

# 化学沉淀法制备 Mo-Ru 钎料粉末的组织结构及钎焊性能研究

陈南光<sup>1</sup>, 庄滇湘<sup>2</sup>, 刘泽光<sup>3</sup>, 郑国伟<sup>1</sup>, 左杨<sup>1</sup>, 施宏宇<sup>1</sup>, 卢应孟<sup>1</sup>, 杨军<sup>1</sup>

(1. 贵研化学材料(云南)有限公司, 昆明 650106; 2. 云南省贵金属新材料控股集团股份有限公司, 昆明 650106;  
3. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

**摘要:** 采用水合三氯化钌和钼酸铵在红外灯下化学共沉淀反应、通氢还原制备 Mo-Ru 粉末钎料。利用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射及差热分析等技术, 研究粉末的形貌、成分、熔化温度、钎料与钼片、多孔钨的钎焊性能。结果表明: 用化学沉淀法制备粉末大部分是 MoRu 化合物颗粒、少量 Mo、Ru 单质粉末及微量 SiO<sub>2</sub>, 粉末粒度  $D_{80} \leq 6 \mu\text{m}$ , 熔化后与钼片及阴极多孔钨基体浸润性良好, 熔化温度为 1959.7~1969.6 °C, 与相图上 MoRu 共晶钎料的熔化温度接近。

**关键词:** 金属材料; 化学沉淀法; Mo-Ru 钎料粉末; 粉末粒度; 显微组织; 钎焊性能  
**中图分类号:** TG425.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)01-0023-05

## Microstructure and brazing performance of Mo-Ru alloyed powder prepared by hydrolysis-precipitation method

CHEN Nanguang<sup>1</sup>, ZHUANG Dianxiang<sup>2</sup>, LIU Zeguang<sup>3</sup>, ZHEN Guowei<sup>1</sup>,  
ZUO Yang<sup>1</sup>, SHI Honyu<sup>1</sup>, LU Yingmeng<sup>1</sup>, YANG Jun<sup>1</sup>

(1. Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co.Ltd., Kunming 650106, China; 2. Yunnan Precious Metal New Material Holding Group Co. Ltd., Kunming 650106, China; 3. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** Mo-Ru alloyed powder was prepared from ruthenium chloride hydrate and ammonium molybdate by using hydrolysis-precipitation method, and then the powder was characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The particle distribution, melting point and brazing performance were also measured. The results showed Mo-Ru powder was mainly made up of Mo-43Ru alloy but it also contained a small amount of unalloyed Mo and Ru as well as trace SiO<sub>2</sub>. The size distribution parameter  $D_{80}$  of Mo-Ru powder was determined to be  $\leq 6 \mu\text{m}$  and good wetting was observed on Mo thin piece and W column. The melting temperature was 1959.7 to 1969.6 °C, close to the value of the eutectic MoRu on the phase diagram.

**Key words:** metal materials; chemical hydrolysis precipitation method; Mo-Ru powder brazing alloy; powdersize; microstructure; brazing performance

行波管是微波电子管中的一种主要用作微波设备中的末级功率放大器, 行波管工作状态的优劣将直接影响到微波设备的性能和工作的可靠性, 所以行波管被誉为武器装备的“心脏”, 现代军事通讯、雷达、导弹制导和电子战都需要各种行波管。我国正在研制的微波真空电子器件中的发射管多使用双模行波管、宽带大功率行波管、多注速调管、毫米

波行波管、栅控行波管和相位一致行波管, 而热阴极技术是行波管的核心技术之一, 覆膜浸渍钨钨阴极从 1970 年代以来逐渐在微波器件中得到广泛应用<sup>[1]</sup>, 是微波器件用阴极的主体之一<sup>[2]</sup>。覆膜浸渍钨钨阴极主要由阴极多孔钨基体、阴极支持(钼)筒和热子等构成, 而阴极组件的组装是微波电真空器件生产制造和研发过程中的核心技术之一<sup>[3]</sup>。由于钨、

钼的熔点均在 2000 °C 以上, 而且阴极工作温度较高(950~1100 °C), 所以国内外行波管阴极组件的连接一般采用高温钎料焊接<sup>[4]</sup>, 因此选择适合的技术方法来实现阴极基体和支持筒之间的良好焊接是很重要的<sup>[5]</sup>。由于阴极要求钎料在 1200 °C 下饱和蒸气压要小( $<1 \times 10^{-4}$  Pa), 因此一般采用 W、Mo、Nb 等难熔金属与 Ru、Rh 等贵金属为组元的粉末钎料来焊接<sup>[6]</sup>, 国内陈南光等<sup>[7]</sup>、俞世吉等<sup>[8]</sup>研究采用 Mo-Ru 高温粉末钎料进行了阴极基体和支持筒和封闭孔隙的焊接, 获得良好的应用效果。

在 Mo-Ru 二元合金相图<sup>[9]</sup>中 Ru 的质量分数为 43.3% 时形成 Mo-43Ru 共晶, 熔点为 1955 °C。由于共晶成分钎料熔化温度单一, 钎焊特性优良, 在精密微电子器件钎焊工艺中多采用共晶成分钎料。由于 Mo-Ru 共晶合金熔点很高, 采用传统的合金熔化后气雾化方法制备钎料粉末很难实现。因此, 在现有的技术中, 多采用共晶成分纯 Mo、纯 Ru 粉末机械混合或 Mo-Ru 共晶合金锭采用机械破碎-研磨法制备 Mo-Ru 钎料粉末。

上述 Mo-Ru 钎料粉末不足之处在于: 前者钎料成分不均匀, 导致钎料熔化特性不佳, 后者粉末粒度较大( $\geq 30 \mu\text{m}$ ), 还有容易带入研磨罐及研磨球中其它杂质成分, 不能满足微细构件涂覆的使用工艺要求。

采用化学沉淀法制备的 Mo-Ru 钎料粉末, 化学成分由大部分 MoRu 化合物颗粒, 少量 Mo、Ru 单质粉末及微量 SiO<sub>2</sub> 混合组成; 粉末粒度  $D_{80} \leq 6 \mu\text{m}$ , 涂覆性优异, 与钼片及多孔钨阴极基体浸润性、熔化特性良好, W/Mo 母材间钎焊性能极佳, 可满足多种类型微电子器件高可靠钎焊连接的使用要求。

## 1 实验

### 1.1 Mo-Ru 钎料粉末制备

水合三氯化钌( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )为分析纯试剂, 钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )为分析纯试剂。

将水合三氯化钌及钼酸铵按所需重量百分比称量后放入瓷坩埚→加入去离子水在室温下搅拌溶化成溶液→在红外灯下搅拌生成钼酸钌的络合物沉淀→烘干→将反应物装入石英舟通氢还原→用玛瑙钵捣碎→再用不锈钢分样筛过筛→制得所需 Mo-Ru 粉末钎料<sup>[8]</sup>。

### 1.2 Mo-Ru 钎料粉末表征和试验

显微组织观察、能谱分析及成分分布测试在菲利普 XL30ESEM-TMP 扫描电镜(SEM)及 EDAX Phoenix-OIM 型能谱仪(EDS)上进行。用 Rigaku D/max-2200X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。用欧美克 LS900 粒度仪测定粉末粒度。用耐驰 STA449F1 同步 TG-DSC 分析仪分析 Mo-Ru 粉末钎料熔化温度。

钼片及阴极多孔钨基体的钎焊试验在尔莫 KZW-40-23 型通氢真空钨丝炉中进行。钎焊温度: 2060~2080 °C、保温时间: 2~3 min。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Mo-Ru 合金粉末的表征和分析

图 1 是化学沉淀法制备 Mo-Ru 钎料粉末扫描电镜形貌。由图 1 可看出, Mo-Ru 粉末钎料形貌不规则, 不成球形, 呈蓬松分散结构, 聚集颗粒大部分直径在 80~160  $\mu\text{m}$  之间。初步分析 Mo-Ru 粉末钎料出现此现象首先可能是人工搅拌化学共沉淀反应, 搅拌不均匀, 反应沉淀物颗粒大小不一; 其次, 化学共沉淀反应沉淀物可能像水分子在特定介质发生团簇现象一样, 表现出无规则和特定的结构。

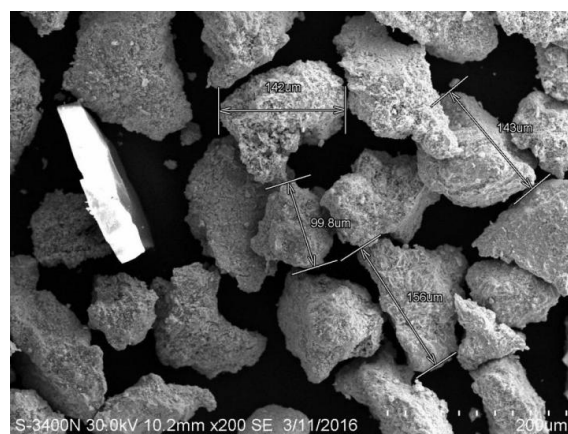


图 1 化学沉淀法制备 Mo-Ru 合金粉末的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of Mo-Ru alloyed powder prepared by the hydrolysis-precipitation method

图 2 是化学沉淀法制备 Mo-Ru 钎料粉末背散射电子图。可见，化学沉淀法制备 Mo-Ru 钎料粉末由黑色条状颗粒相(十字处，标记“1”)及灰褐色颗粒相(方框处，标记“2”)组成，其中各点的能谱(EDS)数据见表 1。

由表 1 可看出，黑色条状颗粒相(1#十字处)中 Si、O 分别为 51.33%及 48.67%，在 Mo-Ru 粉末钎料中出现 Si、O 说明在还原 Mo-Ru 粉末钎料过程中石英舟中微量石英与 Mo-Ru 一起被还原出来；灰褐色颗粒相(2#方框处)中 Mo、Ru、O 分别为：51.46%、35.05%及 13.48%，与 Mo-43Ru 合金名义成分接近，但有一定偏差，还有 O 成分出现，说明 Mo-Ru 粉末钎料在生产过程中有一定程度氧化。

### 2.2 相组成及结构分析

图 3 是化学沉淀法制备的 Mo-Ru 合金粉末的 XRD 图谱。由曲线的第 1、2、3 个峰可看出，它们与标准单质 Mo 和 Ru 的峰线吻合很好。图 3 结合能谱测定结果，可知化学沉淀法制备的 Mo-Ru 粉末钎料化学成分由大部分 MoRu 化合物颗粒，少量 Mo、Ru 单质粉末颗粒及微量 SiO<sub>2</sub> 混合组成。

进一步的 XRD 表征发现，用化学沉淀法制备的 Mo-Ru 钎料粉末晶体结构与  $\sigma$ -CrFe 相似，还生成了 Mo<sub>5</sub>Ru<sub>3</sub> 的中间相  $\sigma$  相，还有 Mo 和 Ru 为基的有限固溶体<sup>[9]</sup>。

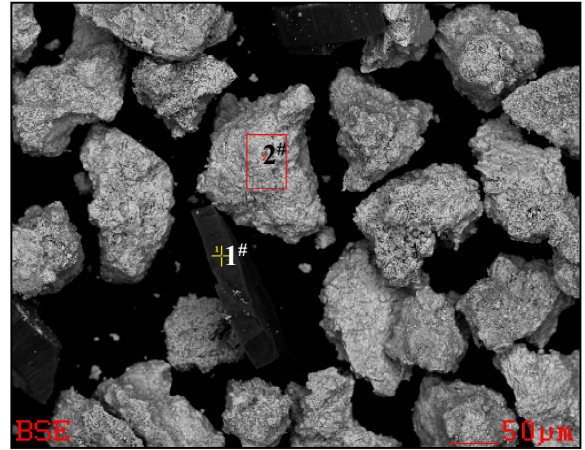


图 2 Mo-Ru 合金粉末的背散射电子图

Fig.2 The EBSD images of Mo-Ru alloyed powder

表 1 Mo-Ru 合金粉末的能谱数据

Tab.1 EDS content of Mo-Ru alloyed powder

位置	元素	质量分数/%
1#	O	48.67
	Si	51.33
2#	Mo	51.46
	Ru	35.05
	O	13.48

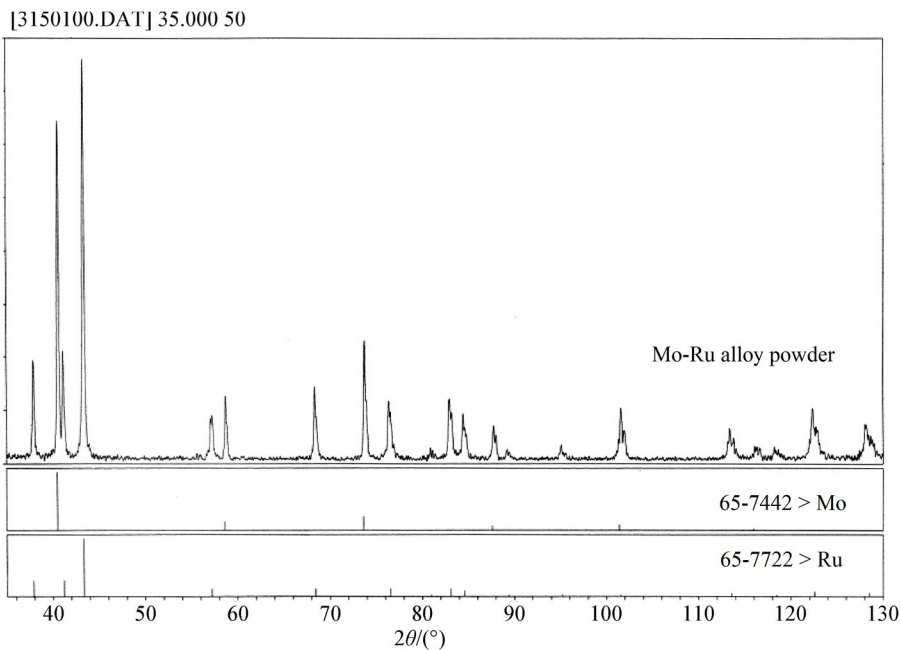


图 3 Mo-Ru 合金粉末的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Mo-Ru alloyed powder

### 2.3 Mo-Ru 合金粉末的粒度分布

图 4 是化学沉淀法制备的 Mo-Ru 合金粉末的粒度分布图,表明 Mo-Ru 钎料粉末粒度  $D_{80} \leq 6 \mu\text{m}$ 。

微细的粉末不仅熔化快、熔化后成分均匀,在应用中涂覆性更佳。

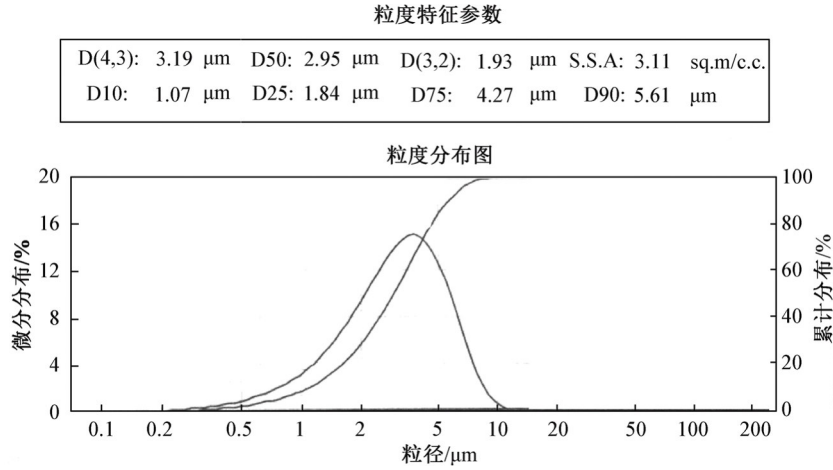


图 4 Mo-Ru 合金粉末粒度分布图

Fig.4 The particle distribution curves of Mo-Ru alloyed powder

### 2.4 MoRu 合金粉末的差热分析(DTA)

图 5 是 Mo-Ru 合金粉末 DTA 测试结果,分析 Mo-Ru 钎料粉末熔化温度。由图可看出, Mo-Ru 钎料粉末熔化温度为 1959.7~1969.6  $^{\circ}\text{C}$ , 与相图 Mo-

Ru 共晶点温度 1955  $^{\circ}\text{C}$ 接近,说明采用化学沉淀法制备的 Mo-Ru 钎料粉末成分接近 Mo-43Ru 共晶合金成分。

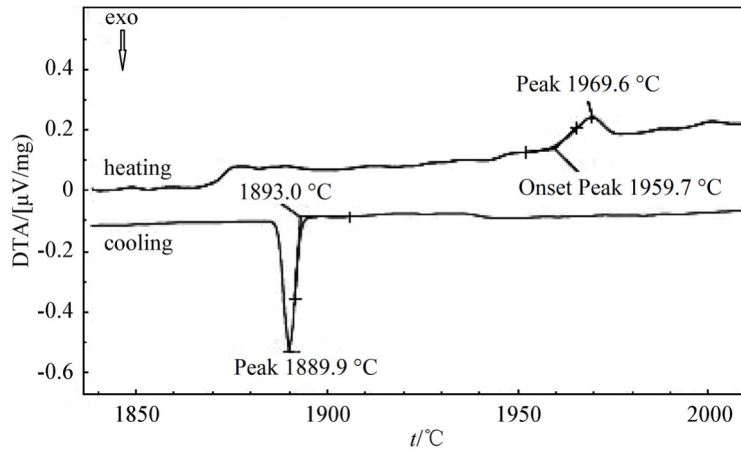


图 5 Mo-Ru 钎料粉末 DTA 曲线

Fig.5 DTA curves of Mo-Ru alloyed powder

### 2.5 Mo-Ru 钎料粉末和 Mo、Mo/W 的钎焊试验

图 6 是 Mo-Ru 钎料粉末在 Mo 片上熔化试验,表明 Mo-Ru 钎料粉末熔化后在 Mo 片上润湿性、流动性良好,在 Mo 片上铺展性极佳。

粉末与 W/Mo 母材润湿性优良、钎焊接头致密饱满,钎焊件牢固、可靠性高。

图 7 是 Mo-Ru 钎料粉末和 Mo/W 的钎焊试验图,从图可知阴极多孔钨基件与 Mo 片焊件时钎料

## 3 结论

1) 化学沉淀法制备的 Mo-Ru 钎料粉末化学成

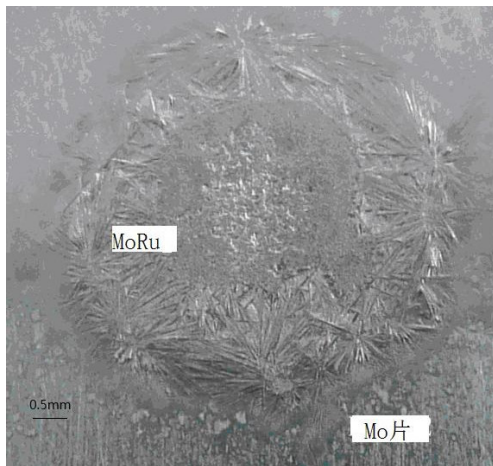


图 6 Mo-Ru 钎料粉末在 Mo 片上熔化试验

Fig.6 The picture of welding Mo-Ru alloyed powder on Mo thin piece

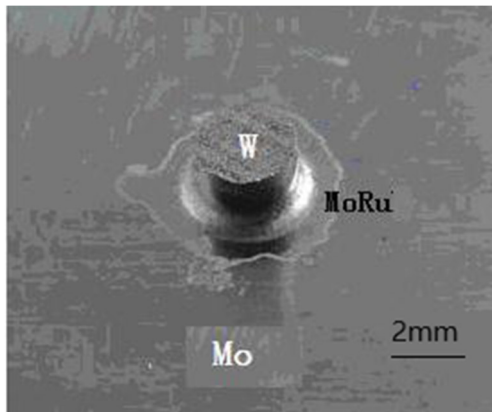


图 7 Mo-Ru 钎料粉末和 Mo/W 的钎焊试验

Fig.7 The picture of welding Mo-Ru alloyed powder on Mo thin piece and W column

分由大部分成分 MoRu 金属间化合物颗粒、少量 Mo、Ru 单质颗粒及微量 SiO<sub>2</sub> 杂质组成的混合物。

2) Mo-Ru 粉末粒度  $D_{80} \leq 6 \mu\text{m}$ ，微细的粉末具有优异的涂覆工艺性能。

3) Mo-Ru 钎料粉末熔化温度为 1959.7~1969.6 °C，与 Mo-Ru 共晶合金熔化温度接近，其钎

焊温度为 2060~2080 °C。

4) 微细的 Mo-Ru 粉末熔化后与 Mo 片、Mo/W 构件的钎焊的润湿性、流动性及间隙填充性优良，焊件接头致密、饱满，接头牢固，可靠性高，可满足微电子器件 Mo/W 母材钎焊使用工艺及可靠性的要求。

#### 参考文献：

- [1] A K CHOPRA. Impregnated dispenser M-type cathodes for MW tubes-an overview[J]. IETE Journal of Research, 2015, 40(1): 17-24.
- [2] 阴生毅, 张洪来, 张永清. 覆膜浸渍钨钨阴极离子斑扫描电镜分析[C]// 中国科学院电子学研究所 2006 年青年学术交流会论文集, 2006: 411-413.
- [3] 张红卫. 大功率微波管阴极的研制和制备[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007: 28-30.
- [4] 邓清东, 宋田英, 贺兆昌. 某双模行波管批产中阴极组件出现的问题及剖析[J]. 真空电子技术, 2014(6): 36-39. DENG Q D, SONG T Y, HE Z C. Analysis of cathode assembly of a dual-mode TWT in batch production[J]. Vacuum Electronics, 2014(6): 36-39.
- [5] WINTUCKY E G. Weld techniques for reservoir cathodes [C]//International Vacuum Electron Sources Conference, IEEE, 2004: 1414165.
- [6] 李伟, 罗锡明, 许昆, 等. 阴极组件钎焊用 RuB 合金钎料研制[J]. 焊接, 2011(3): 45-48. LI W, LUO X M, XU K, et al. Research on RuB solder for cathode assembly brazing[J]. Welding & Joining, 2011(3): 45-48.
- [7] 陈南光, 庄滇湘, 赵永坤. 一种微细 Mo-Ru 钎料粉末制备方法: CN101890503B[P]. 2012-05-30.
- [8] 俞世吉, 李玉涛, 孟鸣凤, 等. 阴极高温钎焊技术的应用研究[C]//中国科学院电子学研究所 2006 年青年学术交流会, 2006: 418-421.
- [9] 梁基谢夫. 金属二元系相图手册[M]. 郭青蔚, 译. 北京: 化学工业出版社, 2009.