

电 真 空 工 艺

南 京 工 学 院

莫纯昌 陈国平 等编

國 防 工 業 出 版 社



73.6
614

电真空工艺

南京工学院

莫纯昌 陈国平等编

1108510

1950.8.

图书馆藏

国防工业出版社

内 容 简 介

本书着重阐述电真空工艺中的一些关键工艺的原理、方法和物理化学过程。对当前国内外采用的新材料、新工艺和新技术以及一些现代检测手段也作了简要的介绍。全书共分材料的特性与电真空性能的关系,钎焊,玻璃-金属封接,陶瓷-金属封接,阴极,荧光屏,特殊工艺,薄膜技术,吸气剂,残余气体分析,可靠性技术,检测技术等十二章,各章均附有参考资料目录,计近五百篇。

本书是全国高等工科院校电真空器件专业的统编教材之一,也可供“真空技术”、“气体放电器件”及其他电子类有关专业的师生和工程技术人员参考。

0006/10

电 真 空 工 艺

南京工学院

莫纯昌 陈国平等编

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张29¹/₂ 692千字

1980年6月第一版 1980年6月第一次印刷 印数: 0,001—2,700册

统一书号: 15034·2048 定价: 3.00元

前 言

本书是高等院校工科电真空器件专业全国统编教材之一。书中舍弃了对生产上成熟的通用工艺的叙述,保留并加强了对某些关键性基础工艺的介绍,并注意尽可能多地反映近年来在电真空工艺方面所采用的新工艺、新技术和新材料。重点着眼于叙述工艺的一般原理及其可能的应用范围,而不拘泥于具体零部件的制造工艺步骤和规范,目的在使初学者通过本课程的学习,能够掌握原理,开阔思路,灵活运用。例如,本书没有专为彩色显象管的荫罩制造设置独立的章节,但是初学者通过第一章、第六章、第七章、第八章等有关内容的学习,稍加整理就能总结出荫罩的工作原理和要求、荫罩的制造方法及其影响荫罩质量的工艺因素等。

本书虽然没有为电真空装置中常用的材料设置独立专章,但在各有关章节中仍然对一些关键材料和新型材料,如新型阴极基金属和吸气剂材料、低钴封接合金、弥散无氧铜、钎基焊料合金、化学汽相沉积氮化硼、热解石墨等的性能及其应用作了较为详细的叙述。

为了便于初学者对有关内容作进一步深入了解,在各章之后都列出了参考资料的目录。

本书内容较多,涉及的面较宽。使用时,可根据各校的具体情况以及教学环节的安排,删选章节。有些内容也可放到实习中去,结合实际作专题讲解。

本课程的先修技术基础课程主要有:“金属工艺学”、“电真空物理”、“阴极电子学”、“真空技术”等。

照顾到目前工业生产上的习惯,本书中物理量并未全部采用国际单位(IS)。

在本书编写过程中,曾得到有关单位领导的关怀和许多同志的热情支持。全书由华南工学院罗英寰主审,西安电讯工程学院、西安交通大学、浙江大学、南京工学院的有关同志也提供了不少的修改意见和帮助,在此一并表示诚挚的谢意。

参加本书编写工作的同志有:莫纯昌(第一、三、十二章和§7-1),陈国平(第二、四、十一章,§7-3~§7-5,§8-6,§8-7),陈德森(第五章),吴福源(第六章),管秋云(§7-2),庞叔鸣(§8-1~§8-5),万玉金(第九章),吴冲若和诸玉华(第十章)。由于编者水平有限,加之仓促成稿,因而可能存在着许多缺点和错误,衷心希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 材料的特性与电真空性能的关系	1	§ 7-1 电解加工与电铸工艺	234
§ 1-1 金属的内部结构	1	§ 7-2 氩弧焊	241
§ 1-2 合金	5	§ 7-3 电弧等离子技术	250
§ 1-3 金属材料在受热情况下的性能变化	13	§ 7-4 电子束焊接	263
§ 1-4 材料的磁性	21	§ 7-5 超声及其应用	274
§ 1-5 电介质材料	27	第八章 薄膜工艺	284
第二章 钎焊	31	§ 8-1 概述	284
§ 2-1 钎焊时的物理化学过程	32	§ 8-2 真空蒸发镀膜	290
§ 2-2 钎焊接头的结构	38	§ 8-3 溅射镀膜	292
§ 2-3 钎焊工艺	42	§ 8-4 离子镀膜	297
§ 2-4 钎焊方法	46	§ 8-5 光学膜	299
第三章 玻璃-金属封接	54	§ 8-6 化学汽相沉积	302
§ 3-1 玻璃的通性	54	§ 8-7 光刻	311
§ 3-2 玻璃中热致应力的产生和退火	58	第九章 吸气剂	322
§ 3-3 玻璃与金属封接	61	§ 9-1 概述	322
§ 3-4 玻璃与金属封接工艺	70	§ 9-2 吸气剂的吸气三因素	322
§ 3-5 玻璃中应力的检测	75	§ 9-3 吸气剂的吸气模型	326
第四章 陶瓷-金属封接	81	§ 9-4 蒸散型吸气剂	330
§ 4-1 电真空陶瓷	81	§ 9-5 非蒸散型吸气剂	339
§ 4-2 钼锰法陶瓷-金属封接	89	第十章 电子管内的残余气体	362
§ 4-3 活性金属法陶瓷-金属封接	99	§ 10-1 概述	362
§ 4-4 真空蒸涂金属化与离子溅射金属化	107	§ 10-2 残余气体对电真空器件性能的影响	365
§ 4-5 陶瓷-金属封接结构	109	§ 10-3 残余气体分析技术	375
第五章 阴极	125	§ 10-4 器件内的气源	389
§ 5-1 概述	125	§ 10-5 电真空器件内气体的反应与变化	400
§ 5-2 氧化物阴极	126	§ 10-6 电真空器件内总压力的测定	413
§ 5-3 钍钨阴极	154	第十一章 可靠性技术	426
§ 5-4 钽钨阴极	171	§ 11-1 电真空器件的高压击穿	426
§ 5-5 硼化物阴极	176	§ 11-2 工艺卫生	436
§ 5-6 热子(热丝)	180	第十二章 检测技术	445
§ 5-7 二次电子发射体	185	§ 12-1 电子与材料表面的相互作用	445
§ 5-8 负电子亲和势发射体	193	§ 12-2 扫描电子显微镜	448
第六章 荧光屏	208	§ 12-3 俄歇电子谱仪	452
§ 6-1 概述	208	§ 12-4 固体火花质谱仪	458
§ 6-2 沉淀法涂敷荧光屏	217	§ 12-5 离子探针分析仪	460
§ 6-3 粉浆法涂敷彩色荧光屏	227	§ 12-6 表面单原子层分析用的次级离子质谱仪	462
第七章 特殊工艺	234	§ 12-7 原子吸收光度计	463
		§ 12-8 X射线衍射仪	465

第一章 材料的特性与电真空性能的关系

随着科学的迅猛发展,电真空技术有了极大的提高,它的服务领域也越来越宽广。例如,在电子学、高能物理、化学、航天、医学、材料工程等方面,都需要一定的电真空装置。在电真空器件及有关装置中,所使用的材料极其众多,但大体上说,只有金属材料、磁性材料和电介质材料三类。本章就以此为内容,从介绍材料内部结构的基础知识出发来说明材料的有关特性。让初学者知道材料结构与加工工艺之间的相互关系、使用过程中影响材料性能的因素,以便正确选取材料和合理使用材料。

§ 1-1 金属的内部结构

金属是以金属键方式把金属原子键合在一起的材料,它有良好的导电性、导热性和延展性。按理,原子的性质决定着金属或合金的所有物理、力学、化学等性质。但是,对于工程中所感兴趣的大部分性能来说,金属和合金的内部结构对材料性能所起的作用也是非常重要的。例如,由于晶粒的大小不同,同一材料的强度差异就很大,所以有必要研究材料的内部结构。

一、金属晶体的结晶过程

用近代的研究手段(X射线法等)来比较金属的固态、液态和气态的性质,可以发现液体金属的结构和固体金属的结构很近似,其间的差异只是前者为“近程有序”,而后者则为“远程有序”。在液体金属中存在着许多体积小、寿命短、瞬时存在又瞬时消失的原子集团,构成所谓“近程有序”排列。这是由于熔融液态金属中,局部地方的能量有涨落,少数几个原子能够结合成为“芽胞”。这些芽胞有继续成长的可能,也有因热运动而被拆散的可能。在液态金属冷却的过程中,这些芽胞就成为构成结晶中心的“晶核”的基础。由此可知,结晶过程是金属原子从近程有序排列转变为远程有序排列的一个自发突变过程。这样的转变过程只有在满足一定的热力学条件(实际上是一定的能量条件)之后才有可能进行。热力学第二定律告诉我们:在等温等容的条件下(在金属结晶过程中常常是满足这一条件的),一切自发过程都是朝着系统自由能降低的方向进行的。

自由能是表示系统能量的一个状态函数,依照热力学定律,自由能表达式是:

$$F = U - TS \quad (1-1)$$

式中, F 为系统的自由能; U 为系统的内能,它等于系统中各种能量的总和; T 是以国际实用温标表示的温度值; S 是熵,它是表征系统中原子排列混乱程度的一个参数,随温度的增减而增减。

图 1-1 是金属在液体和固体状态下的 $F-T$ 关系曲线。从图中可以看出:

(1) 温度高于 T_0 时,液态金属自由能 F_l 小于固态金属自由能 F_s , 即 $F_l < F_s$, 只能使固态熔化为液态。

(2) 在温度 T_0 以下, $F_l > F_s$, 则液态金属将自发地结晶为固体金属。

(3) 在温度 T_0 时, $F_l = F_s$, 表示液态和固态并存。事实上, T_0 就是该金属的熔点。

(4) 由此可知, 只有使金属液体过冷到熔点温度以下才具备结晶时所需要的能量条件, 进行结晶。

(5) 随着过冷度 (以 $T_0 - T_c$ 的差值表示) 的增大, $F_l - F_s$ 的差也跟着变大, 可以推测, 结晶的倾向也将加剧。实验和计算完全证实了这一点, 因为从芽胞成为晶核时所需的线度——“临界半径”和付出的能量——“成核功”都与过冷度成反比。

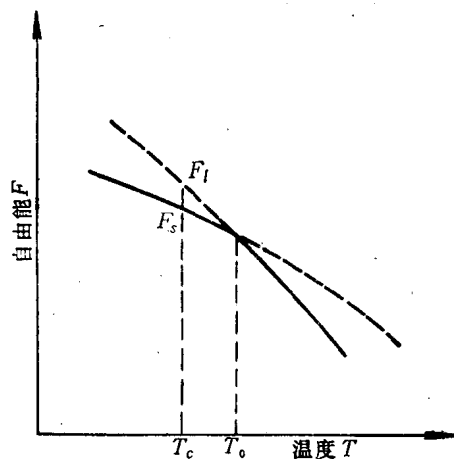


图1-1 在液态和固态下金属的 $F-T$ 关系曲线

上面所介绍的, 虽然只是液态金属结晶的情况, 也同样适用于别的结晶场合, 如薄膜成核、玻璃析晶等现象。

如果在结晶过程中, 液体里只形成一个晶核, 而且没有如下的一些外来干扰: 温度波动或温度不均匀、震动、杂质等, 那末所得到的是一个完美无缺的单晶体。

纯金属单晶体性能极为稳定一致, 所以常用于制造计量标准器件, 如光学高温计中的光强灯泡灯丝就是用单晶钨丝做成的。

实际上, 完美无缺的晶体结构是没有的, 绝大多数的金属晶体结构, 往往由于结晶条件、原子热运动等等外界的影响, 晶体中局部区域的原子排列规律性遭到破坏和干扰, 以致金属晶体成为兼具有规律性和无规律性的一个统一体, 出现所谓晶体的缺陷和多晶体。

二、晶体的缺陷

1. 空位缺陷和填隙缺陷

晶体中出现“空位”或“填隙原子”是一种“点型”的不完整结构, 它们的形成通常是由于原子热运动的结果。大家知道, 位于晶格结点处的原子总是在它的平衡位置附近作不停的热振动, 其振动能量与晶体所处的温度有关。当温度一定时, 它们的平均能量固然有一定值, 但是由于存在着能量的起伏现象, 个别原子在某瞬时, 所具有的能量完全可能大到足以克服周围原子对它的束缚作用而跳离原位, 这样, 在原始的地方就出现了一个“空位”, 成为空位缺陷。而跳离原位的原子不仅可能奔向晶体表面的正常位置, 还可能跳进晶格原子之间的间隙里, 这样在产生一个空位缺陷的同时, 又产生了一个填隙缺陷。实验表明, 温度越高, 空位缺陷和填隙缺陷的浓度也就越大, 而且空位和填隙原子会有迁移, 如果两者相遇, 缺陷也就消失。空位和填隙原子的运动是金属晶体中原子扩散的主要方式之一, 它直接影响着金属材料的某些性能和某些物理化学过程, 如热处理时的相变就是靠原子的扩散来实现的。

空位和填隙缺陷的出现, 使其附近原子的平衡遭到破坏, 致使晶格畸变, 内能升高。晶格畸变会使材料中的电子在外电场作用下的定向运动受到一定的阻碍, 表现出材料电阻

率增大；内能升高，会使禁带中出现施主或受主能级，因此在有外能输入时，将产生电子跃迁，反映为能量的吸收。例如在光学透射膜中会出现光吸收现象（见§8-5），这是不希望的。此外，材料的硬度、强度也有所增加。

在说明氧化物阴极中盈余金属钡原子存在的方式时，曾借用了这种说法，一是表面BaO被还原出现的金属钡原子，在高温下扩散进入母体氧化钡晶格的间隙中；二是BaO被电解，氧离子在外界电场作用下离开阴极，留下空位，从而出现盈余钡。

2. 位错缺陷

位错是一种“线型”的不完整结构，两种简单的位错类型是“刃位错”和“螺型位错”。产生这两种类型位错时，晶体中原子的排列关系分别见图1-2(b、c)所示。此外，还有一种叫“层错”，它是由于原子错排产生的，例如完整的面心立方晶体结构应以ABC顺序每三层一个反复，见图1-2(d)。图中第一层为A，第二层为B，第三层为C，周而复始地堆垛起来，也就是ABCABC…堆垛下去，如果原子排列中缺少了某一层（如第四层A层），则它的堆垛关系将为ABCBCABC…，这就产生了“层错”。

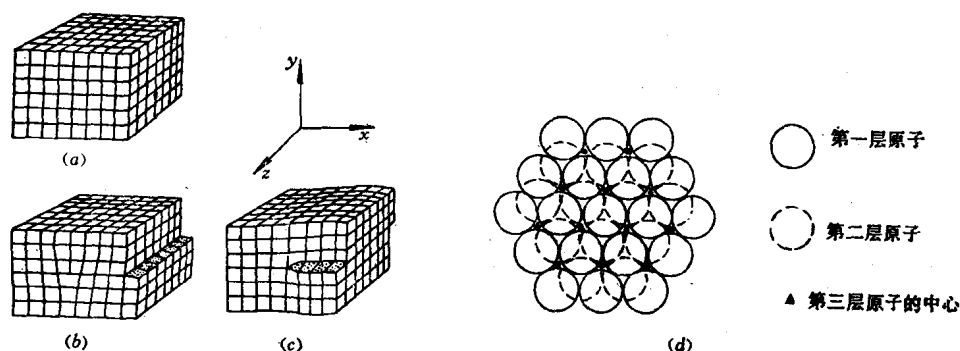


图1-2 三种位错缺陷形态示意图

(a) 完整晶体；(b) 含有刃位错的晶体；(c) 含有螺型位错的晶体；(d) 面心立方晶体结构。

实际经验表明，存在位错的晶体，抗张强度大幅度下降，这是因为晶体受力后，通过位错的移动产生了滑移，而滑移并不需要整个滑移面上的全部原子一起移动，只是在位错中心附近的少数原子发生移动罢了，何况它们所移动的距离又远远小于一个原子的间距，由此可以推想，通过位错移动所产生的逐步滑移，必然比整体一起移动的临界切应力要小得多，这就是抗张强度下降的基本原因。

少量位错的存在固然使金属材料的强度明显降低，但是当位错数目超过一定数值后，金属的强度和硬度将随着它的增加而逐渐增加，这就是“加工硬化”。其原因在于：从电子显微镜中观察到，位错常常以三维网络的形式存在。各位错线的端点——三维网络的结点通常也不在同一个滑移平面上。因此相交于结点的各个位错线段在发生滑移时难于一致行动。这样，各个位错线的端点（一端或二端）被牢牢地固定在原地，但位错线又必须随着滑移而移动，因而出现位错线弯曲。弯曲的程度又随加工度增大而加剧，以致出现闭合。这样，位错线中段将会在继续变形中产生新位错线的“增殖”现象（见图1-3）。位错线增殖的结果，会由于某些原因造成位错的堆垒而增加材料变形的阻力，反应出“加工硬化”的表观现象，在某些原材料和零件的加工中需特别注意这一点。

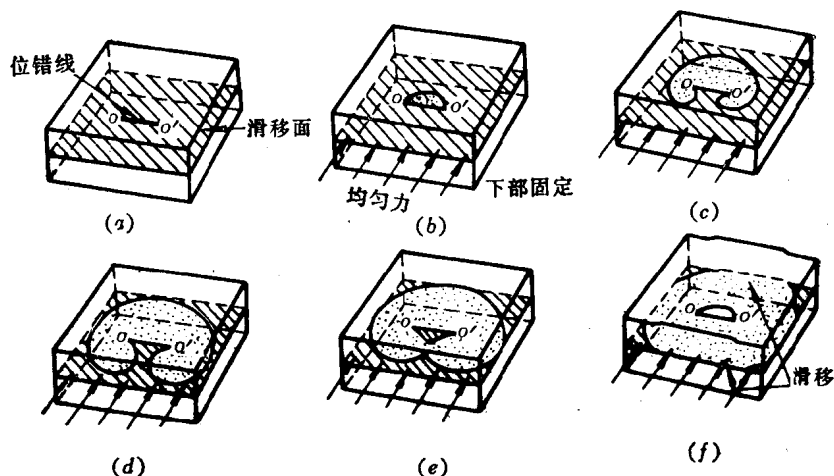


图1-3 位错线增殖过程的模型图

例如，用作收音放大管阳极材料的敷铝铁带，加热到 600°C 以上时，铁同铝相互作用生成金属化合物 Fe_3Al ，这样，冲制件的折角处容易出现表面剥离物。装入器件之后，也还会有继续脱落碎屑的可能，直接影响器件的质量，所以不希望采用高于 600°C 的温度来退火这种复合材料。因此在制造敷铝铁时，一般先把厚铁带热轧到 3 毫米以下，然后再敷铝和轧制到所需的厚度。如果直接在厚铁带上敷铝冷轧到所需厚度，由于过度的加工硬化，要想在 600°C 以下进行退火，就无法使它满足冲制加工的要求。

晶体缺陷的存在总是使晶格畸变，自由能增高，形成热力学上的不稳定性。所以除了影响材料的强度之外，在腐蚀环境中，还有着容易遭致腐蚀的所谓“应力腐蚀”的倾向。

三、多 晶 体

在熔融液态中，各处出现芽胞的概率是相等的，由此形成晶核的机会也应该是处处一样，当然成熟的时刻完全可能有先有后。一般说来，除非精心抑制，否则成核的数目总是多于一个。因此，在结晶过程中，必定是以各个晶核为中心进行各自的结晶，最后构成数量很多而大小不一的晶粒的组合物，通称为多晶体。在多晶体内，各晶粒的尺寸大小和数量多少，则决定于同一时间内晶核的成核率和已有晶核对液体中原子的吸附速率（成长率）之间的相对数值。成核率大于成长率，将得出晶粒数多且细的结构组织；成长率大于成核率，将获得晶粒粗大但数量少的多晶体材料。

多晶体材料中不同晶粒之间的交界面通称晶界。晶界中的原子排列状态，实际上是从一侧晶粒内的原子排列状态向另一侧晶粒内的原子排列状态过渡的中间结构。因此晶界是一种“面型”的不完整结构，从而显示出一系列与晶粒内部（通常简称为“晶内”）不同的特性。

(1) 由于晶界中晶格畸变较大，因此晶界上原子的平均能量高于晶粒内部原子的平均能量，它们的差值通称晶界能。高的晶界能量就表明它有自发地向低能状态转化的趋势。而晶粒的长大和晶界的平直化都能减小晶界的总面积，从而降低晶界的总能量。所以只要原子具备足够的动能，在它迁移时，就会出现晶粒长大和晶界平直化的结果。因此，对于

工作在极高温下的灯丝，常选用改进了性能的材料，如 WTh-10, WAl-2 等原材料制作，以防止晶粒长大而出现灯丝断裂现象。

(2) 晶界具有较高的能量，容易引起金属的多形性转变（见 § 1-2）。象液态金属的结晶过程一样，多形性转变要以晶核的存在为先决条件。而最有利于成核的地方是在晶界，因为这里容易满足成核所需的能量起伏条件。所以，为了避免金属的多形性转变，必须设法降低晶界中的能量。

(3) 晶界能的存在也影响着微量异类原子在晶体中的分布。实用纯金属材料中总含某些杂质，如果这些杂质原子能降低晶界能，则它将优先富集于晶界之内。例如钢中掺入微量 ($<0.005\%$) 的硼，可以使奥氏体难于转变为其它结构体。

(4) 由于原子排列不规则，晶界中必然有较多的空位。当晶体中掺入微量杂质元素时，因杂质原子填入晶界所增加的系统自由能常比杂质原子嵌入晶内的低，这也是微量杂质原子常富集于晶界的原因。此外，由于有空位，原子沿晶界扩散要比穿过晶内扩散容易。这也就是在钍钨阴极中，要求表面碳化层为疏松的碳化二钨的原因。

(5) 晶界的存在还会使材料的强度和硬度增加，会阻塞材料在滑移中的位错迁移；在腐蚀环境中，很容易遭致腐蚀。

在合金中存在的“相界”也有类似的性质。

由于上述原因，对电真空材料性质带来的影响，作如下探索性讨论：

(1) 在用银铜焊料钎接可伐时，很容易出现焊料蚀穿可伐而造成慢性漏气。发生这个缺陷的原因可以解释如下：在钎焊温度下，银铜焊料沿焊缝流布的同时，也必然会顺着可伐的晶界或相界发生扩散。如果可伐零件在钎焊之前热处理不够得当，晶粒粗大，晶界或相界一直贯穿可伐零件的壁厚，并且焊料用量也较多，则焊料完全有可能顺着这些晶界或相界渗透到可伐零件的另一侧。而且，在渗透过程中，焊料与可伐晶粒接触面上，也有可能生成复杂的合金相，以致在钎焊后的冷却过程里产生裂缝，造成钎焊的慢性漏气。

(2) 在吸气剂材料中，多晶多相的晶界、相界面积大而表面多，有利于吸附和扩散，表现出吸气速率特别高的效果。

(3) 彩色显像管内荫罩板材料——低碳钢带中含碳量超过 0.03% 时，会有渗碳体出现。从而在腐蚀网孔时，因 FeCl_3 对铁的腐蚀性强的于渗碳体，使网孔边缘留下没有被腐蚀掉的渗碳体，造成孔壁毛刺，致使彩色显像管荧火屏显示的画面色泽不纯。但当低碳钢中加入 $0.002\sim 0.02\%$ 的硼之后，由于硼在晶界、相界表面降低了界面能，使渗碳体对别的相的润湿性能变差，成为细粒，均匀分布于各处，因而改善了腐蚀的均匀性，提高了彩显管的质量。

§ 1-2 合 金

合金是一种把不同金属，或金属和非金属融合在一起、但仍表现出金属特点的材料。其间各成分的组合状态有：不均匀态的混合物、均匀态的固溶体和金属间化合物三种，实用材料以固溶体为多。根据溶质原子在晶体点阵中的情况，又可以分成三类：置换式——溶质原子置换了母相点阵中的溶剂原子；填隙式——溶质原子填进了母相点阵中的间隙里；缺位式——以化合物为基础的，但组分与理论的价数有偏离的一种固溶体，发生偏离的原

因是点阵中某一种原子出现空位，所以常称缺位式固溶体。

一、合金的几种类型

1. 置换式固溶体

根据大量实验的结果归纳出了形成置换式固溶体的一些经验规律。大致说来有三个因素影响着它：一是原子尺寸因素。原子半径不同的两种金属形成固溶体时，将使晶体点阵发生畸变，位能增大，因而原子半径相差愈大，对形成置换式固溶体愈为不利。实验得出：当溶质原子半径与溶剂原子半径间相对差值超过 14~15% 时，溶解度减小，就不利于大量固溶体的形成。如果两者半径的相对差值落在上述范围之内，则尺寸因素有利于大量固溶体的形成，但溶解度变化很少。至于在有利的尺寸因素条件下，是否一定能形成大量固溶体，还需看其它的因素如何而定。因此尺寸因素只能作为判断两种金属能否成为置换固溶体的初步依据。二是化学亲和力因素。大家知道，两种元素的化学亲和力愈强，愈易于形成稳定的化合物，也就是说，固溶体形成愈不易，溶解限愈低。三是价电子因素。实际上，在化学亲和力因素里已经包含了一些价电子的因素在里面。但是它只适用于与典型的金属键有偏离而带有一些明显的离子键合金中。对于贵金属的合金（铜基、银基、金基）分析表明：溶质原子价因素受控于电子浓度。在合金中的电子浓度 $= [V(100 - X) + vX] / 100$ ，其中 V 为溶剂原子的价数； X 是原子价数为 v 的溶质原子的百分数。由此得出铜基、银基、金基合金的溶解限都在电子浓度为 1.4 左右。

在铁合金中，添加合金元素可以产生两类情况：一类是使 γ 相稳定的，有 Co、Cu、Mn、Ni、Pt、Zn 等；另一类是使 α 相稳定的，有 Cr、Mo、V、W 等。这里得出这样一个规律：除 Mn 外，使 γ 相稳定的合金元素在周期表上的位置是在铁之右侧，使 α 相稳定的合金元素都在铁的左侧，表明其中也有着价电子因素的影响。钛合金及锆合金也有类似的情况，使高温的 β 相稳定的合金元素，在周期表的位置都在钛、锆的右边。

2. 填隙固溶体

形成填隙固溶体必须具备的条件是填隙原子一定要与溶剂点阵空隙相适应。如果填隙原子尺寸很大、或者溶剂点阵中的空隙尺寸比较小，溶剂点阵空隙中就不能进入溶质原子。一般说来，可能形成填隙式固溶体的溶质原子半径都较小。例如，氢的原子半径只有 0.046 毫微米，所以能比较容易地填入金属钛、锆、镍、钯等的点阵空隙中，形成填隙固溶体。在温度升高时又易释放出来。为此，这些金属可以作为某些需要充氢的电真空器件中的辅助氢源，或作为纯化氢的过滤器。其它如氧、氮、碳等的半径都很小，均可能与相应金属形成填隙式固溶体，大家熟知的碳钢就是碳在铁中的填隙式固溶体。

3. 金属化合物

金属化合物的晶体结构通常和金属的结构不同。键合的方式有多种型式：负电性相差较大的元素间，常形成带有离子键性质的化合物，它具有一定的原子比，性质也和一般的化合物相似。但多数的金属化合物属金属键类型，其成分可在一定的范围内变动，不能用简单的化学式表示。过渡金属与非金属元素 H、C、N、B 等的化合物也有金属键的性质，影响形成这种结构的因素看来有尺寸因素和价电子因素，特别是过渡金属元素由于原子结构中 d 能带和 s 能带的交替电子排布使问题复杂化了。

金属间化合物一般来说很脆，这一点在钎焊中选择焊料时，或选配“熔焊材料对”的时候，需要特别注意避开它。

过渡金属元素与非金属元素H、N、C、B、Si等所形成的化合物晶体结构，由于非金属元素的原子半径都比较小，基本上属填隙方式。原子半径小于0.059毫微米的可以认为是纯填隙式的。但对于碳化物来说正处于边缘状态，例如渗碳体 Fe_3C 则不像填隙式固溶体，而是一种复杂的晶体结构。硼也很特殊，在硼化金属物中，硼总是以构成链状或网格的骨架形式出现的。作为一种阴极材料的硼化铜就是一个典型的例子。

二、合金的相图

上面介绍的只是合金的生成条件和类型，而加工合金材料时制定工艺规范的依据却是靠合金的相图，有时也称状态图或平衡图。相图能够给我们提供合金材料的温度、组分和状态三者之间相互影响方面的资料。图1-4给出了几种二元合金相图的基本构形。它们的实例见图2-6、图2-9和图2-7。三元合金相图实例见图1-9。现以图1-4(b)的相图为例来说明如何识读它们。

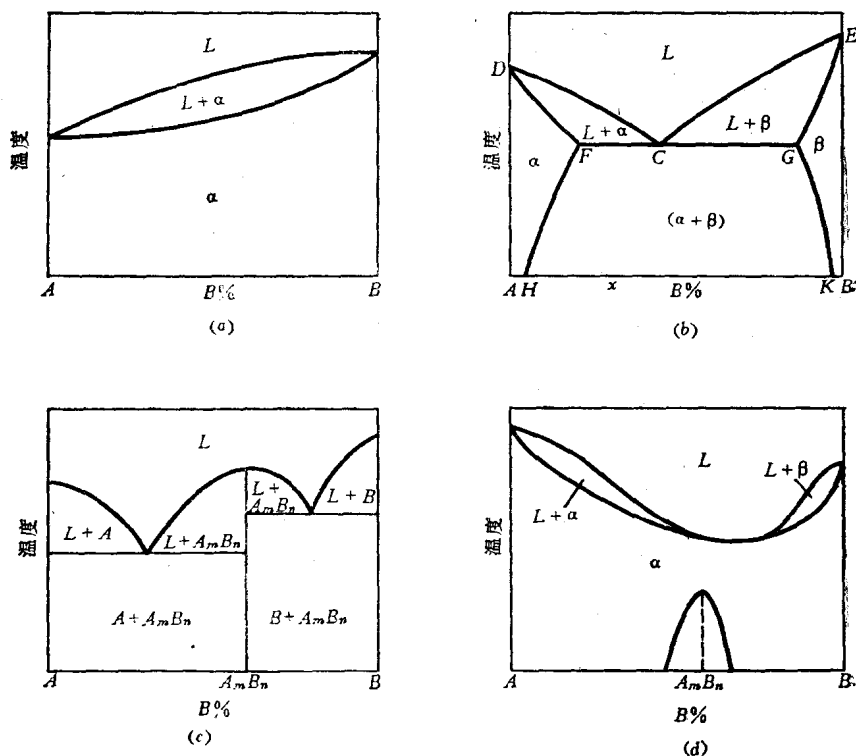


图1-4 二元合金相图的几种基本构形

(a) 二元间溶解度为无限的合金相图；(b) 低共晶合金类的相图；(c) 有金属间化合物特征的合金相图之一；(d) 有金属间化合物特征的合金相图之二。

1. 合金相图的内容名称和含义

(1) 标注在图1-4(b)横坐标轴两端点的A和B，各自代表组成这一合金的二个元素，并被称为合金的组元。横坐标表示合金的组分，其值等于右端组元B在合金中所占的重量百分数，因此，图中x点的合金组成是 $A_{(1-x)}B_x$ 。纵坐标轴代表温度。

(2) DCE 线称做“液相线”。它是合金从液态转向结晶开始的分界线, 当合金温度高于这根线所代表的温度时全呈液态。在 DCE 线以上区域常注以“ L ”来表示合金是液态。

(3) 在 $DFCGE$ 线以下合金成固态, 所以称这条线为“固相线”。

(4) “ α ”代表组元 A 中溶解了组元 B 所构成的固溶体合金, 所以叫做 α 固溶体或直称 α 相合金。与此相类似, “ β ”代表组元 B 中溶解了组元 A 所生成的固溶体合金, 称 β 固溶体或 β 相合金。

(5) “ $L + \alpha$ ”代表这区域中并存着合金的液相和 α 相合金晶体。“ $L + \beta$ ”具有相应的含义。

(6) “ $(\alpha + \beta)$ ”区是表示由 α 相和 β 相均匀混合而成的共晶体的合金。

(7) FH 线和 GK 线分别代表在某一温度下 A 组元溶解 B 组元和 B 组元溶解 A 组元的溶解极限, 也就是饱和溶解度线。

(8) FCG 线所在温度为共晶温度。与 C 点组分对应的合金称为共晶合金; FC 区间的合金称亚共晶合金; CG 区间的合金称过共晶合金。

2. 合金的结晶过程 (参考图 1-5)

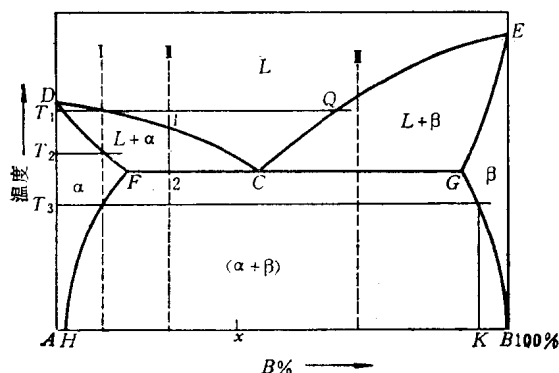


图1-5 一个二元相图

(1) 合金 I 的结晶过程 合金在温度 T_1 以上时处于液体状态, 当冷却到温度 T_1 时起, 液态中开始析出 α 晶粒, 而后随着温度的不断下落, 液相的量就不断减少, α 晶粒量则相继增多, 出现 L 和 α 并存的局面。这样的局面一直维持到温度降低至 T_2 才停止。一旦合金的温度低到 T_2 , 液相就消失, 得到单一的 α 固溶体合金。当合金被冷却至 T_3 以下, 由于上述的原生 α 相中的 B 组元含量超过溶解极限而有 β 相析出

(注意: 在这温度下两组元都有一定的溶解度, 所以不以纯 B 相析出), 为区别于从液相析出的原生 β 相固溶体, 称这种由固相内析出的 β 相为二次 β (β_1) 相, 它含有与 K 点对应的组分。而后随着温度的继续降低, 原生的 α 相晶体中不断析出 β_1 晶粒, β_1 相也不断析出 α_1 相, 从而形成以 α 相为基体的两相合金。因在平衡冷却过程中不出现共晶转变, 所以在室温时, 合金的组织内不含共晶组织。

(2) 合金 II 的结晶过程 在 1 到 2 的温度范围内, 产生 α 固溶体结晶。在温度 2 时液体成分为 C , α 固溶体的成分为 F 。但是就在此时, 液体中也出现 β 相, 成分为 G , 并与 α 相一起达到饱和, 进行共晶转变:



在温度略低于 2 时, 液体全部转变成 $(\alpha + \beta)$ 的共晶组织。由于在共晶组织形成之先, 已经有一部分固溶体 α 相出现, 所以整个组织是 $\alpha + (\alpha + \beta)$ 。当然随着温度的继续下降, 因固态溶解度的减小[参考图 1-4(b)中 FH 和 GK 饱和溶解度线], 在 α 相中将不断析出 β_1 , β 相中也不断析出 α_1 , 这是可以预料到的。但终因它们析出的数量不多, 除了在本生共晶中 α 体内可能看到 β_1 外, 共晶组织的特征将保持不变。同理, 合金 II 的结晶组

织为 $\beta + (\alpha + \beta)$ 。

3. 杠杆定则

某一温度下，合金中各物相的相对含量可依靠相图，利用所谓“杠杆定则”来确定。例如图 1-6 中，温度 $t^\circ\text{C}$ 时，合金 I 内具有成分为 C 的共晶组织和成分为 K 的 α 固溶体的两个物相（略去少量的 β_f ）。根据杠杆定则，它们的相对含量分别为

$$\alpha_{\text{相}} \% = \frac{\overline{OC}}{\overline{KC}} \times 100 \% \quad (1-3)$$

$$(\alpha + \beta)_{\text{相}} \% = \frac{\overline{OK}}{\overline{KC}} \times 100 \% \quad (1-4)$$

同理，合金 I 在温度 $t^\circ\text{C}$ 时的 α 相和 β 相的相对含量为

$$\alpha_{\text{相}} \% = \frac{\overline{OM}}{\overline{KM}} \times 100 \% \quad (1-5)$$

$$\beta_{\text{相}} \% = \frac{\overline{OM}}{\overline{KM}} \times 100 \% \quad (1-6)$$

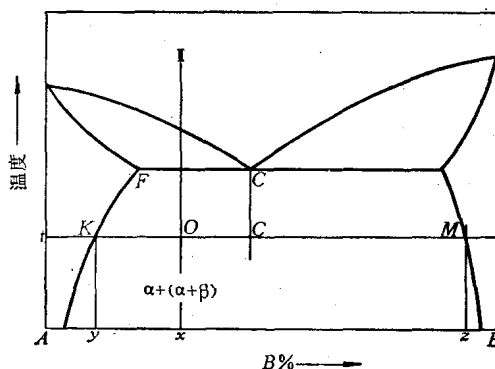


图1-6 说明杠杆定则的图例

式中， $\alpha_{\text{相}}\%$ 包括固溶体 α 及共晶内的 α ； $\beta_{\text{相}}\%$ 包括共晶组织内的 β 及少量的 β_f 。

杠杆定则证明如下：

设：合金 I 的总重量 = 1；

组元 B 在合金 I 中的重量 = x ；

α 相的重量 = W_α ，温度 $t^\circ\text{C}$ 时的饱和度对应于横坐标值 y ；

β 相的重量 = W_β ，温度 $t^\circ\text{C}$ 时的饱和度对应于横坐标值 z 。

则

$$W_\beta = 1 - W_\alpha \quad (1-7)$$

$$\text{合金中组元 A 的重量} = (1 - x) \times 1 \quad (1-8)$$

$$\alpha \text{ 相中组元 A 的重量} = (1 - y)W_\alpha \quad (1-9)$$

$$\beta \text{ 相中组元 A 的重量} = (1 - z)W_\beta \quad (1-10)$$

$$\text{很显然,} \quad (1 - x) \times 1 = (1 - y)W_\alpha + (1 - z)W_\beta \quad (1-11)$$

移项整理得：

$$W_\alpha = \frac{(1 - x) - (1 - z)W_\beta}{(1 - y)} \quad (1-12)$$

将式 (1-12) 代入式 (1-7)，并移项整理得：

$$W_\beta = \frac{(1 - x) - (1 - y)}{(1 - z) - (1 - y)} \quad (1-13)$$

据此求得，

$$W_\alpha = \frac{(1 - z) - (1 - x)}{(1 - z) - (1 - y)} \quad (1-14)$$

由图 1-6 可知， $(1 - x) - (1 - y)$ 的数值对应于图中 $\overline{OK}$ 长度， $(1 - z) - (1 - x) = \overline{OM}$ 以及 $(1 - z) - (1 - y) = \overline{KM}$ 。于是，

1108510

$$W_{\alpha} = \frac{\overline{OM}}{\overline{KM}} (= \alpha_{\text{相}} \%) \quad (1-15)$$

$$W_{\beta} = \frac{\overline{OK}}{\overline{KM}} (= \beta_{\text{相}} \%) \quad (1-16)$$

从式 (1-15) 和 (1-16) 可得,

$$W_{\alpha} \cdot \overline{OK} = W_{\beta} \cdot \overline{OM} \quad (1-17)$$

实际上, 式 (1-17) 正好代表着: 把图 1-6 中的 $\overline{KOM}$ 线段看作为支点在 O 的杠杆, 使其两端各挂以重量为 W_{α} 和 W_{β} 的重物时, 恰呈平衡状态下的表达式。因此, 把这一关系说成是“杠杆定则”。

4. 相图的使用

用合金 I (参考图 1-5) 钎焊金属 B 。当合金温度上升到 T_1 时, 它将转变为液体, 并浸润金属 B , 这时金属 B 的一些原子溶入合金液里。由于合金中组元 B 的含量有所增加, 致使新形成的合金熔点下降 (图 1-5 中的 DC 液相线是随合金中组元 B 的含量增加而下斜的), 流动性能变好, 于是必将溶入更多的金属 B 的原子, 如此交替循环, 直至 B 组元含量增加到 CE 液相线上的 Q 点所对应的数值。这样必将溶入多量的 B 金属。在实际工艺中, 会使 B 金属制品由于失去过多材料而毁损。

最后, 必须说明: 所有的相图都是以“平衡冷却”合金为条件测制的。如果冷却过速, 使合金出现温度分布严重不均, 则相图中的点、线位置会发生偏移。

三、溶质的偏聚^[2,8]

在理想情况下, 合金中的溶质原子应当处于分布均匀又无一定秩序的状态, 实际上只有在高温和浓度极低的固溶体中才会出现这种状态。大多数情况下, 溶质原子的分布存在着既不均匀又不是太杂乱的状态, 情况大致如下:

1. 偏聚

溶质原子在溶剂的晶格中有时会出现聚集在某些地方的现象, 使这些地方中的溶质原子数量远远超过在合金中的平均浓度, 这种现象就叫做偏聚。

电真空器件中常用细薄材料制造零部件, 因此, 合金中溶质的偏聚总是不希望有的。如果合金锭中存在偏聚, 在轧制、拉丝成材后, 合金组元的分布变得更加不均匀。一旦把这种材料制成一批零部件, 则这批零部件的性能就不会一致, 难以保证产品性能的一致性。对于氧化物阴极的基金属材料, 尤其需要注意这一点。例如: 镍钨钙基金属合金, 钙在合金中很容易偏聚, 用它制成的氧化物阴极性能就比较难以一致。

2. 短程有序

从整个合金体看, 溶质原子的分布是杂乱无序的。但就局部地区说来, 却按一定规律分布排列着, 构成所谓短程有序态。

偏聚和短程有序的出现, 对材料的某些性能 (强度、脆性、使用中的电性能和化学性能) 以及相变时的成核率等都有一定影响。

在工业用低碳钢中, 置换式溶质元素与填隙式碳元素同时并存于铁的固溶体内。碳原

子不仅与铁原子相互作用,而且也将与其它溶质原子相互作用。如果其它溶质象镍和钴元素与碳原子的结合能力比铁与碳的结合能力小,那末将有较多的碳原子聚集于铁原子周围;如果碳与溶入元素的结合能力比铁强,则必有较多的碳集中在这些溶入元素的原子周围。利用这一特点,就可改善 08 号钢带作为彩色显像管中的荫罩板的工艺性能。因为通常为改进铁的机械强度必然掺入碳形成钢材,但是在用氯化铁溶液腐蚀荫罩板的网孔时,常因 Fe_3C 的存在,使网孔壁出现腐蚀不掉的 Fe_3C 毛刺,影响图象质量,在严重的时候会使网孔堵塞。若是采用后聚焦的管子,将因毛刺尖端的场致发射而出现晕光,使图象色泽不纯。如果在含有碳的钢材中掺入五倍于碳含量的钛,则迫使碳与钛结合,因而工艺性能得到了改善。

四、偏析⁽⁸⁾

偏析是合金从液态转变成固态时,在固体中出现组织成分各处有别,并偏离原合金组分而引起的一种不均匀现象。它是冶金铸造工艺中可能出现的问题之一。因为组织的不均匀性会引起材料性能偏离原值,如范性、冲击韧性和化学抗腐蚀性能等都有明显下降。熔焊和钎焊工艺中,从熔融到凝固的过程与铸造情况极其相似,因此在焊接技术中,人们对这种偏析现象也非常关心,并设法避免它的出现。否则,将会造成焊缝的慢性漏气或强度不足造成的开裂,或由于抗腐蚀性不好,在腐蚀性环境中,使器件过早损坏。

造成偏析的原因很多,因而有不同的偏析名称:

1. 晶内偏析

合金平衡相图的建立是以极其缓慢的冷却速率,亦就是在冷却过程中温度始终保持处处一致的平衡条件下作出的,得到的凝固合金为均匀的单相组织,其显微组织与一般纯金属相似。如果冷却得不够缓慢,做不到处处温度平衡或是分级冷却的停留时间不够长,以致组元的原子扩散速率赶不上结晶速率,于是在合金凝固之后变成化学上成分不均匀的组织,使晶粒内部距中心愈近的地方高熔点组元的含量愈高,这就叫做晶内偏析,反映在平衡相图上就是液相线和固相线的偏离。冷却速率愈快,偏离原固相线的程度也愈大,晶内偏析也愈严重。液相线与固相线间的距离大的合金,则偏析也愈大。当然也可能有这样的情况,冷却速率极快,快到偏析现象来不及出现,反而得到组织均匀并与液相成分一样的固相结晶组织。

因为晶内偏析组织是一种不平衡状态的结果,从热力学观点来说,它是一种不稳定组织。所以可用提高温度(比固相线低 $100\sim 200^\circ\text{C}$),经过较长的保温时间,让组元原子充分扩散来消除这种偏析。

2. 正区域偏析

如果合金液冷却过程中各处的温度有不同,存在着温度梯度,那末液体的结晶过程将从温度低的地方开始,向温度高的区域扩展。于是每一阶段的液、固两相的成分都在改变,这样,在凝固后的固态合金中,除了晶内偏析以外,还将出现区域性的成分不均匀,即所谓区域偏析。

存在温度梯度时,在合金的结晶过程中,液相内总是逐渐富集低熔点的组元。因此,随着结晶的向前发展,富集了的易熔组元的熔液总是或多或少地被排挤到尚处在高温下的

区域，这是正常性区域偏析，简称正偏析。

无论是在固溶体合金中，还是在共晶转变合金中，都会发生正偏析，它受下列因素的影响。

(1) 合金成分的影响。具有共晶转变的合金，其化学成分与共晶点成分相差越大，则区域偏析就越严重。因为这种合金会析出大量的初生晶，使挤向尚处于高温区的熔液成分发生显著改变。由此可知，液相线与固相线分离越开，则区域偏析越多。共晶合金一般说来是不容易产生区域偏析的，所以在钎焊或熔焊工艺中选择焊料和对偶金属时，常采用产生共晶关系的材料。

(2) 冷却速率的影响。就亚共晶和过共晶合金来说，如果结晶冷却速率很大，则初生晶来不及充分析出，区域偏析也就消失；如果冷却速率很慢，凝固合金组织则为均匀的单相，不存在偏析。在实际生产中，冷却速率一般在这两种极端之间，初生晶能够充分析出，形成了产生区域偏析的有利条件。所以一般常说冷却愈快，合金的区域偏析愈大。

(3) 熔液中气体的影响。一般金属熔液中都溶有不少气体，在结晶过程中，气体会强烈地析出而浮至表层。表层冷却时，气泡体积缩小，留出空隙，而其余还处在液态的易熔组元，假如表层凝固封闭，那末，遗留在液态中的气体，由于温度较高，有一定的压力，将推送液态合金涌入上述表层空隙，出现所谓“皮下偏析”的现象。焊接工艺中，皮下偏析必将产生焊接件的焊缝强度不足或造成慢性漏气。所以人们强调电真空用焊料要选用无气焊料。

3. 比重偏析

除共晶合金外，如果从液态冷却下来的速率不是太快，当进入液相线和固相线之间的区域时，液、固两相并存。如果固相与液相的比重有差别，特别是有明显差别时，固相将依据比重关系下沉或上浮，这是合金凝固后出现上下组织不一致的原因。由此产生的偏析叫做“比重偏析”，它随液、固两相比重差别的增大、液相线与固相线间隔的加大、冷却速率的减缓而加重。实际上，它也是区域偏析的一种类型。

比重偏析在钎焊中所用的焊料里还少见，但在发展新的电真空用焊料时要注意避免它。

五、时效

如果有一合金，其中组分 B 金属在另一组分 A 金属中的溶解度是有限的，而且其溶解度随温度的下降而变低。于是在给定的 A 、 B 百分比情况下，总存在某一温度值，以此为分界点，高于此温度时，合金为一单相 α 固溶体，低于此温度，则生成饱和的 α 相和由于 B 金属在 A 金属中溶解度的降低而沉淀出来的 β 相，因此在低温下这一合金由 α 相和 β 相两相所组成。但是当冷却速度很大，大到 B 原子来不及扩散， β 相不能跟着形成，这样，合金在低温下仍保持着高温的相态，成为过饱和的单一 α' 相。这种 α' 相不稳定，只要合金的温度不太低， B 原子有足够动能，可以在点阵中徙移，那末这一不稳定的过饱和 α' 相将自发地向平衡状态变化。在这个变化过程中，合金的力学性能，物理性能和化学性能等亦跟着变化，这种现象叫做“时效”。其结果是否会产生正常的 β 相沉淀或其它什么别的过渡相，由时效的条件决定，并且也随合金的组分而异。

时效的结果常常使合金内部应力场增大，得出材料强度提高的效果，由此人们在想提