

电真空器件的钎焊 与陶瓷-金属封接

主编 刘联宝 副主编 戴昌鼎

内 容 简 介

本书主要介绍电真空器件的钎焊与陶瓷-金属封接工艺和封接结构。对与钎焊和封接有关的材料、通用工艺、典型设备、封接应力和测量、检验方法等也作了简单介绍。全书共分六章，有关参考文献附在各章末尾，最后还给出了一些有参考价值的附图和附表。

本书以工艺为主辅以适当的理论，可供从事电真空器件的研制和生产工作的工人、技术人员参考，也可供高等院校和中等技术学校电真空器件专业教学参考。

电真空器件的钎焊与陶瓷-金属封接

主编 刘联宝 副主编 戴昌鼎

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第074号

国防工业出版社印刷厂印装 内部发行

*

787×1092¹/₁₆ 印张29 679千字

1978年8月第一版 1978年8月第一次印刷 印数：0,001—2,500册

统一书号：N15034·1643 定价：2.95元

前 言

在毛主席无产阶级革命路线的指引下，我国电子工业战线从事电真空器件生产和科研工作的广大工人、干部和技术人员，坚持“独立自主，自力更生”的方针，贯彻《鞍钢宪法》，开展“工业学大庆”的群众运动，破除迷信，解放思想，勇于实践，大胆革新，创造出了许多先进的新产品、新技术、新工艺和新材料，积累了丰富的实践经验。

遵照毛主席关于“要认真总结经验”的教导，在有关部门的积极倡导和大力支持下，成立了由工厂、研究所和高等院校的工人、干部和技术人员组成的三结合编写组，着手编写了这本专门讲述钎焊与陶瓷-金属封接工艺的书，供从事这方面工作的同志们参考。

为了更好地总结廿多年来电真空器件生产中钎焊与陶瓷-金属封接两项工艺的丰富经验，在本书编写过程中，编写组的同志们坚持实践第一的观点，进行了广泛的调查研究和搜集资料的工作。并根据“洋为中用”的原则，引用了国外的部分资料，以供读者比较参考。

由于我们水平所限和时间仓促，书稿中必然会存在不足和错误之处，恳切希望读者给予批评指正。

最后，谨向热情为本书的编写工作提供各方面条件，大力支持我们完成这项任务的各有关单位和同志们表示深切的谢意。

本书由刘联宝同志任主编，戴昌鼎同志任副主编。执笔人为：刘联宝、刘云平、李学英、马连芳、贾全顺、徐云华、王林、李荫祥、杨文甫、杨钰萍、柯春和、潘垵、井云崑、殷志强、高陇桥等同志(按章节编写顺序排列)。

1977年4月

目 录

绪论	1
----------	---

第一章 材 料

1.1 电真空陶瓷	3
1.1.1 硅酸盐瓷	4
1.1.2 氧化物瓷	6
1.1.3 其它介质材料	10
1.1.4 电真空瓷的物理性能	15
1.1.5 电真空瓷的化学性能	23
1.1.6 瓷的选择	25
1.2 钎焊与封接用焊料	27
1.2.1 铜基焊料	28
1.2.2 银基焊料	31
1.2.3 金基焊料	33
1.2.4 钼基焊料	36
1.2.5 其它焊料	40
1.2.6 国外常用电真空焊料	41
1.2.7 电真空钎焊用优选焊料	42
1.3 金属材料	44
1.3.1 铜及其合金	45
1.3.2 镍及其合金	51
1.3.3 铁和钢	54
1.3.4 膨胀合金	56
1.3.5 钨和钼	63
1.3.6 钽和铌	64
1.3.7 钛和锆	66

第二章 通用工艺及典型设备

2.1 零件的清洗	69
2.1.1 去油工艺	69
2.1.2 金属零件的化学清洗	71
2.1.3 焊料的清洗	74
2.1.4 陶瓷零件清洗	75
2.1.5 零件的烧氢与真空退火	76
2.2 零件的电镀镍	77

2.2.1 镀前的准备	77
2.2.2 镀镍溶液的配制	77
2.2.3 电镀工艺	77
2.2.4 常见缺陷及原因	78
2.2.5 镀液的处理	79
2.3 涂膏工艺	79
2.3.1 涂膏前的准备	79
2.3.2 手工涂敷	82
2.3.3 其它涂敷方法	83
2.4 工艺卫生和技术安全	85
2.4.1 工艺卫生	85
2.4.2 技术安全常识	86
2.5 钎焊、封接用典型设备	90
2.5.1 卧式氢气炉	90
2.5.2 双管三室氢气炉	92
2.5.3 立式惰性氢气炉	94
2.5.4 立式无惰性氢气炉	96
2.5.5 大型立式氢气炉	98
2.5.6 真空炉	100
2.5.7 半自动大电流钎焊炉	102
2.5.8 镀膜机	103
2.5.9 高频炉	106

第三章 电真空器件的钎焊

3.1 钎焊时的物理-化学过程	108
3.1.1 润湿与毛细作用	108
3.1.2 合金相图	111
3.2 钎焊接头结构及钎焊用模具	121
3.2.1 电真空器件的金属零件钎焊 接头结构	121
3.2.2 钎焊模具	129
3.3 钎焊工艺	132
3.3.1 钎焊对零件的要求	132
3.3.2 钎焊工艺规范	133
3.3.3 常用金属材料的钎焊	134
3.3.4 常用的钎焊方法	136

3.3.5 多级钎焊	143
3.4 钎焊中常见缺陷的分析	147
3.4.1 钎焊基金属材料及焊料的缺陷	147
3.4.2 钎焊熔蚀缺陷	149
3.4.3 钎焊焊缝缺陷	150
3.4.4 可伐钎焊缺陷	152
3.4.5 不锈钢钎焊缺陷	156

第四章 陶瓷-金属封接工艺与机理

4.1 烧结金属粉末法	160
4.1.1 钼-锰金属化法	161
4.1.2 其它烧结金属粉末法	205
4.2 活性金属法	217
4.2.1 钛-银-铜法	218
4.2.2 钛-镍法	232
4.2.3 钛-铜法	238
4.2.4 其它活性金属法	241
4.2.5 各种活性金属法的比较	242
4.2.6 活性金属法的封接机理	244
4.3 其它封接方法	254
4.3.1 氧化物焊料法	254
4.3.2 气相沉积工艺	257
4.3.3 固相工艺	263
4.3.4 电子束焊接	267
4.3.5 压力封接	269
4.4 某些特殊介质的封接方法	272
4.4.1 氧化铍瓷的封接	273
4.4.2 石英与金属封接	273
4.4.3 人造云母的封接	275
4.4.4 微晶玻璃与金属封接	276
4.4.5 其它	278

第五章 陶瓷-金属封接应力与结构

5.1 封接应力	289
5.1.1 封接应力简介	289
5.1.2 封接应力的分析与计算	290
5.1.3 封接应力的测量与检验	309
5.2 封接结构的设计原则	318
5.2.1 封接材料的选择原则	319
5.2.2 封接件结构型式的设计原则	322
5.2.3 焊缝区的设计原则	329
5.2.4 设计组成封接件的各基本元件 (金属零件及陶瓷零件)时应注	

意的几个问题	332
--------	-----

5.2.5 焊料对封接应力的影响	334
5.2.6 根据设计原则 改进封接质量的例子	337
5.3 封接结构实例	339
5.3.1 平封结构	339
5.3.2 套封结构	344
5.3.3 针封结构	348
5.3.4 各种结构型式的混合应用	349

第六章 钎焊、封接中的测量、 检验与分析

6.1 钎焊、封接工艺中的几项 测量技术	352
6.1.1 粉末粒度测量	352
6.1.2 溶液粘度测量	361
6.1.3 气体露点测量	366
6.1.4 温度测量	373
6.2 钎焊、封接的部件检验	382
6.2.1 钎焊、封接件的气密性检验	382
6.2.2 陶瓷-金属封接件的强度检验	385
6.3 钎焊、封接件的微观分析	391
6.3.1 形貌观察	392
6.3.2 微区成份分析	402
6.3.3 X射线、电子衍射分析	407

附 图

附图1 各种材料的熔点	413
附图2 用于微波管材料的密度	414
附图3 用于微波管结构某些材料的 电阻率	415
附图4 用于微波管中某些材料的 平均比热	416
附图5 各种材料的热传导率	417
附图6 各种材料的热传导率	417
附图7 各种材料的热膨胀系数	418
附图8 用于微波管材料的弹性模量	419
附图9 各种材料的抗拉强度	420
附图10 各种材料的屈服强度 (0.2% 偏离)	421
附图11 某些元素蒸汽压	422

附图12 某些元素蒸汽压	422	附图39 Ti-Nb相图	428
附图13 某些合金的蒸汽压	423	附图40 Ti-O相图	428
附图14 某些铜合金的蒸汽压	423	附图41 Ti-Fe相图	429
附图15 氢在各种材料中溶解度 与温度关系	424	附图42 Ag-Au-Ni液相线	429
附图16 Au-Cu相图	424	附图43 Au-Cu-Ni液相线	429
附图17 Ag-Ni相图	424	附图44 CaO-Al ₂ O ₃ -MgO部分相图	430
附图18 Au-Ti相图	424	附图45 CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 相图	431
附图19 Be-Ti相图	424	附图46 CaO-MgO-SiO ₂ 相图	432
附图20 Cu-O相图	425	附图47 固体合金中Fe-Co-Ni相图	432
附图21 Cu-Zr相图	425	附图48 Fe-Ni-Mo 1200°C等温线	433
附图22 CuO-Al ₂ O ₃ 及Cu ₂ O-Al ₂ O ₃ 相图	425	附图49 MgO-Al ₂ O ₃ -BeO相图	433
附图23 Fe-Mo相图	425	附图50 SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 相图	434
附图24 Fe-Mn相图	425	附图51 Ti-Ag-Cu合金相图	434
附图25 Fe-Ni相图	425	附图52 TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -BeO部分相图	435
附图26 Mo-W相图	426	附图53 Pd-Au-Ag液相线	435
附图27 Ni-Mo相图	426	附图54 Pd-Pt-Ag液相线	435
附图28 Ni-Nb部分相图	426		
附图29 Ni-Mn相图	426		
附图30 Ni-O部分相图	426		
附图31 Ni-W相图	426		
附图32 Ni-Zr相图	427		
附图33 Pd-Ti相图	427		
附图34 Pd-Ti相图	427		
附图35 Pt-Ti相图	427		
附图36 Re-W相图	428		
附图37 Ti-Mn相图	428		
附图38 Ti-Mo相图	428		

附表

附表1 电真空器件常用金属材料 主要物理性质	436
附表2 常用金属化学性质表	438
附表3 各种元素的熔点 T_m 和饱和 蒸汽压	439
附表4 用于电真空器件焊料一览表	440
附表5 焊接某些用于电真空器件的金属 所采用的焊料一览表	444
附表6 各种实用烧结金属粉末法 金属化配方、工艺一览表	451

绪 论

电真空器件是由各种金属零件和介质零件组成的。这些不同的零件必须按照一定的装配尺寸和位置可靠地连接在一起。这些连接包括金属零件之间的焊接；金属零件与介质零件或介质零件之间的封接。随着科学技术的发展，新的焊接方法和封接技术不断出现。本书只向读者介绍电真空器件的钎焊和陶瓷-金属封接工艺。

钎焊工艺是一门比较老的技术。在被焊接的基金属零件之间，用金属或合金作焊料，在加热过程中基金属不熔化，依靠焊料熔化和扩散形成金属之间不可拆卸的连接。电真空器件钎焊特点如下：

1. 被焊在一起的金属零件常常是用不同材料制成的，有时两种材料的熔点相差一、二千度，如钼与铜焊，镍与钼焊等。
2. 两被焊零件有时只允许焊口地方升高温，有时需要维持等温，所以对钎焊升温速度必须进行适当的控制。
3. 被焊零件钎焊时不允许氧化。
4. 不允许任何污物残留于焊口，不允许任何有机物或能蒸发的无机物沾污焊件的表面，所以不能使用焊剂，不允许未经清洗的零件进入焊接炉内。
5. 被焊件之间要求保持精确的尺寸距离和同心度，有时要求控制到几十微米以至几微米。
6. 焊接时有时一次只焊一道焊缝，有时要同时焊几道焊缝。有些器件由于工艺的需要还必须分别焊成部件，然后进行装配焊，故有时制成一个器件要采用三、四次不同温度的多级焊。

陶瓷-金属封接与金属之间钎焊相比，其独特之处就在于如何使焊料润湿陶瓷表面。陶瓷脆性大，导热差，不能塑性变形，因而在封接件设计时必须考虑到金属材料的热膨胀系数、升降温速度和封接应力等问题。陶瓷-金属封接件与玻璃-金属封接件相比，由于陶瓷介质比玻璃优越，因而陶瓷-金属封接件有耐高温、强度高、损耗小、尺寸精确等优点。

陶瓷-金属封接工艺是在廿世纪四十年代发展起来的，这一工艺的突破对超高频、大功率、高可靠电真空器件的研制和生产是一个有力的推动。

陶瓷-金属封接工艺在国内于一九五七年开始摸索。当时只有有限的公开文献作参考，所用工具、设备都是从头作起，困难比较多，但是广大的从事电真空事业的工人、干部、技术人员在党的领导下，坚持独立自主、自力更生的方针，大胆创新，到一九六〇年相继解决了钼-锰法和活性金属法的工艺，封出了合格的产品。封接工艺随即在全国迅速普及。到目前所有各有关单位均已掌握此工艺，且不断有改进及革新。新的封接工艺如低温金属化、气相金属化、固态封接、电子束焊等都已着手研究，且已取得了一定成绩，初步解决了各有关的工艺问题。

本书以钎焊工艺、陶瓷-金属封接工艺和封接结构设计为重点，为了便于学习和参考，将有关材料、设备、通用工艺、测试和检验方法等内容有选择地搜集整理了一些资料编成各有关章。书后附了一些常用图、表供从事这方面工作的同志参阅。

书内各种温度数值仍沿用一九四八年国际温标，书内附有一九四八年和一九六八年温标换算表，供作精密温度测量时换算的参考。关于“焊料”“钎料”的确切名称，国内尚未统一，本书沿用电真空器件专业习惯使用的名称“焊料”一词。

书内很多工艺资料是生产实践经验的总结，有许多内容还未发表过，因之参考文献目录内无法引注。本着“洋为中用”的精神，书内也选用了一些国外的报导，特别是有用的图、表。资料来源皆附于有关各章之末。

第一章 材 料

1.1 电真空陶瓷

电真空瓷是无线电瓷的一种，主要用作电真空器件的绝缘结构材料。电真空瓷包括硅酸盐瓷、氧化物瓷和氮化物瓷几大类，其中最主要的有滑石瓷、镁橄榄石瓷、氧化铝瓷、氧化铍瓷和氮化硼瓷等。

电真空器件用的绝缘材料最早为各种玻璃、多孔瓷、云母等。一九三六年前后初步解决了陶瓷与金属封接工艺，首先用滑石瓷代替玻璃作管壳。这一工艺的突破，为电子管进入超高频和大功率领域开辟了广阔的前景。随着超高频、大功率器件的发展，又促进电真空用瓷的研究和发展，并渐渐的由硅酸盐瓷演变至高铝瓷、纯氧化物瓷乃至氮化硼等非氧化物瓷。

陶瓷零件在电真空器件中的作用大体上可归纳为下列几类：1. 管壳——保持管内真空度；2. 输能窗——供超高频电磁波的输入或输出；3. 支撑件——保持管体各零件间固定位置；4. 绝缘件——使不同金属零件能保持不同电位。但同一瓷件往往同时起两三种作用。

随着电真空器件进入超高频、低噪声、大功率、高可靠的时代，器件对陶瓷零件要求日益严格。如大功率输出窗要求通过几十至几百千瓦的平均功率。三、四极管要求栅极间距离准确地维持在几微米内，金属零件间电位差有时高达几十万伏，个别电子管工作在摄氏七、八百度高温下……。为满足这些要求，电真空用瓷必须具备下列几种性能：

真空气密；

低蒸气压；

低介质损耗；

低介电常数；

高介电强度；

高机械强度；

高导热率；

适当的热膨胀系数；

良好的热稳定性和化学稳定性。

为了满足这些要求，制造电真空瓷必须选用高纯度原料，选用的成形和烧成工艺也与其它瓷不尽相同，以保持瓷体的高密度和细晶粒组织。有时烧后需要研磨加工以获得精确尺寸。由于篇幅所限，本章不谈制瓷工艺而仅就电真空用瓷的性能予以介绍，以供器件设计者参考。

1.1.1 硅 酸 盐 瓷

电真空用硅酸盐瓷包括滑石瓷、镁橄榄石瓷、硅灰石瓷、锆英石瓷、堇青石瓷等。硅酸盐瓷的特点是介质损耗小、强度稍低、烧成范围窄，由于是以天然矿石为原料，因而原料来源广，成本低。

一、滑石瓷

滑石瓷广泛用于制造无线电元件，因其高频损耗小，最早被用作电真空瓷。我国于一九五二年开始研制滑石瓷，一九五六年研制电真空用滑石瓷，现在国内电真空器件，特别是超高频器件已很少选用滑石瓷，但在无线电元件制造工业中仍广泛大量使用。

滑石瓷原料主要为块滑石 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。我国滑石矿藏丰富，质量优良。滑石经高温煅烧后，失去结晶水，变成原顽辉石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 和游离石英。原顽辉石为高温稳定态，在 700°C 以下有变成同素异构体斜顽辉石的倾向。斜顽辉石的密度比原顽辉石的高，但由于瓷件外形不变，所以晶相转换后容易使瓷件质地变松，形成慢漏源，使电子管在长期搁置后有可能报废。在制瓷时加入粘土等成分可抑制晶相转换。配方内再加入氧化锆 (表 1-1 配方 4)，可更有效地抑制晶相转换，按此法制的瓷在某厂使用多年，未发生过慢漏现象。

滑石瓷的代表型配方见表 1-1，滑石瓷的主要性能见表 1-2。

表 1-1 滑石瓷及镁橄榄石瓷的某些配方% (重量)

成 分	滑 石 瓷				镁 橄 榄 石 瓷			
	1	2	3	4	5	6	7	8
生滑石		24	10			66.6	57	51.8
熟滑石	91.6	60	65	82.6	70			
长 石				1.9				
高岭土	5.2	5	5	12.5	5	2.4		4.1
膨润土			6				4.1	
方硼石	3.2							
碳酸钡		10	7		5	6.4	7.3	4.1
氧化锆				3.0				
氧化镁					20		31.6	40
氧化铝		1						
菱镁矿			7			24.6		

二、镁橄榄石瓷

镁橄榄石瓷以滑石为主要原料，加入适量的氧化镁以使主要成分变成原硅酸镁 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)。原硅酸镁结晶在矿物学上称镁橄榄石。配方中也加入适量矿化剂，在高温时生成玻璃相，降低烧成温度。

以较纯原料制成之镁橄榄石瓷，其电性能较滑石瓷优越，其热膨胀系数较滑石瓷稍大，在 900°C 以下近似一直线，适合与金属钛及某些镍合金封接。镁橄榄石瓷强度稍低，抗热冲击性能较差，所以多用于超小型金属陶瓷管。我国于 1960 年左右试制成功镁橄榄石瓷，至今仍较广泛用于超小型陶瓷管上。

镁橄榄石瓷的某些配方见表 1-1，其主要性能见表 1-2。

表1-2 代表型滑石瓷及镁橄榄石瓷主要性能

瓷 类		滑 石 瓷				镁 橄 榄 石 瓷			
国 别		中 国	美①	德②	英	中 国	美③	德	英
视 比 重		>2.6	2.6	2.6~2.8	2.6~2.9	2.8~3.0	2.8	2.8	2.8~3.0
抗拉强度(kg/mm ²)			7	6~10	2.1~5.6		7	4~6	6.5~7.5
抗压强度(kg/mm ²)			63	90~100	35~125		60	80~90	55~65
抗折强度(kg/mm ²)		>15	14	14~16	7~17.5	>12	14	10~11.5	12.6~14
热膨胀 系 数 ($\times 10^{-7}$ /°C)	20~100°C			60~80	70~95	78~80		89	85~125
	20~200°C	60~70				85~90			
	20~300°C	80~83	98			90~98	100		
	20~500°C	90		600°C 70~90		102~105			
	20~700°C		86				112	~1000°C 106	
导热系数(cal/cm· s·°C)			0.006				0.008		
介电强度(kV/mm)			9.6	12~18④	10~25④		9.6	10~14④	9~10④
体积电 阻 率 (Ω -cm)	室温	>10 ¹⁴		10 ¹² ~10 ¹³	10 ¹³ ~10 ¹⁷	>10 ¹⁴			10 ¹³ ~10 ¹⁵
	200°C	>10 ¹³		10 ¹¹ ~10 ¹²		>10 ¹²			
	300°C	>10 ¹⁰	6.5×10 ⁹	3×10 ⁷ ~ 10 ¹⁰		>10 ¹⁰	7×10 ¹¹		
	500°C		4×10 ⁷	10 ⁸			1.2×10 ¹⁰	10 ⁹ ~10 ¹⁰	
	700°C		1.8×10 ⁶				1×10 ⁸		
室温介 电常数	50~60Hz	<6.5	5.9	≈ 6	6~6.9	6~7	6.3	≈ 6	6.2~6.4
	1MHz		5.8				6.2		
	10KMHz		5.3				5.8		
室温介 质损耗 $\times 10^{-4}$	50~60Hz		22	10~15			14	10~15	
	1MHz	<6.5	21	3.5	5~35	1~3	4	2.3~4	1.5~3
	10KMHz		20				10		

除中国瓷性能外，其它数据引自参考文献〔1〕

① ALsimag196, ② Din 221型, ③ ALsimag 243, ④ 原资料的介电强度值有问题，已作修改。

三、硅灰石瓷

硅灰石瓷以硅灰石($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)矿为原料，以钡、铅等重金属的硅酸盐为矿化剂，烧成温度很低(1125°C)。硅灰石瓷的发展历史较短，由于美国发现较大的优良硅灰石矿才促进这种瓷的研制。国内曾有人研究先合成硅灰石而后制瓷，但未能推广应用。

硅灰石瓷电性能很好，介质损耗比镁橄榄石瓷还低，但因制造工艺困难且强度偏低，未见国内外有扩大应用的报导。

四、锆英石瓷

锆英石瓷以锆英石($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)为原料，以粘土为矿化剂。锆英石瓷膨胀系数低($3.5 \sim 5.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、强度高、抗热冲击性能好、但介质损耗稍高。它适合与金属钼或锆

进行封接。目前很少应用。

五、堇青石瓷

堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 瓷的主要特征是膨胀系数很低 ($\approx 2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。这种瓷的烧成范围很窄, 制造气密性瓷时很难控制产品变形。在电真空器件中常选用其未烧熟的多孔瓷作管内零件, 利用其热膨胀系数低和抗热冲击性能优良的特点。

1.1.2 氧化物瓷

氧化物瓷主要指以单一氧化物结晶为主, 含有少量玻璃相或其它晶相的瓷。电真空器件用的氧化物瓷以氧化铝瓷和氧化铍瓷为主。至于氧化锆瓷、氧化镁瓷等很少使用。

氧化物瓷的一个主要特点是使用以化学方法生产的纯度较高的氧化物为原料。配方中即使引用天然矿物, 数量也很少。因为原料纯度高, 所以这类陶瓷的各种性能都较好, 但烧成温度较高。

一、氧化铝瓷

电真空器件用的氧化铝瓷, 包括氧化铝含量从 75% 到 99.9% 的各种瓷。这类瓷总的来说强度高、高频损耗小、热性能电性能比较优异, 而且料源丰富, 制造工艺不难, 成本较低。所以国内外设计制造超高频电真空器件时, 主要选用氧化铝瓷。目前还看不出用其它介质大量代替它的可能性。

常用的氧化铝瓷大体上以氧化铝含量划分为 75% 氧化铝瓷、95% 氧化铝瓷、99% 氧化铝瓷和高纯氧化铝瓷。这是一种习惯的分类方法。

75% 氧化铝瓷习惯上称为 75 瓷, 一般指氧化铝含量在 75~80% 之间的氧化铝瓷。这类瓷在国内原用作无线电元件结构瓷。国内研制超高频器件初期, 曾以这种瓷代替滑石瓷。这种瓷配方中常选用 30% 左右的天然矿物作原料, 其成品瓷的性能, 在不同程度上受原料杂质含量的影响而上下波动。兼之这种瓷电性能不够理想, 金属化时容易发生起泡问题, 因而在超高频器件上逐步被含 95% Al_2O_3 的瓷所代替。

95% 氧化铝瓷习惯简称 95 瓷, 包括氧化铝含量在 92~97% 之间的氧化铝瓷。这种瓷比 75 瓷含天然矿物减少, 瓷体内主要为 Al_2O_3 晶粒, 杂质含量显著下降, 所以性能比 75 瓷提高很多, 高频损耗下降, 导热率上升, 介电强度和机械强度增加。目前国内外超高频器件用瓷主要为 95 瓷。

95 瓷配方中除 Al_2O_3 粉料外尚加入少量高岭土、滑石、方解石或其它化工原料, 以引入 CaO 、 MgO 、 SiO_2 , 降低烧成温度, 抑制晶粒长大。有些配方加入 0.5~2% 的 Cr_2O_3 , 陶瓷呈玫瑰紫色, 有的配方加入 2% 的 MnO_2 , 使陶瓷呈淡红偏棕色 (瓷色还决定于烧成气氛)。虽然大体上说氧化铝瓷含 Al_2O_3 量愈高性能愈佳, 但 95 瓷的超高频性能在较大程度上决定于 Al_2O_3 以外的其它成分, 如 K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等的含量。这些不纯物是导致超高频电场下介质损耗高的主要因素。所以有时某种含 97% Al_2O_3 的瓷的超高频性能不一定比另一种含 94% Al_2O_3 的瓷的性能为佳。但如杂质含量和制造工艺相似时, 仍是氧化铝含量愈高愈佳。

99% 氧化铝瓷, 简称 99 瓷, 仍是以工业纯氧化铝为原料, 加入 0.5% 的 MgO (或 1% 的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。工业纯氧化铝中一般含有 0.5% 左右的杂质, 所以这种瓷的氧化铝含量

通常只是近于 99%。因为杂质减少，这种瓷的物理性能和电性能比 95 瓷有明显提高。这种瓷烧成比较困难，比 95 瓷烧成温度约高 50~100℃，这给生产上带来较大的困难，所以 99 瓷一般只用于要求较高的关键部位。

高纯氧化铝瓷包括 99.9% 氧化铝瓷、99.99% 氧化铝瓷和 99.75% 透明氧化铝瓷。这些瓷与前面的氧化铝瓷差别很大。制造这些瓷首先需要用高纯原料，如用化学纯的硫酸铝铵经多次再结晶得高纯硫酸铝铵结晶，再经过焙烧得高纯氧化铝粉。这种原料比工业纯氧化铝粉约贵几十倍到上百倍。所用工具亦力求选用纯 Al₂O₃ 制品，以避免污染产品。这种瓷常用浇注法或静水压法成型，烧成温度在 1800℃ 以上。瓷的性能非常好，特别是高频损耗比 95 瓷约低一个数量级，导热率高，化学性能稳定，但成本非常高。

表 1-3 列出国产氧化铝瓷的代表型配方。

表 1-4 为国产氧化铝瓷和氧化铍瓷的主要性能。有些重要的性能尚未测出，急需组织力量填补这些空白。

表1-3 国产某些高氧化铝瓷配方 % (重量)

原料名称 Al ₂ O ₃ 名义含量	75%	95%	95%	95%	99%	透明瓷
氧化铝粉	65	93.5	95	95	99	99.75
CaCO ₃ 或方解石	3	3.25		1		
SiO ₂ 或石英砂		1.28				
BaCO ₃	4					
苏州土	24	1.97	2			
膨润土	2					
生滑石	2					
熟滑石			3	4		
MgO(以Mg(NO ₃) ₂ 形式引入)						0.1~0.25
镁铝尖晶石					1	

表1-4 国产氧化铝瓷和氧化铍瓷的主要性能

性 能		氧 化 铝 瓷				氧 化 铍 瓷	
		75%	95%	95%	99%	95%	99%
密度(g/cm ³)		3.2~3.4	≈3.5	>3.5	3.73~3.75		2.9
抗折强度(kg/mm ²)		16~32	22~37	28~30	30~35	12~18	>14
热膨胀系数 (×10 ⁻⁶ /℃)	室温~200℃	4.5~5.5	5.3~6.3	5.69	5.81		5
	室温~300℃	5.5~6.5	6.2~6.9	6.33	6.74		6
	室温~400℃	6.4~6.5	6.7~7.5	6.71	7.01		7.5
	室温~500℃	6.5~7.5	6.7~8.7	7.07	7.4	≈7.5	
导热系数(cal/cm·s·℃)						0.3~0.34	≈0.4
体积电阻率 (Ω-cm)	100℃	10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹³ ~10 ¹⁴	
介电强度(kV/mm)		20~40	20~40	12.5~15.3	>14	15~23	
介电常数	1MHz	6.8~8.6	8~10	9~9.6	9~10	5.5~7	
	300MHz	<8.5			9.6		6.7
	3000MHz				8.9		
	9500MHz		8.5~9.3			6.3~6.4	
介质损耗 ×10 ⁻⁴	1MHz20±5℃	3~8	1.3~5	1.4~2.3	1~2	2~4	
	1MHz85±5℃	5~10	2.1~5.2			1~8	
	1MHz受潮	5~11	1.6~8.6			1.7~2.4	
	300MHz				1.35		3.5~6
	3000MHz				0.54		
	9500MHz		1.2~7.8			1~5.9	

表 1-5 为国外某些氧化铝瓷和氧化铍瓷的主要性能。

表1-5 某些国外氧化铝瓷和氧化铍瓷的性能⁽²⁾⁽⁸⁾

性 能		氧 化 铝 瓷				氧 化 铍 瓷	
		85%	94%	99%	99.5%	95%	99%
视 比 重		3.42	3.62	3.83	3.84	2.8	2.9
抗折强度 室温(kg/mm ²)		28	31.3	32	32	>19	>19
抗压强度 室温(kg/mm ²)		>160	>200	>200	>200		
抗拉强度 室温(kg/mm ²)		11.5~12.2	17~18.4	23.2~24			
弹性模量×10 ³ 室温(kg/mm ²)		22.3	28	34	35		
比 热	100℃	0.22	0.21	0.21	0.21		
导热系数 (cal/cm·s·℃)	室 温	0.035	0.043	0.070	0.075	0.48	0.58
	100℃	0.029	0.035	0.055	0.065	0.40	0.44
	400℃	0.016	0.017	0.025	0.028		
	800℃	0.01	0.01	0.015	0.017		
热膨胀系数 (×10 ⁻⁶ /℃)	室温~200℃	5.4	6.3	6.0	6.8	5.4	4.6
	200~500℃	6.8	7.7	8.2	8.0	150~400℃ 8.0	150~400℃ 8.1
	500~800℃	8.3	8.5	9.3	8.9	10.0	10.3
体积电阻率 (Ω-cm)	25℃	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹⁵
	300℃	4.6×10 ¹⁰	9.0×10 ¹¹	1×10 ¹³	1.5×10 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹³
介电强度(样厚3.1mm), (kV/mm)		13.2	13.2	13.2	13.2	12	14
介电常数	1MHz25℃	8.2	8.9	9.5	9.7	6.5	6.8
	1GHz25℃	8.2	8.9	9.5	9.6	0.1GHz 6.4	0.1GHz 6.5
	10GHz25℃	8.8	8.9	9.4	9.4		
介质损耗 ×10 ⁻⁴	1MHz25℃	9	1	2	1	7	5
	1GHz25℃	14	8	2	1	0.1GHz 5	0.1GHz 1
	10GHz25℃	19	10	2	1		

二、氧化铍瓷

氧化铍瓷的导热系数优于各种铁合金。近似纯铝，而电性能又近似氧化铝瓷，是一种极优的高导热绝缘材料，其高频损耗也很低，是制造大功率输能窗、大功率行波管螺旋线夹持棒等不可缺少的材料，也广泛用作大功率半导体管的热沉材料。由于机械强度也很高，所以它也是各种工业陶瓷中抗热冲击性能最好的材料。

氧化铍瓷系以氧化铍粉为原料，加入微量的 Al₂O₃ 及 MgO 制成。国内生产的氧化铍瓷分为含 BeO 99% 和 95% 两种。前者以纯 BeO 为基加入 0.5% 的 MgO 和 0.5% 的 Al₂O₃，后者则以 95% 的 BeO 为基加入 2% MgO 和 3% Al₂O₃。

氧化铍瓷的导热性能受添加物的影响非常大，如 95% 氧化铍瓷的导热性能只有 99% 氧化铍瓷的 80% 左右。如瓷内含 1% SiO₂ 则其导热性能将下降 15% 左右。所以选用氧化

铍瓷时以选用氧化铍含量 $>98\%$ 者为宜且配方内不应有 SiO_2 及含硅化合物。气孔和添加物含量对氧化铍瓷导热性能的影响见表1-6。

表1-6 气孔、 SiO_2 、 Al_2O_3 含量影响氧化铍瓷导热率的情况⁽⁴⁾

不纯物含量(%)	导 热 率 下 降 (%)		
	气孔	Al_2O_3	SiO_2
0	0	0	0
1	1.2	7.9	14.8
2	3.2	14.8	21.2
3	5.2	21.2	38.0
4	6.8	25.2	41.4
5	9.4	34.0	52.0

氧化铍微尘有剧毒，制造氧化铍瓷要求有专门的防护条件。故这种瓷应当集中生产，不宜分散制造。制成瓷后，其毒性远比微尘状为小。氧化铍瓷在 1000°C 以上遇水汽其表面会形成 $\text{Be}(\text{OH})_2$ ，极易挥发，遇冷后又分解成有剧毒的氧化铍微尘，所以防毒问题应特别注意。关于使用氧化铍瓷应注意的事项详见本书第二章。

氧化铍瓷的性能见表1-4及表1-5。

三、氧化钙瓷、氧化镁瓷

氧化钙、氧化镁作为多晶烧结体是很好的耐高温材料。这些材料强度较低，导热性能接近氧化铝瓷，但热膨胀系数较大($13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)，抗热冲击性能差。总的来说性能不如高铝瓷，而且把它们烧成气密瓷又非常困难，所以它们很难发展成超高频器件用的结构瓷。近年来有采用特殊工艺制成透明氧化钙瓷和透明氧化镁瓷的，以利用其透光性能。

四、熔石英

选用高纯 SiO_2 ，可用多种方法制成透明熔石英制品。熔石英透光性强，介电常数和介质损耗都非常低，抗热冲击性能也非常好。但熔石英膨胀系数太低，无法找到与之匹配的封接金属。又熔石英强度偏低且导热系数低，作为高频输出窗材料不如氧化铝瓷及氧化铍瓷，因而限制了它在超高频器件上的广泛应用。熔石英在电光源器件中应用比较广泛。

五、蓝宝石

蓝宝石是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的单晶的通称。纯 Al_2O_3 单晶是无色透明的，也叫白宝石，当含少量氧化钴时呈蓝色，当含少量氧化铬时呈红色，也叫红宝石。天然产宝石很少，体积亦较小。人工制造宝石单晶已是成熟工艺，国内生产单位很多，价格比较便宜。国产人造宝石以长棒为主，大直径梨状单晶制造尚处于试制阶段。

蓝宝石具有纯氧化铝瓷的各种优点，耐高压、耐电子轰击胜过纯氧化铝瓷。抛光的宝石表面二次电子发射系数非常小，可以有效的降低二次电子的倍增效应，最宜于作微波电子管的输出窗。但宝石输出窗制造工艺复杂，必须先拉成梨状单晶，再经切割研磨加工成窗片。其它宝石零件也都是用相同方法制造，成本很高，所以器件设计者很少选用宝石零件。

蓝宝石、熔石英、氧化钙瓷、氧化镁瓷的主要性能见表1-7。

表1-7 氧化钙瓷、氧化镁瓷、熔石英和蓝宝石单晶的主要性能^[2]

性能名称	数据	瓷种	CaO瓷	MgO瓷	MgO瓷 ^[4]	熔石英	Al ₂ O ₃ 单晶
纯度			99.8	99.8	99.95	99.8	>99.9
密度(g/cm ³)			3.32	3.58	3.55	2.2	3.97
抗折强度(室温)(kg/mm ²)				9.5	22	10.5	>45
弹性模量(kg/mm ²)				21000	25000	7200	36000
比热(20~1000℃)(cal/g·℃)			0.23	0.25	0.27	0.18	0.19
热膨胀系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)(20~1000℃)			13.0	13.5	20~500℃ 12.5	0.5	23℃<7.3 1000℃<8.5
导热系数 (cal/cm·s·℃)	100℃		0.033	0.082	0.09	0.004	23℃ 0.084
	1000℃		0.017	0.016	300℃ 0.043	0.012	0.014
体积电阻率(Ω-cm) 20℃			>10 ¹⁴		10 ¹⁴		5×10 ¹⁵
介电常数10GHz(室温)					9.5	(1MHz时)3.9	11.0
介质损耗 $\times 10^{-4}$ 10GHz(室温)					2	(1MHz时)0.2	2.0

1.1.3 其它介质材料

一、可切削陶瓷

研制新型电真空器件，在初期零部件设计时经一次计算很难将尺寸确定，通常需要进行几次试验。进行试验所需的金属零件，可根据试验需要随时变换尺寸，进行单件加工。但是陶瓷零件由于制造过程中有制模、成型、烧成等工序，周期很长。每变更一次尺寸就需要重作一次模具，很不方便。陶瓷硬度很高，又不能根据设计要求随意进行研磨加工。所以电真空器件设计人员一直期望能有一种可切削陶瓷，可以根据设计要求随意加工成零件。这一愿望迄今未能满意实现。

可切削陶瓷应具备的基本条件是能用普通金属加工机床进行切削。能保证精密尺寸，不透气和高温不放气，耐1000℃的高温，耐高压和在高频场内损耗低等。已研制出的可切削陶瓷可分为切削后需要焙烧和不需要焙烧的两大类。

切削后需要焙烧的可切削瓷主要有块滑石和含水硅酸铝，两者都是天然矿石，容易切削。切削后在1010~1100℃焙烧即得耐高温、质地坚硬的瓷件。用这些矿石加工成的瓷件厚度不宜大于10毫米，过大时焙烧容易开裂。另外用磷酸与滑石粉或云母混合制成的压块也具有与块滑石相似的可切削性。

这一类的可切削瓷经过焙烧后都有2%左右的尺寸变形(含水硅酸铝膨胀2%，块滑石收缩2%)，有3%以上的吸水率，很难作到气密，所以不宜制作管壳，只能作管内零件。

切削后不需要焙烧的可切削瓷有热压合成云母、氮化硼和以云母为主要晶相的微晶玻璃(亦称可切削微晶玻璃)。氮化硼的性能将于下面叙述。热压合成云母工艺复杂，不易作成气密坯体，相对来讲不如下述的微晶玻璃优越。

可切削的微晶玻璃析晶后主要晶相为金云母， $\text{K}_{1-x}\text{Mg}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{3+x}\text{O}_{10})\text{F}_2$ ($x =$

0~0.5)。微晶占总体积的50%以上,作不规则的排列。这种微晶玻璃在车削过程中实际上是云母微晶沿基面分层和垂直于基面断裂或弯曲。而微晶周围的玻璃则由于被压碎而脱落。因云母微晶数量多体积小,能吸收震动,故车削震动不会造成玻璃体裂缝的延伸。这种材料的加工性能与低碳钢相似,可用通用机加设备切削和研磨,切削后的表面光洁度最高可达0.25微米。

表1-8 为各种可切削瓷的性能比较。

表1-8 各种可切削瓷主要性能

性能	数据	瓷种	煅烧 ^[6] 硅酸铝	煅烧 ⁶ 块滑石	热压合 ⁷ 成云母	云 母 微 晶 玻 璃			
						9652 ^[8]	9656 ^[8]	I ^[9]	II ^[9]
比 重			2.35	2.8	2.5~3.5	2.63		2.67	2.61
吸水率(%) (重量)			2.5	2.5	0.05~1.0			0	0
焙烧尺寸变化			+2%	-2%	0	0	0	0	0
抗折强度(kg/mm ²)			6	6	6.7	9.4	6.1	15.3	6.8
抗压强度(kg/mm ²)						35	20	50	43
热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	25~100 $^{\circ}\text{C}$		2.9	11.3					
	25~300 $^{\circ}\text{C}$					7.1		7.1	6.4
	25~400 $^{\circ}\text{C}$					7.4	6.3		
	25~600 $^{\circ}\text{C}$		3.4	11.9		7.8	8.5		
室温导热系数(cal/cm $\cdot$ s $\cdot^{\circ}\text{C}$)						0.0049	0.0031	0.0044	0.0038
介电强度(kV/mm)			3.2	4.0		2.2	1.1		
体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	25 $^{\circ}\text{C}$		$>10^{14}$	$>10^{14}$					
	300 $^{\circ}\text{C}$		2×10^9	1.2×10^{10}					
	500 $^{\circ}\text{C}$		5×10^6	1.1×10^8				10^6	5×10^5
介电常数	1MHz25 $^{\circ}\text{C}$		5.3	5.8	5.8	5.67	10kc 5.56		
介质损耗 ($\times 10^{-4}$)	10KHz25 $^{\circ}\text{C}$						21	54	330
	1MHz25 $^{\circ}\text{C}$		100	3	3~200	4.5			
在5% HCl中95 $^{\circ}\text{C}$ 24小时失重 (mg/cm ²)						92	56		
在5% NaOH中95 $^{\circ}\text{C}$ 6小时失重 (mg/cm ²)						7.0	3.6		

二、氮化物瓷

为了改进电真空器件的性能,器件设计者极力寻求新的介质材料,特别是高导热、低介电常数、低损耗的新介质。材料工作者近年来进一步扩展了非金属材料领域,研制出许多氮化物、碳化物、硼化物、铍化物和硅化物等。但是,这些材料绝大部分为半导体材料,可以用作电真空器件介质材料的较少。目前看来只有BN、Si₃N₄等几种材料较有前途,其中氮化硼更有优异的性能,已初步用于某些微波电子管上。

氮化硼(BN)与常用的高氧化铝瓷比较有很多的特点。首先,氮化硼的硬度很低(莫氏硬度二级),加工容易,是一个比较理想的可切削介质材料。氮化硼的介电常数还不到