

真空电子器件新材料

沈金瑞 主编

杨文甫 主审

电子工业出版社

内 容 简 介

本书着重介绍了近几年来在真空电子器件的生产中已采用的一些新型材料的性能、特点和应用知识。本书共有真空电子器件用新型黑色金属合金、有色金属及焊料、电介质材料、阴极发射材料、吸气剂和金属释放剂、常用化工材料、半导体材料等七章，取材新颖广泛，深浅适度，具有较强的实用性。每章末均有习题。

本书为电子管和电光源企业中级工人技术理论培训教材之一，可供有关工程技术人员和管理人员作为工作和学习的参考，也可作为有关中专学校、技工学校和职业学校的教学用书。

真空电子器件新材料

沈金瑞 主编

杨文甫 主审

责任编辑 姬楚

电子工业出版社出版（北京海淀区万寿路）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

妙峰山印刷厂印刷

*

开本：787×1092毫米 $1/32$ 印张：9.5 字数：213千字

1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷

印数：1—5,600册 定价：1.80元

统一书号：15290·387

真空电子器件新材料

第一章	真空电子器件用新型黑色金属合金	1
§1.1	软磁合金	1
§1.2	硬磁合金	9
§1.3	弹性合金	18
§1.4	膨胀合金	26
§1.5	热双金属	46
§1.6	其他新型合金	52
第二章	真空电子器件用有色金属及焊料	64
§2.1	新型钨、钼材料	64
§2.2	新型硬焊料	86
§2.3	真空开关管用触头材料	93
§2.4	其他新型材料	100
第三章	电介质材料	114
§3.1	掺杂石英玻璃	114
§3.2	熔封玻璃	129
§3.3	新型陶瓷材料	138
§3.4	新型云母材料	147
§3.5	塑料	155
§3.6	橡胶	162
第四章	阴极发射材料	174
§4.1	氧化物阴极材料	174
§4.2	储备式阴极材料	183
§4.3	其他热电子阴极材料	187
§4.4	光电阴极材料	192

§4.5	次级发射材料	194
第五章	吸气剂与金属释放剂	204
§5.1	吸气剂的吸气机理简介	205
§5.2	蒸散型吸气剂	208
§5.3	非蒸散型吸气剂	217
§5.4	金属释放剂	222
第六章	常用化工材料	227
§6.1	卤族元素及其化合物	227
§6.2	稀有气体	237
§6.3	石墨乳	241
§6.4	发光材料	248
§6.5	光敏材料	252
§6.6	其他化工材料	264
第七章	半导体材料	282
§7.1	硅	283
§7.2	锗	289
§7.3	砷化镓	293
§7.4	碲化镉	297

第一章 真空电子器件用新型 黑色金属合金

真空电子器件用的新型黑色合金材料通常都会涉及到下列一些特殊物理性能：如磁学性能、电学性能、弹性性能、膨胀性能以及机械性能。具有这方面特殊物理性能的合金，我们称之为精密合金。

从其用途和使用特点来分，通常将此类合金材料分为七种基本类型：软磁合金、硬磁合金、弹性合金、膨胀合金、热双合金、电阻合金、超导材料。

在真空电子器件中，常用到的是前五种，本章主要介绍与真空电子器件关系密切的前五种类型的新型黑色合金材料。

§1.1 软磁合金

1.1.1 软磁合金的基本知识

软磁合金的基本特点是在弱磁场中具有高的磁导率和低的矫顽力。这类合金是电力工业，电子技术，自动控制，通信技术，计算机技术，磁记录等方面不可缺少的关键材料。

目前软磁材料主要包括软磁合金、磁粉金属软磁材料、软磁铁氧体、软磁薄膜、软磁非晶材料等。虽然软磁合金的应用领域十分广泛，归纳起来主要用于能量转换和信息处理两大方面。

在真空电子器件中，因器件的性能不同，对软磁合金的要求也不同。在调制放大和脉冲方波器件中，要求软磁合金

有高的矩形比（即剩磁与饱和磁感应强度之比）。

对于恒电感元件，要求在一定的工作磁场范围内有高的恒定不变的磁导率。对于导磁封接材料，不仅要求有高的磁导率，而且要求在一定的工作温度范围内有一定的热膨胀系数。磁屏材料，除了要求有高的磁导率 μ 以外，还希望有较低的电阻率。在交流情况下使用的软磁合金，为了降低高频涡流损耗，要求材料有高的电阻率。

此外，对于各种用途的软磁合金都要求有高的居里点和良好的不锈钢耐蚀性；要求磁性对温度、应力、冲击、振动、辐射、腐蚀性介质及其它特殊环境具有良好的稳定性；要求材料廉价、一致性好、便于加工。

我国和工业发达国家研制和生产的软磁合金牌号分别属于纯铁、Fe-Si、Fe-Ni、Fe-Co、Fe-Al、Fe-Si-Al、Fe-Cr、Ni-Mn、Fe-Mn、Fe-Ge等合金系。目前世界上应用最广、用量最大的软磁合金是Fe-Si系和Fe-Ni系。

在磁性材料中表示磁性能的参数有：

(1) 矫顽力 $B_c H_c$ 。是指从磁性体的饱和磁化状态把磁场单调地减小到零并反向增加，使磁感应强度沿饱和磁滞回线到零时的磁场强度。它的单位为安/米。在CGSM制中，它的单位为奥斯特，两单位之间的换算关系为1奥斯特 = $1000/4\pi$ 安/米。它表明材料是否易于磁化。 $B_c H_c$ 愈大，则愈不易被磁化，一旦被磁化，也愈不容易退磁。

(2) 饱和磁感应强度 B_s 。它是磁性体被磁化到饱和状态时的内磁感应强度或磁通密度。它的单位为特斯拉。在CGSM制中，它的单位为高斯，两单位之间的换算关系为1高斯 = 10^{-4} 特斯拉。它表示磁性材料在外加磁场作用下，所能达到的最高磁感应强度。

(3) 剩磁 B_r ，从磁性体的饱和磁化状态，把磁场沿饱和磁滞回线单调地减小到零时的磁感应强度。它的单位也为特斯拉。它是表征材料磁化后，能获得磁感应强度的能力，是永久磁铁的重要指标。

(4) 磁导率 μ 单位磁场强度在物质中所感生的磁感应强度，即 $\mu = B/H$ ，它的单位为亨/米 (H/m)。它表示物质磁化的难易程度。

(5) 真空磁导率 μ_0 。真空中的磁导率 μ_0 ，是一个作为标准的常量，在国际单位中 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ 。

(6) 相对磁导率 μ_r ，它是物质的磁导率与真空磁导率之比。 $\mu_r = \mu/\mu_0$ ，此量无量纲。

(7) 居里温度 T_c 。铁磁性材料在一定温度以下具有磁性，当超过某一温度时磁性消失，这一温度称为居里温度，也称为居里点。它是铁磁材料的一个重要参数。

(8) 最大磁导率 μ_{max} 在初始磁化曲线上，各点的磁导率随磁场强度的不同而不同，其最大值称为最大磁导率。它的单位也是H/m。

(9) 磁各向异性 沿磁性单晶体不同方向进行磁化，为了达到同样磁化强度而需要不同能量的现象称为磁各向异性。

(10) 矩形比 是指剩磁(B_r)与饱和磁感应强度(B_s)之比值。

1.1.2 新型气密性纯铁DT9

工业纯铁，一般是指含碳量小于0.02% (重量) 的纯净铁。它在中等和强磁场下具有很高的磁导率和饱和磁感应强度，低的矫顽力。因此工业纯铁是工业上应用最早的软磁

材料。但随着科学技术的发展 对工业纯铁材料的技术性能指标提出了越来越高的要求。特别是在真空电子技术方面，不仅要求工业纯铁具有良好的电磁性能，而且还要求具有良好的真空性能。新型气密性纯铁DT 9 材料除具有一般工业纯铁的电磁性能外，还具有良好的真空性能，克服了工业纯铁的易放气和漏气导致真空性能不良的缺点。

一、性能

1.化学成分 (见表1.1)

表 1.1DT9的化学成分表

牌 号 \ 元 素	C	Si	Mn
DT9	0.0046	0.03	0.10
DT8	0.025	0.20	0.15
DT4	0.03	0.20	0.30

牌 号 \ 元 素	P	S	Al
DT9	0.007	0.002	0.315
DT8	0.015	0.010	0.15/0.50
DT4	0.020	0.012	0.15/0.50

注：DT8为真空气密性纯铁，DT4为电磁纯铁。

从表1.1中可以看出，DT 9 的杂质含量很小，与工业纯铁DT 4、DT 8 相比较，它的杂质含量大大低于这两种工业纯铁，其中特别是C的含量更小，为0.0046%，是任何纯铁含C量所不能比拟的。

2. 机械性能

新型气密性纯铁DT 9的机械性能见表1.2。

表 1.2 DT9的机械性能表

牌 号	规 格 (mm)	屈服点 σ_s (N/mm ²)	抗拉强度 σ_b (N/mm ²)
DT9	$\phi 60$	405	430
DT8	≤ 60		270

牌 号	延 伸 率 (%)	断面收缩率 φ (%)	布氏硬度压痕直径 d (mm)
DT9	20.8	86.0	
DT8	26.0	60	≤ 5.2

从表1.2中可以看出，DT 9的抗拉强度和断面收缩率都优于DT 8，虽然延伸率不如DT 8，但在真空电子器件生产与应用中没有多大关系。

3. 电磁性能

电磁性能是工业纯铁作为软磁材料应用时考核的主要项目，DT 9的磁性能见表1.3。

4. 真空性能

根据真空电子器件的要求，要求材料制成器件后，在常温下存放一年后的真空度不低于 1.33×10^{-4} 帕，也就是要求材料的漏气速率 $s \leq 2.53 \times 10^{-11}$ 帕·升/秒。

用定容法测量 $p-t$ 曲线（压强与时间的变化），计算出材料的漏气速率 s 。根据大量测试数据说明，该纯铁的真空性能良好，其漏气速率 $s_{max} \approx 5.3 \times 10^{-12}$ 帕·升/秒，达到

表 1.3 DT9的磁性能表

牌 号	$H_0(A/m)$	最大磁导率 $\mu_{max}(\mu H/m)$	在磁场强度(A/cm)时的 磁感应强度B(特斯拉)	
			B_5	B_{10}
DT9	28	20000	1.60	1.64
DT8	72	9000	1.40	1.50
DT4	64	15000	1.40	1.50

牌 号	在磁场强度(A/cm)时的磁感应强度B(特斯拉)			
	B_{25}	B_{25}	B_{100}	B_{300}
DT9	1.70	1.77	1.89	2.10
DT8	1.62	1.62	1.80	
DT4	1.62	1.62	1.80	

了 $s \leq 2.53 \times 10^{-11}$ 帕·升/秒的要求。

5. 其他性能 (见表1.4)

二、制造工艺

该材料主要采用了真空感应加电渣重熔的冶炼工艺, 真空冶炼可以降低 N_2 、 O_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 等气体杂质的含量, 经真空冶炼后的钢锭再经电渣重熔, 又可去除80~90%的S等非金属夹杂物, 这样钢质具有致密的结构组织, 不会出现普通冶炼方法所产生的缩孔、疏松, 产生纹条等缺陷。

表 1.4 DT9的其他性能

密 度 (g/cm ³)	硬 度 (布氏)	电 阻 率 ($\mu\Omega\cdot m$)	晶 粒 度 ($\times 100$)
7.87	130	0.153	3~4级

膨 胀 系 数 $\times 10^{-6}/\text{度}$			
100°C	300°C	500°C	700°C
12.7	13.46	14.151	14.98

炼好的钢锭在锻造时，总加热时间不大于二小时，开锻温度 $\leq 900^{\circ}\text{C}$ ，加温 $1000 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 时保温30分钟，终锻温度 $\geq 850^{\circ}\text{C}$ 。

热轧工艺：采用总加热时间不大于一小时，开轧温度 $\leq 850^{\circ}\text{C}$ ，加温到 $900 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 时保温20分钟，终轧温度 $\geq 700^{\circ}\text{C}$ 。

DT 9 磁性能热处理规范（退火工艺曲线）按图 1-1

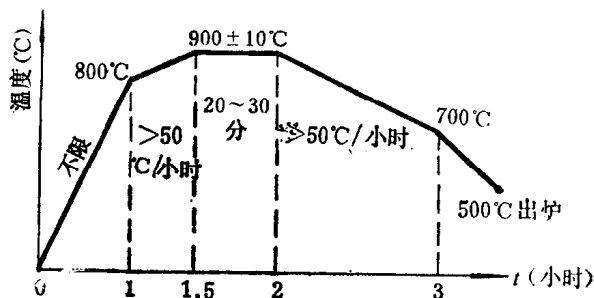


图 1-1 DT 9 的退火工艺曲线

进行。

三、DT 9 的应用

新型气密性纯铁DT 9 曾应用于铯束管、磁控管、行波管等真空电子器件。使用该材料所装配的铯束管、磁控管、行波管都未发现因DT 9 材料漏气而使管子不合格的现象。虽然DT 9 材料价格比原来的工业纯铁高，但它改进了器件的性能，提高了制管的成品率。

1.1.3 低居里点磁温度补偿合金

低居里点磁温度补偿合金Ni30Cr9.5Fe、Ni31Cr8.5Fe，主要用于对高频率下工作的微波器件进行磁温度补偿。因为温度对金属硬磁材料性能有影响，温度升高到一定的值时，磁通要急剧下降。比如铝镍钴和铬钢，当温度分别超过一定值时，它们的内部组织变化加剧，磁通下降严重。如温度升到材料居里点时，铁磁材料就转成顺磁性，即材料磁性消失。为使硬磁材料在规定的温度范围内正常工作，常对已充磁的材料在略高于使用温度下保温数小时，使磁性能稳定，或采用温度补偿法。低居里点磁温度补偿合金Ni30Cr9.5Fe、Ni31Cr8.5Fe具有下列三个特点：居里点低（40~60℃）；饱和磁感应强度较低； $B-T$ 曲线较平缓，即饱和磁感应强度值的温度落差较小。这些正是补偿微波器件中的铁氧体硬磁材料特性所要求的。

低居里点磁温度补偿合金主要用在中心频率为70MHz到700MHz的环行器上，也可用来对其他微波器件的永磁铁氧体材料进行温度补偿。对于不同的使用情况，可以通过调

整合金中镍及铬的含量来获得希望达到的饱和磁感应强度，以满足使用要求。

此类合金在 -40°C 到 $+20^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的磁感应强度如表 1.5。

表 1.5 低居里点合金磁感应强度表

合 金 牌 号	$B(-40^{\circ}\text{C})$ (特斯拉)	$B(-20^{\circ}\text{C})$ (特斯拉)	$B(+20^{\circ}\text{C})$ (特斯拉)
Ni30Cr9.5Fe	0.1~0.17	0.025~0.06	0.01~0.025
Ni31Cr8.5Fe	0.3~0.4	0.17~0.28	0.02~0.10

§1.2 硬磁合金

1.2.1 硬磁合金的基本知识

硬磁合金又称为恒磁（或永磁）合金。它与软磁合金的主要区别在于矫顽力大小不同，硬磁合金矫顽力大，软磁合金矫顽力小。一般认为 H_c 小于 400 安/米的合金称为软磁合金，在 400~20000 安/米之间的合金称为半硬磁合金，大于 20000 安/米的合金称为硬磁合金。

在微波管中用硬磁合金材料作为外部构件，其作用是为了给管子提供工作磁场。对于这类用途的硬磁材料主要要求的磁性，在《真空电子器件材料》中已叙述过，下面补充叙述几种：

(1) 退磁曲线 指磁滞回线（一般指饱和磁滞回线）在第二象限的那一部分（ B_r — H_c 段），见图 1-2，

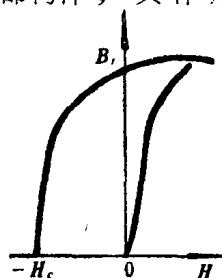


图 1-2 退磁曲线

它直观地反映了硬磁合金材料性能的优劣。

(2) 磁能积 在硬磁体退磁曲线上任一点的磁感应强度和磁场强度的乘积称为磁能积, 用 $(B \cdot H)$ 表示。它的单位为焦耳/米³ (J/m^3), 表示单位体积内磁场能量的大小。

(3) 最大磁能积 在硬磁体退磁曲线上获得的磁能积的最大值称最大磁能积, 用 $(B \cdot H)_{max}$ 表示。它是衡量硬磁合金材料磁性能好坏的一个重要参数, 其值越大, 说明其性能越好。在设计磁路时应正确选择工作点, 使工作磁场磁能积为最大。

(4) 凸出系数 是用来描述退磁曲线形状的一个系数, 它等于最大磁能积与剩磁和矫顽力乘积之比。此系数是无量纲系数。

$$\gamma = \frac{(B \cdot H)_{max}}{B_r \cdot H_c}$$

1.2.2₁ 稀土钴硬磁材料

一、稀土钴硬磁体的种类与性能

(1) 稀土钴硬磁体按其制造工艺可以分成粘结和烧结两类。早期主要采用粘结法, 一般用环氧树脂粘结, 不要烧结, 此法工艺简单, 也不需要磨加工, 这种方法至今仍然采用。但产品磁性能较低, 使用温度一般不得超过 100℃。现在通常采用的是所谓液相烧结法。烧结法往往伴随着时效热处理等工艺。大量产品都是烧结产品, 可以得到优良的磁性能。然而特别是大而薄的磁件, 用烧结法可能产生形变和裂纹, 这时可选用粘结法。国外也研究用热压法来消除大而薄磁件的形变与开裂。

(2)按其相结构,稀土钴永磁可以分成1:5型,1:7型和2:17型(即指 RCo_5 、 RCo_7 、 R_2Co_{17} , R代表钐、钕、钷、镧等稀土元素。此外,还可用于铁、铜等取代一部分钴)。广泛应用的是 SmCo_5 和 $\text{Sm}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Co}_5$,其次是钕(铜、铁、钴)₅。而钐(铜、铁、钴)₇国外已有产品。此外,2:17型,如 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.125})_{17}$, $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{17}$ 等等,国外正在大力进行研究制造,开始商品生产,磁能积达240000焦耳/米³,被认为是有希望的第二代RCo永磁体。

(3)为了特殊应用,例如,要求低温度系数的可用Sm-Gd-Co, Sm-Ho-Co, Sm-Er-Ho-Co等等。适当调节成分比例,能使磁体的可逆温度系数变得很小($4 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$),甚至为零。可是这类永磁体的磁性能较低,使其应用受到限制。

(4)稀土钴的牌号与特性见表1.6和1.7。

二、稀土钴硬磁体的应用工艺

1.磨加工

由于烧结的稀土钴永磁体硬而脆,在充磁之前通过研磨加工成所需要的尺寸和形状。一般平面磨床和内、外圆磨床都可,用软质和中软质碳化硅砂轮,加工精度约为 ± 0.05 毫米。磨加工一般不影响性能。

2.充磁

由于稀土钴永磁体矫顽力高,充磁用磁场要求高于 2×10^6 安/米,使磁体尽可能达到饱和磁化。一般使用大电流磁场或脉冲螺旋管磁场均能满足要求(可达几百万到几千万安/米)。

表 1.6 国内稀土钴永磁体的磁性

名 称	成 份, %				实 验 室 水 平			生产水平(估计)
	Pr	Mm	Sm	Co	剩磁 B_r (T)	矫顽力 BH_c (kA/m)	最大磁能积 $(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	
SmCo ₅	—	36~37	—	余量	1.02	696	188	120~146
SmPrCo ₅	20~21	余量	—	~63	1.00	680	192	128~160
PrCo ₅	32~33	—	—	余量	1.00	760	192	—
(SmMm)Co ₅	—	21~22	14~15	余量	0.985	488	160	112~128
(Mm)Co ₅	—	5~6	30~31	余量	0.84	376	132	96~112
Ce(CuCo ₅) ₅	Ce = 31~32	Cu = 9~10	Fe 余量	50~51	0.74	344	104	56~80