

电子技术培训教材

真空电子器件材料

真空电子器件专业工人教材编写组



电子工业出版社

内 容 简 介

本书着重介绍真空电子器件所用各种材料的物理、化学、机械及真空性能。本书不仅包括常用的金属材料、电介质材料，而且还包括各种特殊材料和辅助材料。全书包括绪论，金属的主要性质，常用的金属及合金，焊料和封接用金属及合金，电介质材料，石墨，阴极材料，发光材料，放射性同位素，磁性材料，常用的其他化学材料，辅助材料，水、气体和气体燃料等十四章。每章末均有习题。

本书可做真空电子器件及电光源部门的青、壮年工人的技术培训教材，也可供从事这方面工作的工人、干部和技工学校师生参考。

真空电子器件材料

真空电子器件专业工人教材编写组

责任编辑：焦桐顺

*

电子工业出版社出版发行（北京市万寿路）

山东电子工业印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/32 印张：9.56 字数：214.8千字

1984年7月第1版 1984年10月第1次印刷

印数：11200册 定价：1.20元

统一书号：15290·47

出 版 说 明

为了更好地落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，提高电子工业真空器件专业工人技术水平，受电子工业部委托，在中国电子器件工业总公司组织领导下，按部颁电子工业真空器件专业工人技术培训教学计划、教学大纲要求，编写了《真空电子器件》、《真空电子器件制造工艺》、《真空电子器件材料》、《真空技术基础》四本教材。

这套教材是电子工业工人技术培训统编教材，作为初级或中级培训教材时，在内容上可适当增减。本教材也可作为具有一定电真空生产知识的工人、干部的自学丛书。

本教材在编写过程中得到了上海电真空器件工业公司、1412所、七七四厂、七四一厂、七七六厂等单位的大力支持和密切配合，在此一并表示感谢。

《真空电子器件材料》由唐光先、张扬富、王三祝同志编写，吴金生同志审定。高级工程师陈遥台、袁磊、徐承浩等同志对本教材作了审阅。

由于真空电子器件的品种繁多，技术复杂，而编写时间紧迫以及编写水平有限，缺点和错误难免，恳切希望广大读者给予批评指正。

· 电子工业真空电子器件专业工人教材编写组

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 金属的主要性质	(5)
§ 2·1 金属的晶体结构	(5)
§ 2·2 金属的机械性质和热处理常识	(7)
§ 2·3 金属的电性质和磁性质	(13)
§ 2·4 金属的热性质	(16)
§ 2·5 金属的真空性能	(19)
§ 2·6 金属的焊接性能	(20)
§ 2·7 金属的化学性质	(23)
§ 2·8 合金	(24)
第三章 真空电子器件常用金属及合金	(26)
§ 3·1 真空电子器件常用金属和合金的分类	(26)
§ 3·2 难熔金属(钨、钼、铌、钽、铪、钛、锆)及其合金	(27)
§ 3·3 非难熔金属(镍、铁、铜、铝)及其合金	(46)
§ 3·4 复合材料	(64)
§ 3·5 稀贵金属(金、银、铂、钯)	(66)
§ 3·6 碱土金属(铍、镁、钙、钡)	(70)
§ 3·7 其他金属(钍、铀、汞、钒、镉)	(74)
第四章 焊料和封接用金属及合金	(79)
§ 4·1 焊料	(79)
§ 4·2 封接用金属及合金	(89)
第五章 电介质材料	(97)
§ 5·1 电介质的特性	(97)

§ 5 • 2	玻璃	(104)
§ 5 • 3	真空电子器件用陶瓷	(126)
§ 5 • 4	非金属晶体材料	(137)
§ 5 • 5	其他绝缘材料简介	(141)
第六章	石墨	(144)
§ 6 • 1	石墨的性质	(144)
§ 6 • 2	石墨在真空电子器件中的应用	(146)
§ 6 • 3	石墨乳及其应用	(147)
§ 6 • 4	热解石墨	(149)
第七章	发射材料	(150)
§ 7 • 1	纯金属阴极和原子薄膜阴极材料	(150)
§ 7 • 2	氧化物阴极材料	(153)
§ 7 • 3	钡钨阴极材料	(162)
§ 7 • 4	热子材料	(167)
§ 7 • 5	光电阴极材料	(171)
§ 7 • 6	其他阴极材料	(176)
第八章	发光材料	(181)
§ 8 • 1	基本概念	(181)
§ 8 • 2	常用发光材料	(190)
§ 8 • 3	荧光粉的制备及涂覆工艺简述	(195)
第九章	放射性同位素	(208)
§ 9 • 1	概述	(208)
§ 9 • 2	放射性同位素在微波天线开关管中的应用	(213)
§ 9 • 3	放射性同位素充入微波天线 开关管中的工艺简述	(215)
§ 9 • 4	放射性同位素的测量、防护及保管	(21)
第十章	磁性材料	(221)
§ 10 • 1	磁的基本知识	(221)
§ 10 • 2	磁性材料的一般性能及分类	(226)

§ 10 · 3	真空电子器件常用磁性材料·····	(230)
§ 10 · 4	影响铁磁材料磁性能的因素·····	(233)
§ 10 · 5	永磁材料的充磁、老化和退磁·····	(236)
§ 10 · 6	磁性材料的测量·····	(237)

第十一章 真空电子器件生产中

常用的其他化工材料·····	(239)
----------------	---------

§ 11 · 1	酸和碱·····	(239)
§ 11 · 2	盐·····	(244)
§ 11 · 3	有机溶剂·····	(246)

第十二章 辅助材料·····(250)

§ 12 · 1	粘结剂·····	(250)
§ 12 · 2	干燥剂·····	(259)
§ 12 · 3	焊剂·····	(261)
§ 12 · 4	致冷剂·····	(263)
§ 12 · 5	印泥·····	(264)
§ 12 · 6	冷却剂·····	(265)
§ 12 · 7	油漆·····	(265)
§ 12 · 8	包装材料·····	(267)

第十三章 水·····(272)

§ 13 · 1	水质的主要技术指标及其意义·····	(272)
§ 13 · 2	真空电子器件生产用水的分类及其要求·····	(274)
§ 13 · 3	真空电子器件生产用水的处理常识·····	(277)

第十四章 气体和气体燃料·····(283)

§ 14 · 1	气体·····	(283)
§ 14 · 2	气体燃料·····	(291)
§ 14 · 3	气体的贮存和输送·····	(298)

第一章 绪 论

真空电子器件材料是真空电子器件技术发展的物质基础。真空电子器件的技术指标是否先进，产品的质量能否得到保证，除设计、制造工艺外，材料的性能也是一个重要因素，而且往往是决定性因素。

真空电子器件已经用于几乎所有的国民经济领域。由于科学技术，特别是空间技术的飞速发展，以及国防现代化的需要，对真空电子器件提出了新的更高的要求。真空电子器件的高可靠、长寿命、低噪声、宽频带、大功率、小型化以及耐腐蚀等都涉及到材料质量的提高和新材料的研制。

真空电子器件种类很多，结构复杂，用途极广，同时又要求气密性，因此对材料的品种、规格及性能的要求有如下特点。

一、广泛性

真空电子器件生产涉及的材料非常广泛，几乎有70%以上的自然界元素被采用。它不仅用到有关金属元素及其合金，还用到各种介质及化合物。通常，按照材料的具体用途及物理化学性质，大体分为下列几类。

- (1) 用以制造真空电子器件结构元件的金属及其合金；
- (2) 电介质材料，如玻璃、陶瓷和非金属晶体材料等；
- (3) 特殊材料，其中包括：发射材料，发光材料，放射性同位素材料和磁性材料等；

(4) 石墨；

(5) 水，气体和气体燃料；

(6) 辅助材料，包括零件净化，电镀，打印，封装等生产工序用的材料。

上述材料种类繁多，即使同一材料也因不同的规格、牌号而性能有所不同。为了保证生产的顺利进行及产品质量，必须按照国家标准选材、用材，千万不能搞错。

二、特殊性

真空电子器件所用的材料，除考虑其机械性质、电磁性能、加工难易、国家资源、价格等因素外，还必须考虑到材料的真空性能，即放气性能、吸气性能、在真空中的蒸发程度，耐热性能和电子发射能力等。这些均与材料要做成的零件和它的工作条件有关。

在真空电子器件中，按受热情况，零件可分为加热体、热零件、冷零件和外部件等。它们对材料各提出了不同的要求。

1. 对做加热体的金属材料的要求 加热体往往是管内温度最高的部分，有的是为发射电子提供能量的，有的本身就是电子发射体。它们的质量对管子的性能起着决定性的作用。因此，对其材料有非常严格的要求：

(1) 熔点高。因为加热体的发热量、光输出和电子发射是随着加热体的温度升高而增加的。

(2) 蒸发要小。因为加热体多在真空条件下工作，加热体的寿命取决于材料的蒸发率。

(3) 在工作温度下应有较大的电阻率，这样可以减小加热电流，热丝也可以不必做得过细，从而可以减少断丝或变

形等。

(4) 一般加热体都是用金属细丝做成，因此要求材料有好的延性。

(5) 要求材料放气少，更不能含有有害杂质，特别是挥发性杂质。

(6) 应具有尽可能高的再结晶温度。因为当加热到再结晶温度时，金属的性质会有显著的变化。

2. 对做热零件的金属材料的要求 对于做热零件的材料，除要求它有较高的熔点，不易蒸发，真空性能好，易于除气，大的热辐射系数外，还要求它有好的机械性质。热零件的形状一般都比较复杂，需要进行多次机械加工才能制得，所以要求其材料应具有延展性好、容易成形、能很好焊接等性能。在工作温度下，材料应能承受重力和一定的张力而不致变形，还要保持足够的强度和硬度。

3. 对做冷零件和外部件材料的要求 对用于制造冷零件的材料的要求比对用于制造热零件材料的要求低些，但作为管内零件，除了要求它有好的机械性质、好的加工性能外，也要求它有好的真空性能。而对用于做外部零件的材料，除要求它有好的机械加工性能外，还要求它有好的抗腐蚀能力。因为这些零件在管子外面，经常会受到外界恶劣环境的影响，如潮湿、盐雾等侵蚀。用于空间技术的器件还要注意防辐射等。

除了上述结构材料外，在电子管中还有一些用于特殊目的的材料。这些材料一般不用来制做器件的零件，但是在电子管生产中却起着相当重要的作用，如在离子管中所用的汞、作为吸气剂的钡、作为增强电子发射能力的激活剂材料等。根据它们在管中的作用，对它们都各有一些特殊的要求。

如充汞离子管中要求电极材料不与汞起作用，大功率管的阳极要用导热性能好的无氧铜，而小型管的阳极要用热辐射系数高的材料。

最后必须指出，除了材料的品种外，对材料的质量要求也极为苛刻，尤其在含杂质量方面的要求特别严格。如充汞管中所用的汞，其纯度要求达到 99.999% 以上；与软玻璃封接用的低碱无氧铜材料的含碱量按国家标准规定应小于 0.0003%。

随着真空电子器件的不断发展，还会不断研制出各种新材料，这将为真空电子器件和电子科学技术的发展作出新的贡献。

本书是对从事真空电子器件专业和电光源专业生产和试制的技术工人进行技术理论培训的教材。通过本课程的学习，使读者掌握真空电子器件材料方面的基础理论知识。

本课程以真空电子器件生产中常用的材料为主要内容。它的任务是使读者了解这些材料的主要性质和主要用途，特别是要了解在实际生产中常用材料的性能；懂得为什么要选用这些材料以及它们与生产工艺、产品质量的关系，从而提高工人的技术水平，确保产品的质量，并为他们进一步学习有关知识奠定基础。

习 题

1. 真空电子器件所用材料大体分为哪几类？
2. 真空电子器件对其加热体材料有些什么要求？为什么？
3. 真空电子器件对其冷零件和外部件材料有些什么要求？
4. 本课程的主要任务是什么？
5. 真空电子器件和它所用的材料有些什么关系？

第二章 金属的主要性质

金属材料在工农业生产中占有极其重要的地位。它不仅广泛地应用在国防工业、机械制造、交通运输、农业机械等国民经济各部门，而且在人们日常生活中也得到广泛的应用。

常见的金属都具有良好的导电性、导热性以及良好的塑性和金属光泽。此外，金属材料还具有良好的机械性能，优良的铸造性、锻造性、切削加工性和焊接性等一系列工艺性能。因此，金属材料在工业中获得了广泛的应用。

真空电子器件中使用的金属材料在常温下大多数是固态。所有的固态物质按其结构可分为晶体和非晶体两大类。金属材料属于晶体结构。

§ 2·1 金属的晶体结构

在固体状态下，金属原子的排列是有规则的，我们把原子有规则排列的物体叫晶体。晶体又分为单晶体和多晶体。金属一般是多晶体结构。为了便于分析各种晶体的原子排列规律，我们假想用线将各个原子中心连接起来，这就构成了一个空间格子，如图 2·1 所示。这种用来描述晶体原子排列形式的空间格子叫做“晶格”。

晶格可以认为是一层层的原子堆砌而成的。晶格中各个方位的原子层叫做“晶面”。晶格中由原子组成的任一直线叫

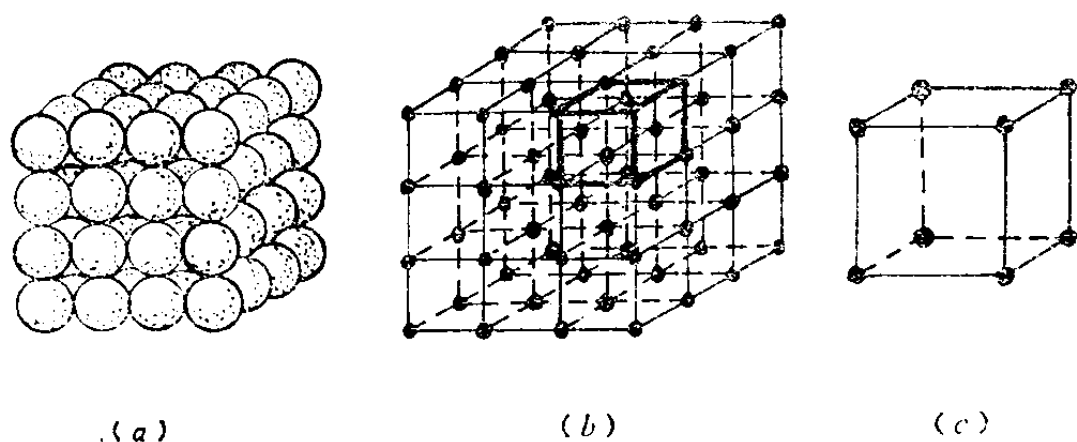


图 2·1 简单立方晶格的描述

(a) 晶体中原子排列; (b) 晶格; (c) 晶胞

做“晶向”，它表示原子在晶体中排列的方向。晶格中最基本的单元叫做“晶胞”。晶胞各边的尺寸称为“晶格常数”，其度量单位用埃 ($\text{\AA}$) 来表示 ($1 \text{ 埃} = 10^{-8} \text{ 厘米}$)。

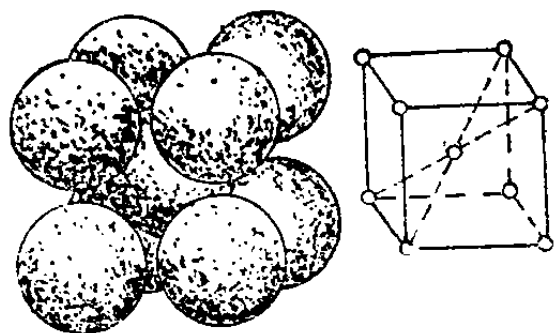


图 2·2 体心立方晶胞

金属的晶体结构类型很多，最常见的晶格类型有以下三种。

1. 体心立方结构 它的晶胞是一个立方体，在立方体的每个角上和立方体的中心都有一个原子，如图 2.2 所示。具有这种晶格形

式的金属有：铬、钨、钼、钽、碱金属(如钠)，还有室温下的铁等。

2. 面心立方结构 它的晶胞也是一个立方体，但除在立方体的每个角上有一个原子外，还在每个面的中

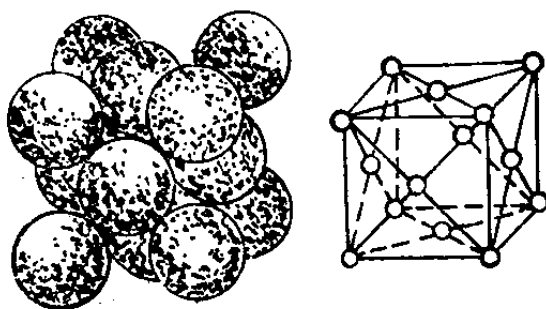


图 2·3 面心立方晶胞

心有一个原子，如图2·3所示。具有这种晶格形式的金属有：铜、银、金、铝、镍、铅和高温下的铁等。

3. 密排六方结构 它的晶胞是一个六方柱体，在六方柱体的每个角上和上、下底面的中心都有一个原子；此外，在上下两个六方形面之间还有三个原子，如图2·4所示。具有这种晶格形式的金属有：镁、锌、钛和钴等。

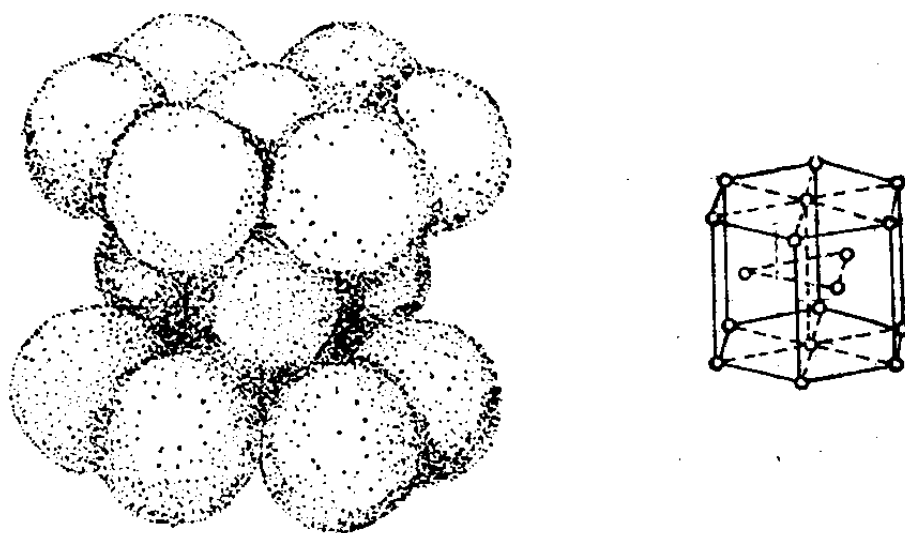


图 2·4 密排六方晶胞

金属材料的性质与其晶格结构类型和晶格常数密切相关。

必须指出，在讨论金属的晶体结构时，为了研究的方便，认为原子的排列是完全规则的。但实际上并非如此，它还有空位与间隙原子，错位和晶界等。在此毋须深入讨论。

§ 2·2 金属的机械性质和热处理常识

真空电子器件中大量使用了各种不同的金属。这些金属的不同性质直接影响管子的性能。因为器件中的某些零件是在受力的情况下工作的；此外，在安装与搬运过程中，器件

还要受到机械振动，所以要求构成器件的金属材料有良好的机械性能。而在器件的零件加工时，则又要求材料有良好的加工性能。因此，我们首先讨论金属的机械性质。

一、金属的机械性质

1. 延展性 金属材料能拉拔成丝的性质叫延性；能辗轧成板的性质叫展性。通常延性好的材料展性也较好。一些金属的延性、展性好坏顺序见表 2·1。

表2·1 一些金属的延性及展性的顺序

顺序	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
延性	金 (Au)	银 (Ag)	铂 (Pt)	铁 (Fe)	镍 (Ni)	铜 (Cu)	铝 (Al)	锌 (Zn)	锡 (Sn)	铅 (Pb)
展性	金 Au	银 (Ag)	铜 (Cu)	铝 (Al)	锡 (Sn)	铂 (Pt)	铅 (Pb)	锌 (Zn)	铁 (Fe)	镍 (Ni)

在真空电子器件生产中，金属材料往往要经过复杂的机械加工才能成为所需要的零件。如有的用板料经过多次冲压，最后加工成复杂形状的零件；有的用丝料经过多次拉拔成细丝，这些都要求金属有良好的延展性。

2. 塑性 塑性是指金属材料在外力作用下产生永久变形而不致破坏，并在外力取消后仍能保持变形后形状的能力。材料塑性的好坏常用延伸率(δ)和断面收缩率(ψ)来衡量。

延伸率定义为试样拉断时的伸长量与原始长度之比值，用百分率表示，

$$\delta = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\%$$

式中, $(L_1 - L_0)$ 表示伸长量; L_1 表示试样拉断时的长度; L_0 表示原始长度。

断面收缩率定义为试样拉断后的截面收缩量与原始截面积之比值, 用百分率表示,

$$\psi = \frac{F_0 - F_K}{F_0} \times 100\%$$

式中, $(F_0 - F_K)$ 表示截面收缩量; F_0 表示原始截面积; F_K 表示试样拉断后的面积。单位均是毫米²。

3. 弹性 弹性是物体在外力作用下改变形状时, 物体内部产生的反抗外力企图恢复原来形状的能力。根据胡克定律, 弹性力 f 和弹簧伸长量或压缩量 r 成正比, 即

$$f = Kr$$

其中, K 称为弹性模数。在选择真空电子器件灯丝的弹簧钩等零件的材料时, 必须考虑 K 的大小。

4. 蠕变 金属材料在高温下受到恒定力的作用, 随着时间的增长, 缓慢而连续产生塑性变形的现象称为蠕变。真空电子器件中处于受力状态的热零件, 如果它的蠕变现象严重, 则会直接影响器件的性能。

5. 强度和硬度 强度是指金属材料在外力作用下抵抗产生塑性变形和断裂的能力。按外力的性质可分为抗压、抗拉、抗剪、抗弯、抗扭等强度。

硬度是指金属表面局部体积内抵抗外物压入产生塑性变形的能力。

材料的强度和硬度有一定的关系, 并在很大程度上反映出材料的耐磨性。因此, 硬度是金属材料性能的一个重要指标。测定硬度最常用的方法有如下三种。

(1) 布氏硬度法 用标准硬度的球压入金属表面所施的

压力与由此压力在被试金属上印痕面积之比表示，

$$H_B = \frac{P}{F} (\text{公斤/毫米}^2)$$

式中， P 为压力； F 为压痕面积； H_B 即布氏硬度。

(2) 洛氏硬度法 利用静载荷将坚硬的触头压入被试金属表面，它与布氏硬度不同的是，不是测量印痕的面积，而是测量印痕的深度。

(3) 莫氏硬度法 它是以金刚石的硬度为 10，来比较列出其他的金属或非金属的硬度。这个方法又叫矿石刻划法。

金属材料的机械性能在很大程度上与加工处理有关。经过冷加工以后的金属，由于晶格的扭曲、晶粒的破碎而出现加工硬化现象，其强度、硬度增加，而延伸率下降。硬化不仅对机械性质有影响，而且对物理化学性质也有很大影响。但是冷加工的金属经过退火以后，由于金属的再结晶可恢复原来的性质。

二、金属的热处理常识

金属材料或工件热处理的目的改善加工性能或改善使用性能。

热处理是将金属工件加热到一定温度并保持一定时间（保温），然后以一定的方式冷却下来，从而达到上述目的的工艺过程。

根据加热和冷却的方法不同，热处理分为普通热处理和表面热处理。普通热处理又分为退火、正火、淬火和回火；表面热处理又分为表面淬火和化学热处理。

1. 退火 将金属工件加热至所需要的温度，并且保温

一定时间，然后缓慢冷却到一定温度出炉，再在空气中冷却，这种热处理方法称为退火。按退火的目的和方法不同，退火又可分为许多种，后面我们只讨论再结晶退火。

2. 正火 将金属工件加热到一定温度，并保温一定时间后再在空气中冷却，这种热处理方法称为正火。

3. 淬火 将金属工件加热到一定温度，保温一定时间后急速冷却，从而得到高硬度组织，这种热处理方法称为淬火。

4. 回火 将已淬火工件加热到某一较低温度，并保温一定时间，然后冷却下来，这种热处理方法称为回火。

正火与退火比较，正火加热温度较高，保温时间短，冷却速度较快。正火后的工件强度和硬度较好。

淬火的目的是增加硬度与耐磨性，获得良好的综合性能和特殊的物理化学性能。真空电子器件生产中的许多工、模、夹具都要经过淬火处理。

回火的目的是降低脆性，消除淬火中出现的应力，获得要求的机械性能，同时稳定工件的尺寸。

真空电子器件的零件，很多都要经过退火处理。在拉伸、辗压、冲压等冷加工过程中的退火称为“中间退火”。它是属于变形金属的再结晶退火。

金属材料在冷加工中，由于外力作用，其内部将产生一种抵抗外力的内力。单位面积上的内力称为“应力”。由于应力的存在，变形金属的内部组织是不稳定的，将它加热时，内部结构将发生变化。其变化过程分为三个阶段。

(1) 恢复阶段 已变形的金属，由于应力的存在，其内部组织有恢复到稳定状态的趋势。在室温下，原子的动能很小，不能发生这种变化。如果将它加热到不太高的温度，