

電真空製造工藝學

第二部份

勃里斯庫諾夫編
電真空教研組譯

清華大學

1956年10月印

譯者：清華大學電氣室教師組譯
發行者：清華大學出版科發行組
印刷者：清華大學出版科印刷所
北京市海甸區清華園

一九五六年十月印

第 二 部 份

电真空器件工艺的一些特殊问题

第一章 真空熔封

§ 1. 真空熔封的原理

电真空器件最重要的結構零件之一就是金屬和玻璃的熔封。對於任何一種金屬和玻璃的熔封都有很多要求，其中主要的有下面几項。

1. 气密性，即不透气性。
2. 熱穩定性。
3. 防濕性。
4. 機械強度。

怎樣才能得到滿足以上所有要求的熔封，是电真空器件生產中最複雜的問題之一。

在設計器件時，為了得到金屬和玻璃間的可靠的真空熔封，應特別注意下面二個最主要的條件：玻璃和金屬的熱膨脹和玻璃對於金屬表面的黏着力。此外也必須使金屬的表面很清潔，沒有油脂雜物，沒有縱向（沿着熔封處）大小裂縫。

在第一種情況下（即滿足玻璃和金屬的熱膨脹的條件），熔封的玻璃和金屬的膨脹係數的平均值，在低於玻璃退火上限溫度的溫度範圍內，應儘可能彼此接近。為了滿足這一要求，必須使得玻璃和金屬的膨脹係數曲線也儘可能互相接近。但是這一要求對於各種玻璃和銅的所謂不匹配熔封說來不一定要是必要的。大家都知道，銅的膨脹係數較任何玻璃的膨脹係數都大得多。在這樣的熔封中，由於熔封處具有一種特殊的，甚易起彈性變形的結構，所以膨脹係數間顯著的差異就被補償了。由於銅的可塑性特別大，要得到這種結構是非常容易的。

想要使熔封在一起的金屬和玻璃的膨脹曲線完全一致實際上是不可能的，因為純金屬^的熱膨脹隨溫度變化的曲線几乎是線性的（僅對於某些含鐵的合金說來，熱膨脹曲線在居里（Кюри）點有一些彎曲），而對於玻璃說來，熱膨脹曲線在軟化點都是向上彎曲的。但在選擇金屬和玻璃的熱膨脹時還應力求精確，以便玻璃或金屬的樣品尺寸不致於容許值。因此，為了消除熔封

处的張力（玻璃的抗壓力比抗張力大些），在選擇玻璃和金屬時，應根據不同的熔封結構使它們的膨脹係數平均值略有差異。例如，對於棒狀熔封，希望玻璃的 α 大於金屬的 α ，而對於筒狀熔封則恰好相反，因為只有這樣在熔封後冷卻時，金屬對玻璃才會施以壓力。

在一般情況下，膨脹係數曲線之間的差別可達10%。如果被熔封到玻璃中去的金屬很薄，在膨脹的地方就會發生彈性變形，在這樣的場合下，金屬和玻璃膨脹係數間的差別就沒有什麼意義了。

如果被玻璃的膨脹係數（室溫到軟化點範圍內的平均值）小於金屬的膨脹係數，則玻璃不像金屬那樣收縮得利害。此時如將金屬絲熔封到玻璃中去，在玻璃和金屬的交界處就會出現縱向張力，它甚易將玻璃和金屬割斷，因而在熔封處造成裂縫和空氣層，破壞了熔封處的气密性。至於在軸向，如果金屬比玻璃收縮大，就出現壓縮應力。如果玻璃的膨脹係數大於金屬的膨脹係數，則在冷卻時玻璃較金屬收縮得多，因此如將金屬絲熔封到玻璃中去時，會出現縱向拉伸應力和縱向拉伸應力。例如，較長的金屬導線和玻璃熔封時，要是預先在導線的表面上燒上一層玻璃，則由於此種縱向張力可能造成螺旋狀裂紋。在將金屬絲熔封到玻璃中去時，常選擇玻璃的膨脹係數略大於金屬的膨脹係數，所以要這樣做，是因為一方面不可能檢查異常細小的毛細漏縫，另一方面，在技術熔封中玻璃的極限抗張強度在徑向方面常小於縱向方面。此外，還要考慮到導線的電流負載，因為通過導線的電流突然增加，導線就發熱，當金屬和玻璃間的溫度尚未平衡時，導線的膨脹較玻璃的膨脹大得多。如果熔封的形式是金屬包圍玻璃（例如管狀熔封，見圖 5），如果金屬的平均熱膨脹係數在冷卻範圍內大於玻璃，則在玻璃中會出現壓力，在相反的情況下，會出現張力。此種張力能使金屬和玻璃割斷，因此，在這種場合下，金屬的平均熱膨脹係數最好大些。

在金屬和玻璃熔封後如將其很快冷卻，則不可避免地要產生這樣的一種情況，即由於玻璃的熱傳導不好，玻璃的某些部

份(例如在接近金屬引線處,而引線的热傳导是很好的)已處於脆硬狀態,而其他部份尚未失去可塑性。當尚未失去可塑性的部份進一步冷卻和收縮時,早已變硬的部分就不能變形了,因而在玻璃中就造成了應力,它能使熔封熔封,倘若以後當它流通導線時,由於其膨脹係數會產生機械應力。

由於這一原因,通常玻璃和金屬熔封時,要在溫度高於熱化溫度約十度中進行數小時的退火,玻璃的膨脹係數大於金屬的膨脹係數時,這尤其為重要。經驗證明,玻璃的膨脹係數的平均值(在熱化溫度到室溫之間)小於金屬的膨脹係數的平均值時,如果較快地進行冷卻而不作長時間的退火,則可以得到較好的效果。可能這一現象的根據是,當在高溫下進行長時間的退火時,玻璃的質量會略為減少,因而引起玻璃的“硬化”,而硬化後玻璃的膨脹係數就要更小了。适当地選擇退火和冷卻的規範,金屬和玻璃的熔封處所產生的應力經常是可以減少的。利用偏光顯微鏡測量玻璃不同但熔封相同處所出現的最大應力,就可以確定這種規範。

在玻璃的退火領域內,金屬和玻璃膨脹曲線的交錯有助於熔封處應力的減少,因為在較高的溫度下玻璃的膨脹遠超過金屬的膨脹,此時在玻璃中的應力不可能形成。但受熔封處完全冷卻後,應力總還是存在的,因為在退火的範圍內玻璃並未得到塑性變形。因此在冷卻後玻璃的尺寸就和金屬的尺寸不一致了。此時,金屬和玻璃熔封後如冷卻得愈慢,則所形成的應力愈大。因此從這一現象看來,應儘可能快地進行冷卻,只要能避免在玻璃本身硬化時形成的危險應力就可以了。

由上所述,只有在金屬和玻璃的膨脹曲線在退火範圍內完全一致時,才能得到沒有應力的金屬和玻璃的熔封(這種情況在實際上是沒有的),而要避免在退火時所形成的應力是办不到的。有很多研究這一問題的研究者們也設計了一種所謂差異冷卻法,即在冷卻時使金屬和玻璃間保持一定的溫度差。利用這種方法可以得到實際上沒有應力的熔封。

為了得到可靠的、不透氣的熔封,在相當大的溫度範圍內,玻璃和金屬的膨脹係數應差不多相等,這一條件是必要的。

但是还不够。除了在玻璃中会出现应力外,對於金屬和玻璃^{的熔封}未說熔封處的不透气性,玻璃對於金屬的黏着力尤其具有決定性的意义。關於玻璃對金屬的黏着力這一問題在近年來已搞得很為清楚了。為了得到良好的黏着力,玻璃的表面張力應儘可能小些。同時金屬表面的分子狀態應儘可能與玻璃的分子狀態相接近。因為玻璃是氧化物所組成的,故為了得到可靠的熔封,應將金屬表面氧化,這裡,氧化的程度和性質應完全是一定的。如果金屬能形成各種價的氧化物,則必須在氧化金屬時得到最低價的氧化物,以得到好的黏着力。

如果與液体表面的黏着力的物理性質比較着看,則黏着力可以用所謂接触角 θ 來表示。如果完全沒有黏着力,則 θ 角等於 180° (圖 1a), 在理想黏着力時, θ 角等於 0° (見 1. b)。

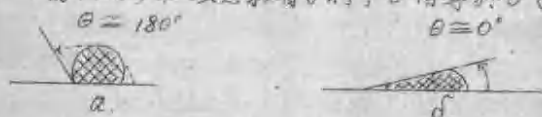


圖 1.

在這一方面所做的許多研究,以及對於純金屬和工料生產中所用的玻璃面接觸角的量和對於氧化程度不同的金屬的接觸角的測量都証明了上述理論。表 1 中給出了銅及其氧化物和 3C5 玻璃面的接觸角。

表 1

金屬或其氧化物	Mo	MoO_3	MoO_2
θ°	146°	120°	60°

在這方面所進行的工作推翻了以前認為玻璃和鉬熔封時不會發生鉬的氧化物等說法。為此而作的一些實驗証明,在真空中將鉬片和玻璃球熔封時,沒有黏着力 ($\theta = 180^\circ$),而在空氣中作此種同樣的熔封時,所得到的接觸角 θ 等於 40° 。

上面已經指出,在黏着力方面金屬的氧化狀態有着巨大的作用。粗糙的多孔的氧化層(氧化銅 CuO , 氧化鐵等),會使我們得不到金屬和玻璃間良好的黏着力,因而也就得不到氣密的熔封。金屬表面的氧化物如為發性的前層時(銅的低價氧化物

Cu_2O , Cr_2O_3 , CoO), 尤其是当此种氧化物能略熔于玻璃中时, 黏着力就非常良好。因此, 为了得到最好的不透气的熔封, 在熔封前, 常将地炉金属氧化, 因为当氧化物的表面部分地溶入玻璃时, 就形成胶结层或薄层, 此层就可以作为玻璃和金属间的过渡层。

当金属和玻璃胶结良好时, 熔封时加热的温度应较高, 以便金属的氧化能很好地与玻璃相结合, 在冷却时金属因其在合金时, 因金属氧化而氧化, 这一温度通常不超过 $700-850^\circ\text{C}$ 。为了同样的目的, 冷却的时间也应较短。根据这一理由, 在选用易氧化的金属时, 宜用喷灯火焰中的(顶端部分), 这样可以防止进一步氧化, 防止形成不易被玻璃所吸收的高价氧化物; 在採用其他金属外层的焊封时, 也应用此方法防止此外, 金属的氧化。

在熔封后的不严密现象, 常是由于在熔封处有大量的气泡所造成的。在将金属熔封于玻璃中去时, 由于加热会放出气体, 这些气体就会造成气泡。因此, 尤其是金属中所含的炭, 特别在金属表面层中所含的炭, 起很大的作用, 因为炭在氧化时放出 CO 。若在玻璃中形成气泡, 因此, 金属先在 H_2 中或真空中退火(如果有可能), 把气体和油去掉, 就可以消除造成不愉快的现象。

§2 与玻璃熔封的金属

在由真空抽气中, 与玻璃熔封的金属是很多的。对于这类金属的主要要求如下:

1. 金属和合金应耐腐蚀, 以能承受熔封时所加的热量, 即金属和合金的熔点应高于玻璃的加工温度。

2. 应具有精确的定尺的膨胀系数, 因此用上述方法大量地得到此材料, 当主要时, 要尽可能少含非金属杂质。

3. 材料应在退火, 以便能将它做成没有裂纹的或其他机械缺陷的丝状或带状产品。

4. 为了得到匹配的熔封, 在所要求的温度范围内, 玻璃和金属的膨胀系数应彼此应很好地相一致。

5. 在熔封工艺中在金属所能承受的温度范围内, 金属不熔。

產生任何同素異性變化，因為伴隨着此種變化金屬的熱膨脹係數會顯著改變。這一溫度範圍可能是很寬的，從 -50°C 直到 2000°C 。

6. 在金屬和玻璃熔封時，如在金屬表面形成氧化層，則這層氧化層應能牢固地附着在玻璃和金屬上，因此，金屬和合金應能很好地被玻璃所黏着或與玻璃形成玻璃，以便熔封得不透氣。

7. 如果有很強電流通過金屬，則該金屬應具有較高的電阻和熱導率。如果不是這樣，在電流通過時縮短時可能產生很大的壓力。

8. 希望所用的金屬與其他金屬能很好的熔接在一起或焊接在一起，這一項要求是十分必要的。

作為熔封到玻璃中去最初所用的一種材料是鉤（基本上用作引線）。鉤很耐熔，也能很好地和玻璃黏在一起，在熔封時不產生氣泡。鉤的線膨脹係數 $\alpha = 9.1 \cdot 10^{-7}$ ，與用得最廣的玻璃的線性膨脹係數十分接近。但鉤貴而稀有，因此不能用來製造大量生產的產品。因此鉤已被很多的代用品所取代了，目前就是在實驗室中也不常用它。

在大量生產的電子管中代替了鉤的主要代用品是代鉤線（通稱杜美線），所以稱爲代鉤線是因為它的膨脹係數和鉤的膨脹係數相近。1. 杜美線

A. 杜美線的原材料

在外表層覆有其他金屬的金屬或合金稱爲雙金屬。杜美線是用雙金屬所做成的圓棒，棒心是一種專門的鎳銅（含鎳量較多的鐵和鎳的合金），而外層是由紅銅絲組成。銅和鐵鎳合金的膨脹係數各不相同，因此控制杜美線中銅和鎳的含量就可以使杜美線具有不同的徑向膨脹係數。如果棒心中鎳的含量愈高（在40—50%之間），如果所塗的銅的含量也較大，則杜美線的徑向膨脹係數就愈大。在表2中給出了鎳和銅對於鐵鎳心的重量佔有不同的百分數時杜美線的徑向膨脹係數。控制鐵鎳心的直徑和銅層的厚度就可以得到所要求的膨脹係數。

表 2

鋼的含 量 %	杜美線的地膨脹係數 ($\times 10^{-7}$)						
	鎳 的 含 量 %						
	42.0	42.5	43.0	44.5	44.0	44.5	45.0
4							82.0
6							82.9
8						82.0	83.8
10						83.0	84.8
12					82.3	84.0	85.7
14				81.7	83.3	85.0	86.7
16				82.8	84.4	86.0	87.7
18			82.3	83.9	85.4	87.0	88.6
20		81.4	82.1	85.0	86.5	88.0	89.6
22		82.5	83.5	86.0	87.5	89.0	90.5
24	81.7	83.6	85.6	87.1	88.6	90.0	91.5
26	82.8	84.7	86.7	88.2	89.8	91.0	92.4
28	83.9	85.8	87.8	89.3	90.7	92.0	93.4
30	85.0	86.9	88.9	90.4	91.7	93.0	
32	86.0	88.0	90.0	91.4	92.8		
34	87.1	89.2	91.1	92.5			
36	88.2	90.3	92.2	93.6			
38	89.3	91.4	93.3				
40	90.4	92.5					
42	91.5	93.6					
44	92.6						
46	93.7						

制造杜美線用的原料是長度為1.5米和直徑為8毫米的圓形的鐵鎳合金棒，它應滿足下面的技術要求：鎳的含量佔42—44%；磷和硫的含量各不超過0.03%；沒有鉻；應很好地拋光和拉直；不應有氣泡，斑點，裂縫和顯著的毛刺。

鐵鎳合金棒先在溫度為1200—1250°C的電熱氬爐中退火

約2小時。此時棒表面的氧化鐵就被還原，雜質就被除掉。

退火後，將棒連續地通過10%的碱溶液（苛性鈉溶液），以去掉表面的油脂斑點，再通過流動的冷水，再通過10%的硫酸溶液，以去掉表面已還原了的氧化鐵，最後再次通過流動的冷水。

經過上述的處理後，用電解的方法在棒的表面覆上一層銅。

5. 用電解的方法在鉄鎳棒上覆銅

在鉄鎳棒上覆塗銅是在深的鋁槽中進行的，槽中裝滿了電解液，電解液是由硫酸銅溶液和略呈酸性的硫酸所組成的。

就在這樣的槽中垂直地放入一批棒，掛在槽中的鋼索上。在溶液上加上取自發電機或整流器的直流電。放在電解液中的粗的鋼索就作為陽極，而鉄鎳合金棒則作為陰極。

在電流的作用下，溶液就分解成帶有正電荷的銅離子（ Cu^{2+} ）和帶有負電荷的硫酸根。

銅以微粒的形狀沉澱在陰極上，即鉄鎳棒的表面上，同時大量地相聚起來，最後形成完整的銅層。硫酸根離子則聚集在陽極上，即鋼索的表面上，它們互相起化學作用而形成硫酸銅。硫酸銅就馬上溶解於槽中，因而補充和代替了已經分解了的和已用去覆蓋了鉄鎳棒的硫酸銅。為了使槽中硫酸銅得到補充，同樣也要定期地加入新的鹽類。

為了使銅均勻地沉澱在棒的表面，要用壓縮空氣將槽中的溶液劇烈地攪拌。壓縮空氣是由槽底蛇形管上許多的小孔通入槽中的。

在覆塗銅以前，棒的平均重量約為600克。所覆塗在棒上的銅大約應等於210克，即降低原重量的35%。棒的厚度在覆塗後的增加1.5毫米。由表2中可看出，所增長的這些銅，在選當地選擇鉄鎳棒中的鎳的含量下，可以保證得到所要求的杜美線的膨脹係數。

所需要手的銅層塗到棒上的速度取決於從發電機所得到的電流的大小，電流愈大，覆塗的進程也就愈快。

在電解過程中，棒表面的清潔程度有着更大的意義。如果這一條不能保證，銅就不能很好地附着在不清潔的表面，在這

一步加工时，铜可能从钨丝上“脱”下来。

13. 钨丝绕制机械加工

由解后在钨丝表面镀上了铜。这样的棒就拿去旋绕，和旋绕钨和铜条一样，旋绕在同样的旋绕机的钨打机上进行。

旋绕在钨的情况下（ 550°C 下）进行。经过3次到4次旋绕后，钨丝的直径就能9.5毫米减少到7.6毫米。

为了减轻以后的加工，钨丝在管状炉中，在氢气或一氧化碳中，就在 800°C 下进行退火。在退火时，钨丝先经过炉的热的前部，然后进入冷部。和在退火炉中一样，为了不使钨丝氧化，在冷部器皿通过形成气体或氢气。

在旋绕和退火后，在各种形式的拉线机上将钨丝拉到所需直径。在拉线时因已制成棒做成的拉模，从0.30到0.25毫米开始，用金属拉模。在送入拉模前，在钨丝上先涂上2-3微米厚的油膜（粗拉时）或者涂上肥皂液（细拉时）。

粗拉时和细拉时不同。粗拉钨丝是分拉。在拉线过程中钨丝慢慢地要退火而硬。因此就为进一步的拉线增加了困难。为了克服这一类，在拉线的过程中要将钨丝放在炉中，在惰性气体或氢气中进行数次退火。退火后，钨丝就变得较软了。这样就减轻了下一步的拉线。如果在下一次拉线时不产生断裂，就认为退火是良好的。

在进行下一步工序（涂硼）之前，要将钨丝缠绕到绕线轴上，在缠绕时使它通过蘸有脱酒精的棉花，以去掉表面上润滑油的痕迹。

14. 钨丝的涂硼

涂硼就是在钨丝的铜层上涂上一层硼（硼酸钾 K_2BO_4 或硼酸钠 Na_2BO_3 ），以保证密封到芯柱中的电极具有气密性。

在图2上给出了钨丝涂硼设备的线路图。钨丝由放线轮1经导向轮2和3绕到拖动物轮上。在2和3轮间装有二个煤气炉3和5和一个盛有硼溶液的小槽4。钨丝先通过第一个煤气炉3。钨丝通过炉中空气中燃烧着的火焰时就被加热。因而能去掉钨丝表面氧化层，形成一层极薄的低价氧化铜 Cu_2O 。然后经过第二个炉8再经过盛有热硼溶液的小槽，然后



進入第二個煤氣爐5。爐5的火焰也在空氣中燃燒，它將硼烘乾，同時迫使硼與氧化銅起化學作用。因此，在杜美線^的表面出現了一種新的物質，在各種不同的加熱溫度下，它具有深淺不同的紅紫色。

第一個煤氣爐的溫度應為 $630-650^{\circ}\text{C}$ ，第二個爐的溫度則為 $1000-1050^{\circ}\text{C}$ 。

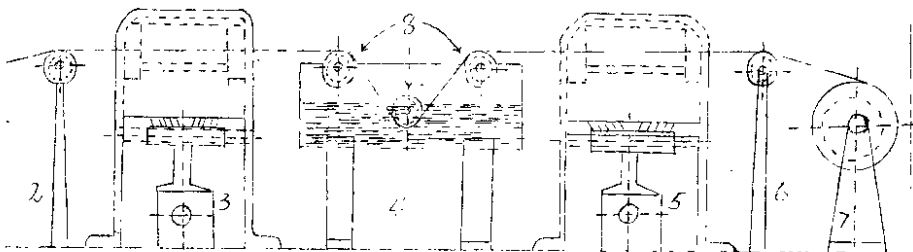


圖 2

第二個爐的爐溫低時，杜美線呈淡黃色，硼可以黏附在杜美線的表面。第二個爐的爐溫高時，杜美線呈暗櫻桃色，硼就會從杜美線的表面“脫下來”。塗過硼的，質量良好的杜美線應是磚紅色的。這種顏色說明塗硼過程進行得正常。

杜美線在第二個爐中加熱後，就已得到很好的退火，因而變得軟而具有彈性。這一步在下一步製造電極時是非常重要的。

D. 杜美線的缺陷

杜美線最常見的缺陷是銅層內部的大小裂縫，它們會造成漏氣和暗的或黑的斑點。這些都說明了，在這些地方沒有銅或者銅被過份氧化了。這種現象使得杜美線不能很好地熔封到玻璃中去，在熔封處會造成氣泡和毛細縫，因為Fe和Ni的氧化物以及CuO（對Cu₂O而言）的表面上會形成一層很難被玻璃黏住的多孔層。在表面缺乏硼酸鹽或硼酸鹽遭到了破壞，也可能是造成杜美線缺陷的原因之一，因為在這時候玻璃和杜美線之間就很难黏着。硼酸鹽層的破壞可能是由於在濕氣中存放得太久之故，因為K和Na的硼酸鹽的吸水性很強。因此，為了免受濕氣的作用，杜美線必須包裝好了再存放（羊皮紙，金屬箔，密封的盒子）。如果將表面吸飽了濕氣的（在表面有灰白色的

斑點)杜美線焊入玻璃,則氣泡的出現是不可避免的。如果將杜美線在熔封到玻璃中去之前通過 800°C — 1000°C 的爐子,以將硼酸鹽層去氣和將它們熔成玻璃狀層,可能有助於消除這一缺陷。

E. 杜美線的檢驗

每一軸已塗硼的杜美線在面商以前必須經過檢驗。為此慢₂地將杜美線從一個線軸上繞到另一個線軸上,此時檢驗員就仔細地觀察,將質量不能令人滿意的杜美線剪掉。

杜美線在整₄的長度上不應是麻臉的(有氧化銅的黑色斑點)也不能纏有青色腰帶,表面應光滑而清潔。不能有由於銅層脫離鐵鎳心而造成的膨脹現象。

杜美線的直徑同螺絲牙分尺量測,也可以用其他光學檢驗儀器量測。

除了檢驗杜美線的外形,還要檢驗它的徑向膨脹係數。用下面的方法可以決定此係數。剪下一段杜美線並同化學的方法將其表面的硼去掉,然後分析此段杜美線中銅和鎳的含量。決定了銅和鎳的含量後,根據表2查出膨脹係數。杜美線的膨脹係數應在 $88-92 \times 10^{-7}$ 之間。

為了確定每一線軸杜美線的質量,最好試制幾個芯柱和電套管。根據杜美線在其中的性態就可以判別它的質量。

每一根制杜美線用的鐵鎳合金棒在塗銅後都要稱一下。在電解後所有的工序中,銅層不應脫落。由每一根棒所制成的杜美線應繞在單獨的線軸上。知道了棒的重量和稱出了已制成杜美線的₂重量,就可以稱出製造杜美線時的廢品率或成品率。

檢驗後就將杜美線包裝好。

10. 用管狀法製造杜美線

某些外國公司在製造杜美線時不用電解法將銅覆到鐵鎳棒上,而用所謂管狀法。這一方法是,在預先拋光了的,長度為一米的鐵鎳棒上繞上一層薄的,厚度為0.25毫米的黃銅帶。在這樣的棒上再套上一個銅管,它的外徑為20—22毫米,厚度約為2毫米。

套上銅管後,將棒的一端錘打成圓錐形,然後在大功率的

鐘式拉絲机上進行拉制，以使銅管和鉄鎢棒緊密地靠攏在一起。

然後放在五式管狀炉中加熱。加熱的溫度要能使銅管內部的黃銅帶熔化（黃銅的熔點較銅和鉄鎢銅都低），這樣，黃銅就將銅管和鉄鎢心焊在一起了。

銅管焊上後，就在拉鍊机上進行鍊打，然後進行拉絲。為了提高拉絲的生產力，粗拉後將數條杜美線絞合成一根長絲再進行拉絲。在圖3上示有杜美線的切面圖。

圖 3

3. 杜美線的應用

在目前，杜美線用在大量生產的電真空器件中（照明燈、接收放大管等）。在這些器件中杜美線和軟玻璃熔封在一起，因為軟玻璃的熱膨脹係數和 ρ_z 相近。用來和玻璃熔封的杜美線的直徑不應大於 1mm ，因為如果直徑再大，漏氣就很厲害，同時也會造成裂縫。

2. 錫和銅

為了和耐熔玻璃熔封，常應用錫、銅及它們的合金。在這種場合下，這些材料的优点是耐熔，因此可以將它們和熱膨脹係數 α 的耐熔（硬）玻璃熔封在一起；它們的表面能很好地和玻璃黏在一起；它們具有較高的電導，因此將它們作成引線時就可以通過較大的電流。錫和銅很難加工，因此就必須非常小心，以免在製造棒和絲時以及在將已制成的絲切割成為熔封所要求的短架時產生劈裂現象。短的絲用研磨的方法切割，而不用帶有刀口的切削工具，因為這樣會產生裂縫。當在燒玻璃過程中就可以看出引線上的裂縫，如圖4所示，裂縫的方向可以沿着的氣泡看出來。

錫和銅的引線通常做成棒狀。金屬棒應事先很好地清潔（

見第三章 5)，這樣作者先可以得到密實的熔封，也不致於在玻璃中形成氣泡（由於金屬表面的石墨而產生的氣泡），其次，可以較易發現大小裂縫，而這種裂縫在金屬棒中是可能存在的，它們不可避免地會引起器件的漏氣。

在焊入器件前，要在鎢棒上預先燒上一層玻璃。為此，

圖 4

或者在鎢棒上燒上一段玻璃線，常用接氣氣火頭（吹入氧氣）加熱將鎢棒就和玻璃燒成一整塊，或者在熔封處套上一個玻璃圈，用同樣的火頭將它們燒在一起。燒上玻璃後的鎢棒就可以得到芯柱中去或器件中的管殼中去，鎢棒熔封到玻璃中去後表面呈橙紅色，大概是鎢青銅（ $\text{Ni}_2\text{W}_2\text{O}_6$ ）的顏色，鎢青銅是由鎢的氧化物和玻璃形成的。鎢表面上這樣氧化薄層具有良好的結合力，但是，當將燒有玻璃的鎢線（棒）焊到電子器件的玻璃殼中去時，此氧化層容易脫落。將氧化甚厚的鎢（銅）焊到玻璃中去是危險的，因為鎢（銅）的氧化物會加快失透過程，因為這種氧化物是化合物。

在銅的表面很易形成一層厚的氧化物，它不能黏牢在玻璃的表面，因此在燒玻璃時必須避免空氣與銅相接觸。這一點是很容易做到的，如果精確地使玻璃圈和事先清潔了的銅棒的尺寸相一致，同時在燒玻璃時先從一端開始，這樣就可以將玻璃和金屬間隙內的空氣趕出去。由於氧化物的蒸發，銅在熔封到玻璃中去後表面尚保持原有的金屬光輝。

上面已經指出，在製造真空密實的熔封器件時必須保證所用的鎢應有好的機械強度，沒有縱向極其微細的裂縫，因為這些裂縫多導致器件的慢性漏氣。要想用玻璃和劈裂的鎢棒得到氣密的熔封，就要在鎢棒上鍍銅，這樣可以用銅來填滿很深的各種裂縫。因此在銅時，要使導線外表面的銅層具有一定的厚度。

和鍍架相連接的錫棒要經過仔細的清潔處理（第3章3），同時在電鍍槽中鍍上一層薄銅。銅應很好地黏牢在錫的表面；在用手擦時，銅層不應脫落。如果銅層易掉，就說明了錫表面的清潔處理不好，必須重新處理。

在用电鍍法鍍銅時，銅還沒有滲透到裂縫中去，還不能與下面的錫形成真空密實的結合物，同時，它本身的結構也不是堅固的。為了清除這些缺點，在氫氣中將銅層熔化，氫氣好像和助熔劑一樣，使純錫熔融狀的銅相處一定的時間，使銅層有可能將錫黏住。這樣，錫和銅間的結合物就成為真空密實的了。同樣地，如將銅完全熔化，銅也會滲透到裂縫中去而將它填滿。為了使銅能流到裂縫中去，要在 1130°C 下和約10—15分鐘的時間內保持銅處於熔融狀態。

覆銅錫棒最後的工藝加工是清除銅層表面的氧化物，為此要在稀硫酸或鉍酸（30秒）中腐蝕些秒鐘，最後，在流動的水中清洗。然後，用电鍍的方法再在表面上覆一層銅。當第二次所覆銅層的厚度約為 $0.025-0.038\text{ mm}$ 時效果最好。第二次覆銅後，錫棒再次在氫中退火，溫度為 $950^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$ ，時間約為10分鐘，然後用圓形的工具（玻璃棒）磨光。最後除去塗硼。在塗硼的過程中，用硼的溶液將露有銅的錫棒濕，加熱到亮紅程度，慢慢地通過氧氣煤氣或空氣煤氣火焰的中性部份或能略起氧化的部份。導線覆硼冷卻後應具有如玻璃般平滑的表面，應具有光輝的紅顏色。為了不使表面受濕汽的作用而遭到破壞，覆銅錫棒應在塗硼後馬上進行燒玻璃。

在覆銅錫線上燒玻璃珠和銅線時一樣，除了中間部份外，玻璃層應很薄，因為為了在和器件的玻璃焊接在一起時得到好的機械強度，中間部份可以厚些。在圖5上示有覆銅錫棒和玻璃熔封形狀的切面圖。

用下面的公式可以找出和覆銅錫棒熔封的玻璃的熱膨脹係數：

$$\alpha_3 = \frac{6\alpha_2(r_2^2 - r_1^2) + \alpha_1(5r_2^2 - r_1^2)}{5r_2^2 - r_1^2}$$

式中： r_1 和 r_2 ——錫棒心和覆銅錫棒的半徑；

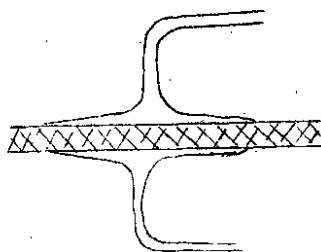


圖5

α_1, α_2 和 α_3 — 銅,

銅和玻璃的熱膨脹係數。

3. 銅

雖然銅的熱膨脹係數很大，但是只要适当地選擇熔封的形狀，還是可以將它和許多種玻璃熔封在一起，因為銅具有大的柔軟性和延展性，

可以足夠地變形，因為抵消玻璃中的應力。銅主要用在管狀熔封中，因為此時金屬和玻璃膨脹係數間的一般性沒有重要的意義。銅的熔點為 1083°C ，將它和硬玻璃熔封時略低了一些，但如果加工得仔細和確切，還是可以得到完全令人滿意的熔封。銅的柔軟性和延展性都很大，因此，尤其將銅做成薄片時，它在變形的時候不會產生大的應力。在細絲美線中就是應用了銅的這一性質，此時，靠了銅的延展性，就可以和玻璃熔封在一起，而忽略熱膨脹係數間顯著的區別，在熔封處很薄的筒狀熔封中也是利用了這一性質。

和銅的熔封的機械強度較和其他金屬或合金熔封的機械強度要差一些，因為為了使玻璃中的應力不超過一定的危險極限，銅應做得夠薄，必須避免薄層銅的過份氧化，因為過份氧化後銅就變得多孔了。為了在熔封時不和氧氣接觸，在銅的表面常塗以硼，為此目的，有時要在氧氣中進行熔封。

在電真空器件的生產中，最好用純度率很高的氧銅，但在某些情況下，用品種較低的銅也可以得到良好的效果，和玻璃熔封的銅應滿足下面的要求：

銅 ————— 99.9% (至少)

磷不超過 ————— 0.003%

砷不超過 ————— 0.002%

氧不超過 ————— 0.04%

其他雜質不超過 ————— 0.005%

希望銅有很高的電導率時，氧的含量應很少，但在一般情