

精密工業用書

陶瓷與金屬 接合工學

- 原材料之新課題
- 材料科技新面向
- 接合工學再推廣
- 新製品開發應用

賴耿陽 編著

復漢出版社印行

精密工業用書

陶瓷與金屬 接合工學

- ▨ 原材料之新課題
- ▨ 材料科技新面向
- ▨ 接合工學再推廣
- ▨ 新製品開發應用

賴耿陽 編著

復漢出版社印行

中華民國八十年七月出版

陶瓷與金屬接合工學

著者：賴耿陽

出版者：復漢出版社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥：〇〇三二五九一三號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

版權所有
翻印必究

B 平裝 二八〇元

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

性質完全不同的金屬與陶瓷若能作成接合體，即可對單一物質的性質賦予其他性質。結果，各分野未解決的材料問題應可開拓新的展望。

回顧接合的研究史，1950 年代專門研究琺瑯鐵器之接合的 Pask 教授在 1960 年代用下述物理、化學手法究明界面構造時為其黎明期。亦即用氧電池決定氧化物融體中的過渡金屬離子溶解限度。用美斯包爾效果解明鐵離子的結晶狀態，推翻當時假想的金屬－陶瓷界面構造圖。

日本研究核融合爐材料時，用 SiC 為低 Z 材料而接合，用為電漿介電加熱窗材的 AlN 氣密性接合。汽車的渦輪增壓用 Si_3N_4 與 Incolloy 合金的接合成為實用問題。陶瓷材料從氧化鋁（ Al_2O_3 ）漸移往非氧化物。開發氧化物焊劑接合陶瓷成異形材，當時考慮元素分配而添加過渡金屬離子，鈦、鉛的添加效果目前仍是重要的研究對象。

後因電子基板要求放熱性而重視 AlN、SiC 的接合，接合氧電池、燃料電池的 ZrO_2 與通電元件或陶瓷容器。

陶瓷的研究史比金屬淺，改善強度、韌性為必須要件，須確立檢出缺陷的非破壞試驗法。接合體更需要在使用環境下追蹤缺陷之發生的非破壞檢查手法。為增高接合體在嚴苛環境下的可靠性，要考慮熱衝擊、熱循環等負荷，從熱擴散、耐蝕性、熱應力等觀點建立接合設計理論乃今後的一大課題。

1991 年 3 月

編者

目 次

第 1 章 接合技術的應用	1
第 2 章 金屬—陶瓷接合的研究動向	7
第 3 章 金屬—接合的基礎	8
3.1 表面能量與界面能量	8
3.1.1 附着功的理論	9
3.1.2 金屬、合金的表面張力與附着功的關係	16
3.1.3 濡着與物理性質的關係	20
3.2 陶瓷的表面能量	20
3.2.1 碳化物、硼化物、氮化物、矽化物的濡着現象	27
3.2.2 特殊熔融金屬所致 ThO_2 、 HfO_2 、 ZrO_2 的濡着	35
3.2.3 金屬—陶瓷反應層成長的速度論研討	35
3.3 分子軌道模型	35
3.3.1 陶瓷表面的問題	35
3.3.2 矽化物的問題	36

第 4 章 接合法	42
4.1 接合方法	42
4.1.1 接合方法的兩種分類	42
4.1.2 各論	42
第 5 章 焊接的基礎	67
5.1 焊接的基礎	67
5.1.1 焊材的偏析問題	68
5.1.2 表面偏析的問題	72
5.1.3 焊材與接合金屬方面的反應	73
5.2 添加過渡金屬的功用	74
5.2.1 Ti 的功能	75
第 6 章 中間層	92
Al_2O_3 - 鋼	93
SiC - 鋼, SiC - SiC	99
Si_3N_4 - Si_3N_4 , Si_3N_4 - 鋼	102
第 7 章 接合界面的化學反應	106
7.1 氧化物與各種金屬的兩立性	106
7.2 接合界面反應檢出法	110
7.2.1 Si_3N_4 與各種金屬的兩立性	110
7.2.2 SiC 等碳化物與各種金屬的兩立性	110
7.2.3 焊材構成元素往鋼的擴散	110
7.2.4 矽化物與氮化物形成反應	111
7.3 接合界面反應檢出法	114
7.3.1 薄膜附着強度與剝離試驗	114

7.3.2	反射測定	114
7.3.3	音波測定法	115
7.3.4	斷裂放射 (fractemission)	117
7.3.5	阻抗分光	117
7.3.6	Auger 分光・XPS	118
7.3.7	確認接合界面的微量元素舉動	118
7.3.8	光音響顯微鏡對擴散接合部的非破壞檢查	120
7.3.9	以超音波確認陶瓷表面傷痕	120

第 8 章 各種陶瓷與金屬、合金的反應與濡着性 121

8.1	Al_2O_3	121
8.1.1	Al 與 Al 合金	121
8.2	ZrO_2 的接合	137
8.2.1	ZrO_2 接合體的應用	137
8.2.2	熔融金屬對 ZrO_2 的濡着特性	140
8.2.3	ZrO_2 與各種金屬的反應	143
8.2.4	ZrO_2 與金屬的接合	150
8.3	SiC 與金屬的反應	156
8.4	熔融金屬對 SiC 的濡着舉動	171
8.5	SiC 間用高分子的接合	175
8.5.1	SiC 表面、界面的構造、反應	175
8.5.2	利用 4 wt % Y_2O_3 - Si_3N_4 漿材	176
8.6	Si_3N_4	177
8.6.1	Si_3N_4 與金屬的反應	177
8.7	Si_3N_4 的接合	192
8.8	AlN	205
8.8.1	濡着	205
8.8.2	界面反應	206

8.8.3 金屬化	210
第9章 接合的熱應力	213
9.1 熱應力的測定	213
9.1.1 熱應力的測定	213
9.1.2 微小X光法	214
9.1.3 雷射斑紋圖樣法	215
9.1.4 超音波顯微鏡法	216
9.1.5 IF (Indentation Fracture)法	217
9.2 熱應力的分佈	218
9.2.1 熱應力的分佈	218
9.2.2 熱應力的測定	222
9.3 熱應力的緩和	224
第10章 接合的強度與破壞	228
10.1 接合界面的破壞	228
10.2 接合界面的力學	231
10.3 接合界面的強度	233
第11章 接合的評價	240
11.1 接合強度的評價	240
11.2 非破壞檢查	244

第 1 章 接合技術的應用

牙科材料的接合需要低融點氧化物琺瑯與金屬燒着，其接合機構有很多提案。其中最重要的研究成果是發見可分為瓷器（ Na_2O ， 2SiO_2 ）對非鐵金屬的接觸角因周氣而變化的一群（ Cu ， Ag ， Pt ）、全不變化的金屬（ Au ）、稍有變化的金屬（ Pd ）。

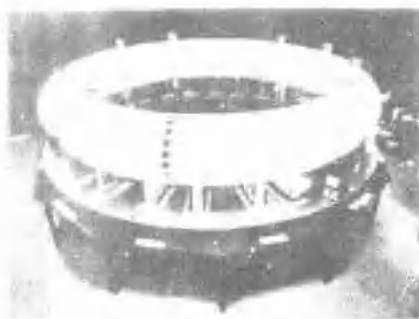
表 1.1 金屬—陶瓷密封的代表性應用

○電絕緣	○光學與電子光學
鎖入裝置，襯套，端子	燈
高壓用	鹼蒸氣
真空系	照明
高壓容器	電弧
○電子管	窗
真空管	水平指示器
隔片	雷射孔
支持體	能量變換
窗	熱離子裝置
固體裝置	蓄電池：傳統用與原子核的變換
封裝	器掩蔽
頂蓋	火星塞
厚膜：混合	○原子核工學
積層板	原子爐構件與管理
	○低溫用

用Mo-Mn的金屬-陶瓷封管用金屬體也從W逐步演變為Pt、Pt包層細線、Cu包層細線、Ni-Fe、Cr-Fe、Fe-Ni-Co

由表1.1可知其應用例之廣，後來應用於燃氣輪機葉片、磁控管或微波電子管的真空窗、無線電波介電窗材 Al_2O_3 與金屬的接合檢討利用下述的中間層，亦即Cu/Cu-Ti/ Al_2O_3 、Kovar/Mo-Mn/ Al_2O_3 、Cu/Cu-Ag/Ni/Mo-Mn/ Al_2O_3 、Cu/Cu-Ag + Ni/Mo-Mn/ Al_2O_3 、Cu/Ni-Au/Mo + Mn/ Al_2O_3 。也應用於在大氣圈飛行的高速飛機或飛彈的蜂巢夾層構造、間隔物、電子管窗、高溫用印刷電路、電晶體、石英結晶、電阻器、電容器的封入管、高輸出高周波傳播發信管、太空飛翔體、中性氣體作動石英管中封裝的Cu感應線圈（20kW 高周波變換器）Ta-ZrO₂、為改善耐熱耐蝕性而將Mo-Mn改用 Al_2O_3 -CaO

Na-S 高溫蓄電池在熔融鹽中電解用金屬包層導電性陶瓷電極（摻雜Ta的TiO₂）、高溫腐蝕氣氛中的電子電路構件（Au/ Al_2O_3 ）、高壓Na燈（HPS）用密封 Al_2O_3 電弧管與Nb 電極接合、武器用導電性饋入裝置（feedthrough）一把Nb，Mo 插入 Al_2O_3 中、在50Hz 的絕緣破壞值達 $300kVcm^{-1}$ 的 100×100 mm Cu/ Al_2O_3 /Cu夾層電氣、電子應用、整流器或閘流體的裝配應用、圓板馬達用1塊板狀旋轉體是把厚0.3mm Al_2O_3 接合於葉片而可耐數百度使用和電流值



照片 1.1 核融合爐全陶瓷製 ZrO₂-torus

變動。也嘗試將 Al_2O_3 圓筒接合於 Al_2O_3 板而供機械性使用，或把 BeO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 ZnO 接合於 Cu 。

如照片1.1所示，製作核融合爐全陶瓷製ZT-40 torus（輪環）時，52個 Al_2O_3 窗、22個計測用和真空抽口、真空緊密接合部122處為26個接合操作，全長達66 m。

為將螺旋槳裝着於熔融金屬攪拌用 MgO 棒，使用鉛硼矽酸塩、鹼硼鉛酸、鹼鋁矽酸塩玻璃。 ZrO_2 的固體電解電池、氧感測器、Na-S蓄電池分電池的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 與金屬環之焊接、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 與玻璃的接合、氧感測器用 $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷只耐 $350\sim 550^\circ\text{C}$ ，所以，改用 CaO-ZrO_2 而可在 800°C 、Na蒸氣中使用。另一應用法是以Mo-Mn金屬化後，用CuNi 2 焊接材，接合於Fe-Ni 45，也應用於超音波溫度計的保護管。

在Na-S電池的金屬-陶瓷接合時用Al-Si合金為中間層。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 與 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的接合用 $\text{SiO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O}$ 玻璃。高壓饋入裝置把 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃陶瓷接合於Mo。滿足燃料電池要求的①機械性安定②氣密性③ 1000°C 以內的氧化。在還原氣氛的長期耐蝕用施工例有 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 、 CaZrO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaCrO}_3(\text{Ca})$ 的接合體。

(甲)在 1460°C 壓接 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 、 CaZrO_3 、 $\text{LaCrO}_3(\text{Ca})$

(乙) ZrO_2 板、上示壓接體、 $\text{ZrO}_2\text{-}23\text{ vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 與 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 基的玻璃陶瓷（含有 Mg_2SiO_4 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 KAlSi_2O_6 ）在 1280°C 以10分接合。

(丙)嵌入Incolloy 800和 Al_2O_3 為電化學電池，在 1000°C 成氣密構造體。

這些接合體構成的電池在 1000°C 耐用3000小時。

另一方面，也要求將離子傳導體 ZrO_2 和電子傳導體 LaCrO_3 接合成有良好的電氣接觸和機械性性質，作成任意形狀的加熱體。為此，以 0.1MPa 以下的壓力、 1500°C 將假燒的2種陶瓷共

燒成，利用成不純物移往界面的 SiO_2 與 CaO ，形成低融點的液相，有助於緩和熱應力。

照片 1.2 ~ 照片 1.5 為接合的應用例——把陶瓷嵌入管中的例子、旋轉葉片用陶瓷的例子、礦石輸送管的陶瓷裏襯、Fe 與 Cu 的不漏式連接陶瓷例。照片 1.6 為汽車渦輪增壓機的 Si_3N_4 與 Incolloy 的接合例。



照片 1.2 陶瓷嵌入管中之例

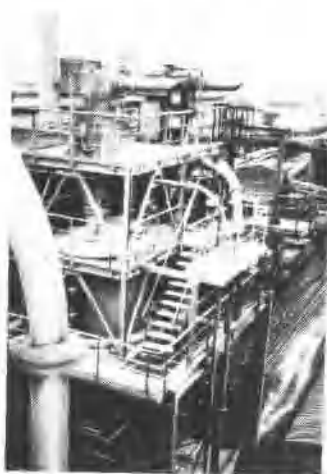


照片 1.3 旋轉葉片用陶瓷之例

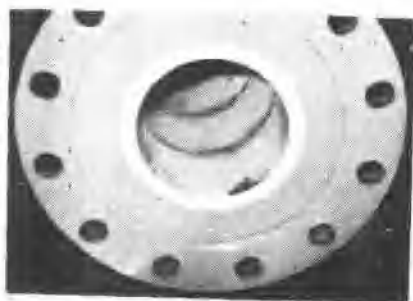
陶瓷加工中心製品例

設備概要

品名：粉礫石輸送用管



製品

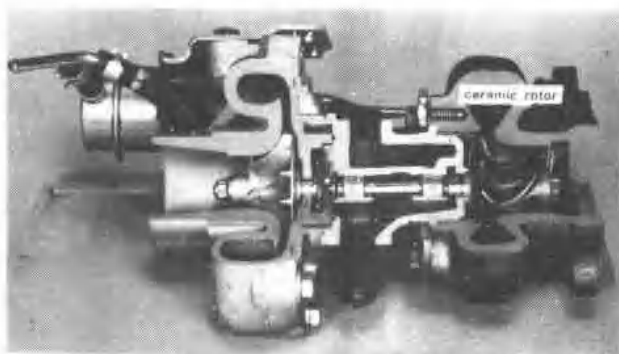


新日本製鐵株式會社・新素材事業本部

照片1.4 礫石輸送管的陶瓷製模



照片 1.5 Fe 與 Cu 的不漏式連接陶瓷例



照片 1.6 汽車的渦輪增壓器 Si_3N_4 與 Incolloy 連接例

第 2 章 金屬－陶瓷接合的研究動向

有關接合的第 1 屆國際會議是針對軍事用材料，於 1976 年在美國召開。後來德國窯業協會主辦 1980 年的第 1 屆國際會議，日本旭硝子（株）的野牧曾參加。美國窯業協會 1980 年主辦以界面、粒界為中心的國際會議，討論陶瓷上的熔融金屬濡着現象，日本也派 3 人出席。1984 年英國窯業協會主辦國際會議，提出 7 件有關接合的論文，日本有 3 人參加。德國 1985 年召開第 2 屆國際會議，日本有駐德的須賀參加。1987 年美國窯業協會主辦接合研究會。1987 年英國舉行軟焊、硬焊接協會的國際會議，1988 年日本召開 MRS 主辦的接合國際會議，有 47 件論文。1989 年日本召開 SAMPE，德國玻璃協會、窯業協會、熔接協會主辦第 3 屆國際會議。如此也有單獨針對接合的國際會議，包括瓷器與金屬的接合，推展到擴散接合等各種接合法。

第3章 金屬—接合的基礎

金屬有自由電子，呈金屬鍵，電導性、熱傳導性優秀。陶瓷則呈離子鍵、共價鍵，硬度高，但可塑性差。

由 Condon-Morse 位勢 (potential) 深度知陶瓷融點高，由原子間位勢的 2 次微分求楊氏係數，不過，(1) 陶瓷的值較大，熱膨脹係數與位勢曲線的對稱性有關連，(2) 金屬呈較大值，由位勢深度，陶瓷的擴散係數小於金屬。故須考察可否順利接合性格完全不同的物質。

3-1 表面能量與界面能量

界面能量因接合的 2 相間需要牽引能量，所以小於 2 相的個別表面能量值。計算界面能量時，須瞭解 2 相間有化學相互作用或有固溶度時，會因彼此飽和組成間的平衡界面能量而異。

將液滴置於固體表面時，成固液、氣液、氣固之全表面及界面能量成最小的平衡形狀。固液界面能量 (γ_{SL}) 高時，為成小界面積，液滴成球狀，反之，氣固界面能量 (γ_{SV}) 較大時，液滴會擴展。

如圖 3.1 所示，接觸角 θ 取下示值而成極小的表面能量

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} 是指測定時存在的相間界面能量。

衡量異種物質間牽引力的
附着功 (W_{ad}) 可由實驗值用
下式計算。

$$\begin{aligned} W_{ad} &= (\gamma_{LV} + \gamma_{SV}) - \gamma_{LS} \\ &= \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \end{aligned} \quad (3.2)$$

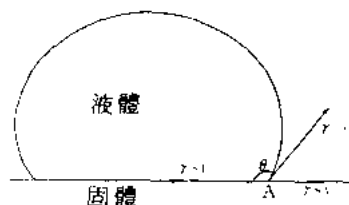


圖 3.1 液滴法的表面張力平衡

3-1-1 附着功的理論

在最初提案的論文，置於單結晶 Al_2O_3 $\langle 0001 \rangle$ 面上的金屬有如圖 3.2 所示，置於 A 位置六方晶中心的 Al 離子上，金屬間有化學結合的情形與取 B 位置而與第 2 層 Al 離子有 van der Waals 結合的情形。

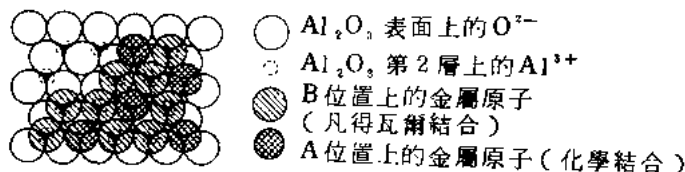


圖 3.2 單結晶 Al_2O_3 (藍寶石) 在 $\langle 0001 \rangle$ 面上的 A, B 占有位置

$$W_{ad} = -n_A \Delta G_A - n_B \Delta G_B \quad (3.3)$$

n_A, n_B 為單位置面積的 A 和 B 位置數。 ΔG_A 、 ΔG_B 是 bank 液體和占有 A, B 位置時的自由能量變化，由其積求附着功。

$$n_B = 2n_A \quad (3.4)$$

$$1/n_A = 16.2 \text{ \AA}^2, \quad 1/n_B = 8.1 \text{ \AA}^2 \quad (3.5)$$

由各種金屬的氧化物生成自由能與附着功的關係及 Al_2O_3 單結晶