). 3[#]样品(Sample 3[#])

图 1 显微照片 Fig.1 The microscopic images

为了更好的观察孔隙及结合面形态, 制取断口试样, 观察断裂面上的孔隙形态及分布。首先切取薄片试样, 并在背面用手锯切出 V 型缺口, 然后以缺口为中心点, 两侧施力, 将其破开。图 2 为 1~3[#]的不同放大倍数的断面显微形貌, 可以看出, 由于烧结体的界面结合力较弱, 1~3[#]样均为沿晶开裂。

1[#]中除了较多的原始颗粒填充孔隙外, 缩孔尺寸较大, 形状多数无明显规律, 部分结合面有烧结颈形成(见图 2(g)中圆圈标示处)。另外, 颗粒界面平整光滑, 多保持原始破碎颗粒的形态。表明该样品处于烧结初期。



(a)/(d)/(g). 1[#]样品(Sample 1[#]); (b)/(e)/(h). 2[#]样品(Sample 2[#]); (c)/(f)/(i). 3[#]样品(Sample 3[#])

图 2 断口形貌

Fig.2 The fracture morphology

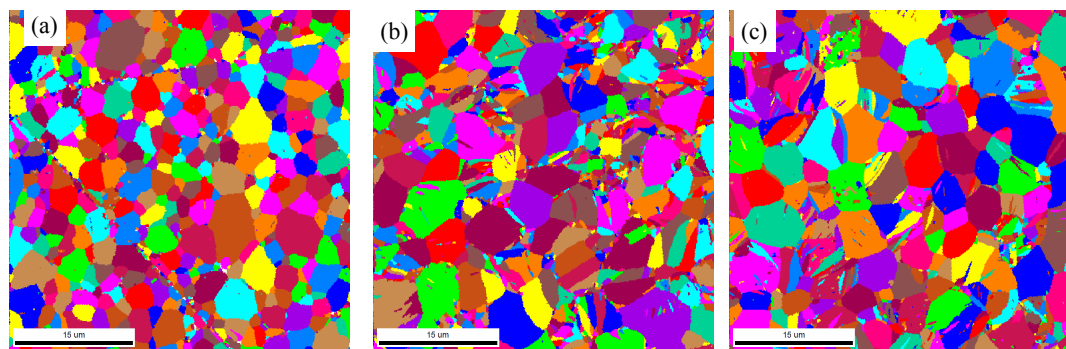
与 1[#]相比, 2[#]除了原始堆积孔隙数量显著减少, 各位置烧结缩孔的数量也大幅减少, 尺寸降至约 1 μm , 且多为近球形, 烧结颈基本包络整个界面, 界面也变得圆滑, 呈弧形, 但局部皱褶。表明随着温度的增加, 烧结进程加快, 在界面能和应力的作用下, 表面扩散和体扩散不断加剧。偶有发现界面上分布有台阶状纹理(见图 2(h)), 推断为颗粒变形时引起的孪晶。

3[#]样品的缩孔与 2[#]近似, 分布密度有所降低,

界面更为圆滑自然, 局部皱褶消失, 表明烧结进程趋于完成。局部存在由于断口打开时受力引起的二次穿晶裂纹(见图 2(f)), 表明界面的烧结结合强度进一步提高。另外, 局部亦存在台阶状纹理。

2.3 晶粒表征

为更好的统计分析晶粒尺寸、界面的晶体学位向以及进一步明确界面纹理状台阶成因, 采用背散射电子衍射(EBSD)技术进一步观察分析 1~3[#]样品的显微组织, 如图 3 所示。



(a). 1[#]样品(Sample 1[#]); (b). 2[#]样品(Sample 2[#]); (c). 3[#]样品(Sample 3[#])

图 3 背散射电子衍射组织照片

Fig.3 The EBSD morphology

由图 3 可以看出, 1[#]样品的颗粒尺寸较小, 约 4 μm , 2[#]和 3[#]晶粒稍有长大, 达到 7 μm 左右。2[#]和 3[#]的晶界更为圆滑自然。表明随着烧结的进行, 晶粒长大。

图 4 为 1~3[#]样品的烧结合面反极图。图 4 表明, 1[#]的晶粒取向没有明显择优, 2[#]主要集中于 $\{0001\}$ 和 $\{2-1-10\}$, 3[#]则更集中于 $\{0001\}$, 表明烧结过程中, 在温度场和压力场的作用下, 晶粒的取向趋于择优。

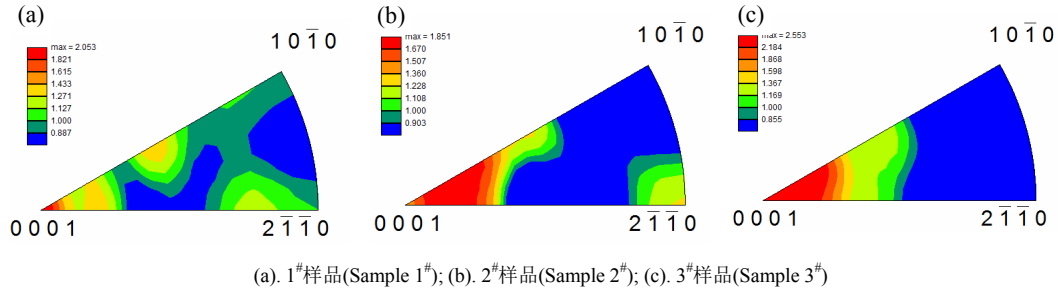


图 4 烧结合面反极图 Fig.4 The inverse pole figures for sintering face

另外, 从图 3 中可以看出, 在部分原始晶粒轮廓内存在较多平直的大角平行晶界, 从走势看, 这类平行的平直晶界起源于母晶粒晶界某处, 并向晶内发展, 多数终止于晶内, 少量横穿整个晶粒。

进一步统计分析该界面取向差, 如图 5 所示, 结果表明该类型晶界多为孪晶界。钉为六方晶系, 孪生系有 $94.8^\circ/\{10-12\}$, $34.8^\circ/\{11-21\}$, $64.3^\circ/\{11-22\}$, $57^\circ/\{10-11\}$ 。

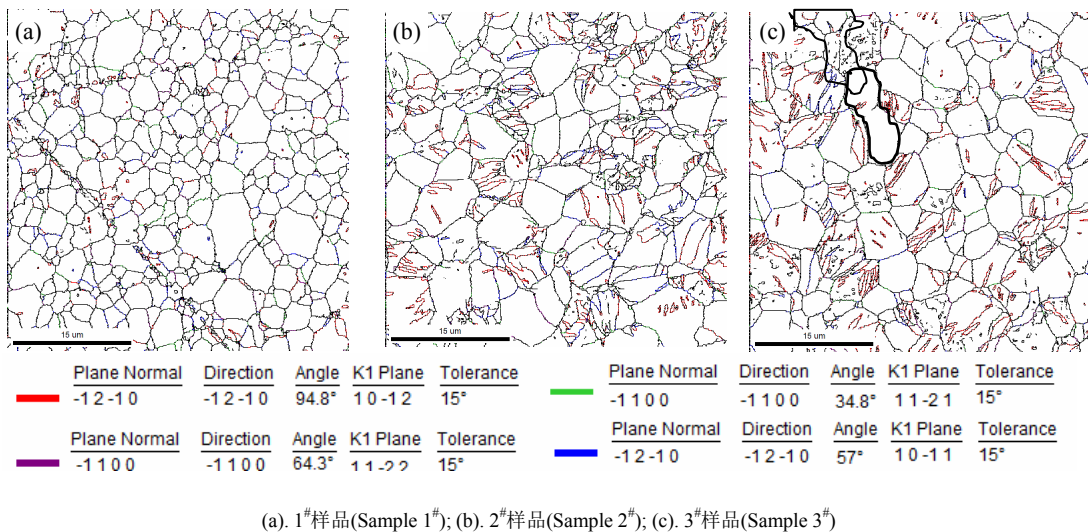


图 5 背散射电子衍射晶界统计分布图 Fig.5 The boundary statistical distribution

表 2 为各孪生晶界的统计长度, 可以看出, 1[#]样品中 $94.8^\circ/\{10-12\}$ 型孪生晶界的长度为 254 μm , 2[#]为 621 μm , 3[#]则达到 851 μm 。其他孪生晶界在各样品中的长度相当。结合致密度结果, 可以推断, $94.8^\circ/\{10-12\}$ 型孪生是烧结进程的关键机制之一。

表 2 样品各孪晶界长度统计表

Tab.2 The twin boundary length of samples / μm				
样品	$94.8^\circ/\{10-12\}$	$34.8^\circ/\{11-21\}$	$64.3^\circ/\{11-22\}$	$57^\circ/\{10-11\}$
1 [#]	254	183	158	227
2 [#]	621	182	103	277
3 [#]	852	107	110	200

2.4 烧结机理讨论

烧结的驱动力是表面能和界面能的降低,表象主要是颗粒间接触面的增加,宏观主要是通过粘性流动改变颗粒间的位向,增加两者的接触面积,降低整体的自由表面。微观主要是通过原子扩散完成粘性流动。

烧结温度较低时或烧结初期,在温度和压力的作用下,颗粒间互相挤压,扩展接触面,在颗粒的接触位置的表面往往为负曲率,自由面为正曲率,而且颗粒间的界面能小于自由表面能。因此,接触处的化学势低于其他地方,促使原子通过表面扩散或体扩散不断的迁移,接触的面积由此不断增加,并形成烧结颈^[6]。有研究表明,烧结速度与物质迁移机构相关,粘性流动机制时,烧结半径的平方与时间成线性关系,但若蒸发和凝聚机制时,则烧结半径的三次方与时间成线性关系,体扩散机制为 5 次方,表面扩散 7 次方^[5]。本文中烧结温度偏低,物质传输主要为扩散机制,烧结颈形成较慢。

随着烧结温度的提高,一方面,原子的震荡及扩散能力不断增加,驱动离散的孔隙合并、收缩或球化,进一步降低表面能。烧结颈基本包络颗粒的结合面。另一方面,空位和缺陷的活跃,在界面能的驱动下,界面不断迁移,逐渐平直化,甚至当界面两侧的晶粒尺寸差异较大,则大晶粒会吞并邻的小晶粒。或者晶体位向关系恰恰具有择优生长的条件时,界面消失,晶粒合并(图 5(c)中线框中的两个正在合并的晶粒,部分界面已消失),最终晶粒尺寸增大^[7]。同时亦会进一步促进离散孔隙的移动合并,致密度提高。除此之外,烧结中压力亦会触发热变形,尤其是颗粒间局部接触点(应力集中位置),从而改变晶粒形状和晶体取向,增加颗粒间的接触面,进一步增加致密化。本文为热等静压烧结,钨为六方晶系,在压缩力作用下,基面{0001}逐渐择优平行于压缩面,本文实验结果与此相符,证实了烧结中存在高温变形。钨的高温变形的微观机制除了位错攀移、扩散蠕变外,主要为孪生^[8]。从图 5 中可以看出,孪晶多为透镜状,且 $94.8^\circ/\{10\cdot12\}$ 为六方晶系中典型的变形孪生系,因此,可以推断,孪生变形是钨靶烧结中致密化的关键机制之一,且随着烧结温度的提高, $94.8^\circ/\{10\cdot12\}$ 孪生变形机制愈明显。

烧结后期,在上述机制的作用下,晶粒继续长大并均匀化,晶界的缺陷减少,结合强度增加。另

外,高温孪生变形会进一步增多,颗粒间的孔隙进一步收缩或离散化,应力集中现象趋于消失,烧结进程趋于完成。

3 结论

1) 随烧结温度的提高,钨靶材晶粒尺寸增大,孔隙度减少,致密度增加,烧结进程加快。

2) 钨靶的烧结热力学主要是界面能的降低,机制主要为扩散作用下的烧结颈形成和生长,孔隙的球化收缩,除此之外,本文发现高温变形也是钨靶烧结过程中的重要机制,尤其是孪生变形,而触发的孪生系多为 $94.8^\circ/\{10\cdot12\}$ 。

3) 热压烧结中伴随着晶界的迁移,并趋于平直圆滑,同时晶粒逐渐长大。初期主要是大晶粒吞并小晶粒以及小晶粒间的合并,后期主要是大晶粒间的合并。晶体的取向有{0001}晶面平行于压缩面择优的趋势。

参考文献:

- [1] 张俊敏,王传军,沈月,等. Ru 籽晶层对 CoCrPt-SiO₂ 垂直记录层形貌及结构的影响[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 23-28.
- [2] 何金江,陈明,朱晓光,等. 高纯贵金属靶材在半导体制造中的应用与制备技术[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 79-83.
- [3] 罗俊锋,丁照崇,董亭义,等. 钨金属溅射靶材烧结工艺研究[J]. 粉末冶金工业, 2012, 22(1): 28-31.
- [4] RADCHENKO P Y. Consolidation processes in the sintering of fine-grained iron-copper pseudo-alloys[J]. Powder metallurgy & metal ceramics, 2000, 39(1/2): 18-23.
- [5] 曲选辉. 粉末冶金原理与工艺[M]. 冶金工业出版社, 2013.
- [6] FEDORCHENKO I M, IVANOVA I I, FUSHCHICH O I. Effect of diffusion processes on sintering of metal powders[J]. Soviet powder metallurgy and metal ceramics, 1970, 9(1): 25-29.
- [7] 张青来,贺继弘. 粉末冶金高纯铬和铬合金溅射靶材烧结工艺研究[J]. 精密成形工程, 2003, 21(6): 83-85.
- [8] CHRISTIANSEN K A, THÖLÉN A R. Twin formation during sintering of micron and submicron sized copper particles[M]// Sintering'85, 1987.