

陶瓷与金属的连接

中国设备管理协会技术委员会

一九八七年十一月

陶瓷——金属的连接

邦瓦突斯瓦夫·邦沃兴斯基



国家科学出版社

华沙 1984

封面设计：安吉·彼里赫

国家科学出版社出版

华沙

1984

本书介绍了材料（陶瓷、金属、粘结剂）的性能和连接技术。
介绍了陶瓷与金属连接过程的物理化学基础和中间层研究结果。叙述了连接时设计和连接的机械强度的研究结果。

本书可供从事连接和组合件工艺的工程师和科技工作者及机械和工程材料方向的大专学生们参考。

编辑：安格严斯卡·启霍

技术编辑：姚纳·肯特拉

校对：捷斯波尔

ISBN 83-01-04951-0

国家科学出版社

第一版 2300+200册 交稿1983年7月

印刷结束于1984年5月。

书号：473183 R-10/1033

价格：140—兹罗提

兹格罗兹大学印刷厂印刷

目 录

1. 概论

1. 术语
2. 陶瓷 — 金属连接的研究文
3. 陶瓷 — 金属连接的主要应用
4. 陶瓷 — 金属连接的分类
5. 陶瓷 — 金属组合件的分类

2. 用于陶瓷 — 金属连接的材料

1. 陶瓷材料
2. 金属和合金
3. 粘结剂

3. 陶瓷 — 金属连接的获得方法

1. 前言
2. 连接过程的物理化学原理
3. 连接过程中对中间层研究的主要结果
 - (1) 在多晶体材料中的扩散
 - (2) 钢玉陶瓷和 $Mo-Mn-Fe-Si$ 之间层的研究
 - (3) 陶瓷和 $Ag-Cu-Ti$ 之间层的研究
 - (4) 镍层的研究
4. 陶瓷喷涂工艺、装配和钎焊
5. 工艺过程优化问题

4. 陶瓷 — 金属连接的热化学研究

参考资料

索引

1. 概 论

金属与陶瓷材料的连接不仅出现于现代陶瓷——金属组合件的接触面，而且也出现在真空密封的陶瓷——金属连接。十多年前已用于电子工程。组合件的连接和陶瓷——金属的真空连接已在波兰的实验室中和工业上应用。现在陶瓷——金属的连接工艺和技术已用于生产二极管和三极管管脚，连接系统管脚，光电元件管脚和专门接口及用于反应工程的集流管等。

陶瓷——金属的组合件尤其是用于电子工程的组合件现在刚开始试制，不久将投入系列和批量生产。每组用于电子工程的组合件不仅在结构和性能上有其特点，而且要求独立的专门的制造技术。许多物理化学的基础问题，如机械应力，在界面的扩散现象和成份的相同性等将是陶瓷——金属连接设计和工艺的基础。同样也是陶瓷——金属组合件设计和生产的基础。如果这些问题能较好解决，将是扩大陶瓷——金属连接共同概念的依据。

在波兰最近几年来已生产十几种各种类型的管脚和接口。最近又将批量生产十多种较复杂的管脚和生产需要的陶瓷——金属组合件较大的接口连接系统。时间电子指示器，光电元件和用于核电站集流管的特殊接口。为了解决生产这些元件的工艺，应当进行许多困难的研究工作，所以应该全面地了解工艺过程的物理化学原理。

~ 4 ~

十多年来，在波兰对连接机制，中间层组织和连接强度进行了研究，同时也对陶瓷——金属真空连接的各种技术进行了研究。有关这方面的工艺和研究工作虽然很困难，并且工作量很大，但发展这方面的生产还是非常必要的。现在从事陶瓷材料与金属的连接工艺的研究已有十多位科研工作者和工业厂矿的技术人员。但是还缺少物理化学工艺原理和生产过程及生产技术与方法等知识。因此，本书将可以部分满足他们的需要。

与制品材料工艺发展相联系的是在陶瓷——金属连接界面产生的热应力和扩散现象。上述陶瓷——金属连接主要在电子学、电子技术和核能工业方面得到了应用。因此，掌握陶瓷——金属连接工艺中的物理化学原理知识，对开展设计、发展现代新能源，提高切削工具效率和在工件中承受快速温度变化的结构元件等等是很重要的。

1. / 术语

陶瓷——金属连接 陶瓷材料与金属或金属合金的不可拆卸的连接。这种连接经常是密封和真空密封连接。

陶瓷——金属管脚 陶瓷部分与金属部分连接的复合零件。要满足于真空密封。最常用的陶瓷——金属管脚是用于密封半导体元件如二极管、三极管、联接系统、混合系统或共鸣系统等。管脚必须的基本性能：真空度不小于 $1.3 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ；绝缘性能为 10^{10} m ，抗温度的连接变化（从 213 K 到 473 K ）和较高的机械强度。

陶瓷——金属接口 用真空连接的陶瓷和金属连接的组合件。陶瓷——金属接口经常用于导电体的绝缘，气体接口和真空接口。接口必须具有主要的性能：真空度不小于 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，绝缘性能不小于 10^{11} m ；承受压强约为 0.8 MPa ；大的机械强度和抗温度的连续变化（从 213 K 到 437 K ）。

陶瓷——金属多层基体 陶瓷层与金属层交叉组成并同时烧结，这种复合经常用于电气的数字指示。厚层复合件用于安装元件和热元件。多层基体必须具有的基本性能：金属层良好的导电性能，陶瓷层较大的绝缘性（ $> 10^{10} \text{ m}$ ）耐机械和热冲击，高的加工精度。

粉末涂层 在陶瓷形坯上覆盖含有 Mo 和 In 或 W 和 In 及其他添加剂如 Fe ， Si 和玻璃的金属焊料，涂上金属焊料层后在高于 1473 K 温度的湿氢气氛中进行烧结。金属焊剂层涂覆的操作技术有：手工涂刷、机械涂刷。金属焊料层经烘干后，再覆盖第二层（ Fe ， Ni 或 Cu ），目的是改善连接性能。金属粉末涂层在陶瓷——金属连接生产中是用得最广泛的技术。

活性焊接 含有如 Ti 、 V 、和 In 元素的金属固体焊料在相应的连接过程中比陶瓷基体有较高的活性。活性即以化合物或合金形式形成过渡层的能力。活性决定了连接强度和真空密封性能。最广泛应用的焊料在加热时，在真空中分解为 Ti 和 H_2 ，而氢气还原 Al_2O_3 与铝形成连接的中间层。

加热扩散 是在高温真空及压力下形成真空连接的一种方式。这种技术目前用于物理性能（如熔点）显著不同的材料的连接。

玻璃焊接 用玻璃焊料来连接陶瓷与陶瓷材料或陶瓷与金属材料。焊接温度一般高于玻璃焊料软化温度约 40 K 。玻璃焊料焊接的温度范围很宽，约从 523 K 至 1673 K 。除玻璃型焊料还使用晶体玻璃焊料或氧化晶体专用粉末型焊料。

陶瓷薄片与金属焊料同时烧结 陶瓷材料与金属在同样条件下和同样的热化学过程中的连接。最经常的在高温中在湿度变化的氢气氛中烧结。此技术目前广泛用于生产多层管脚和用于微电子元件的陶瓷——金属的基体连接。

陶瓷涂层 在陶瓷形状表面涂覆金属焊料，最常用的有钼—钨焊料。焊料的涂敷方式有用毛刷子涂刷、印刷子涂刷、铜刷子涂刷等。根据涂覆方式的不同金属焊料应具有相应的性能。

第一层 金属层直接涂覆在陶瓷基体上。在第一层中焊料的化学成分是各种各样的。但主要元素都是 $Mo + Mn$ 或 $W + Mn$ 。第一层经烘干后必须保证陶瓷——金属连接的强度。

第二层 最经常把含有 Fe 、 Ni 或 Cu 元素的金属层涂在第一层上。第二层的任务是用金属焊料改善连接层的润湿性能，用于第二层最广泛的涂覆方法是毛刷涂敷，电化法或化学法。

真空密封性 产生于陶瓷材料与金属的连接不允许通过气体分子的性能。真空密封性的测定是采用渗透剂氦检查不密封性。真空密封性的一般标准是氦的压力不大于 $1.3 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

圆筒形连接 陶瓷元件与圆筒形金属的连接，连接在圆筒表面进行。

平面连接 陶瓷元件与金属连接的部位都是平面。连接在这些平面上进行。

楔形连接 被连接的陶瓷形块的连接面是平面，而金属元件连接面是楔形面（正面）。

锥形连接 陶瓷元件和金属元件的连接处是圆锥形的。

带衬垫的连接 在正常连接旁边再连接一个结构件（金属的或陶瓷的）它吸收一部分连接中产生的应力。例如调整使用材料的膨胀系数。连接的结构元件也称平衡元件。因此带衬垫的连接也称为平衡连接。

焊料 用于连接（焊接）金属零件或金属零件与陶瓷零件的材料。焊料（软点温度）低于被连接零件的熔点。软焊料一般由锡和铅及添加剂组成，用于低于 673K 温度。硬焊料经常含有铜和银，用于高于 673K 温度。用于陶瓷——金属连接工艺除金属焊材外，还有玻璃焊料和晶体玻璃焊料。

陶瓷——金属组合件 由不同相或多层陶瓷和金属组成的制品。组合件经制造时调整它的物理化学性能可满足于设计及性能要求，如具有专门的物理性能的（例如电介质性能、热性能或光学性能常用于电子工程中）。

纤维组合件 由陶瓷基体及具有光学作用机械强化的纤维组成的制品。

多层组合件 由一系列金属层、陶瓷层或玻璃焊料层组成的制成品。多层组合件应该具有的基本性能是：大的热传导性，大的

表面抗电阻性、大的机械强度和大的加工精度。

弥散强化组合件 由陶瓷基体与氧化物或分散的其他金属相组成的制品。通过选择烧结不同的相和热处理以形成制品的强化。

以共晶方向结晶的组合件 由两个明确化学成分相组成的制品，在结晶时固体相对称分布，并按其它参数决定方向。组合件的结构组织经常是带状的。

1.2 陶瓷——金属连接的研究史

本世纪四十年代进行了第一次陶瓷——金属连接的研究工作。当时采用对陶瓷元件进行金属粉末喷涂的技术。

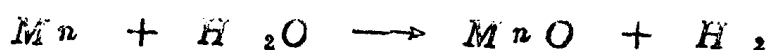
在1935—1939年Wattery和Pulfrich⁽¹⁾采用喷涂方法，即用铁、铝、镍、铜、铂和其他金属的复合焊料对陶瓷进行喷涂。

制造出电子管中的全真的连接是工业规模连接的第一项成果。用于喷涂这些电子管的焊料由铂和铁组成。铁具有很高的机械强度，并可以降低焊料的凝固温度。

在1940—1950年，尤其是在第二次世界大战期间，陶瓷——金属连接工艺得到了继续发展。并随着无线电技术、无线电通讯和真空仪器的发展而发展。在1950年Nolte和Spurck⁽²⁾研制和介绍了用于陶瓷喷涂的铂—钨焊料。这些焊料在五十年代和六十年代经Pincus⁽³⁾，Cole和Hynes⁽⁴⁾ Presnew⁽⁵⁾，Floyd⁽⁷⁾

News on^[8]的研究,已投入工业规模的生产和使用,这些研究工作建立了连接物理化学过程的理论基础。

金属与基体间的连接机制在这期间进行了较多的研究。最普遍的连接机制是1953年Pincus^[3]提出的,他认为向陶瓷基体喷涂的金属层结合是通过化学作用达到的。金属锰在潮湿的条件下按下式经氧化生成氧化锰。产生的氧化物再与 Al_2O_3 作用,产生



锰铝物 $MnOAl_2O_3$ 。氧化锰也可能与 SiO_2 作用。由于这些作用的结果,产生了低熔点的化合物,并润湿了铂晶粒,产生了较强的金属层与陶瓷基体的结合力。

化学作用的连接机制经过了Rawson和Denton^[8]的修正。他们认为晶粒的大小对于结合层的产生有很大的意义。细颗粒的结构能得到最好的效果。

Cole⁴提出了另一种形成连接的机制。他认为连接发生于陶瓷与金属表面之间。为了证实这个机制的正确性,作者进行了实验,玻璃含量超过94% Al_2O_3 的陶瓷的连接比玻璃含量低于99% Al_2O_3 的陶瓷的连接强度大得多。这个机制的弱点是:连接的开始只在金属层和陶瓷之间,而与玻璃连接较弱(例如单晶 Al_2O_3)。这证明还存在有另外的连接机制。

Floyd⁷还进行了玻璃相成分和陶瓷基体颗粒大小对金属层连接影响的研究。作者仅对含量94% Al_2O_3 的钢玉进行了研究。

根据这些研究的结果, *Floyd* 认为: 陶瓷的颗粒越大, 则它的连接强度也大。例如平均颗粒度等于 $6\mu m$ 的连接为 $45, 5 MPa$, 而平均颗粒度为 $25\mu m$ 的连接强度为 $87, 5 MPa$ 。同样在玻璃相中增加 SiO_2 含量对连接质量将产生很大的影响。因此, *Floyd* 对 *Cole* 的连接机制进行了修正。

Meysner 提出的连接机制介于化学作用和玻璃相作用之间。

——钎在温度低于 $1123K$ 时氧化成 MnO

——温度超过 $1123K$ 时氧化能 MnO 与 Al_2O_3 作用, 形成尖晶石。

——含有 MnO 的玻璃相溶解尖晶石, 并同时向金属层方向转移。

1960~1970年间, 在对物理化学过程研究的同时, 出现了很多新的工艺过程的实验。在这期间, 大多数研究试验了工艺装备, 工艺过程的控制和修正含有钎、钎焊材料成分的影响。同时, 在这期间第一次出现了作为钎——钎焊材料混合物的氢化钎。

第二个获得陶瓷材料与金属真空扩散连接的重要方法是焊接技术。在这个技术中, 焊接时有目的加入一些金属如 Zr 、 Ti 和 Mo 。焊接在真空炉中进行。在焊接过程中, 在高温作用下, 这些添加物将扩散到陶瓷基体中, 产生固溶的真空扩散连接。在这个技术中, 较普遍地使用活性较强的金属或其它化合物 (即合金) 的复合焊料。最普遍使用的是氢化钛焊料。这个方法是 *Bendley* 在 1950~1960 年进行的。这个技术的特点是可以获得较高的机械结合强度。

1960~1980 年发表了很多采用新工艺的真空结合的研究

报告。在这期间，其中有金属与陶瓷材料的加热扩散技术。最后在日本、美国和波兰发表了陶瓷膜与金属焊料的烧结技术。虽然各种研究方法不同，但目前最普遍的方法是粉末冶金喷涂技术。这个技术经 *Clayton French* 和 *Bates* 等人的改进，把化学作用机制和玻璃相转移机制结合在一起，并认为金属层的成分很容易进入陶瓷中是由于较宽的微裂缝。微裂缝产生的原因是由于它们有较大的膨胀系数差别而引起的热应力造成的。当从 1740 K 冷却时，作者计算陶瓷试件的中间层应力为 180.77 MPa 。同样的这个试件从 1923 K 冷却时，其应力则为 325 MPa 。

Hirsch 采用X——射线法对 MnAl_2O_4 和刚玉陶瓷中间层进行了深入的研究，认为 MnAl_2O_4 锰铝尖晶石做为陶瓷基体烧结焊料的起始相而形成。随着烧结时间和温度的提高，它的硬度降低，而在温度 1723 K 时，硬度完全消失。*Hirsch* 认为烧结时间和温度的上升将会使尖晶石的晶格收缩（图1）。

Mn 的大部分将从中间层向陶瓷基体的玻璃膜中扩散，而一部分也向金属层扩散。作者还认为，做为烧结起始相的锰——铝尖晶石（ MnAl_2O_4 ）是锰与 Al_2O_3 作用的产物。但当温度升高时，尖晶石将在玻璃相中溶解。图2示出了尖晶石 MnAl_2O_4 和 Al_2O_3 的浓度随金属烧结时间的变化。图3解释了尖晶石 MnAl_2O_4 在短时间和低于 1723 K 温度时出现高浓度的原因。其结果是，在晶格结点上的 Mn 离子向陶瓷基体深处扩散，或由镁离子（ Mg^{2+} , $r=0.65\text{ \AA}$ ）置换锰离子（ Mg^{2+} , $r=0.80\text{ \AA}$ ）。

图1 $MnAl_2O_4$ 尖晶石单元结构

在Helleesson的许多研究中也指出,在 Mn 层与刚玉陶瓷的连接过程中也形成 $MnAl_2O_4$ 尖晶石相。

作者把组成为28.5%金属锰和71.5% Al_2O_3 混合粉末在潮湿氢气氛中经1673K温度2小时退火,在这个条件下100%

图3 $MnAl_2O_4$ 晶格与加热时间和温度的函数关系

图2 $MnAl_2O_4$ 和 Al_2O_3 的浓度变化〔6〕

的研究粉末都变为锰——铝尖晶石相。

上述所有作者均把注意力集中在金属与陶瓷基体间的连接机制上。

Hellison 举例确认了 MnO 在多晶体陶瓷材料中的“扩散”深度（在1673K温度加热10小时，深度达 $15\mu m$ ）比在 Al_2O_3 单晶体中（温度在1673K加热10小时，深度达 $6\mu m$ ）要深。

图4描叙了*Hellison*的研究结果。

图4 MnO 的扩散

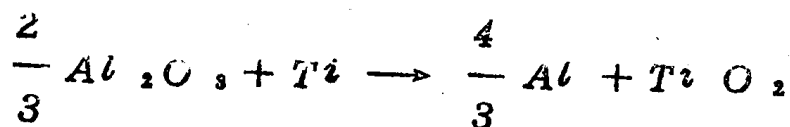
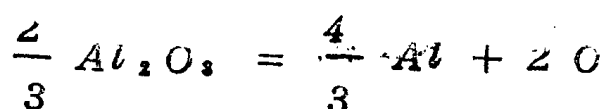
- a) 向刚玉陶瓷扩散
- b) 向单晶体 Al_2O_3 扩散

在完成陶瓷与金属的连接时，铜与钛起很重要的作用。含金属钛或钛化合物的合金在用活性焊接技术的连接中应用非常广泛。同时，在粉末冶金技术中也经常为了改善钎或钎—钎焊料的连接质量有目的地添加约1.5%的钛。铜及铜合金和银合金经常用于陶瓷——金属的连接。由于这些成分的扩散，得到了与基体的良好结合，例如钛与陶瓷基体。

Winkler 和其他作者¹⁴用光学法和阴极发光法研究了 TiO_2 在 Al_2O_3 单晶体中的溶解度。 Al_2O_3 和 TiO_2 试样在1573 K 的空气和氢气介质中烧结2小时。在试样中 Al_2O_3 的含量为99%。烧结粉末颗粒的平均尺寸为 $0.3\mu m$ ，用光学法测定的 TiO_2 在 Al_2O_3 中的溶解度为0.25至0.30%克分子。用阳极发

光法发现在空气中烧结的试样中存在 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} ，而在氢气中烧结的试样只存在 Ti^{3+} 。作者也给出了用X—射线法分析的结果：即 TiO_2 在 Al_2O_3 中的溶解度小于 0.5% 克分子重。

Neidicz 和其他作者⁽¹⁸⁾进行了用 $Au-Ti$, $Cu-Ti$ 合金润湿含 Al_2O_3 99.5% 的肖玉和刚玉陶瓷的试验。根据论文中介绍的研究结果 $Cu-Ti$ 合金对 Al_2O_3 的湿润度比 $Au-Ti$ 的大。在 Neidicz 的论文中介绍了用X—射线法测定的结果：在 $Cu-Ti-Al_2O_3$ 系中存在 TiO 和在 $Au-Ti-Al_2O_3$ 系中存在 Al_2O_3 。Jeroszew⁽¹⁹⁾论文中也介绍了向 $Moln$ 标准成分中添加钛，可以改善连接的质量。在上述论文中，有些作者也研究了 Cu 和 Ti 对 Al_2O_3 的腐蚀作用，例如：Kostmkow 和其他作者⁽¹⁹⁾在论文中介绍了在钛和铜的回溶液中刚玉陶瓷的腐蚀。在陶瓷和熔化的金属界面上起化学作用：



这个作用可以发生在真空中也可以发生在大气压力下。在同一