

国家杰出青年科学基金资助 (50025208)

新型陶瓷材料制备技术

苗鸿雁 罗宏杰 编著

陕西科学技术出版社

2003

内容简介

本书介绍了新型陶瓷材料制备的主要过程及其原理，阐述了新型陶瓷材料粉体的制备技术、成型工艺、烧结技术、金属化及封接技术和新型陶瓷材料的加工技术，以及典型结构陶瓷材料和功能陶瓷材料的制备技术，同时还对新型陶瓷材料的结构、组成及应用进行了介绍。

本书可供有关专业的本科生、研究生、教师和科研人员参考。

前 言

新型陶瓷材料近几十年取得了很大的发展,它们的应用极大地推动了科学技术的进步,促进了人类社会的发展。目前,新型陶瓷材料的化学组成早已不限于硅酸盐,而是包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物等。在晶体结构上新型陶瓷材料原子间的结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键,这些化学键的高键能和键强以及大的极性赋予新型陶瓷材料以高熔点、耐磨损、高硬度、耐腐蚀和抗氧化的基本属性,同时具有宽广的导电性、导热性、透光性和良好的铁电性、铁磁性、压电性和生物学性能。为了取得优良的材料性能,在制备上普遍要求高纯度、高细度的原料并在化学组成、添加物的数量和分布、晶体结构和材料微观结构上能够精确加以控制,并采用新型的成型、烧结及加工工艺。

新型陶瓷材料的设计、制备和表征是新型陶瓷研究这一整体工作中鼎立的三足。材料的性质与其组成及结构息息相关,而组成和结构又是制备过程的产物;材料作为产品又具备一定的效能,以满足使用要求,从而取得应有的经济效益和社会效益。新型陶瓷材料的制备是研究如何将原子、分子聚合起来并最终转变为有用产品的一系列连续过程,是提高材料质量、降低生产成本的关键,也是开发新材料、新品种的中心环节。《新型陶瓷材料制备技术》便是基于这样一种认识而编写出来的。

本书介绍了新型陶瓷材料的主要制备技术和原理,并详细阐述了新型陶瓷材料粉体的制备技术、成型工艺、烧结技术、金属化及封接技术和新型陶瓷材料的加工技术以及典型结构陶瓷材料和功能陶瓷材料的制备技术。同时还对新型陶瓷材料的结构、组成及应用进行了介绍。

本书由陕西科技大学苗鸿雁、罗宏杰编著,全书共分8章,第2章、第3章、第4章、第5章和第8章由苗鸿雁编写,第1章由罗宏杰编写,第6章由丁常胜编写,第7章由谈国强编写。全书由苗鸿雁、罗宏杰统稿。

对在本书编写过程中提供帮助的李永强、夏傲、仇越秀、朱刚强和周耀辉等表示衷心的感谢,对书中所引用资料的作者表示感谢。本书的编写得到了国家杰出青年科学基金(50025208)的资助。

新型陶瓷材料的发展日新月异,制备技术的内容也在不断更新,加之编者水平有限,书中难免还有一些缺点和遗漏,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

2003年6月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 新型陶瓷概论	1
1.1.1 新型陶瓷的概念及分类	1
1.1.2 新型陶瓷材料的结构特点及性质	4
1.1.3 新型陶瓷材料的应用及战略地位	4
1.2 新型陶瓷材料的制备技术概论	7
1.2.1 新型陶瓷材料的制备工艺现状	7
1.2.2 新型陶瓷材料制备工艺特点	8
1.2.3 新型陶瓷材料制备工艺过程	9
1.3 新型陶瓷材料及其制备技术的发展趋势	10
1.3.1 功能陶瓷的发展趋势	10
1.3.2 高性能结构陶瓷的发展趋势	12
第2章 新型陶瓷粉体的制备工艺	14
2.1 概论	14
2.1.1 新型陶瓷粉体应具有的特性	14
2.1.2 粉体的基本性质	15
2.1.3 纳米粉体的特性	19
2.2 液相法制备粉体	20
2.2.1 沉淀法	20
2.2.2 溶剂蒸发法	25
2.2.3 金属醇盐水解法	27
2.2.4 液相法制备粉体实例——沉淀法制备 BaTiO_3	30
2.3 固相与气相法制备粉体	32
2.3.1 固相法制备粉体	32
2.3.2 气相法制备粉体	34
2.3.3 固相与气相法制备粉体的实例	37
2.4 溶胶—凝胶法制备粉体	39
2.4.1 主要原料——金属醇盐	39
2.4.2 溶胶凝胶法工艺过程	42
2.4.3 溶胶凝胶法制备粉体实例—— ZrO_2 粉体的制备	49

2.5	水热法制备粉体技术	51
2.5.1	水热法的基本概述	52
2.5.2	水热法制备粉体的过程	57
2.5.3	水热法制备粉体的实例	59
2.6	其他粉体制备方法	61
2.6.1	微乳液法	61
2.6.2	高能球磨法	63
2.6.3	液相包裹法	64
2.7	粉体的团聚和分散	67
2.7.1	粉体的团聚性质	67
2.7.2	粉体的分散技术——解决粉体团聚的途径	68
第3章	新型陶瓷的成型工艺	72
3.1	原料的预处理	72
3.1.1	原料预处理	72
3.1.2	塑化	75
3.1.3	造粒	78
3.1.4	悬浮	78
3.2	粉料的成型方法	80
3.2.1	概述	80
3.2.2	干压成型	87
3.2.3	等静压成型	89
3.3	浆料的成形方法	91
3.3.1	注浆成型	91
3.3.2	热压铸成型	95
3.4	流延成型	98
3.4.1	流延成型工艺	98
3.4.2	陶瓷片的材料	99
3.4.3	流延成型的浆料	101
3.4.4	带的涂覆方法	101
3.4.5	陶瓷流延带的干燥	103
3.4.6	粘结剂的排除	105
3.5	可塑成型	106
3.5.1	可塑成型工艺原理	106
3.5.2	挤压成型	107
3.5.3	扎膜成型	109

3.6 其他成型方法	110
3.6.1 注射成型	110
3.6.2 纸带成型法	111
3.6.3 滚压成型法	111
3.6.4 印刷成型	112
3.6.5 喷涂成型法	112
3.6.6 制备薄陶瓷层的成型方法比较	113
第4章 新型陶瓷的烧结工艺	114
4.1 新型陶瓷烧结理论	114
4.1.1 烧结概论	114
4.1.2 固相烧结理论	118
4.1.3 液相烧结致密化理论	120
4.1.4 热压烧结致密化理论	123
4.2 影响烧结的因素	124
4.2.1 影响烧结的物理因素	125
4.2.2 影响烧结的化学因素	130
4.2.3 晶粒生长及显微结构控制	133
4.3 烧结方法	141
4.3.1 烧结方法举例	141
4.3.2 烧结方法的发展	142
4.3.3 常压烧结	143
4.3.4 热压烧结	144
4.3.5 等静压烧结	147
4.3.6 气氛烧结技术	149
4.3.7 液相烧结	149
4.3.8 等离子体烧结	159
4.3.9 微波烧结	161
4.3.10 其他烧结技术	165
第5章 新型陶瓷的金属化与封接	170
5.1 陶瓷的金属化	170
5.1.1 被银法	170
5.1.2 钼锰法	172
5.1.3 电镀、浸锡工艺	173
5.1.4 气相沉积工艺	174
5.2 陶瓷的封接	182

5.2.1 陶瓷的封接类型及形式	182
5.2.2 陶瓷封接的方法	183
第6章 陶瓷的加工	206
6.1 机械加工	207
6.1.1 切削加工	207
6.1.2 磨削加工	207
6.1.3 研磨与抛光	210
6.1.4 粘弹性流动加工	212
6.1.5 磨料喷射加工	213
6.1.6 超声波加工	215
6.2 其他加工方法	216
6.2.1 激光加工	216
6.2.2 EMG 加工法	218
6.2.3 MEEC 加工法	218
6.2.4 放电加工(EDM).....	220
6.2.5 电子束加工	221
第7章 典型结构陶瓷材料制备技术及应用	222
7.1 氧化铝陶瓷.....	223
7.1.1 概述	223
7.1.2 氧化铝陶瓷的制造工艺	227
7.1.3 氧化铝陶瓷的性能与用途	230
7.1.4 透明氧化铝陶瓷	232
7.2 氧化锆陶瓷	234
7.2.1 晶型转变和稳定化处理	234
7.2.2 ZrO_2 的韧化机制	236
7.2.3 增韧 ZrO_2 陶瓷材料的制备	240
7.2.4 氧化锆陶瓷的性质和应用	243
7.3 氮化物陶瓷	244
7.3.1 氮化硅陶瓷	244
7.3.2 氮化铝陶瓷	257
7.3.3 氮化硼(BN) 陶瓷	260
7.3.4 赛隆陶瓷	262
7.4 碳化物陶瓷.....	265
7.4.1 碳化硅陶瓷.....	265
7.4.2 其他碳化物陶瓷	273

第8章 典型功能陶瓷材料制备技术及应用	275
8.1 压电陶瓷	275
8.1.1 压电陶瓷的结构及性能	275
8.1.2 压电陶瓷的组成	284
8.1.3 压电陶瓷的制备工艺	287
8.1.4 压电陶瓷的应用	289
8.2 半导体陶瓷	291
8.2.1 半导体陶瓷的物理基础	291
8.2.2 热敏陶瓷	295
8.2.3 压敏陶瓷	310
8.2.4 气敏陶瓷	317
8.2.5 湿敏陶瓷	320
8.2.6 光敏陶瓷	324
8.3 其他功能陶瓷	326
8.3.1 电容器陶瓷	326
8.3.2 铁氧体陶瓷	331
8.3.3 导电陶瓷和超导陶瓷	338
参考文献	343

第 5 章 新型陶瓷的金属化与封接

随着电子陶瓷、空间技术科学的不断发展，有时需要将陶瓷与金属、陶瓷与陶瓷牢固地封接在一起，由于陶瓷材料表面与金属材料表面结构不同，焊料往往不能润湿陶瓷表面，也不能与之作用而形成牢固的粘结，因而陶瓷与金属的封接是一种特殊的工艺方法，即金属化工艺：先在陶瓷表面牢固地粘结一层金属薄膜，从而实现陶瓷与金属的封接；另外，用特制的玻璃焊料可直接实现陶瓷与陶瓷的封接。

5.1 陶瓷的金属化

常见的金属化工艺有四种，即被银法、钼锰法、电镀浸锡法及气相沉积法。

5.1.1 被银法

被银法又称烧渗银法，是指在陶瓷表面烧渗一层金属银，作为电容器、滤波器的电极或集成电路基片的导电网络。由于银的导电能力强、抗氧化性能好，在银面上可直接焊接金属。但对于电性能要求高的材料，如在高温、高湿和直流电场作用下使用，由于银离子容易向介质中扩散，造成电性能恶化，因而不宜采用被银法。

具体工艺流程如下：

瓷件的预处理 → 银浆的配制(含银原料、溶剂、粘合剂) → 涂敷 → 烧银

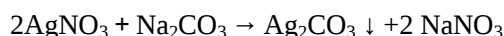
1) 瓷件的预处理

瓷件在涂敷银浆之前必须预先进行净化处理。处理的方法有很多，通常用 70 ~ 80 的肥皂水浸洗，再用清水冲洗。也可采用合成洗涤剂超声波振动清洗。清洗后在 100 ~ 110 烘箱中烘干。当对银层的质量要求高时，可在电炉中于 500 ~ 600 煅烧，烧去瓷坯表面的各种有机污秽。

2) 银浆的配制

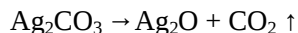
含银原料 含银原料主要有 Ag_2CO_3 、 Ag_2O 、 Ag 。

Ag_2CO_3 ：可由 AgNO_3 和 Na_2CO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或溶液进行化学反应而得：



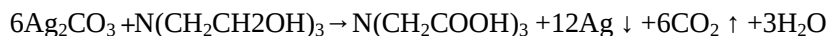
Ag_2CO_3 在烧渗中放出大量 CO_2 易使银层起泡或起鳞皮，由于它易分解成氧化银，使银浆的性能不稳定，因此用的不多。

Ag_2O ：可由 Ag_2CO_3 加热分解而得。

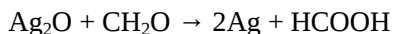
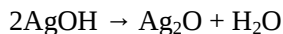
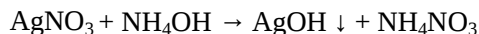


Ag_2O 比 Ag_2CO_3 稳定,按上述反应分解的 Ag_2O 颗粒较细,烧渗后的银层质量较好,但也可以采用化学纯 Ag_2O ,由于颗粒较粗,烧渗后的银层质量不如前者。

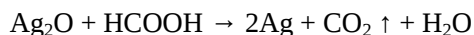
Ag: 分子银可直接用三乙醇胺 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ 还原碳酸银而得。



也可以用 AgNO_3 加入氨水后用甲醛或甲酸还原而得。



或



这种方法银含量较高,在烧渗过程中没有分解产物。

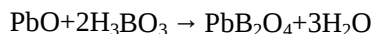
熔剂 为了降低烧银温度,并使银与基体牢固结合,需要加入适当的熔剂。这种熔剂在较低的温度下能与基体起反应,形成良好的中间过渡层,使金属银牢固紧密地与基体结合。熔剂一般包括熔块和低熔点化合物。

铅硼熔块配方: 二氧化硅 26%、铅丹 46%、硼酸 17%、二氧化钛 4.3%、碳酸钠 6.7%。混合研磨后在 1000 ~ 1100 熔融。

铋锡熔块配方: 氧化铋 40.5%、氧化锡 11.1%、二氧化硅 13.5%、硼酸 33%、氧化钠 1.9%。混合研磨后在 800 熔融。

以上熔块熔融后,水淬冷却、清洗、粉磨、过万孔筛。

低熔点化合物根据具体配方不同可直接采用化学试剂或预先合成,如:硼酸铅采用 PbO 与 H_3BO_3 熔融 (600 ~ 620):



经水淬冷却后,用蒸馏水煮沸 3 ~ 6h,去除未反应完全的 H_3BO_3 ,洗净烘干、研磨、过万孔筛。

粘合剂 粘合剂的作用是使银浆具有一定的粘稠性,能很好地黏附在瓷件表面,但并不参与银的烧渗过程,要求它在低于 350 的温度下烧除干净且不残存灰分。根据使用需要可随时调节粘结剂的组成及占银浆中的比例。常用的有松香、乙基纤维素、硝化纤维等,溶剂主要影响银浆的粘度及干燥速度,常用的有松节油、松油醇及环乙酮等。为了使银浆涂布均匀、致密、光滑,得到光亮的烧渗银层,还要加入一些油类。常用的有蓖麻油、亚麻仁油、花生油等。

将制备好的含银原料、熔剂和粘合剂按一定配比进行配料后,在刚玉球磨罐中球磨 70 ~ 90h,以达到一定要求的细度和混合均匀度。

3) 涂敷

涂银的方法很多,有手工、机械、浸涂、喷涂或丝网印刷等。涂敷前要将

银浆搅拌均匀，必要时可加入适量的溶剂，如松节油等，以调节银浆的粘度。根据银层的厚度要求，可采用二次被银一次烧银、二次被银二次烧银和三次被银三次烧银等方法。

4) 烧银

烧银前要在 60 的烘箱内将银层烘干，使部分溶剂挥发，以避免烧银时银层起鳞皮。随后放入箱式电炉或小型电热隧道窑中烧渗。

银的烧渗过程可分为四个阶段：

室温 ~ 350 主要是烧除银浆中的粘合剂。在烧除粘结剂的过程中因有大量气体产生，应注意通风排气，升温速度每小时不超过 150 ~ 200 ，并且分阶段进行，以免银层起泡、开裂。

350 ~ 500 碳酸银与氧化银分解为金属银。此阶段升温速度比前一阶段虽然可以稍快一些，但因有气体逸出，也应适当控制。

500 ~ 最高烧渗温度 在 500 ~ 600 左右，硼酸铅先熔化成玻璃态，随着温度的升高，氧化铋等也相继熔化，和还原出来的银粒构成悬浮态的玻璃液，使银粒晶体彼此粘结。又由于玻璃液与瓷件表面的润湿性，能够渗入瓷件的表层，并有一定的反应，形成中间过渡层，从而保证了银层与瓷件之间的牢固结合。银的熔点 960 ，烧银的温度最高不超过 910 ，一般为 825 ± 20 左右，保温 15 ~ 20min。

冷却阶段 冷却速度要快，以获得结晶细密的优质银层。但要根据瓷件的热稳定性来决定，以防瓷件开裂。

烧银的整个过程都要求保持氧化气氛，因为碳酸银及氧化银的分解是可逆的，如不把 CO_2 及时排除，银层会还原不足，同时也降低银层与瓷件表面结合强度。

5.1.2 钼锰法

新型陶瓷常用的钼锰法工艺流程与被银法基本相似。其金属化烧结多在立式或卧式氢气炉中进行。采用还原气氛，但需要含微量的氧化气体，如空气和水汽等，也可采用 H_2 、 N_2 及 H_2O 三元气体。金属烧结的温度，一般比瓷件的烧成温度低 30 ~ 100 。几种常用钼锰膏的配方及工艺列于表 5 - 1。

表 5-1 常用钼锰膏的配方及工艺

序号	配方组成 (%)	使用瓷件	涂层厚度 (μm)	金属化温度 ()	保温时间 (min)
1	Mo(80)+Mn(20)	75% Al_2O_3	30 ~ 40	1350	30 ~ 60
2	Mo(45)+MnO(18.2)+ Al_2O_3 (20.9) + SiO_2 (2.1)+CaO(2.2)+MgO(1.1) + Fe_2O_3 (0.5)	95% Al_2O_3	60 ~ 70	1470	60

续表 5 - 1

3	Mo(65)+MnO(17.5)+95%Al ₂ O ₃ 瓷粉(17.5)	95%Al ₂ O ₃	35 ~ 45	1550	60
4	Mo(50)+MnO(17.5)+Al ₂ O ₃ (19.5)+SiO ₂ (11.5)+CaO(1.5)	透明刚玉	50 ~ 60	1400 ~ 1500	40
5	Mo(70)+MnO(9)+Al ₂ O ₃ (12)+SiO ₂ (8)+CaO (1)	99%BeO	40 ~ 50	1400	30
6	Mo(63)+MnO(14.5)+95%Al ₂ O ₃ 瓷粉(19.5) +TiO ₂ (3)	95%Al ₂ O ₃	40 ~ 50	1500	60
7	Mo(78)+MnO(15) +SiO ₂ (7)	99%BeO	40 ~ 50	1215 ~ 1370	30

5.1.3 电镀、浸锡工艺

1) 电镀工艺

电镀是一种电化学过程 ,电子陶瓷工业中应用的电镀工艺过程列于表 5 - 2。

表 5—2 电镀工艺

类型	适用范围	镀液配制	电镀过程	主要控制参数
镀铜工艺	用于被银瓷件镀铜	硫酸铜 200g/L , 溶剂为蒸馏水	1.配置稀硫酸液 (浓度 20 ~ 25) 2.瓷件 (用于篮子、挂具或串线) → 清水清洗 → 稀硫酸液 → 清洗 → 镀缸阴极棒上镀银 → 流水清洗	电流密度 : 串线 80~100A/m ² ,挂具 100~150A/m ² , 篮子 200~300A/m ² 镀铜时间 : 挂线和挂具 1~1. 5h ,篮子 2~2. 5h
镀银工艺	用于镀铜后的瓷件镀银	硝酸银 32g/L、氯化钠 20g/L、氰化钾 98g/L	镀铜后的瓷件 → 清水清洗 → 稀硫酸浸 1 ~ 2 → 清洗 → 篮子装瓷件 → 挂在阴极棒上镀银 → 清洗 → 烘干	温度 15~35 , 电流密度 30 ~ 80A/m ² ,电流效率 95%~100%
镀镍工艺	Mo-Mn 法中钼-锰膏烧结后与金属件封接前的镀层	NiSO ₄ ·7H ₂ O (硫酸镍) 170~250g/L、MgSO ₄ ·7H ₂ O (硫酸镁) 50~70g/L、H ₃ BO ₃ (硼酸) 20~30 g/L、NaCl (氯化钠) 15~20g/L	镀铜后的瓷件 → 清水清洗 → 稀硫酸浸 1 ~ 2 → 清洗 → 篮子装瓷件 → 挂在阴极棒上镀银 → 清洗 → 烘干	pH 值 4~5.5 ,温度 18~35 , 阴极电流密度 40~50A/m ²

2) 浸锡工艺

该工艺适用于被银瓷件镀铜后热浸锡。将预热好的产品装入不锈钢篮内一起放入锡锅浸锡，取出后在离心机中甩去多余锡，在将产品放入振动台上轻微振动，避免相互粘蚀。大型瓷件可用夹具逐个浸锡，冷却后的产品应用清水和热水清洗，再烘干。

5.1.4 气相沉积工艺

气相沉积工艺包括物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD) 两大类。他们都是使金属以气态形式沉积到陶瓷表面形成牢固的金属化薄膜, 进而用通常的焊料将其与零件钎焊在一起构成气密封接件。亦可用热压办法把金属化瓷件与金属件封接起来。

1) 物理气相沉积

物理气相沉积工艺包括真空蒸发、溅射沉积、离子涂敷、等离子喷涂等方法。这类金属化及封接工艺的特点在于金属化时工件温度低 (500℃ 以下乃至室温); 沉积层薄而密实, 因而用料省、尺寸精度高、高频损耗低、导热好; 封接强度高, 可与烧结粉末法、活性法媲美; 适用于各种陶瓷和介质。近年来这种工艺已越来越广泛地应用于高功率微波管、毫米波射频电路、激光及半导体器件各领域。

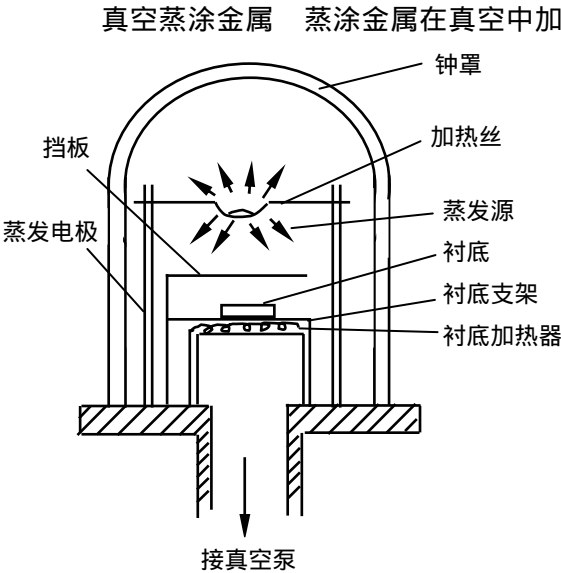


图 5 - 1 真空蒸涂装置示意图

蒸涂金属在真空中加热气化后凝聚于陶瓷工件需金属化的表面上, 构成金属化被覆层。被覆层厚度一般为 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 。蒸涂金属加热方式有电阻加热式或电子束加热式。用高熔点金属做成丝状或舟形加热器, 待蒸涂的金属绕在或放在加热器上, 加热器通以大电流时蒸涂金属气化。当需要蒸涂高熔点金属时, 也可以将蒸涂金属本身做成加热电阻丝来使用。选用热电阻材料不仅要使金属容易蒸发, 还要求其不与热电阻材料发生反应。真空蒸涂装置见图 5 - 1。

蒸涂前应对蒸涂金属、工件、真空室内壁仔细除气。蒸涂金属宜用高纯真空熔炼的材料。蒸涂开始时用可移动的挡板隔离工件, 使蒸涂金属在不低于实际蒸涂温度的条件下, 向挡板空蒸一段时间, 使蒸涂金属表面净化, 并利用新鲜金属蒸气进一步对真空室除气。在电子束蒸涂装置中, 还可以对工件进行离子轰击净化。

陶瓷金属化以蒸涂 Ti-Mo 或 Mo 两种最常用。蒸涂 Ti-Mo 的金属化工艺要求在真空镀膜机内准备两对给加热电阻丝通电的电极。将 $\varnothing 0.5\text{mm}$ 的 Ti 丝绕在

$\varnothing 1\text{mm}$ 的两根 Mo 丝上, Mo 丝则固定在一对电极上。蒸 Mo 用的三根 $\varnothing 1\text{mm}$ 的 Mo 丝并连接在另一对电极上。将清洁好的工件用 Al 箔包住或以掩膜覆盖住不需要蒸涂的部分, 只露出要蒸涂的表面。工件放入镀膜机的衬底上, 要蒸涂表面对着加热丝上的涂敷金属。当镀膜机真空度达到 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时, 将陶瓷工件预热至 $300 \sim 400^\circ\text{C}$, 保温 10min, 然后依次通电加热待蒸涂金属, 先蒸 Ti 后蒸 Mo。经蒸 Ti 和 Mo 后在金属化层上电镀一层 Ni, 厚度约 $5\mu\text{m}$ 。然后用 Ag-Cu 低共熔焊料在真空中以 800°C 保温 3min, 与金属件封接。

蒸涂 Mo 金属化方法是在 10^{-5}Pa 的真空中, 用气体放电对陶瓷表面进行清洁处理。然后将瓷件加热到 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$, 在 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的真空度下, 用 Mo 丝蒸发 Mo, 在 2min 内可得到真空致密的涂层 $10\mu\text{m}$ 。用这种工艺对 99.5% 氧化铝瓷金属化, 封接强度可达 $13.8\text{kN}/\text{cm}^2$; 对 96% 氧化铍瓷可达 $10.4\text{kN}/\text{cm}^2$; 对含 99.75% Al_2O_3 , 0.25% MgO 的半透明氧化铝瓷可达 $6.9\text{kN}/\text{cm}^2$ 以上, 这些数据完全可与传统的 Mo-Mn 法相比拟。在不含 SiO_2 的氧化铝瓷上蒸上 $10\mu\text{m}$ 厚的 Mo 涂层, 用 Cu 焊料和 Nb 或可伐合金封接, 得到的封接件在 550 K 蒸气里曝露 500h 还保持真空气密性。

真空蒸涂由于入射动能小, 平均仅为 $0.1 \sim 1\text{eV}$, 因而沉积工件的种类不受限制; 沉积温度可控范围大; 能有效地控制沉积层的显微结构和机械性能。用这种工艺来金属化, 设备简单操作容易, 不用气体, 涂层沾污少。缺点是沉积涂层密度小, 与工件结合强度差, 难于被覆复杂形状的工件表面。

溅射沉积金属化 溅射沉积是指气体正离子轰击由需要沉积的金属材料构成的靶时所溅射出来的离子或分子沉积到工件表面的过程。气体正离子来源于沉积室内工作气体的辉光放电, 气压必须高于 10^{-2}Pa 。故这种低真空溅射沉积又称为等离子体溅射沉积。

溅射形式有直流溅射、高频溅射、磁控溅射。直流溅射又分为二极溅射、四极溅射等。其中以直流二极溅射最为简单, 也是溅射工艺的基本型, 其设备结构示意图见图 5 - 2。

先将沉积室抽至高真空, 再充以一定压强 ($0.1 \sim 1\text{Pa}$) 的 Ar 气, 陶瓷工件放在处于低电位的阳极衬底上, 然后在距陶瓷几厘米的阴极溅射靶上加上直流负高压 $1 \sim 7\text{kV}$, 于是引起辉光放电。放

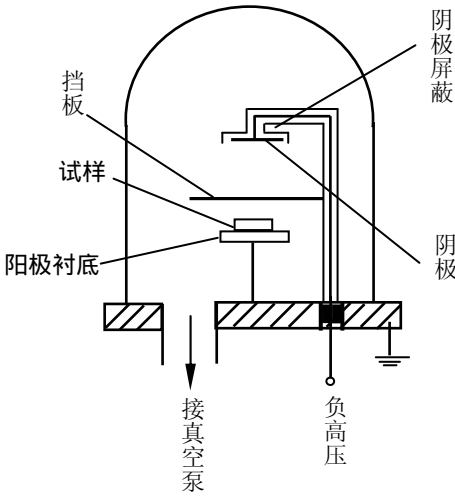


图 5 - 2 二极溅射装置图

电时气体正离子向负高压靶轰击，溅射出的金属沉积到陶瓷上，形成金属化膜。通常溅射沉积的第一层金属为 Ti、Mo、Ta、W、Nb、V 或 Cr 等，第二层金属为 Au、Ag、Pd、Pt 或 Cu 之类易被焊料润湿的材料。当然第二层亦可以是电镀 Ni 或 Cu 层。

不同性质的气体离子，对于不同的靶材具有不同的溅射性能。每个轰击靶材的离子从靶上溅射出的原子数为溅射率。通常气体原子量愈大，离子化后所具有的能量愈高，溅射率也愈大。在各种惰性气体中，Ar 气由于放电特性好，价廉，易获得高纯产品，因而较常用。普通工业 Ar 气中常含有 CH₄、O₂、CO 等杂质，使用时会影响膜层厚度、结合力、表面质量，故用高纯 Ar 气为宜。不同能量 Ar 离子轰击不同靶材时的溅射率见表 5 - 3。

表 5—3 不同能量 Ar 离子轰击各种靶材的溅射率

靶材 种类	溅射阀 值(eV)	轰击用 Ar 离子能量 (eV)					
		60	100	200	300	600	1000
Al ₂ O ₃						0.18	
Cr	22		0.300	0.67	0.87	1.30	
Cu	17	0.100	0.480	1.10	1.59	2.30	2.75
Mo	24	0.027	0.130	0.40	0.58	0.93	1.2
Nb	25	0.017	0.068	0.25	0.40	0.65	
Ni	21	0.067	0.280	0.66	0.95	1.52	2.25
Pt	25	0.032	0.200	0.63	0.95	1.56	
Ta	26	0.010	0.100	0.28	0.41	0.62	
Ti	20		0.081	0.22	0.33	0.58	
W	33	0.008	0.068	0.29	0.40	0.62	
Zr	22	0.027	0.120	0.28	0.41	0.75	

直流二极溅射的可变参数少，沉积过程容易控制，但沉积速率太低。在直流二极溅射装置的基础上，在靶材与工件之间加上射频功率，利用高频能量使 Ar 气电离并轰击靶面就成为射频溅射装置。常用射频频率为 13MHz 左右，靶功率密度可达 10W/cm² 以上。当工件气体压强为 1.2Pa，靶直径 100mm，靶与工件距离 30mm 时，沉积速率与直流四极溅射时靶电流为 200mA 的沉积速率相近，射频溅射还可以溅射介质膜。

直流溅射能在很低温度下沉积高熔点金属，沉积层具备物理气相沉积的所有优良性能，但沉积速率低于真空蒸涂，工件的金属化面形状与位置有一定限制是这种方法的最大弱点，这些缺点用磁控溅射及离子涂敷可以得到改善。

陶瓷表面的粗糙度对于溅射金属化来说影响是比较大的。表 5 - 4 列出各种方法加工的陶瓷表面得到的封接强度，并且与 Ti-Ag-Cu 法相比较。很显然用 Ti-Ag-Cu 法封接，表面越光封接强度越高，但溅射金属化时瓷表面要有合适的粗糙度才能取得最佳封接强度。两种方法都是用 Ag-Cu 焊料与 Cu 封接件，表

列数据说明溅射金属化法所得的封接强度与传统的封接方法所得的封接强度相当，并且还要高些。工件在溅射金属化过程中温度很低，最高温升达 200℃，停溅以后 1h 就降到 50℃ 以下，这进一步证实了溅射金属化法是一种低温金属化的良好工艺。对于诸如压电、铁电陶瓷、石英玻璃、光学玻璃以及一些晶体介质在金属化时不易高温处理，而用溅射金属化就能达到满意的效果，不会出现瓷件变形或破裂的危险。

表 5—4 瓷表面粗糙度与封接强度的关系

瓷表面 加工法	W-1 金刚 石粉抛光	320 号白 刚玉粉	280 号金 刚砂	120 号 SiC	自然表面
平均不平度 (μm)	0.8	4.1	5.7	6.7	4.0 ; 6.3 11.0 ; 6.0
Ti-Ag-Cu 法抗 拉强度 (N/cm^2)	10350	8930	8180	6470	8480
溅射金属化抗拉 强度 (N/cm^2)	8160	10460	12180	11160	1039

溅射金属化后不一定要用电镀法被覆上 Ni，完全可以用溅射方法被覆 Ni 层。实验证明其效果与电镀 Ni 相似。金属化后也不一定非要用焊料来封接，可以在溅射 Ti、Mo 层后再溅射 10 μm 厚的 Cu，然后用热压法与 Cu 零件封接起来。例如一种正交场放大器曲线上的 BeO 瓷与 Cu 封接，在瓷上溅射 25nm 厚的 Ti、700nm 厚的 Mo 再溅射 10 μm 厚的 Cu，与 Cu 的热压封接强度可达 9440N/cm²。同样工艺用于 95% 氧化铝瓷封接强度可达 11710N/cm²。

离子涂敷金属化 离子涂敷工艺是指借助于惰性气体的辉光放电使加热蒸发的金属原子或分子电离后飞到带负高压的工件上并沉积成金属层的过程。显然金属化层是在（气体与金属）离子不断轰击的情况下形成的，故沉积过程与溅射过程在工件表面同时进行，因而金属化层与工件的界面是金属原子和工件的原子混合沉积构成的过渡层，称为扩散层。它的金属化层与工件的结合强度在各种沉积方法中为最高。

根据使蒸发金属原子或分子离化的离子来源的不同，离子涂敷工艺又分为低真空离子涂敷和高真空离子涂敷两种。

低真空离子涂敷。在低真空离子涂敷中，轰击粒子的主要来源是沉积室工作气体辉光放电中的正离子。按照涂敷金属气化方法不同，又可分为蒸发离子涂敷和溅射离子涂敷两类。蒸法离子涂敷的设备与蒸涂装置类似(见图 5 - 3)。

瓷件放在处于负高压之阴极上，而准备涂敷的金属绕制成热丝作为蒸发源，并与高压的正极相连。沉积室充以压强为 3Pa 左右的 Ar 气。当通以 1 ~ 5kV 的高压时，两极间形成辉光放电，正离子轰击工件 5 ~ 15min 使之清洁，然后在轰击的同时，迅速蒸法沉积一层活性金属 Ti、Cr、Al 等，厚达 250 ~ 500Å，再蒸

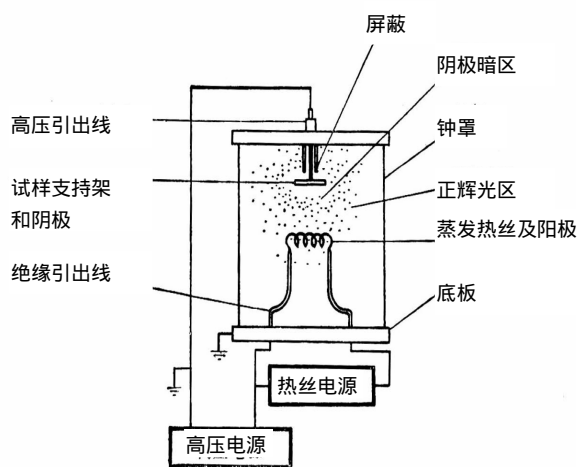


图 5-3 离子涂敷装置示意图

由于溅射的作用，有一部分离开阴极飞到空间，故在操作时需控制蒸发速率，使其超过离子溅射速率才能达到蒸发沉积金属化膜的目的。由于开始蒸发过程中有离子不断轰击被涂敷表面而使其清洁，同时使工件表面温度升高，故无需对工件进行整体预热。表面清洁及温度升高会增强蒸发金属与陶瓷表面的化学反应和扩散，因而使金属化层粘瓷很牢固。

表 5-5 放电气体压强和离子涂敷层均匀性的关系

放电气体压强 (Pa)	涂敷层均匀性 %
0.67	0
1.33	50
3.33	100

在常用的离子涂敷工艺中，辉光放电气体压强与金属的蒸发速率一样是最重要的工艺参数。适当提高气体压强可以提高膜层的均镀能力，但将使沉积速率降低。表 5-5 列出放电气体压强和离子涂覆层均匀性的关系。所谓涂覆层均匀性是指工件背向蒸发源部分膜层厚度与面向蒸发源部分膜层厚度之比。由于涂覆的金属离子是沿着电场形成的电力线向工件沉积的（这与单纯蒸发时的直线进行是不同的），因而可以涂覆工件的侧面及背面，适用于涂敷立体的、形状复杂的瓷件，这是离子涂敷工艺的一大优点。另一大优点是金属化沉积速率高，可达 $2\mu\text{m}/\text{min}$ ，与电镀速率相近，沉积总厚度可达 $0.76 \sim 1.27\text{mm}$ ，而且由于沉积时只是表面受热而不损坏陶瓷本身的性能，故特别适用于铁氧体、铁电、压电陶瓷的金属化及薄膜材料的高精度金属化。此法缺点是只限于沉积较易蒸发的金属材料，对难熔金属就较困难，需要用电子束蒸发源。

发一层 Cu、Fe、Ni 之类金属。也有用沉积较厚金属膜来实现高氧化铝瓷封接的。在 Ti-Cu 系统中 Ti 膜厚 254nm 、Cu 膜厚 762nm 。

在加热蒸发时，金属气体在等离子气氛中被电离，由于热动能及电场加速的联合作用，使金属离子被有力地拉到阴极一方，到达阴极的离子重新获得失去的电子，成为中性，因而形成牢固的涂敷层。

在离子与阴极碰撞的同时，由