

科学出版社 丛书之六

真空致密陶瓷 及其与金属的封接

《电子管技术》丛书之六

真空致密陶瓷 及其与金属的封接

高陇桥 柯春和 译
杨钰萍 刘云平
毛韻稚 陈婉华 校

[苏] Вакуумно-плотная керамика и её
спай с металлами.

В. Н. Батыгин (В. Н. 巴狄金)

И. И. Метелкин (И. И. 梅捷尔金)

А. М. Решетников (А. М. 列舍脱尼柯夫)

«Энергия», Москва 1973г.

(内部读物)

《电子管技术》编辑组

1 9 7 9

**真空致密陶瓷
及其与金属的封接**
(内部读物)

出版：电子管技术编辑组
印刷：北京印刷厂
代销：北京市中国书店
机电产品样本代销处
(琉璃厂西街 18 号)

工本费 1.80 元

前 言

陶瓷与金属的气密封接工艺，最初是为了解决高功率微波电子管而研究的关键工艺。高功率微波电子管不但要求很高的真空度，要求能耐六、七百度的高温，有时还要求在很小的距离内维持几万伏的电压差，这些要求都只能通过高性能绝缘陶瓷与金属进行气密封接得到解决。

陶瓷金属封接工艺，现已接近成熟，应该很快引用到其他技术领域内，如高能物理、原子能、激光、能源研究等尖端技术都需要同时具备耐高温、高电压和真空气密的工作环境。有些尖端科研工作要求将晶体与金属气密封接，也必须选用这种封接工艺。某些设备、仪器的生产中也常遇到陶瓷与金属的气密封接问题。

国内开展陶瓷与金属封接工艺研究已有近廿年的历史。现在各有关微波器件的科研生产单位都已解决了此问题。但对此工艺的推广工作做得较差。有不少单位目前仍把这项工艺当作比较困难的技术关键来考虑，未能得到妥善的解决。

把陶瓷与金属封接工艺系统整理成书，国内外只有有限几本。本书是其中较好的一本，书中对材料有系统的介绍，对工艺有详尽的描述，特别是对封接结构应力计算，更有独到之处。作者不但引用了大量有价值的参考资料，而且提供了大量实测数据和分析结果，对封接结构有很好的指导意义。

本书不只对从事微波电子器件的工艺人员有很好的参考价值，而且对于任何需要解决耐高温、高电压、高真空气密

条件下工作的工艺工作者，都是一本很好的学习参考资料。

刘联宝

目 录

序 论	(1)
第一章 陶瓷在超高频电子器件中的应用	(3)
1-1 陶瓷和玻璃性能的比较	(3)
1-2 陶瓷在中小功率三极管中的应用	(6)
1-3 陶瓷在小功率行波管和速调管中的应用	(17)
1-4 陶瓷在中、大功率器件中的应用	(25)
1-5 陶瓷在功率器件输出装置中的应用	(30)
1-6 陶瓷在气体放电器件中的应用	(41)
第二章 陶瓷的技术性能	(46)
2-1 一般要求	(46)
2-2 化学-矿物组成和结构	(49)
2-3 真空性能	(50)
2-4 机械性能	(58)
2-5 热性能	(68)
2-6 电性能	(72)
2-7 二次电子发射	(80)
2-8 抗辐射性	(81)
第三章 真空-致密陶瓷工艺	(86)
3-1 氧化铝陶瓷	(86)
3-2 氧化铝制备	(88)
3-3 矿化剂的制备	(94)
3-4 配合料的制备	(100)
3-5 零件的成型	(106)
3-6 陶瓷的固相烧结	(113)
3-7 陶瓷的液相烧结	(126)

3-8 制件的焙烧	(141)
3-9 陶瓷的研磨	(144)
3-10 氧化铍瓷	(151)
3-11 硅酸镁陶瓷	(154)
第四章 结构金属与焊料	(164)
4-1 总的要求	(164)
4-2 铜与镍	(165)
4-3 钼与钨	(171)
4-4 钛与锆	(174)
4-5 钽与铌	(178)
4-6 铁基合金	(180)
4-7 与高氧化铝瓷匹配封接用的合金	(184)
4-8 钼-铈与钨-铈合金	(188)
4-9 铜镍合金	(191)
4-10 焊料	(193)
第五章 陶瓷-金属封接件的设计	(203)
5-1 陶瓷-金属封接件中的机械应力	(203)
5-2 端面封接的应力计算	(206)
5-3 端封件中应力的测量	(217)
5-4 对端封设计的建议	(221)
5-5 套封的应力计算	(226)
5-6 套封中应力的实验测量, 设计建议	(234)
5-7 陶瓷-金属封接件结构	(245)
第六章 陶瓷金属化与封接时的物理-化学过程	(252)
6-1 金属化层组分和气体介质的相互作用	(259)
6-2 金属化层的组分与氧化铝的相互作用	(259)
6-3 金属化层与陶瓷玻璃相的相互作用	(267)
6-4 金属化层的烧结过程	(275)
6-5 金属化层与陶瓷形成牢固联结的过程	(279)

6-6 金属化层的组成与结构	(287)
6-7 焊料与金属化层及结构金属的相互作用	(289)
第七章 陶瓷金属化及封接工艺	(299)
7-1 陶瓷的金属化工艺、金属化层的组成	(299)
7-2 金属化膏剂制备	(303)
7-3 陶瓷零件上金属化层的涂敷	(305)
7-4 金属化层的烧结	(315)
7-5 二次金属化层的涂敷、零件的超声波清洗	(317)
7-6 陶瓷-金属封接件的装架和封接	(321)
7-7 用电介质焊料的封接	(325)
第八章 陶瓷用活性金属封接	(329)
8-1 活性封接机理	(329)
8-2 工艺因素对封接性能的影响	(338)
8-3 陶瓷-金属部件的封接	(344)
8-4 工艺设备	(350)
第九章 热压封接和陶瓷的压力封接	(355)
9-1 热压封接的基本过程	(355)
9-2 热压封接的工艺规范	(365)
9-3 陶瓷-金属封接件的装配与封接	(369)
9-4 压力封接	(373)
9-5 工艺设备	(376)
第十章 陶瓷-金属封接件的检验方法和技术特性	(379)
10-1 部件的检验	(379)
10-2 技术性能	(385)
文献目录	(388)

序 论

氧化物陶瓷制件广泛地应用于现代科学和技术的各个领域：电子和离子器件、原子反应堆及带电质点加速器、飞行装置的发动机和雷达设备、化学工艺设备以及医疗设备等，但这些还只是工业陶瓷制件应用领域的一小部分。在工业陶瓷中，高频真空致密的陶瓷材料占有特殊的位置。这些材料不渗透气体、能以极小的损耗通过高频和超高频电磁振荡、具有很高的机械强度，并能在很宽的温度范围内在高真空条件下工作。它们的主要特点是能够与金属形成真空致密的高温连接，这样便可以制得陶瓷与金属零件彼此连接的结构。也就是说，由于这些特点使真空致密陶瓷实际上成为现代设备和器件上不可缺少的结构介质。

制造新型致密高频陶瓷材料及其与金属的高温封接，首先是因为电真空器件制造所提出的需要。实际表明，正是在于在制造陶瓷-金属结构的超高频器件过程中，才能从本质上使器件获得新的性能，并保证在重量轻和体积小的情况下具有长寿命和高可靠性。所有这些特点，保证了陶瓷广泛地应用于电子技术领域。目前，真空致密陶瓷制品的应用远远超越了电子学的范围。

虽然陶瓷制件广泛地应用于科学、技术的各个领域，但是真空致密高频陶瓷材料的加工和制造及其与金属的封接问题，在文献中暂时还反映得很少。在国内和国外，仅仅出了几本涉及这些问题的书，而且其中的每一本通常都没有阐明所有方面的问题。

推荐给读者的这本书以大量的篇幅和多方面地探讨了真空致密陶瓷材料的制造及其与金属的封接问题。本书反映了长期从事陶瓷和陶瓷-金属封接制件的研究、制造与应用工作的全体人员的大量的宝贵经验。

书中详细叙述了陶瓷零件及陶瓷-金属结构在电子学上的应用问题，讨论了陶瓷材料的性能，并叙述了真空致密陶瓷的工艺。书中很大一部分叙述的是陶瓷-金属封接的制造工艺。详细论述了在形成氧化物陶瓷-金属连接时所发生的物理-化学过程，描述了陶瓷-金属的钎焊和封接方法，介绍了陶瓷与金属封接件的设计原理，并列出其技术特性。

第1、2、3章是B. H. 巴特金所写，第5、8、9、10章为И. И. 米切尔金所写，第4、6、7章是A. M. 列谢尼克夫所写。

本书对从事研制和生产真空致密高频陶瓷材料及其与金属封接的工程师和科学工作者以及将陶瓷-金属结构用于本身日常工作中的广大专家们将是有益的。

И. И. 捷瓦特克夫, B. Г. 布拉文斯基

第一章 陶瓷在超高频电子器件中的应用

1-1 陶瓷和玻璃性能的比较

氧化物陶瓷作为结构材料用于电真空器件制造中已有40年左右。最初，陶瓷零件用于电子器件中，仅仅作起电极的电气绝缘和附件的机械加固作用的管内零件。

随着超高频电子器件的发展，特别是在制造厘米和分米频段的三极管时，陶瓷作为真空致密的高频介质才引起了很大注意。

与电真空器件制造的传统介质—玻璃相比，陶瓷能保证电极更严格和准确的固定、减少在个别元件中的超高频能量的损耗，并提高器件在其制造或使用过程中的耐热性，所以引起了器件设计者的注意。

真空致密高频陶瓷的进一步发展和广泛的应用是与研制超高频功率振荡和放大器件相联系的，特别是与解决超高频、高能量电平的输出、大大改善导热、制造用于现代技术的高机械强度的器件等课题有关。

迄今，真空致密陶瓷在电子器件制造中已成为象玻璃一样的一般结构材料，而在最近几年其应用范围还将扩大。

下面将探讨在基本类型的电子器件中应用陶瓷的最典型情况、在研制器件时，由于应用陶瓷而达到的有益的技术效果以及介绍对陶瓷及其与金属封接所提出的基本要求。

现在把用于电真空器件制造中的玻璃和陶瓷的性能作极

一般性地比较。

表 1-1

材料	抗弯强度 公斤/ 毫米 ²	线膨胀温度系数 1/°C	导热系数 卡/厘米·秒·°C	300°C下的 电 阻 率 欧姆·厘米	在频率为 $10^6 \sim 10^{10}$ 赫时的介质损耗角 正 切
陶瓷	15~50	$(50 \sim 100) \times 10^{-7}$	0.006~0.5	$10^{12} \sim 10^{13}$	$(0.5 \sim 20) \times 10^{-4}$
玻璃	8~20	$(30 \sim 130) \times 10^{-7}$	0.001~0.006	$10^7 \sim 10^8$	$(20 \sim 100) \times 10^{-4}$

材料	在频率为 $10^6 \sim 10^{10}$ 赫时的相对 介 电 常 数	直流电击穿 强度 千伏/毫米	短时间可加 热的温度 °C	可长期使 用的温度 °C	软化温度 °C
陶瓷	5~11	30~60	1000~1800	800~1700	1200~1900
玻璃	4.5~5.5	150~250	450~650	150~250	490~700

如表 1-1 所示，陶瓷特性的大多数数值实际上都胜过玻璃的特性。诚然，玻璃的相对介电常数通常比陶瓷的要低，这一点在设计器件的高频元件时是有益的，因为，介电常数低的介质引入的电容小。但实际上陶瓷的这一不足，可被器件输出装置的结构上的措施所弥补。

应当强调指出，陶瓷的大多数特性在到 500~1000°C 时均与温度的关系不大，而对于玻璃，在此温度间隔会软化、使导电率和介质损耗急剧增加、机械强度降低及零件变形。因此普通玻璃制的器件的加工温度，通常不超过 450~470°C，而对于难熔玻璃制的器件，则为 550~600°C。

陶瓷材料的性能及其零件几何形状的稳定性，不仅使器件在制造过程中可以进行短时间的高温处理，并且在达 1400~1700°C 温度下保证有长期工作的能力。

由于陶瓷机械强度高，就有可能形成陶瓷材料与金属和合金的刚性真空连接。陶瓷与金属的各种封接工艺方法，保

证了陶瓷-金属(合金)封接件能在 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下,甚至在更高温度下工作。

必须指出, 由于陶瓷的机械强度高, 所以在陶瓷-金属封口处允许有很大的机械应力。因此在制造陶瓷与金属封接件时, 在大多数情况下待连接材料之线膨胀温度系数不一定要准确地相适应, 这就是与玻璃-金属封接的特点不同之处。

众所周知, 为了与金属和合金可靠地连接, 研制了特种玻璃, 使之在线膨胀温度系数方面与这种或那种金属或合金相适应。例如, 用于和钼封接的钼玻璃, 与钨封接的钨玻璃等。这些配偶对构成了所谓的匹配封接。

但是玻璃与金属(如铜)形成不匹配封接情况下, 则需要设计特殊的封接型式, 例如刀口型封接, 这种型式在机械和耐热性方面均不稳定。

采取较简单的结构措施可使陶瓷与铜和镍、钼和钨、以铁和镍为主的合金等等进行可靠地封接。同时可以利用壁很厚的金属元件, 以获得形状稳定的陶瓷-金属封接件——一种把陶瓷和金属零件彼此封接的结构。

所有类型的玻璃都包含大量的气体, 这就决定其化学性质不稳定以及由于熔炼玻璃时采用的粉末状原料中含有大量的气体^[1-17]。

一般, 在陶瓷材料中不含有挥发的成分, 而构成陶瓷氧化物的热分解作用是在 $1000\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 时发生, 这个温度超过工艺加工温度或器件的工作温度。

因此, 致密陶瓷的出气量(这主要取决于其吸附性能)并不很大, 而在预先去气之后, 在质谱仪中剩余气体的本底上的变化几乎识别不出来^[1-23]。

就陶瓷的透气性而言, 好象集中了玻璃和金属各自的优

点^[1-11]，即象玻璃那样不渗透氢，又象金属那样不渗透氮。

致密陶瓷的透气性是极其微小的，例如仅在 1500°C 时发现氧和氮能渗透氧化铝瓷^[1-3]。

根据文献[1-2]的数据，氧化铝瓷在 900°C 时的透气性要比如制造器件外壳用的铜之类的金属的要小七个数量级。

根据那些作者的数据分析，用各种工艺方法制作的陶瓷-金属封接件的封口部位的透气性也很小（比铜低两个数量级）。

同时，大多数类型的玻璃都能显著地渗透各种气体，特别是氮气。甚至现在的难熔玻璃 C48-3 在透气性方面与常用玻璃 C87-1 (3C-4) 区别不大^[1-13]。

对于综上所述必须加以补充说明：陶瓷与玻璃不同，它很少受到电解，在热带条件下工作时更为可靠，并且比玻璃更耐辐射。

1-2 陶瓷在中小功率三极管中的应用

在研制超高频器件的小功率管（输出功率达几瓦）时，首先采用真空致密高频陶瓷来做其管壳。

使用陶瓷的必要性有以下几个原因：

第一，三极管工作频率的提高和向厘米波长范围的过渡均受电子在阴-栅空间渡越时间的限制。在使用玻璃绝缘件时达几十微米的阴栅极间要求高度精确的距离是难以实现的。这里需要刚性结构的元件，这些元件要制得高精度的，并在器件的装配、焊接和排气过程中能保持其外形尺寸。

第二，电子管新型结构设计方案，要最大限度地降低其固有的输入电容和电感。

第三，必须减少器件介质元件高频能量的损耗，以不使

振荡系统的品质因数恶化，三极管的真空外壳就是其一个部分。

H.Д.捷夫亚特可夫的工作对于金属-陶瓷管的发展起了很大的作用，他于1938~1939年与其同事提出了设计电子管的新原理，即平面型电极布置及栅极的环形无感输出^[1-4]。从提高工作频率、减小管子尺寸和在电子管中振荡回路元件的配置等观点来看，仅仅由于采用了陶瓷制成的刚性元件和为适应陶瓷-金属结构而采用的新制管工艺过程，就使得上述结构的巨大潜力能够最充分地利用。

近年来，具有平面平行电极的金属陶瓷管获得了非常广泛的发展。在较短的时期内就制造了不同频段和功率的几十种类型的超高频三极管。现在在所有三极管中如著名的盘形或平面形结构的管子在超高频技术中占首要地位^[1-5]。

在40年代初就研制了首批LD-11和LD-12型同轴结构的金属-陶瓷超高频三极管^[1-6]。在这些管子结构中曾采用了真空致密的滑石瓷。该瓷的成分和制造工艺在试制管子过程中曾进行专门的研制，因为当时存在的这种陶瓷，还不具备必须的真空和高频性能。

曾在滑石基础上用添加高岭土、长石和氧化锆制成真空致密陶瓷，这种陶瓷在超高频段上具有良好的介电性能，令人满意的热稳定性和机械强度。

针对这种陶瓷，曾研究其与金属封接的第一批工艺。采用细钼粉，并添加少量铁的烧结法，在陶瓷零件表面形成过渡层。再在其上敷以附加的镍层之后，陶瓷件在其金属化面上就可用银焊料与管子的金属元件进行真空密封钎焊了。

对于近期研制的所有陶瓷材料的真空致密封接而言，这种在陶瓷表面形成由难熔金属或其化合物组成的牢固的过渡

层的方法已成为最普及的方法。

陶瓷-金属管的工业产品——ГН-11 Б、ГН-12 Б等型号的超高频三极管，在苏联已于1947年制成^[1-6]。

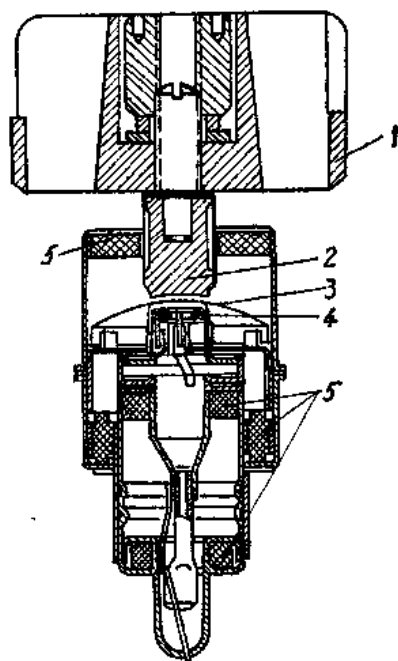


图 1-1 ГН-12 Б型金属-陶瓷三极管

- 1—散热器；2—阳极；3—栅极；4—阴极；
5—与外壳金属部分封接的陶瓷件

易成型、可在较高的温度下烧成，并且容易研磨。

但是，以后的应用实践表明，真空致密材料的滑石瓷，存在很大的缺点，即机械强度低，因此就不能在其基础上与其线膨胀温度系数不匹配的金属，如铜形成可靠的封接；

正是由于其机械强度不够高和热传导不良的结果，故耐热性差，因此，用滑石瓷制得的部件不能在严格要求的条件

这些管子的结构略图示于图 1-1。对于这一系列的管子，其所用的 Б 型(或 BK-92)真空致密陶瓷、与其钼金属化工艺及用银焊料与管子的金属元件钎焊等工艺均已在工业生产进行了研究，并掌握了。金属件是由铁-镍合金制得，这种合金具有适当的线膨胀温度系数，可获得与陶瓷匹配的内、外套封封接。

滑石瓷在首批超高频三极管中得到了非常广泛的应用，因为其生产工艺相当简单——容

下采用。

真空可靠性低，这在使用过程中会由于结构的老化（这与陶瓷结晶相的多晶转变相关联）而失去真空致密性。

因此进一步使用滑石瓷零件作为电子管的真空致密元件受到了严格的限制，而研究和制造新型陶瓷材料及其与金属封接方法的工作便迅速地发展了。

电子管提出的高要求促进了这一工作。新的应用要求管子尺寸大大减小，这就希望管子元件热负载率提高；管子的工作条件成为与大的加速度、冲击和振动负载有关了。对管子在复杂条件下进行不间断工作，提出了更严格的要求。因此在其后的超高频三极管研制中，以氧化铝和镁橄榄石为基本材料的新型陶瓷材料获得了最广泛的应用，这些材料就其综合技术特性和可靠性而言比滑石瓷强。

镁橄榄石瓷大多数用于小尺寸的管子中，即所谓具有平面配置的电极的钛陶瓷管。

这种陶瓷在真空方面是可靠的，它在高温下具有很高的电气绝缘特性，这就有可能在小尺寸器件中保证良好的电气绝缘。

镁橄榄石瓷的主要特点在于其线膨胀温度系数在很宽的温度范围内几乎很理想地与钛的类似参数相适应，这就保证了电子管封接的匹配性。

对镁橄榄石瓷与钛的封接，已研制了专门的方法，这种方法在工艺上可使管子的封接与排气过程同时进行。此法的基本情况是将含有钛（活性金属）的焊料在不低于 10^{-4} 托的真空中与未金属化的陶瓷表面良好地润湿并形成牢固的连接。这样，陶瓷-金属焊缝便可以在整个管子装架之后进行封接。采用以银或镍为基本材料的高温焊料就预定了管子所