

“国外电子器件”译丛之一

金屬陶瓷封接

(内部刊物 注意保存)

“国外电子器件”編輯組

1962.7

“国外电子器件”译丛之一

(内部刊物)

1962 年 7 月

工本费 1.5 元

通讯处: 北京 749 信箱 7 分箱

編 者 的 話

为了解决陶瓷金属管制造的关键工艺——陶瓷金属封接工艺，我們时常搜集有关这方面的参考文献。近来这方面文章比較多，为便于参閱，集在一起出一本專輯。

这里所搜集的資料基本上是 1961 年发表的，个别的几篇是比較重要的报导。在十篇中前五篇是关于燒結金属粉末法的报导，其后四篇是关于活性合金焊接法的报导，最后一篇是封接应力計量的一篇报告。

Cole and Larisch, Cole and Sommer 和 Denton and Rawson 三篇文章提出了三个解释封接机理的途径。Williams and Nielsen 的文章詳細比較了各种金属化层的性质。Dolittel, Ettre and Varadi 报导的新工艺对陶瓷金属管的大規模生产很有用处。

Beggs 的文章虽然是 1957 年发表的，但是是活性合金封接法的一篇很关键的著作。Wisser 和Hagadorn, 室松剛雄等的文章对鎳鈦活性封接作了較詳細的报导。

編 者

目 录

1. 陶瓷-金属封接件的粘結理論	1
Theory of Adherence in Ceramic-to-Metal Seals—S. S. Cole and H. W. Larisch	
2. 陶瓷金属封接中的玻璃扩散机理	6
Glass-Migration Mechanism of Ceramic-to-Metal Seal Adherence—S. S. Cole and G. Sommer	
3. 可靠的金属-陶瓷封接用的金属化带	13
Ceramic-Metallizing Tape for Reliable Metal-Ceramic Seals—H. D. Doolittle, K. Ettre, P. F. Varadi.	
4. 高氧化铝陶瓷的金属化	18
The Metallizing of High- Al_2O_3 Ceramics—E. P. Denton and H. Rawson	
5. 各种熔化焊料对高氧化铝陶瓷原有的和金属化后的表面之浸润性能	25
Wetting of Original and Metallized High-Alumina Surfaces by Molten Brazing Solders—J. C. Williams and J. W. Nielsen.	
6. 改进的镍钛陶瓷金属封接	32
An Improved Nickel-Titanium Ceramic-to-Metal Seal—G. R. Wisser and M. W. Hagadorn.	
7. 采用活性合金法的陶瓷金属封接技术	35
活性合金化法によるセラミックシール技術——室松剛雄等	
8. 用形成活性合金法来封接金属和陶瓷另件	44
Sealing Metal and Ceramic Parts by Forming Reactive Alloys—James E. Beggs.	
9. 活性金属陶瓷封接	48
Aktiv-Metall-Keramik-Verbindung—J. Kotowski	
10. 陶瓷-金属封接中的应力计算与测量	50
Calculation and Measurements of Stress in a Ceramic-to-Metal Seal—Sandford S. Cole and Jone E. Inge.	
編者の話	封三

陶瓷-金屬封接件的粘結理論

S. S. Cole, Jr. and H. W. Larisch

1. 序 言

首先說明本文是以研究超強度的陶瓷-金屬封接為目的。隨着工作的進展,更有可能明確地觀察研究封接機理。

本質上講,封接的難熔金屬法包括在陶瓷表面上產生一薄薄的金屬粉塗層,並將其加熱到 1500°C 。在加熱過程中,金屬粒子燒結並與陶瓷粘接在一起。結果得到一個可與別的金屬結合的硬的、粗糙塗層。金屬化層是較好的導體,但由於它非常薄,本身不能象對待普通金屬那樣進行機械加工或鉗孔。

適合於金屬化工藝的金屬很多。首先作成的難熔金屬封接是用鉬、鎢或者鎢⁽¹⁾。無論以鉬或者鎢作基金屬的附加物有很多種材料,計有鎂、鈦、鎳、氧化鐵、氧化鎂及玻璃。除燒氬外也可在真空、氫、裂離氫、發生爐煤氣和天然氣中進行燒結。

對粘結機理進行研究後,發現情況相當複雜,不易單獨用某一種理論來很好地加以說明。在難熔金屬法或者Telefunken法中有大量的金屬化配方,而這些配方又可用預 Al_2O_3 含量由85到100%的各種高氧化鋁瓷上,這樣就使情況更為複雜。隨着金屬化種類及氧化鋁百分含量的變化,相應地有各種不同的粘結機理是完全可能的,而且也確實存在。

查閱前人的文獻報導後發現其中關於陶瓷-金屬封接機理方面的工作是有限的。關於鉬及鎢封接件粘結的最早參考資料是H. Pulfrich (1936—1940)²⁻⁷及H. Vatter (1936—1939)⁸⁻¹²二位所提供的。基本上用滑石瓷而不太用氧化鋁瓷進行工作,Pulfrich已体会到化學反應及液相的作用。他認識到要把金屬化

層加熱到接近陶瓷的軟化點或陶瓷內低熔點相的熔化溫度。他說爐子的气氛應該含有足夠數量的氫氣以保持大多數的鉬為金屬態,但也要有足夠的氧氣(約0.25%)以形成微量的氧化物。這種氧化物熔化並在陶瓷表面流開,而且在那兒促進結合。Pulfrich也注意到粘結正是由於陶瓷的玻璃相的可能性。這些很早期的工作不能說是已形成粘結理論。這方面的理論首先為A. Pincus於1953年提出。

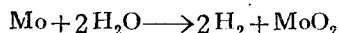
2. 理 論

A. 粘結的氧化鋁反應理論

氧化鋁反應理論認為陶瓷與所用的金屬化材料之間發生化學反應。Pincus考察了某些基本化學反應,觀察了若干顯微照片後,引出某些基本結論⁽¹³⁾。他認為錳在濕氫中將氧化成氧化錳,在 1000°C 時反應完成。隨着溫度的提高,發現有形成鋁酸錳化合物($\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$),亦叫錳尖晶石的固相反應。隨着溫度的進一步提高,在陶瓷金屬介面上,這些化合物熔化或產生熔渣狀態。達到 1400°C 時鉬粒子大部分相互燒結在一起,而且尖晶石開始將這硬鉬層固結於陶瓷上。再提高溫度,將使錳尖晶石再結晶形成galaxite,一種尖晶石的第二結晶體。最後將析出金剛砂(Al_2O_3)晶粒。Pincus認為這種析晶要使封接變弱。

在較近發表的一篇有關粘結機理的文章中,Pincus認為純鉬與高氧化鋁瓷之間的結合很弱,但是是屬化學結合性的,並且依賴於氧化鉬及氧化鋁之間的化學反應⁽¹⁴⁾。上述理論中有很多值得懷疑之處。從未見報導過在氫氣圍中焙燒鉬金屬以後會出現氧化鉬,不管 MoO_2

或 MoO_3 也好。一种想法认为带有大量水汽的氢气将对下列反应提供所需的氧气,

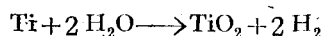


而实际上此反应在热力学上讲是不存在,但选用氧化钼作为初始成分,则氧化钼氧化钼反应有可能实现。

最近发表的有关粘结的化学反应的理论是英国二位作者 Denton 及 Rawson⁽¹⁵⁾提出的。他们对氧化钼与 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 及 MoO_3 与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 的反应能力进行研究之后,得出结论:化学反应机理是真实的,而且 Pincus 理论是正确的。

B. 粘结的玻璃扩散理论

玻璃扩散理论是认为陶瓷中的玻璃相扩散到金属化层中去。虽然有关玻璃扩散理论的著作很少,但它是大多数这方面的工作者所思索的题目。在接受化学反应理论时,首先感到的困难是不能解释,随着氧化铝含量向 100% 增加,陶瓷-金属封接强度剧烈地下降。用 94% 钼及 6% 钽的混合物进行实验, Cole 及 Hynes⁽¹⁶⁾研究了陶瓷成分对封接强度的影响。这些工作指出封接强度对高氧化铝瓷中玻璃含量及其成分有很大的依赖性。在所发表的报导中,尽管作者们并没有打算建立粘结机理的理论。可是它们的工作中指出一个很可能的机理。钽象钼一样在湿氢中将发生下列反应而形成氧化物。



他们把此概念已理论化,即金属氧化物进入到陶瓷的玻璃相中,并使玻璃粘滞性降低。这样使玻璃微微流出并进入到钼层裂缝。在它的证明中,此理论有二个特征。首先显微照片试验符合此理论,其次是可以预报封接强度随氧化铝含量的增加而下降。

C. 钼烧结机理

第三种因素对封接强度可能有一定的贡献。牢固的陶瓷-金属封接需要通过钼分子本

身的烧结。这个要求与钼晶粒同陶瓷的牢固结合一样显得同样重要。

粉末状的质点必然是相互紧密接触的,因此才能在接触点处进行烧结。理论上讲,任何一种能够增加接触面积的因素,因其增加很多接触点而增进其后的烧结。

当二种粉末混合物的烧结,有好几种因素包括其中,如果两元素可以相互溶解,或形成化合物或有相似的结晶结构,则将提高二种粉末的烧结程度。有几种可能的途径来得到较好的烧结。可取得最大的改进的途径,是往钼粉中加入附加元素,它将与钼形成合金而降低烧结温度。从互相溶解、晶体结构及原子大小的因素出发,下列元素预计可作加成剂: 钛、钒、铬、钨、铁、钴、镍、锆、铌及钽。按热力学计算,其中只有镍、铁、钨及钽在湿氢中不会氧化。

3. 步 骤

A. 配方的安排

以这些理论作为工作的基本构思,建立六类配方,其中 200 种金属化配方是通过热力学及热平衡计算的指示而创造出来的。它们是:

- (1) 氧化铝反应类
- (2) 氧化钼类
- (3) 玻璃扩散类
- (4) 钼烧结类
- (5) 玻璃加成类

(6) 其他类型——包含曾在著作中所报导过的若干种类型,但是它不适合上述的任一种类型。

由于篇幅有限,要将所研究的 200 个配方都列入自然是不可能的。

B. 陶瓷材料

选用下列陶瓷材料来作研究:

AD-94——Coor 陶瓷公司制造的 94% 氧化铝致密陶瓷。

AD-96——也是 Coor 陶瓷公司制造的

96% 氧化铝致密陶瓷。

AL-23——Materials For Electronics 公司供应及 Degussit 制造的 100% 氧化铝瓷。

C. 金属化混合物的制备

金属化混合物在钢磨中磨 24 小时,用醋酸戊酯及硝化纤维作粘合剂及溶剂。

D. 試驗

用淘汰法(screening type of testing)来完成对 200 种配方进行评价。对每一种配方选用 1250°C 到 1700°C 之间的三种烧結温度, 确切的温度取决于每一种特殊的配方。陶瓷經处理以后, 涂层首先用解剖刀及显微镜进行划痕試驗(见图 1)。其次, 試样通过剥离試驗(见图 2)。然后最有希望的配方用以制成套封件来作結合試驗。对封接件的张应力是借助于水压

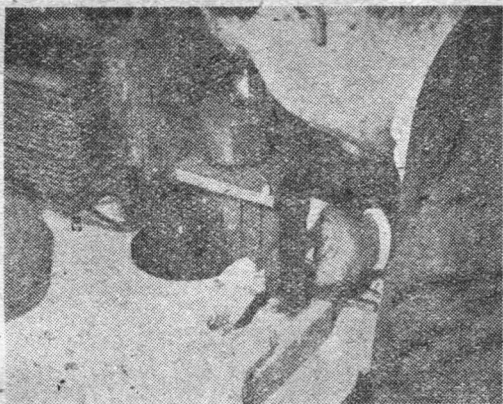


图 1 划痕試驗

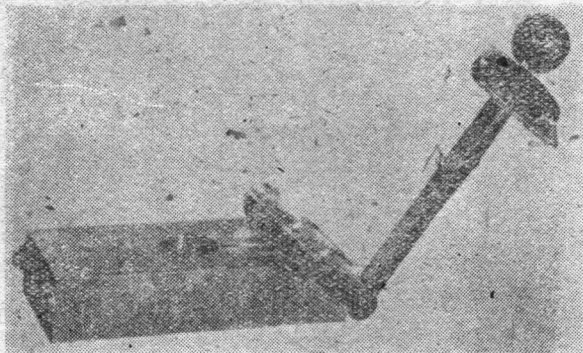


图 2 剥离試驗

机,通过橡皮塞施加到封接件的两端(见图 3)。使它产生漏隙的力规定为結合强度。

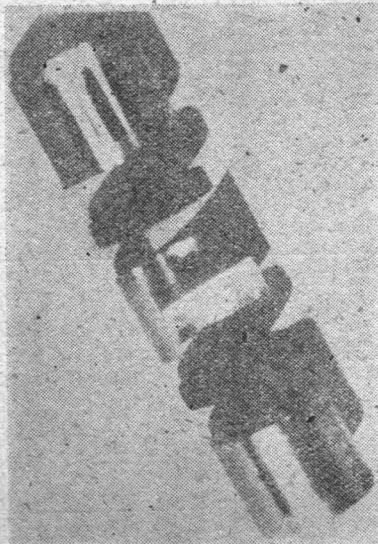


图 3 应力試驗

4. 結果討論

这些研究所得的全部資料在本文中均加以介紹是不现实的,因为它的数量过于龐大。很簡要的强度試驗資料列于表 I、II 及 III。在这儿是大約 1500 次試驗結果的摘要。这些表中所表示的是产生最高封接强度的各类混合物。表中的符号代表金属化系統。如果一个配方内有二种或多种化合物,其中有部分是金属,其他是氧化物,只用金属符号来表示此系統。若单用氧化物,就以氧化物符号来表示。“成功因素”代表任意一种能产生牢固封接的金属化系統数目与在此系統中曾試驗过的混合物数目之比值。譬如,若进行五次氧化鈾-鋁混合物試驗,有四次是封接牢固,則“成功因素”就是 $\frac{4}{5}$ 。通常与用 20% 錳, 80% 鋁金属混合物所产生的封接强度相等或者超过时,认为封接牢固。許多試用的金属化系統得不到牢固的封接。按理“成功因素”应为 $\frac{1}{4}$,但在表中并未把这种情况列入。

表 1 应力试验简表

烧结温度 1500°C					
AD 94		AD 96		Al 23	
金属化系统	成功因素	金属化系统	成功因素	金属化系统	成功因素
Mo—Mn	1/2	Mo—ZrO ₂	1/1	Mo—CaO	1/2
Mo—Ti	5/2	Mo—MoO ₃ —CaO	1/1	Mo—MnO—SiO ₂	1/2
Mo—CeO ₂	2/2			Mo—MoO ₃ —CaO	1/1
Mo—Li ₂ TiO ₃	1/1	Mo—Ti	1/1		
Mo—MnTiO ₃	1/1	Mo—CeO ₂	1/1		
Mo—Mn—Al(OH) ₃	1/1				
烧结温度 1400°C					
Mo—Li ₂ —MnO ₂	3/4	Mo—Al ₂ O ₃ —SiO ₂	1/2	Mo—Al ₂ O ₃ —SiO ₂	1/2
Mo—Mn—Ti—ZrO ₂	2/2	Mo—Mn—SiO ₂	3/3	Mo—MgO—SiO ₂	1/1
Mo—Mn—Al(OH) ₃	1/1	MoO ₃ —MnO ₂	1/1		
MoO ₃ —MnO ₂	1/1				
Mo—MoO ₃ —MnO ₂	1/1				
烧结温度 1300°C					
Mo—Mn—SiO ₂	1/3	Mo—Mn—SiO ₂	1/1		
MoO ₂	1/1	MoO ₃	1/1		

表 2 应力试验简表

烧结温度 1600°C					
AD 94		AD 96		Al-23	
金属化系统	成功因素	金属化系统	成功因素	金属化系统	成功因素
Mo—Zn	3/3	Mo—SiO ₂	1/2	Mo—Ti	1/1
Mo—ThO ₂	1/2				
Mo—ZrO ₂	1/1				
Mo—Mn	1/3				
Mo—Ti	1/7				
Mo	1/1				
Mo—Fe	3/4				
Mo—Ni	1/1				
Mo—Co	2/3				
Mo—W	4/4				
Mo—MgO—SiO ₂	1/2				
Mo—SiO ₂	1/1				
Mo—Mn—Zn	1/1				
Mo—Mn—Ti	1/3				
Mo—Fe—Al ₂ O ₃ —SiO ₂	1/1				
Mo—CeO ₂	1/3				
Mo—Fe—Al ₂ O ₃ —	1/1				
MgO—SiO ₂					
Mo—Mn—Al ₂ O ₃ —SiO ₂	1/2				

表 3 应力试验简表

燒結溫度 1700°C					
AD 94		AD 96		Al-23	
金属化系統	成功因素	金属化系統	成功因素	金属化系統	成功因素
Mo—Zn	2/4	Mo	1/1	Mo—Al ₂ O ₃ —SiO ₂	1/1
Mo—Ti	2/4	Mo—Fe	1/3	Mo—Ti	1/1
Mo—CeO ₂	1/1	Mo—Ni	1/1		
Mo—Na ₂ CO ₃	1/1	Mo—Al ₂ O ₃ —SiO ₂	1/1		
Mo—K ₂ CO ₃	1/2				
Mo	1/1				
Mo—Fe	3/3				
Mo—Ni	1/1				
Mo—Co	2/2				
Mo—W	1/3				
Mo—MgO—SiO ₂	1/1				

对这些表进行观察研究。最重要的一点是有很多金属或其氧化物可以加入到钼中以产生良好的陶瓷——金属封接。对封接的作用与锰一样或者比它更好的金属或其氧化物不下十六种。

由直接观察可看到，与用94%的瓷比较起来，能用于100%和96%氧化铝瓷的金属化配方系统急剧地减少。因而，这种高氧化铝瓷封接中所增加的困难体现在所有的金属化系统中，而不仅在钼——锰系统中，正象通常为生产所承认的那样。在许多金属化混合物中，随着烧结温度的升高，其中含锰的配方有逐步减少的现象。在1400°C下，在AD-94及AD-96中，除一个配方以外，其余的都带有锰。在1700°C下没有一个配方含锰。这种下降也发生在1500°C及1600°C中。

为了进行100%瓷（AL-23）的封接，在1400°C及1500°C时，大多数情况加些氧化硅是合适的。在1600°C及1700°C下最好向钼中加钛及玻璃。在1300°C下很少能得到有希望的金属化配方，但是以后配方逐步增多，直到1600°C，但在1700°C下就又减少了。

钛是一种高强度封接的常用材料。在1400°C下近似1/3的配方中有钛或氧化钛。而在1500°C时超过半数含钛。在1600°C及1700°C下，此百分数有显著的下降。

仅仅为了促进钼烧结而加入的材料，自1600°C及1700°C时已开始频繁的应用。这些金属有铁、镍、钴及钨，他们在湿的热裂氨气围中保持金属状态。正如“成功因素”所示，在1600°C下将近有40%的配方含有烧结促进剂，而在1700°C下将近占60%含有它。配方中的其他的东西在这些温度下品种比较多，但最普遍的是用含氧化硅的加添物。

虽然未作很多试验，纯钼及钼的氧化物做出许多成功的封接。氧化钼是在1300°C及1400°C下有希望，而纯钼能较好地用于1600°C及1700°C。除了用氧化钼以外，在配方中未曾找到其他氧化物，能超过用相应的纯金属以获得显著的效果，无疑是因为在湿的裂离氨气围中，金属总是会氧化成相当的氧化物。

5. 結論

在研究各种陶瓷上的大量金属化配方，很难只选用某一种封接机理的理论。例如，三氧化钼在1300°C下进行封接，此时玻璃扩散效应不可能有。而对AL-23瓷的封接，也许是只有依赖于化合物的形成，因为此时没有玻璃可利用。

仔细分析本文提供资料后：对玻璃扩散理
(下接第49页)

陶瓷金屬封接中的玻璃扩散机理

S. S. Cole and G. Sommer

作者研究了高氧化铝陶瓷——金属封接的基本粘結机理。建立一种封接理論；此理論认为：高氧化铝瓷的玻璃相渗透到钼基涂层間隙中去。研究是利用钼——錳，钼——鈦及純钼金属在 94 及 99% 氧化铝上进行。亦研究了钼或附加金属形成化合物的可能性。已找到一种将任何反应相或者渗透相找出来并加以認明的方法。

I. 序 言

有关陶瓷——金属封接的粘結机理問題是探索了多年的題目。解决这些問題对創造新的及改进旧的封接工艺，同时控制制造过程是有价值的。目前陶粉——金属封接在电子学領域及与之有关的工业中所处的重要地位更要求在这方面有更深入的了解。

封接的粘結机理研究工作到現在作得并不多。这方面的第一个意見是 Pulfrich 提出的，他认为金属分子机械地吸留在玻璃相中。某些工作者⁽²⁻⁵⁾曾报导过在“陶瓷金属”(Cermet)研究方面的金属——陶瓷反应机理，但是把这些工作应用到封接中去并不那么容易做到。到目前为止重要的論据之一是 Pincus⁽⁶⁾提供的。他首先指出，当在钼金属化組成中用上象錳之类的金属时，此金属在湿氢中要被氧化。他最后归結为氧化錳由于同陶瓷发生反应而形成鋁酸錳（尖晶石）之类的化合物，它填充了钼的空隙，因而将钼涂层固着于陶瓷結構中。在以后的一篇文章中 Pincus⁽⁷⁾提出需要微量的氧化钼作为有效封接的促进剂，可惜这方面的机理沒有报导。Cole 及 Hynes⁽⁸⁾报导过高氧化铝瓷体的玻璃含量經过变化后封接强度对陶瓷中玻璃含量也可能对玻璃成分有很大的依賴性，可惜沒有提出封接机理。在研究过 MnO 与 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 及 CaO 的反应能力以后，Denton 及 Rawson⁽⁹⁾同意早先的粘結机理，并指出可能形成鋁酸錳以外的其他化合物。

因得到 Cole 及 Hynes 工作的启示，同时

也逐漸感到封接强度对玻璃相有很大依賴性，而提出本研究报告。如果形成某化合物确实对粘結有所貢獻，沒有理由认为不論在氧化铝瓷中玻璃相含量多少，都不能形成化合物。因而作者认为一种尚未被发现的机理是在起着作用，此机理认为粘結密切地依賴于玻璃相，并且很可能依靠着玻璃往燒結过程中产生的钼的隙縫里扩散的作用。

II. 方 法

这部分封接机理研究分四个方面同时进行。其中之一是用一系列热力学計算来确定用作涂层的金属于湿氢中氧化的趋势。第二方面研究是分析在金属化过程中可能生成的反应物。第三方面研究是观察封接的显微照片，这些是采用二种基本金属化成分在各种溫度下，与有玻璃相或无玻璃相的高氧化铝瓷封接的照片。第四方面研究是結合显微照相法的研究測定結合处的封接件拉伸强度。

决定只研究钼——鈦系統，钼——錳系統同时选用 100% 钼混合物以供比較。有玻璃相氧化铝瓷选用 Coors AD-94 陶瓷，而 Coors AD-99 作为无玻璃相陶瓷。虽然有 1% 左右的玻璃相存在于 AD-99 中，但仍认为是最佳的，因为它表面特征与气孔度方面是与 AD-94 相似的。使用蓝宝石或多孔性的 100% 氧化铝之类的材料会因結構变化而比用 AD-99 中引入微量的玻璃影响更大。在某些研究試驗中用蓝宝石作为一种驗證化学反应的氧化铝来源。研究选用 1500°、1600° 及 1700°C，因为更低溫度已

为 Pincus 报导过，而较高温度在本实验室封接中已很普通。拉力试验方法选用 A. S. T. M. 法，因为这种试验广泛地用于生产。整个金属化过程在露点为 +30°C 的裂离氨气气氛中进行。使用钼屏的电阻炉及钼舟。

(1) 热力学计算

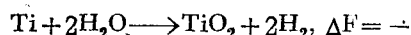
在开始对粘附机理作任何考虑之前，最好先确定与陶瓷接触的金属之容易被氧化的程度。因为是在氢气或裂离氨气气氛中进行工作，初步猜想似是全部金属均趋向于维持元素的形式。但是这个推断被实际存在的大量水汽所否定。下表计算了在下列反应中的自由能变换⁽¹⁰⁾：



28,930卡 在1000°K



8,300卡 在1000°K



49,610卡 在1000°K

这些数值表明 MoO 及 TiO₂ 在有等量的氢气及水汽系统中平衡后是稳定的。在裂离氨炉子中，主体是氢气但是具有露点为 +30°C 的微量水汽。由下列气相反应公式可断定此结果的趋势是促使上述反应往右边发展。

$$F = -RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$$

当在所给温度下 $F/-RT$ 的数值大于 $\ln P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 时，在此露点下金属氧化物趋向还原。条件相反时，趋向亦反转过来。对露点由 -20°到50°C，温度范围在1500°K以下范围内将前述反应应用数学来验算。根据上述结果，用自由能变换来验算，预告上述各反应是氧化反应唯一可能得到的结论是：不管一开始的氧化情况如何，最后总是变成 MnO 及 TiO₂。

钼的情况并不那么简单，至少有三种氧化物存在，亦即 Mo₂O₃，MoO₂ 及 MoO₃。其中关于 MoO₂ 方面有很大量的工作报导。此氧化物的形成对温度及露点很敏感，此间关系最好用 $\log P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 与温度倒数的关系图来说明。

各个研究者⁽¹¹⁻¹⁵⁾所作的报导均表明于图1中。人们马上可见到，这些数值的分散性很厉害。图中说明：如选用落到平衡曲线下面及右边的温度及露点，则金属趋于稳定。如果点子落到曲线左边及上边则会形成 MoO₂ 而且会是稳定态的。陶瓷——金属封接所用的露点范围内，温度范围大约在200°C到1500°C之间，MoO₂ 能否形成仍值得争论。由此可得唯一结论是：根据现有资料，热力学推演不适用于金属化系统的钼部分。有必要找到决定氧化钼存在的其他方法。

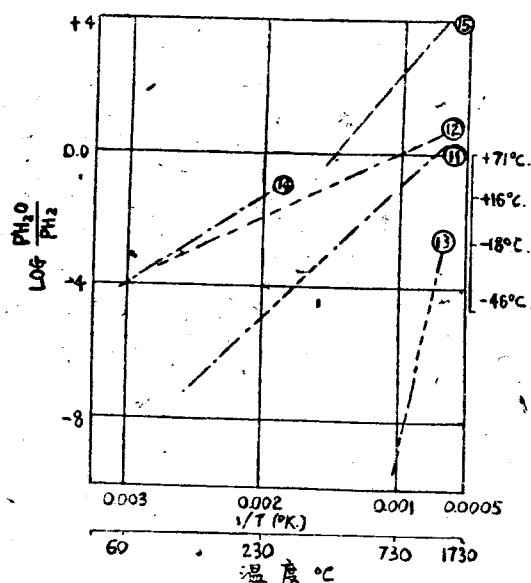


图1
Mo + 2 H₂O ⇌ 2 H₂ + MoO₂ 平衡常数随温度的变化。曲线上的号码对应于书中脚注的资料。

(2) 化学反应研究

前边预计在金属化的条件下会形成 TiO₂ 及 MnO 下一步骤是将钼及钛放于实际的炉子条件下来证实这种反应。所采取的措施是在钼坩埚中放入大小为 5μ 的钛粉及钼粉并于露点 +30°C，温度为1500°C下加热1/2小时。经X射线折射分析，发现正如所期望的那样全部氧化成 MnO 及 TiO₂。

对待钼的问题，几乎用完全两样的方法来解决，MoO₂ 及 MoO₃ 二者是易挥发的⁽¹⁶⁾。

这就决定用测定重量损失的办法来获得氧化生成物的近似值。采用粒度 5 微米的铝粉经过 150°C 24 小时—烘干以后，在铝坩埚中加热，升温速度为每分钟 50°C，露点为 +30°C。试样在各温度下保温 30 分钟。用 2 克重试样中重量损失测到五位有效数字。他的结果示于图 2。

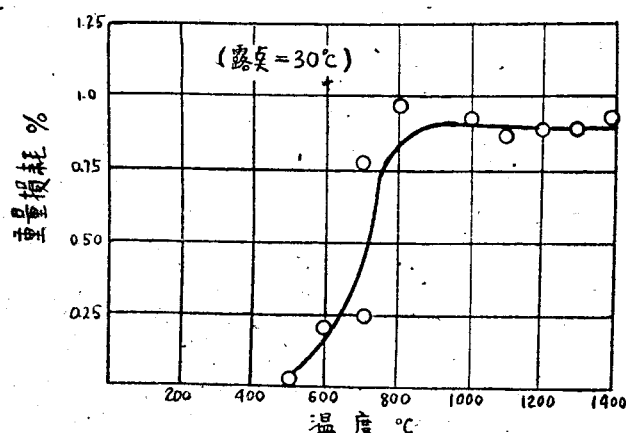


图 2 铝粉的重量损失随温度的变化。

进一步的研究任务是确定在金属化混合物中任何一种成分是否有可能同瓷中氧化铝发生反应。正如 Pincus⁽¹⁷⁾ 所指出 MnO 确实最可能与 Al_2O_3 作用形成铝酸锰尖晶石。问题是这种现象能否发生，特别是在此温度和这种气氛条件下这反应是否产生？对 TiO_2 存在有同样问题，参考相图⁽¹⁸⁾可发现 1705°C 的低共熔体的存在，并且可能形成 $TiO_2 \cdot Al_2O_3$ 。关于预报铝——氧化铝及氧化铝——氧化铝系统的相图资料现在找不到。

在深入研究化学反应对封接件粘结的影响方面采用二种办法。其中之一是将 3 μ 的试剂纯的 MnO 和分子百分数相等的 Al_2O_3 混合；对 TiO_2 及 Al_2O_3 亦同样处理。而对 Mo 将采用重量百分数相等的铝及 Al_2O_3 。将氧化锰——氧化铝混合物于 1500°C，露点 +30°C 下焙烧 1/2 小时。钛混合物烧到 1600°C，而铝混合物烧到 1700°C，时间露点同上。锰及钛的温度之所以这样选是因为当将它们用作金属化混合物时，在这些条件能产生最强的封接。对铝混合物选用 1700°C 温度是因为如果能够产生化学

反应的话，只有在较高的温度下可能性更大些。由此产生的产品经 X 射线折射法进行检查。

X 射线分析得到下列结果：在氧化锰—氧化铝试样中找不到 Al_2O_3 ，只有少量的 MnO。所得产品大部分由第三相构成，但是首先不能辨出它是什么，而且它不是铝酸锰尖晶石。在二氧化钛—氧化铝试样中找不到 TiO_2 ，只有少量的 Al_2O_3 。又是一个无法辨认的第三相。在铝—氧化铝试样中只发现铝及氧化铝，没有一点氧化铝或反应物。

用以确定氧化铝的反应化合物形成趋势的第二种试验方法是将同样的氧化锰，二氧化钛及铝分别与蓝宝石放在一起。这些试样在与前面讨论过的粉末系统同样的温度，时间下烧结。由此产生的试样取断面并经金相制切片工艺抛光后示于图 3。第三相在氧化锰试样中已看得很清楚，但在

钛或铝系统中什么也未找到。要使钛及铝烧结并与蓝宝石结合在一起确实遇到些困难，所看到的自由的海绵状结构正说明这一点。封接件之比较，可获得最说明问题的资料。所选的三种配方如下，20% 锰及 80% 铝，它是大多数工业用金属化的基本组成；3% 钛及 97% 铝，经鉴定它是生产高质量封接件的方法；100% 铝，它是为了作比较而选用的。这些配方用于 AD-94 及 AD-99 陶瓷并在 1500°，1600° 及 1700°C 下烧结 30 分钟。把上面所述这些可变因素组合起来将形成两 three 套试验。接着这些试验制得各种金属化试件。试件用金刚石轮剖开并埋到环氧树脂中 (Araldite 502)。在流水冲洗下，顺序地用 100—，150—，240—，320—400—及 600—号粒度砂纸上进行粗磨。用粒子大小为 15，6 及 1 微米的粘在照相纸背面的金刚石粉来抛光⁽¹⁹⁾，照相纸是粘在黄铜的抛光轮上。用酒精作滑润剂。最后一道抛光工序用绸布及粒度 0.1 微米氧化铝来完成。永远用金属化面作参考面以保持样件的平度。

所有显微照片在具有反射光的 Vicker 投射显微镜中照得。用一 8mm 的物镜，将虚象放大 10

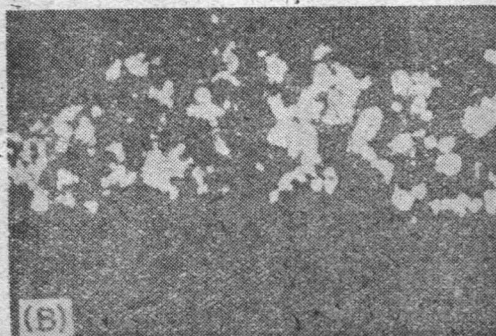
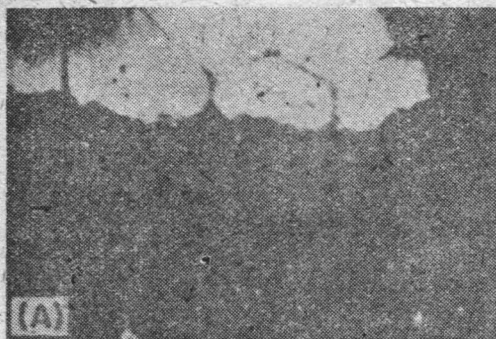


图 3 蓝宝石上的金属化材料。(A)MnO + 蓝宝石, 在1500°C下; (B)TiO₂ + 蓝宝石, 在1600°C下; (C)Mo + 蓝宝石, 在 1700°C 下。
(× 500)

倍的目镜及长 79mm 的镜筒以获得1000的放大

这方面研究所进行的最后一项工作是试图取出并分析存在于钼涂层隙缝中的未知相, 同时作者认为它是由陶瓷中渗透出来的玻璃相。此工作在AD-94陶瓷的涂层中进行, 涂层含有 20% 钼 80% 钨, 并在 1500°C 烧结 1/2 小时。

然后将金属化层由陶瓷上剥离下来。此含有未知相的薄层放在 HNO₃ 溶液中, 另外滴入少量的 HCl, 往后将溶液加热到 160°F 左右。作用完全停止后, 在溶液中剩下少量的透明小

片, 这些东西先假设他是未知相。将这些小片由溶液中取出并加彻底冲洗。用光谱分析及 X 射线法来进行分析。分析发现氧化铝, 镁及硅同时具有尖晶石结构。至于每种成分的相对浓度还不能加以估计。这种分析很符合于由铝酸镁尖晶石沉淀出来的玻璃材料。

(3) 金相腐蚀的研究

如本节前面所述, 可以相信, 通过用玻璃含量高低不同的氧化铝所得的封接件的比较, 及用三种各有特色的金属化配方所得倍数。所用光源是碳弧。因为金属层与陶瓷的反射有很大的不同, 不能用普通的金相腐蚀感光板。最后选用反差低的 Kodak 底片。

一张典型的显微照片示于图 4。个别的相已表示出来并加以标注。本次研究所得的显微照片示于图 5、6 及 7。

铂晶粒 钨料



玻璃空
氧化隙
相 铝
晶粒

图 4 典型的 AD-94 瓷封接(×1000)

(4) 封接强度的评价

封接件机械强度的估价是对封接机理研究的一项重大贡献, 这些封接件是在已掌握其性能变化的陶瓷件上, 采用各种金属化成分而得到的。试件制造所用的金属化成分, 烧结温度及陶瓷种类, 都和金属腐蚀试验的一样。金属化混合物在钢球磨机中磨 24 小时, 用硝化纤维作粘合剂及醋酸戊酯作溶剂, 而且用手工将

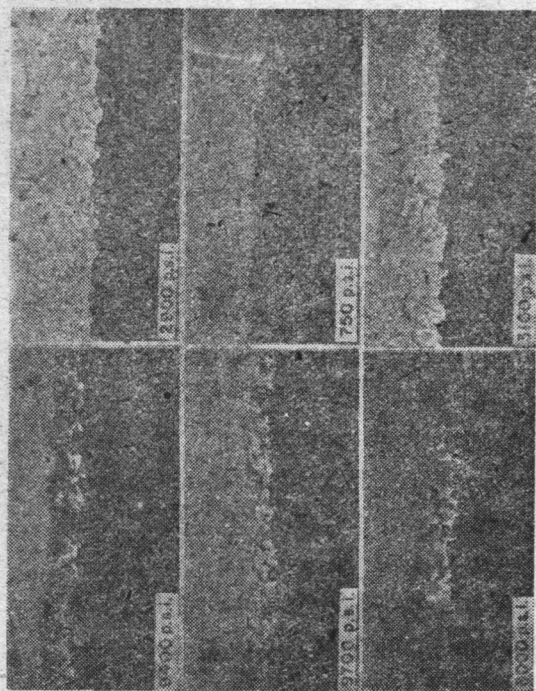


图 5 锡-锡封接的显微照片。(×500)

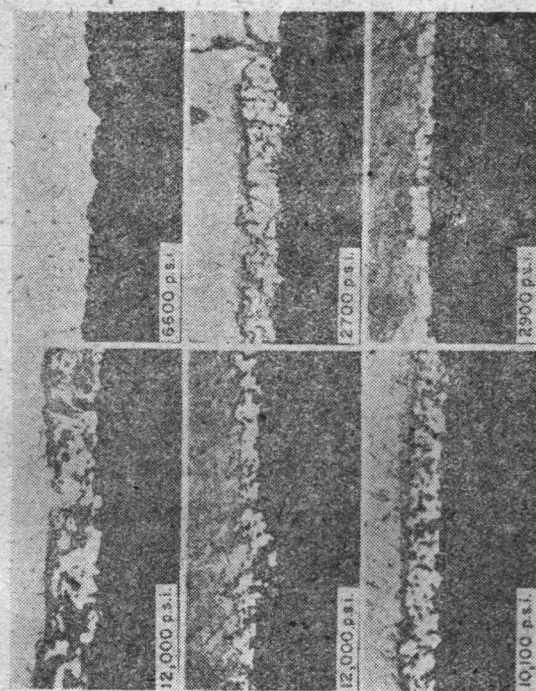


图 6 锡-锡封接的显微照片。(×500)

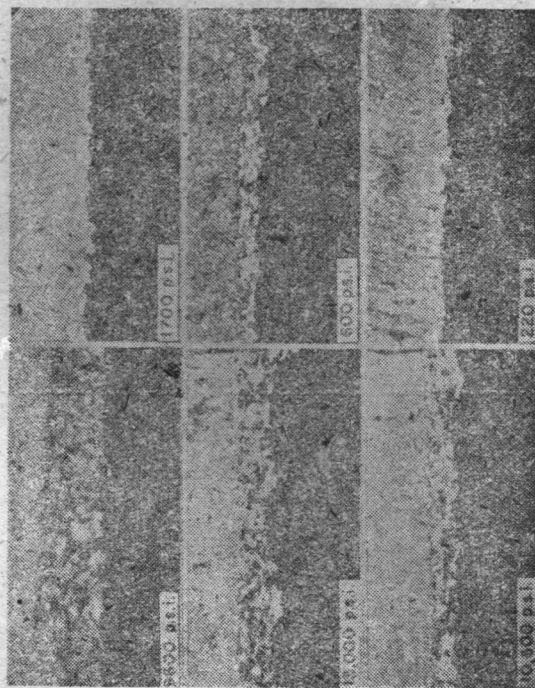


图 7 锡封接的显微照片。(×500)

混合物涂到按着 A. S. T. M. 标准制作的陶瓷封接試件上。試样象以前討論过的那样燒結，而且在硫酸鎳電解槽中電鍍。用 0.004 吋的銅鋁料圈在 1140°C 下焊接。焊料熔融後保溫 2 分鐘。試样在 Baldwin-Lima 萬能試驗機上一直加載到毀壞為止，所用的加載速度為每分鐘 600 磅，採用裝置以保證試件軸心與拉力軸心相合。實驗結果示於表 1。

表 1 拉力試驗結果

陶 瓷 種 類*	金屬化燒 結 溫 度 °C	封接件的拉伸強度 (磅/吋 ²)		
		80% Mo 20% Mn	97% Mo 3% Ti	100% Mo
AD-99	1700	2900	6600	1700
	1600	750	2700	600
	1500	3100	2900	220
AD-94	1700	9400	12000	9600
	1600	9700	12000 ⁺	13900
	1500	8000 ⁺	10100	10600

* Coors 陶瓷公司及 Golden, Company 命名。

+ 凡百次實驗結果的平均值。

III 結果討論

无可怀疑的是包括錳及鈦的大多数用以金屬化的材料，一定会形成氧化錳及二氧化鈦，而在它們在氫氣中以及燒結時通常所遇到的露點條件下是穩定的。圖 2 也示出沒有基礎証實氧化鋁在高溫下能够存在的理論。此圖指示出反映三氧化鋁之形成及蒸發的重量損失。資料指示氧化物只有在 800°C 以下才能形成，不管試样在此範圍內某一溫度下保溫，還是當升高溫度時穿過此溫度範圍時，一但超過 800°C 氧化物的產生就被阻止，直到當冷卻時又經過 800°C 或者更低溫度，才又產生氧化物。

對各種金屬化組成與氧化鋁的反應產物進行 X 射綫分析表明，在所選用的溫度及氣圍條件下，氧化鈦-氧化鋁及氧化錳-氧化鋁系統是有可能形成第三相。但是在此條件下，任何一種鋁-氧化鋁化合物的形成是可疑的。當 MnO 在藍寶石上燒結時發現有顯著不同的相，

這點更進一步証實錳-氧化鋁化合物形成的可能性。因而通過前述的觀察，在選用適當的條件下時，發生化學反應已得到証實。問題是在現實情況下，金屬化配方當用到多晶的氧化鋁表面時，這些化合物能否形成？

當將在各種不同條件下所得封接試样的強度進行檢查時，揭露了 AD-94 及 AD-99 陶瓷的明顯的不同點。AD-94 陶瓷的封接強度較強且大体一致。AD-99 陶瓷所得的封接較弱，這種瓷的封接強度隨燒結溫度的提高而增強。在 AD-99 上純鋁及鋁-鈦制得的封接件反映出明顯的不同。

此研究工作所獲得的最說明問題的材料能够在顯微照片（圖 5，6 及 7）中找到。首先而且是極重要的是觀察到 AD-99 及 AD-94 所得的封接件有明顯的不同樣子。在所有情況下，在 AD-94 封接件的鋁層的孔隙中充滿灰色的相，這種情況在 AD-99 封接件上完全沒有。在 AD-99 中空隙是被鋁料所填滿，這就說明這些空隙在焊接以前是空的。在這兩系統的唯一基本不同點是陶瓷中所含的玻璃百分數有明顯的差別。經仔細的觀察証明縫不能是空的。圖 6 (AD-94 在 1700°C) 清楚地表明：在鋁中有空隙又有玻璃相。圖 5 (AD-94，在 1700°C) 特別清楚地看到有玻璃相滲透到鋁中去。唯一適合於這種情況的結論是在陶瓷中有玻璃時，玻璃相由陶瓷擴散出來牢固的被復在 Mo 層上。這一結論可以通過對玻璃相的分析來進一步証實。分析結果，發現這種相是一種有輕微的析晶的玻璃結構。

通過更仔細的觀察顯微照片。可以看到用 AD-94 瓷封接的大多數情況下，有一條很清楚的綫將焊料同鋁分開。被焊料浸潤得更好的 AD-99 瓷封接件上沒有這條綫。這可能是玻璃不僅填滿鋁層中的空隙，而且也將整個鋁表面濕潤。玻璃層很薄而且還可能破裂，因而不至於阻止電鍍進行。同時鋁整個兒被玻璃浸潤因而可能妨礙鋁顆粒燒結在一起。這種情況幫助說明為什麼，對 AD-99 瓷需要更高的燒結

溫度才能得到較高的封接強度，而對於 AD-94 瓷的封接沒有這種效應。

既然在 AD-99 封接件中沒有玻璃存在，必須要找尋另外的機理來解釋粘結過程，雖然這種封接件比較起來強度是很脆弱的。在這種情況下，如前所述，金屬化所用的各成份可能反應而形成一種能與氧化鋁和鉬互相濕潤的化合物。與使用純鉬情況相反，鉬-鈦系統的封接較牢固也說明了這一點。也許是發生固態的離子交換結果使頭幾層分子粘結起來。不管怎樣，在含量很高的氧化鋁系統中結合現象在含量低的氧化鋁封接中也有，不過對封接強度的貢獻很小。

最後觀察 AD-94 瓷的封接。比較鉬-鈦，鉬-錳或純鉬封接的顯微照片，不管金屬化組成如何都是極相似的。封接強度都差不多其中除二個例子外尚需更多的試樣來得到更確實的數據，這二個例外是 1500°C 下的鉬錳封接及 1600°C 下的鉬鈦封接。這些強度數據是數百次生產控制試驗而得，所以是在統計基礎上堅實的。MnO 或 TiO₂ 等附加氧化物的作用可能是玻璃相形成固溶體，並進而促進濕潤作用或者改進玻璃強度。它們的存在對促使玻璃的擴散似乎並不顯得很必需。

IV 結 論

鉬層與含玻璃相的高氧化鋁陶瓷的粘結原因是陶瓷中之玻璃相擴散到多孔鉬的隙縫中去。在鉬層中附加的金屬或者他們的氧化物的存在結果使它們進入到玻璃相的固溶體中。這種加入結果使玻璃相的性質有所改變，而使封接強度發生變化。對含少量或者沒有玻璃相的氧化鋁來說，粘結機理似乎為另一種機理，可能是屬於化學性質的，也可能是固態反應性質的。

參考文獻

1. Hans Pulfrich, "Ceramic-to-Metal Seal", U.S. Pat. 2,163,407, June 20, 1939; Ceram. Abstr., 18[8] 226 (1939).
2. F. H. Norton, W. D. Kingery 等 "Study of

Metal-Ceramic Interactions at Elevated Temperatures", U.S. Atomic Energy Comm., Natl. Sci. Foundation, Washington D.C. NYO-3144, 83 pp. (1953).

3. H. W. Barr, L. E. Marchi 等 "Application of Fundamental Concepts of Bonding Metals and Ceramics", Armour Research Foundation, Chicago, Ill., October 1953; Office of Technical Services, Washington, D.C. PB-117936, AD 10554; Ceram. Abstr., 1954, August, p. 142f.
4. W. D. Kingery, "Metal-Ceramic Interactions": I. Factors Affecting Fabrication and Properties of Cermet Bodies", J. Am. Ceram. Soc., 36 [11] 362-65 (1953).
5. G. Economos and W. D. Kingery, "Metal-Ceramic Interactions: I. Metal-Oxide Interfacial Reactions at Elevated Temperatures," *ibid.*, [12] 403-409.
6. A. G. Pincus, "Metallographic Examination of Ceramic-Metal Seals", J. Am. Ceram. Soc., 36 [5] 152-58 (1953).
7. A. G. Pincus, "Mechanism of Ceramic-to-Metal Adherence-Adherence of Molybdenum to Alumina Ceramics," Ceram. Age, 63 [3] 16-20, 30-32 (1954); Ceramic Abstr., 1955, March, p. 53f.
8. S. S. Cole, Jr., and E. J. Hynes, Jr., "Some Parameters Affecting Ceramic-to-Metal Seal Strength of a High-Alumina Body" Am. Ceram. Soc. Bull., 37 [3] 135-38 (1958).
9. E. P. Denton and H. Rawson, "Metallizing of High-Al₂O₃ Ceramics," Trans. Brit. Ceram. Soc., 59 [2] 25-37 (1960); Ceram. Abstr., 1960, July, p. 163e.
10. Oswald Kubaschewski and E. L. Evans, *Metalurgical Thermochemistry*, Vol. I, 3d. ed., Table E. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958, 426 pp.
11. O. Kubaschewski and E. L. Evans, *op. cit.*, p. 335.
12. W. H. Kohl, *Materials and Techniques for Electron Tubes*, pp. 324-28. Reinhold Publishing Corp., New York, 1960, 638, pp.; Ceram. Abstr., 1960, July, p. 183c.
13. American Welding Society *Brazing Manual*, pp. 44, 45, Reinhold Publishing Corp., New York, 1955, 202 pp.
14. W. H. Chang, "Dew Point-Temperature Diagram for Metal-Metal Oxide Equilibria in Hydrogen Atmospheres," *Welding J.* (N.Y.), 35 [12] 622-24s (1956).
15. Saul Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, p. 821, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949, 882.
16. W. H. Kohl, *op. cit.*, p. 325.

(下接第24頁)

可靠的金属-陶瓷封接用的陶瓷-金属化带

H. D. Doolittle, K. Ettre, P. F. Varadi

提要: 本文介绍了一种陶瓷金属化的方法, 它提高了用硬焊料进行金属-陶瓷封接的可靠性, 并且使生产自动化

具有可能性。其新工艺是利用“金属化带”, 它是由本身支持的可塑性带状物组成, 其中包有金属化的粉末和合适的粘剂(聚甲基丙烯酸型树脂)。所制得的带具有十分均匀的厚度, 密度和表面光洁度。对在使用前预先制备的带料而言, 所有这些性质都能人为地控制。用十分简单的方法, 能将预先制备的金属化带粘附于陶瓷表面上; 或是采用合适的溶剂, 以便在金属化带与陶瓷间形成粘结。或是采用热粘法。本文将介绍对预先制备的金属化带所用的材料和制造方法以及它和陶瓷的粘结法。

因为用此法可以在陶瓷上涂附十分均匀的金属层, 这就使我们有可能来研究金属化厚度和不同的材料对于金属-陶瓷端面封接的封接强度和真空性能的影响。

可靠性。

引言

陶瓷金属封接通常利用各种不同的 SIMEPP (烧结金属粉末的过程)。封接工艺来进行, 这种工艺的基本过程已由 Pulfrich¹, Nolte 和 Spurck² 介绍过。这个过程是把合适的金属或是金属化合物的混合粉末的薄层涂敷于陶瓷表面上。在高温下, 将该层烧结, 从而形成与陶瓷体的粘结。然后再对这些金属化陶瓷进行电镀, 以准备钎焊。在陶瓷面上复盖一层薄的金属粉末层, 在今天已由下列方法之一来完成: 涂刷法, 喷涂法, 印刷法或丝版套印法, 这些工艺之差别仅仅在于涂复方法的不同。先制出金属粉末和含有某些粘剂剂和增塑剂的有机溶剂的悬浮液, 然后用上述方法之一, 将这种悬浮液涂复于瓷面上, 这些方法的缺点是在于: 随着时间的增长有机溶剂将不断地蒸发, 因而造成悬浮液的浓缩, 这就使得在不断的制备过程中, 不仅是每天, 甚至是每小时, 其涂层都是变化的。显然, “悬浮液的成份, 浓度和粘度对于在瓷体上得到均匀且合适厚度的涂层是十分重要的。”³

在陶瓷封接类型中, 对金属化层的厚度, 密度或表面光洁度等的任何变化, 对于端面封接的影响最大的; 因此, 我们的工作是要改进陶瓷金属化层的均匀度, 以得到端面封接的可

金属化带的研制

目前, 陶瓷金属化方法是采用液体悬浮液。如果有必要进行大批生产, 对这种工艺要实现机械化是费钱的, 而且悬浮液的干缩和粘度的变化是工艺过程中的经常问题。因此, 多数的大量生产是用手来涂刷或是喷涂, 这时最大的问题是厚度的均匀性及重复性。我们的目的是介绍一种工艺, 预先制备带状的金属化层, 这种“金属化带”将做成卷料的形式, 它具有光滑的表面和十分均匀的厚度及密度, 能很方便的复盖于陶瓷表面上。这种“金属化带”的优点是, 在它使用前, 其所有的性质都能在预先制备的带料时进行控制。

用于金属化陶瓷的带料应该具备下列的性质:

- 1) 它必须含有所要求的金属或金属化合物粉末的成份。
- 2) 带料的厚度和密度必须是均匀的, 且按其能获得最佳封接来进行选择。
- 3) 带料的制备和应用应该是经济的, 以便降低生产成本和提高可靠性。

为满足上述要求, 带料的生产必须如下进行:

- 1) 本身支持物要具有合适的机械性质, 塑