

# 陶瓷-金属材料实用封接技术

高陇桥 编著

化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷-金属材料实用封接技术/ 高陇桥编著 . —北京:  
化学工业出版社, 2005. 3  
ISBN 7-5025-6695-3

. 陶... . 高... . 陶瓷-工程材料-连接技术  
金属材料-连接技术 . TB321 TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 014704 号

---

陶瓷-金属材料实用封接技术

高陇桥 编著

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 韩庆利

责任校对: 宋 玮

封面设计: 潘 峰

\*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

[http:// www .cip .com .cn](http://www.cip.com.cn)

\*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 720mm × 1000mm 1/ 16 印张 15 字数 283 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6695-3/ TB · 119

定 价: 35.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 序

21 世纪是知识经济时代，是科学技术飞速发展的年代，以科学技术为核心的知识是最重要的战略性基础资源。真空电子器件已经广泛应用于所有国民经济领域，特别是应用于包括各种电子装备在内的民用和国防等领域。随着真空电子器件进入超高频、大功率、长寿命领域，玻璃与金属封接已不能胜任制管要求，必须采用陶瓷-金属封接工艺。真空电子器件是在高真空 ( $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa) 状态下工作的，对材料的气密性要求很高，对陶瓷-金属封接技术的要求更高。同时，陶瓷-金属封接应用领域不断扩大，从大功率微波管、大电流电力电子器件和高电压开关管等高真空器件，到新型、高效发电系统固体氧化物燃料电池，以及环保、汽车领域不可缺少的传感器等电子器件，都以高精度、高可靠的陶瓷-金属封接技术为基础。这给陶瓷-金属封接技术既带来了前所未有的机遇，也带来了严峻挑战。随着陶瓷-金属封接技术应用领域的进一步扩大，陶瓷-金属封接技术将在广度和深度上得到长足的发展。

陶瓷-金属封接技术是一门多学科交叉的技术领域，是一种实用性、工艺性都很强的技术。它要求陶瓷-金属封接组件必须具有高的结合强度、好的气密性以及优良的热循环等性能。陶瓷-金属封接的稳定性对器件和整机的质量影响极大，甚至产生灾难性的后果。微波管向毫米波大功率发展，对陶瓷-金属封接性能提出了更高的要求；新兴真空开关管和电力电子器件的封接，要比其他真空电子器件要求更严；陶瓷-金属封接技术已成为制约高温固体氧化物燃料电池快速发展的瓶颈之一。所有这些，都使我们有理由进一步关注陶瓷-金属封接技术，加大研发力度，提高工艺水平，完善生产技术，将陶瓷-金属封接技术和产品质量提高到一个新水平。

国内自 1958 年开始研发陶瓷-金属封接技术，到 1970 年初步得到解决，至今，已日臻成熟。40 多年来，本书作者高陇桥教授对我国陶瓷-金属封接技术的发展做出了重大贡献，至今仍耕耘不息，在长期生产和科研实践中，积累了大量经验，取得了丰硕的科研成果。这部专著就是他多年来从事技术研究和工程实践的结晶，书中既有封接机理的基础性描述，也有工程化实例的具体探讨；书中还介绍了国内外许多常用的封接配方和工艺参数，以资同行专家

参考。

相信本书的出版将对同行和相关领域专家、技术人员以很大的帮助和启迪。

中国工程院院士

陈立泉

2005 年 1 月 25 日于北京

# 前 言

就世界范围来说，陶瓷-金属封接技术已经历了 60 多年的生产、发展和逐渐成熟的过程。这项技术最初是适应于真空电子器件的需求而开发起来的，随着科学技术的日益进步，该技术已广泛应用于半导体和集成电路封装、电光源、激光器件、原子能和高能物理、宇航、化工、冶金以及医疗设备等行业，其应用前景经久不衰，日益看好。

本书涉及内容广泛，包括材料（陶瓷、金属、焊料等）、封接工艺（一次和二次金属化、焊接规范、气氛控制等）以及界面显微结构的分析等。这是一本从实践中来，而又能结合我国实际情况上升到理论并着重于生产技术的书，颇具特色。特别是有关封接机理和活化 Mo-Mn 封接技术的内容占有较大篇幅，有详细论述，这与我国行业的现状和发展趋势比较贴近。

虽然我国有许多从事陶瓷-金属封接技术方面研究和生产的专家，并取得了一定的科研成果，但在生产技术上与国外先进国家相比，仍有一定的差距；在生产线上出现的工艺和质量问题也是屡见不鲜。就整体陶瓷-金属封接技术来说，可以认为接近成熟，但并不是非常成熟；还有许多技术，包括封接材料、结构设计、金属化配方，特别是二次金属化工艺、纳米技术的应用等，亟待我们去继续研究、开发。

本书是作者历经 40 年的生产实践和科学实验的总结，其内容会有一定的局限性，在工艺和技术内容的叙述中，也难免会有不尽确切甚至是错误的地方，敬请同行批评指正。

在成书文稿的整理、编排、成稿和出版过程中，一直得到中国矿业大学韩敏芳博士和刘泽同学的帮助，特此表示感谢。同时也感谢书中所有被引用文献的作者的支持和帮助。最后要特别感谢陈立泉院士为本书欣然作序。

编 者

2005 年 1 月

# 目 录

|       |                                                            |    |
|-------|------------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 | 陶瓷-金属封接工艺的分类、基本内容和主要方法 .....                               | 1  |
| 1.1   | 陶瓷-金属封接工艺的分类 .....                                         | 1  |
| 1.2   | 陶瓷-金属封接工艺的基本内容 .....                                       | 2  |
| 1.2.1 | 液相工艺 .....                                                 | 2  |
| 1.2.2 | 固相工艺 .....                                                 | 4  |
| 1.2.3 | 气相工艺 .....                                                 | 6  |
| 1.3   | 陶瓷-金属封接工艺的主要方法 .....                                       | 7  |
| 第 2 章 | 真空电子器件用陶瓷-金属封接的主要材料 .....                                  | 9  |
| 2.1   | 概述 .....                                                   | 9  |
| 2.2   | 陶瓷材料 .....                                                 | 11 |
| 2.2.1 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 瓷 .....                     | 12 |
| 2.2.2 | BeO 瓷 .....                                                | 17 |
| 2.2.3 | BN 瓷 .....                                                 | 26 |
| 2.2.4 | AlN 瓷 .....                                                | 30 |
| 2.2.5 | 高温瓷釉 .....                                                 | 38 |
| 2.2.6 | 精细陶瓷的超精密加工 .....                                           | 49 |
| 2.3   | 金属材料 .....                                                 | 54 |
| 2.3.1 | W、Mo 金属 .....                                              | 54 |
| 2.3.2 | 可伐等定膨胀合金 .....                                             | 56 |
| 2.3.3 | 特种 W、Mo 合金 .....                                           | 58 |
| 2.3.4 | 无氧铜和弥散强化无氧铜 .....                                          | 61 |
| 2.3.5 | 焊料 .....                                                   | 65 |
| 第 3 章 | 陶瓷金属化及其封接工艺 .....                                          | 70 |
| 3.1   | 引言 .....                                                   | 70 |
| 3.1.1 | 金属化粉及其配方 .....                                             | 70 |
| 3.1.2 | 金属化配膏的涂层 .....                                             | 71 |
| 3.1.3 | 金属化烧结工艺 .....                                              | 71 |
| 3.1.4 | 等静压陶瓷金属化 .....                                             | 71 |
| 3.2   | 95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 瓷晶粒度对陶瓷强度和封接强度的影响 ..... | 72 |

|       |                                                        |     |
|-------|--------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.1 | 概述 .....                                               | 72  |
| 3.2.2 | 陶瓷样品的制备 .....                                          | 74  |
| 3.2.3 | 晶粒度的测定 .....                                           | 74  |
| 3.2.4 | Mo 粉颗粒度 FMo-01 .....                                   | 75  |
| 3.2.5 | 金属化配方和规范 .....                                         | 75  |
| 3.2.6 | 不同晶粒度的陶瓷强度和对封接强度的影响 .....                              | 75  |
| 3.2.7 | 讨论 .....                                               | 78  |
| 3.2.8 | 结论 .....                                               | 82  |
| 3.3   | 表面加工对陶瓷强度和封接强度的影响 .....                                | 83  |
| 3.3.1 | 概述 .....                                               | 83  |
| 3.3.2 | 实验材料和方法 .....                                          | 84  |
| 3.3.3 | 实验结果 .....                                             | 85  |
| 3.3.4 | 问题讨论 .....                                             | 90  |
| 3.3.5 | 结论 .....                                               | 94  |
| 3.4   | 95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 瓷中温金属化配方的经验设计 ..... | 95  |
| 3.4.1 | 概述 .....                                               | 95  |
| 3.4.2 | 金属化配方中活化剂的定性选择 .....                                   | 95  |
| 3.4.3 | 活化剂质量分数的定量原则 .....                                     | 96  |
| 3.4.4 | 问题讨论 .....                                             | 98  |
| 3.4.5 | 具体计算 .....                                             | 99  |
| 3.4.6 | 结论 .....                                               | 100 |
| 3.5   | 常用活化 Mo-Mn 法金属化时 Mo 的化学热力学计算 .....                     | 100 |
| 3.5.1 | 概述 .....                                               | 100 |
| 3.5.2 | 化学热力学计算 .....                                          | 101 |
| 3.5.3 | 实验结果与讨论 .....                                          | 104 |
| 3.5.4 | 结论 .....                                               | 106 |
| 3.6   | 活化 Mo-Mn 法陶瓷-金属封接中玻璃相迁移方向的研究 .....                     | 106 |
| 3.6.1 | 概述 .....                                               | 106 |
| 3.6.2 | 实验方法 .....                                             | 106 |
| 3.6.3 | 实验结果与讨论 .....                                          | 107 |
| 3.6.4 | 结语 .....                                               | 110 |
| 3.7   | 活化 Mo-Mn 法陶瓷金属化时 Mo 表面的化学态——AES 和 XPS 在封接机理上的应用 .....  | 111 |
| 3.7.1 | 引言 .....                                               | 111 |
| 3.7.2 | 实验程序 .....                                             | 112 |
| 3.7.3 | 表面分析和结果 .....                                          | 114 |

|        |                                                                  |     |
|--------|------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.7.4  | 结论                                                               | 118 |
| 3.8    | 陶瓷低温金属化机理的研究                                                     | 118 |
| 3.8.1  | 引言                                                               | 118 |
| 3.8.2  | 实验方法和程序                                                          | 120 |
| 3.8.3  | 实验结果                                                             | 120 |
| 3.8.4  | 问题讨论                                                             | 123 |
| 3.8.5  | 结论                                                               | 127 |
| 3.9    | 电力电子器件用陶瓷-金属管壳                                                   | 127 |
| 3.9.1  | 引言                                                               | 127 |
| 3.9.2  | 管壳生产的工艺流程                                                        | 128 |
| 3.9.3  | 管壳用陶瓷零件                                                          | 128 |
| 3.9.4  | 管壳用金属零件                                                          | 129 |
| 3.9.5  | 陶瓷-金属封接结构                                                        | 130 |
| 3.9.6  | 国内和国外管壳生产的不同点和差距                                                 | 132 |
| 3.10   | 陶瓷金属化厚度及其均匀性                                                     | 133 |
| 3.10.1 | 引言                                                               | 133 |
| 3.10.2 | 活化 Mo-Mn 法金属化层厚度和过渡层的关系                                          | 134 |
| 3.10.3 | 金属化层厚度和组分的均匀性                                                    | 134 |
| 3.10.4 | 手工笔涂法和丝网套印法的比较                                                   | 135 |
| 3.10.5 | 结论                                                               | 136 |
| 3.11   | 活化 Mo-Mn 法金属化机理—— $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 物相的鉴定 | 137 |
| 3.11.1 | 引言                                                               | 137 |
| 3.11.2 | 实验程序和方法                                                          | 138 |
| 3.11.3 | 结果和讨论                                                            | 138 |
| 3.11.4 | 结论                                                               | 141 |
| 3.12   | 封接强度和金属化强度                                                       | 141 |
| 3.12.1 | 引言                                                               | 141 |
| 3.12.2 | 实验程序                                                             | 142 |
| 3.12.3 | 实验结果                                                             | 142 |
| 3.12.4 | 讨论                                                               | 143 |
| 3.12.5 | 结论                                                               | 145 |
| 3.13   | 陶瓷-金属封接生产技术与气体介质                                                 | 145 |
| 3.13.1 | 应用                                                               | 145 |
| 3.13.2 | 讨论                                                               | 149 |
| 3.13.3 | 结论                                                               | 149 |
| 3.14   | 不锈钢-陶瓷封接技术                                                       | 150 |

|        |                                                                          |     |
|--------|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.14.1 | 常用封接不锈钢的分类和特点 .....                                                      | 151 |
| 3.14.2 | 典型的几种不锈钢-陶瓷封接结构 .....                                                    | 152 |
| 3.14.3 | 结论 .....                                                                 | 155 |
| 第 4 章  | 活性法陶瓷-金属封接 .....                                                         | 156 |
| 4.1    | 引言 .....                                                                 | 156 |
| 4.2    | 95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 瓷 Ti-Ag-Cu 活性金属法化学反应封接机理的<br>探讨 ..... | 157 |
| 4.2.1  | 化学反应的热力学计算 .....                                                         | 158 |
| 4.2.2  | 热力学计算修正项的引入 .....                                                        | 158 |
| 4.2.3  | 真空度对化学反应的影响 .....                                                        | 159 |
| 4.2.4  | 封接温度对化学反应的影响 .....                                                       | 159 |
| 4.2.5  | Ti-Ag-Cu 活性法封接机理模式的设想 .....                                              | 160 |
| 4.3    | 提高活性法封接强度和可靠性的一种新途径 .....                                                | 161 |
| 4.3.1  | 概述 .....                                                                 | 161 |
| 4.3.2  | 实验方法和结果 .....                                                            | 161 |
| 4.3.3  | 问题讨论 .....                                                               | 163 |
| 4.3.4  | 结论 .....                                                                 | 165 |
| 4.4    | Ti-Ag-Cu 活性合金焊料的新进展 .....                                                | 165 |
| 4.4.1  | 概述 .....                                                                 | 165 |
| 4.4.2  | WESGO 产品 .....                                                           | 166 |
| 4.4.3  | 北京有色金属研究总院产品 .....                                                       | 167 |
| 4.4.4  | 结论 .....                                                                 | 168 |
| 4.5    | ZrO <sub>2</sub> 陶瓷-金属活性法封接技术的研究 .....                                   | 168 |
| 4.5.1  | 概述 .....                                                                 | 168 |
| 4.5.2  | 实验程序和方法 .....                                                            | 168 |
| 4.5.3  | 实验结果和讨论 .....                                                            | 169 |
| 4.5.4  | 结论 .....                                                                 | 171 |
| 4.6    | 活性法氮化硼陶瓷和金属的封接技术 .....                                                   | 172 |
| 4.6.1  | 概述 .....                                                                 | 172 |
| 4.6.2  | 实验方法和结果 .....                                                            | 173 |
| 4.7    | 活性封接的二次开发 .....                                                          | 174 |
| 4.8    | 氮化铝陶瓷的浸润性和封接技术 .....                                                     | 175 |
| 4.8.1  | 引言 .....                                                                 | 175 |
| 4.8.2  | AlN 陶瓷的浸润特性 .....                                                        | 176 |
| 4.8.3  | AlN 陶瓷的金属化工艺 .....                                                       | 176 |

|       |                        |     |
|-------|------------------------|-----|
| 4.8.4 | AlN 陶瓷的气密封接 .....      | 180 |
| 4.8.5 | 结束语 .....              | 180 |
| 4.9   | AlN 陶瓷的气密接合 .....      | 181 |
| 4.9.1 | 引言 .....               | 181 |
| 4.9.2 | 实验程序和方法 .....          | 181 |
| 4.9.3 | 试验结果和讨论 .....          | 182 |
| 4.9.4 | 结论 .....               | 184 |
| 第 5 章 | 玻璃焊料封接 .....           | 185 |
| 5.1   | 引言 .....               | 185 |
| 5.1.1 | 封接温度 .....             | 185 |
| 5.1.2 | 线膨胀系数 .....            | 186 |
| 5.1.3 | 浸润特性 .....             | 186 |
| 5.2   | 易熔玻璃焊料 .....           | 187 |
| 5.2.1 | 玻璃态易熔玻璃焊料 .....        | 187 |
| 5.2.2 | 混合型易熔玻璃焊料 .....        | 188 |
| 5.3   | 高压钠灯用玻璃焊料 .....        | 190 |
| 5.3.1 | 概述 .....               | 190 |
| 5.3.2 | 常用玻璃焊料系统组成和性能 .....    | 190 |
| 5.3.3 | 玻璃焊料的制备工艺 .....        | 192 |
| 5.3.4 | 关于玻璃焊料的析晶 .....        | 192 |
| 5.4   | 微波管用玻璃焊料 .....         | 193 |
| 第 6 章 | 气相沉积金属化工艺 .....        | 196 |
| 6.1   | 引言 .....               | 196 |
| 6.2   | 蒸镀金属化 .....            | 197 |
| 6.2.1 | 蒸镀钛 .....              | 197 |
| 6.2.2 | 蒸镀钼 .....              | 198 |
| 6.3   | 溅射金属化 .....            | 198 |
| 6.4   | 离子镀金属化 .....           | 200 |
| 6.5   | 三种常用 PVD 方法的特点比较 ..... | 201 |
| 第 7 章 | 陶瓷-金属封接结构 .....        | 202 |
| 7.1   | 封接结构的设计原则 .....        | 202 |
| 7.1.1 | 线膨胀系数匹配原则 .....        | 202 |
| 7.1.2 | 低弹性模量、低屈服极限原则 .....    | 202 |

|        |                                       |     |
|--------|---------------------------------------|-----|
| 7.1.3  | 热导率接近原则 .....                         | 202 |
| 7.1.4  | 压应力原则 .....                           | 202 |
| 7.1.5  | 减小应力原则 .....                          | 202 |
| 7.1.6  | 避免应力集中原则 .....                        | 202 |
| 7.1.7  | 过渡封接原则 .....                          | 203 |
| 7.1.8  | 刀口封接原则 .....                          | 203 |
| 7.1.9  | 挠性结构原则 .....                          | 203 |
| 7.1.10 | 焊料优选原则 .....                          | 203 |
| 7.2    | 封接结构的分类和主要尺寸参数 .....                  | 203 |
| 7.2.1  | 结构材料和焊料 .....                         | 203 |
| 7.2.2  | 封接结构分类 .....                          | 204 |
| 7.3    | 常用封接结构的典型实例 .....                     | 207 |
| 7.3.1  | 合理和不合理封接结构的对比 (见图 7.4 ~ 图 7.12) ..... | 207 |
| 7.3.2  | 针封结构 (见图 7.13 ~ 图 7.18) .....         | 207 |
| 7.3.3  | 挠性结构 (见图 7.19 ~ 图 7.21) .....         | 207 |
| 7.3.4  | 特殊结构封接 (见图 7.22 ~ 图 7.30) .....       | 207 |
| 7.3.5  | 焊料的放置 (见图 7.31 和图 7.32) .....         | 213 |
| 第 8 章  | 陶瓷-金属封接生产过程常见废品及其克服方法 .....           | 214 |
| 8.1    | 金属化层的缺陷 .....                         | 214 |
| 8.1.1  | 金属化层起泡 .....                          | 214 |
| 8.1.2  | 金属化层氧化 .....                          | 214 |
| 8.2    | 金属化过程中瓷件的缺陷 .....                     | 215 |
| 8.2.1  | 金属化后瓷件内部出现灰斑、黄斑 .....                 | 215 |
| 8.2.2  | 金属化后瓷件表面发灰、发黑 .....                   | 215 |
| 8.3    | 镀镍层的缺陷 .....                          | 215 |
| 8.3.1  | 镀镍层烧结后起泡 .....                        | 215 |
| 8.3.2  | 镀镍层烧结后, 表面粗糙 .....                    | 216 |
| 8.4    | 封口处产生“银泡”和瓷件“光板” .....                | 216 |
| 8.4.1  | 封口处产生“银泡” .....                       | 216 |
| 8.4.2  | 封口处瓷件“光板” .....                       | 216 |
| 8.5    | 钛-银-铜活性法漏气和瓷件表面污染 .....               | 216 |
| 8.5.1  | 封接件漏气 .....                           | 216 |
| 8.5.2  | 封接件瓷表面发黑和绝缘电阻下降 .....                 | 217 |
| 8.6    | 瓷釉的缺陷及其克服方法 .....                     | 217 |
| 8.6.1  | 瓷釉起泡 .....                            | 217 |

|        |                      |     |
|--------|----------------------|-----|
| 8.6.2  | 瓷釉针孔 .....           | 217 |
| 8.6.3  | 形成橘釉 .....           | 218 |
| 8.6.4  | 金属化过程中瓷釉变色 .....     | 218 |
| 第9章    | 陶瓷金属化及其封接工艺 .....    | 219 |
| 9.1    | 引言 .....             | 219 |
| 9.2    | 封接强度的测量 .....        | 220 |
| 9.2.1  | 基本的封接强度测试方法 .....    | 220 |
| 9.2.2  | 实用的封接强度测试方法 .....    | 224 |
| 9.2.3  | 真空开关管管壳封接强度的测量 ..... | 226 |
| 9.3    | 气体露点的测量 .....        | 227 |
| 9.3.1  | 露点法 .....            | 227 |
| 9.3.2  | 电解法 .....            | 230 |
| 9.3.3  | 温度计法-硫酸露点计 .....     | 232 |
| 第10章   | 国内外常用金属化配方 .....     | 234 |
| 10.1   | 我国常用金属化配方 .....      | 234 |
| 10.2   | 欧、美、日等国常用金属化配方 ..... | 234 |
| 10.3   | 俄罗斯常用金属化配方 .....     | 236 |
| 主要参考文献 | .....                | 238 |

# 第 1 章

## 陶瓷-金属封接工艺的分类、 基本内容和主要方法

### 1.1 陶瓷-金属封接工艺的分类

广义的陶瓷金属化和陶瓷与金属封接，在我国有着悠久的历史，如日用瓷上烧金水，这是一种陶瓷金属化工艺，景泰蓝也可属于一种陶瓷-金属封接工艺。但将工业用陶瓷进行金属化并与金属零件气密地焊于一起，具有高的机械强度、真空致密性和某些特殊性能，在我国，这一工艺的提出还是 20 世纪 50 年代后期的事情。随着真空电子器件进入超高频、大功率、长寿命领域，玻璃与金属封接已不能胜任制管要求，陶瓷-金属封接工艺的开展于是提到日程上来。这项工艺国内自 1958 年开始试验，1975 年在产业化上初步得到解决。至今，已日臻成熟并取得很大的进展。

陶瓷-金属封接工艺可分为液相工艺、气相工艺和固相工艺。

液相工艺是指在进行陶瓷金属化或陶瓷与金属直接封接时，在陶瓷与金属（或金属粉）界面间有一定量的液相存在。这个液相可能是熔融氧化物，也可能是熔化的金属。因为有液相的存在，物质间发生分子间（或离子间）的直接接触，起一定程度的物理或化学作用，粘接在一起。液相工艺包括大部分的典型封接工艺，也是现在国内外真空电子工业中最广泛采用的工艺。它包括钎焊法、活性合金法和氧化物焊料法，可视为厚膜工艺。

气相工艺是指金属在特定条件下，如在真空中，在高能束或等离子体轰击下，加热蒸发或溅射，使其变成金属蒸气或离子，然后沉积于温度较低的介质表面（如陶瓷上），形成金属膜。由于金属以原子或离子状态直接接触陶瓷表面，所以粘接强度很高，可视为薄膜工艺。

固相工艺是将陶瓷和金属表面磨平，以固态形式夹于一起，在一定外加条件（如高压、高温或静电引力）下，使两平面紧密接触，不出现液相而达到气密封接。这类工艺包括压力封接、固态扩散封接和静电封接等。

## 1.2 陶瓷-金属封接工艺的基本内容

### 1.2.1 液相工艺

#### 1.2.1.1 烧结金属粉末法

用烧结金属粉末法进行陶瓷-金属封接，通常不是一步将陶瓷与金属零件焊接于一起，而是先将陶瓷表面进行金属化，然后再将金属化后的陶瓷与金属零件钎焊。通常为了使焊料在金属化层上浸润并形成阻挡层，还要在已烧结的金属化表面上电镀或手涂一层镍，然后即可与金属零件钎焊。因为金属化工艺要求温度较高，所以这种工艺又称为高温金属化法，由于还要有一层镍层，所以有时也称为多层法。

烧结金属粉末法是陶瓷-金属封接工艺中发明最早、最成熟、应用范围最广的工艺。目前国内外真空电子器件研制生产单位选用此工艺的最多。

烧结金属粉末法所用的金属粉，通常是以一种难熔金属粉（如 W、Mo）为主，再加以少量的熔点较低的金属粉（如 Fe、Mn 或 Ti），最先发明的配方是 W-Fe 混合粉，后来发明的 Mo-Mn 混合粉适应性更强，得到迅速推广。目前绝大多数单位选用 Mo-Mn 配方，所以通常也称为钼锰法。

随着任务的不同、选用材料的不同和要求的不同，单纯 Mo-Mn 配方已不能适应需要，故以 Mo-Mn 为基础进行改进的配方大量涌现，已报道的可用配方不下几百种。改进的方向大体可分为两类：添加活化剂；用钼、锰的氧化物或盐类代替金属粉。下面分别进行简单介绍。

(1) 添加活化剂 在金属化粉剂配方中添加活化剂的目的，通常是使金属化温度降低些或者说使陶瓷金属化容易些。这对纯度较高的瓷非常重要。活化剂有时也可使封接强度提高。活化剂可以是矿石粉、瓷粉、工业原料和化学试剂，它们的成分主要为  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  等。这方面的实例如  $\text{Mo } 45 + \text{MnO } 18.2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 20.9 + \text{SiO}_2 \text{ } 12 + \text{CaO } 2.2 + \text{MgO } 1.1 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 0.5$  及  $\text{Mo } 65 + \text{Mn } 17.5 + 95\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 瓷粉 } 17.5$ （质量分数）。

活化剂的作用主要是促进高温液相的产生，大体说来，在达到金属化温度时，有的活化剂本身变成液相，有的与陶瓷的部分成分作用生成液相，有的与氧化了的金属粉生成液相，时常是二三种情况同时发生。这些液相同时浸润金属粉和陶瓷表面，与之发生作用，产生粘接。

(2) 用钼、锰的氧化物或盐类代替金属粉 这类方法改进的目的是较大地降低金属化温度，有时也称为低温金属化法。选用的原料主要是化学试剂，如

$\text{MoO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KMnO}_4$  等。金属化温度一般在 1200 以下，例如， $\text{MoO}_3$  94.9 +  $\text{MnO}_2$  5 +  $\text{Cu}_2\text{O}$  0.1 等。

这类方法的优点除上述的金属化温度很低外，因配方中无金属粉，各组成成分密度相差不大，容易保持膏剂成分均匀，有的配方完全是水溶液，因而对于深细小孔的涂敷非常方便。有些配方可以使金属化与钎焊在一次升温中完成。这类方法的一个主要缺点是金属化层迁移率太高，不易控制，有时整个瓷件表面都敷了金属化层。配方中添加  $\text{Cu}_2\text{O}$  对金属化层的迁移有抑制作用，但很难做到完全控制，有时必须对已金属化的瓷件进行磨加工，把不需要金属化部位但已迁移来的金属化层磨掉，然后再进行钎焊。

在此类方法中，不论钼以什么形式加入，在金属化后绝大部分还原成金属钼。此法金属化层很薄，多应用于金属化小件或深孔件。

### 1.2.1.2 活性金属法

活性金属法也是一个广泛采用的陶瓷-金属封接工艺，在国际上，此法比烧结金属粉末法的发展约晚 10 年。但在国内，两种方法基本是同时开展的。目前国内多数工厂是两种方法同时采用。

活性金属法的特点是工序少，陶瓷-金属封接工作在一次升温过程中完成。有些小型管则连同阴极分解、排气、封管一次完成。活性法工艺受陶瓷成分及性能的影响很小，不同种类、不同来源陶瓷可用同一工艺进行封接。活性法的缺点是不适于连续生产，适合大件、单件生产或小批生产。

活性金属法所要求的基本条件：第一是有活性金属；第二是具备与活性金属形成低共熔合金或能溶解活性金属的焊料；第三是存在惰性气氛或真空。

活性金属法可在纯、干的氢或惰性气体中进行，也可在真空度低于  $1 \times 10^{-3}$  Pa 的真空内进行，因为获得真空更容易些，所以绝大多数单位都采用真空法。活性法对动力要求比较简单，有水有电即可开展工作，而烧结金属粉末法除水、电之外还要求氢、氮、煤气等气体动力条件。

活性金属可选用 Ti、Zr、Ta、Nb、V、Hf 等。但使用最多的是 Ti。使用的方式可以是钛箔、钛丝，而钛粉及氢化钛粉使用起来更方便。高温活性金属法，用于焊接难熔金属与高纯氧化铝瓷或氧化铍瓷，所用活性合金焊料有 Zr-19Nb-6Be、Zr-48Ti-4Be、Zr-28V-16Ti 等。

可供活性封接用的焊料很多，用得最多的是银铜低共熔合金，但含银焊料在真空炉内，银容易蒸发，沉积于陶瓷表面，从而降低陶瓷的介电性能。为了克服此缺点，焊接后有时需对焊件进行喷砂、酸洗或低温烧氢等焊后处理；或采用不含银焊料。其他常用的活性金属焊料配方有 Ti-Ge-Cu、Ti-Ni、Ti-Cu，在一些情况下可用 Ti-Au-Cu、Ti-Ni-Cu 等。为了获得满意的封接，必须控制参与作用的活性金属与焊料之间的比例，对 Ti-Ag-Cu 来说，Ti 含量最好控制

在 3% ~ 7% (质量分数), 如用金属钛作零件, 则应严格控制焊接温度和保温时间以防止过多的 Ti 溶解, 用 Ti-Ni 时, 最好控制 Ni 在合金中不超过 28.5%, 过高的温度, 过长的保温时间都会造成焊口漏气。

### 1.2.1.3 氧化物焊料法

研究烧结金属粉末法机理, 人们认识到高温液相介质一方面浸润陶瓷表面, 一方面浸润微氧化了的金属表面, 形成陶瓷与金属的粘接。从这一事实联想到用混合氧化物作为焊料, 去进行陶瓷-金属封接。于是推出氧化物焊料法。

构成焊料的氧化物必须含有碱土金属氧化物, 如 CaO、MgO、SrO、BaO 等, 同时必须含有“酸性”或“中性”氧化物, 如 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等 (也称为形成网状结构氧化物)。两类氧化物各取二三种不等。公开报道的有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + CaO + MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + SrO + BaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + MgO。这些氧化物可以先熔化后水淬再磨成细粉, 也可以将混合氧化物磨细后使用。

氧化物焊料在焊接温度下 (通常在 1500 以上) 熔成黏稠液体 (玻璃) 与金属及陶瓷表面起作用生成黏结层, 冷却后绝大部分又析晶出来形成各种微晶, 变成牢固的中间层。析出的晶相不再是纯氧化物而是各种铝酸盐或硅酸盐, 如 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3CaO · 2SiO<sub>2</sub> 等, 晶粒之间留有少量玻璃相。

氧化物焊料法不同于高温釉法, 更不同于玻璃-金属封接, 后两种方法都有较厚的玻璃层, 因而其封接强度很低, 氧化物法封接层是微晶, 所以封接强度很高。

氧化物焊料法多用于高氧化铝瓷或透明氧化铝瓷与 W、Mo、Ta、Nb 等纯金属封接。封接时, W、Mo、Ta、Nb 等表面分子部分氧化成低价氧化物并向熔态氧化物内扩散, 形成封接层。

## 1.2.2 固相工艺

陶瓷与金属直接接触, 在一定条件下, 以固态形式气密地封接于一起, 统称固相工艺。

### 1.2.2.1 压力扩散封接

压力扩散封接工艺适用于多种介质, 如宝石单晶、熔融石英、高铝瓷, 能封接的金属有 Pt、Fe、Ni、Cu、镀镍可伐、Pb、Al 等。

介质和金属表面在封接前应磨平抛光 (瓷件用 1 ~ 3μm 的金刚石粉抛光), 抛光后表面进行彻底的清洗并保持不再沾污。

介质与金属的抛光面装于一起后, 在干氢气氛或真空中升温, 如介质为玻璃, 升温只能到玻璃软化点下 200 , 如介质熔点高于金属, 则温度升到金属

熔点的 0.9 倍 (以热力学温度表示)。然后施加压力,对 Cu、Fe、Ni 等金属,其氧化膜在氢气气氛中容易分解,所加压力在 0.3 ~ 1.5MPa 即可。对 Pb、Al 等氧化膜不易分解的金属则需用 7.5 ~ 10MPa 的压力。施加压力的时间,一般为 2 ~ 20min。

封接件的抗折强度,对镍、铜与高铝瓷封接可达 150 ~ 200MPa。试验表明:其封口气密,拉开后断口在陶瓷与金属间的界面上,界面已发毛,失去原来的光洁程度,说明已发生粘接。

压力扩散封接的粘接机理尚未完全清楚,在断口上用各种显微方法都未能发现有新物质生成。有报道用金属蒸发器解释:抛光的白宝石与铜在 1.5MPa 压力下加热到 1000℃,接触时间 1s 后,宝石表面有一半沉积了单层铜原子,接触时间延长,沉积的铜增多,最后铜填满间隙,而达到封接。

#### 1.2.2.2 压力封接

压力封接就是靠机械压力,使陶瓷金属强压在一起以达到气密封接。这种工艺主要利用陶瓷抗压强度高和高强度金属的弹性变形特性。将瓷环端面外侧磨出小斜角 ( $7^{\circ} \sim 10^{\circ}$ ),再用内径比瓷环外径稍小的金属环,强压于瓷环之外。陶瓷抗压强度高,迫使金属环胀大,只要在金属材料的弹性极限内,金属件即紧箍于瓷环上,形成压力封接。封接压力可达 600MPa。

这一工艺多用于体积大、数量少的封接件。

此法所用瓷件基本是高铝瓷,所用金属应具有高强度、高弹性,线膨胀系数近似于陶瓷,且抗疲劳性能好,常用 Inconel-X。

在金属的封接面上,最好镀一层软金属,既有利于套封时的滑动,又可保证焊缝气密。这个镀层一般多用银、铜或金,最佳的方案是多层的金、铜层相间,可防止铜因氧化漏气,又可防止金的晶粒过大,强度降低。金属件内径与瓷件外径的确切尺寸,取决于两种材料线膨胀系数差、封接经受的最高温度、金属的弹性模量以及两种材料的强度。

#### 1.2.2.3 静电封接

静电封接多用于将金属件封接于熔融石英,各种光学玻璃制品和各种单晶零件。也可以使介质与介质零件通过中间一层金属膜封于一起。

待封接的介质磨成需要的形状后,用  $1\mu\text{m}$  的刚玉粉或其他磨料抛光,要求表面粗糙度在  $0.025\sqrt{\text{Rz}}$  以上,然后与抛光的金属件紧密装于一起,介质接于负电极上,金属件接于正电极上,置于适当的炉内,升温到玻璃软化点以下 200 ~ 400℃ 的温度下施加 200 ~ 2000V 的电压,几分钟后即可获得气密封接。相互封接的介质与金属如线膨胀系数相差较大时,最好将金属件厚度降低。此法的优点是介质 (尤其是光学玻璃零件) 处于软化点以下进行封接,封接后没