

热物理过程 和电真空器件

〔苏〕B.Φ.柯瓦连科 著

旭光电子管厂情报室 译

国防工业出版社

热物理过程和电真空器件

[苏] B·Φ·柯瓦连科 著

旭光电子管厂情报室 译

国防工业出版社

内 容 简 介

本书重点讨论了三类热物理过程——相变，在连续加热情况下金属的蒸发，在循环和脉冲加热情况下金属的破坏；阐述了这些过程的简单的物理解释；给出了一些定量的计算关系；列举了许多说明这些过程对电真空器件性能影响的例子。最后附有各种材料蒸气压及相变温度、相变热的表。此书对从事电真空器件的生产和科研人员在设计时选择材料和材料的运用温度、制定合理的工艺规范、改进器件的结构设计有一定参考价值。亦可作为高等院校电真空器件专业师生的参考书。

Теплофизические процессы
и электровакуумные приборы

В. Ф. Коваленко

Советское радио · 1975

热物理过程和电真空器件

〔苏〕В. Ф. 柯瓦连科 著

旭光电子管厂情报室 译

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
上海中华印刷厂承排 国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092 1/32 印张 7³/₈ 157千字

1981年1月第一版 1981年1月第一次印刷 印数：0,001—2,800册

统一书号：15034·2029 定价：0.78元

译者序

研究电真空器件在各种温度下,以及在加热和冷却过程中各零件内部和表面发生的物理过程,对提高电真空器件的可靠性和寿命具有重要意义。电真空器件在制造过程中零件的处理、装配、排气、老练及运用状态等几乎都与“热过程”相联系。了解这些“热过程”引起的各种材料的变化,探讨其物理过程的机理对于设计、改进电真空器件是有益的。

В·Ф·柯瓦连科著的《热物理和电真空器件》一书着重讨论了三类热物理过程:相变,在连续加热下金属的蒸发,在循环和脉冲加热下金属的破坏;阐述了这些过程的简单物理解释;给出了一些定量的计算关系;列举了许多例子说明这些过程对电真空器件性能的影响;最后附有一份较详细的几种材料蒸气压及相变温度、相变热表。

此书对于从事电真空器件生产和科研的人员在改进器件结构、选择适当的材料、制定合理的工艺规范有一定参考价值。

在翻译过程中,发现原书错漏较多,在我们力所能及的范围内均作了更正,但难免遗漏。另外作者有些观点也值得研究。请在阅读本书时注意。

参加本书译校工作的有邹德康、王福林、刘洪范、田福生、王成林、蒋洪炎、毛韵稚、张明、柯春和、李国星等同志。

目 录

序言	1
第一章 相变和工艺	2
1.1 多晶现象和技术	2
1.2 相变时物质性质的变化	5
1.3 相变的矛盾见解	18
1.4 几点总的意见	35
第二章 形变金属的退火	44
2.1 退火的必要性	44
2.2 退火的标准	52
2.3 退火规范的计算	54
2.4 生产要求和选择退火规范的问题	60
2.5 退火时间的选择	62
2.6 合金的退火规范	70
2.7 氧、相变和微量杂质对退火温度的影响	74
第三章 化学元素的蒸发速度和蒸气压	82
3.1 蒸发与工艺	82
3.2 已发表数据的现状	84
3.3 已发表数据的分析结果	87
3.4 新的综合数据表	92
第四章 电真空器件的零件温度受单原子层蒸发的限制	100
4.1 有关的基本概念	100
4.2 安全温度的计算	108

4.3	阴极中毒状态的计算实例	113
4.4	电真空器件零件的金属选用原则	114
第五章	导电膜与容许温度	118
5.1	绝缘体上的金属膜	118
5.2	防止导电膜形成的办法	123
5.3	敷膜与残余气体	126
5.4	焊料的蒸发	128
5.5	生产上所留的温度余量	133
第六章	循环加热	140
6.1	不可逆变化	140
6.2	由温度梯度引起的不可逆变化	146
6.3	在相变中的不可逆变化	156
6.4	电热膨胀系数的差异引起的不可逆变化	159
6.5	在循环加热作用下金属性质的改变	164
6.6	循环加热与电真空器件	166
6.7	总的意见	170
第七章	脉冲加热	175
7.1	脉冲加热对金属表面的损伤	175
7.2	电子的穿透深度	177
7.3	用电子流的脉冲加热	185
7.4	脉冲电子流对金属的破坏	196
附录		213
表 1	在给定压强下的蒸发速度和温度	213
表 2	相变热与相变温度	219

序 言

最近十年，电真空器件理论大体上是朝着研究电子流与电场、磁场的相互作用这一方向发展着。这方面的成就促进了电真空器件的进步。但是，埋头于“纯电子学”，就忽视了对高温下加热和冷却时在电真空器件零件内部和表面发生的物理过程的研究。对这些热物理过程缺乏研究，已开始妨碍电真空器件的进一步完善，妨碍提高它的可靠性和降低成本。归根结底，这些又都使电真空器件的广泛应用和提高产量受到限制。

在有关电真空器件的计算、设计和工艺的现代文献中，都未研究热物理过程对器件工作的影响。因此，献给读者的这本书，是对电真空工业的专家们常用文献的重要补充。

书中分析的热物理过程还研究得不充分。这些过程的理论探讨尚未结束。关于这些过程的某些现象，在现代文献中，与实验数据相矛盾的见解仍居于主导地位，而在解决很多实际问题时，错误的见解往往妨碍找出正确答案。因此，本书很注意这些问题。为了使所研究过程的物理基础容易理解，我们只阐明了最简单和最直观的物理模型。但绝不能把它当作是对理论现状的阐述，本书并未讨论这些问题。

本书提出了对于所研究的现象的新的计算方法和一系列简单公式。这对粗略计算是方便的，并且在多数情况下能满足实践要求。对于复杂情况的计算以及当有必要提高计算精度时，则要求更繁冗的计算方法和更复杂的公式。

第一章 相变和工艺

1.1 多晶形现象和技术

多晶形现象 在自然界中，很多物质以不同的变体存在着，亦即在相同的化学成分下，具有不同的物理和化学性质。例如，金刚石和石墨是纯碳的不同变体，两者的化学成分相同，而性质截然不同：金刚石透明，石墨不透明；金刚石无色，石墨为黑色；金刚石硬，石墨软；金刚石是绝缘体，石墨是导体。白磷和红磷的化学成分无差别，但白磷在 44°C 时熔化，而红磷则在 597°C 熔化；白磷有毒，红磷无毒。硒的五种变体中只有一种——灰色的金属硒——在光的作用下具有改变自身电导率的性质。硫的变体，在外形上无区别，但在二硫化碳中的溶解却不同： π 硫溶解， μ 硫不溶解，而 λ 硫仅当温度高于 44°C 时才溶解。尽管金刚石与石墨均仅由原子碳组成，但两者的结晶结构截然不同。在金刚石和石墨中，原子排列的对称系统、相邻原子中心之间的距离、原子的外电子层的配置都不相同。任何物质的大多数性质是由其原子的外电子层决定的。在金刚石和石墨中，碳原子的外电子层不同，因此决定了金刚石和石墨具有不同的性质。

每一种变体都有自己相应的结晶结构。固体由一种变体转变为另一种变体，就意味着由一种结晶结构转变为另一种结晶结构。这种转变引起原子的外电子层的变化，因而引起固体性质的变化。

能以各种不同变体存在的固态物质叫做多晶形体，而仅以一种变体存在的物质则叫单晶形体。物质由一种变体转为另一种变体，包括从一种聚集态转变为另一种聚集态，例如，由固态转变为液态，就叫做相变。

技术发展史说明，人们对相变的无知、一知半解或估计不足，曾经导致很多令人不愉快的心事、不同形式的事故和惨祸。让我们举几个和锡及水的相变有关的例子来说明。

锡的相变造成意外破坏的例子^[1~3] 焊接金属用的白色锡，在寒冷时可自发地、缓慢地转变成粉末状的灰色锡。锡的这一特性是人们很早就熟悉的，并且阿里斯道切里曾记述过。但是对这一特性的一知半解曾多次导致意外。例如，在拿破仑入侵期间，在俄国的严寒季节，法国士兵身上的锡钮扣都破碎成粉末。在十八世纪中叶德国的一个严寒季节，放在一栋没有生火的大厦内的风琴的锡管都粉碎了。1912年在南极洲，斯考特考察队曾因为没有燃料而覆灭。原因是焊接盛放燃料的大桶用的锡，在寒冷的气候条件下都散落了。还有，在第二次世界大战期间，曾经发生过在严寒季节存放在无暖气仓库中的军事装备损坏的意外事故，因为焊接这些军事装备的零件用的白色锡，在寒冷条件下转变为灰色锡，并且松散了。

白色锡不仅在寒冷时，而且在加热时也会改变本身的性质。当温度达到 161°C 时，它由普通的锡 ($\beta\text{-Sn}$) 变成易脆的锡 ($\gamma\text{-Sn}$)。 $\beta\text{-Sn}$ 密度 = 7.3 克/厘米^3 ， $\gamma\text{-Sn}$ 密度 = 6.6 克/厘米^3 ^[2]。 $\gamma\text{-Sn}$ 是如此之脆，以致于可把它捣成粉末；从不太高的地方跌落时，就会粉碎成小块。 $\gamma\text{-Sn}$ 的脆性利用来制造颗粒状的锡^[3]。发脆的 $\gamma\text{-Sn}$ 在 161°C 冷却，又变为普通的 $\beta\text{-Sn}$ 。

在很多场合, γ -Sn 的脆性是造成导线或零件采用锡焊的器件和设备损坏的原因。如果在工作时, 焊缝温度升高到 160°C 以上, 那么碰撞、振动或机械应力会破坏焊接。因此, 外接触片为锡焊的电子管, 若工作时接触片加热到 160°C 以上, 则常常使电子管报废。在美国, 禁止器件和设备在会使焊接处的温度高于 160°C 的工作状态下使用。

正氢转化为仲氢^[4] 不仅固体, 而且液体, 在同样的化学成分下, 也可能具有不同的物理性质。我们以液态氢为例进行讨论。在广泛应用液态气体的低温技术发展时期, 发现液态氢与所有别的气体不同, 在保存时蒸发特别快。因而液态氢不能储存。研究者们找到了这一现象的原因: 在自然界中, 氢以两种变体, 即正氢分子和仲氢分子的形式存在。在正氢分子中, 原子核的自旋是平行的, 而在仲氢分子中, 原子核自旋是反平行的。在室温下, 氢包含 25% 正氢和 75% 仲氢。当氢向液态转变时, 仍然保持着这个比例。但在液态下, 正氢自发地转变为仲氢, 同时释放热量 (339 卡/克分子)。这种热量大于液态氢的蒸发热 (219 卡/克分子)。在正氢自发地转变为仲氢时释放热量, 这就使得液态氢不可能保存。只有研究出将气体正氢变为仲氢的方法后, 才能成功地获得和别的液态气体一样可以储备和保存的液态仲氢。

在电真空器件工艺文献中对相变估计不足 多晶形现象不是罕见的, 而是存在于自然界的物质的普遍性质。在已知的 103 种化学元素中, 有 56 种是多晶形的, 11 种元素尚未研究, 只有 36 种是单晶形的^[5]。不仅有很多化学元素及其合金, 而且还有很多化学化合物都是多晶形的。

电真空器件中应用的很多材料都是多晶形的。在相变时, 由于对这些材料在相变过程中的性质变化不了解或估计不足

而导致的意外不愉快的事情并不少于上述锡和氢的情况。电真空器件所用材料的相变,在电真空器件生产时会造成废品,在存放和使用期间会使出厂的电真空器件失效。

对相变时物质性质的变化注意不够,已经和正继续导致理论探讨方面的原则错误,导致实验关系外推时的最粗糙的计算错误;导致在手册中表征多晶形物质的性质与温度之关系的数据出现极大的分歧。

在电真空材料^[8~11]和电真空器件工艺^[12~16]书中,对于相变对电真空器件工艺的意义是估计不足的。因此对电真空器件所用材料的相变未作研究。在涉及到材料的很多国家标准和技术条件中也不谈相变的问题,在手册和百科全书中,仅在很个别的情况下,才能找到表征所研究物质在相变时性质变化的数据。

本书下面几章要说明的很多热物理现象以及金属性质与温度的关系,缺乏相变的概念就很难理解。因此,我们认为,在本书的第一章,有必要给出为理解以下几章中所阐述的思想所需的最简单的概念。

有各种原因,例如在温度、压力、辐射和时间的作用下,物质可以从一种变体转变为另一种变体,或者正如通常所说的,由一相转变为另一相。下面的叙述中,仅限于讨论在温度影响下发生的相变。

1.2 相变时物质性质的变化

性质变化的突变性 熔化是众所周知的任意结晶物质的一种相变。在熔点,物质由固态转变为液态。在转变时,物质的很多性质发生突变——硬度消失、体积突变等。多晶形的物质,在其它相变时,仍然保持为固态,但和熔化时一样,其一

系列性质也要发生突变。图 1.1 示出了多晶形物质的各种性质突变的几个例子^[14, 17~20]。从此图所列的数据可以看出, 在相变时, 物质性质的变化是多么强烈。例如, 锆的硬度变化 15 倍, 氮在铁中的溶解度变化 14 倍。

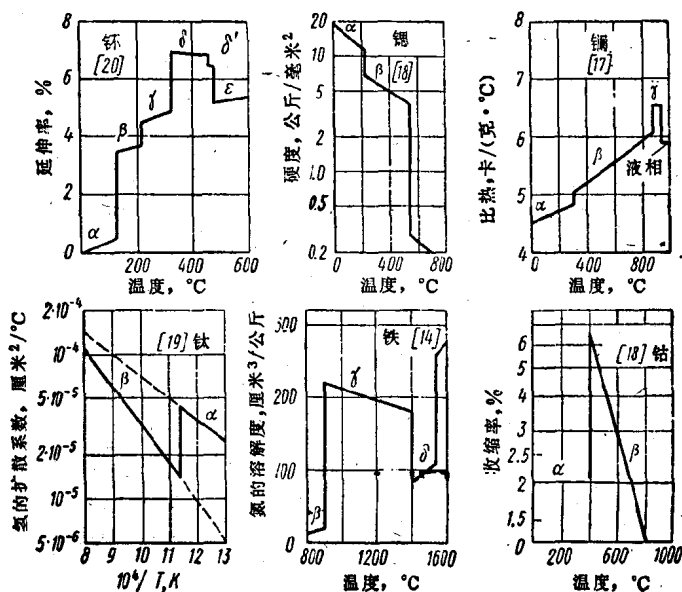


图 1.1 相变时物质性质的突变

多晶形物质的某些性质, 在相变时并不发生突变, 但它却随温度(温度的导数)而突变。图 1.2 示出了这种变化的几个例子^[6, 21, 22]。从此图可以看出, 铈在溶化时, 蒸气压不变, 而和曲线的斜率成正比的蒸发热发生突变, 减少到 $1/1.7$ 。在居里点(358°C), 镍的导热率不变, 而导热率的温度系数却从 -1.09×10^{-3} 突变到 $+0.28 \times 10^{-3} 1/^{\circ}\text{C}$ 。

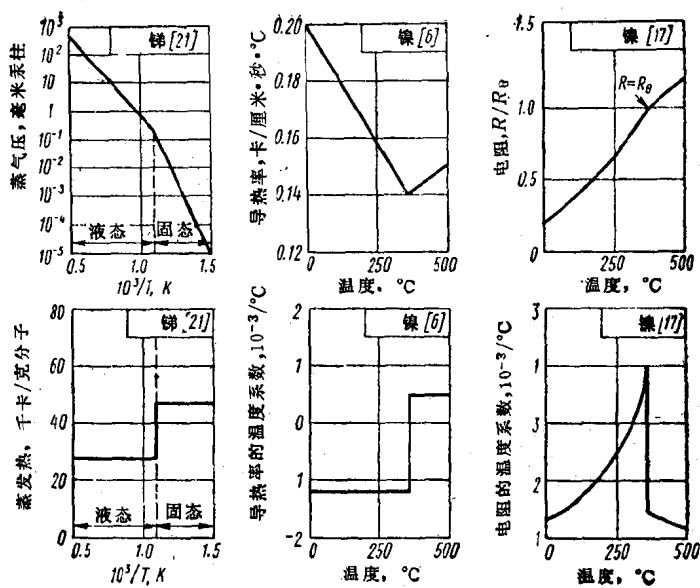


图 1.2 在相变时温度关系的变化(上) 和这些曲线斜率的突变(下)

相变的伸展和滞后 图 1.1、1.2 的关系曲线给人这样的印象：好象在每一种相变时，所有性质的变化都发生于严格确定的温度下。这种相变，在自然界中是存在的。但也存在另外的相变，在这种相变时，性质的变化不是突变，而是在相变点附近的某个温度间隔内平稳地进行。无论是加热还是冷却，这些关系总是稳定和重复的。

在有些情况下，性质与温度的关系在加热和冷却时不一致，形成滞后的回线。这种回线有时很窄，有时却很宽（图 1.3）^[6, 14]。

在电真空工业中，在研制与玻璃封接的金属，即膨胀系数

与玻璃匹配的合金时，有很多情况，相变起决定作用。例如 FeNiCo 合金在很宽的温度范围内可存在 α 相和 γ 相（图 1.3）。 γ 相的膨胀系数与难熔玻璃 Corning 7052 的膨胀系数相同，并使其与这种玻璃牢固地封接。但如果 FeNiCo 转变为 α 相，在加热条件下，封接会由于膨胀系数不匹配而遭破坏。让我们更详细地研究一下这个问题。

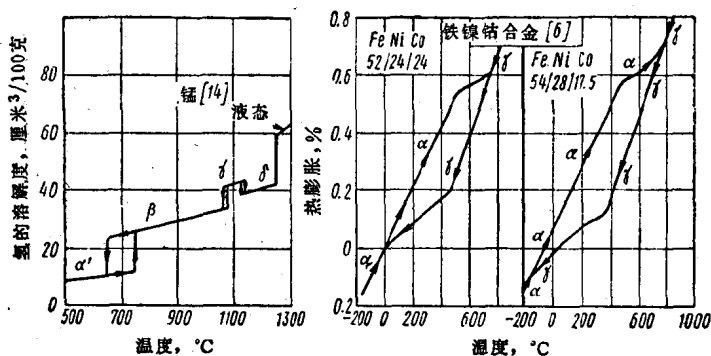


图 1.3 相变温度的滞后
(FeNiCo 合金滞后回线的宽度大于 700°C。)

FeNiCo 与玻璃封接，是在高温下进行的，这时仅有 α 相存在。在冷却时， γ 相保留下来。因此才保持了封接强度。当封接处冷却到与滞后回线左端相对应的温度时（图 1.3）， γ 相转变为 α 相，随后再提高温度时， α 相保留下来。把冷却的封接处再加热到室温时，封接处便遭破坏。

在三十年代，美国的 RCA 公司就发现了这种相变。当时，发现通过高山向用户发运的一批管子都损坏了——所有封接处都开裂了。这仅仅是因为在高山的夜晚，管子被冷却到使 FeNiCo 由 γ 相转变为 α 相的温度。这突然出现的使公

司面临破产威胁的灾难,迫使人们寻找新的 FeNiCo 组成。在新的成分中,由 γ 相转变为 α 相的相变点低于地球表面所遇到的最寒冷的温度。这种 FeNiCo 的组成,是靠少许改变合金成分的比例创造出来的(图 1.3)。在现代电子管中,采用这种成分的 FeNiCo,消除了严寒中存放而造成的封接破坏。

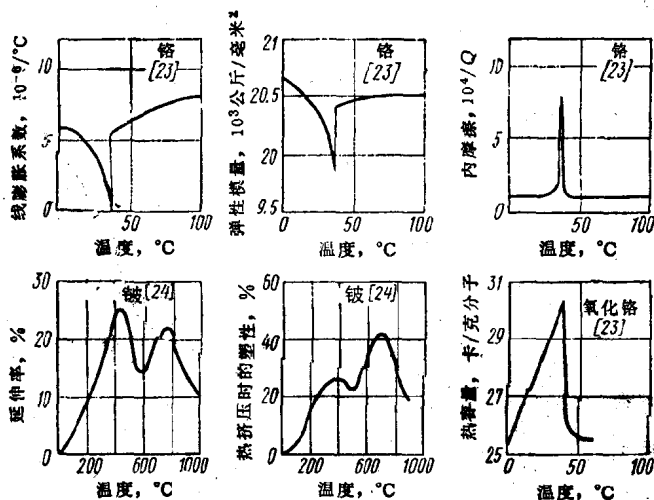


图 1.4 铬和铌的性质和温度关系的反常

反常 少数金属的某些性质,在与温度的关系曲线上明显地表现出下陷(或隆起)。这些急剧变化的特征是在严格确定的温度范围内。例如,铬^[23]和铌^[24]就是如此(图 1.4)。这种性质变化叫反常。在反常区域内, x 射线分析未发现金属晶格参数的变化。性质变化的原因至今还不清楚。和相变一样,在许多情况下,一种金属的反常能传给包含该化学元素的合金和化合物。例如,铬的反常,不仅纯铬表现很明显,而且

氧化铬也有。

相变速度 迄今，相变速度还研究得不充分。在手册和专题论文中，一般只引用相变温度，关于相变速度的数据引用极少。下面的例子说明了相变速度的某些概念。爆炸性的锑转变为灰色锑的瞬间大量放热（20 卡/克）。这种转变使人感到象爆炸一样。由白色锡到灰色锡的转变，是从形成灰色锡的微小区域开始，在低温下，这个区域扩大。纯白色锡到灰色锡的转变速度取决于温度，当温度为 -32°C 时，达到最大值。在此温度下，白色锡和灰色锡之间的边界，以 10 微米/小时的速度移动。

若把白色锡暂时冷却到非常低的温度，则它并不转变为灰色锡。

用以制造金属陶瓷管外壳的滑石瓷，在室温下会自发地转变为体积大的 δ 变体^[25]，因此在陶瓷中出现裂纹。这种相变是在几年的时间内发生的。当金属陶瓷管开始大批生产时，发现管子制成后一年左右在陶瓷中出现微裂纹（由于滑石瓷的自发相变），管子漏气而损坏。

很多相变的速度取决于相变所需热量的供给速度。在物质由固态转变为液态以及相反时，直至所有固体熔化之前，物质的温度不变。自动温度稳定器就是以利用这一现象为基础的。例如，为了使振荡器的频率稳定，在无线电技术中采用石英片做高质量的谐振器。为了使周围介质温度变化时石英片的固有频率恒定不变，把石英片沉在充满联苯的恒温箱中，并且联苯的一部分处于固态而另一部分处于液态。根据联苯熔化时本身体积增大来自动调整温度。当液体体积增大时，继电器切断恒温器的电加热，而当体积缩小时，继电器又接通电加热。用这种方法可不受时间限制，自动地以 0.001°C 的精

度维持石英片的温度等于联苯的熔化温度。

相变温度的稳定性 在很多情况下，纯物质的相变温度是很稳定的，并有严格确定的数值。例如，在建立温标时，是用冰的熔化温度作基点。

在一系列情况下，加入合金成分中的多晶形的化学元素能把自己的相变传给合金。在有些合金中，相变温度取决于其中的多晶形的金属的相变温度；因此可以说，相变能“按照遗传”转让。

此外，在有些情况下，不多的杂质会强烈地改变相变温度。举两个例子。当在钨中仅仅添加 1.5% 的碳，就使钨的熔化温度几乎降低 1000°C (从 3410°C 到 2475°C)^[26]。在灯泡发展到大量生产时，迫使电真空工业对冶金工业提出的要求是急剧降低所供应的钨丝的含碳量。在钨中添加镍时，钨的熔化温度急剧降低。添加 0.3% 的镍，熔化温度从 3410°C 降到 1500°C ^[26]。在生产电真空器件的工厂中，通常禁止用绕在镍轴上的钨丝制备阴极的热子。禁止使用镀镍的镊子和其它镀镍的装配工具。如果不遵守这些预防措施，那么钨丝表面会受镍污染，并由于热子的污染处发生过热而缩短寿命。

有些杂质能强烈改变相变温度的性质，在冶金工业中广泛的用来将高温相的有用性能——金属塑性——保留到室温。例如，具有巨大意义的塑性(奥氏体)钢，就是在其中添加镍、锰，铬和其它化学元素来稳定塑性高温相的结构。在钛合金的生产中，添加能良好地溶解于钛的高温 β 相中的铬、铁和锰，因为能把相变点移到更低温度的范围，从而稳定了钛的高温 β 相。在大量的各种各样的钛合金中， β 钛合金具有最大的韧性和弯曲塑性。

相变时的典型现象 相变能引起很多各种各样的现象。