

电真空新型材料

第四机械工业部标准化所

1980年

果缺乏一致性。因此，本资料所列数据仅供参考，不作为材料的考核指标和验收依据。

本资料可供电真空器件和电子材料生产、研制的工人、技术人员及管理人员使用，亦可供高等院校有关专业的师生参考。

参加编写本资料的单位有一四一二所、华东电子管厂、西南专用材料厂、北京电子管厂、中国科学院电子学研究所、南京电子管厂、国光电子管厂、上海灯泡厂、杭州电子管厂、上海电真空研究所、上海光电器件厂、宝光电工厂、汉光电工厂、上海电珠五厂、中原专用材料厂、一四三一所、曙光电子管厂、旭光电子管厂、红光电子管厂、南京工学院及石家庄显象管厂等20个单位。在编写过程中得到了各有关单位的热情帮助和鼓励，特此致谢。

由于我们经验不足，水平有限，加之时间仓促，缺点和错误在所难免，请读者批评指正。

第四机械工业部 《电真空材料手册》编写组

一九八一年三月

目 录

一、阴极热子材料	1
1. 镍钨镁合金	1
2. 镍钨钙合金	13
3. 钨钙锆合金	28
4. 镍钨锆镁合金	33
5. 钨铈合金丝	37
6. 钍钨铈合金	52
7. 铈及含铈合金	56
8. 超细钨丝	60
9. 镍钴钨合金	64
10. 高纯氢化锆	67
11. 铈钨材料	70
12. 六硼化钨	80
13. 镍钼铁合金	99
二、栅极材料	104
1. 热解石墨	104
2. 钴锡钼丝	114
3. 钨箔及钨片	118
4. 铂化锆	123
5. 碳化钽及碳化铌	134
三、封装材料	137
1. 钎焊玻璃封合金 4J44	137

2. 低钴瓷封合金 4J46	146
3. 镍基无磁瓷封合金	153
4. 低磷无氧铜	160
四、吸气剂	166
1. 锆铝 (Zr—AL16) 合金	166
2. 锆—硅合金粉	180
3. 锆—石墨吸气剂	189
4. 掺氮吸气剂	197
5. 钛钼及钛钽合金丝	213
6. 钛汞齐	219
五、焊料	227
1. 钛银铜焊料	227
2. 钯银铜焊料	230
3. 钼银铜焊料	235
六、光电阴极材料	236
1. 光电阴极用合金材料	236
2. 铜铍 (铜铍铝合金)	241
3. 银镁合金	247
4. 碲化镉	253
5. 钐铝及铕铝合金	256
七、一般结构材料	262
1. 弥散强化无氧铜 (简称弥散铜)	262
2. 铁镍钴高温低膨胀合金	272
3. 镍铬钼弹性合金	279
4. 铜包钼片	283
5. 交叉辗压钼片	286
6. 钼基钨盘	293

7. 钨板	298
八、显象管用结构材料	301
1. 无磁不锈钢	301
2. 栅网钢带	313
3. 横拚双金属弹簧片	319
4. 防爆钢带	331
九、其它	340
1. 希土钴永磁材料	340
2. 微波吸收材料	355
3. 无磁蒙乃尔合金滚珠材料	360
4. 真空致密铍片	363
5. 铜铋铈合金	365
6. 耐热不锈钢模具材料	371
7. 高纯氢净化用钽合金	374
8. 净化氧用无缝银管	380
9. 宽量程真空计用铱丝	387
10. I—A型金刚石夹持材料	393
11. 热解氮化硼	399
12. 晶种法生产氟金云母单晶	412

镍 钨 镁 合 金

一、用途

镍钨镁合金主要用于收讯放大管，电子束管，也可部分用于超高频管和小功率发射管作为氧化物阴极基金属，以代替硅镍和镁镍合金。

常用的硅镍和镁镍合金作阴极基金属主要存在下列问题：

（1）寿命短。如硅镍，它与涂层会产生中间层，隔断它们间的接触，作用不能继续，这就难以做成近万小时以上寿命的阴极。而镁镍要获得长的寿命，则需采用厚的基底，这给加工带来了不便。

（2）高温强度差。如超小型高可靠收讯放大管，由于镁镍阴极套管发生弯曲变形，使闪光、打火和短路废品率高达65%以上。

（3）另件制造过程中废品率高。

近年来的研制试验证明，由于钨对镍的固溶强化作用和对阴极的长效慢激活作用，镍钨镁合金对于延长电子管的寿命，提高器件的可靠性及成品率具有显著的成效，并且镍钨镁合金易于熔炼和加工，在国内外都是一种比较成熟的性能良好的长寿命氧化物阴极基金属材料。

二、主要性能

（1）化学成份与规格：

①化学成份:

牌 号	主 要 成 份	化 学 成 份 (%)														不 大 于
		W	Mg	Ni	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Sb	Sn	Bi	Cd	C	
NWMg4—0.043.50—4.50	≥0.02 余	0.020.030.020.050.0020.0020.0020.0020.0020.0020.0020.050.003														
	~≤0.05量															
NWMg4—0.073.50—4.50	>0.05 余	0.020.030.020.050.0020.0020.0020.0020.0020.0020.0020.050.003														
	~≤0.09量															
NWMg4—0.123.50—4.50	>0.09 余	0.020.030.020.050.0020.0020.0020.0020.0020.0020.0020.050.003														
	~≤0.15量															

②带材尺寸及允许偏差: 同镁镍合金带材.

③管材规格及公差: 同镁镍合金管材.

注: 壁厚公差的称重检验暂行计算方法见附表.

(2) 力学性能:

①杯凸试验:

镍钨镁合金与镍镁的杯凸试验(顶头 $\varnothing 20$ 毫米)值极其相近,与镁镍合金一样,均有良好的加工成型性能(试样为0.3毫米片材,镁镍合金经 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$,镍钨镁合金经 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ 氢气中退火40分钟)。

②室温抗拉力延伸率:

镍钨镁和镍镁套管抗拉力及延伸率比较

材 料	抗 拉 力 (公斤)	延 伸 率 (%)
镍 钨 镁	15.2—15.4	5~7
镍 镁	13.5—14.2	3

镍钨镁管材机械性能

状 态	抗拉强度(公斤/平方毫米)	延伸率 (%)
硬 料	不小于60	不小于5
软 料	不小于45	不小于35

③高温瞬时抗张强度:

抗张强度 (公斤/平方毫米)	材 料	
	镍 钨 镁	镍 镁
试验温度 ($^{\circ}\text{C}$)		
500	18.67	12.28
700	7.48	4.62
800	4.45	3.34
870	3.01	2.79

可见，镍钨镁合金的高温强度比镁镍大得多。

④弹性模量:

弹性模量值 (公斤/平方毫米)	试验温度 (℃)							
	200	400	600	700	800	850	900	
材 料								
镍 钨 镁	21.2	20.6	18.5	17.5	15.4	15.4	15.5	
纯 镍 (99.5%)	17.0	15.4	13.9	13.0	11.9	11.4	10.7	

镍钨镁合金弹性模量大，故比上述纯镍有更好的抗弯性能。

(3) 物理性能:

电阻率和膨胀系数

性能	温度 (℃)										
	室温	100	200	300	400	500	600	700	800	900	
电 阻 率 (10^{-5} 欧 厘米)	1.59	2.04	2.63	3.18	3.69	4.11	4.49	4.82	5.13	5.42	
膨 胀 系 数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	—	11.05	13.38	14.03	14.68	14.70	15.14	15.60	15.92	16.21	

(4) 镍钨镁阴极的性能 (实验二极管数据):

①直流脉冲发射特性:

镍—钨—镁及其它合金的发射性能见下表。

镍—钨—镍及其它合金的发射性能

合金材料	空间电荷偏离点的直流发射密度 (安培/厘米 ²)							短脉冲拐点发射值 (安培/厘米 ²) $\tau=20$ 微秒, $f=50$ 赫						
	温度℃													
	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	>1.4	1.1	2.8	5.4	11	23				
	平均值0.25	0.47	0.67	>0.90	>1	0.8	1.8	3.6	7.4	15.3				
Ni-Zr 镀 铯	最大值0.35	>0.79	>0.90	>1	>1.1	1.4	3.0	6.3	14.3	28				
	平均值0.34	0.54	>0.80	>1	>1	0.8	1.8	3.7	8.5	17				
Ni-W-Ca 镀 铯	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	>0.90	>1	>1	0.9	1.8	4	8.5	17				

• 请参看:《基底镀铯氧化物阴极》, 电子学通讯, 1975年, 第1期.

②阴极的活性、工作温度和寿命:

1. 阴极的初始活性:

分解完成后不同基金属的初始发射比较

材 料	阴极工作温度 T_K (°C)	阳极电压 U_a (伏)	阳极电流 I_a (毫安)
镍 钨 镁	900	100	15—40
镍 锆	900	100	10~20
镍钨钙铍铈	900	100	10~20

由于镁的存在, 镍钨镁合金的阴极激活并不困难。与镍锆和镍钨钙铍铈两种基金属相比, 激活比较快。这由分解以后(850~900°C)的起始发射对比(见上表)即可看出。因此, 镍钨镁合金的闪烁效果不明显, 最高激活温度在1000°C左右。

2. 阴极的平均过渡温度约为600°C (见下图)。

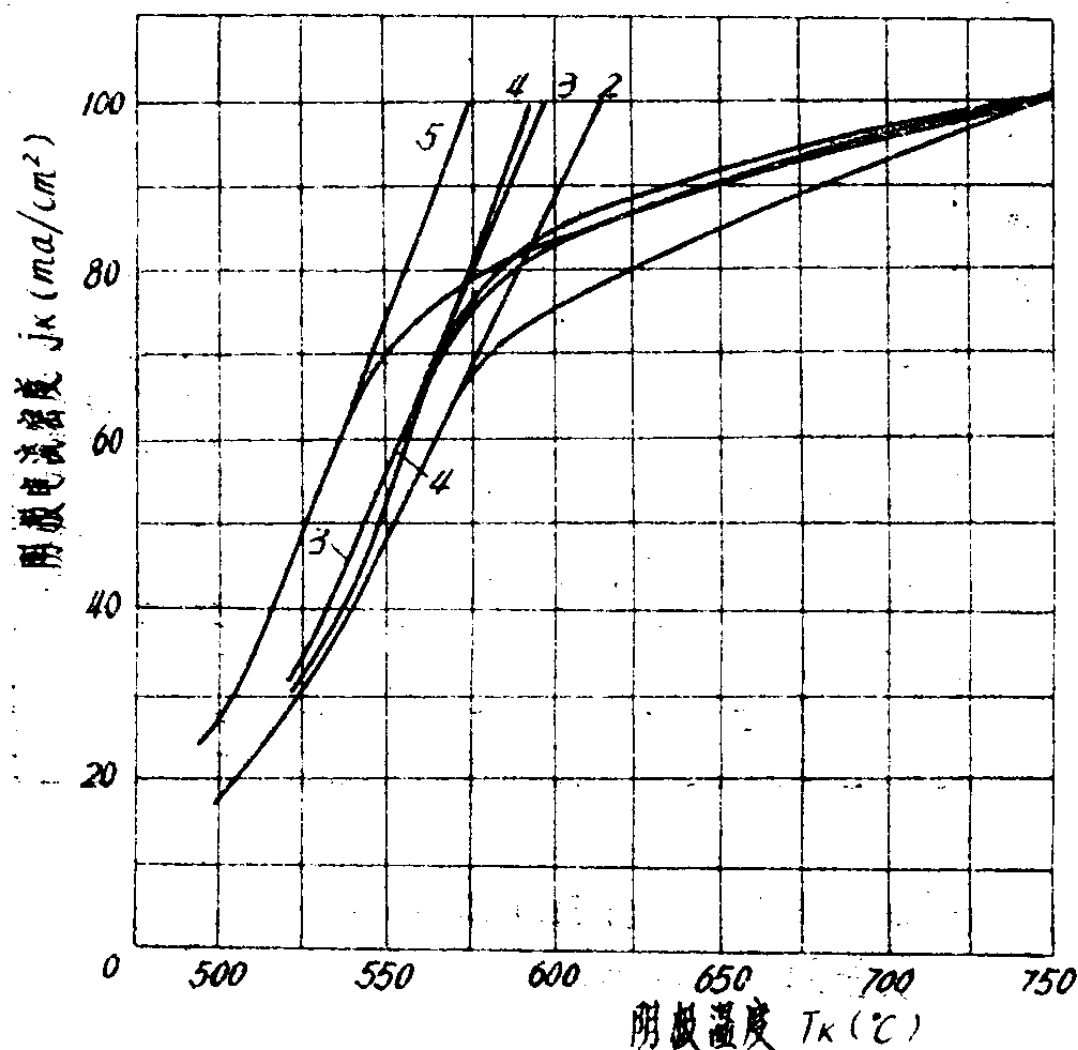


图. 镍—钨—镁合金的降落曲线

测量条件:

起始降落温度: 750°C

支取电流密度: 100毫安/厘米^2

2 — $T_c = 617^{\circ}\text{C}$

$\alpha_c = 0.0109$

3 — $T_c = 598^{\circ}\text{C}$

$\alpha_c = 0.0085$

4 — $T_c = 575^{\circ}\text{C}$

$\alpha_c = 0.0084$

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

$\alpha_c = 0.0090$

3. 这种阴极工作在 $725-750^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 支取 $200-400\text{毫安/厘米}^2$ 的电流密度, 寿命已达 20000 小时 (仍在继续进行中)。

(5) 钨和镁在合金中的分布:

金相、扫描电镜、电子探针、离子探针的分析结果表明, 镍钨镁合金是成分均匀的单相固溶体, 镁和钨的分布很均匀, 没有发现第二相或夹杂。只有在个别样品的极个别区域观察到镁富集微区, 但装管试验证明材料一致性良好。

三、使用工艺

镍钨镁合金的冲制、清洗、烧氢与装配等工艺条件基本上与硅镍、镁镍相同, 但有其一定特点, 例如:

(1) 与BSJ28J管型原用硅镍合金比较, 应略微改变一下原用硅镍阴极的分解激活规范, 即适当加长分解时间, 同时在老炼过程中应以加重电解激活为主。

(2) 与6J1管型原用镁镍合金比较, 其激活电压区间要宽得多, 从而易于保证完全和可靠的激活。

四、应用实例

(1) 在电子束管中的应用:

在指示管、示波管、黑白显象管、彩色显象管和储能管等管型中的使用表明: 用镍钨镁代替硅镍或镁镍合金器件寿命显著延长, 现已大量投产, 取得了良好的效果。

13SS31D指示管采用镍钨镁合金阴极后, 阴极帽在制造过程中不易碰伤、变形, 成品率高, 特别是管子寿命获得了成十倍的提高。过去硅镍阴极整管寿命试验很少超过一千小时, 并且750小时后阴极的发射电流已不到起始发射的50%, 而镍钨镁阴极制造的管子的寿命试验已超过10000小时, 其发射电流仍保持在起始发射电流的90%以上(可见图1), 性能稳定良好, 合格率达100%。

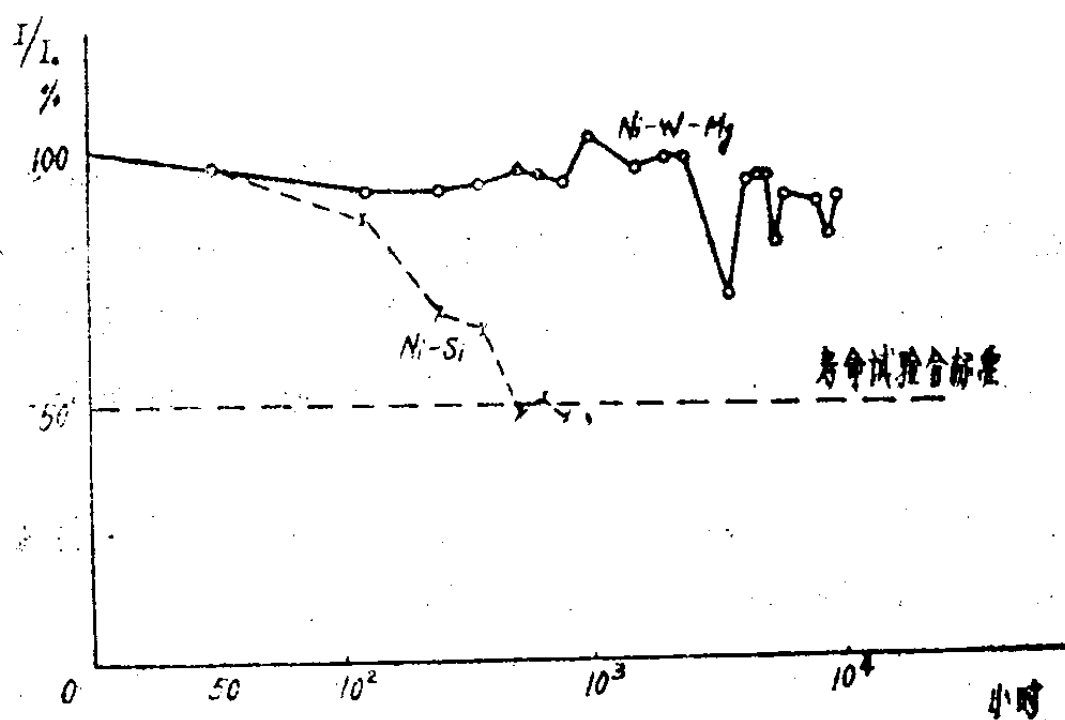


图1. 两种阴极基金属所装13SS31D指示管的寿试曲线

同样35SX2B黑白显象管原用硅镍合金阴极时, 寿命1125小时后的阴极发射已经低于合格标准50%, 而用镍钨镁阴极

的管子寿命试验达5000小时，其阴极发射仍为起始发射的66%，其寿试对比曲线可见图2。

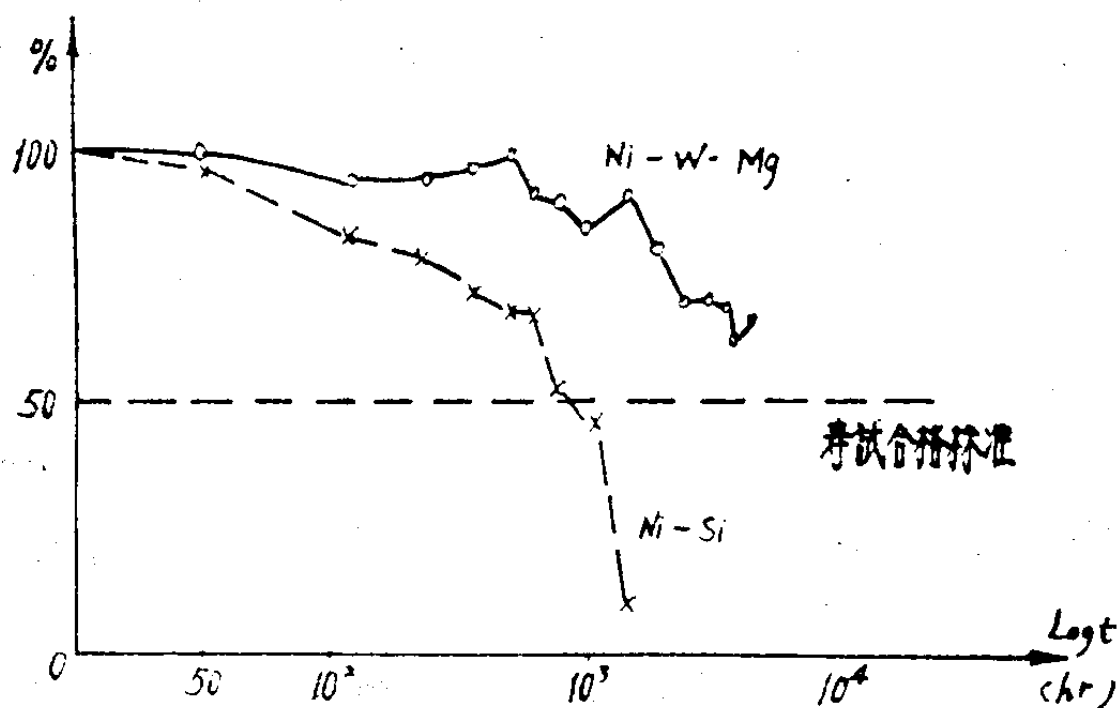


图2. 不同合金阴极50SX2B黑白显象管寿试曲线比较

(2) 在收讯放大管中的应用

镍钨镁合金取代镁镍阴极应用于6J1、6N2、6K4、6A2、6P1、6P3等收讯管证明，对于提高电子管的可靠性，延长电子管的寿命具有非常良好的效果。以6J1为例，其突出优点为：

①闪光、打火和短路废品显著降低。平均成品率一般提高10%。

②反栅流小，且出现时间推迟。

③参数高。阳极电流约提高12%，跨导约提高6%。欠热状态下的相应参数也高得多。

④参数稳定。在寿命过程中发射电流下降慢，阳极电流和跨导值均下降慢。

3. 寿命长。若以管子累计失效率10%时的寿命视为可靠寿命，根据加速寿命试验的外推法求得镍钨镁阴极制管寿命约为一万小时，镁镍制管约为1800小时。若以累计失效率50%为可靠寿命，镍钨镁阴极制管的寿命可达二万三千小时左右，而镁镍阴极制管的寿命却不到五千小时。

(3) 在超高频管中的应用：

过去，磁控管CKM—22—26和刚性雷达调制管TM—900的寿命往往200小时都难于达到。现用镍钨镁合金阴极后，CKM—22—26管的寿命已达1千小时以上，TM—900管在降低阴极工作温度后，寿命也超过了1000小时。灯塔管可用镍钨镁合金阴极后，其寿命也已达到了3~5千小时。

五、评价及讨论

(1) 根据实验二极管数据，镍钨镁基底氧化物阴极工作在725—750℃，支取200—400毫安/厘米²的电流密度下，寿命已达两万小时（仍在继续）。根据镍钨镁合金在电子束管、收讯放大管和某些超高频管中的使用情况来看，它可以使器件的寿命有成倍或成十倍的增加。加之其熔炼及薄带加工及薄壁管材的制造一致性好，且无任何特殊困难，因此当前镍钨镁合金是一种普遍采用的长寿命的氧化物阴极基金属材料。

(2) 根据使用的管型不同，镍钨镁合金分为低镁、中镁和高镁三种。由于镁的活性和镁的蒸发比较大，在采用中镁和高镁合金时，应注意对阴极分解激活规范的控制，以防寄生放射。

(3) 现用成份的合金的高温强度尚不能满足少数超小型管和超高频管的高可靠要求。

六、产地

七四五厂及上海第二铜管厂。

参 考 资 料

1. 《镍钨镁合金基底氧化物阴极》，中国科学院电子所，1977年。
2. 《电子束管用镍钨镁合金阴极的装管试验报告》，七七三厂，1976年。
3. 《收讯管用镍钨镁合金阴极的装管试验报告》，七七四厂，1976年。

附表：壁厚公差的称重检验暂行计算方法

镍钨镁合金套管的壁厚公差，按称重方法检验其合格范围由下列公式计算求得：

$$P=Q(D^2-d^2)$$

$$P_{\text{最大}}=Q[D_{\text{最大}}^2-(D_{\text{最大}}-2h_{\text{最大}})^2]$$

$$P_{\text{最小}}=Q[D_{\text{最小}}^2-(D_{\text{最小}}-2h_{\text{最小}})^2]$$

式中，P—合金套管 1 米长之重量（克）

D—套管外径（毫米）

d—套管内径（毫米）

h—套管壁厚（毫米）

Q—计算常数值

$$Q=d_{\text{比}} \times 0.785$$

式中，0.785—固定常数

$d_{\text{比}}$ —合金的比重

镍钨镁合金的比重（ $d_{\text{比}}$ ）按下列公式计算：

$$d = \left(\frac{P_w}{19.3} + \frac{P_{\text{Mg-Ni}}}{8.85} \right) \times \frac{1}{100}$$

P_w —钨的百分含量

$P_{\text{Mg-Ni}}$ —镁镍百分含量（其他杂质含量忽略不计，实为镍的百分含量）

8.85—镁镍合金的比重

19.3—纯钨的比重

举例：检验含钨为4.0%，套管规格 $\phi 0.98 \pm 0.01 \times 0.05 \pm 0.006$ 毫米之称重合格范围。

1. 计算含4%钨合金的比重

$$\begin{aligned} d &= \left(\frac{4.0}{19.3} + \frac{96}{8.85} \right) \times \frac{1}{100} \\ &= (0.207 + 10.845) \times \frac{1}{100} \\ &\cong 9.048 \end{aligned}$$

2. 计算常数Q值

$$\begin{aligned} Q &= d \times 0.785 \\ &\cong 7.103 \end{aligned}$$

3. 按重量公式求出管径之最大，最小重量（实际检验是取1/4米长）

$$\begin{aligned} \frac{P_{\text{最大}}}{4} &= Q[D^2_{\text{最大}} - (D^2_{\text{最大}} - 2h_{\text{最大}})^2] \\ &= 7.103[(0.98)^2 - (0.98 - 2 \times 0.056)^2] \\ &\cong 0.368 \text{ (克)} \\ \frac{P_{\text{最小}}}{4} &= Q[D^2_{\text{最小}} - (D^2_{\text{最小}} - 2h_{\text{最小}})^2] \\ &= 7.103[(0.98)^2 - (0.97 - 2 \times 0.044)^2] \\ &\cong 0.289 \text{ (克)} \end{aligned}$$

即实际称重要求的合格范围为0.289克—0.363克。