

编号: 0115

内 部

科学技术成果报告

镍钨镁基底氧化物阴极

科学技术文献出版社

科学技术成果报告

镍钨镁基底氧化物阴极

(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 0.5印张 12.8千字

统一书号: 15176·305 定价: 0.10元

1978年11月出版 印数: 5100册



目 录

引言.....	(1)
一、合金性能及阴极工艺简介.....	(1)
二、阴极的处理规范.....	(3)
三、实验结果的比较和分析.....	(4)
1. 直流和脉冲发射特性.....	(4)
2. 阴极的活性及工作温度的选取.....	(4)
3. 寿命试验.....	(5)
四、结论.....	(8)
参考文献.....	(8)

镍钨镁基底氧化物阴极

中国科学院电子学研究所

引 言

近十几年来,由于通讯卫星和海底电缆等工程的发展,对电真空器件提出了高可靠长寿命的要求。处于器件心脏的阴极的长寿命首先被提了出来。因此,对氧化物阴极基底材料及其性能进行了一系列的研究。1957年,苏联发表了关于 Ni-W、Ni-Ca 和 Ni-Sr 等镍合金的研制,其器件的使用寿命达5000小时以上⁽¹⁾。从1960年开始,美国 Superior 公司和 Bell 实验室连续发表了关于超纯镍合金的研究,并研制出 Ni-Mg 和 Ni-Zr 等超纯镍合金,获得数万小时的寿命⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。这两种合金都成功的运用于通讯卫星上⁽⁵⁾⁽⁶⁾。但由于 Zr 和 Mg 在镍中的扩散速度比较快,需要使用厚的基底材料才能满足长寿命的要求⁽⁹⁾。因此,相继又研制出 Ni-W-Mg 和 Ni-W-Zr 等镍合金⁽³⁾⁽⁶⁾,使同一种合金中同时含有快激活剂 Mg 或 Zr 以及慢激活剂 W。前者成功地被运用于大西洋海底电缆系统中,后者被广泛的应用于通讯卫星系统中。

我们伟大的社会主义新中国,在毛主席关于“自力更生、奋发图强”和“走自己工业发展的道路”的方针指引下,对长寿命氧化物阴极的基底材料早就进行了研制。在1963年,北京电子管厂已开始将自制的 Ni-W-Mg 合金应用于长寿命高可靠的收讯放大管中⁽⁷⁾。特别是近几年来,西南专用材料厂研制的 Ni-W-Mg 合金已开始得到广泛的应用⁽¹⁰⁾:在电子束管中,示波管寿命达19000小时以上,16英寸黑白显象管的寿命达10000小时以上;在收讯放大管中,有的管型其寿命超过 39000 小时。在某些超高频器件中, Ni-W-Mg 合金的使用寿命大大延长,已开始获得明显的效果。

我们受西南专用材料厂的委托,从1974年开始,对 Ni-W-Mg 合金在实验二极管中进行了一系列的试验。力求在不同的条件和比较大的电流密度下进行寿命试验,以达到为器件设计部门提供阴极工作温度、使用电流密度和寿命等参考数据的目的。因此,本文就是具体阐述 Ni-W-Mg 基底氧化物阴极在实验二极管中的处理工艺、阴极的活性、直流和脉冲发射能力以及寿命试验数据等,并且将它与 Ni-Zr 和 Ni-Zr 镀铈以及 Ni-W-Ca 镀铈基底等氧化物阴极的性能进行了比较。试验结果表明, Ni-W-Mg 合金具有明显的优越性,完全可以列入氧化物阴极长寿命基底材料的行列之中。

一、合金性能及阴极工艺简介

为了便于后面分析 Ni-W-Mg 合金氧化物阴极的试验结果和数据,特在此将 Ni-W-Mg 合金的性能作一简单的介绍⁽⁷⁾

Ni-W-Mg 合金是在真空中频感应炉中熔炼的，其目的是降低合金中杂质元素的含量，严格控制合金的化学成分。

合金的化学组成是用化学和光谱两种方法分析确定的，根据上百炉料的试验，合金的化学成分、杂质元素的含量都比较稳定和易于控制，主要合金元素在铸锭中的成分偏析也是相当小的。

合金的力学性能也相当令人满意：杯凸试验值为10.1；室温下的抗拉断力为15.2~15.4 kg/mm²，延伸率为5~7%；在700℃和800℃下的强度分别为7.48kg/mm²和4.45kg/mm²，弹性模量分别为17.5kg/mm²和15.4kg/mm²。所具有这些力学性能表明，Ni-W-Mg 合金比Ni-Si和Ni-Mg等镍合金具有较为良好的加工成形性能和很好的高温强度性能，而高温强度的提高主要是元素W对Ni基体的强化效应所致。

从金相、扫描电子显微镜、电子探针和离子探针的分析结果表明：Ni-W-Mg 合金是成分均匀的单相固溶体，激活剂W和Mg元素的分布是很均匀的，没有发现可观察的第二相或夹杂，合金的组织结构状况也是良好的。这就说明了Ni-W-Mg合金材料所具有的均匀性、一致性和稳定性。

西南专用材料厂从1974年初开始到1975年初为止，一共给我们提供了六批不同含Mg量和不同冶炼条件的Ni-W-Mg合金带材，其厚度为0.1毫米。这六批材料的试验结果与材料研制者的设想十分吻合，获得良好试验结果的两批材料（74010—7和74006—3）正是提供给电子管厂家大量使用的材料，达到了实验与生产所预期的吻合性和一致性。限于文章的篇幅，下面仅将这两批Ni-W-Mg合金的试验进行详细的介绍。合金的化学组成见表一。事实上，这已经基本上达到了超纯镍合金中杂质含量的水平。

表一 Ni-W-Mg合金的化学组成（74010—7）

元素名称	Ni	W	Mg	Si	Fe	C	Al	Ca	Zr	Ti	Cu	Mn
百分含量(%)		3.96	0.060	0.004	0.010	0.005	0.0015	<0.001	<0.005	0.001	0.004	<0.0005
元素名称	Co	Pb	Sn	Zn	Cd	Bi	Sb	As	V	Cr	S	O
百分含量(%)	0.0034	<0.0003	<0.0005	<0.005	<0.001	<0.0002	<0.002	<0.0009	<0.001	<0.002	0.0011	0.0041

我们把0.1毫米厚度的带材冲压成直径为3毫米的端面阴极小帽，并把它点焊在直径为2.8毫米壁厚为0.1毫米的纯镍阴极套筒上。

阴极基底的净化处理与常用规范并无多大差异：丙酮超声清洗去油，三元液（10%双氧水，10%甲酸，80%蒸馏水）腐蚀，去离子水煮洗，无水乙醇脱水烘干后，在850℃的氢气氛中退火，保温15分钟。

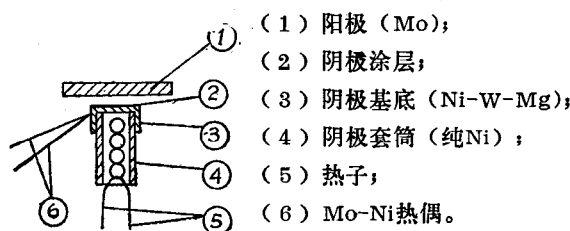


图1 实验二极管结构示意图

经过净化处理的阴极基底，用喷涂的方法将细颗粒（ <1 微米）三元碳酸盐涂料喷涂在端面的阴极基底上，做成一般的氧化物阴极。阴极涂层面积为 0.0707cm^2 ，涂层重量为 $0.3 \sim 0.35\text{mg}$ ，其厚度约为 $50 \sim 70$ 微米。把涂敷好的阴极装在实验二极管中进行各种性能的试验。实验二极管结构示意图如图 1 所示。阴极温度的测量是用经过 Pt-PtRh 热偶及室温校准的 Mo-Ni 热偶测量的。

二、阴极的处理规范

实验二极管在排气台上的烘烤温度为 $450 \sim 480^\circ\text{C}$ ，保温 1 小时，热态下的真空度为 $1 \sim 3 \times 10^{-6}$ 托。阴极分解时，真空度保持不低于 5×10^{-5} 托，大约 $5 \sim 7$ 分钟阴极温度已上升到 $850 \sim 900^\circ\text{C}$ ，此时阴极已基本上分解完毕。实验二极管在排气台上处理时，电极一般采取两次高频去气（在阴极分解前和分解后进行）。有时还采取了第三次高频去气，这一次主要是去除阴极在高温热激时在阳极上所产生的蒸发物。在整个高频去气过程中，消气剂的去气尤其要彻底，否则二极管封离后在蒸散消气剂时，消气剂的放气会大大的影响二极管的极限真空度，从而会大大的影响阴极的发射性能和寿命。

阴极的合适的热激活温度是通过试验选取的。图 2 (a) 和 (b) 是 Ni-W-Mg 合金的热激活曲线。从两曲线可得出阴极的合适的最高热激活温度为 1000°C 左右，时间为 $2 \sim 3$ 分钟。事实上，提高热激活温度不但没有提高阴极的初始发射，相反，过高的热激活温度会导致 Mg 和 Ba 的大量蒸发到其他电极上，成为器件的寄生放射源，对于使用 Ni-W-Mg 合金作为氧化物阴极的基底来说，尤其要注意这一点。

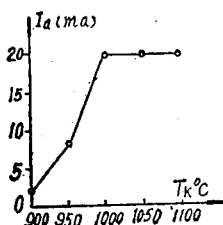


图 2 (a) 热激活曲线

测试条件：

①最高分解温度为 900°C ，热激活前， $T_k = 900^\circ\text{C}$ $V_a = 100\text{V}$ 时， I_a 值很小；

②在 $T_k = 900、950、1000、1050$ 和 1100°C 几个温度下，分别保持 2 分钟，并以 900°C 为基准，加 $V_a = 100\text{V}$ ，测量阴极的发射。

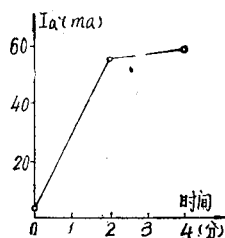


图 2 (b) 热激活曲线

测试条件：

①热激活温度 $T_k = 1000^\circ\text{C}$ ；

②以 $T_k = 950^\circ\text{C}$ 为基准，加 $V_a = 100\text{V}$ 测量其发射。

阴极热激活后，将温度降到 900°C ，加直流电压 100V ，进行电流激活（也是电子轰击去气的过程），待发射稳定以后（大约 $10 \sim 15$ 分钟），将阴极再降到 850°C 和 800°C ，重复电流激活的过程。二极管封离排气台时的真空度为 1×10^{-6} 托，消气剂蒸散后，管内真空度估计为 10^{-7} 托数量级。二极管老炼 6 小时以上就进行阴极性能的测量。

三、实验结果的比较和分析

我们对这种材料的二极管进行了直流和脉冲发射的测量, 还用降落法测量了一批阴极的活性, 也即是测量了阴极的过渡温度 (以及过渡系数), 并且在各种电流密度下进行了寿命试验。我们将实验结果与Ni-Zr和Ni-Zr镀铈及Ni-W-Ca镀铈氧化物阴极的实验结果进行了比较。含0.1%Zr的Ni-Zr合金是由沈阳有色金属加工厂提供的, 有关Ni-W-Ca镀铈的数据大部分是从文献(8)引用的。

1. 直流和脉冲发射特性

图3绘出了Ni-W-Mg合金二极管典型的伏安特性曲线, 并在上面标出了直流发射空间电荷偏离点值和短脉冲发射拐点值 (所谓拐点就是伏安特性曲线二阶导数等于零那一点)。

表二给出了Ni-W-Mg及Ni-Zr和Ni-Zr镀铈及Ni-W-Ca镀铈在650°C、700°C、750°C、800°C和850°C下的直流发射密度及脉冲发射密度的最大值和平均值。单纯从直流和脉冲发射来看, Ni-W-Mg与Ni-Zr合金差不多, 而稍次于Ni-Zr镀铈和Ni-W-Ca镀铈。

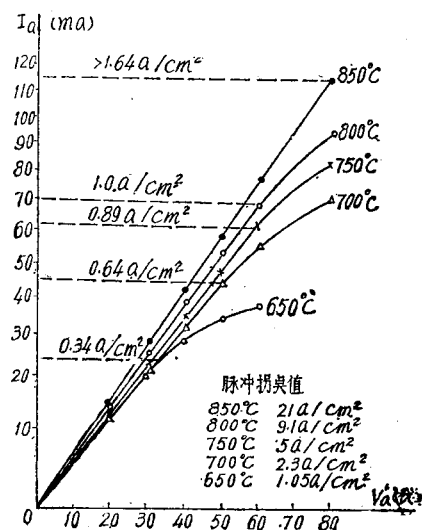


图3 Ni-W-Mg合金二极管典型的 $I_a^{2/3}$ - V_a 曲线

表二 Ni-W-Mg及其他合金的发射性能

合金材料	空间电荷偏离点的直流发射密度 (a/cm^2)						短脉冲发射拐点值 $\tau=20$ 微秒, $f=50$ 赫(a/cm^2)				
	温度(°C)	650	700	750	800	850	650	700	750	800	850
Ni-W-Mg	最大值	0.34	0.64	0.89	1.00	>1.64	1.1	2.3	5.0	9.1	21
	平均值	0.26	0.45	0.69	0.91	>1.32	0.8	1.7	3.6	7.2	15.7
Ni-Zr	最大值	0.34	0.78	1.03	>1.40	>1.40	1.1	2.8	5.4	11	23
	平均值	0.25	0.47	0.67	>0.90	>1.00	0.8	1.8	3.6	7.4	15.3
Ni-Zr镀铈	最大值	0.35	>0.79	>0.90	>1.00	>1.10	1.4	3.0	6.3	14.3	28
	平均值	0.34	0.54	>0.80	>1.00	>1.00	0.8	1.8	3.7	8.5	17
Ni-W-Ca镀铈	最大值*	0.52	0.84	>1.30	>1.37	>1.47	1.4	2.9	6.3	13.6	26
	平均值	0.27	0.54	>0.9	>1.00	>1.00	0.9	1.8	4	8.5	17

*请参看文献(8)。

2. 阴极的活性及工作温度的选取

我们用降落法借助于x-y函数记录仪测量了Ni-W-Mg合金的阴极活性。测量的结果是令人满意的。图4绘出了一批管子的降落曲线。从降落曲线得平均过渡温度 $\bar{T}_G=597^\circ\text{C}$, 平均过渡系数 $\bar{\alpha}_G=0.0090$ (ma/度)。根据我们积累的数据, 这个数值比我们所作过的其他

基底氧化物阴极的过渡温度要低。从降落曲线的形状可以看出阴极的发射是均匀的, 这与激活剂在合金中的均匀分布有直接的关系, 因为Mg元素在Ni中的流动性很好, 使得它在合金中的分布很均匀。

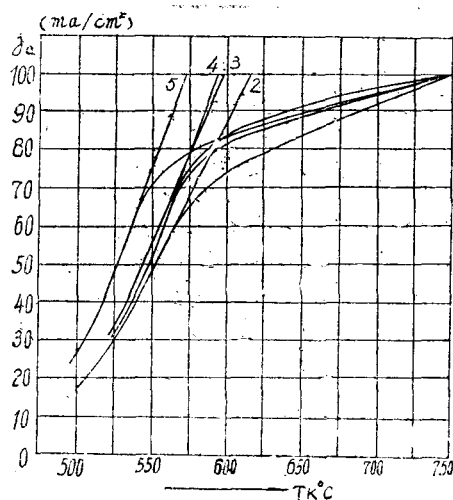


图4 Ni-W-Mg合金的降落曲线

2— $T_G=617^\circ\text{C}$,

$\alpha_G=0.0109$;

3— $T_G=598^\circ\text{C}$,

$\alpha_G=0.0085$;

4— $T_G=596^\circ\text{C}$,

$\alpha_G=0.0082$;

5— $T_G=575^\circ\text{C}$,

$\alpha_G=0.0084$ 。

$T_G=597^\circ\text{C}$

$\alpha_G=0.0090$

测量条件: 起始降落温度为 750°C ,

支取电流密度为 100ma/cm^2

从这一簇降落曲线的相互靠近和一致, 说明了Ni-W-Mg合金具有良好的均匀性和一致性。按照Ni-W-Mg阴极的过渡温度数值加上 $100\sim 150^\circ\text{C}$, 可以选取阴极工作温度 $T_K=700\sim 750^\circ\text{C}$, 在 $T_K=750^\circ\text{C}$ 的温度下和空间电荷限制下的直流电流密度可达 $0.69\sim 0.89\text{a/cm}^2$, 短脉冲发射拐点值可达 $3.6\sim 5\text{a/cm}^2$ 。

3. 寿命试验

根据Ni-W-Mg合金的降落曲线, 选取了阴极工作温度 $T_K=725\sim 750^\circ\text{C}$, 支取电流密度从 $200\sim 500\text{ma/cm}^2$ 之间, 进行了寿命试验。图5绘出了74010—7和74006—3两批材料的实际寿命试验曲线。为了比较起见, 图6还绘出了Ni-Zr和Ni-Zr镀铈的实际寿命曲线, 并特别标明了Ni-Zr基底的厚度(0.1mm和1mm)。表三还列出了几种合金的寿命数据比较。从图5、图6和表三中的数据可以得出以下几点:

①Ni-W-Mg合金在 $T_K=725\sim 750^\circ\text{C}$ 的条件下, 支取 $200\sim 400\text{ma/cm}^2$ 的电流密度, 寿命已进行到20000小时(全部仍在继续进行), 它比Ni-Zr合金的寿命长得多。延长寿命的原因有两个: 一是慢激活剂钨元素的引入; 二是强激活元素镁的存在。这可以从激活元素在某个温度下与BaO反应所产生的Ba的平衡蒸气压大小和激活元素在镍中的扩散速度的大小来说明。

从表四中可以看出, 在常用的激活元素中, 在 $T=1000^\circ\text{C}$ 下, 与BaO反应所生成的Ba的平衡蒸气压以Mg为最大, 这就表征了Mg还原BaO的能力很强。而钨除了具有一定的还原能力之外, 它与BaO反应所生成的钨酸钡盐, 不但中间层电阻小, 而且还是一种新的电子发射

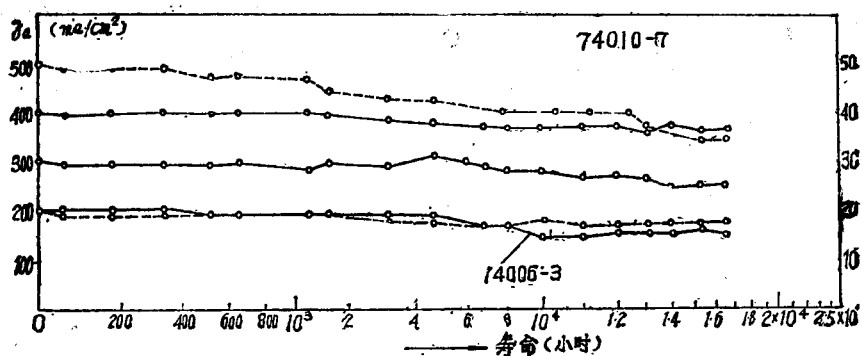


图5 Ni-W-Mg基金属氧化物阴极寿命曲线

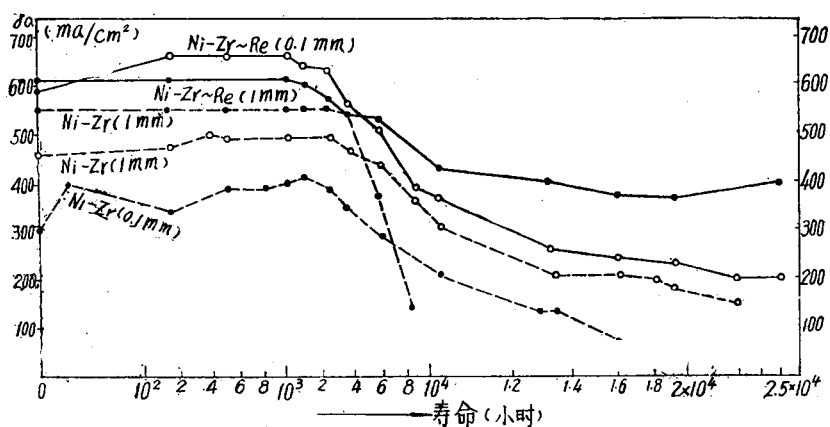


图6 Ni-Zr合金氧化物阴极寿命曲线

表三 Ni-W-Mg及其他合金的寿命数据

合金材料	工作温度 (℃)	支取电流密度 (ma/cm²)	已点寿命 (小时)	阴极寿命 $\frac{I_{at}}{I_{ao}} \geq 80\%$ (小时)	备注
Ni-W-Mg	750	200	20000		仍在继续进行
Ni-W-Mg	725	300	20000		仍在继续进行
Ni-W-Mg	740	400	20000		仍在继续进行
Ni-W-Mg	750	500		12400	
Ni-Zr(1mm)	725	≥ 400		6000	
Ni-Zr~Re(1mm)	700	≥ 400	24100		仍在继续进行
Ni-Zr(1mm)	700	≥ 300		10500	
Ni-Zr(0.1mm)	725	300		5200	
Ni-Zr~Re(0.1mm)	700	≥ 400		8600	
Ni-W-Ca~Re(0.1mm)	650—700	310—440		19500—39000	有的还在进行

* I_{ao} 指寿命开始时的电流

I_{at} 指寿命终结时的电流

表四 T=1000℃下某些元素与氧化钡反应后的钡蒸气压⁽¹²⁾

反 应 方 程 式	钡蒸气压 (毫米汞柱)
$Mg + BaO \rightleftharpoons Ba + MgO$	40
$Ca + BaO \rightleftharpoons Ba + CaO$	8
$Be + BaO \rightleftharpoons Ba + BeO$	2
$2Li + BaO \rightleftharpoons Ba + Li_2O$	10
$C + BaO \rightleftharpoons Ba + CO$	2×10^{-13}
$Th + 2BaO \rightleftharpoons 2Ba + ThO_2$	15
$Zr + 2BaO \rightleftharpoons 2Ba + ZrO_2$	$1^{(11)}$
$Si + 3BaO \rightleftharpoons 2Ba + BaSiO_3$	10^{-1}
$2Al + 4BaO \rightleftharpoons 3Ba + BaO \cdot Al_2O_3$	10^{-3}
$W + 4BaO \rightleftharpoons 3Ba + BaWO_4$	10^{-7}
$W + 6BaO \rightleftharpoons 3Ba + Ba_3WO_6$	10^{-4}
$Ni + BaO \rightleftharpoons Ba + NiO$	5×10^{-13}

表五 T=740℃下不同激活元素在纯镍中的扩散系数⁽²⁾⁽⁷⁾

激 活 元 素	碳	锆	镁	铝	硅	钨
扩散系数	5.4×10^{-9}	1.7×10^{-11}	4.2×10^{-12}	1.6×10^{-13}	1.1×10^{-13}	5.4×10^{-16}

体,同时钨又能抑制涂层中氧化钡和过量自由钡的蒸发。所以钨已被公认为是长寿命氧化物阴极基底材料的一种良好的激活元素。

从表五中又可以得知,在T=740℃下,Mg在纯镍中的扩散系数还是比较大的,仅次于碳和锆,而钨的扩散系数最小。这就说明在整个寿命过程中都有激活元素从镍中扩散出来与BaO起化学反应。

综上所述,两种作用原因的总和,就能够使阴极寿命的初期、中期和后期,仍然能够产生足够的Ba原子来补充阴极寿命过程中Ba原子的消耗(蒸发和中毒),致使Ni-W-Mg基金属氧化物阴极获得长寿命。由于阴极寿命现在还在继续进行,它就很难与Ni-Zr钎焊和Ni-W-Ca钎焊的阴极寿命进行比较。

②Ni-Zr合金钎焊的寿命比不钎焊的寿命有显著的延长。Ni-Zr钎焊(1mm厚度)在 $T_k=700^\circ\text{C}$,支取电流密度为400ma/cm²以上的条件下,寿命已达24100小时(仍在继续进行),而不钎焊的寿命只有6000小时。Ni-W-Ca钎焊在 $T_k=650-700^\circ\text{C}$ 的条件下,寿命达19500—39000小时(有的仍在进行),而不钎焊的寿命要短得多⁽⁸⁾。很显然,钎焊层的存在,使Ni-Zr合金中Zr的扩散受到限制,这再一次证实钎焊层起着这样的作用:能够有效地利用和控制基底中的激活剂为氧化物涂层的化学反应。这就是钎焊本身所固有的物理和化学性质所决定的⁽⁸⁾。

③1mm厚度的Ni-Zr合金比0.1mm厚度的Ni-Zr合金的寿命要长,这就进一步证实了Zr的扩散速度比较快,要获得长寿命,一定要用厚的基底材料。而采用0.1mm厚度的Ni-W-Mg合金薄材,不但能获得长寿命,而且在加工成形方面就更加显示出它的优越性。

四、结 论

通过大量试验, Ni-W-Mg基底氧化物阴极获得了相当令人满意的结果。这说明了Ni-W-Mg合金对于长寿命来说是有前途的。从合金本身的性能和大量的实验数据的比较分析, 可以得出以下几点结论。

①Ni-W-Mg合金与Ni-Si和Ni-Mg等合金比较, 它具有冶炼容易、加工成形方便和高温强度好的特点, 而合金的化学组成比较稳定和易于控制, 主要激活元素W和Mg的分布均匀。所有这些都说明Ni-W-Mg合金具有良好的稳定性、一致性和经济性。

②Ni-W-Mg合金的最高热激活温度为1000°C左右。这种合金的阴极活性是比较好的, 在起始降落温度为750°C和支取电流密度为100ma/cm²的条件下, 可以获得低于600°C的过渡温度(而过渡系数可以低于0.0090ma/度)。这就可以选取阴极的工作温度为700~750°C。

③Ni-W-Mg合金(0.1mm厚度)工作在725—750°C的条件下, 在实验二极管中, 支取电流密度为200—400ma/cm²的条件下, 寿命已达20000小时(全部仍在继续进行); 即使支取电流密度为500ma/cm²的条件下, 其寿命也能达到12400小时以上。尽管它是使用的薄材料, 但从寿命进行的趋势来看, 它还是可以和Ni-Zr镀铈和Ni-W-Ca镀铈的寿命相比拟的。因此, Ni-W-Mg合金完全可以进入长寿命基底材料的行列之中。

但是, 必须指出, 如果阴极的热激活温度过高(或在热激活温度下激活时间过长)和工作温度选取过高, 会导致大量的Mg和Ba的蒸发, 有可能使器件产生寄生放射的危险。不过, 选取恰当的热激活规范和合适的工作温度, 在支取电流密度比较小的情况下, 采用0.02~0.03%的低Mg含量, 则方能克服寄生放射现象的产生。

以上工作得到了西南专用材料厂给我们提供了合格的高质量的Ni-W-Mg合金; 沈阳有色金属加工厂给我们提供了实验用的Ni-Zr合金。在编写这篇文章的时候, 曾多次得到张恩虬同志的指导和帮助。在此, 一并表示谢意。

参 考 文 献

1. 《电子管敷氧化物阴极芯用的镍钨、镍钙和镍铈合金》, 译自苏联《有色金属》1957年, 第11期。
2. Bell Lab, RECORD 1960, 12.
3. Bell Lab, RECORD 1961, 1.
4. Bell Lab, RECORD 1961, 2.
5. Proc, IEEE Vol, 65, №3 <1977>, 387.
6. 《微波器件》, №3, P21—23, 1972.
7. 《氧化物阴极基金属镍钨合金》, 西南专用材料厂, 1975年12月。
8. 《基底镀铈氧化物阴极》电子学通讯, 1975年, 第1期。
9. Report on Twenty-Third Annual Conference Physical Electronics. Mash 20, 21 and 22, 1963.
10. 《阴极基金属镍钨合金技术鉴定会议纪要》, 1977. 7. 29.
11. 《氧化物阴极和它的基金属》, 张恩虬, 1976. 1.
12. 《国外电真空用金属材料》(彩色显象管部分), 上海钢铁研究所编, 1975.

