

Д. В. Дерябин, Е. А. Алимova, Г. А. Смирнов, А. В. Шульгин, А. А. Ольховой

КАЧЕСТВО СЛОЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ КЕРАМИКИ МАРОК ВК94, ВК95

D. V. Deryabin, E. A. Alimova, G. A. Smirnov, A. V. Shul'gin, A. A. Ol'khovoy

CONTROL OF METALIZATION OF CORUNDUM CERAMICS

Аннотация. При производстве вакуумных электронных компонентов широкое применение нашли изделия из корундовой керамики с металлизированными поверхностями в качестве основного элемента вакуумного блока и (или) изолятора, спаянными с металлической арматурой. К спаям керамических изделий и металлической арматуры предъявляются повышенные требования по прочности и герметичности. Качество паяного шва керамического изделия с металлической арматурой зависит от многих факторов – это конструкция шва, качество металлической арматуры, качество металлизации керамических изделий и качество самой корундовой керамики. В данной статье рассматриваются причины низкой прочности и нарушения герметичности паяных швов корундовой керамики с металлической арматурой, вызванной некачественным слоем металлизации на поверхности керамики. Проведены исследования по влиянию процентного содержания кислорода в слое металлизации на усилие отрыва и вакуумную плотность после пайки. Определен химический состав поверхности слоя никеля, нанесенного на поверхность металлизации, в зависимости от его толщины и влияния толщины никелевого покрытия на качество паяных швов. Выявлены причины неудовлетворительного нанесения гальванического никеля.

Ключевые слова: керамика, вакуумная плотность, металлизация, электронная растровая микроскопия, химический анализ, фрактографический анализ.

Abstract. In the manufacture of vacuum electronic components, the products from corundum ceramics with metallized surfaces have been widely used as the main element of the vacuum block and / or insulator, welded to metal fittings. The seals of ceramic products and metal fittings are subject to strict standards for strength and vacuum tightness. The quality of the soldered seam of a ceramic product with metal fittings depends on many factors: the design of the seam, the quality of the metal fittings, the quality of the metallization of the ceramic products, and the quality of the corundum ceramics itself. This article examines the reasons for the low strength and the loss of tightness of the soldered seams of corundum ceramics with metal fittings caused by a poor-quality layer of metallization on the surface of the ceramic. Studies have been carried out on the effect of the oxygen concentration in the metallization layer on the tearing force and the vacuum tightness after soldering. The chemical composition of the nickel layer surface, applied on the metallization surface, is defined, depending on its thickness and the influence of the thickness of the nickel coating on the quality of the soldered seams. The reasons for the unsatisfactory application of galvanic nickel are found out.

Key words: ceramics, vacuum density, metallization, electron scanning micro-scope, chemical analysis, fractographic analysis.

Введение

Вакуумные коммутирующие устройства (ВКУ) широко используются в радиотехнической аппаратуре для коммутации высоких напряжений и больших токов в наносекундном диапазоне. Областью применения ВКУ являются стационарная и бортовая аппаратура связи, комплексы радиоэлектронного противодействия, антенно-фидерные устройства и т.д. ВКУ состоит из двух основных узлов: вакуумного блока с рабочими контактами и электромагнитного привода. Вакуумный блок представляет собой металлокерамическую вакуумноплотную камеру из последовательно спаянных керамических деталей и соединительной арматуры.

Жесткие условия эксплуатации и повышенные требования к надежности требуют применения особых методов пайки соединений металлической арматуры ВКУ с керамическим корпусом вакуумной камеры. Несмотря на достаточное освещение в технической литературе технологии пайки керамики с металлом [1], вопросы получения прочных и герметичных швов не теряют своей актуальности. Цель предлагаемой статьи – исследование слоя металлизации изделий из керамики ВК94, ВК95 и выяснение причин брака по натеканию после пайки припоем ПСр72 в среде водорода.

Так как корпус камеры ВКУ является готовым (покупным) изделием, то входной контроль сводится, как правило, к пайке минимум двух деталей от партии с последующей проверкой на герметичность и определением усилия отрыва с визуальным осмотром места разрушения паяного соединения. Отрыв, как правило, проводят с применением подручных средств и с чисто субъективной оценкой усилия. Периодически проверяется вакуумная плотность и после многократного термоциклирования при 600°C в окислительной атмосфере [2].

Влияние химического состава и параметров металлизации на качество паяных швов

В работе были проведены исследования металлизированной керамики типа ВК94 и ВК95, полученной от разных производителей. Слои металлизации керамики исследовали с применением электронного растрового микроскопа «Vega 3 SBH» фирмы «Tescan», оснащенного системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с беззотным детектором X-max 20 Standard. Измеряли толщину слоев металлизации никеля, а также проводили рентгеноспектральный микроанализ на фрактограммах [3].

Контрольный отрыв керамики после пайки приводил к одному из трех видов разрушения:

- отслоение по слою металлизации с полученной гладкой поверхностью места разрушения,
- ребристое состояние поверхности разрушенного слоя,
- ребристая поверхность с местными сколами керамики.

В первом случае отрыв медных заглушек происходит без видимых усилий. Слой металлизации равномерно распределен как по поверхности керамики, так и на ответной медной поверхности. В двух других случаях усилие отрыва значительно выше. Разрушение происходит по толщине слоя металлизации с ощутимым потрескиванием (хрупкое разрушение) и неравномерным его распределением по обеим паяным поверхностям. Как показал химический анализ, содержание кислорода в слое металлизации в первом случае составляет от 35 до 48 %, что объясняет низкую прочность и отсутствие вакуумной плотности после пайки. В двух других случаях содержание кислорода – от 15 до 30 %. На содержание кислорода в слое металлизации влияет точка росы водорода при вжигании металлизационной пасты. Обычно точка росы водорода на первом высокотемпературном этапе составляет 30 °С, а затем для восстановления молибдена подается сухой водород (–40 °С) [4, 5].

На рис. 1 представлена фрактограмма качественного слоя металлизации, который обеспечивает положительные результаты по вакуумной плотности на всех этапах технологического цикла изготовления изделий.

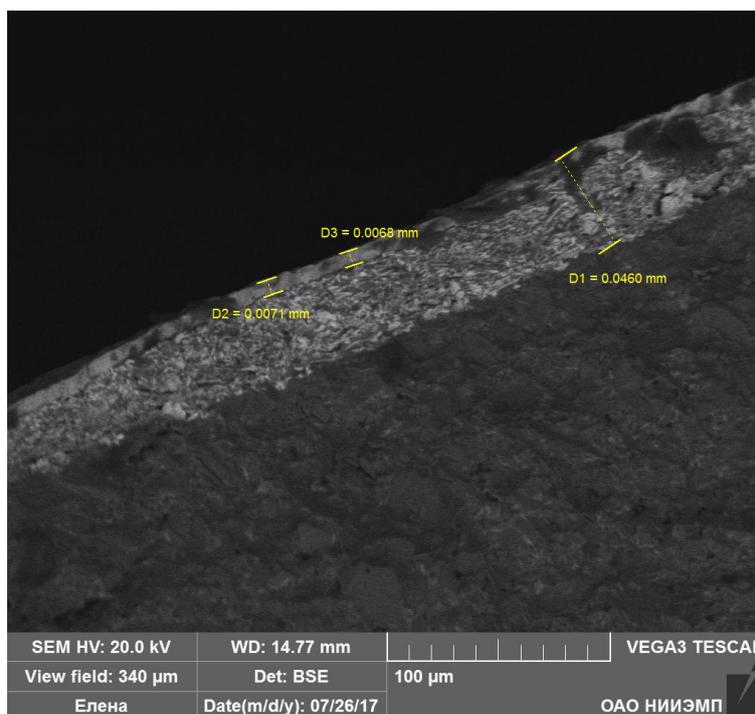


Рис. 1. Фрактограмма качественного слоя металлизации

Слой металлизации с равномерно распределенными частицами молибдена и содержанием кислорода в пределах 27–32 %. Толщина слоя никеля и слоя металлизации оптимальны. Количественный химический состав слоя металлизации не приводится в коммерческих соображениях, так как у разных производителей керамики свои оберегаемые технологические нюансы.

На рис. 2 приведена фрактограмма слоя металлизации серийно поставляемых изделий. Введенный контроль качества слоя металлизации по фрактограммам показал, что толщина слоя металлизации – от 9 до 70 мкм. При незначительных толщинах слоя металлизации усилие отрыва, как правило, можно отнести к первому виду разрушения.

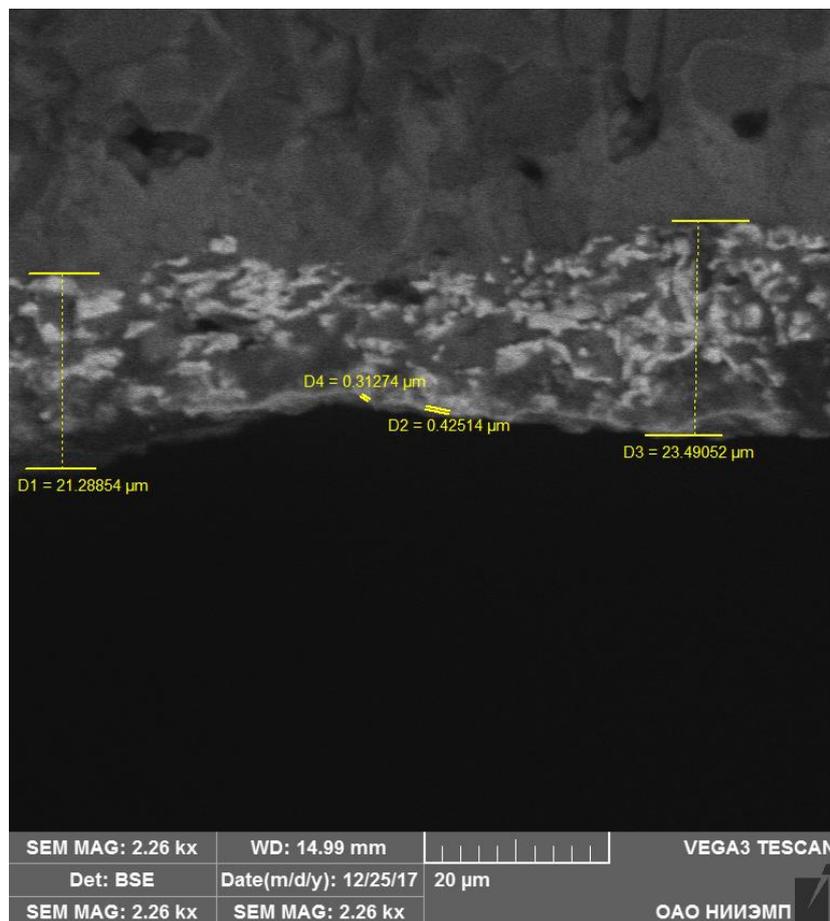
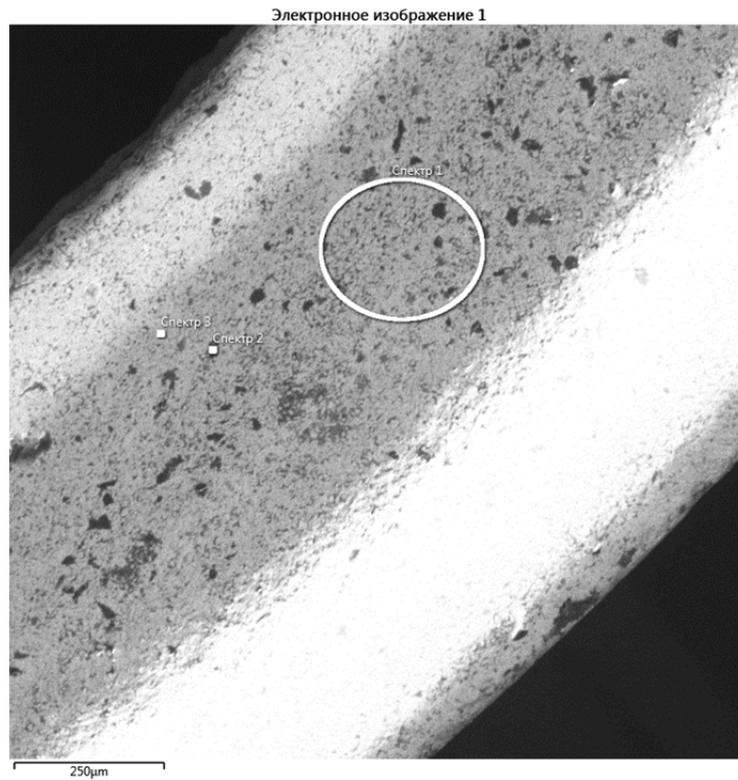


Рис. 2. Фрактограмма слоя металлизации серийно поставляемых изделий

Распределение молибденового порошка зачастую крайне неудовлетворительно. Видны большие включения стеклофазы (участки серого цвета), что подтверждено количественным химическим анализом. Слой никеля – менее 0,5 мкм.

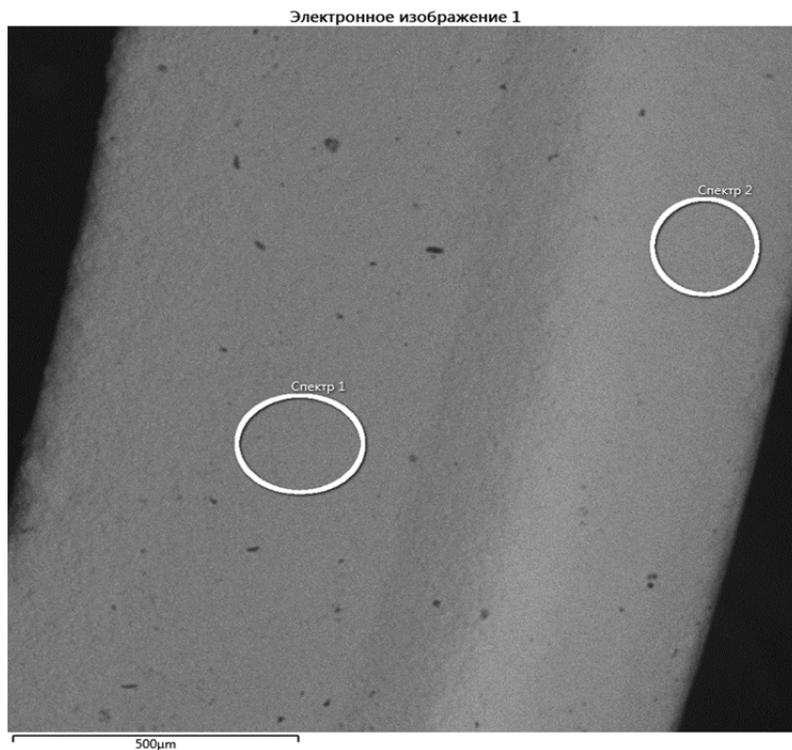
На рис. 3, 4 приведены данные количественного химического анализа поверхности никелевого слоя в зависимости от его толщины.

При толщине слоя менее 1 мкм в его составе обнаружены все элементы, входящие в состав металлизации. Включения черного цвета (рис. 3, спектр 2) с большим содержанием кислорода – оксиды металлов, которые не покрыты никелем. Наличие высокого содержания кислорода показывает, что все эти элементы находятся в виде оксидов. Смачиваемость припоем подобной поверхности весьма затруднительна, существенно возрастает брак по натеканию после пайки. Характерно, что после дополнительного нанесения слоя никеля на качественный слой металлизации пайка обеспечивает вакуумную плотность изделий. Подобную операцию многократно использовали в производственном процессе. Обвязку медной проволокой перед гальванической операцией проводили по возможности плотно и минимум в двух противоположных местах слоя металлизации с контролем электрического контакта мультиметром.



Название спектра	O	Si	Cl	K	Ca	Cr	Ni	Mo	Сумма
Спектр 1	28.36	2.03	0.72	0.76	0.36	0.66	51.26	15.84	100.00
Спектр 2	51.02	1.84	1.29	1.46	0.45		32.67	11.28	100.00
Спектр 3	37.63	0.86	0.30			0.28	47.74	13.19	100.00

Рис. 3. Химический состав поверхности слоя никеля при его толщине 1 мкм и менее



Название спектра	Ni	Сумма
Спектр 1	100.00	100.00
Спектр 2	100.00	100.00

Рис. 4. Химический состав поверхности слоя никеля при его толщине 3 мкм и более

Цилиндрические керамические детали металлизуются по торцевым поверхностям, но, как показал фрактографический анализ, толщина слоя никеля в некоторых случаях существенно отличается: от 0,3 мкм на одной поверхности и до 4 мкм – на противоположной. Причина разной толщины никеля – неудовлетворительный контакт медной проволоки, применяющейся при гальваническом нанесении никеля, с поверхностью окисленного слоя металлизации.

После нанесения слоя никеля детали подвергаются термообработке, режимы которой у разных производителей существенно отличаются. Это и просто сушка изделий при 300 °С в сушильных шкафах без защитной атмосферы и в среде водорода при 800 °С. На рис. 5 приведен количественный анализ поверхности слоя никеля с толщиной 1,5–2 мкм после высокотемпературной обработки. В слое никеля обнаружено существенное количество молибдена при полном отсутствии кислорода. Характерно, что при толщине слоя более 3 мкм после такой термообработки молибден полностью отсутствует. Следует отметить, что единственным способом контроля толщины слоя никеля в процессе его нанесения является капельный метод, который дает большую погрешность. Кроме того, этот метод можно использовать только на образцах-свидетелях, что не обеспечивает 100 % контроль всей покрываемой партии деталей.

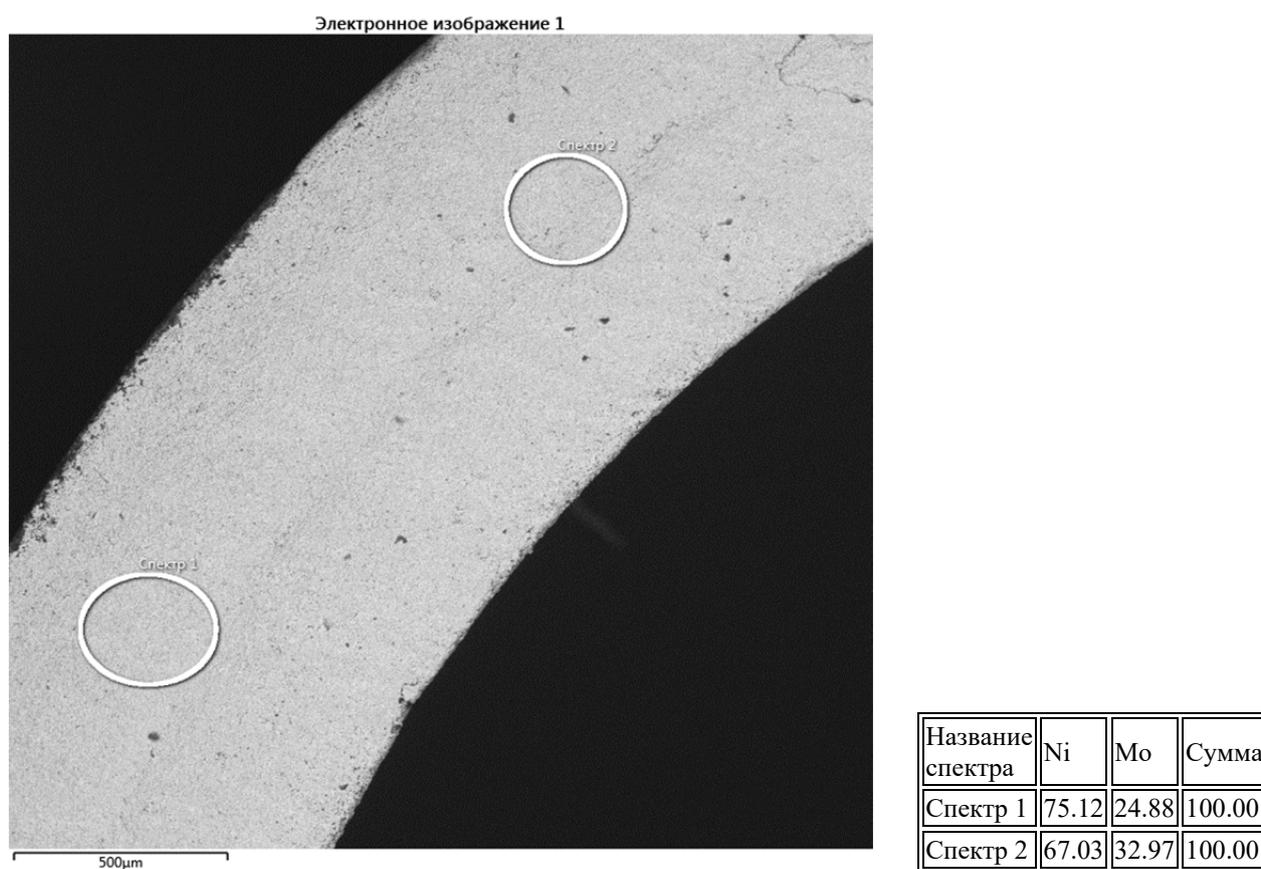


Рис. 5. Химический состав поверхности слоя никеля при его толщине 1,5–2 мкм

Заключение

Таким образом, для обеспечения вакуумноплотного спая керамики с металлической арматурой ВКУ содержание кислорода в слое металлизации не должно превышать 30 %, металлизированный слой в пределах 20–35 мкм, а толщина никелевого слоя – не менее 3 мкм. При нанесении слоя никеля следует уделять особое внимание контакту медной проволоки со слоем металлизации.

Библиографический список

1. Рот, А. Вакуумные уплотнения / А. Рот. – М. : Энергия, 1971. – 195 с.
2. Юрков, Н. К. Технология производства электронных средств : учебник / Н. К. Юрков. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб., 2014. – 480 с.

3. *Естифеев, Е. Р.* Преимущество печатных плат на металлической основе / Е. Р. Естифеев, В. А. Трусов, М. М. Кирдяев // Труды Международного симпозиума Надежность и качество. – 2017. – Т. 2. – С. 292–294.
4. *Масленникова, Г. Н.* Технология электрокерамики / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, Н. С. Костюков, К. С. Пирогов. – М. : Энергия, 1994. – 257 с.
5. *Масленникова, Г. Н.* Технологический расчет в керамике / Г. Н. Масленникова, Ф. Я. Харитонов, И. А. Дубов. – М. : Стройиздат, 1994. – 327 с.

Дерябин Денис Викторович

директор по производству,
начальник научно-производственного комплекса
по направлению вакуумных конденсаторов
и коммутирующих устройств,
Научно-исследовательский институт
электронно-механических приборов
(440060, Россия, г. Пенза ул. Каракозова, 44)
Email: iko-intruder@rambler.ru

Алимова Елена Александровна

инженер-метролог,
Научно-исследовательский институт
электронно-механических приборов
(440060, Россия, г. Пенза ул. Каракозова, 44)
Email: alimova_ae@mail.ru

Смирнов Геннадий Алексеевич

кандидат технических наук,
ведущий инженер-технолог,
Научно-исследовательский институт
электронно-механических приборов
(440060, Россия, г. Пенза ул. Каракозова, 44)
Email: sga20@kbtech.ru

Шульгин Александр Владимирович

ведущий инженер-конструктор,
Научно-исследовательский институт
электронно-механических приборов
(440060, Россия, г. Пенза ул. Каракозова, 44)
Email: hron85@rambler.ru

Ольховой Алексей Александрович

начальник технологического бюро,
Научно-исследовательский институт
электронно-механических приборов
(440060, Россия, г. Пенза ул. Каракозова, 44)
Email: aleksey.ol.@mail.ru

Deryabin Denis Viktorovich

director for manufacturing,
head of scientific and manufacturing complex
in the direction of vacuum capacitors
and switching devices,
Scientific Research Institute
of Electronic and Mechanical Devices
(440060, 44 Karakozova street, Penza, Russia)

Alimova Elena Aleksandrovna

engineer-metrologist,
Scientific Research Institute
of Electronic and Mechanical Devices
(440060, 44 Karakozova street, Penza, Russia)

Smirnov Gennadiy Alekseevich

candidate of technical sciences,
leading engineer-technologist,
Scientific Research Institute
of Electronic and Mechanical Devices
(440060, 44 Karakozova street, Penza, Russia)

Shulgin Aleksandr Vladimirovich

lead design engineer,
Scientific Research Institute
of Electronic and Mechanical Devices
(440060, 44 Karakozova street, Penza, Russia)

OI'khovoy Aleksey Aleksandrovich

head of technological bureau,
Scientific Research Institute
of Electronic and Mechanical Devices
(440060, 44 Karakozova street, Penza, Russia)

УДК 620.179.119

Качество слоя металлизации керамики марок ВК94, ВК95 / Д. В. Дерябин, Е. А. Алимова, Г. А. Смирнов, А. В. Шульгин, А. А. Ольховой // Надежность и качество сложных систем. – 2018. – № 2 (22). – С. 55–60. – DOI 10.21685/ 2307-4205-2018-2-7.